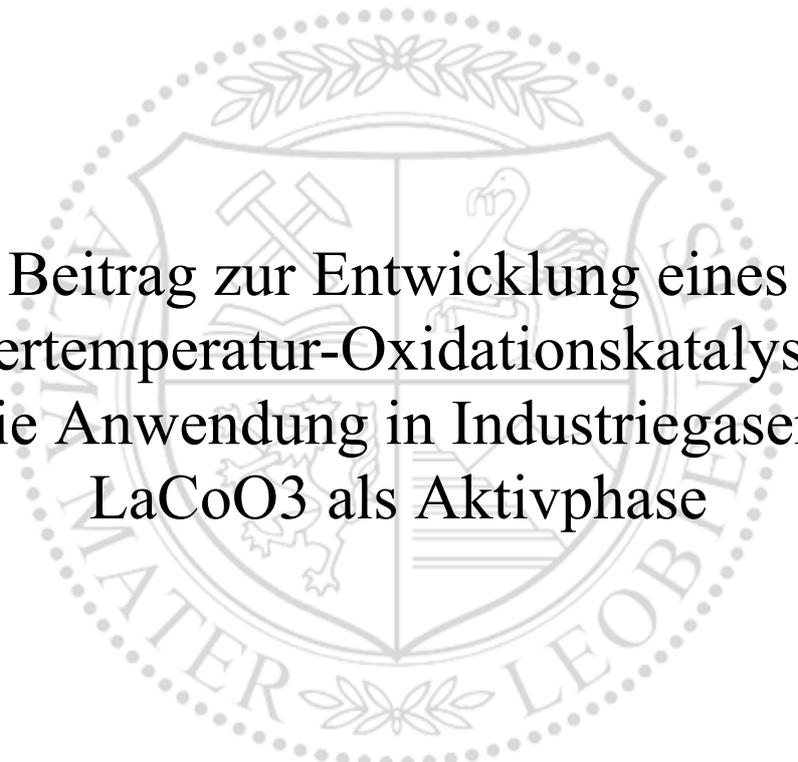




Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes

Masterarbeit



Beitrag zur Entwicklung eines  
Niedertemperatur-Oxidationskatalysators  
für die Anwendung in Industriegasen mit  
 $\text{LaCoO}_3$  als Aktivphase

Matthias Schebeck, BSc

März 2019



## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 04.03.2019

---

Unterschrift Verfasser/in  
Matthias, Schebeck  
Matrikelnummer: 01335198



**Vorgelegt von:**

Matthias Schebeck

01335198

**Betreuer/Gutachter:**

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christian Weiß



## DANKSAGUNG

An erster Stelle möchte ich meinem betreuenden Professor Christan Weiß danken, der im Geiste der Forschung diese Arbeit ermöglicht hat. Besonders die umfangreiche Betreuung und die vielen fachlichen Diskussionen, haben das Projekt zu einer großen Bereicherung für mich gemacht.

Jede größere technische Arbeit erfordert auch praktische Unterstützung. Entsprechend sei den Kollegen im Technikum, insbesondere Fritz Kittinger gedankt, der mich bei den TGA-Untersuchungen unterstützt hat.

Dann sei noch Simon Spath namentlich erwähnt, in dem ich besonders bei tiefergehenden theoretischen Fragen einen unermüdlichen Diskussionspartner hatte und mir beim Mittagessen immer wieder gute Denkanstöße gegeben hat.

Allen Freunden, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben, insbesondere durch Korrekturlesen, möchte ich für ihre Zeit danken.



## Kurzfassung

### **Beitrag zur Entwicklung eines Niedertemperatur-Oxidationskatalysators für die Anwendung in Industriegasen mit $\text{LaCoO}_3$ als Aktivphase**

In dieser Arbeit wird ein trägergestützter Katalysator mit  $\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$  als katalytisches Aktivmaterial für die Niedertemperaturoxidation von CO im Temperaturbereich  $<250\text{ °C}$  in Industrieabgasen evaluiert.

Anwendungstechnische Untersuchungen erfordern zunächst eine geeignete Immobilisierung des kermischen Aktivmaterials, das ursprünglich pulverförmig vorliegt. Dazu werden prinzipielle Strategien präsentiert und Versuche zur Beschichtung von porösen  $\text{TiO}_2$ -Waben nach dem Washcoatverfahren durchgeführt.

Ein weiterer Fokus wird auf die möglichen auftretenden Schädigungsmechanismen gelegt. In diesem Zusammenhang wird ein für das Schwefelsäure-Wasser-System allgemein gültiges Modell für die Säurekondensation in porösen Systemen vorgestellt. Das Modell auf Basis der Kelvingleichung weist auf erschwerte Kondensatbildung bei Poren kleiner  $2\text{ }\mu\text{m}$  infolge der Dampfdruckunterschreitung durch Kapillardruckabsenkung hin.

Zudem werden Ergebnisse aus Versuchen in einem Rohreaktor, sowie thermogravimetrische Analysen präsentiert, die teilweise eine deaktivierende Wirkung des Katalysators durch  $\text{SO}_2$  zeigen.

Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse werden Empfehlungen für die weitere Entwicklung aufgezeigt.



## Abstract

### Contribution in developing a low temperature oxidation catalyst used in industrial flue gases with $\text{LaCoO}_3$ as active phase

In this thesis the supported catalyst  $\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$  is evaluated for CO Oxidation in industrial flue gases at low temperatures below 250 °C.

Initially, the catalytic material is in powder form. Application oriented investigations require an immobilization of this ceramic powder. Therefore, various techniques are presented in principle, out of which the washcoating technique is used to test coating porous  $\text{TiO}_2$  honeycombs.

Possible deactivation mechanisms are discussed as well. Especially, a generally valid model for the capillary condensation of sulfuric acid solutions is developed. The model is based on the Kelvin equation and indicates a hindered condensation in pores smaller 2  $\mu\text{m}$  due to the capillary curvature induced undercut of the vapor pressure.

Additionally, thermogravimetric analyses and tests in a tube reactor are performed. They show partially a deactivation of  $\text{LaCoO}_3$  by  $\text{SO}_2$ .

Finally, based on the gained knowledge, suggestions for future research are presented.



# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 EINFÜHRUNG IN DIE HETEROGENE KATALYSE MIT SCHWERPUNKT NIEDERTEMPERATUR CO-OXIDATION .....</b>	<b>1</b>
1.1 Modellvorstellungen zu mechanischen Teilschritten der heterogenen Katalyse .....	1
1.2 Vergleich metallbasierter und metalloxidischer, keramischer Aktivphasen .....	5
1.2.1 Physiochemische Eigenschaften von Metallen und Keramiken .....	5
1.2.2 Reaktivität von metallbasierter und metalloxidischer, keramischer Aktivmaterialien .....	7
1.3 Katalysatorauslegung .....	10
<b>2 AUFGABENSTELLUNG .....</b>	<b>12</b>
2.1 Problemstellung .....	12
2.2 Zielsetzung .....	13
<b>3 THEORETISCHER TEIL .....</b>	<b>14</b>
3.1 Katalysator Formgebung .....	14
3.1.1 Immobilisierung des Aktivmaterials auf inertem Träger .....	15
3.2 Schädigungsmechanismen .....	16
3.2.1 Vergiften des Katalysators .....	17
3.2.2 Mechanische Deaktivierung .....	18
3.2.3 Transportlimitierung durch Ausbildung einer neuen Phase .....	18
3.3 Inverse Hysterese .....	31
<b>4 PRAKTISCHER TEIL .....</b>	<b>32</b>
4.1 Herstellung der oxidkeramischen Beschichtung nach dem Washcoatverfahren .....	32
4.1.1 Glaswolle .....	32
4.1.2 Cordierit-Waben .....	33
4.1.3 TiO <sub>2</sub> -Waben .....	33
4.2 Katalysortests im beheizten Rohreaktor .....	40
4.2.1 Apparativer Aufbau der Versuchsanlage und rechnerische Auswertung .....	41
4.2.2 Glaswolleversuche .....	42
4.2.3 TiO <sub>2</sub> -Wabenversuche .....	45
4.3 TGA-Versuche .....	48

---

4.3.1	Versuch mit zyklischer Temperaturführung .....	49
4.3.2	Langzeitmessung der CO Konvertierung bei Sauerstoffüberschuss .....	51
4.3.3	SO <sub>2</sub> Beaufschlagung .....	51
4.3.4	Ausheizen des vergifteten Katalysators .....	53
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE .....</b>	<b>54</b>
<b>6</b>	<b>AUSBLICK.....</b>	<b>55</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>57</b>
<b>7</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>60</b>
A	Berechnete Antoine Koeffizienten verdünnter Schwefelsäure .....	60
B	Extrapolation der Oberflächenspannung.....	61
C	Rezepturen und Herstellungsdetails zur TiO <sub>2</sub> Beschichtung.....	62
D	Weitere Details zu den TGA-Versuchen .....	65

# 1 Einführung in die heterogene Katalyse mit Schwerpunkt Niedertemperatur CO-Oxidation

In vielen industriellen Abgasen ist nicht vollständig verbranntes CO in geringen Konzentrationen, <2 vol% zu finden. Da es sich dabei um einen Luftschadstoff handelt, herrscht das Bestreben diese Emissionen möglichst gering zu halten.

Stand der Technik ist es das Gas zu erhitzen, um die Oxidation in der homogenen Gasphase zu fördern. Die Betriebstemperaturen können durch den Einsatz von Katalysatoren gesenkt werden. Entsprechend wird von thermischer (~800 °C) oder thermisch katalytischer Nachverbrennung (300-400 °C) gesprochen (Nitsche 2015). In beiden Fällen muss zusätzlicher Brennstoff für die so genannte Stützfeuerung aufgewendet werden, um das Abgas auf die gewünschte Temperatur zu bringen. Es wäre also wünschenswert über einen Katalysator zu verfügen, mit dem die Reaktion im üblichen Abgastemperaturbereich von Verbrennungsanlagen, bei etwa 150-250 °C, abläuft.

Zudem ist die Verbrennung des CO zu CO<sub>2</sub> eine exotherme Reaktion, deren freigesetzte Wärme zur Temperaturerhöhung des Abgases führt, die genutzt werden kann, um weitere Abgasreinigungsschritte zu ermöglichen. Als praktikables Beispiel ist die SCR mit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> als Aktivphase zu nennen, die relevante NO<sub>x</sub> Umsätze bei Arbeitstemperaturbereich größer 300 °C (Heck 1999) erzielt. Aus einer Energiebilanz folgt, dass mit einem 1 vol%igen CO Abgas bei adiabater Verbrennung eine Temperaturerhöhung von etwa 94 °C erreicht wird. Damit kann der Arbeitstemperaturbereich der SCR erreicht werden.

Ein Niedertemperaturoxidationskatalysator bringt damit neben dem relevanten ökonomischen Aspekt durch Brennstoffeinsparungen, auch zwei zentrale umwelttechnische Verbesserungen mit sich. Diese sind die Minderung von CO-Emissionen, wie auch eine Energieeinsparung.

Die nun folgende Einführung soll auf die Komplexität der Katalyse eingehen und mögliche Aktivphasen für die katalytische Oxidation von CO im Niedertemperaturbereich beleuchten.

## 1.1 Modellvorstellungen zu mechanischen Teilschritten der heterogenen Katalyse

Die heterogene Katalyse findet an der Phasengrenze zwischen Feststoff und einem Fluid statt. Das Fluid soll ein Gas sein, das die entsprechenden Reaktanten beinhaltet. Die Moleküle des Gases interagieren mit den aktiven Zentren eines Feststoffs und reagieren dort aus. Das aktive Zentrum liegt üblicherweise im Inneren einer hierarchisch porösen Struktur mit großer Oberfläche. Der Aufbau und die Morphologie eines Katalysators erfordern eine strikte Nomenklatur, die hier festgelegt wird:

Die Struktur, welche die aktiven Zentren für die gewünschte(n) Reaktion(en) ausbildet, soll in weiterer Folge *Aktivphase* genannt werden. Die Aktivphase muss auf eine poröse Oberfläche

aufgetragen werden, die ihrerseits die Aktivität<sup>1</sup> des Katalysators wesentlich mitbeeinflussen kann. Sie wird in dieser Arbeit als Aktivphasenträger (engl. *support*) bezeichnet. Die Hauptbestandteile Aktivphase und support bilden gemeinsam das Aktivmaterial. Bei Gas-Feststoffreaktionen befindet sich das *Aktivmaterial* auf einer strukturgebenden *Wabe*, die vom zu behandelnden Gas durchströmt wird.

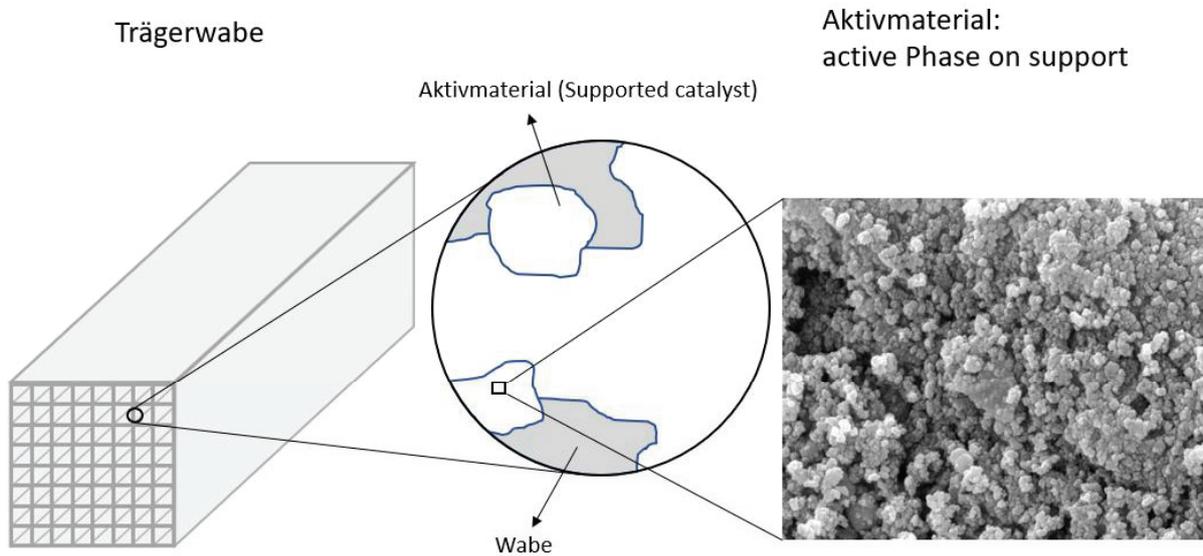


Abbildung 1. Schematischer Aufbau eines Wabenkatalysators

Dem morphologischen Aufbau folgend ist ein Stofftransport der Reaktanten, im hier betrachteten Fall CO, Sauerstoff und CO<sub>2</sub>, hin zum und weg vom aktiven Zentrum der Aktivphase notwendig. In der folgenden Abbildung 2 ist die Abfolge der einzelnen Teilschritte illustriert.

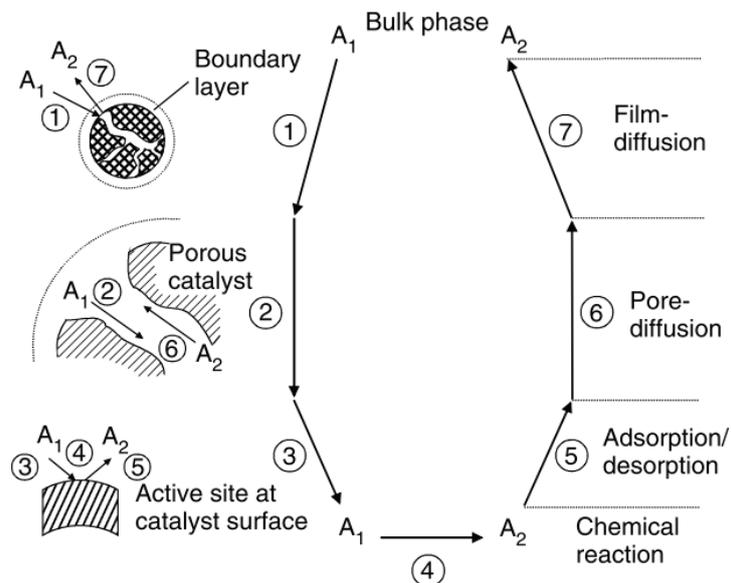


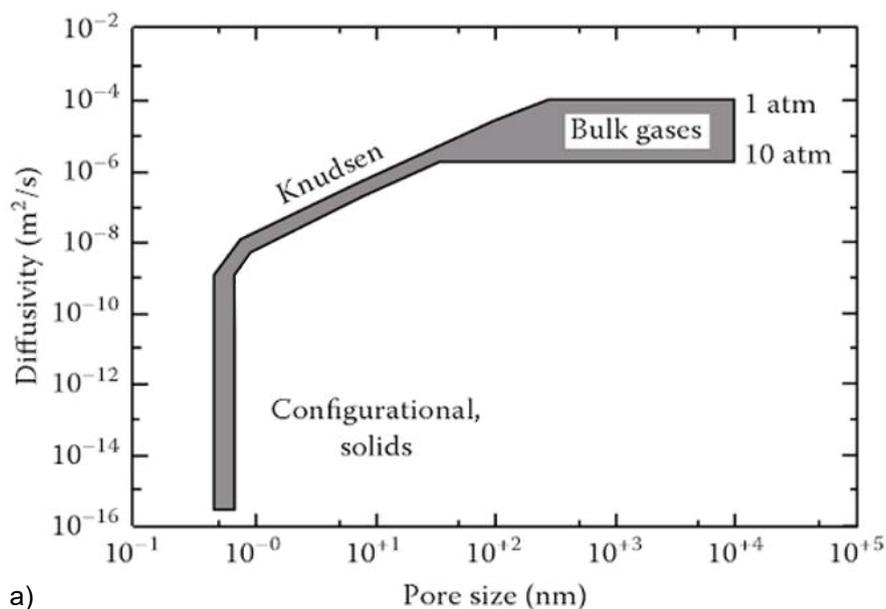
Abbildung 2. Teilschritte der heterogenen Katalyse (Dittmeyer und Emig 2006)

<sup>1</sup> Aktivität entspricht in der Terminologie der Katalysatorchemie der Reaktionsgeschwindigkeit einer katalysierten Reaktion. Sie ist demnach *keine* thermodynamische Größe.

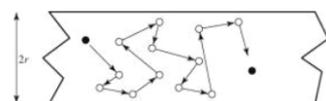
Die in Abbildung 2 angeführten Teilschritte können durch die zugrunde liegenden physikalischen Gesetzmäßigkeiten beschrieben werden. Die ersten beiden Schritte sind charakterisiert durch Diffusionsvorgänge. Dabei kann zwischen der Bulkdiffusion, Knudsen-Diffusion und sterizitätsbeeinflusster Diffusion unterschieden werden.

Die Bulkdiffusion beschreibt die Diffusion eines Moleküls in der Gasphase, in der das Molekül hauptsächlich mit anderen Gasmolekülen zusammenstößt. Bei der Knudsendiffusion hingegen wird die Bewegung des Moleküls von angrenzenden, festen Oberflächen behindert. Im Fall einer Pore, kann deren Durchmesser mit der freien Weglänge eines Moleküls verglichen werden, um Aufschluss über das vorherrschende Regime zu erhalten.

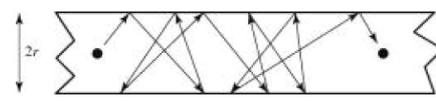
Bei Poren, die der Größenordnung des Moleküldurchmessers entsprechen, ist die räumliche Ausdehnung und Form des Moleküls wesentlich für die Diffusion. Es kann zu einer sterischen Hinderung bestimmter Moleküle kommen. Dieser Effekt wird unter anderem bei Zeolith Katalysatoren genutzt (Masuda 2003, sowie Bartholomew und Farrauto 2006).



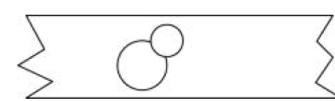
a)



b)



c)



d)

Abbildung 3. a) Diffusion als eine Funktion des Porendurchmessers (Plawsky 2014); illustrierte Diffusionsregime abhängig vom Porendurchmesser: b) Bulkdiffusion, c) Knudsendiffusion, d) sterizitätsbeeinflusste Diffusion

Abhängig von der Temperatur, dominieren die Vorgänge eines einzelnen Teilschritts die effektive Reaktionsgeschwindigkeit, wie zu sehen in Abbildung 4. Bei geringeren Temperaturen entspricht die effektive Geschwindigkeitskonstante, jener der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der heterogen katalytischen Reaktion an der Oberfläche. Mit zunehmender Temperatur sind die Diffusionsvorgänge limitierende Prozesse. Diese sind dominant bis die Oxidation in der homogenen Gasphase möglich wird.

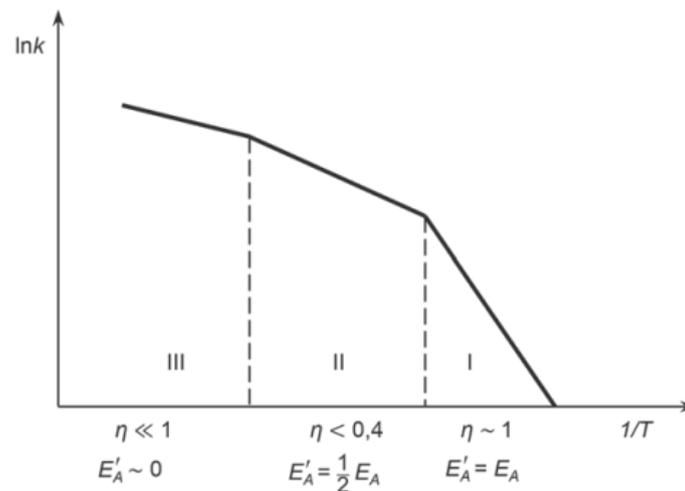


Abbildung 4. Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der effektiven Geschwindigkeitskonstanten in einem weiten Temperaturbereich dargestellt in einem Arrheniusdiagramm: kinetischer Bereich (I), die Porendiffusion ist der langsamste Schritt (II), die Diffusion aus der Gasphase zum Katalysatorkorn ist geschwindigkeitsbestimmend (III) (Reschetilowski 2015)

Sind die Reaktanten zum aktiven Zentrum diffundiert, findet die Adsorption und anschließende Reaktion statt. Bei der Adsorption wird allgemein zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden. Bei der Physisorption sind die adsorbierten Moleküle nur schwach über eine Van-der-Waals-Bindung an die Oberfläche gebunden. Bei der Chemisorption hingegen findet eine Reaktion mit den oberflächenbildenden Molekülen statt. Da bei der CO Oxidation das Sauerstoffmolekül aufgebrochen werden muss, ist die Interaktion mit den oberflächenbildenden Atomen nötig. Im Falle der CO Oxidation chemisorbieren beide Reaktanten.

Bei der heterogenen Katalyse werden zudem drei verschiedene Reaktionsmodelle unterschieden (Bartholomew and Farrauto 2006, sowie Ross 2011). Beim Langmuir-Hinshelwood Mechanismus adsorbieren Reaktanten bevor diese zum Produkt reagieren, das anschließend desorbiert. Beim Eley-Rideal-Mechanismus reagiert ein Reaktant aus der Gasphase Phase mit einem Reaktanten, der an der Oberfläche adsorbiert vorliegt. Das gebildete Produkt muss final desorbieren. Beim Mars-van Krevelen Mechanismus sind die Gitteratome des Katalysators Reaktanten und desorbieren als Teil des Produkts. Es muss zuerst eine Regenerierung des Gitterplatzes erfolgen, bevor eine weitere Reaktion starten kann.

Die zu erzielende Reaktion  $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$  weist eine Standardreaktionsenthalpie von 293 kJ/mol auf. Entsprechend der Eigenschaft eines heterogenen Katalysators, dass die Reaktionen an der Oberfläche stattfinden, steigt deren Temperatur bei exothermen Reaktionen aufgrund von Wärmetransportlimitierungen an und erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit (Dittmeyer und Emig 2006).

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Oxidation des CO zu  $CO_2$  ist deren Volumenreduktion, da das Stoffmengenverhältnis an Reaktanten/Produkt 3/2 ist. Entsprechend ist ein Sog an Reaktanten hin zu den aktiven Zentren vorzustellen. Dies hat gemäß Weekman und Goring (1695) einen positiven Einfluss auf den Umsatz.

Neben der Hauptreaktion, können in der homogenen Gasphase Nebenreaktionen auftreten, die Auswirkung auf die Katalyse haben. Besonderen Einfluss zeigt Wasserdampf auf die Kinetik der CO Oxidation. Der Einfluss des Wassers kann auch bei der Katalyse von Oxidationsreaktionen beobachtet werden (Caporali *et al.* 2014).

## 1.2 Vergleich metallbasierter und metalloxidischer, keramischer Aktivphasen

Die Aktivphase (active phase) eines Katalysators ist jene Phase, welche die aktiven Zentren an denen die Reaktion stattfindet, beherbergt. Für den Fall der CO-Oxidation im niederen Temperaturbereich, also zwischen 150 und 250 °C, kommen verschiedene Substanzen in Frage. Diese lassen sich grob in metallische und metalloxidische Materialien einteilen. Es werden hier Eigenschaften physikalischer und chemischer Natur herausgehoben, die insbesondere Auswirkung auf deren Verarbeitung und katalytischen Unterschiede im Fokus haben.

Besonders wird das häufig verwendete Platin mit dem im Rahmen der Arbeit untersuchten  $\text{LaCoO}_3$  verglichen.

In dieser Arbeit im Mittelpunkt stehende Keramiken sind jene mit ionischem Bindungsverhalten. Kovalent dominierte Kristallstrukturen, die z.B. beim Diamanten auftreten, seien in weiterer Folge also ausgeklammert.

### 1.2.1 Physiochemische Eigenschaften von Metallen und Keramiken

Es ist allgemein bekannt, dass Metalle eine gute elektrische Leitfähigkeit und vergleichsweise große thermische Ausdehnung aufweisen. Bei Keramiken ist dies nicht der Fall. Diese Eigenschaften rühren im Wesentlichen aus der unterschiedlichen Bindungsstruktur, die die Atome in den Materialien aufweisen.

Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 5 und 6 jeweils ein Beispiel angeführt. Besonderes Augenmerk ist auf die Ionen- und Atomradien der einzelnen Elemente zu richten. Bei Metallverbindungen sind diese naturgemäß immer gleich, bei ionischen Bindungen, aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität der Elemente unterschiedlich. Dieser wichtige Unterschied ist die Grundlage, um wichtige physikalische Tendenzen zu erklären.

In den folgenden Abbildungen ist das in dieser Arbeit im Fokus stehende  $\text{LaCoO}_3$ , sowie das viel diskutierte Platin illustriert.  $\text{LaCoO}_3$  weist eine rhomboedrische Gitterstruktur auf, Platin eine kubisch flächenzentrierte (Hermann 2016).

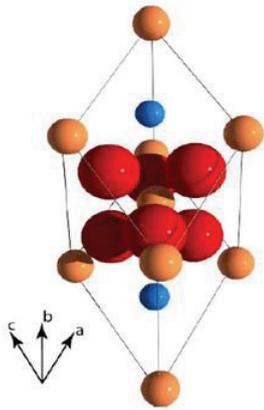


Abbildung 5. Rhomboedrische ionische Einheitszelle (Liu und Corma 2018)

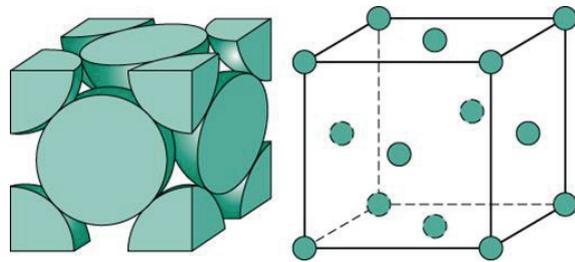


Abbildung 6. Kubisch flächenzentrierte metallische Einheitszelle

Für die Verarbeitung, wie auch für den Einsatz, ist das Diffusionsverhalten des Materials von großer Bedeutung. Aus Abbildung 7 ist zu erkennen, dass relevante Diffusionskoeffizienten im Feststoff bei Metallen bereits bei tieferer normierter Temperatur auftreten, als bei Oxiden. Bei Metallen kann ungefähr ein Wert von  $1/3$  und bei Oxidischen Werkstoffen  $1/2$  der Schmelztemperatur ausgemacht werden, ab der relevante Diffusion auftritt.

Mechanistisch gedacht, ist ein Platzwechsellvorgang in einer ionischen Struktur dadurch erschwert, dass der Platzwechsel mit dem nächsten gleichgeladenen Nachbarn erfolgen muss. Dies erfordert eine höhere Aktivierungsenergie.

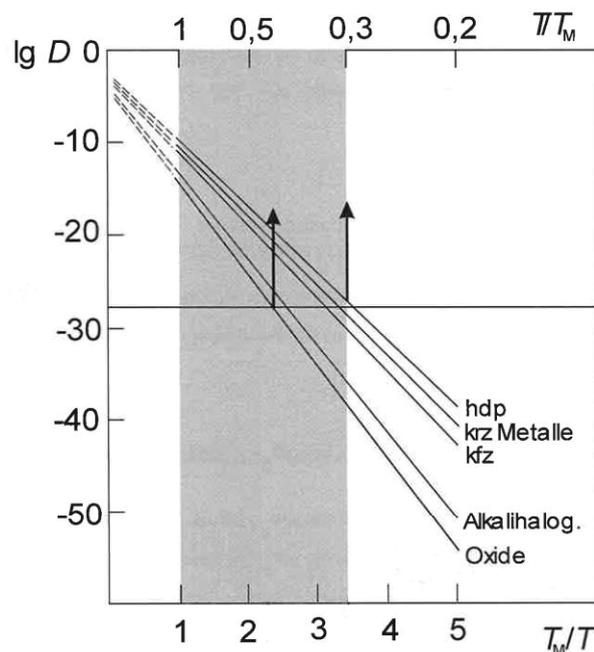


Abbildung 7. Arrheniusdiagramm des Diffusionskoeffizienten wobei die Temperatur mit der Schmelztemperatur des Werkstoffs  $T_M$  normiert ist (Danzer 2018)

Wesentliche Unterschiede ergeben sich damit in der Herstellung und Verarbeitung der Materialien. Im makroskopischen Umgang als Werkstoff, äußert sich dies unter anderem in der Nachbearbeitung. Während Metalle duktil sind, spanend bearbeitet und geschmiedet werden können, findet bei Keramiken die Formgebung bereits bei der Ausbildung des Werkstoffs durch Sintern oder Brennen statt. Eine Nachbearbeitung ist herausfordernder und oft kostspielig.

Bei der Katalysatorherstellung tritt ein analoges Phänomen auf. Wie bereits erwähnt, muss sich die aktive Phase fein dispers über eine Oberfläche verteilt ausbilden, da dies im Allgemeinen die Zahl der aktiven Zentren erhöht. Die Synthesen erfolgen dabei sowohl bei metallischen, als auch bei keramischen Aktivphasen unter Anwendung ionisch gelöster Ausgangsstoffe (precursor). Im Unterschied zu Metallen ist ein Fällen und Reduzieren des Metallsalzes/-oxids nicht ausreichend. Oxidische Keramiken müssen nicht reduziert werden, jedoch ist eine signifikante Temperaturerhöhung nötig, um aufgrund der nötigen Aktivierungsenergien, die Bildung der gewünschten festen Phase zu ermöglichen.

### 1.2.2 Reaktivität von metallbasierten und metalloxidisch-keramischen Aktivmaterialien

Die vorhin beschriebenen Eigenschaften sind vorrangig Matriceigenschaften der einzelnen Phasen. Die heterogene Katalyse ist ein Prozess der an der Phasengrenze stattfindet. Entsprechend wird die Leistungsfähigkeit wichtiger Vertreter aktiver Phasen zur CO-Oxidation verglichen. Die Eigenschaften des Katalysatormaterials kann auf verschiedene Weise beeinflusst werden. Auch diese werden hier kurz adressiert.

Unter den metallischen Katalysatoren gelten Platin, Palladium und Rhodium als die wichtigsten Aktivphasen mit der höchsten Aktivität zur CO-Oxidation. Besonders Platin weist hier die höchsten Konvertierungsraten im relevanten niederen Temperaturbereich unter 250 °C auf, Abbildung 8.

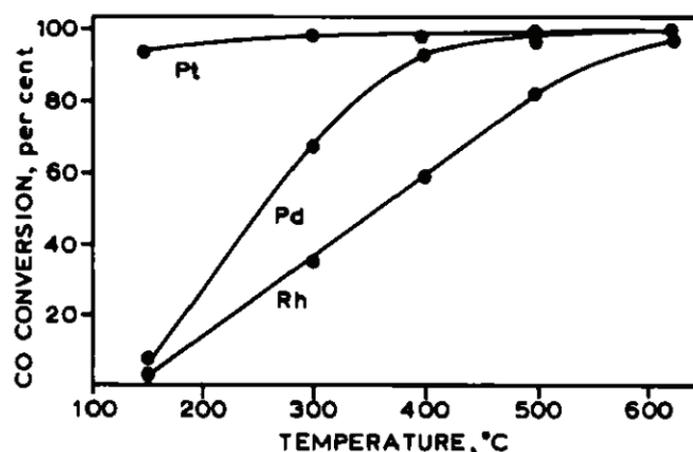


Abbildung 8. CO-Oxidationsaktivität von Platin, Palladium und Rhodium im Vergleich in Abhängigkeit der Temperatur (Cordonna et al. 1989)

Bei metalloxidischen Katalysatoren werden nach Royer und Duprez (2011) die Aktivphasen in einfache Metalloxide, bei denen ein Übergangsmetall in oxidischer Form vorliegt, und Mischoxide, welche oxidische Kristallgitter aus mehreren Übergangsmetallen bilden, eingeteilt. Bei den einfachen Metalloxiden sind besonders  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{CuO}$  als Oxidationskatalysatoren hervorzuheben. Besonders  $\text{Co}_3\text{O}_4$  weist eine auffällig hohe Aktivität CO im Temperaturbereich unter  $100\text{ }^\circ\text{C}$  zu konvertieren auf.

Bei den Mischkristallen ist die perowskitische Struktur  $\text{LaCoO}_3$ , auf der in dieser Arbeit der Fokus liegt, jene, die vergleichbare Aktivität wie Platin aufweist, Abbildung 9.

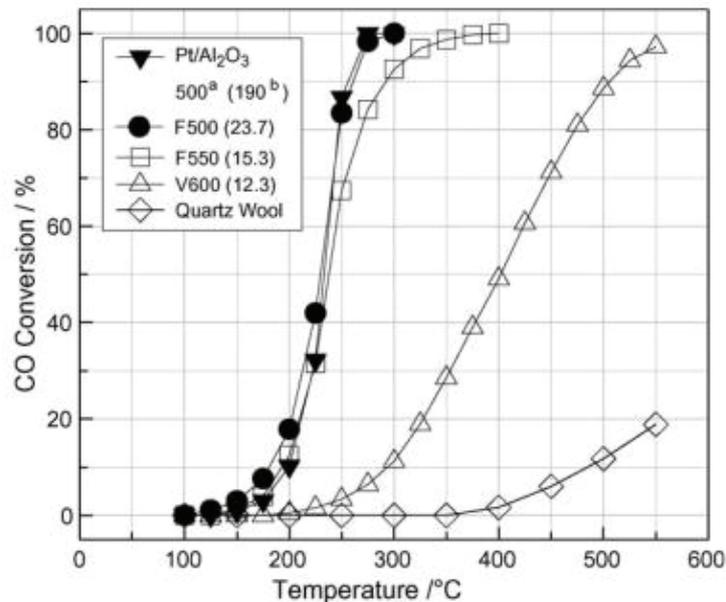


Abbildung 9. Vergleich der Reaktivität der katalytischen Aktivphasen  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{LaCoO}_3$ , wobei der  $\text{LaCoO}_3$  Katalysator durch Gefrier Trocknung (F) bzw. Dampftrocknung (V) hergestellt wird (Lee et al. 2006)

Überaus hohe CO-Umsätze selbst bei Temperaturen unter  $100\text{ }^\circ\text{C}$  erzielten Colonna et al. (2002) mit feinst verteiltem  $\text{LaCoO}_3$  (in situ-Abscheidung) auf hochdispersen  $\text{ZrO}_2$ -Support.

Für die CO-Oxidation bei Industrieabgasen ist die Schwefeldioxidfracht, bzw. der Wassergehalt ein wichtiges Ausschlusskriterium für viele Metalloxide.  $\text{CuO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Royer und Duprez 2011) sowie  $\text{CeO}_2$  bilden Verbindungen aus, die zu einer Deaktivierung des Katalysators führen. Ein vollständigeres Bild ergibt sich beim konkreten Blick auf das Mischoxid  $\text{LaCoO}_3$ .

Im höheren Temperaturbereich,  $>400\text{ }^\circ\text{C}$  wirkt Schwefeldioxid ebenso auf  $\text{LaCoO}_3$  deaktivierend (Bucher et al. 2015, sowie Hibbert und Tseung 1979) und zerstört die Phase.

Das ebenfalls in Frage kommende Platin zeigt ambivalente Eigenschaften betreffend der Schwefeltoleranz. Mulla et al. (2006), sowie Olsson und Karlsson (2009) zeigen, dass Platin auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auch bei geringeren Temperaturen koalesziert. Auf Anatas ( $\text{TiO}_2$ ) tritt dieser Effekt offenbar nicht oder geringfügiger auf (Irfan et al. 2007, sowie Taira et al. 2016). Dies zeigt jedenfalls die Wichtigkeit und Relevanz der Kombination aus Aktivphase und Support.

Ein weiterer wichtiger Unterschied besteht in der Koordination der Gasmoleküle an der Aktivphasenoberfläche. Im Gegensatz zu Metallen sind im ionischen Gitter Ladungsträger, die partiell negativ geladen sind und welche, die eine positive Ladung tragen. Dies ist bei Metallen nicht der Fall. Für das  $\text{LaCoO}_3$  adsorbiert nach Tascón et al. (1981) der Sauerstoff am Cobalt und das CO am Gittersauerstoff. Das Lanthan spielt demnach als Adsorbens eine untergeordnete Rolle.

Bei metallischen Aktivphasen sind alle aktiven Zentren gleichberechtigt. Dies hat zur Folge, dass eine Selbstvergiftung durch das dominant adsorbierende CO stattfinden kann. Es muss eine gewisse kinetische Energie durch Temperaturanstieg erreicht werden, um CO Moleküle erneut zu desorbieren, und so freie Plätze für die  $\text{O}_2$  Adsorption zu schaffen. Folglich bildet sich eine Hysterese aus. Selbiges gilt für Partialdruckveränderungen, wie in Abbildung 10 zu sehen ist.

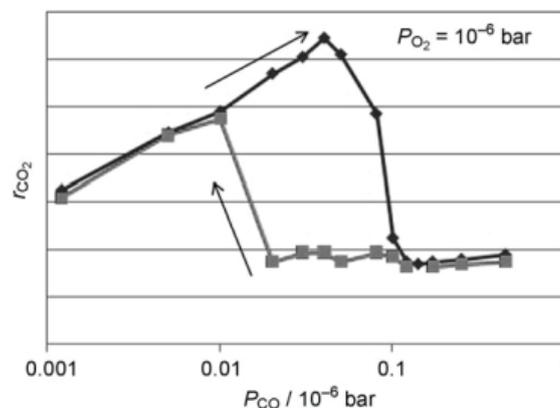


Abbildung 10. Hysterese der  $\text{CO}_2$  Bildung durch Erhöhung und Minderung des CO Partialdrucks über einer Pt(111) Oberfläche; (Kolodziejczyk et al. 1997).

Besondere Eigenschaften weisen perowskitische Keramiken auf. In der allgemeinen Struktur  $\text{ABO}_3$  können die Buchstaben A und B für verschiedenste Elemente stehen, wobei A im Vergleich zu B einen größeren Ionenradius aufweisen muss. Es muss dabei  $0,75 < (r_A + r_O) / (\sqrt{2}(r_B + r_O)) < 1$  erfüllt sein (Goldschmidt 1926).  $r_A, r_B$  bezeichnet hier den Ionenradius der Metallionen,  $r_O$  den des Sauerstoffs. Die Kombination  $\text{LaCoO}_3$  zeigt dabei die höchsten CO Konvertierungsraten (Mizuno et al. 1992).

Da eine Oxidationsreaktion erzielt werden soll, sei erwähnt, dass das  $\text{LaCoO}_3$  eine Sauerstoffionenleitfähigkeit (Yamazoe et al. 1981) aufweist. Bei der Sauerstoffionenleitung diffundieren  $\text{O}^{2-}$  Ionen durch die Kristallstruktur. Dies wird durch die Defektchemie beschrieben und kann auch bei Keramiken wie  $\text{ZrO}_2$  beobachtet werden. Bei der Verwendung des  $\text{LaCoO}_3$  als Festoxid-Brennstoffzellenelektrodenmaterial wird diese Sauerstoffionenleitfähigkeit durch Dotieren mit Strontium deutlich verbessert (Egger et al. 2011). Bei niederen Temperaturen ist hingegen die Leitfähigkeit durch Elektronenleitung (Ohbayashi und Koumoto 2015) im Material bestimmend. Dennoch zeigen temperaturprogrammierte Desorptionsuntersuchungen nach

Teiji et al. (1982) eine signifikante Erhöhung der Desorptionsrate des Sauerstoffs im relevanten Temperaturbereich von 150-250 °C, sofern eine Dotierung mit Strontiumgehalt vorgenommen wird.

Es sei auch die Mikrowellenaktivität der Oxidkeramik LaCoO<sub>3</sub> erwähnt. Die Fähigkeit des Materials LaCoO<sub>3</sub> elektromagnetische Welle aus diesem Wellenbereich zu absorbieren, ermöglicht eine selektive, direkte Erwärmung des Materials durch Mikrowellenstrahlung, wie Gracia et al. (2016) gezeigt hat. Damit wäre auch eine Beeinflussung der katalytischen Aktivität gegeben.

Neben der Konvertierung von CO kann auch die Oxidation von diversen anderen Schadstoffen, wie z.B. VOCs (Sinquin *et al.* 2000) für diverse Anwendungen potentiell interessant sein.

### 1.3 Katalysatorauslegung

Ziel der Arbeit ist es auch, eine praktikable Möglichkeit der Katalysatorauslegung zu skizzieren. Es gilt dabei ausreichende Verweilzeit sicherzustellen. In der Katalyse wird dabei ein einfacher kinetischer Ansatz gewählt, um Vergleichbarkeit mit anderen Katalysatoren zu ermöglichen. Hierfür wird von einer quasihomogenen Reaktion 1. Ordnung ausgegangen, womit allgemein der kinetische Ansatz nach Gleichung (1) gilt. Die Bedeutung der Symbole und deren Einheiten ist in der folgenden Tabelle 1 erläutert.

$$k t = -\ln(1 - U) \quad (1)$$

Um nun die Vergleichbarkeit herzustellen, wird im speziellen Fall der Wabenkatalysatoren die Flächengeschwindigkeit nach Gleichung (2) definiert. Die Definition der Flächengeschwindigkeit (engl. area velocity) nach Gleichung (2) ist in Analogie zu einer Raumgeschwindigkeit zu sehen, welche mit dem Kehrwert der raumbezogenen, hydrodynamischen Verweilzeit als  $1/\tau = \dot{V}_{\text{gas}}/V_R$  [1/s] gebildet wird.

$$AV = \frac{\dot{V}_{\text{gas}}}{A_{\text{Wabe}}} \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{m}_{\text{Wabe}}^2 \text{ h}} \right] \quad (2)$$

Mit dem nachfolgend definierten alternativen Verweilzeitbegriff  $\tau_{AV}$  folgt analog zu Gleichung (1) eine flächenbezogene Geschwindigkeitskonstante  $k_{AV}$ . Es folgt daher

$$k_{AV} \tau_{AV} = \frac{k_{AV}}{AV} = -\ln(1 - U) \quad (3)$$

$k_{AV}$  ist damit die benötigte katalytische Fläche für eine bestimmte Menge an Abgas. Häufig wird  $k_{AV}$  vereinfacht als lineare Funktion der Gasgeschwindigkeit vom Hersteller angegeben.

$$k_{AV} = \frac{\tilde{k}}{3600} v_{\text{Gas}} \quad (4)$$

Durch diese Parameter wird eine technische Evaluierung des Oberflächenbedarfs für das Erzielen eines bestimmten Umsatzes ermöglicht, womit die Größe eines potentiellen Katalysators bestimmt werden kann. Bei gleichbleibender Flächengeschwindigkeit und besserer Performance, also höherer Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Katalysators, ist ein kleinerer Oberflächenbedarf die Folge.

Tabelle 1. Symbole der Katalysatorauslegung

Formelzeichen	Bedeutung	Einheit
U	Umsatz eines Reaktanten	[-]
k	Geschwindigkeitskonstante	[1/s]
t	Reaktionszeit	[s]
$\dot{V}_{\text{gas}}$	Volumenstrom des Bulk-gases	[m <sup>3</sup> /h]
$\tau$	Hydrodynamische Verweilzeit	[s]
$\tau_{AV}$	Alternative Verweilzeit	$\left[ \frac{m_{\text{Wabe}}^2 \text{ h}}{m^3} \right]$
$V_R$	Reaktorvolumen	[m <sup>3</sup> ]
AV	Flächengeschwindigkeit	$\left[ \frac{m^3}{m_{\text{Wabe}}^2 \text{ h}} \right]$
$A_{\text{Wabe}}$	Durchströmbare Fläche der Wabe	[m <sup>2</sup> ]
$k_{AV}$	flächenbezogene Geschwindigkeitskonstante	$\left[ \frac{m^3}{m_{\text{Wabe}}^2 \text{ h}} \right]$
$\tilde{k}$	Gasgeschwindigkeitsunabhängiger Geschwindigkeitskonstantenkoeffizient	[-]
$v_{\text{Gas}}$	Geschwindigkeit des Gases durch die Kanäle	[m/h]

## 2 Aufgabenstellung

In Rahmen umfangreicher Vorarbeiten wurde die Entscheidung getroffen, aufgrund der zuvor in der Einleitung beschriebenen positiven Eigenschaften, die keramische Aktivphase  $\text{LaCoO}_3$  auf Zirconiumoxid  $\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$ , wie auch schon von Colonna et al. (2002) durchgeführt, für die Entwicklung eines Niedertemperatur CO Katalysator zu nutzen. Das weiterführende Projekt strebt eine Anwendung zur Abgasreinigung im Industriemaßstab an. Bei einer Maßstabsvergrößerung sind betriebliche Aspekte zu beachten, die im Labormaßstab nachgebildet werden sollen. Die folgende Arbeit beleuchtet aufkommende Problemstellungen, um einen Beitrag zur Entwicklung zu leisten.

### 2.1 Problemstellung

Eine prinzipielle Schwierigkeit ist die Immobilisierung des als Pulver vorliegenden Aktivmaterials. Für Orientierungsversuche wurde das Pulver vorerst auf die Oberfläche eines Glaswollebausches aufgebracht bzw. abgeschieden. Für gut reproduzierbare Versuche, ist dies nicht praktikabel und erfordert weitergehende Überlegungen.

Die angestrebten Versuche sollen insbesondere dazu beitragen das chemische Reaktionsverhalten unter Einfluss verschiedener Gasbestandteile genauer zu verstehen. Insbesondere  $\text{H}_2\text{O}$  und das in Industrieabgasen vorhandene  $\text{SO}_2$  ist von größerer Bedeutung. Es wird angenommen, dass  $\text{LaCoO}_3$  im geforderten Betriebstemperaturbereich  $<250\text{ }^\circ\text{C}$  auch die  $\text{SO}_2$ -Oxidation katalysiert. Aufgrund der Affinität des  $\text{SO}_3$  zu Wasser werden hier Schwefelsäurekondensationsphänomene vermutet, die durch die poröse Struktur des Katalysators verstärkt werden, wie sie auch schon von Taira et al. (2016) an einem Platinkatalysator beobachtet wurden.

Bei vorangegangenen Untersuchungen am Lehrstuhl wurde eine unübliche inverse Hysterese im Reaktionsverhalten bei der Verwendung von  $\text{LaCoO}_3$  festgestellt. Ein besseres Verständnis dieses Hystereseverhaltens kann wesentlich zur Gestaltung der Morphologie oder zur besseren Betriebsführung bzw. Interpretation der Messdaten beitragen.

Neben den Reaktionsmechanismen sind auch reaktionskinetische Parameter von Interesse, die eine Abschätzung der Aktivflächen bzw. des Volumenbedarfs für den Katalysator ermöglichen sollen.

## 2.2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Immobilisierungsmöglichkeiten des Aktivmaterialpulvers erörtert werden. Um spätere Versuche im Rohrreaktor geordnet durchführen zu können, soll eine Variante der Beschichtung für keramische Wabenkörper erprobt werden.

Im angestrebten Betriebstemperaturbereich (150-200 °C) ist die Säurekondensation beim Kontakt sauerghaltiger Abgasströme mit den Wabenkörpern nicht auszuschließen. Es ist daher ein gutes Verständnis der physikalisch chemischen Vorgänge unerlässlich, daher steht die Erarbeitung eines Modells im Fokus. Insbesondere die poröse Struktur des Katalysators und die folgenden Porenkondensationsphänomene soll das Modell berücksichtigen. Neben der Schwefelsäurekondensation sollen auch andere Schädigungsmechanismen erörtert werden.

Weitere Untersuchungen im Rohrreaktor sollen ein möglichst betriebsnahes Verhalten nachbilden. Dem entsprechend soll von den Versuchen mit den Glaswollebauschen, auf die realitätsnäheren Wabenkatalysatoren gewechselt werden. Verbesserte Versuchsbedingungen sollen auch die Erfassung der für die spätere Auslegung wichtigen gesamtkinetischen Parameter ermöglichen. Entsprechend sollen Flächengeschwindigkeiten  $AV$  und die flächenbezogene Geschwindigkeitskonstante  $k_{AV}$  der Versuche nach Kapitel 1.3 bestimmt werden.

Neben den Untersuchungen im Reaktor sind auch thermogravimetrische Analysen (TGA) durchzuführen, um insbesondere mehr Informationen über das Verhalten des  $SO_2$  am Katalysator erhalten zu können.

Diesen Zielsetzungen folgend ist die Arbeit daher wie folgt aufgebaut. Der theoretische Teil behandelt die theoretischen Überlegungen und Vorgänge zu den einzelnen Fragestellungen, der Formgebung und der Schädigungsmechanismen. Der anschließende praktische Teil dokumentiert die durchgeführten Untersuchungen und enthält die Interpretation der Ergebnisse. Abschließend werden die gewonnen Erkenntnisse zusammengefasst und im Ausblick auf den Ergebnissen basierend, entsprechende weiterführende Schritte vorgeschlagen.

### 3 Theoretischer Teil

Das Kapitel ist entsprechend den Problemstellungen eingeteilt. Dem folgend werden die theoretischen Überlegungen für die Katalysatorformgebung, Schädigungsmechanismen und Hysterese getrennt diskutiert.

#### 3.1 Katalysator Formgebung

Beim Vergleich von metallischen und keramischen Katalysatoren wurde bereits in der Einleitung auf die Schwierigkeit der Dispergierung der keramischen Aktivphase im Vergleich zu einer metallischen hingewiesen.

Im Falle des in diesem Projekt verwendeten  $\text{LaCoO}_3$  ist eine Temperatur von  $700\text{ }^\circ\text{C}$  etwa notwendig, um die gewünschte, perowskitische Phase auszubilden. Entsprechend muss auch das  $\text{ZrO}_2$  als Trägersubstanz (support) diese Temperatur mittragen können. Es wurde bereits erreicht die Aktivphase auf einen porösen Träger, unter anderem über das Sol-Gel Verfahren aufzubringen und so ein Aktivmaterial herzustellen. Das Resultat ist ein Pulver mit einem Partikeldurchmesser von etwa  $10\text{ }\mu\text{m}$ . Es gilt nun dieses gebildete keramische Pulver zu immobilisieren, um es im Abgasstrom halten zu können. Dabei können 4 grundlegende Möglichkeiten, illustriert in Abbildung 11, unterschieden werden.

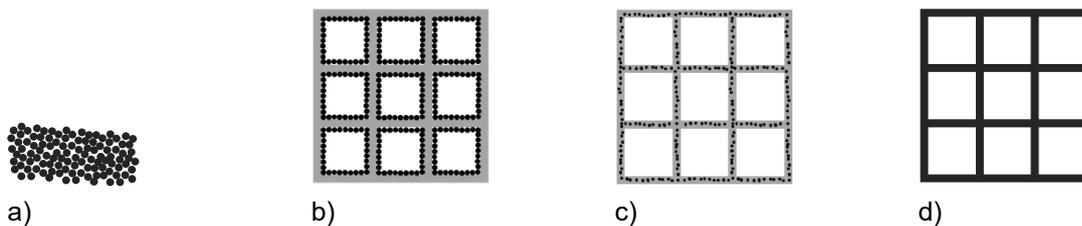


Abbildung 11. Illustrativ dargestellte Möglichkeiten der Aktivmaterialimmobilisierung. a) Festbett, b) Wabenbeschichtung (washcoating), c) Mitextrudiertes Aktivmaterial, d) In-situ-Aktivphasenherstellung

Die erste Variante das Pulver zu verarbeiten, wäre dieses zu einem Festbett zu sintern. Ungünstig ist hierbei der hohe Druckverlust. Außerdem erfordert das Sintern der  $10\text{ }\mu\text{m}$  großen Partikel hohe Temperaturen ( $>700\text{ }^\circ\text{C}$ ), um Oberflächendiffusion zu erreichen. Vom Aktivmaterial ist bekannt, dass die Bildung der aktiven Phase, also des  $\text{LaCoO}_3$ , bei etwa  $700\text{ }^\circ\text{C}$  stattfindet. Die Gruppe um Mizuno, Fujii, et al. (1992) hat gezeigt, dass bei einer Brenntemperatur ab  $850\text{ }^\circ\text{C}$  bei einer Brennzeit von 5 h Phasenumwandlungen stattfinden. Zum Sintern verhältnismäßig großer Partikel sind jedoch höhere Temperaturen erforderlich.

Die Beschichtung einer Trägerwabe wird als zweite Möglichkeit gesehen. Dabei gilt es das Aktivmaterial mit nanoskaligen Binder mithilfe des Washcoatingverfahrens auf der Oberfläche einer Wabe abzuscheiden. Vor- und zugleich Nachteil dieser Variante der Immobilisierung ist die Exposition des Aktivmaterials gegenüber dem Gas. Dies führt zu verkürzten Diffusionswegen, birgt aber erhöhte Abrasionsgefahr mit sich. Eine genauere Diskussion der Durchführung folgt im Kapitel 4.1.

Neben der Phasenumwandlung des  $\text{LaCoO}_3$  mit dem Support  $\text{ZrO}_2$  sind hier bei der Herstellung auch Phasenumwandlungen der Trägerwabe selbst zu berücksichtigen. Die in diesem Projekt favorisierten  $\text{TiO}_2$  Waben, aus dem metastabilen Anatas bestehend, durchlaufen eine Phasenumwandlung ab etwa  $600\text{ °C}$  zu Rutil (Hanaor und Sorrell 2011). Im Rahmen der Versuche zeigte sich der Erhalt der Stabilität der Wabe, wenn diese bei  $700\text{ °C}$  für 1 h gebrannt wird.

Um die Abrasionswirkung des Gases zu vermindern wird auch die Immobilisierung des Aktivmaterials in der porösen Matrix der Trägerwabe angedacht. Herausfordernd ist hier die Wahl der passenden Porosität, um zugleich die Stabilität der Wabe nicht zu beeinträchtigen.

Alternativ ist auch vorstellbar, sich an die metallbeschichtenden Verfahren anzulehnen und eine morphologisch passende keramische Wabe im letzten Schritt dem Sol-Gel Verfahren zu unterziehen, um so die aktive Phase herzustellen. Dieser Herstellungsweg kann damit als In-situ-Route bezeichnet werden. Damit ist der Wabenkörper nicht nur strukturgebend, sondern auch Support der Aktivphase.

### 3.1.1 Immobilisierung des Aktivmaterials auf inertem Träger

Nach Abbildung 11 b) soll das Aktivmaterial auf die Oberfläche einer Wabenstruktur aufgebracht werden. Um Haftung zu erzielen wurden verschiedene praktikable Methoden erprobt, Kapitel 4.1. Es wird nun auf die erfolgreiche Beschichtungsmethode des Aufbrennens eingegangen.

Den Vorgängen Nijhuis et al. (2001) folgend, können größerskalige Partikel mithilfe kleinerer, nanoskaliger angeheftet werden. Ziel dabei ist es, mithilfe der nanoskaligen Partikel Haftbrücken durch Oberflächendiffusion herzustellen. Begründet durch die Kelvingleichung ist die Oberflächendiffusion kleinerer Partikel größer, wodurch sich die Haftbrücke vermehrt durch kleinere Partikel einstellt.

Entsprechend wichtig ist es, ausreichend kleinere Partikel in den Zwickeln der größeren Partikel abzulagern. Dies kann erreicht werden, indem mithilfe der Benetzung beim Verdampfen der kontinuierlichen flüssigen Phase, hier Wasser, kleinereskalige Partikel in diese Zwickel gezogen werden, wie auch in der folgenden Abbildung 12 illustriert.

Die Suspension aus Wasser und Partikel kann durch einen Tauchvorgang auf die Oberfläche der Wabe aufgetragen werden. Um eine gleichmäßige Verteilung sowohl der nanoskaligen, als auch der mikrometerskaligen Partikel auf der Oberfläche der Wabe zu erreichen, ist eine homogen verteilte Dispersion sicherzustellen. Entsprechend sind die unterschiedlichen Sedimentationsgeschwindigkeiten der Partikel zu berücksichtigen.

Im experimentellen Kapitel wird von relevanten Sedimentationsvorgängen berichtet. Diese kann durch Zugabe von diversen Aufdickern beeinflusst werden. Eine weitere Veränderung der Suspension, betrifft die Agglomeration. Zusammenfassend wird in der Literatur von der Suspensionsrheologie gesprochen, die es zu beeinflussen gilt (Anton Paar GmbH 2019). Die

Stabilität der Suspension wird im Falle der hier verwendeten Dispersionen durch pH-Wert Absenkung erzielt. Dabei sollen die Oberflächen der Partikel protoniert werden, wodurch eine Abstoßung resultiert.

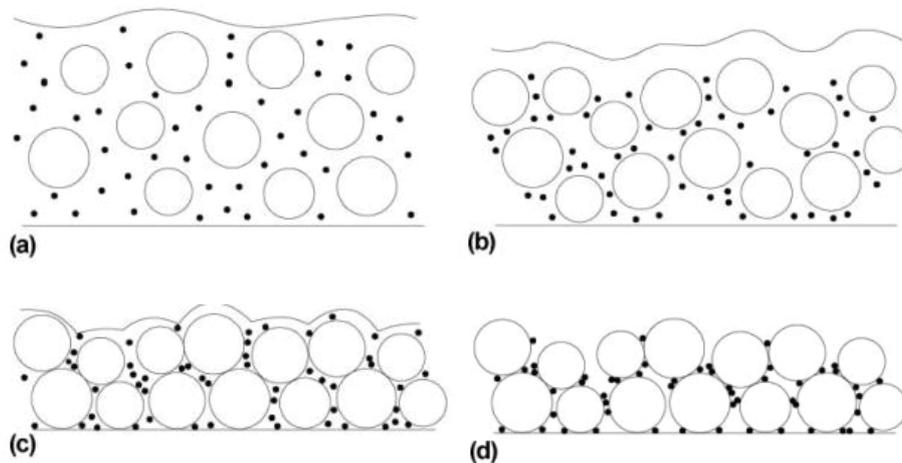


Abbildung 12. a) bis d) Sedimentationsprozess von Partikel unterschiedlicher Größenordnung beim Trocknen (Nijhuis *et al.* 2001)

### 3.2 Schädigungsmechanismen

Bei heterogenen Katalysatoren werden üblicherweise die Schädigungen bzw. die Deaktivierung in thermische, chemische und mechanische eingeteilt, siehe Abbildung 13.

Bei der thermischen Deaktivierung wird auch der Prozess der Oberflächendiffusion bedeutsam, der zu einer Verkleinerung der Oberfläche führt und folglich weniger aktive Zentren zur Verfügung stellt.

Bei der chemischen Deaktivierung wird zwischen Vergiften und dem Dampftransport unterschieden. Beim Vergiften reagieren ein Atom bzw. Molekül dauerhaft mit dem aktiven Zentrum des Katalysators. Danach steht dieses nicht mehr für die Katalyse der gewünschten Reaktion zur Verfügung und es sinkt die Aktivität. Dieser Vorgang kann reversibel wie auch irreversibel sein.

Beim Dampftransport reagieren im Fluid befindliche Komponenten mit der katalysierenden Phase und es bilden sich flüchtige Moleküle aus. Dabei werden einzelne Atome von der Oberfläche entfernt. Aus sterischen Gründen werden exponierte Atome an Ecken und Kanten der katalytischen Phase bevorzugt abgetragen. Es ist naheliegend, dass aufgrund der in der Einleitung erwähnten Eigenschaften der ionisch-keramischer Struktur des  $\text{LaCoO}_3$  diese Art der Schädigung nicht von Relevanz ist.

Die mechanische Deaktivierung kann durch Abrasion oder Zusätzen der Poren bzw. Belegen der aktiven Zentren verursacht werden. Die Abrasion wird verursacht durch die im Abgas enthaltenen Partikel, die die Oberfläche des Katalysators mechanisch beschädigen. Die Trans-

portlimitierung der Reaktanten und Produkte zum aktiven Zentrum durch das Ausbilden weiterer Phasen verursacht durch Nebenreaktionen und -prozesse, kann ebenso zu einer weitgehenden Deaktivierung des Katalysators führen.

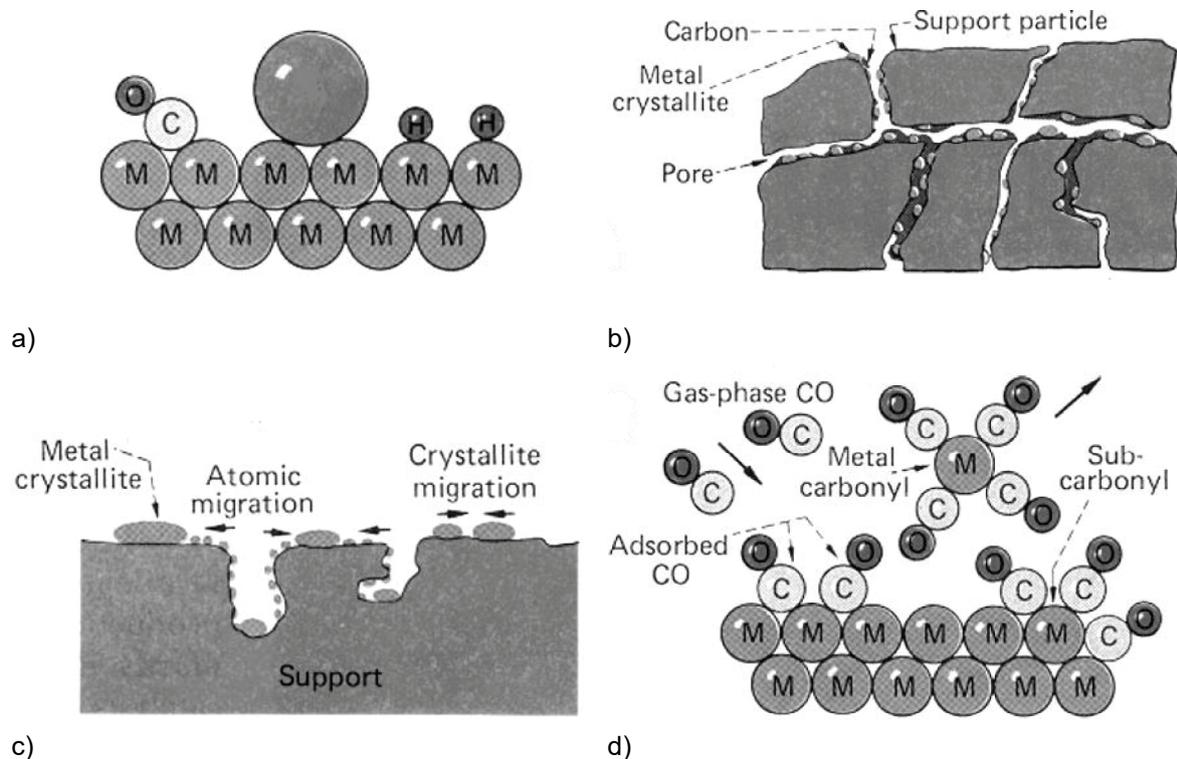


Abbildung 13. Illustrierte Deaktivierungsmöglichkeiten eines Katalysators, a) Vergiftung eines Metallkatalysators durch blockieren des aktiven Zentrums durch ein Atom oder Molekül, b) Blockieren der aktiven Zentren bedingt durch Ablagerungen, c) Koaleszenz der aktiven Phase, d) Verdampfen der aktiven Phase (Bartholomew und Farrauto 2006)

### 3.2.1 Vergiften des Katalysators

Eine Vergiftung des Katalysators, also der Reaktion einer im Gas enthaltenen Komponente, ist, wie in der Einleitung bereits erwähnt besonders kritisch mit  $\text{SO}_2$ . Eine umfangreiche Studie dessen Einflusses im Temperaturbereich von 400-800 °C untersucht, wurde von Zhu et al. (2001) durchgeführt. Es wird von einer vollständigen Zerstörung der perowskitischen Struktur berichtet bei der die Schwefelverbindung in den präparierten Film diffundiert, um dort zu reagieren. Dabei wurden die Spezies  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{La}_2(\text{SO}_3)_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CoO}$  nachgewiesen.

Besonders aus reaktionskinetischen Gründen kann dieses Verhalten nicht ohne weiteres auf die vergleichsweise niedrigen Temperaturbereiche, also bis 250 °C extrapoliert werden. Hibbert und Tseung (1979) haben bei höheren Temperaturen die Bildung von COS nachgewiesen. Bazes et al. (1975) zufolge tritt diese auch im niedrigeren Temperaturbereich auf. Ob COS Bildung auch unter den untersuchten Abgasbedingungen auftritt, ist unklar, insbesondere da hier ein großer Sauerstoffüberschuss vorherrscht.

Die Versuchsergebnisse motivierten eine weiterführende Literaturrecherche. Misono (2013) berichtet von einem generellen Trend der Basizität von Perowskiten, die Atome der Lanthan-Gruppe enthalten und in Folge dessen mit Sauer gasen reagieren. González Tejuca et al. (1988) stellt diese in temperaturprogrammierten Desorptionsexperimenten fest und begründet dies mit dem großen Ionenradius der Elementgruppe der Lanthanoide. Es zeigt sich nach Rosynek (1977) auch, dass die Basizität in der Gruppe von La zu Lu abnimmt. Die Vorstellung der Interaktion des  $\text{SO}_2$  mit dem La korrespondiert mit den von Zhu et al. (2001) festgestellten, zuvor aufgelisteten Phasen, bei denen sich  $\text{SO}_2$  mit La verbindet, nicht aber mit Co.

### 3.2.2 Mechanische Deaktivierung

Industrielle Abgase weisen neben Gasen auch partikuläre Fraktionen auf. Diese haben in erster Linie eine abrasive Wirkung auf die durchströmten Oberflächen. Wie bereits in Kapitel 3.1 geschildert, kann dies oberflächlich aufgetragenes Katalysatormaterial abtragen.

Der im nachfolgenden Kapitel physiko-chemisch genauer beschriebene Effekt der Säurekondensation kann zu einer Bedeckung der aktiven Zentren führen, die damit unerreichbar für die Reaktanten werden, analog der Abbildung 13 b).

### 3.2.3 Transportlimitierung durch Ausbildung einer neuen Phase

Es wird vermutet, dass in einem  $\text{SO}_2$ -haltigen Abgas auch die Oxidation zu  $\text{SO}_3$  stattfindet. Aufgrund des Dampf-Flüssig-Gleichgewichtes des binären Systems Wasser-Schwefelsäure ist die Taupunkttemperatur bei geringen Schwefelsäurekonzentrationen auffallend hoch im Vergleich zur Siedetemperatur. Dies führt zu einer erheblichen Taupunkttemperaturerhöhung für Gase mit bereits geringem  $\text{SO}_3$  Gehalt.

Zudem stand die Vermutung im Raum, dass Kapillarkondensation in porösen Systemen einen weiteren erhöhenden Effekt auf die Taupunkttemperatur haben könnte (Taira et al. 2016). Zur Modellierung der Siedebedingungen werden vorhandene Tabellendaten aus Messungen aus Perry et al. (1997) interpoliert und die Taulinie mit der Piercegleichung verglichen. Sich bildende flüssige Phasen führen wie schon mehrfach beschrieben zu einer Unzugänglichkeit der aktiven Zentren des Katalysators. Es konnte eine gute Übereinstimmung des neuen Modells und geringe Abweichung, besonders im Bereich niedriger  $\text{SO}_3$  Konzentrationen festgestellt werden.

Zur Beschreibung der Kondensation in porösen Systemen muss die Kelvingleichung unter Berücksichtigung mehrerer Komponenten hergeleitet werden. Es folgt jedoch aus der weiteren Analyse, dass für Schwefelsäure, unter Bedingungen üblicher Verbrennungsabgase, die Kelvingleichung für Einkomponentensysteme Gültigkeit hat. Darüber hinaus stellt sich heraus, dass in einem bestimmten Porendurchmesserintervall, gebildetes Kondensat nicht dauerhaft bestehen bleibt.

Zur Beschreibung des Modells werden die in Tabelle 2 angeführten Symbole und Indizes verwendet. Tiefgestellte Symbole bezeichnen die Phase, hochgestellte Symbole die Komponente. Ist keine Komponente hochgestellt wird die Summe der Größe aller Komponenten adressiert.

Tabelle 2. Symbole und Indizes für das Modell der Säurekondensation

Formelzeichen	Bedeutung	Dimension
A, B, C	Antoine Koeffizienten	statistischer Parameter
k	Anzahl aller vorkommenden Stoffe	Anzahl [-]
M	Molare Masse	Masse/Stoffmenge [kg/mol]
n	Stoffmenge	Stoffmenge [mol]
p	Druck	Druck [Pa]
r	Radius der gekrümmten Oberfläche	Länge [m]
R	Radius der Kapillare	Länge [m]
T	Temperatur	Temperatur [K], [°C]
V	Molares Volumen	Volumen/Stoffmenge [m <sup>3</sup> /mol]
x	Molenbruch einer Komponente	Verhältnis [mol <sup>i</sup> /mol]
<b>x</b>	Vektor der Molenbrüche aller Komponenten	Verhältnisvektor $\begin{pmatrix} [mol^1/mol] \\ \vdots \\ [mol^i/mol] \\ \vdots \\ [mol^k/mol] \end{pmatrix}$
φ	Benetzungswinkel	[-]
ρ	Dichte	Masse/Volumen [kg/m <sup>3</sup> ]
Index		
c	Capillary, Kapillare	
d	Dewpoint, Taupunkt	
i	Komponente	
k	Gesamtzahl aller Komponenten	
l	Liquid, Flüssigkeit	
v	Vapour, Dampf über der Flüssigkeit	
H <sub>2</sub> O	Wasser	
SO <sub>3</sub>	Schwefeltrioxid	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure	
SO <sub>2c</sub>	Converted SO <sub>2</sub> , Konvertierte Menge an SO <sub>2</sub> zu SO <sub>3</sub> , bzw. Summe aus SO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
tot	total, Bezeichnet die Summe aller Komponenten.	

### 3.2.3.1 Phasendiagramm der siedenden Schwefelsäure und Säuretaupunktstemperatur

Vorweg soll angenommen werden, dass Inertgase (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) keinen Einfluss auf die Eigenschaften der Flüssigkeit haben. Diese tragen jedoch zum Gesamtdruck bei. Der Sättigungsdampf über der Schwefelsäure setzt sich aus Wasser, SO<sub>3</sub> und dampfförmiger Schwefelsäure zusammen. Es folgt für den Gesamtdruck

$$p_v^{tot} = p_v^{inert} + p_v^{H_2O} + p_v^{SO_3} + p_v^{H_2SO_4} \quad (5)$$

Aus den Daten von Perry et al. (1997)<sup>1</sup> können direkt die Dampfdruckkurven der Schwefelsäure gezeichnet werden, die exemplarisch in Abbildung 14 der von reinem Wasser gegenübergestellt sind. Die 80 %ige Schwefelsäure weist dabei einen vergleichsweise niedrigen Dampfdruck auf. Hat eine Flüssigkeit einen niedrigeren Dampfdruck, so siedet sie auch erst entsprechend später. Abbildung 15 zeigt den Dampfdruck einer 80 %igen Schwefelsäure. Die Partialdrücke an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{SO}_3$  sind äußerst gering im Vergleich zum Partialdruck des Wassers und daher als Gehalt in ppm, bezogen auf 1 atm Gesamtdruck dargestellt.

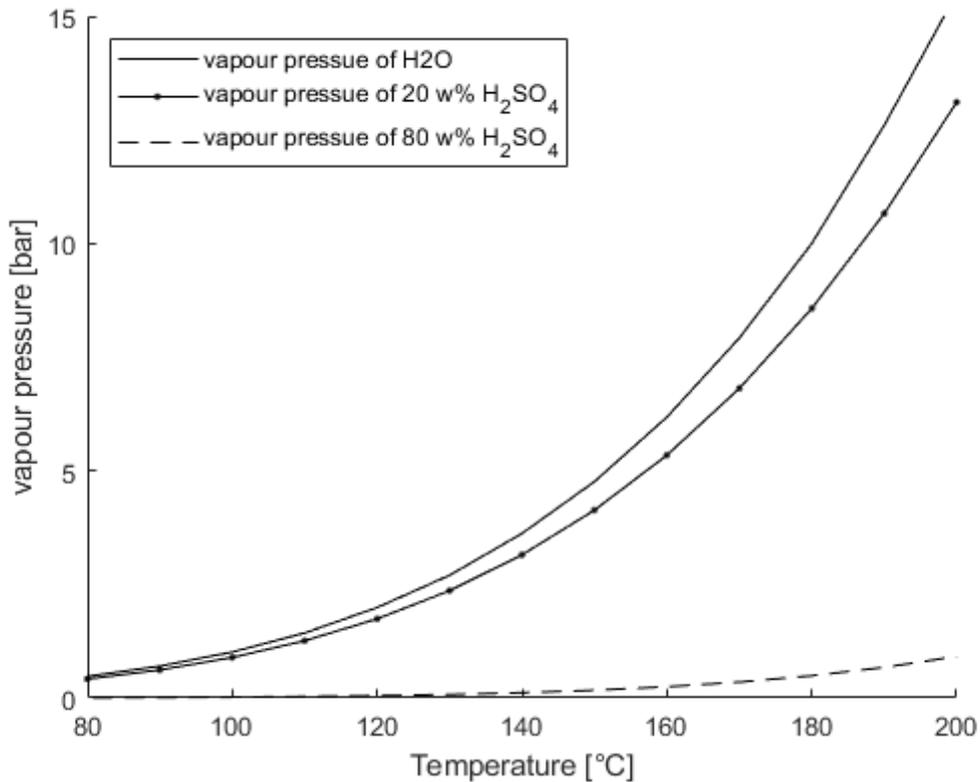


Abbildung 14. Dampfdrücke von Wasser und verdünnter Schwefelsäure mit 20 und 80 w%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Abhängigkeit der Temperatur

<sup>1</sup> Der Datensatz wies offensichtliche Fehler auf, die durch Plotten der Verläufe  $p_i(w)_T$  und  $p_i(T)_w$  erkenntlich wurden. Bei den Fehlern handelt es sich vermutlich um Übertragungsfehler aus den originalen Datensätzen. So wurde z.B. oft 8 und 3 verwechselt.

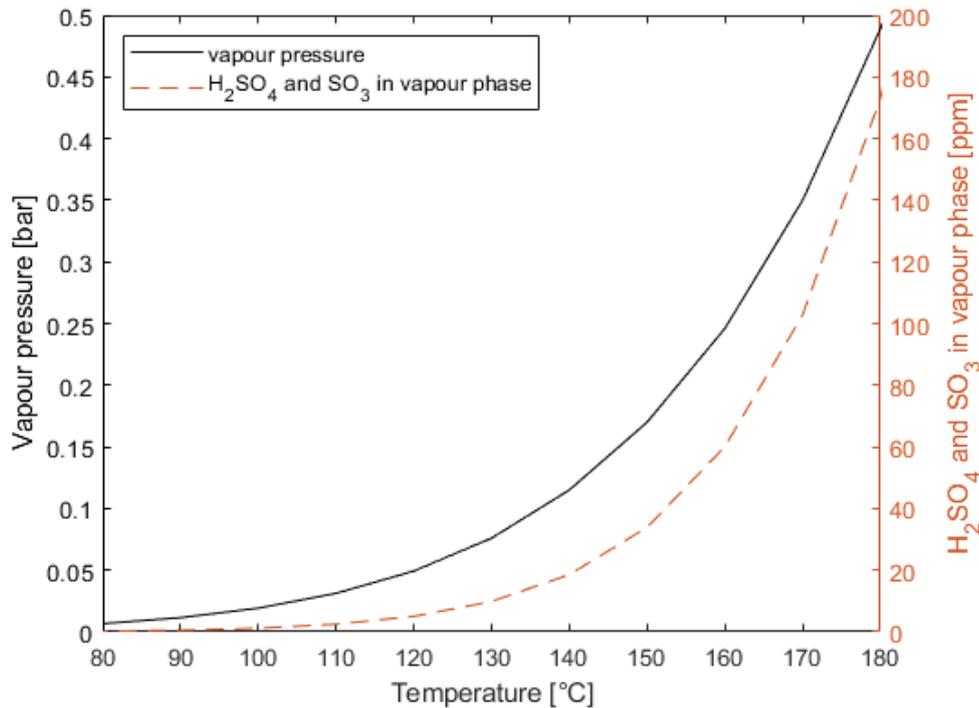


Abbildung 15. Dampfdruck von 80 w%-iger Schwefelsäure in Abhängigkeit der Temperatur, sowie Gasphasenanteil an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und SO<sub>3</sub> bei einem Gesamtdruck von 1 atm

### 3.2.3.1.1 Siedediagramm für Schwefelsäure-Wasser Mischungen und zugehörige Taupunktstemperatur

Zunächst soll mithilfe des Siedediagramms der Schwefelsäure der Effekt der Säurekondensation aufgezeigt werden. Zur numerischen Beschreibung des Phasendiagramms werden hierzu experimentell ermittelte Daten aus Perry et al. (1997) herangezogen. Es ist zu beachten, dass Teile der Schwefelsäure in der Dampfphase zu Wasser und SO<sub>3</sub> zerfallen. Sowohl die dampfförmige Schwefelsäure, als auch der Wasserdampf überwiegen jedoch gegenüber dem SO<sub>3</sub> bis zum azeotropen Punkt. Nach dem azeotropen Punkt, ist der Dampfdruck des SO<sub>3</sub> höher als der des Wassers. Der Grund ist, dass flüssige Schwefelsäure hygroskopisch ist und eine Hydrathülle ausbildet. Dies führt zu einem verminderten Wasserpartialdruck über der Lösung.

Bis zum azeotropen Punkt soll die vollständige Reaktion des SO<sub>3</sub> mit Wasser zu Schwefelsäure angenommen werden. Damit kann folgend das Siedediagramm für verdünnte Schwefelsäure-Wasser-Systeme bis zum azeotropen Punkt gezeichnet werden.

In der vorliegenden Arbeit finden Gase mit einer geringen Konzentration an SO<sub>3</sub> Beachtung. Damit ist die Modellierung der verdünnten Schwefelsäure bis zum Azeotrop ausreichend.

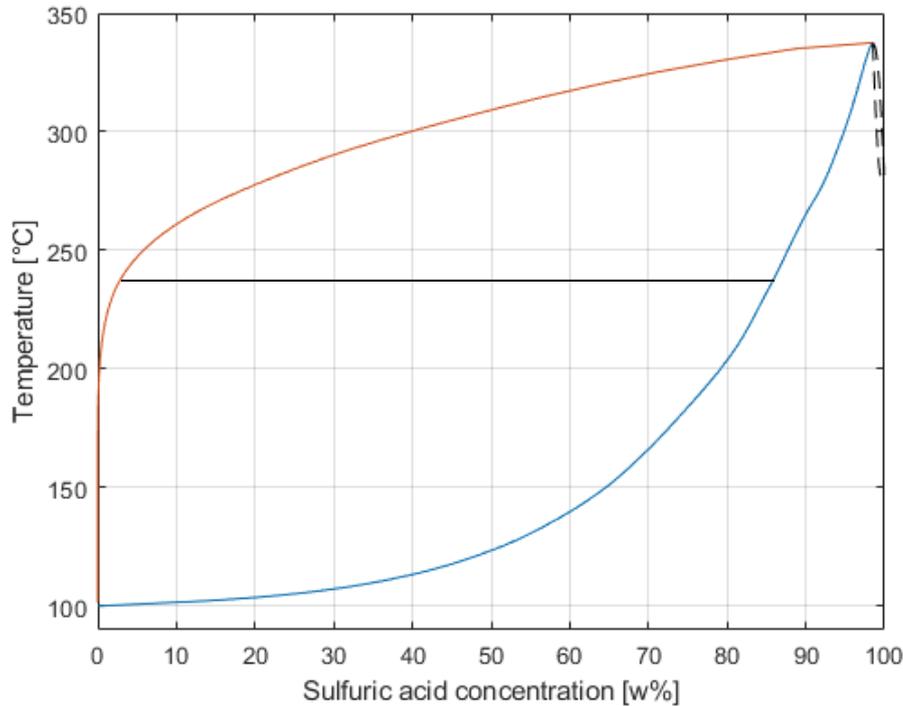


Abbildung 16. Berechnetes binäres Siedediagramm der verdünnten Schwefelsäure bis zum azeotropen Punkt bei 1 atm mit beispielhafter Konode, interpolierte Daten aus Perry et al. (1997); strichliert, über dem azeotropen Punkt ist die Siedelinie der hygroskopischen Schwefelsäure angedeutet

Im vorliegenden Siedediagramm, Abbildung 16, ist eine exemplarische Konode eingezeichnet, die den Effekt zeigt, dass sich bereits bei geringen  $\text{SO}_3$  Konzentrationen in der Gasphase im Kondensationsfall eine konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Lösung bildet. Der numerisch gefundene azeotrope Punkt liegt bei 98,52 w% und 337,54 °C.

### 3.2.3.1.1.1 Interpolationsansatz

Zur Verarbeitung der Tabellendaten aus Perry et al. (1997) ist ein kombinierter Ansatz aus Interpolation und nichtlinearem Fit gewählt worden. Für den Großteil der Tabellenpunkte führt eine 2D-Interpolation zu guten Ergebnissen. Dazu wurde der makima-Ansatz (Modified Akima cubic Hermite interpolation) von Matlab verwendet. Bei höheren Temperaturen liefert diese aufgrund großer Gradienten und korrespondierend unzureichende Auflösung der Tabelle, unzufriedenstellende Werte. Da Dampfdrücke in Abhängigkeit der Temperatur durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung beschrieben werden kann, wurde ein üblicher Ansatz, der Parameterfits nach Antoine gewählt. Die berechneten Koeffizienten für die Temperatur in °C sind im Anhang in Tabelle A1 zu finden.

$$\log_{10} \left( p_v^i(x_i) \right) = A^i(x_i) - \frac{B^i(x_i)}{C^i(x_i) + T} \quad (6)$$

Zwischen den Konzentrationen wird wieder, diesmal 1D, mit dem makima-Ansatz interpoliert.

Im Bereich geringerer Temperaturen weist dieser Ansatz wiederum einen größeren relativen Fehler, bezogen auf die gemessenen Werte nach Perry et al. (1997), auf. Als Kriterium für die Anwendung der Antoine-Gleichung dient, dass kein umgebender Gitterpunkt (in Abbildung 17 schwarz markiert) einen relativen Fehler größer 1% aufweisen darf. Die damit gewonnenen Antoine-Koeffizienten sind in Anhang A tabelliert aufgeführt.

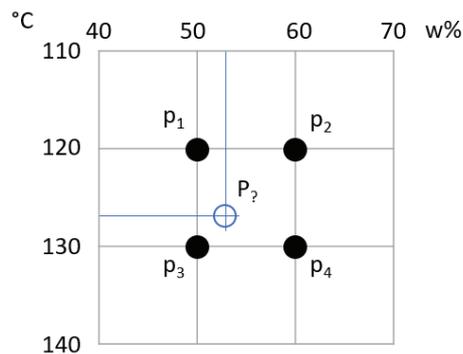


Abbildung 17. Veranschaulichung der Interpolation

### 3.2.3.1.2 Vergleich mit der Piercegleichung (Pierce 1977)

Die Piercegleichung basiert auf experimentellen Gleichgewichtsdaten aus dem Jahr 1925. Diese Daten wurden von Pierce gefittet um eine einfache Auswertung zu ermöglichen.

$$\frac{T_d}{1000} = 1,7842 + 0,0269 \log_{10}(p_v^{H_2O}) - 0,1029 \log_{10}(p_v^{SO_3}) + 0,0329 \log_{10}(p_v^{H_2O}) \log_{10}(p_v^{SO_3}) \quad (7)$$

Wobei  $T_d$  [°C] in Kelvin und die Partialdrücke in Atmosphären [atm] einzusetzen sind.

Aus der Veröffentlichung heraus ist nicht eindeutig welcher Partialdruck für  $p_v^{SO_3}$  einzusetzen ist. Es ist festzuhalten, dass in die Piercegleichung für  $p_v^{SO_3}$  die Summe aus  $SO_3$  und  $H_2SO_4$  Partialdrücken einzusetzen ist. Anders formuliert, ist dies der Partialdruck der konvertierten  $SO_2$  Menge zu  $SO_3$ , das teilweise weiterreagiert zu  $H_2SO_4$  und nicht die  $SO_3$  Konzentration, die im Abgasstrom zu messen ist.

Der vorherige Interpolationsansatz nach Kapitel 3.2.3.1.1.1 wurde dem nach Pierce gegenübergestellt und führte zu den folgenden Ergebnissen.

Es stellt sich heraus, dass die gemessenen Originaldaten die Taulinie besser beschreiben, als die daraus gewonnene empirische Piercegleichung. Damit kann der Fehler der Piercegleichung berechnet werden, der in Abbildung 18 dargestellt ist. Der nach Pierce (1977) berechnete Taupunkt im für Industriegase relevanten Bereich von 0,1-100 ppm  $SO_3$  und 0,1-10 vol%  $H_2O$  zeigt eine Abweichung im Ausmaß von bis zu +8,4 °C gegenüber dem gemessenen Wert. Das bedeutet, dass die Piercegleichung die Taupunktstemperatur für extreme Taupunktsfälle (>150 °C) deutlich überschätzt.

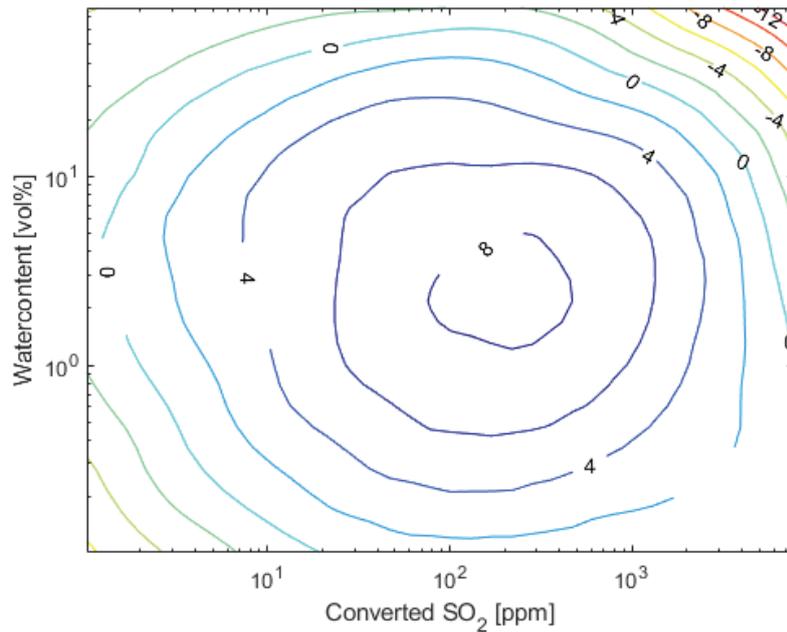


Abbildung 18. Fehler der Piercegleichung in Abhängigkeit des konvertierten  $\text{SO}_2$ -Gehalts und des Wassergehalts im Abgas bei 1 atm, Parameter der Kurvenschar stellt die Taupunkttemperaturabweichung in  $^{\circ}\text{C}$  dar.

### 3.2.3.1.3 Säuretaupunkt eines Industrieabgases

Die vorliegenden Zusammenhänge sollen nun exemplarisch für ein Abgas einer Sinterablage (110 ppm  $\text{SO}_2$ , 6 vol% Wasserdampf) angewendet werden. Im Abgassystem der Anlage wird ein schwacher Unterdruck herrschen, trotzdem soll für die Berechnungen ein Gesamtdruck von 1 atm verwendet werden.

In der folgenden Abbildung 19 ist erkennbar, dass das Kondensat bei einer Taupunktunterschreitung des oben genannten Abgases eine 80 – 90 w%ige Schwefelsäure darstellt.

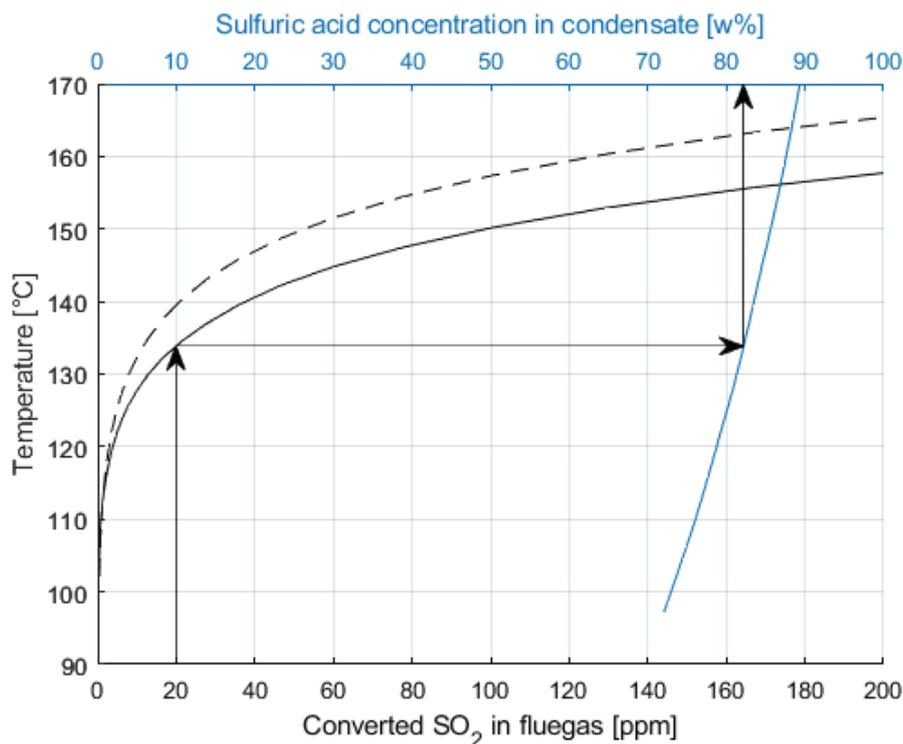


Abbildung 19. Taupunkttemperatur und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Kondensatkonzentration bei 6 vol% H<sub>2</sub>O und 1 atm Gesamtdruck in Abhängigkeit der Menge an konvertiertem SO<sub>2</sub> im Abgas, (- -) Taupunkttemperatur nach (Pierce 1977) dargestellt.

Im Betrieb ist auch der instationäre Fall beim Anfahren zu beachten. Daher sei der Prozess des Verdampfens kurz näher erläutert. Im Fall eines Katalysators bildet sich eventuell aus dem SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> bei schon niedrigen Temperaturen. Der Thermodynamik folgend, bildet sich damit bei niedrigen Temperaturen kondensierte Schwefelsäure an der Oberfläche. Wird die Temperatur weiter erhöht, so wird der Siedepunkt erreicht an dem das Gas und die gebildete Flüssigkeit im Gleichgewicht stehen. Sobald diese Temperatur überschritten wird, verdampft die Schwefelsäure. Da die gebildete Dampfphase mehr Wasser enthält als die Flüssigphase, findet eine Aufkonzentration der flüssigen verdünnten Schwefelsäure statt.

Um vollständige Verflüchtigung zu erreichen, sind zwei Wege zu unterscheiden. Wird die Temperatur weiter erhöht setzt sich der zuvor beschriebene Effekt fort, bis der azeotrope Punkt erreicht ist und sich die Flüssigphase vollständig verflüchtigt. Dazu ist die Überschreitung der Siedetemperatur des Azeotrops von 337,54 °C nötig.

Der zweite Weg der beschrieben werden kann, ist jener der Verdunstung. Hier muss ein Konzentrationsgradient zwischen der im Gleichgewicht stehenden Phasengrenze und dem Bulk bestehen. Enthält demnach die Bulkphase eine gewisse Menge an SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Wasser stellen sich ein Gleichgewichte ein, die keine Konzentrationsgradienten aufweisen und Verdunsten verhindern. Erst eine Absenkung des SO<sub>3</sub>-Gehalts durch zum Beispiel verminderte SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> Konvertierung ermöglicht die Verdunstung. Analog zum Sieden enthält der Dampf der Schwefelsäure wieder mehr Wasser als dies die Flüssigphase aufweist, wodurch es zur Aufkonzentrierung bis zum azeotropen Punkt kommt.

Es folgt daher, sobald sich ein Kondensat bildet führt dies Zwangsläufig zu einer Aufkonzentrierung bis zum Azeotropen Punkt.

### 3.2.3.2 Säuretaupunkt in einem porösen System

Die Kelvingleichung berücksichtigt die Änderung des Sättigungsdampfdruckes in Abhängigkeit der Oberflächenkrümmung. Für Mehrkomponentensysteme kann die allgemeine Gültigkeit der Gleichung jedoch nicht sofort angenommen werden. Zunächst folgt daher eine Herleitung der Kelvingleichung basierend auf Shapiro und Stenby (1997). Anschließend erfolgt die Auswertung für abgasrelevante Bedingungen.

#### 3.2.3.2.1 Herleitung der Kelvingleichung unter Berücksichtigung mehrerer Komponenten

Wie für ein Einkomponentensystem werden im Gleichgewicht die chemischen Potentiale gleichgesetzt. Das chemische Potential ist nun jedoch nicht nur vom Druck abhängig, sondern auch von der Zusammensetzung.

$$\text{Für die ebene Fläche:} \quad \mu_v^i(p_d, \mathbf{x}_v) = \mu_l^i(p_d, \mathbf{x}_{ld}) \quad (8)$$

$$\text{Für die gekrümmte Fläche:} \quad \mu_v^i(p_v, \mathbf{x}_v) = \mu_l^i(p_l, \mathbf{x}_l) \quad (9)$$

Es folgt durch Subtraktion:

$$\mu_v^i(p_v, \mathbf{x}_v) - \mu_v^i(p_d, \mathbf{x}_v) = \mu_l^i(p_l, \mathbf{x}_l) - \mu_l^i(p_d, \mathbf{x}_{ld}) \quad (10)$$

Es ist das Gleichgewicht unter isothermen Bedingungen gesucht. Mit der Fundamentalgleichung der Thermodynamik  $d\mu_i = -S^i dT + V^i dp + \mu_l^i dn^i$  folgt,

$$\int_{p_d}^{p_v} V_v^i(p, \mathbf{x}_v) dp = \int_{p_d}^{p_l} V_l^i(p, \mathbf{x}_{ld}) dp + \int_{\mathbf{x}_{ld}}^{\mathbf{x}_l} \frac{\partial \mu_l^i(p_l, \mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}} d\mathbf{x} \quad (11)$$

Der Term  $(\partial \mu_l^i(p_l, \mathbf{x}) / \partial \mathbf{x}) d\mathbf{x}$  ist hier das Skalarprodukt des Ableitungsvektors und des Zusammensetzungsvektors, der die Konzentration aller Komponenten in Form von Molenbrüchen enthält.

Durch Aufsummieren der einzelnen Integrale für jede Komponente, die anteilmäßig mit der Konzentration in der Flüssigphase gewichtet wird, kann

$$\int_{p_d}^{p_v} V_{vl}(p, \mathbf{x}_v) dp = \int_{p_d}^{p_l} V_l(p, \mathbf{x}_{ld}) dp + \int_{\mathbf{x}_{ld}}^{\mathbf{x}_l} \sum_{i=1}^n x_{ld}^i \frac{\partial \mu_l^i(p_l, \mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}} d\mathbf{x} \quad (12)$$

angeschrieben werden. Durch Anwendung der Gibbs-Duhem-Gleichung, kann das letzte Integral vernachlässigt werden. Folglich können auch die Konzentrationsänderungen in der Flüssigphase vernachlässigt werden. Das heißt die Zusammensetzung über der Flüssigkeit wird durch die Krümmung der Oberfläche nicht geändert.

Der Radius der gekrümmten Oberfläche soll näherungsweise durch eine Kugelkalotte beschrieben werden. Den geometrischen Beziehungen aus Abbildung 20 folgend, ist

$$r = \frac{R}{\cos \varphi} \quad (13)$$

Für benetzende Flüssigkeiten sei angemerkt, dass die Krümmung (aus Sicht der Flüssigkeit, Abbildung 20) immer konkav und damit negativ ist. Es gilt für die Flüssigkeit die Young-Laplace-Gleichung.

$$p_c = \frac{2 \sigma}{r} \quad (14)$$

Mit negativer Krümmung ist damit auch  $p_c$  immer negativ.  $p_c$  führt zu einer Unstetigkeit im Druckverlauf. Daraus folgt, dass der Druck  $p_l$  in der Flüssigkeit gegenüber der Gasumgebung abnehmen muss. Im Gleichgewicht ergibt die Kräftebilanz

$$p_l = p_{vtot} + \underset{\text{negativ}}{p_c} \quad (15)$$

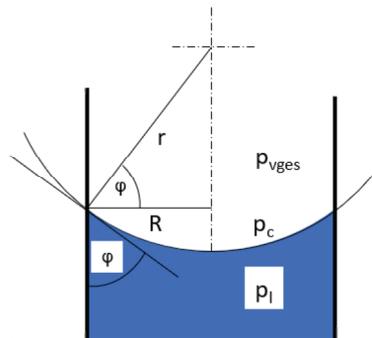


Abbildung 20. Veranschaulichung des Radius der Kapillaroberfläche und der Drücke in den jeweiligen Phasen; Definition des Benetzungswinkels  $\varphi$

Die flüssige Phase wird als inkompressibel betrachtet. Mit der Druckbilanz nach Gleichung (15) folgt,

$$\int_{p_d}^{p_l} V_l(p, \mathbf{x}_{ld}) dp = V_l(\mathbf{x}_v) (P_c + P_v - P_d) \quad (16)$$

Dem Integral auf der linken Seite widmete Shapiro besondere Aufmerksamkeit. Der Integrand  $V_{vl}(p, \mathbf{x}_v)$  ist messtechnisch nicht einfach fassbar, da über alle Flüssigkeitskomponenten summiert wird.

$$V_{vl}(p, \mathbf{x}_v) = \sum_{i=1}^k x_{ld}^i V_v^i(p, \mathbf{x}_v) \quad (17)$$

Shapiro rechnet mit realen Gasen und hält fest, dass dieses messtechnisch schwer erfassbare Volumen nahe an das molare Volumen der Flüssigkeit heranreichen kann.

Unter der vereinfachenden Annahme eines idealen Gases über der Flüssigkeit, können die partiellen Molvolumina durch das ideale Gasgesetz beschrieben werden und sind daher für alle Komponenten gleich.

$$V_v^i = V^i / n^i = R T / p \quad (18)$$

Mit der folgenden Näherung nach Shapiro wird angenommen, dass das Verhältnis der partiellen Molvolumina der Änderung der Dampfdrücke entspricht. Durch Gleichsetzung folgt

$$\frac{V_{vl}(p, x_v)}{V_{vl}(p_d, x_v)} = \frac{p_d}{p} \quad (19)$$

Es folgt durch Einsetzen eine Grundform der Kelvingleichung

$$\frac{p_c}{p_d} = \frac{V_l(x_v) p_d}{R T} \ln \left( \frac{p}{p_d} \right) - \frac{p}{p_d} + 1 \quad (20)$$

Werden nur kleine Änderungen im Dampfdruck ( $[p_d] = [N/m^2]$ ) im Vergleich zum Kapillardruck  $p_c$  vorausgesetzt, so wird  $p/p_d \approx 1$ . Es folgt, die übliche Schreibweise der Kelvingleichung.

$$p = p_d \exp \left( \frac{2 \sigma M}{\rho r R T} \right) \quad (21)$$

Für  $V_l$  gilt  $V_l = M/\rho$ . Wobei M die molare Masse der Flüssigkeit und  $\rho$  deren Dichte ist.

Neben der Dampfdruckerniedrigung durch die Kelvingleichung soll der Druckbilanz ein weiteres Mal Aufmerksamkeit geschenkt werden. Es ist anzumerken, dass der Druck in der Flüssigkeit  $p_l$  nicht unter den Sättigungsdampfdruck des siedenden Kondensats fallen darf. Somit folgt die Bedingung des minimalen Kapillardrucks.

$$p_l > p_v(x_l, T) \quad (22)$$

Durch Kombination der Gleichungen (14), (15) und (22) wird die Abhängigkeit der Stabilität des gebildeten Kondensats vom Durchmesser der Pore ersichtlich.

$$p_{vtot} + \underbrace{\frac{2 \sigma}{r}}_{\text{negativ}} > p_v(x_l, T) \quad (23)$$

Es folgt, bei Poren, die kleiner als ein kritischer Durchmesser sind, wird der Dampfdruck des gebildeten Kondensats durch oberflächenkrümmungsbedingte Absenkung des Kapillardrucks unterschritten, woraus eine Verdampfung desselben resultiert. Für eine bestimmte Temperatur

existiert nach Ungleichung (23) immer ein kritischer Kapillardurchmesser bei dessen Unterschreitung der Kapillardruckkorrigierte Flüssigkeitsdruck (linke Seite) kleiner wird als der Dampfdruck. Das heißt, die Flüssigkeit ist thermodynamisch nicht mehr existenzfähig. Sie verdampft.

### 3.2.3.2.2 Anwendung der Kelvingleichung auf verdünnte Schwefelsäure

Die zuvor hergeleitete Kelvingleichung soll nun auf das zuvor spezifizierte Abgas (110 ppm SO<sub>2</sub>, 6 vol% Wasserdampf) angewendet werden. Der Gesamtdruck soll wieder 1 atm betragen.

Da die Konvertierungsraten des SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> stark von den vorherrschenden Bedingungen abhängt, soll der Extremfall vollständiger Konvertierung angenommen werden.

Die Partialdrücke der Schwefelkomponenten sind klein genug, um ein ideales Gas über der Flüssigkeit anzunehmen.

Wie zuvor beschrieben, ist mit der bekannten Siede- und Taulinie die Zusammensetzung des Schwefelsäure-Wasser-Systems bei bestimmtem Druck und Temperatur bekannt.

Es wird angenommen, dass sich die Oberflächenspannung nicht wesentlich mit dem Druck ändert, wie es auch für Wasser der Fall ist. Es kann für Wasser ein ungefährender linearer Zusammenhang mit der Temperatur angenommen werden. Aus der Literatur nach Young und Grinstead (1949) konnten Werte für die Oberflächenspannung von verdünnter Schwefelsäure zwischen 0 und 50 °C gefunden werden. Der Verlauf unterscheidet sich leicht von der näherungsweise Linearität, die Wasser aufweist. Es ist zu erkennen, dass die Linearität mit der Temperatur steigt. Daher wurden die Daten des Schwefelsäure Wasser Systems linear interpoliert und folgend auf die gewünschte Temperatur extrapoliert. Erläuternde Diagramme sind in Anhang B zu finden.

Da der Benetzungswinkel  $\varphi$  von verdünnter Schwefelsäure bei etwa 150 °C auf TiO<sub>2</sub>, das hier verwendete poröse Material, nicht bekannt ist, wird vereinfachend ein Minimalfall von  $\varphi = 0^\circ$  (total benetzend) eingesetzt.

Das molare Volumen wurde mithilfe der mittleren molaren Masse der Flüssigkeit und der Dichte berechnet. Die Dichte wurde durch Interpolation aus Perry et al. (1997) Tabellendaten gewonnen.

Mit den gegebenen physikalisch-chemischen Bedingungen folgt eine Parameteranalyse für die Taupunkttemperatur als Funktion des Kapillarradius.

Die Bestimmung der Temperatur und der Zusammensetzung unter den angeführten Rahmenbedingungen erfolgte numerisch. Konkret wurde der Fehler des Gesamtdrucks und des Zusammensetzungsverhältnisses, entsprechend der Formel (24), minimiert. Dazu wurde die `fminsearch`-Funktion aus Matlab verwendet, welche eine Version der Simplex Methode anwendet.

$$T, x_i = \min \left( \left| \frac{p_v(x_i, T) - p_{tot}}{p_{tot}} \right| + \left| \frac{(p_v^{H_2SO_4}(x_i, T) + p_v^{SO_3}(x_i, T)) / p_v^{H_2O}(x_i, T) - p_v^{SO_2c} / p_v^{H_2O}}{p_v^{SO_2c} / p_v^{H_2O}} \right| \right) \quad (24)$$

Die Berechnung der Taupunkttemperatur für die Kapillare führt nur zu einer geringen Änderung relativ zur Taupunkttemperatur der planaren Oberfläche. Dies kann durch Berechnung des Exponenten der Kelvingleichung erkannt werden. Dieser ergibt für den Kapillardurchmesser von 1  $\mu\text{m}$  einen Wert von 0,9987. Für die obigen Bedingungen, werden dazu folgende Werte in die Kelvingleichung eingesetzt.

$$\exp\left(\frac{2 \sigma M}{\rho r R T}\right) = \exp\left(-\frac{2 \frac{65}{1000} \left[\frac{N}{m}\right] \frac{60}{1000} \left[\frac{kg}{mol}\right]}{1650 \left[\frac{kg}{m^3}\right] \frac{1}{10^6} [m] 8,314 \left[\frac{J}{mol K}\right] (160 + 273,15) [K]}\right) \quad (25)$$

$$= 0,9987$$

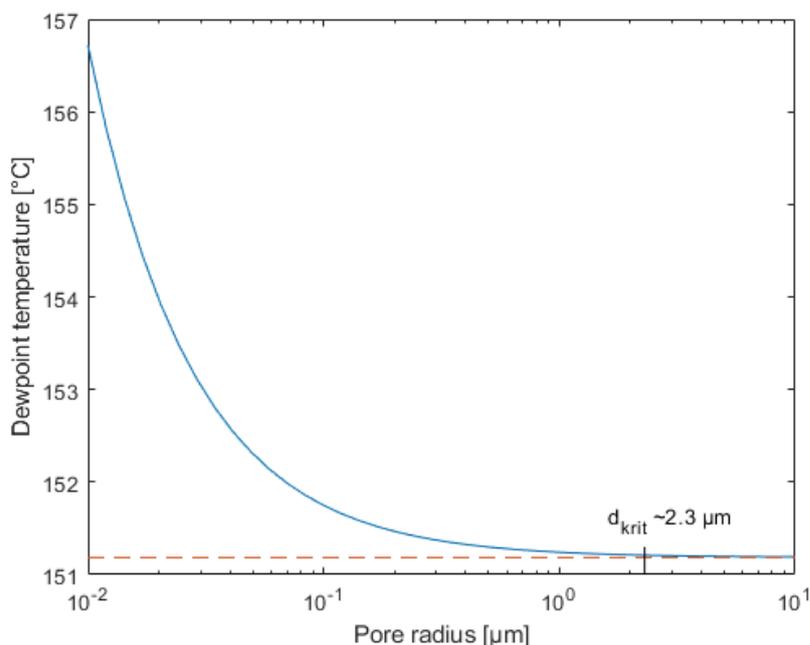


Abbildung 21. Taupunkttemperatur in Abhängigkeit des Porendurchmessers für das spezifische Abgas 110 ppm, 6 vol% Wasser und 1 atm Gesamtdruck, (-) beschrieben durch die Kelvingleichung (21), (- -) Gleichgewichtstemperatur ohne Krümmungseffekte

Nicht zu übersehen ist die Bedingung der Dampfdruckunterschreitung des Kondensats. Ausgehend vom Druck in der Kapillare, beschrieben durch Formel (15) ist zu erkennen, dass die Flüssigkeit bei ausreichender Druckminderung zu sieden beginnt.

Das Modell zeigt, dass die Bedingung<sup>1</sup> nach Gleichung (23) bei einem Kapillardurchmesser  $< 2,3 \mu\text{m}$  nicht mehr erfüllt ist und Sieden des Kondensats auftretenden kann. Hervorzuheben ist, dass vollständige Benetzung, Benetzungswinkel  $\varphi = 0$ , angenommen wurde. Dies führt zu einem maximalen Druckabfall in der Porenflüssigkeit und damit maximalem kritischem Durchmesser. Wird ein Benetzungswinkel  $> 0^\circ$  angenommen, ist der kritische Porendurchmesser geringer. Auch bei einem erhöhten Umgebungsdruck, würde sich der kritische Porendurchmesser verringern.

Neben dem Durchmesser, ab dem die Flüssigkeit zu sieden beginnt, kommen bei noch kleinerem Durchmesser auch andere Effekte zum Tragen. Analog zu den Phänomenen bei der BET-Messtechnik, ist es naheliegend, dass auch die Physisorption der Schwefelsäure die Kondensation in submakroporösen Skalen dem zuvor beschriebenen entstehenden Unterdruck entgegenwirkt und Kondensation verursacht. Bei dem von Taira et al. (2016) untersuchten System setzte dieser Effekt bei etwa 10 nm Porendurchmesser ein.

### 3.3 Inverse Hysterese

Die Reaktionsgeschwindigkeit der exothermen CO Oxidation nimmt mit steigender Temperatur zu. Für Platin ist im Einleitungsteil festgestellt worden, dass das Konvertierungs-Temperatur-Diagramm eine Hysterese aufweist. Im praktischen Teil der Arbeit sind Messungen, Kapitel 4.2.2, angeführt, die eine inverse Hysterese aufweisen. Es werden Stoff- und Wärmeübertragungsbehinderung bedingt durch den Messaufbau vermutet. Im erwähnten Kapitel wird auf den genauen Aufbau eingegangen.

Die folgenden TGA-Versuche zeigen hingegen eine übliche Hysterese, ähnlich wie sie auch schon in der Einleitung beschrieben wurde. Die Konvertierung in der Aufheizphase ist demnach geringer als in der Abkühlphase.

Dennoch sei erwähnt, dass in der Literatur das Phänomen der inversen Hysterese beschrieben ist und beobachtet wurde (Al Soubaihi *et al.* 2018). Gängige Hypothesen sind, dass sehr kleine Partikel, also feinste Dispergierungszustände (Casapu *et al.* 2017), sowie die Reaktionsenthalpie der reversiblen Oxidations- und Reduktionprozesse der Aktivphase (Hauptmann *et al.* 2009), zu inverser Hysterese führen.

---

<sup>1</sup> Metastabile Zustände, wie sie beim Siedeverzug zu beobachten sind, sollen hier ausgeschlossen werden.

## 4 Praktischer Teil

Der Zielsetzung entsprechend werden erste Untersuchungen zur Herstellung oxidkeramischer Beschichtungen beschrieben. Da es von vorrangiger Wichtigkeit ist ein Immobilisierungsverfahren für die Reaktortests zu finden, wird der Fokus, der Einteilung entsprechend, siehe Kapitel 3.1, auf die Immobilisierung des pulverförmigen Aktivmaterials auf einem inerten Träger gelegt. Durch das Umstellen auf Wabenkörper sollen möglichst betriebsnahe Versuchsbedingungen ermöglicht werden. Dies sollte bereits als Vorbereitung für eine Maßstabsvergrößerung verstanden werden.

Zur weiteren Charakterisierung des Aktivmaterials sind in diesem Kapitel auch die soeben angesprochenen Reaktortestergebnisse und TGA-Ergebnisse zu finden.

Alle Versuche, bei denen der Umsatz, beziehungsweise die Reaktivität des Katalysators getestet wurden, fanden unter atmosphärischen Druck statt. Details zu den Auswertungen werden den Kapiteln entsprechend beigelegt.

### 4.1 Herstellung der oxidkeramischen Beschichtung nach dem Washcoatverfahren

Verschiedene Bindersysteme werden untersucht. Beginnend mit der Glaswolle, auf der das Aktivmaterial abgeschieden wird, wird zunächst versucht, die bisherigen Schritte und Ergebnisse aus Voruntersuchungen zu reproduzieren. Es folgen Versuche mit in der Industrie häufig verwendeten Cordierit-Waben. Weiter entwickelnd, mit Hinblick auf die künftigen Entwicklungsschritte, erfolgt ein Wechsel des Wabenmaterials hin zu  $\text{TiO}_2$ .

Die Präparationen und deren Resultate werden nun in ihren Grundzügen vorgestellt und die wesentlichsten Punkte beschrieben. Genaue detaillierte Präparationsangaben der erfolgreichsten Beschichtungen sind dem Anhang C beigelegt, bzw. den zitierten Quellen zu entnehmen.

#### 4.1.1 Glaswolle

Der Versuch der Immobilisierung an einem Glaswollebausch ist die erste Variante, die ausgetestet wurde. Dabei wird das Aktivmaterial durch Eindampfen einer Suspension sukzessive auf dem Glaswollebausch abgelagert.

Diese Herstellungsmethode führte zu durchaus praktikablem Erfolg. Im folgenden Kapitel 4.2.2 werden auch entsprechende Ergebnisse von Reaktortests mit auf diese Weise hergestellten Glaswollebauschen angeführt. Es zeigten sich jedoch naheliegende Schwächen dieser Präparations- und Immobilisierungsmethode. Allen voran ist eine sehr inhomogene Bedeckung mit Aktivmaterial festzustellen.

Eine weitere Schwierigkeit stellte die grundsätzlich nur auf Van-der-Waals Kräften basierende Bindung dar, da Oberflächendiffusionsvorgänge aufgrund der niedrigen Trocknungstemperatur bei maximal 350 °C auszuschließen sind. Außerdem ist bei der Handhabung des beschichteten Glaswollebausch ein sichtbarer Verlust durch Abbröseln von Aktivmaterial festzustellen.

Zudem kann die Glaswolle geometrisch nicht in zufriedenstellender Weise charakterisiert werden und damit keine experimentspezifischen Parameter wie die Flächengeschwindigkeit berechnet werden. Insgesamt ist dieses System für die großtechnische Anwendung ungeeignet.

#### 4.1.2 Cordierit-Waben

Cordierit ist ein häufig zur Anwendung kommendes Material, das zur Herstellung von Trägerwaben eingesetzt wird. Es wird versucht die Wabe mithilfe verschiedenen Beschichtungssystemen mit Aktivmaterial zu beschichten (Teichert und Schebeck 2018). Unter anderem werden Versuche ohne jeglichen Binder, mit Carboxymethylcellulose und Mowithal durchgeführt.

Der erste Versuch keinen Binder zu verwenden, führt zu kaum einer Beschichtung. Wie auf der Glaswolle ist davon auszugehen, dass das Aktivmaterial auch nach dem Brennen nur über Van-der-Waals-Kräfte gebunden bleibt und keine Oberflächendiffusion eingesetzt hat.

Ähnlich fallen die Ergebnisse bei der Methylcellulose und dem Mowithal aus. Mit beiden können im Vergleich zur Variante des Verzichts jeglichen Binders, dichtere Belegungen mit Aktivmaterial erzielt werden. Jedoch verflüchtigen sich die organischen Komponenten bei der gewählten Brenntemperatur von 350 °C. Damit entspricht das Resultat weitestgehend dem der Variante bei der die Wabe aus einer einfachen Wassersuspension heraus beschichtet wird und es zeigt sich eine kaum vorhandene Haftung.

#### 4.1.3 TiO<sub>2</sub> -Waben

Aufgrund der angestrebten zukünftigen Entwicklung, das Aktivmaterial in die poröse Struktur der Wabe einzubetten, werden auch die Beschichtungsversuche auf poröse Anatas-TiO<sub>2</sub> Waben umgestellt. Es werden Waben mit Spezifikationen nach Tabelle 3 verwendet.

Zur einfachen Quantifizierung der Porosität wird eine Wabe in destilliertes Wasser getaucht. Durch Differenzwägung kann eine maximale Wasseraufnahmefähigkeit von etwa 0,4 g Wasser/g Wabenkörper festgestellt werden.

Tabelle 3. Geometriedaten der Wabe

Höhe der Wabe	26,5 mm
Länge der Wabe	32 mm
Zahl der Kanäle	6x6
Wandstärke zwischen den Kanälen	0,6 mm
Beschichtete Oberfläche	0,018432 m <sup>2</sup>

Motiviert durch den Bericht von Nijhuis et al. (2001) sollen die mikrometerskaligen Aktivmaterialpartikel mit einem nanoskaligen Binder durch einem Brennvorgang angeheftet werden, wie in Kapitel 3.1.1 illustriert. Es werden drei nach dieser Idee durchgeführte Versuchsreihen vorgestellt.

Beim ersten Versuch wird ein kleiner Tropfen nanoskaliges Zirconiumoxid auf die Wabe aufgetragen, der verteilt und aufgebrannt wird. Wiederholt wird dies mit der Zugabe von Aktivmaterial. In weiterer Folge, werden Waben durch Eintauchen in eine Suspension beschichtet. Ein Tausch des nanoskaligen Bindermaterials hin zu nano-TiO<sub>2</sub> wurde ebenso durchgeführt.

Um das Aktivmaterial und besonders die nanoskaligen Partikel zu stabilisieren, wird der pH der Suspension erniedrigt. Damit soll gewährleistet sein, weit vom isoelektrischen Punkt entfernt zu sein (Ehlen 2013).

Für die Bestimmung diverser Korngrößenverteilungen wird das Gerät CILAS particle size analyzer 1064 verwendet, das diese mithilfe des Prinzips der Laserbeugung bestimmt. Es ist erwähnenswert, dass keine Korrekturen mithilfe der Mie Theorie durchgeführt werden und ausschließlich die Auswertung der Beugungsmuster nach Fraunhofer gewählt wird. Entsprechend ist die Verteilung bei Durchmessern <1 µm qualitativ zu interpretieren.

Die nachfolgende Abbildung 22 zeigt die Korngrößenverteilung des für die TiO<sub>2</sub> Wabenbeschichtungsversuche verwendeten Aktivmaterials. Es weist eine enge Verteilung zwischen 2 und 12 µm auf, wobei der d<sub>50</sub> zwischen 10 und 11 µm liegt.

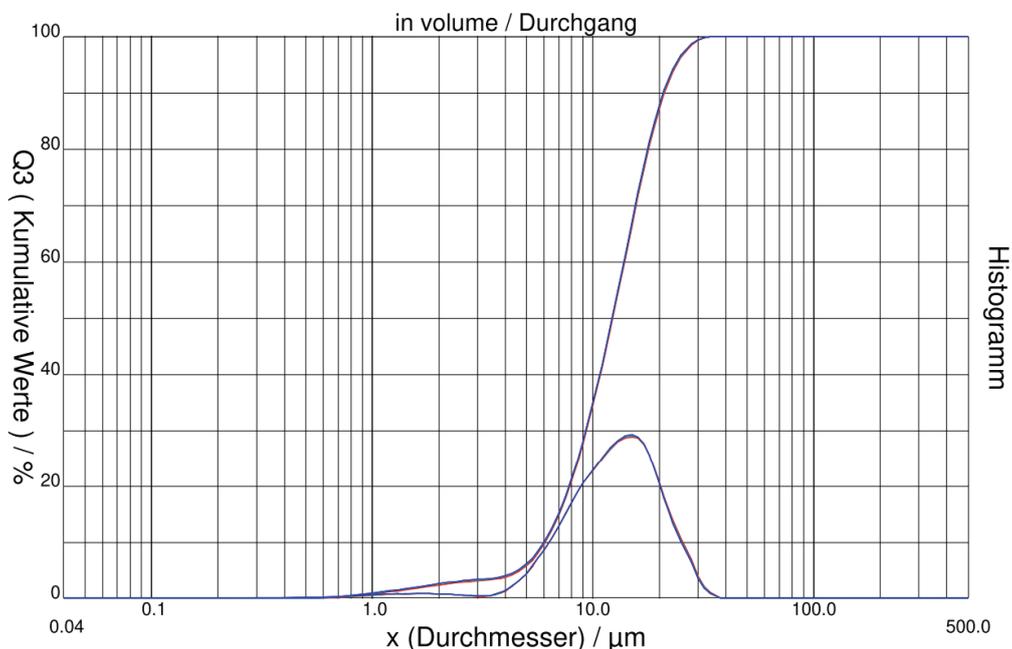


Abbildung 22. Korngrößenverteilung des Aktivmaterials, mit Durchgangsummenkurve und Häufigkeitsverteilungsdichte

Die Waben werden bei der Präparation und zur Charakterisierung mit Druckluft abgeblasen. Der Drucklufttest wird mit einer Druckluftpistole mit 3 bar Überdruck durchgeführt. Der Überschüssige Flüssigkeitsfilm nach den erwähnten Tauchbeschichtungen wird aus einem Abstand von etwa 20-25 cm abgelassen. Bei der späteren Charakterisierung der Schichtbeständigkeit wird ein geringerer Abstand der Druckluftpistole zur Wabe gewählt, etwa 10-15 cm.

#### 4.1.3.1 Tropfenauftragung mit nano-Zirconiumoxid als Binder

##### Herstellung

Für die Herstellung der Suspension werden zuerst die nano-Zirconiumoxidpartikel stabilisiert. Dies erfolgt durch Zugabe von Trioxadecansäure (TODS). Mithilfe des CILAS kann die Korngrößenverteilung der Suspension, in Abbildung 23 dargestellt, festgestellt werden.

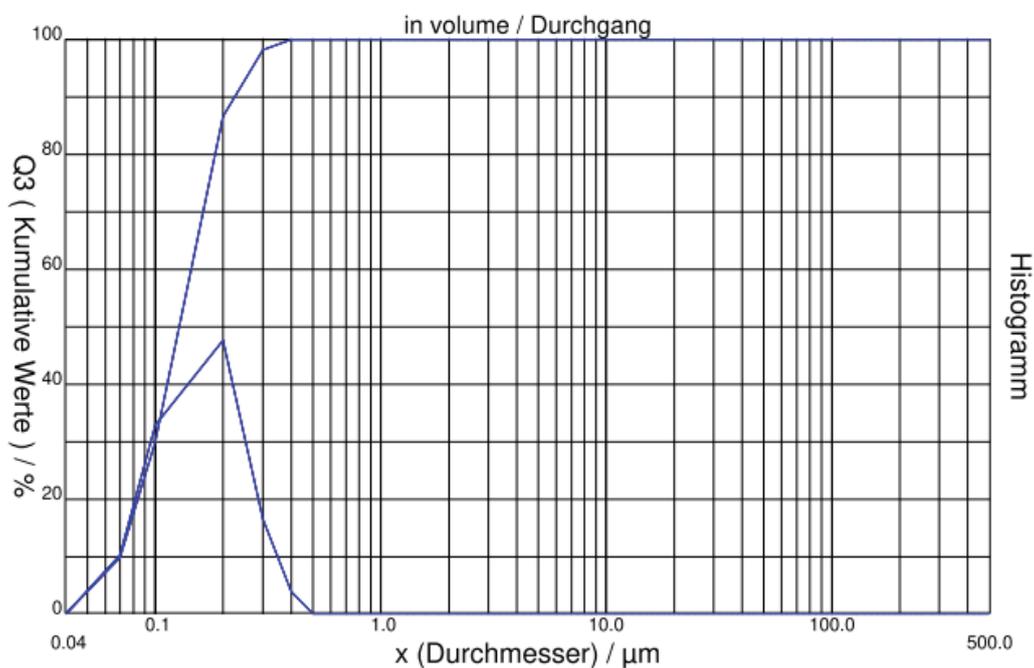


Abbildung 23. Korngrößenverteilung der nanoskaligen Zirconiumoxid Dispersion, mit Durchgangsummenkurve und Häufigkeitsverteilungsdichte

Auf jeden Wabekörper wird je ein Tropfen der hergestellten Nanodispersion, sowie der Suspension, bestehend aus Nanodispersion und zugegebenem Aktivmaterial, getrennt aufpipettiert und leicht mit der verwendeten Pipettenspitze verteilt. Die Nanodispersion wirkt dabei weniger benetzend wie die Suspension und es dauerte vergleichsweise länger bis die trockene  $\text{TiO}_2$  Wabe das Wasser aufsaugt. Anschließend werden die Tropfen gleichzeitig mit dem Föhn langsam getrocknet. Auf diese Weise präparierte Wabekörper werden im Muffelofen bei 600, 650 und 700 °C gebrannt.

## Charakterisierung

Die Haftung der Nanopartikel an der Oberfläche kann als ausreichend für weitere Versuche im Rohrreaktor festgestellt werden. Ein Abblasen mit Druckluft aus einer Druckluftpistole führt zu keinerlei optischer Veränderung. Verglichen mit den vorhergehenden Präparationen ohne Nanodispersion auf den Cordierit-Waben, ist hier eine deutliche Verbesserung erkennbar.

Zusätzlich zu den geschilderten Wahrnehmungen wird eine Ultraschallbehandlung durchgeführt. Dabei werden die Wabenkörper, getaucht in destilliertes Wasser, für 2 min behandelt. Die Beschichtungen vor und nach der Behandlung sind in Abbildung 24 gegenübergestellt.

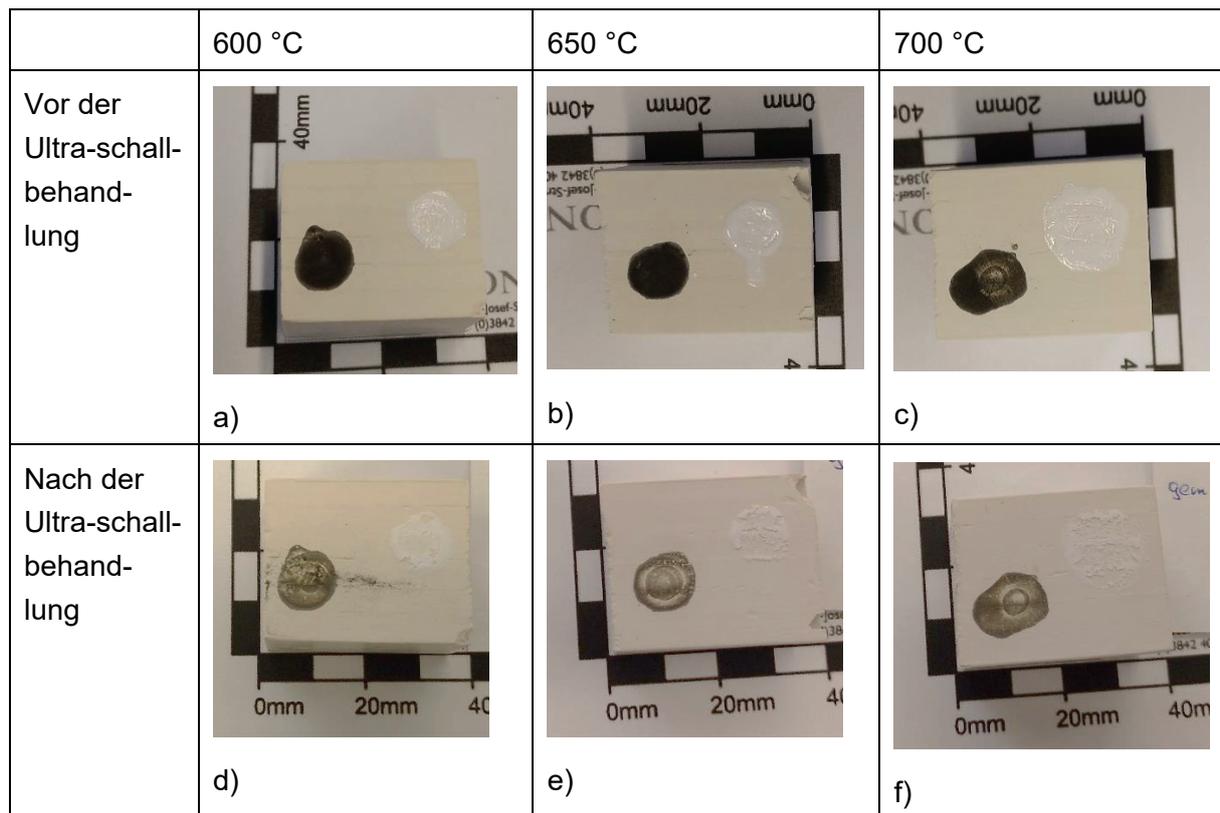


Abbildung 24. Ergebnis der Tropfenbeschichtung mehrerer Waben vor und nach der Ultraschallbehandlung bei unterschiedlichen Brenntemperaturen

Bei der Durchführung stellt sich heraus, dass die Ultraschallbehandlung nicht das geeignete Verfahren ist, um die Haftung zu überprüfen, da der Wabenkörper später einem Gasstrom ausgesetzt ist, unterscheidet sich die abrasive Beanspruchung deutlich gegenüber jener von den einwirkenden Ultraschallwellen in flüssiger Umgebung.

### 4.1.3.2 Tauchverfahren mit nano-Zirconiumoxid als Binder

Es werden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Die Binderdispersion, die das nanoskalige Zirconiumoxid enthält, wird analog zur zuvor beschriebenen Tropfenauftragung hergestellt.

Mit dieser Dispersion wird eine Suspension angefertigt, die ein Mengenverhältnis an nano/mikroskaligen Teilchen von etwa 0,05 g/g enthält und durch Rühren homogenisiert wird. Vor der Zugabe der  $n\text{ZrO}_2$ -Dispersion bzw. des mikroskaligen Aktivmaterials, wird Trioxadecansäure (TODS) beigemischt, um eine Agglomeration zu verhindern.

In dieser Suspension werden mehrere Waben mit jeweils unterschiedlichen Eintauchzeiten hergestellt. Die Waben werden nach dem Eintauchen von Überschussflüssigkeit freigeblasen und langsam getrocknet.

Es zeigt sich bereits hier, dass Waben die nur kurz für etwa 2 s eingetaucht werden eine homogenere Beschichtung aufweisen, als jene die für etwa 1 min in der Suspension verweilen. Es wird vermutet, dass sobald die Poren gesättigt sind, keine ausreichende Saugkraft vorhanden ist, um die  $\sim 10 \mu\text{m}$  großen Partikel weiter an der Oberfläche zu halten.

Abschließend werden die Waben bei  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  gebrannt.

In weiterer Folge werden die Wabenbeschichtungen bei erhöhter Konzentration an nanoskaligen Partikeln in der Suspension hergestellt. Ein Mengenverhältnis von etwa 0,15 g nano/mikroskaligen Teilchen liegt in der Suspension vor. Diese wird zudem mit dem Ultraschallhomogenisierer Hieschler UP200 St homogenisiert. Aus Vorversuchen konnte mithilfe der Korngrößenanalyse festgestellt werden, dass die Verteilung der Partikel in der  $n\text{ZrO}_2$  Dispersion durch das Ultraschallhomogenisieren nicht beeinflusst wird, die des mikroskaligen Materials hingegen schon, wie durch Vergleich der Abbildung 22 und 26 festzustellen ist. Es werden signifikante Mengen an Teilchen  $< 1 \mu\text{m}$  erzeugt. Die Waben werden wieder für eine kurze Zeit von etwa 2 Sekunden in die Suspension getaucht, mit Druckluft abgeblasen, getrocknet und bei  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  gebrannt.

Die gebrannten Waben werden durch erneutes Abblasen und durch Schabversuche charakterisiert. Sie zeigen im Vergleich ein besseres Beschichtungsergebnis, bei einem erhöhten nanoskaligen Anteil und Ultraschallhomogenisierung.

Die optischen Unterschiede können aus Abbildung 25 entnommen werden. Aus den aufgenommenen Bildern ist zu erkennen, dass die Erhöhung des nano-Zirconiumoxiddispersionsanteils in Kombination mit Ultraschallbehandlung zu einer deutlichen Verbesserung der Beschichtung führt. Es sind jedoch nach dieser Präparation Schlieren und Wellen auf der Oberfläche zu erkennen, die auf eine inhomogene Verteilung des Aktivmaterials hindeuten. Nicht zu übersehen ist weiterhin eine ungleichmäßige Bedeckung mit Aktivmaterial in den Kanälen der Wabe.

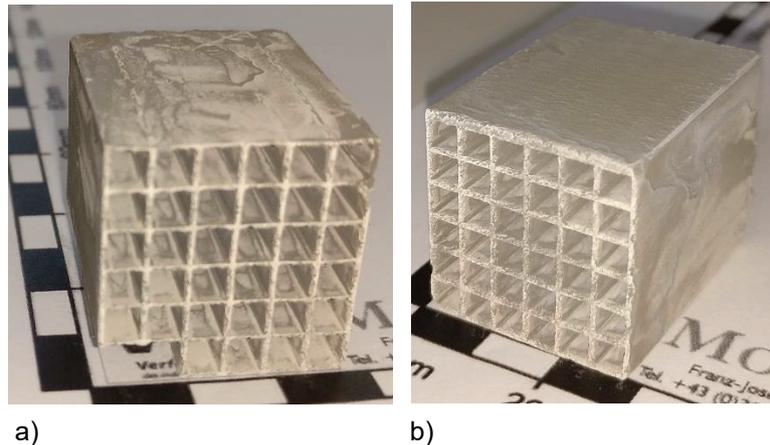


Abbildung 25. a) Beschichtete Wabe bei geringer Konzentration an nanoskaligen Binder, ohne Ultraschallhomogenisierung und b) mit erhöhter Konzentration an nanoskaligen Binder und Ultraschallhomogenisierung

#### 4.1.3.3 Tauchverfahren mit nano-Titanoxid als Binder

Um bessere Haftung zu erzielen, wird ein Wechsel des Bindermaterials vorgenommen. Es wird auf eine nano-Titanoxid ( $n\text{TiO}_2$ ) Dispersion der Fa. Cristal gewechselt. Dies wird in erster Linie mit einem verminderten Schmelzpunkt des  $\text{TiO}_2$  argumentiert. Analog zu Abbildung 7, in der die Diffusion in Abhängigkeit der Temperatur zu sehen ist, kann größere Oberflächendiffusion abgeleitet werden, die folglich zu besseren Haftungsergebnissen führen soll.

Da die Beschichtungsergebnisse der getauchten Waben bei erhöhten nano-Zirconiumoxiddispersionsanteils und Ultraschallhomogenisierung deutlich besser ausfallen, wird in der nun folgend beschriebenen Versuchsreihe die  $n\text{TiO}_2$  Konzentration gegenüber Nijhuis et al. (2001) erhöht.

Die  $\text{TiO}_2$  Dispersion ist nach Herstellerangaben mit Salpetersäure stabilisiert. Entsprechend ist bei der Herstellung der Suspension keine zusätzliche Trioxadecansäure (TODS) zugegeben worden.

Ähnlich der Suspensionsherstellung beim  $\text{ZrO}_2$  wird zunächst die Nanodispersion verdünnt und anschließend das Aktivmaterial in ein ständig gerührtes Becherglas zugegeben und mithilfe des Ultraschallhomogenisierer homogenisiert. Die Suspension wird bis zum Wabentauchen weiter gerührt.

Die Beschichtung verläuft analog den Versuchen bei denen  $\text{ZrO}_2$  als Binder eingesetzt wird, wobei auf eine kurze Eintauchzeit von 2-5 s zu achten ist.

Tabelle 4. Differenzwägung vor und nach der Beschichtung, Brennen und prüfenden Abblasen

Wabe	Masse vor d. Beschichtung [g]	Masse nach d. Beschichtung [g]	Differenz [g]	Eintauchzeit [s]
W22	9,511	10,386	0,875	5
W23	9,009	9,929	0,920	30
W24	9,592	10,439	0,847	5

Aus Tabelle 4 folgt, dass sich die Menge des abgeschiedenen Aktivmaterials bei Eintauchzeiten zwischen 5 und 30 s kaum unterscheidet. Aus Vorversuchen konnte jedoch beobachtet werden, dass die Bedeckung mit Aktivmaterial schlechter war, wenn die Wabe zu lange (>1 min) in die Suspension getaucht wurde.

Die Messung der Korngrößenverteilung einer solchen Suspension ist in Abbildung 26 zu finden. Die Analyse der Suspension, die 5 min ultraschallbehandelt wurde, zeigt eine Verschiebung des  $d_{50}$  von anfangs  $\sim 10,5 \mu\text{m}$  hin zu kleinere Partikel mit  $d_{50} \sim 7,5 \mu\text{m}$ . Es werden auch signifikant viele Partikel mit einem Durchmesser kleiner  $1 \mu\text{m}$  erzeugt.

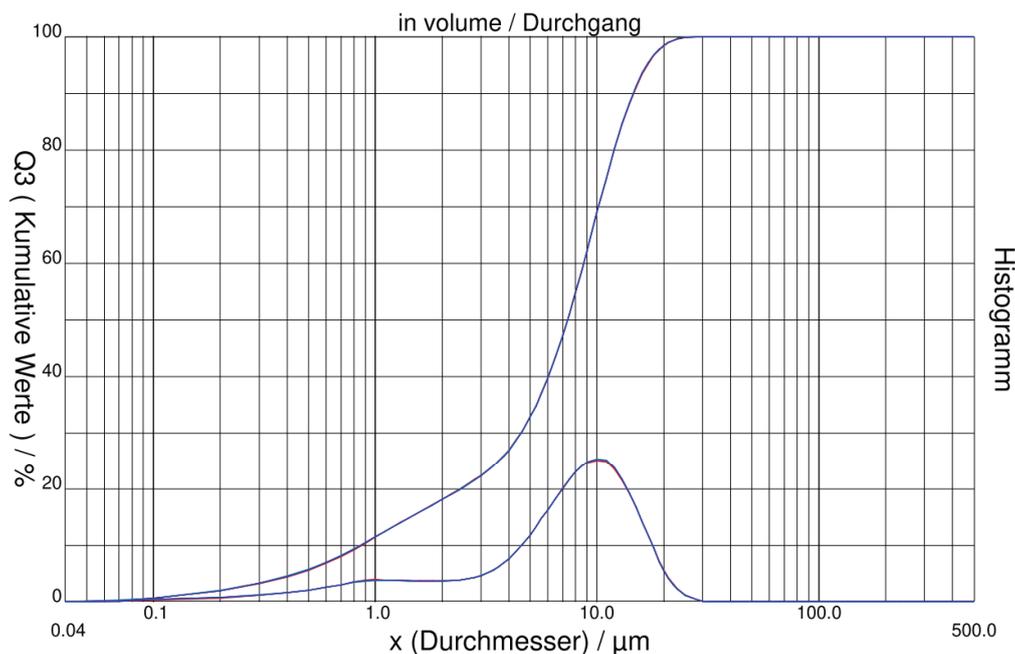


Abbildung 26. Korngrößenverteilung der Suspension mit  $\text{TiO}_2$  nach dem zuvor beschriebenen Herstellungsverfahren, mit Durchgangsummenkurve und Häufigkeitsverteilungsdichte

Aus den Ergebnissen des Abblastests und Schabtests kann geschlossen werden, dass die Haftqualität im Vergleich mit den präparierten Waben mit  $n\text{-ZrO}_2$  als Binder, eher bei jener liegt, die geringere Konzentrationen an nanoskaligen Partikeln enthält. Abbildung 27 zeigt das Beschichtungsergebnis optisch.

Auf den  $\text{TiO}_2$ -Waben scheidet sich auf diese Weise von 0,85 bis 0,92 g Aktivmaterial ab, das gute Haftung zeigt.

Da das nanoskalige Pulver überhaupt nicht in der resultierenden Korngrößenverteilung der Laserbeugungs-Partikelgrößenanalyse zu erkennen ist, ist davon auszugehen, dass die Korngrößen der Teilchen der  $\text{TiO}_2$  Dispersion unter  $50\ \mu\text{m}$  liegt. Dies hätte zur Folge, dass die  $\text{TiO}_2$  Partikel die Kanäle des porösen Aktivmaterials belegen oder gar in diese eindringen können, was zu Verstopfung bzw. Transportbehinderung führt. Eine Verminderung der katalytischen Aktivität könnte dadurch einhergehen.

Es kann daraus weiter interpretiert werden, dass die Haftung des Aktivmaterials an der Oberfläche der  $\text{TiO}_2$  Wabe ohne Binder bereits sehr gut ist.

Gegebenenfalls könnte auch eine Erhöhung der Brenntemperatur angedacht werden, jedoch ist zu beachten, dass Anatas, aus dem die Wabe besteht, eine Phasenumwandlung zu Rutil, siehe Kapitel 3.1, durchläuft. Zudem würde die Herstellungstemperatur, bei der sich die perowskitische Phase des  $\text{LaCoO}_3$  bildet, überschritten werden.

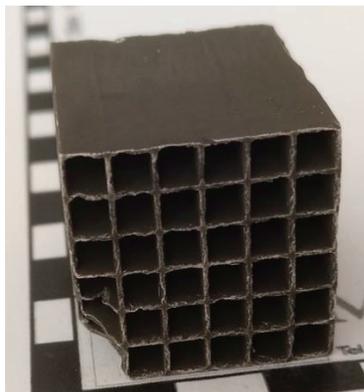


Abbildung 27. Beschichtete  $\text{TiO}_2$  Wabe mit  $n\text{TiO}_2$  als keramischen Binder

## 4.2 Katalysatortests im beheizten Rohrreaktor

Um die Performance des hergestellten Katalysators zu testen, ist ein Rohrreaktor eine übliche Untersuchungsmethodik. Es wird zudem die Strategie verfolgt, die Versuche zu möglichst realitätsnahen Bedingungen durchzuführen und so in Zukunft die Möglichkeit zu haben, notwendige Messungen für eine Maßstabsvergrößerung durchführen zu können. Die fortlaufende Entwicklung des Reaktors soll unter anderem zum Ziel haben, Parameter der Skalierbarkeit, wie in der Einleitung, (Kapitel 1.3) beschrieben, zu finden.

Entsprechend wird zuerst der Aufbau des Rohrreaktors und der verwendeten Analytik beschrieben. Es folgt eine Erläuterung der Ergebnisse der einzelnen Tests und die zugehörige Interpretation dieser.

## 4.2.1 Apparativer Aufbau der Versuchsanlage und rechnerische Auswertung

Die Versuchsanlage wurde nach dem dargestellten Schema realisiert.

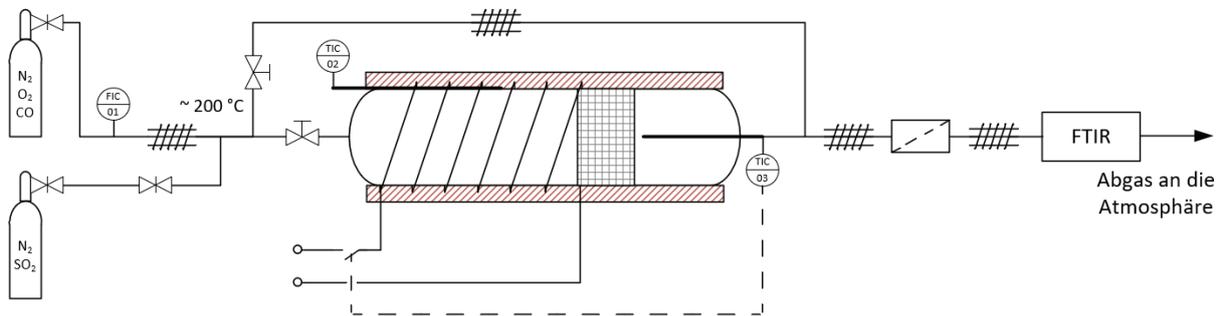


Abbildung 28. Schema des Rohreaktorversuchsaufbaus

Um Messfehler bezüglich der katalytischen Wirkung diverser Bauteile auszuschließen, sind konsequenterweise ausschließlich Edelstahl (Reaktorrohr aus V4A, 1.4404) oder Teflonteile als gasführende Teile zur Anwendung gekommen. An deren Oberflächen findet keine Oxidation des COs zu CO<sub>2</sub> statt, was in entsprechenden Leerlaufversuchen getestet wurde.

Der Reaktor weist einen Innendurchmesser von 53 mm auf, der mit einer 500 W Heizschnur umwickelt beheizt wird. Um Wärmeverluste zu vermeiden, ist der Reaktor in isolierende mikroporöse SiO<sub>2</sub>/SiC Schalen eingebettet. Die Temperatur, gemessen nach dem Katalysator (TIC-03), wird mithilfe eines PID-Reglers geregelt, dessen Regelausgang die Pulsweite der pulsweitenmodulierten Heizschnur ist. Zudem soll die Außentemperatur des Stahlmantels 280 °C nicht überschreiten.

Vor dem Katalysator, in Abbildung 28 kariert dargestellt, ist Glaswolle eingebracht, die zur Strömungs- und Temperaturvergleichmäßigung dient.

Die Leitungen sind weitestgehend beheizt ausgeführt und werden auf einer Temperatur von 200 °C gehalten. Unbeheizte Rohrleitungen sind möglichst kurz ausgeführt. Der Aufbau soll künftige Untersuchungen mit Feuchte- und SO<sub>2</sub>-haltigem Feedgas ermöglichen und Säurekondensation an den Oberflächen der beheizten Reaktorbauteile verhindern.

Das verwendete FTIR gibt die gemessenen CO-Konzentrationen in vol% aus. Mit der Kenntnis der Rohgaskonzentration kann damit eine Konvertierungsrate berechnet werden. Die konvertierte Menge an CO kann dem ebenfalls gemessenen, gebildeten CO<sub>2</sub> gegenübergestellt werden.

## 4.2.2 Glaswolleversuche

Für die Glaswolleversuche werden Glaswollebausche nach Kapitel 4.1.1 hergestellt. Ein solcher wird in den beschriebenen Versuchsreaktor eingebaut und die kataklystische Aktivität entsprechend getestet.

Bei diesen Versuchen wird Prüfgas mit der Zusammensetzung 1,5 vol% CO, 14,1 vol% O<sub>2</sub>, Rest N<sub>2</sub> eingesetzt.

Es werden mehrere Versuche mit verschiedenen Proben durchgeführt und unterschiedliche Aktivmaterialchargen getestet. Beispielhaft sind Ergebniskurven des Glaswollebausches mit dem Aktivmaterial der Charge VTiU-V1 zu sehen. Abbildung 30 zeigt das bei der Oxidation verbrauchte CO sowie das entstehende CO<sub>2</sub>. Die CO- bzw CO<sub>2</sub>-basierten Umsatzkurven folgen einander um einen Faktor verschoben. Diese Verschiebung wird auf das messtechnische Verhalten des FTIR zurückgeführt. Wichtiger ist, dass die zu beobachtende Hysterese reproduzierbar bei jedem Versuch aufgetreten ist. Vergleichend, mit den im folgenden Kapitel diskutierten TGA-Versuchen, kann angenommen werden, dass die inverse Hysterese aufgrund von Trägheitseffekten im Reaktor auftritt. Besonders in der Aufheizphase ist davon auszugehen, dass eine bedeutender Temperaturgradient an der Reaktorwand vorherrscht und lokal der Katalysator eine wesentlich höhere Temperatur als das stromabwärts positionierte Thermoelement TIC-03 aufweist.

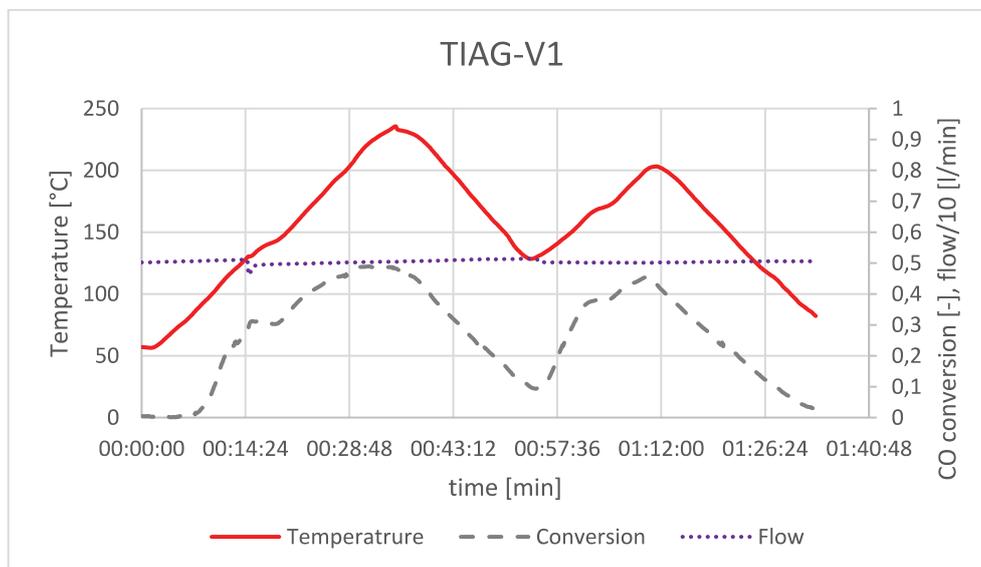


Abbildung 29. Temperatur (-), CO-Umsatz (--), und Gasvolumenstrom (..) im Verlauf der Versuchszeit für VTiU-V1 auf dem Glaswollebausch

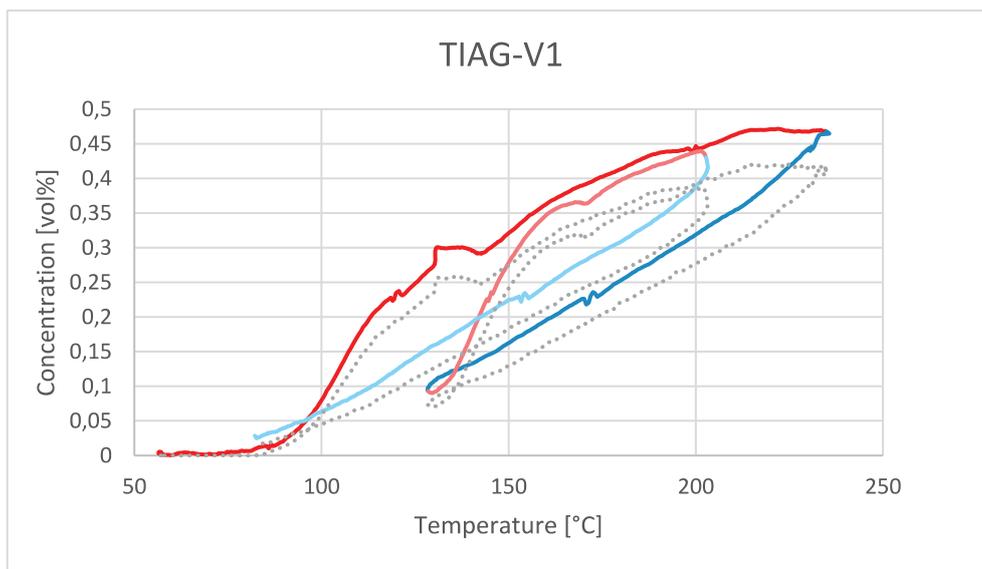


Abbildung 30. Konzentrationsabnahme des oxidierten CO und Konzentrationszunahme des gebildeten CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit der Temperatur bei 5 l/min Gesamtgasvolumenstrom für VTIU-V1 auf dem Glaswollebausch. Menge des oxidierten CO (-) mit Aufheizphasen (rot), Abkühlphasen (blau) und Menge des korrespondierend gebildeten CO<sub>2</sub> (..)

Es wurden mehrere Messungen unterschiedlicher Aktivmaterialchargen mit vergleichbaren Temperaturrampen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt. Die übliche Definition der Anspringtemperatur bei 50% Konvertierung ( $T_{50}$ ) konnte nicht angewendet werden, da diese nicht erreicht wurde. Alternativ wurde eine 5% Grenze festgelegt. Es sei jedoch erwähnt, dass diese durch die festgestellten Trägheitseffekte stark beeinflusst ist. Es sticht heraus, dass weder bezüglich der Temperatur noch der Masse an Aktivmaterial auf der Glaswolle eine Tendenz zur maximal erreichten Konvertierung erkannt werden kann. Auch hier können unterschiedliche Temperaturen am Katalysator einen erheblichen Einfluss haben.

Tabelle 5. Übersicht der Rohrreaktorversuche mit Glaswolle als Substrat

Probe	Masse des Aktivmaterials auf Glaswolle [mg]	Anspringtemperatur (5% Konvertierung erreicht) [°C]	Max. erreichte Konvertierung [%]	Temperatur bei max. Konvertierung [°C]
VTIU-V6	155	~85	44,6	194
EXTN-V1	285	~90	48,9	222
EXTN-V2	143	~85	46,4	211
EXTN-V5	271	~80	41,4	205
EXTN-V6	303	~90	41,1	210

Um das Hystereseverhalten weiter zu analysieren, wird ein weiterer Versuch betrachtet. Dieser beinhaltet mehrere Zyklen mit Auf- und Abfahrten, sowie eine längere Haltezeit. Abbildung 31 und Abbildung 32 zeigen die Ergebnisse. Es erhärtet sich hierbei die Vermutung der Trägheitseffekte. Besonders im konstanten Temperaturbereich (von 7 bis 8) sinkt die Konvertierung stetig. Dies steht im Einklang mit der Hypothese des Übertemperatureinflusses des Stahlrohres, das über die Zeit zwischen Punkt 7 und 8 ein zunehmend stationäres Temperaturprofil annimmt. Auch die Exothermie der Reaktion kann zu signifikanten ortsabhängigen Temperaturen am Katalysator führen.

Trotzdem, dass die Exothermie, wie in der Einleitung, Kapitel 1.1, der Arbeit angeführt zu nennenswerter Energiefreisetzung führt, kann diese mit dem aktuellen Messaufbau nur schwer beobachtet werden. Eine Temperaturmessung vor der Wabe wäre hier dienlich, um Wärmequellen differenzieren zu können. Jedenfalls kann davon ausgegangen werden, dass die Exothermie allgemein zu Verschiebung der Hysterese zu höheren Konvertierungsraten führt, nicht aber zu einer Veränderung der Ausprägung dieser. Sowohl beim Aufheizen, als auch beim Abkühlen des Gases wird die Oberflächentemperatur des Katalysatormaterials größer sein als die gemessene Gasttemperatur, wie in der Einleitung argumentiert.

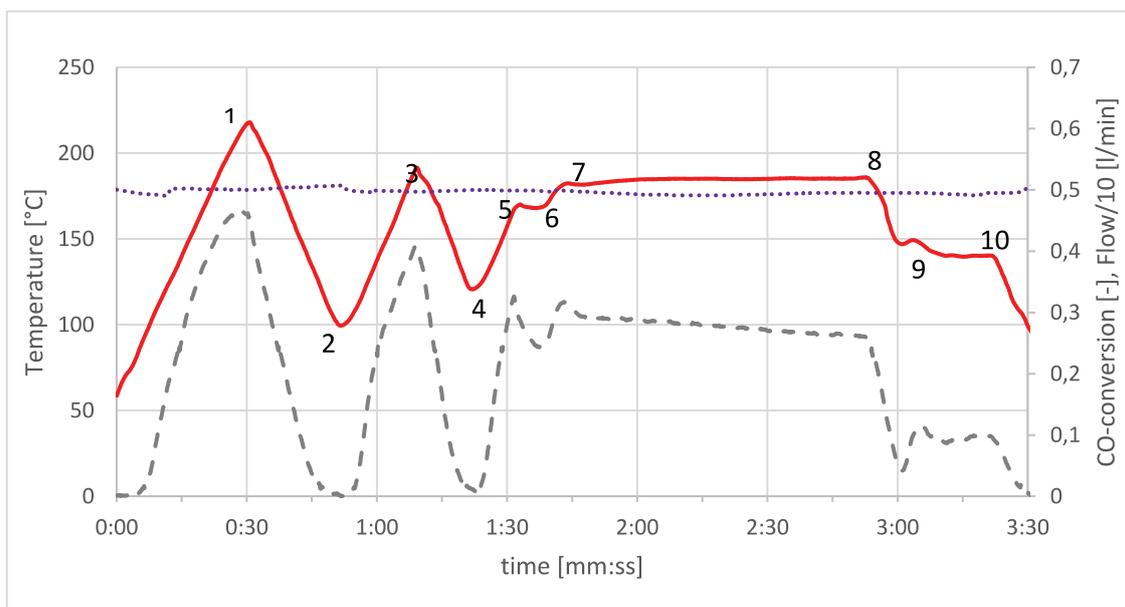


Abbildung 31. Temperatur (-), CO-Umsatz (--) und Gasvolumenstrom (..) im Verlauf der Versuchszeit mit Aktivmaterial VITU-V2 auf einem Glaswollebausch

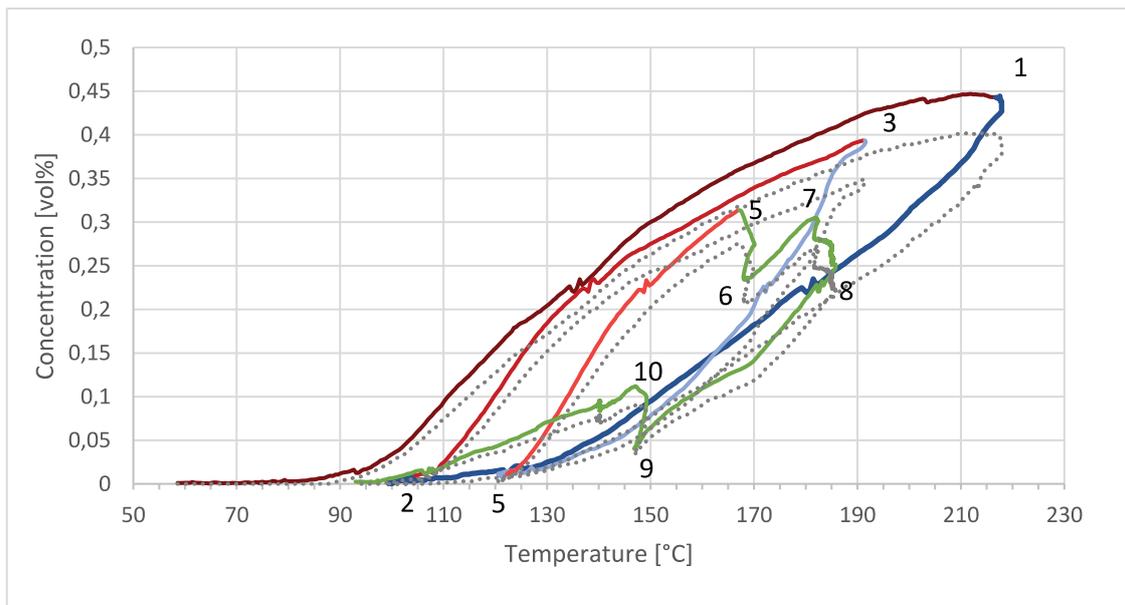


Abbildung 32. Konzentrationsabnahme des oxidierten CO und Konzentrationszunahme des gebildeten CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit der Temperatur bei 5 l/min Gesamtgasvolumenstrom für VTiU-V2 auf dem Glaswollebausch. Menge des oxidierten CO (-) mit Aufheizphasen (rot), Abkühlphasen (blau), halten der Temperatur (grün) und Menge des korrespondierend gebildeten CO<sub>2</sub> (..)

### 4.2.3 TiO<sub>2</sub> -Wabenversuche

Es werden zwei Versuche mit der gleichen beschichteten Wabe, präpariert mit nTiO<sub>2</sub> als Binder, durchgeführt. Im ersten Versuch wird ein Aktivitätstest, wie schon bei den mit den Glaswollebauschversuchen beschrieben durchgeführt. Dabei wird CO und sauerstoffhaltiges Gas in Stickstoff über den Katalysator geleitet. Im zweiten Versuch wird auch SO<sub>2</sub> in den Gasstrom beigemischt.

Für den Einbau der quadratischen Wabe wurde diese mit mineralischem Gewebe umwickelt in das Rohr eingeschoben. Das mineralische Gewebe schützt damit die Wabe vor direkter Erwärmung durch den Reaktormantel. Die Wabe wird damit vorwiegend über das durchströmende Gas selbst beheizt. Folglich, wie zu sehen in den folgenden Ergebnisdiagrammen, ist eine im Vergleich zu den Glaswollebauschversuchen weniger ausgeprägte, aber immer noch inverse Hysterese zu beobachten.

#### 4.2.3.1 Versuch mit CO und O<sub>2</sub>-Überschuss in Stickstoffatmosphäre

Für die Wabenversuche wird ein Katalysator, hergestellt nach Kapitel 4.1.3.3, herangezogen. Bei diesen Versuchen wird Prüfgas mit der Zusammensetzung 1,5 vol% CO, 14,1 vol% O<sub>2</sub>, Rest N<sub>2</sub> eingesetzt. Es wird kein SO<sub>2</sub>-haltiges Gas beigemischt. Der Gesamtvolumenstrom wird mit 2,3 l/min festgelegt.

Es sei erwähnt, dass das Glasmattenmaterial mit dem die Wabe in das Rohr eingedichtet wird, vor der Verwendung 100 °C über der maximalen Betriebstemperatur, also bei 300 °C für 1 h ausgeheizt wurde. Dies wurde durchgeführt, da aus Vorversuchen festgestellt wurde, dass der Faden mit dem die Matte verwoben wurde, schwefelhaltig ist.

Der Temperaturverlauf des Gases, wie auch die Außentemperatur des Stahlrohres und die Konvertierung des CO zu CO<sub>2</sub> im Verlauf der Versuchszeit sind aus Abbildung 33 zu entnehmen. Es ist zu erkennen, dass die Stahlrohrtemperatur einen signifikanten Einfluss auf die Konvertierung hat. Aufgrund der Wärmekapazität des Stahlrohres ist eine bedeutende Totzeit zu beobachten.

Wie bei den Glaswolleversuchen kann daher daraus geschlossen werden, dass Strahlungsbeeinflussung einen positiven Effekt auf die Konvertierung hat. Die Exothermie der Verbrennung von CO führt wie auch bei den Glaswolleversuchen bereits beschriebenen Effekt, dass die Konvertierungsraten bei einer gewissen Temperatur überschätzt werden. Die Konvertierung in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 34 zu finden.

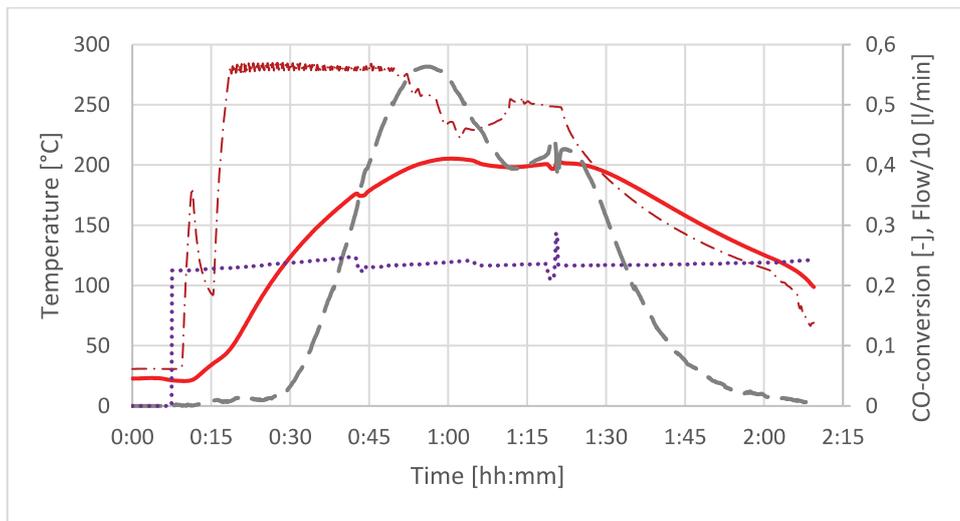


Abbildung 33. Temperatur (-), Rohrreaktoraußentemperatur (-.-), CO-Umsatz (-- ) und Gasvolumenstrom (..) im Verlauf der Versuchszeit für eine beschichtete TiO<sub>2</sub>-Wabe

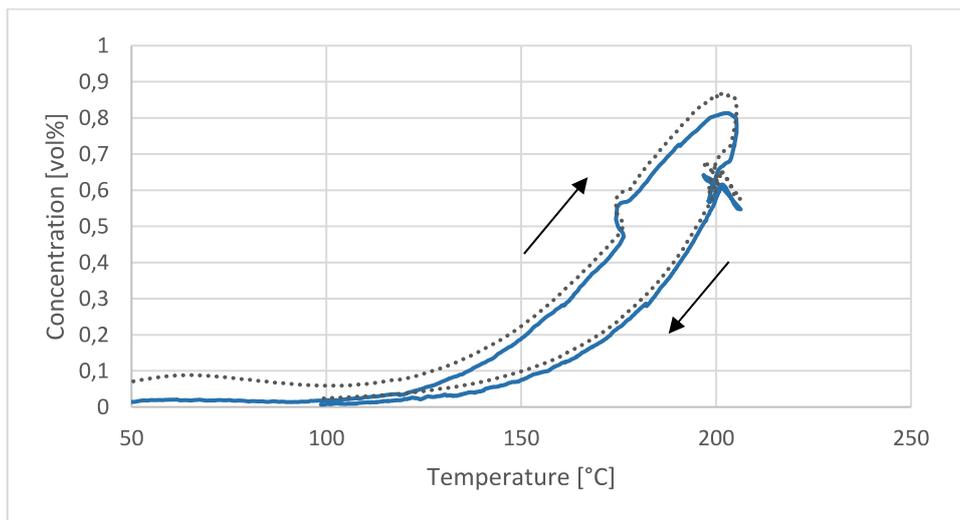


Abbildung 34. Konzentrationsabnahme des oxidierten CO und Konzentrationszunahme des gebildeten CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit der Temperatur bei 5 l/min Gesamtgasvolumenstrom für eine beschichtete TiO<sub>2</sub>-Wabe. Menge des oxidierten CO (-) und Menge des korrespondierend gebildeten CO<sub>2</sub> (..)

Die im Rahmen der Einleitung erwähnten Kennwerte zur Katalysatorauslegung, können ebenso bestimmt werden.

Mit den geometrischen Daten der Wabe aus Tabelle 3 und den Gleichungen (1) bis (4) können die Kennwerte  $k_{AV}$ ,  $AV$  sowie  $\tilde{k}$  bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6. Versuchskennwerte der analysierten Katalysatorwabe

Gasgeschwindigkeit im Kanal $v_{Gas}$	6,65 cm/s
Flächengeschwindigkeit $AV$	7,4 $\left[ \frac{m^3}{m_{Wabe}^2 h} \right]$
Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{AV} = \frac{\tilde{k}}{3600} v_{Gas} \left[ \frac{m}{h} \right]$	3,8 $\left[ \frac{m^3}{m_{Wabe}^2 h} \right] = \frac{57,4}{3600} 0,0665 \left[ \frac{m}{h} \right]$

#### 4.2.3.2 Versuch mit CO, O<sub>2</sub>-Überschuss und SO<sub>2</sub> in Spuren in Stickstoffatmosphäre

Der Wabenkatalysator des zuvor beschriebenen Versuchs wird weiterverwendet und SO<sub>2</sub> ausgesetzt. Als Feedgas wird CO haltiges Prüfgas mit 1,5 vol% CO, 14,1 vol% O<sub>2</sub>, Rest N<sub>2</sub>, sowie Prüfgas mit 1000 ppm SO<sub>2</sub>, Rest N<sub>2</sub> eingesetzt. Es wird der Bypass genutzt, um die Feedzusammensetzung mit dem FTIR zu bestimmen. Vor dem Zuschalten des SO<sub>2</sub> ist ein Volumenstrom von 3,3 l/min zu messen. Da nur der Volumenstrom des CO-haltigen Gases gemessen wird, wird der Gesamtvolumenstrom über eine Bilanz aus den gemessenen Konzentrationen berechnet. Im Versuchsabschnitt 2, ab dem das SO<sub>2</sub> zugeschaltet wird, ersichtlich in Abbildung 35, wird mit 35 ppm SO<sub>2</sub> ein Volumenstrom von 3,4 l/min berechnet. Für Versuchsabschnitt 2 werden 3,8 l/min berechnet.

Es ist zu erkennen, dass die Konvertierung unter SO<sub>2</sub> Einfluss mit der Zeit abnimmt. Zu Beginn, nach dem Umschalten auf SO<sub>2</sub>, ist kaum SO<sub>2</sub> am FTIR messbar. Mit der Zeit erhöht sich dessen Konzentration wieder im Abgas. Dies deutet darauf hin, dass SO<sub>2</sub> auf dem Katalysator adsorbiert und diesen dabei deaktiviert.

Es sei angemerkt, dass der Gesamtvolumenstrom, bedingt durch das FTIR, >2 l/min sein muss, wodurch nur eine kleine Menge an CO am Katalysator oxidiert wird. Der Effekt des SO<sub>2</sub> ist jedoch besonders deutlich an der entstandenen Menge CO<sub>2</sub> erkenntlich.

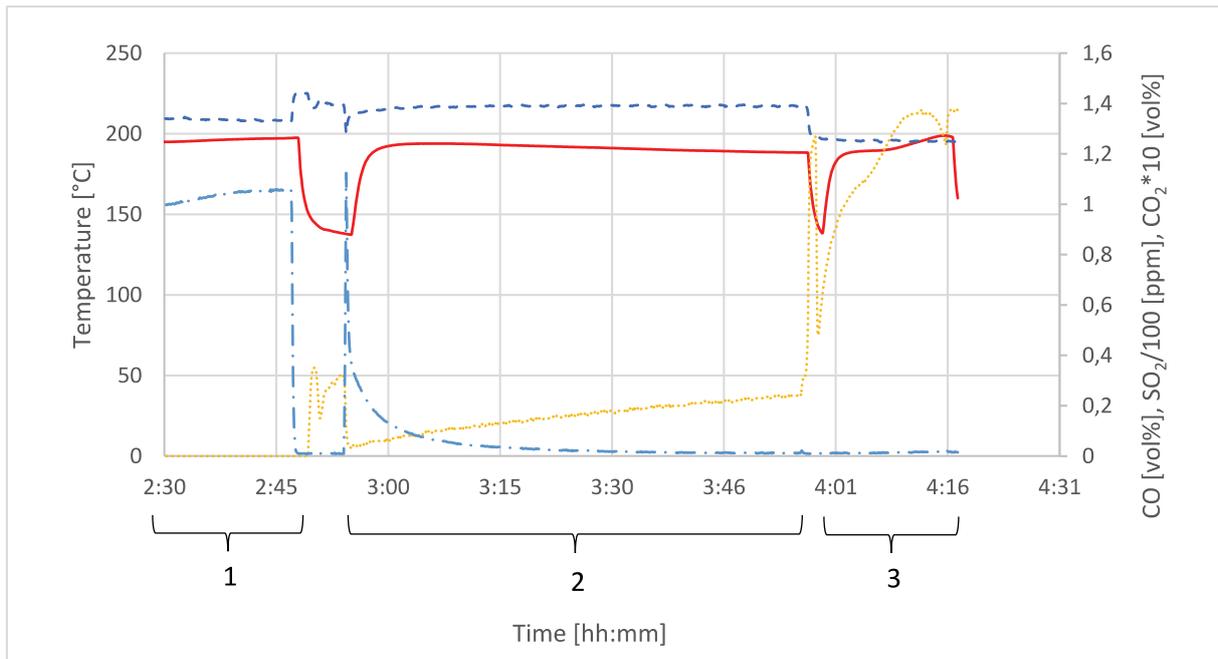


Abbildung 35. Temperatur (-), CO-Konzentration (--), SO<sub>2</sub>-Konzentration (..) und CO<sub>2</sub>-Konzentration im Verlauf der Versuchszeit für eine beschichtete TiO<sub>2</sub>-Wabe. Berechnete Volumenströme für Abschnitt 1: 3,3 l/min, Abschnitt 2: 3,4 l/min, Abschnitt 3: 3,8 l/min

Wird ein Regenerierungsversuch ohne SO<sub>2</sub>-Zudosierung gestartet, kann die Reaktivität des Katalysators nicht wiederhergestellt werden. Der Katalysator bleibt deaktiviert.

### 4.3 TGA-Versuche

Die thermogravimetrische Analyse, TGA, soll bessere Kenntnis über das Reaktionsverhalten des Katalysatormaterials bringen. Insbesondere die Ursache der inversen Hysterese soll aufgeklärt werden. Das verwendete Gerät lässt eine Dosierung von bis zu drei Gasen zu. Mit dieser Funktion sind Untersuchungen des Aktivmaterials bei Präsenz von Schwefeldioxid möglich.

Um sicher zu gehen, dass keine Konvertierung an Oberflächen außerhalb des Katalysators stattfindet, wurden vor der Durchführung der Versuche alle Platinteile aus dem Waagenraum entfernt und ein Nullversuch durchgeführt. Das Aktivmaterial wird in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tiegel in die TGA-Apparatur in seiner ursprünglichen pulverigen Form eingebracht. Dieser Tiegel, ohne Probe, wurde auch beim Nullversuch berücksichtigt. Es stellte sich dabei heraus, dass nicht alle katalytisch aktiven Geräteteile vollständig entfernt werden konnten und eine vernachlässigbar kleine Menge an CO zu CO<sub>2</sub> oxidiert.

Alle Versuche wurden mit derselben Einwaage, 10,8 mg Aktivmaterial VTiU-V6 durchgeführt. Zwischen den einzelnen Versuchen verweilte die Probe in einer Stickstoffatmosphäre, mit der die gesamte Messapparatur kontinuierlich gespült wird, um Kontamination von außen zu verhindern. Die Versuche werden entsprechend in chronologisch durchgeführter Reihenfolge angeführt.

Als Feedgas wird eine Prüfgasflasche der Firma Linde verwendet. Die CO haltige Flasche enthält 1,5 vol% CO, 14,1 vol% O<sub>2</sub>, Rest N<sub>2</sub>. Die verwendete SO<sub>2</sub>-haltige Prüfgasflasche setzt sich aus 500 ppm SO<sub>2</sub>, Rest N<sub>2</sub> zusammen. Weiters wird reiner Stickstoff zum konstanten Spülen verwendet.

Wie schon bei den Rohrreaktorversuchen soll der Katalysator bei 200 °C getestet werden. Um die Temperatur zu erreichen werden Temperaturrampen von 5 K/min gewählt.

Das Gas wird nach Durchströmung der TGA-Anordnung mit einem FTIR analysiert, wobei zur Auswertung der jeweiligen Spezies charakteristische Wellenzahlen gewählt wurden, die einander nicht überlagern. Aufgrund der geringen Anzahl an Spezies im Abgas ist dies möglich. Für CO wird 2182,47 1/cm, für CO<sub>2</sub> 2362,79 1/cm und für SO<sub>2</sub> 1371,019 1/cm als charakteristische Wellenzahl gewählt.

Es kann der Umsatz, direkt aus dem Messsignal nach Gleichung (A4), berechnet werden. Mit dem Umsatz und dem Arrheniusansatz, kann die Aktivierungsenergie nach Gleichung (A6) bestimmt werden. Beide Gleichungen werden im Anhang D genauer begründet.

### 4.3.1 Versuch mit zyklischer Temperaturführung

Um weitere Informationen bezüglich der Hysterese zu gewinnen, wird eine zyklische Temperaturführung gewählt. Es wird hier eine Gaszusammensetzung von 1,071 vol% CO und 10,071 vol% O<sub>2</sub> mit Stickstoff als Rest als Feedgas eingestellt. Abbildung 36 zeigt den Verlauf der Temperatur im Messapparat, bzw. die FTIR-Intensitätssignale des CO und CO<sub>2</sub> im Abgas.

Prinzipiell sind die erzielten Maxima der einzelnen Temperazyklen gleich hoch. Die kleinen Unterschiede können durch diverse Hysterese verursachende Effekte erklärt werden. Hier ist vor allem die anfängliche Adsorption von Stickstoff zu nennen, was besonders beim ersten Aufheizen von Relevanz ist. Im späteren Versuchsverlauf können auch Reaktionsprodukte zu veränderten Reaktionsbedingungen führen.

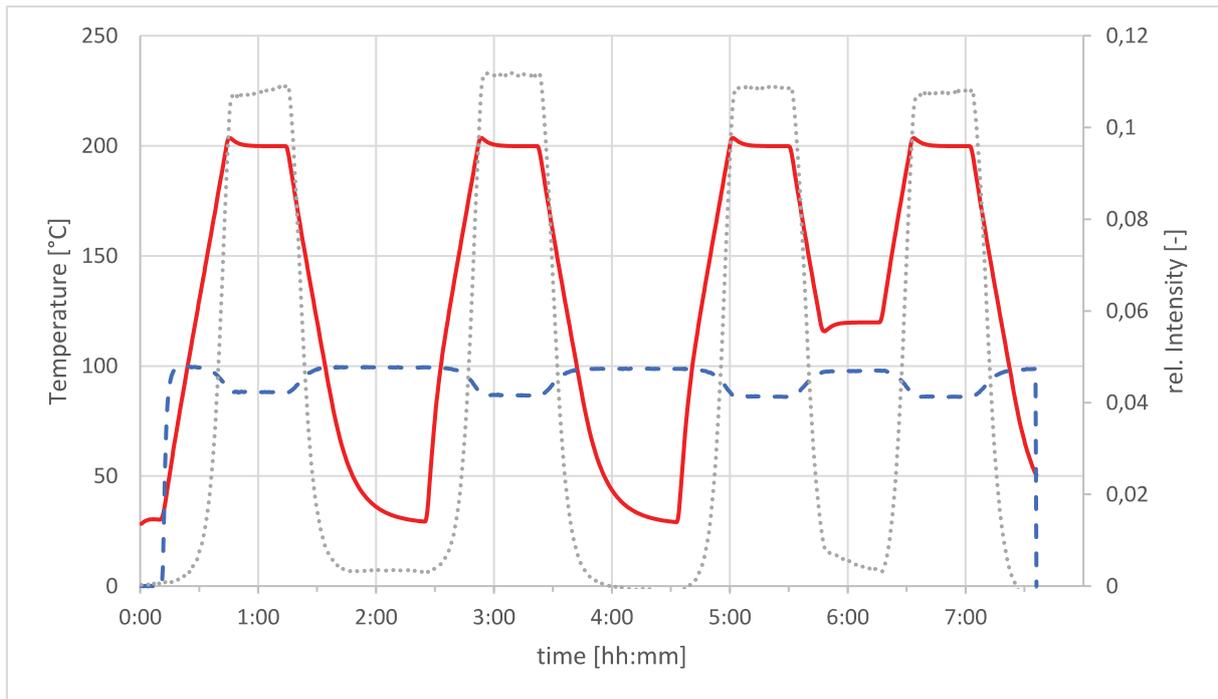


Abbildung 36. Temperatur (-) und relative Intensität der Absorption der Infrarotstrahlung für CO (-) und CO<sub>2</sub> (..) im Verlauf der Versuchszeit

Aus dem Arrheniusplot des zweiten Zyklus kann die Aktivierungsenergie bestimmt werden. Sie beträgt bei ansteigender Temperatur 51,15 kJ/mol, bei fallender 38,2 kJ/mol. Damit ist die Aktivierungsenergie des LaCoO<sub>3</sub> geringer als jene auf einem Platinkatalysator mit 143 kJ/mol (Taira et al. 2016). (Tascón et al. 1981) untersuchten auch einen LaCoO<sub>3</sub> Katalysator und stellten eine Aktivierungsenergie von 61 kJ/mol fest.

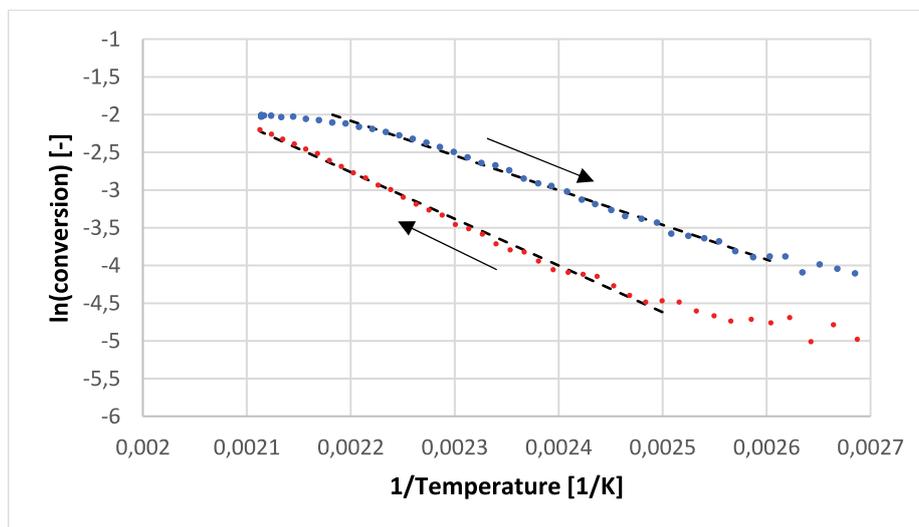


Abbildung 37. Arrheniusplot eines Heizzyklus zwischen 110 und 200 °C. Die Pfeile deuten den zeitlichen Temperaturverlauf an.

### 4.3.2 Langzeitmessung der CO Konvertierung bei Sauerstoffüberschuss

Bei diesem Versuch wurde erneut CO haltiges Gas diesmal 30 ml/min und 40 ml/min reines N<sub>2</sub> beaufschlagt. Die Probe wird über einen Zeitraum von 6 h begast. Es ergibt sich damit eine Gaszusammensetzung von 0,64 vol% CO und 6 vol% O<sub>2</sub> mit Stickstoff als Rest als Feedgas. Es zeigt sich, dass das Aktivmaterial unter diesen Bedingungen und in diesem Zeitraum keine Schädigung erleidet. Bei genauer Betrachtung ist ein leichter Anstieg der Konvertierung in den ersten 3 h zu beobachten. Wie bei dem zyklischen Versuch können Desorptionsvorgänge, bzw. freiwerdende aktive Zentren über die Zeit, hierfür als Ursache gesehen werden. Das Bilden von Reaktionsprodukten kann wiederum eine hemmende Wirkung haben.

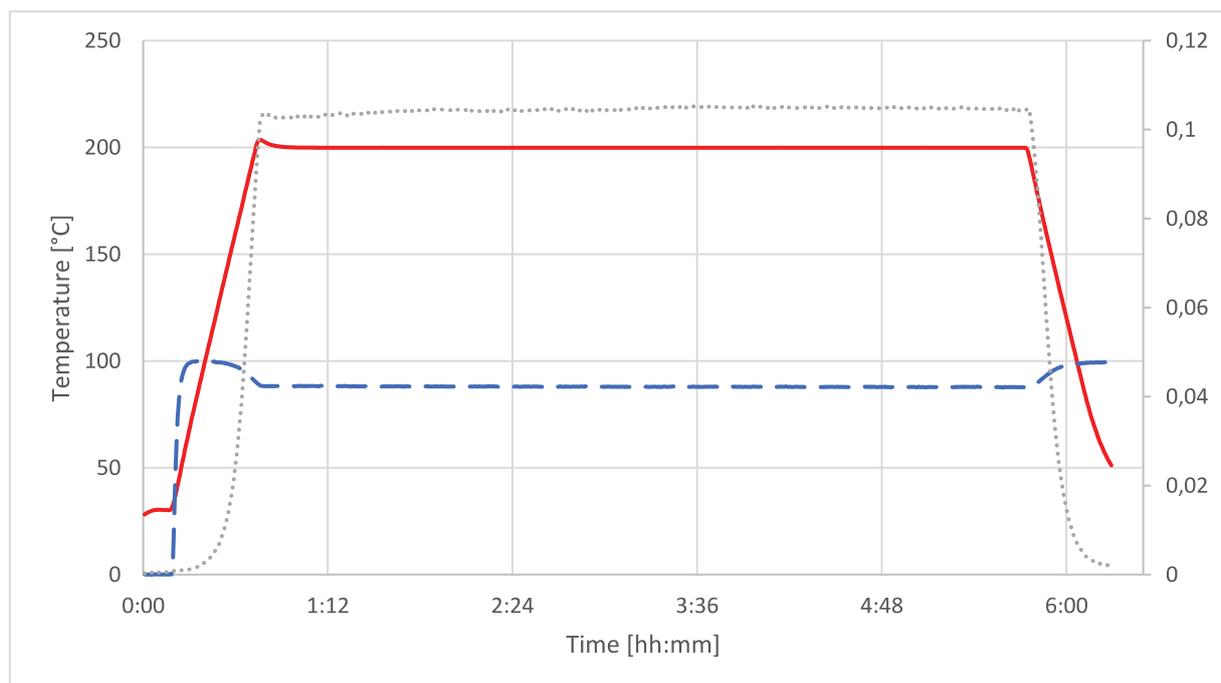


Abbildung 38. Temperatur (-) und relative Intensität der Absorption der Infrarotstrahlung für CO (--) und CO<sub>2</sub> (..) im Verlauf der Versuchszeit

### 4.3.3 SO<sub>2</sub> Beaufschlagung

Der wichtige Punkt der SO<sub>2</sub> Toleranz soll mit einer SO<sub>2</sub> Beaufschlagung untersucht werden.

Beim folgend beschriebenen Versuch werden im ersten Teil des Versuchs, wie schon bei der Langzeitmessung, ein Gesamtvolumenstrom von 70 ml/min, wovon 30 ml/min CO haltiges Gas und 40 ml/min N<sub>2</sub> ist, eingestellt. Es ist damit über den gesamten Versuch 0,64 vol% CO und 6 vol% O<sub>2</sub>, Rest N<sub>2</sub> im Feedgas enthalten, was der Zusammensetzung des zuvor präsentierten Langzeitversuchs entspricht. Unter SO<sub>2</sub> Beaufschlagung werden 142 ppm SO<sub>2</sub> durch die entsprechende Menge Stickstoff ersetzt. Dabei bleibt der Gesamtvolumenstrom und damit die Verweilzeit unverändert. In Abbildung 39 ist zu sehen, dass zum Zeitpunkt 1 h 45 min auf SO<sub>2</sub> haltiges Gas gewechselt wird. Der Ergebnisplot aus Abbildung 39 zeigt die relative Infrarotabsorption der Spezies CO, CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> im Verlauf der Zeit.

Um die Ergebnisse einordnen zu können, wird der Versuch ohne Katalysatorprobe wiederholt.

Vor dem Zuschalten verläuft das Experiment analog zu jenem der Langzeitmessung, siehe Kapitel 4.3.2. Mit  $\text{SO}_2$  Zugabe vermindert sich die CO Konzentration schlagartig. Dies ist auch beim Versuch ohne Probe (Anhang D) zu beobachten. Die Ursache dieses Sprungs konnte nicht klar identifiziert werden. In erster Linie ist zu prüfen, ob ein systematischer Messfehler am FTIR auftritt. Eine Querempfindlichkeit des CO und  $\text{CO}_2$  zu  $\text{SO}_2$  bei der Messung ist zu prüfen. Wird dies entkräftet, ist die Ursache in veränderten Strömungsverhältnissen beim Gasumschalten zu suchen.

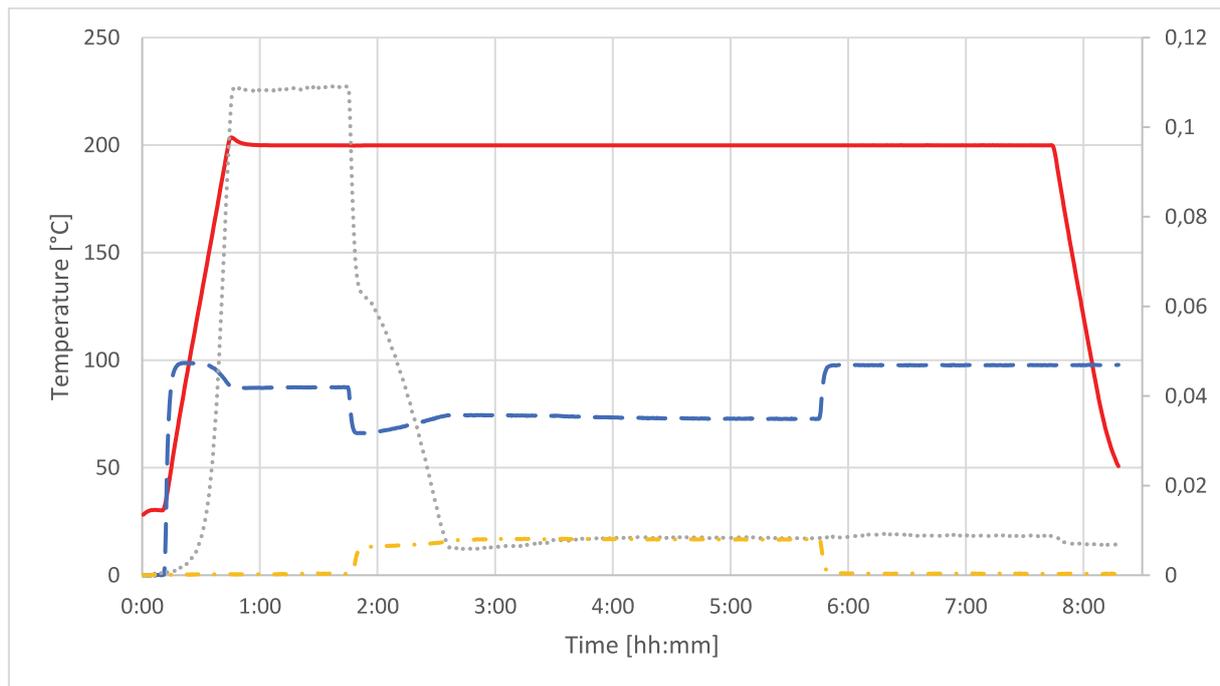


Abbildung 39. Temperatur und relative Intensität der Absorption für CO (--),  $\text{CO}_2$  (..) und  $\text{SO}_2$  (-.-)

Der Vergleich der relativen Intensität des Versuchs mit und ohne Katalysatorprobe, zu sehen in Abbildung 40, zeigt nach Zuschalten des  $\text{SO}_2$  eine Intensitätsdifferenz, die einer Konzentrationsdifferenz entspricht. Diese Differenz entspricht der Menge an  $\text{SO}_2$ , die vom Katalysator aufgenommen wurde. Aus der gravimetrischen Analyse, Abbildung 41, ist entsprechend eine Massenzunahme festzustellen, die 1,15 w% beträgt, was bei der gegebenen Einwaage von 10,8 mg, 0,1242 mg entspricht.

Es zeigt sich also, dass  $\text{SO}_2$  mit der Oberfläche des Aktivmaterials interagiert. Aus der Analyse der Absorptionsspektren kann gefolgert werden, dass kein  $\text{SO}_2$  zu anderen Gasspezies umgesetzt wird, wie von (Hibbert und Tseung 1979) bei höherer Temperatur beschrieben. Im Theorieteil wird auf die mögliche Bildung des COS eingegangen, die demzufolge nicht beobachtet wird.

Demnach muss davon ausgegangen werden, dass das  $\text{SO}_2$  adsorbiert und nicht mehr desorbiert. Ob ein Angriff der perowskitischen Struktur stattfindet, ist derzeit noch nicht klar. Jedenfalls zeigt der Katalysator auch nach Abschaltung des  $\text{SO}_2$  keine Reaktivität mehr und es ist

unter der gegebenen Atmosphäre (0,64 vol% CO und 6 vol% O<sub>2</sub>, Rest N<sub>2</sub>) keine Regenerierung möglich.

Den Ergebnissen entsprechend, ist die Vorstellung der Interaktion des SO<sub>2</sub> mit La, wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, die aufrechtbleibende Arbeitshypothese.

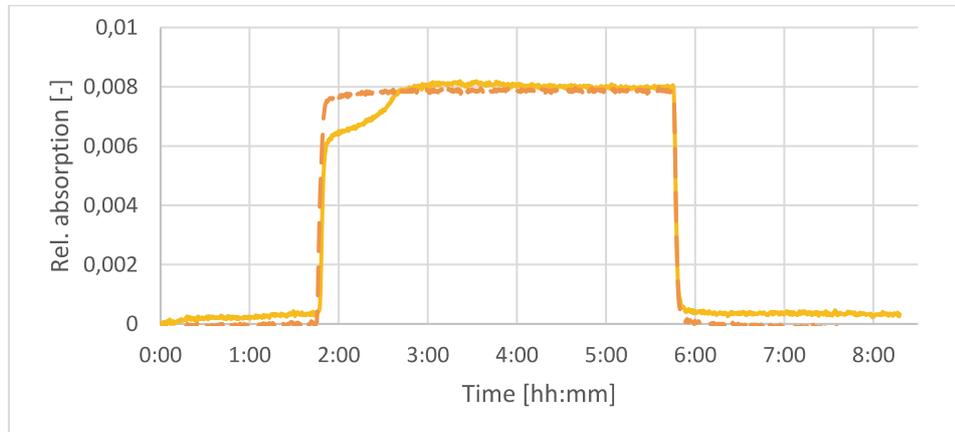


Abbildung 40. Relative Intensität der Absorption der Infrarotstrahlung für SO<sub>2</sub> im Verlauf der Versuchszeit. , (-) mit Katalysator, (--) ohne Katalysator

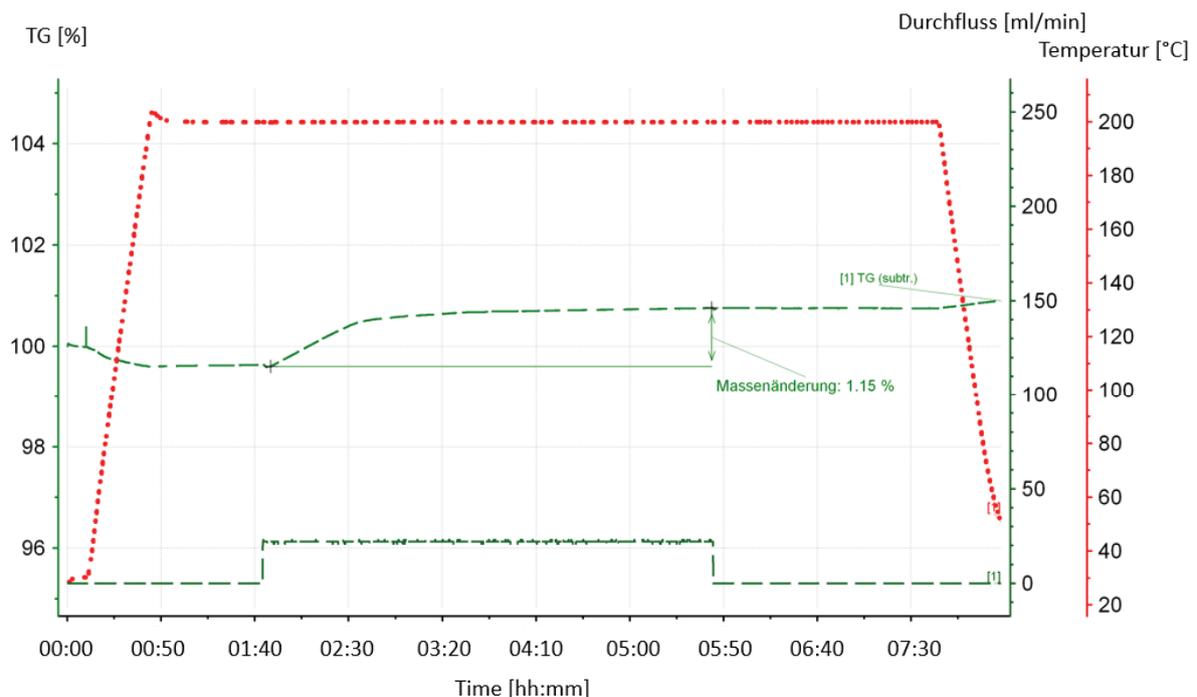


Abbildung 41. Massenänderung des Katalysators unter SO<sub>2</sub> Einfluss

#### 4.3.4 Ausheizen des vergifteten Katalysators

Das abschließende Ausheizen des Katalysators in der TGA mit einer Temperaturrampe von 5 K/min bis 700 °C, führt zu keinerlei Freisetzung unbekannter Spezies, wie aus den FTIR-Absorptionsspektren zu erkennen ist. Damit kann davon ausgegangen werden, dass keine Desorption stattfindet und das SO<sub>2</sub>, wie von (Zhu *et al.* 2001) beobachtet, genauer beschrieben in Kapitel 3.2.1, bei erhöhter Temperatur die Kristallstruktur zerstörend in diese eingebaut wird.

## 5 Zusammenfassung der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurde ein  $\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$ -basiertes Aktivmaterial für eine Oxidationskatalytische Umsetzung von CO in Industrieabgasen untersucht.

Die erste Fragestellung betraf Immobilisierungsmöglichkeiten. Theoretische Überlegungen weisen darauf hin, dass das Unterbringen des Aktivmaterials in eine poröse Struktur die zu bevorzugende Variante ist, da so mechanische Beschädigungen ausgeschlossen werden können. Dieses Konzept ist prinzipiell aktivphasenunabhängig.

In dieser Arbeit wurde die Immobilisierung des Aktivmaterials an der Oberfläche einer Wabe erprobt. Es zeigt sich dabei, dass mit einem keramischen, nanoskaligen Binder auf der porösen  $\text{TiO}_2$  Wabe gute Haftung erzielt werden kann. Nicht zuletzt durch den Saugeffekt der porösen  $\text{TiO}_2$  Trägerwabe ist eine gute Abscheidung des Aktivmaterials zu erreichen, die zufriedenstellende Beschichtungsergebnisse zeigt. Als nanoskaliger Binder ist  $\text{TiO}_2$  aufgrund des geringen Schmelzpunkts und des damit größeren Diffusionsdrucks gegenüber  $\text{ZrO}_2$  zu bevorzugen. Zudem spielt die Korngröße des Binders eine wichtige Rolle, die es zu optimieren gilt.

Die genauere Analyse der Vorgänge bei der Säurekondensation zeigt auf, dass in einer Kapillare, bei Unterschreitung eines kritischen Durchmessers, von etwa  $2,3 \mu\text{m}$ , das gebildete Kondensat nicht bestehen bleibt. Es ist naheliegend bei der künftigen Entwicklung ein definiertes hierarchisch morphologisches Porensystem anzudenken, um diesen Effekt zu nutzen. Eine wesentliche Verbesserung der bislang qualitativen Vorhersage des kritischen Durchmessers, wäre gegeben, wenn genauere Daten zur Oberflächenspannung der flüssigen Schwefelsäure und des Benetzungswinkels zugänglich wären.

Die beschichteten  $\text{TiO}_2$  Waben bieten eine erhebliche Verbesserung bezüglich der Handhabung gegenüber den Glaswollebauschen. Es ist nach wie vor die inverse Hysterese zu beobachten.

Um die beobachtete inverse Hysterese zu untersuchen, wurden TGA Experimente kombiniert mit einem FTIR an dem vorliegenden porösen Aktivmaterial durchgeführt. Das Material zeigt bei diesen Untersuchungen ein Hystereseverhalten das als „gewöhnlich“ bezeichnet werden kann. Dies bedeutet, dass die Konvertierung bei ansteigender Temperatur niedriger ist, als bei fallender.

Weiteren TGA-Versuchen folgend kann unter oxidierenden Bedingungen, also signifikantem Sauerstoffüberschuss, das CO über lange Zeit, ohne merkliche Leistungseinbußen oder Deaktivierung des Katalysators oxidiert werden. Bei der Zugabe von  $\text{SO}_2$  ist für den trockenen Fall eine Deaktivierung festzustellen.

## 6 Ausblick

Auf den praktischen Einsatz fokussiert sollte besonders eine Immobilisierung des Aktivmaterials innerhalb der porösen Wabe angestrebt werden. Damit wird die potentielle Abrasion durch im Gas enthaltene Partikel verhindert.

Wird die Bildung oder das Vorhandensein von  $\text{SO}_3$  erkannt, so ist auch die Diskussion des hierarchischen Aufbaus der Porenstruktur weiterzuführen. In diesem Zusammenhang ist die Vorhersagbarkeit des kritischen Durchmessers, ab dem das Kondensat zu sieden beginnt zu verbessern. Dazu sind Messungen der Oberflächenspannung flüssiger Schwefelsäure bei höherer Temperatur unerlässlich. Zugleich wäre eine Studie des Benetzungswinkels von Schwefelsäure auf dem gewählten porenbildenden Material wünschenswert. Neben den theoretischen Überlegungen wäre auch ein experimenteller Nachweis dieses Effekts von Bedeutung.

Es sei auch erwähnt, dass eine Diskussion der heterogenen Keimbildung einen interessanten Aspekt in die Thematik bzgl. des Selbstschutzes der Pore einbringen könnte. Auf diese Weise könnte die Dampfbildung begünstigt werden, um so metastabile Zustände zu vermeiden.

Im Rahmen der Rohreaktorversuche wären zusätzliche Temperaturmessungen von Vorteil. Insbesondere eine Temperaturmessung vor der Wabe würde es ermöglichen die Exothermie der Oxidationsreaktion näher zu beobachten.

Die Strahlungseinflüsse durch das Stahlrohr des Rohrreaktors führen zu messtechnisch schwierigen Bedingungen. Es ist jedoch für die Vorbereitung der Maßstabsvergrößerung ein repräsentatives Material, das nicht verändert werden sollte. Jedoch sollten eine gleichmäßigere Erwärmung des Rohres stattfinden, um Übertemperaturen zu vermeiden.

Im Hinblick auf die gewonnenen Erkenntnisse, dass  $\text{SO}_2$  unter den angeführten Versuchsbedingungen zu einer Deaktivierung des katalytischen Materials führt, sind weitere Untersuchungen über die Art der Schädigung nötig. Entsprechend ist der Feststoff zu untersuchen und zu klären, ob die perowskitische Kristallstruktur erhalten bleibt.

Aus der Defektchemie ist bekannt, dass der Sauerstoffpartialdruck einen Einfluss auf die Konzentration der Anionenleerstellen haben kann. Es gilt zu klären, ob und wie sich eine Minde- rung/Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks auf die katalytischen Eigenschaften bei  $\text{SO}_2$  Präsenz auswirkt.

Außerdem ist der Einfluss von Feuchte im Abgas noch unbekannt. Die TGA mit dem FTIR erscheint als praktikables Werkzeug, um hier weiteres Wissen zu generieren. Sofern möglich, ist der Katalysator auch an einem realen Abgas aus einer Anlage zu testen, um die Aktivität in Anwesenheit aller vorkommenden Komponenten zu prüfen.

Im Falle des Ausscheidens des  $\text{LaCoO}_3$  als katalytische Phase ist jedenfalls mit der TGA in Kombination mit dem FTIR eine Apparatur gefunden, die ein angemessenes Screening verschiedenster Stoffe unter unterschiedlichen Gaseinflüssen erlaubt. Die TGA erlaubt auch die in der Katalysatorforschung übliche temperaturprogrammierte Desorption, mit dem zusätzlichen Vorteil der gravimetrischen Analyse durchzuführen.

## Literaturverzeichnis

Anton Paar GmbH (2019) *The influence of particles on suspension rheology*. Abrufbar unter: <https://wiki.anton-paar.com/en/the-influence-of-particles-on-suspension-rheology/> (Aufgerufen: 16. Februar 2019).

Bartholomew, C. H. und Farrauto, R. J. (2006) *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. New Jersey: John Wiley & Sons.

Bazes, J. G. I. I. *et al.* (1975) „Catalytic Reduction of Sulfur Dioxide with Carbon Monoxide on Cobalt Oxides“ , *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 14(4), S. 264–268.

Bucher, E. *et al.* (2015) „Degradation and regeneration of the SOFC cathode material La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub> in SO<sub>2</sub>-containing atmospheres“ , *Solid State Ionics*, 272, S. 112–120.

Caporali, R. *et al.* (2014) „Critical role of water in the direct oxidation of CO and hydrocarbons in diesel exhaust after treatment catalysis“ , *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, S. 764–769.

Casapu, M. *et al.* (2017) „Origin of the Normal and Inverse Hysteresis Behavior during CO Oxidation over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ , *ACS Catalysis*, 7(1), S. 343–355.

Colonna, S. *et al.* (2002) „Zirconia supported La, Co oxides and LaCoO<sub>3</sub> perovskite: structural characterization and catalytic CO oxidation“ , *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 180(1), S. 161–168.

Cordonna, B. G. W. *et al.* (1989) „Gas Turbine Emission Control“ , *Platinum Metals Review*, 33(2), S. 46–54.

Danzer, R. (2018) *Vorlesungsskriptum Struktur- und Funktionskeramik I*. Institut für Struktur- und Funktionskeramik I, MU-Leoben.

Dittmeyer, R. und Emig, G. (2006) „Simultaneous Heat and Mass Transfer and Chemical Reaction“ , in *Hand book of heterogeneous catalysis*, S. 1727–1784.

Egger, A. *et al.* (2011) „Oxygen Exchange Kinetics of the IT-SOFC Cathode Material Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> and Comparison with La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub>“ , *Journal of The Electrochemical Society*, 158(5), S. B573.

Ehlen, F. D. (2013) *Grundlegende Untersuchungen zur Herstellung von keramischen Ein- und Mehrschichtsystemen auf Basis nanoskaliger ZrO<sub>2</sub>-Pulver*. Dissertation: Universität des Saarlandes.

Goldschmidt, V. M. (1926) „Die Gesetze der Krystallochemie“ , *Naturwissenschaften*, 14(21), S. 477–485.

González Tejuca, L. *et al.* (1988) „Surface behaviour of reduced LaCoO<sub>3</sub> as studied by TPD of CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> probes and by XPS“ , *Applied Surface Science*, 31(3), S. 301–316.

Hanaor, D. A. H. und Sorrell, C. C. (2011) „Review of the anatase to rutile phase transformation“ , *Journal of Materials Science*, 46(4), S. 855–874.

Hauptmann, W. *et al.* (2009) „Inverse hysteresis during the NO oxidation on Pt under lean conditions“ , *Applied Catalysis B: Environmental*, 93(1–2), S. 22–29.

Heck, R. M. (1999) „Catalytic abatement of nitrogen oxides—stationary applications“ , *Catalysis Today*, 53(4), S. 519–523.

Heck, R. M. *et al.* (2009) *Catalytic Air Pollution Control*. Third Edit.

Hermann, K. (2016) *Crystallography and Surface Structure: An Introduction for Surface Scientists and Nanoscientists*. second Edi. Berlin: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

- Hibbert, D. B. und Tseung, A. C. C. (1979) „The reduction of sulphur dioxide by carbon monoxide on a  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  catalyst“ , *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 29(12), S. 713–722.
- Irfan, M. F. *et al.* (2007) „Effect of CO on NO oxidation over platinum based catalysts for hybrid fast SCR process“ , *Chemosphere*, 66(1), S. 54–59.
- Kolodziejczyk, M. *et al.* (1997) „CO oxidation on a copper-modified Pt (111) surface“ , *Surface Science*, 375, S. 235–249.
- Lee, S. H. *et al.* (2006) „Complete oxidation of methane and CO at low temperature over  $\text{LaCoO}_3$  prepared by spray-freezing/freeze-drying method“ , *Catalysis Today*, 117(1–3), S. 376–381.
- Liu, L. und Corma, A. (2018) „Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles“ , *Chemical Reviews*. American Chemical Society, 118(10), S. 4981–5079.
- Masuda, T. (2003) „Diffusion mechanisms of zeolite catalysts“ , *Catalysis Surveys from Asia*, 7(2–3), S. 133–144.
- Misono, M. (2013) *Heterogeneous Catalysis of Mixed Oxides Perovskite and Heteropoly Catalysts*. Amsterdam/Oxford: Elsevier B.V.
- Mizuno, N., Fujii, H., *et al.* (1992) „Formation of lanthanum cobalt oxide ( $\text{LaCoO}_3$ ) highly dispersed on zirconium dioxide“ , *Journal of the American Chemical Society*. American Chemical Society, 114(18), S. 7151–7158.
- Mizuno, N., Tanaka, M., *et al.* (1992) „Reaction between carbon monoxide and nitrogen monoxide over perovskite-type mixed oxides“ , *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. The Royal Society of Chemistry, 88(1), S. 91–95.
- Mulla, S. S. *et al.* (2006) „Reaction of NO and O<sub>2</sub> to NO<sub>2</sub> on Pt: Kinetics and catalyst deactivation“ , *Journal of Catalysis*, 241(2), S. 389–399.
- Nijhuis, T. A. *et al.* (2001) „Preparation of monolithic catalysts“ , *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 43(4), S. 345–380.
- Nitsche, M. (2015) *Abluft-Fibel*. Hamburg: Springer Vieweg.
- Ohbayashi, K. und Koumoto, K. (2015) „Electronic conduction in La-based perovskite-type oxides AU - Kozuka, Hisashi“ , *Science and Technology of Advanced Materials*, 16(2), S. 26001.
- Olsson, L. und Karlsson, H. (2009) „The beneficial effect of SO<sub>2</sub> on platinum migration and NO oxidation over Pt containing monolith catalysts“ , *Catalysis Today*, 147(SUPPL.), S. 12–15.
- Perry, R. H. *et al.* (1997) *Perry's Chemical Engineers' Handbook*.
- Pierce, R. R. (1977) „Estimating Acid Dewpoints in Stack Gases“ , *Chemical Engineering*, 84(8), S. 125–128.
- Plawsky, J. L. (2014) *Transport Phenomena Fundamentals*. 3rd editio. CRC Press Published.
- Reschetilowski, W. (2015) *Einführung in die Heterogene Katalyse*. Springer Spektrum.
- Ross, J. R. H. (2011) *Heterogeneous Catalysis*. 1st Aufl. Elsevier.
- Rosynek, M. P. (1977) „Catalytic Properties of Rare Earth Oxides AU - Rosynek, Michael P.“ , *Catalysis Reviews*. Taylor & Francis, 16(1), S. 111–154.
- Royer, S. und Duprez, D. (2011) „Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides“ , *ChemCatChem*, 3(1), S. 24–65.

- Shapiro, A. A. und Stenby, E. H. (1997) „Kelvin equation for a non-ideal multicomponent mixture“ , *Fluid Phase Equilibria*, 134(1), S. 87–101.
- Sinquin, G. *et al.* (2000) „Catalytic destruction of chlorinated C1volatile organic compounds (CVOCs) reactivity, oxidation and hydrolysis mechanisms“ , *Applied Catalysis B: Environmental*, 27(2), S. 105–115.
- Al Soubaihi, R. *et al.* (2018) „Critical Review of Low-Temperature CO Oxidation and Hysteresis Phenomenon on Heterogeneous Catalysts“ , *Catalysts*, 8(12), S. 660.
- Taira, K. *et al.* (2016) „SOx Tolerant Pt/TiO<sub>2</sub> Catalysts for CO Oxidation and the Effect of TiO<sub>2</sub> Supports on Catalytic Activity“ , *Environmental Science and Technology*, 50(17), S. 9773–9780.
- Tascón, J. M. D. *et al.* (1981) „Kinetics and Mechanism of CO Oxidation on LaCoO<sub>3</sub>“ , *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 124, S. 249–257.
- Teichert, G. und Schebeck, M. (2018) *Washcoating von Perowskit-Aktivmaterial auf Glaswolle und Codierit Wabenkörper*. Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, MU-Leoben.
- Teiji, N. *et al.* (1982) „Catalytic Properties of Perovskite-type Mixed Oxides, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>“ , *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 55(2), S. 394–399.
- Wagner, W. und Kretzschmar, H.-J. (2008) *International Steam Tables*. 2. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Yamazoe, N. *et al.* (1981) „TPD and XPS study on thermal-behavior of absorbed oxygen in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>“ , *Chemistry Letters*, 10(12), S. 1767–1770.
- Young, T. F. und Grinstead, S. R. (1949) „The Surface Tensions of Aqueous Sulfuric Acid Solutions“ , *Annals of the New York Academy of Sciences*, 51(4), S. 765–780.
- Zhu, Y. *et al.* (2001) „The reaction and poisoning mechanism of SO<sub>2</sub> and perovskite LaCoO<sub>3</sub> film model catalysts“ , *Applied Catalysis A: General*, 209(1), S. 71–77.

## 7 Anhang

### A Berechnete Antoine Koeffizienten verdünnter Schwefelsäure

Tabelle A1. Antoine Koeffizienten für  $p=10^{(A-B/C+T)}$  mit p in [bar] und T in [°C] des Schwefelsäure-Wasser-Systems

	H2SO4 Anteil in der Flüssigphase [w%]									
pH2O [bar]	10	20	30	40	50	60	70	75	80	85
A	4,29	4,34	4,43	4,61	4,86	5,21	5,27	4,93	4,89	4,48
B	1133,60	1182,79	1267,72	1416,66	1634,23	1962,21	2071,99	1850,60	1846,22	1731,55
C	160,82	167,14	177,75	193,89	213,12	237,26	227,63	191,51	174,59	154,76
	<b>90</b>	<b>92</b>	<b>94</b>	<b>96</b>	<b>97</b>	<b>98</b>	<b>98,5</b>	<b>99</b>	<b>99,5</b>	<b>100</b>
A	4,91	5,18	5,04	5,02	4,97	4,81	4,69	4,16	3,52	2,85
B	2271,56	2525,57	2500,87	2608,85	2668,79	2704,99	2735,67	2521,88	2405,51	2306,10
C	196,59	209,94	200,43	200,29	201,09	199,43	199,40	180,63	170,62	161,23
pSO3 [bar]	10	20	30	40	50	60	70	75	80	85
A	15,09	16,49	25,85	17,37	14,49	13,79	11,84	12,47	11,55	11,03
B	18673,46	18704,34	35487,19	18654,57	14747,52	14073,50	11648,94	12543,88	11485,08	10193,44
C	475,02	466,39	775,34	481,22	422,30	439,12	413,98	460,16	458,00	426,78
	<b>90</b>	<b>92</b>	<b>94</b>	<b>96</b>	<b>97</b>	<b>98</b>	<b>98,5</b>	<b>99</b>	<b>99,5</b>	<b>100</b>
A	8,44	7,62	11,63	11,19	9,04	9,98	9,33	10,49	9,15	11,91
B	6672,02	5743,87	11628,33	10769,30	7260,66	8380,59	7206,98	8469,39	5808,74	8970,70
C	315,14	283,12	554,06	536,02	388,88	448,60	396,16	455,97	321,12	477,20
pH2SO4 [bar]	10	20	30	40	50	60	70	75	80	85
A	6,35	9,58	11,10	11,41	8,98	8,17	7,49	9,69	7,60	6,87
B	7097,15	9512,28	10663,19	10582,36	7505,71	6574,06	5994,52	9287,77	6395,36	5302,29
C	260,97	342,44	383,44	392,12	307,57	299,10	315,59	496,42	387,39	339,30
	<b>90</b>	<b>92</b>	<b>94</b>	<b>96</b>	<b>97</b>	<b>98</b>	<b>98,5</b>	<b>99</b>	<b>99,5</b>	<b>100</b>
A	5,33	5,22	5,05	4,88	4,93	4,94	4,93	4,76	4,77	4,71
B	3482,11	3382,24	3202,80	3025,87	3062,86	3052,84	3037,41	2854,88	2875,87	2813,97
C	235,91	234,28	225,22	215,19	220,07	220,25	219,71	203,95	207,48	202,84
Ptot [bar]	10	20	30	40	50	60	70	75	80	85
A	4,29	4,34	4,43	4,61	4,86	5,21	5,27	4,94	4,91	4,55
B	1133,60	1182,85	1267,69	1416,67	1634,73	1963,61	2077,90	1861,06	1863,96	1785,73
C	160,82	167,15	177,75	193,89	213,19	237,42	228,29	192,70	176,50	160,63
	<b>90</b>	<b>92</b>	<b>94</b>	<b>96</b>	<b>97</b>	<b>98</b>	<b>98,5</b>	<b>99</b>	<b>99,5</b>	<b>100</b>
A	5,08	5,38	5,35	5,56	5,77	5,90	7,02	8,93	10,80	12,02
B	2389,75	2677,85	2724,37	3010,32	3269,55	3348,59	4576,58	6702,25	8380,07	9218,22
C	206,22	221,75	217,58	230,35	244,14	233,79	314,79	418,17	468,44	493,22

## B Extrapolation der Oberflächenspannung

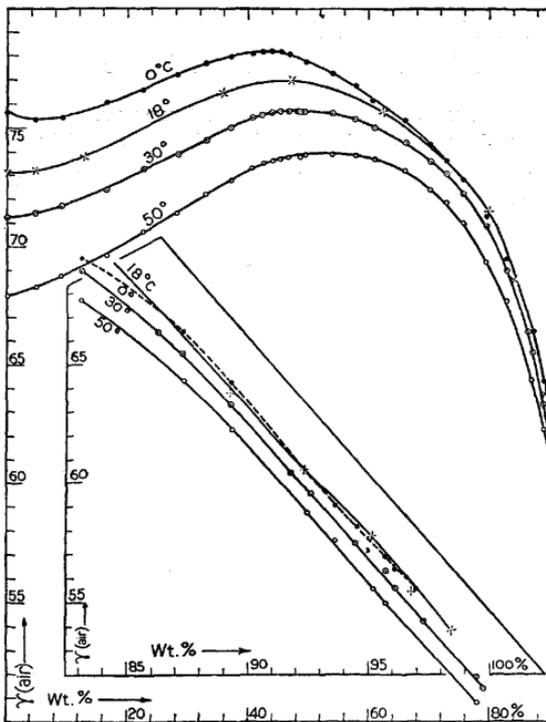


Abbildung A1. Oberflächenspannung von verdünnter Schwefelsäure in [mN/m] bei unterschiedlichen Konzentrationen und Temperaturen nach (Young und Grinstead 1949)

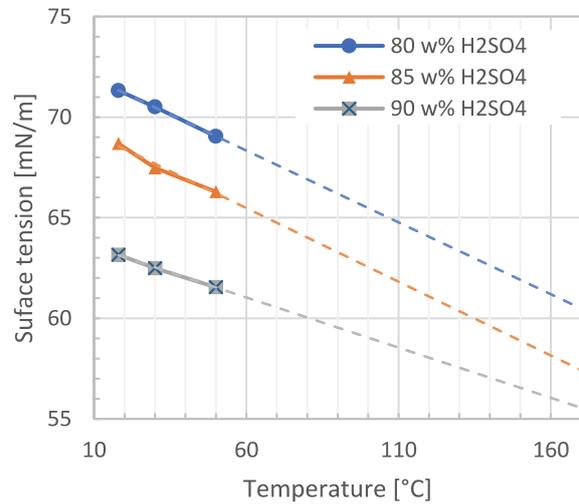


Abbildung A2. Extrapolationsbeispiele der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Temperatur basierend auf (Young und Grinstead 1949)

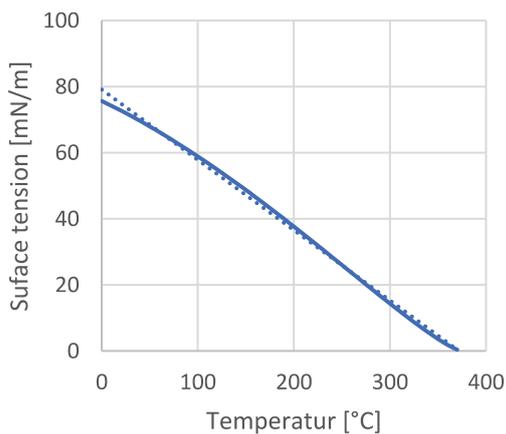


Abbildung A3. Linearität der Oberflächenspannung von Wasser, berechnet nach (Wagner und Kretzschmar 2008)

## C Rezepturen und Herstellungsdetails zur TiO<sub>2</sub> Beschichtung

ZrO<sub>2</sub>-Beschichtungsrezeptur bei der zufriedenstellende Haftung erzielt wird.

Verwendete Chemikalien für die Dispersion:

	Masse [g]	Gewichtsanteil [w%]
Extern bezogene nZrO <sub>2</sub> Dispersion	15,095	95,4
TODS (CAS: 16024-58-1, Sigma-Aldrich)	0,729	4,6
Σ	15,824	100

Die extern bezogene nZrO<sub>2</sub> Dispersion weist einen Feststoffanteil von 32,22 w% und einen pH von 7 auf. 4,6 g entspricht etwa 15 w% TODS bezogen auf den Feststoffanteil der Dispersion und wird erfahrungsgemäß als guter Wert angesehen. Es empfiehlt sich einen Ultraschallhomogenisierer zur Homogenisierung zu verwenden.

Verwendete Chemikalien für die Suspension:

	Masse [g]	Gewichtsanteil [w%]
Destillierte Wasser	70,012	71,2
TODS (CAS: 16024-58-1, Sigma-Aldrich)	1,285	1,3
n-ZrO <sub>2</sub> Dispersion (siehe vorherige Tabelle)	9,0	9,2
Keramisches Aktivmaterial	18	18,3
Σ	92,13	100

Auch hier wird empfohlen den Ultraschallhomogenisierer zur Homogenisierung wie auch Zerkleinerung des Aktivmaterials einzusetzen. Danach, bis zur Beschichtung ist ständiges Rühren nötig, um das Sedimentieren zu verhindern.

Der Tauchvorgang der Wabe soll für 2-5 s durchgeführt werden.

Die Wabe ist behutsam und langsam zu trocknen, um die Migration der Nanopartikel zu ermöglichen.

Das Brennen wird bei 700 °C durchgeführt.

### Charakterisierung

In Abbildung A1 ist die optische Erscheinung verschieden lang eingetauchter Wabenkörper zu sehen.

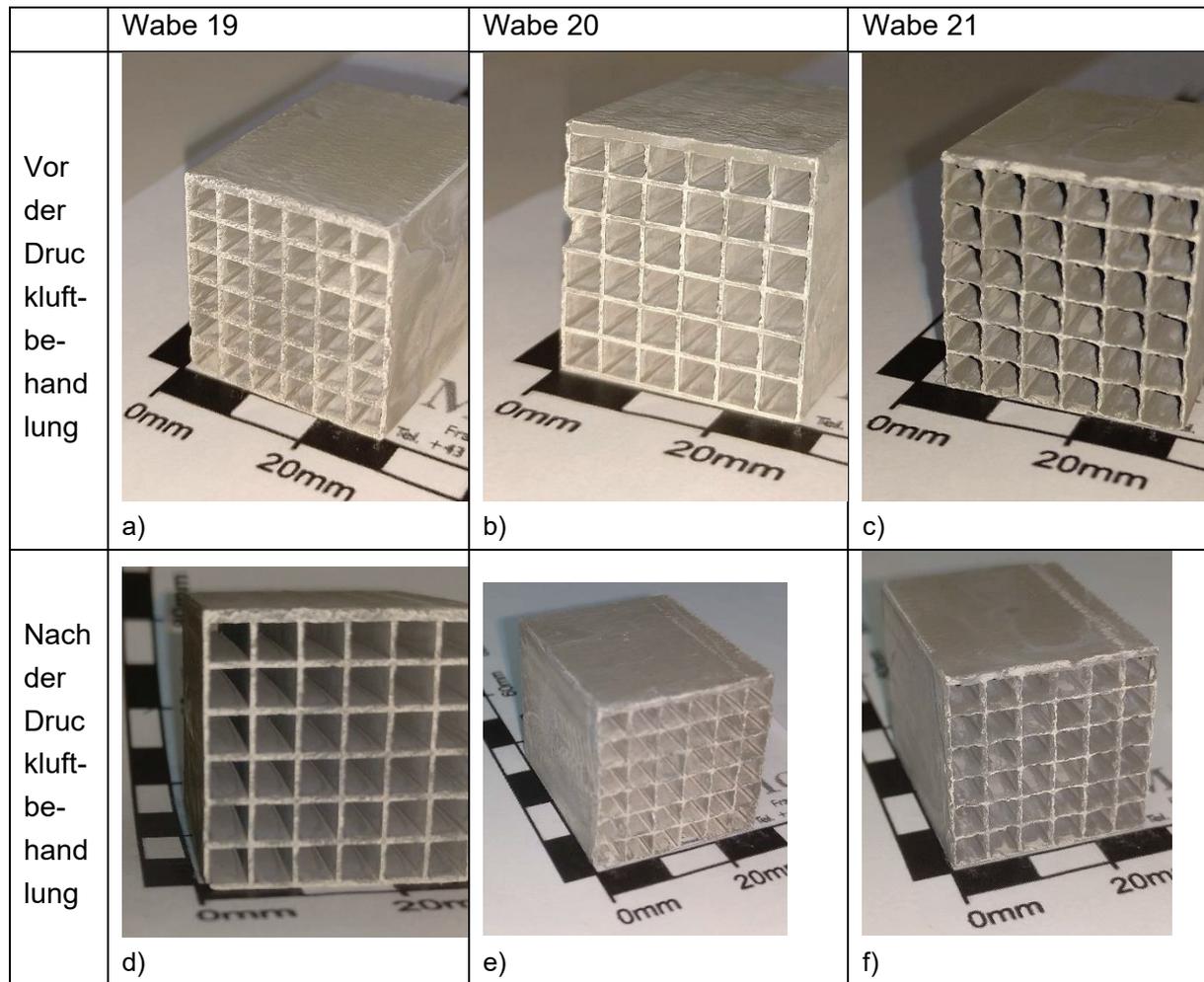


Abbildung A4. Vergleich der Waben vor und nach dem Brennen

## TiO<sub>2</sub>-Rezeptur

Verwendete Chemikalien zur Herstellung der Suspension:

	Masse [g]	Gewichtsanteil [w%]
Destilliertes Wasser	80	71,2
n-TiO <sub>2</sub> Dispersion (Cristal s5-300a)	10,87	9,2
Aktivmaterial (AKM)	18	18,3
Σ	92,13	100

Argumentation der Mengenverhältnisse:

Es stellte sich als praktikabel heraus, wenn das Verhältnis AKM zu Wasser etwa zwischen 20 und 25 Prozent liegt.

Im Zuge der vorhergehenden Untersuchungen stellte sich heraus, dass bei den Versuchen mit höherer Konzentration nanoskaliger Teilchen, bessere Haftung erzielt wurde. Daher wurde bei diesem Versuch die Konzentration erhöht und auf 12 g nTiO<sub>2</sub>/g AKM festgelegt.

Hinweis: Da die  $\text{TiO}_2$ -Dispersion der Fa Cristal mit Salpetersäure stabilisiert ist, wurde kein zusätzliches TODS zugegeben, um das AKM zu stabilisieren. Es wird angenommen, dass die Überschussprotonen die Oberfläche des  $\text{LaCoO}_3$  besetzen und so die Partikel ausreichend in der Flüssigkeit stabilisieren und keine Agglomeration zulassen. Cristal s5-300a enthält lt. Herstellerangaben 20 w% Feststoffgehalt.

Nach dem Einwiegen aller Substanzen, in gleicher Reihenfolge wie in der vorherigen Tabelle angeführt, wurde die Suspension 5 min lang mit dem Ultraschalldispersierer bei 50% Amplitude dispergiert. Abschließend wurde die Suspension mit einer Magnetrührerumdrehung von 400 U/min gerührt.

Das Brennen der Waben erfolgte bei 700 °C für 1 h.

Die Präparation und Charakterisierung findet analog der Wabe mit nano Zirkonoxid statt.

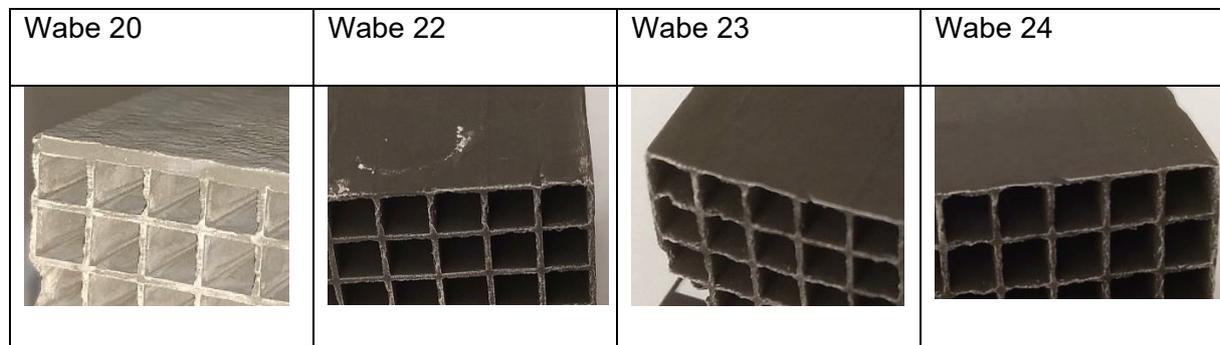


Abbildung A5. Vergleich der Oberflächen der Waben W22, W23 und W24 mit W20 der Versuchsreihe V2-3

### Partikelgrößenanalyse

Die rückgestellten Suspensionen, Ausgangsdispersion ( $n\text{TiO}_2$ ) und Aktivmaterialpulver wurden etwa 18 h nach durchgeführten Beschichtungen mit dem particle size analyzer Cilas untersucht. Die Suspension Susp 3 wurde während der Wartezeit ständig gerührt.

Es wurde auch versucht eine Cilas-Messung mit der  $\text{TiO}_2$  Dispersion (Cristal) durchzuführen, allerdings scheinen die Partikel so klein zu sein, dass keine Messung der gelieferten Dispersion möglich war. Es kann daher nicht differenziert werden, ob die Partikel  $<1\mu\text{m}$  von der Ultraschallbehandlung/Rühren kommen oder von der Agglomeration von  $\text{TiO}_2$  Partikel durch z.B.: pH Verschiebung. Es wurde auch versucht eine Messung mit einer verdünnten  $\text{TiO}_2$  Dispersion durchzuführen. Auch hier war keine Messung möglich. Für die Messung ist eine sogenannte Trübung (obscuration) zu erzielen. Diese konnte mit der  $\text{TiO}_2$  Dispersion nicht erreicht werden, da dies zu einem großen Materialverbrauch geführt hätte.

## D Weitere Details zu den TGA-Versuchen

### Herleitung der Berechnung des Umsatzes anhand der gemessenen Absorption

Nach der TGA werden mithilfe eines FTIR die Spektren analysiert. Gasmoleküle weisen dabei charakteristische Absorptionslinien aus. Da wenige Spezies im Gas enthalten sind, können die Peaks bei bestimmten Wellenlängen direkt einem Gas zugeordnet werden.

Für jede Wellenlänge kann das Lambert-Bertsche Gesetz angeschrieben werden.

$$\frac{I}{I_H} = \exp(-\varepsilon c d) \quad (\text{A1})$$

In Worten: Das Verhältnis der transmittierten Intensität mit Probe  $I$  zur Intensität ohne Probe, also des Hintergrunds  $I_H$  hängt exponentiell mit der Konzentration zusammen, wobei  $\varepsilon$  der Extinktionskoeffizient und  $d$  der Weg des Strahls durch die Probe ist.

Gemessen wird aber die Absorption, definiert durch

$$I_A = \frac{I_H - I}{I_H} \quad (\text{A2})$$

Durch Einsetzen folgt der Zusammenhang zwischen Konzentration  $c$  und gemessener Absorptionsintensität.

$$c = -\frac{1}{\varepsilon d} \ln(1 - I_A) \quad (\text{A3})$$

Da die Absorptionen (bis 0,05) sehr klein sind, kann durch Approximation (Taylorsche Näherung),  $c$  als linear abhängig von  $I_A$  angenommen werden. Daraus folgt, dass zur Berechnung des Umsatzes direkt die gemessene Absorptionsintensität für die Konzentration eingesetzt werden kann.

$$U = \frac{c_0 - c}{c} = \frac{I_{A0} - I_A}{I_A} \quad (\text{A4})$$

Die Reaktionsrate einer CO-Konzentration wird durch einen kinetischen Arrheniusansatz beschrieben.

$$\frac{dc}{dt} = k c^n = A \exp\left(\frac{-E_a}{R T}\right) c^n \quad (\text{A5})$$

Da die TGA-Apparatur konstant durchströmt wird, ist die Kontaktzeit ebenso konstant über den Versuch. Nach (Heck *et al.* 2009) gilt ein Umsatz  $U$  von bis zu 20% als klein. Daher kann die Konzentration über den Reaktionsraum, als konstant angenommen werden und vereinfacht Gleichung (A6) angeschrieben werden. Die Aktivierungsenergie  $E_a$  wird durch Logarithmieren der Gleichung (A6) und anschließender Regression bestimmt.

$$U = A' \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{A6})$$

Gleichung A6 beinhaltet den Umsatz  $U$ , die Aktivierungsenergie  $E_a$ , Temperatur  $T$  und  $A'$  als Arrheniuskonstante inklusive weiterer multiplikativen Konstanten.

### Weitere Diagramme zur SO<sub>2</sub> Beaufschlagung

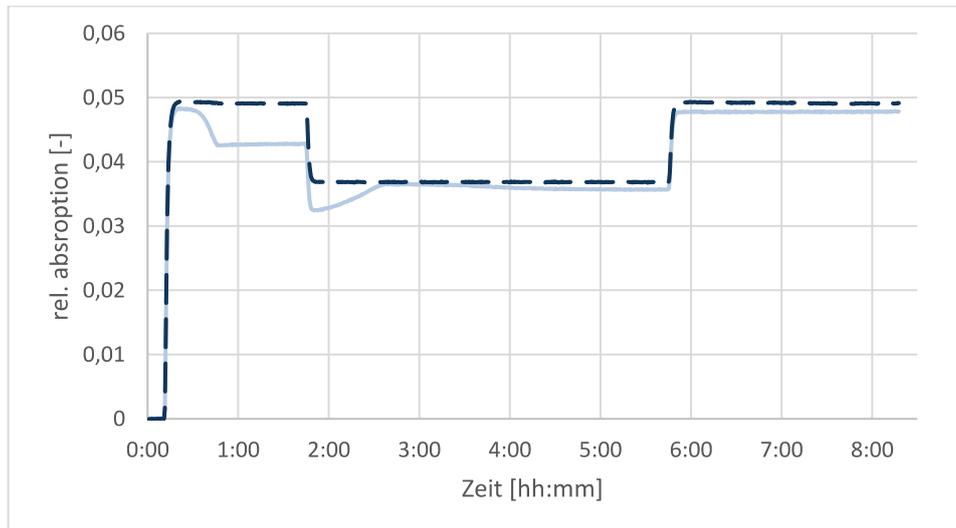


Abbildung A6. Relative Intensität der Absorption der Infrarotstrahlung bei der für CO charakteristischen Wellenzahl von 2182,47 1/cm im Verlauf der Versuchszeit, (-) mit Katalysator, (--) ohne Katalysator

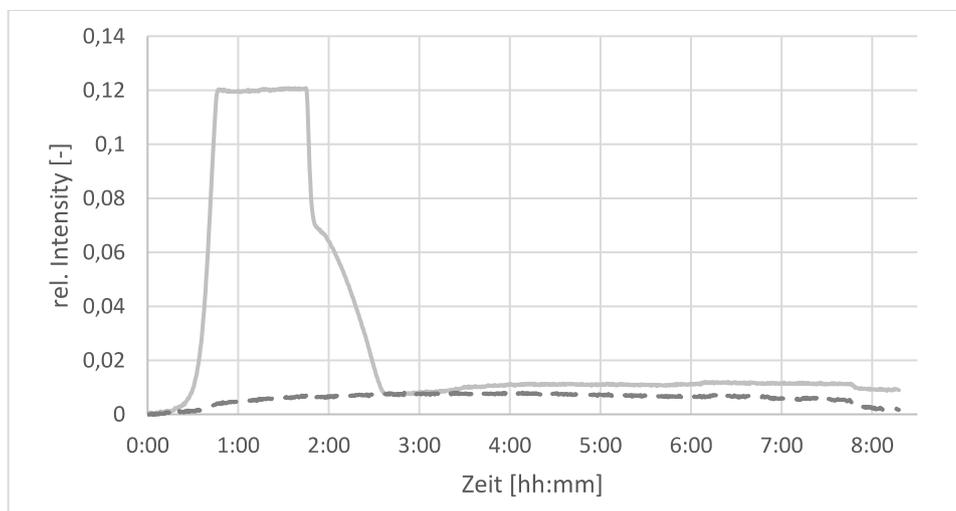


Abbildung A7. Relative Intensität der Absorption der Infrarotstrahlung bei der für CO<sub>2</sub> charakteristischen Wellenzahl von 2362,79 1/cm im Verlauf der Versuchszeit, (-) mit Katalysator, (--) ohne Katalysator