

ANGEWANDTE CHEMIE

88. Jahrgang 1976
Heft 20
Seite 657–694

Autoabgasreinigung mit multifunktionellen Katalysatoren

Von Wolfgang M. Weigert † und Edgar Koberstein^[*]

An multifunktionellen Katalysatoren können Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Stickstoffoxide gleichzeitig in unschädliche Stoffe umgewandelt werden. Die Katalysatoren, die aus Edelmetallen oder Nichtedelmetalloxiden auf inertem Material bestehen, lassen sich in monolithischer Form oder als Schüttgut anwenden. Im Vergleich zu anderen Möglichkeiten der Autoabgasreinigung zeichnet sich die Anwendung multifunktioneller Katalysatoren durch eine Treibstoffeinsparung aus.

1. Einleitung

Über die ökologischen Probleme im Zusammenhang mit der Emission von Autoabgasen ist schon mehrfach berichtet worden^[1–6]. Wie ernst die Luftverunreinigung durch Autoabgase ist, macht Abbildung 1 deutlich. Umweltbelastende Schadstoffe in Autoabgasen sind Kohlenwasserstoffe – unter denen den polycyclischen Arenen besondere Bedeutung zukommt – Kohlenmonoxid, Stickstoffoxide, Schwefeldioxid, Schwefeltrioxid und Feststoffe. Allein in der Bundesrepublik Deutschland wurden 1969 etwa 3650×10^3 t Kohlenmonoxid, 475×10^3 t Kohlenwasserstoffe, 815×10^3 t Stickstoffoxide und 60×10^3 t Schwefeldioxid durch Kraftfahrzeuge emittiert.

In Ländern mit hohen Kraftfahrzeugdichten wurden vom Gesetzgeber Grenzwerte für die Emission von Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid und Stickstoffoxid sowie definierte Bedingungen für ihre Messung festgelegt. Der Autoindustrie ist damit die Aufgabe gestellt, geeignete Maßnahmen zu ergreifen, um diese gesetzlichen Bestimmungen zu erfüllen. Besonders schwierig gestaltet sich dies deshalb, weil die gesetzlichen Vorschriften von Land zu Land verschieden sind und darüber hinaus oft verändert werden.

Tabelle 1 enthält als Beispiel eine Zusammenstellung der zur Zeit gültigen und für die Zukunft zu erwartenden Abgas-

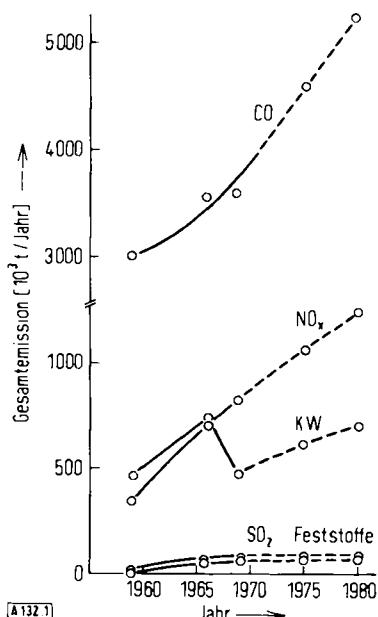


Abb. 1. Von Kraftfahrzeugen emittierte Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland laut Untersuchungen des Bundesministeriums des Innern [3]. KW = Kohlenwasserstoffe.

Standards in den USA. In der Bundesrepublik Deutschland wird wahrscheinlich bis 1980 ein Gesetz erlassen werden, das die Schadstoffe in Abgasen von Kraftfahrzeugen auf ein Zehntel der Durchschnittswerte von 1969 begrenzt.

[*] Dr. W. M. Weigert † und Dr. E. Koberstein
Degussa
Postfach 2644, D-6000 Frankfurt 1

Tabelle 1. USA-Kraftfahrzeugabgas-Standards; Testverfahren: CVS-75 („constant volume sampler“) [14b].

Modelljahr	Abgasgrenzwerte [Gramm/Meile]		
	KW	CO	NO _x
1975 Kalifornien	0.9	9	2.0
1975 Rest USA	1.5	15	3.1
1976 Kalifornien	0.9	9	2.0
1976 Rest USA	1.5	15	3.1
1977 Kalifornien	0.41	9	1.5
1977 Rest USA	1.5	15	2.0
1978 [a]	0.41	3.4	0.40
1978–1982 [b]	1.5; 0.9; 0.41	15; 9; 3.4	3.1; 2.0; 1.0; 0.40

[a] Laut „clean air act“ (zur Zeit gültiges Gesetz; Muskie-Standards).

[b] Mehrere Vorschläge zur Änderung des „clean air act“.

Um diese Bestimmungen zu erfüllen, hat man mehrere Verfahren zur Herabsetzung der Schadstoffemission geprüft.

Motorseitige Maßnahmen sollen die Bildung von Schadstoffen weitgehend vermeiden. So denkt man an grundsätzlich neue Antriebsaggregate für Kraftfahrzeuge und an konstruktive Veränderungen des Benzimotors. Weiter fortgeschritten als diese Ansätze sind Verfahren zur Reinigung der Abgase von konventionellen Otto-Motoren. Besonders bewährt haben sich dabei katalytische Reaktoren, die die Schadstoffe in die unschädlichen Gase Kohlendioxid, Stickstoff und Wasser umwandeln. Insbesondere die polycyclischen Arene werden durch solche Reaktoren praktisch vollständig entfernt (Abb. 2).

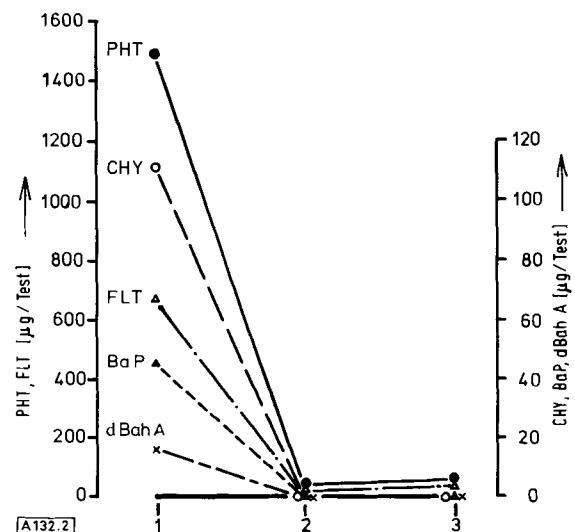


Abb. 2. Entfernung polycyclischer Arene aus Kraftfahrzeugabgasen mit katalytischen Reaktoren. 1: ohne Katalysator; 2: Katalysatortyp N; 3: Katalysatortyp E. PHT = Phenanthren; CHY = Chrysene; FLT = Fluoranthen; BaP = Benzo[a]pyren; dBaB = Dibenzo[a,h]anthracen.

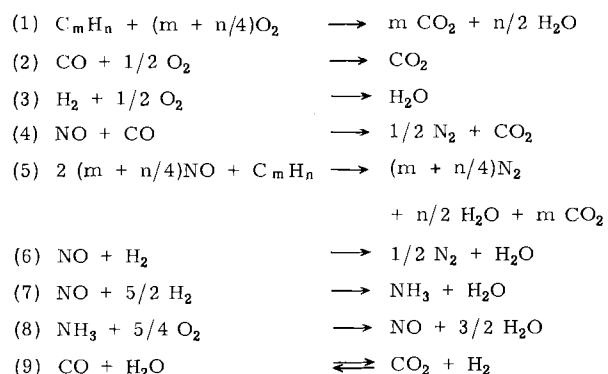
In den USA sind bereits mehrere Millionen Kraftfahrzeuge mit katalytischen Reinigungsaggregaten ausgerüstet. Die Berichte amerikanischer Kraftfahrzeughersteller über die Erfahrungen mit diesem für das Automobil neuen Bauteil sind positiv, so daß die erste Bewährungsprobe der katalytischen Autoabgasreinigung als bestanden gelten kann^[7-9].

Damit ist die Entwicklung jedoch nicht zu Ende. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, sollen in Zukunft stufenweise höhere Anforderungen an die Abgasreinigung gestellt werden. Ent-

sprechend müssen auch neue Katalysatortypen entwickelt werden, über die im folgenden berichtet wird.

2. Chemische Reaktionen bei der katalytischen Reinigung von Autoabgasen

Bei der katalytischen Umwandlung der vom Motor emittierten Schadstoffe in unschädliche Verbindungen finden die Bruttoreaktionen (1) bis (9) statt.



Thermodynamisch gesehen können alle Reaktionen mit Ausnahme von (9) vollständig ablaufen; sie erfordern jedoch Katalysatoren (ΔG -Werte siehe ^[10]).

Voraussetzung für die Reaktionen (1) bis (3) sind ausreichende Mengen an Sauerstoff im Abgas. Für diese Reaktionen ist schon eine Reihe befriedigender Oxidationskatalysatoren entwickelt worden. Die Stickstoffoxide wurden bei Anwendung dieser Katalysatoren größtenteils unverändert emittiert. Bisher haben Aggregate mit Oxidationskatalysatoren ausgereicht, um die gesetzlich geforderten Grenzwerte einzuhalten.

Angesichts der zu erwartenden verschärften Bestimmungen mußten aber Wege gefunden werden, auch die Stickstoffoxide aus dem Abgas zu entfernen, d. h. die Reaktionen (4) bis (6) durchzuführen. Da hierfür im Abgas die Reduktionsmittel Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff vorhanden sein müssen, dürfen keine Oxidationsreaktionen vorausgehen. Es lag daher nahe, mit zwei getrennten Katalysatoren zu arbeiten (Zweibettverfahren). Im ersten Reaktor befindet sich dabei ein Reduktionskontakt, der die Stickstoffoxide aus dem Gasgemisch entfernt. Das kann nur erreicht werden, wenn die Abgase ein reduzierendes Gasgemisch sind, d. h. der Motor muß so gefahren werden, daß sich im Abgas kein Sauerstoff mehr befindet. Vor Eintritt in den zweiten Reaktor, der den Oxidationskontakt enthält, muß dem Abgas dann Sekundärluft zugeführt werden (Abb. 3).

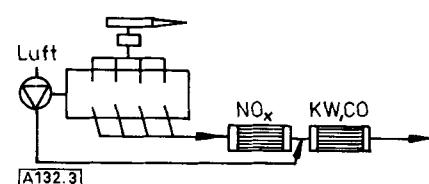


Abb. 3. Katalytisches Zweibettverfahren (schematisch)

Mit diesem Zweibettverfahren wird der Anteil der Schadstoffe im Abgas zwar erheblich herabgesetzt, doch müssen auch einige Nachteile in Kauf genommen werden. Die Zweibettlösung erfordert einen erheblichen apparativen Aufwand. Außerdem sind die gebräuchlichen Kontakte nicht se-

lektiv genug, so daß ein Teil des Stickstoffoxids (bis zu 50 %) nach Gleichung (7) zu Ammoniak reduziert und dann im zweiten Reaktor nach Gleichung (8) teilweise wieder zu Stickstoffoxid oxidiert wird.

Ferner wird das im Abgas enthaltene Schwefeldioxid am Oxidationskatalysator in Schwefeltrioxid umgewandelt. Für diese Verbindung wird der Gesetzgeber wahrscheinlich in Kürze Grenzwerte festlegen. Schließlich bauen die beiden Kontaktbetten einen erheblichen Strömungswiderstand auf, der zu einem wesentlich höheren Kraftstoffverbrauch führt.

3. Multifunktionelle Kontakte

3.1. Wirkungsbereich multifunktioneller Kontakte

Eine bessere Lösung bieten die neuerdings gefundenen Kontakte, die gleichzeitig die Oxidations- und Reduktionsreaktionen (1) bis (6) vermitteln (Aufbau siehe Abschnitt 3.3). Diese multifunktionellen Kontakte beseitigen simultan die drei Schadstoffe Kohlenwasserstoffe, Stickstoffoxid und Kohlenmonoxid, weshalb sie auch „Dreiweg-Katalysatoren“ genannt werden. Sie entfalten ihre Wirksamkeit aber nur dann, wenn im Abgas ein bestimmter, eng begrenzter Sauerstoff-Partialdruck herrscht.

Zur Charakterisierung des Verhaltens solcher Katalysatoren werden Lambda-Schnittrkurven herangezogen. Dazu wird in einem Diagramm der Umsatz der einzelnen Schadstoffkomponenten als Funktion des Luft/Kraftstoff-Verhältnisses dargestellt, das seinerseits durch die Luftzahl λ ausgedrückt wird (Abb. 4). λ ist definiert als Verhältnis der zugeführten Luftmenge zum berechneten Luftbedarf für vollständigen Umsatz. Bei stöchiometrischem Verhältnis ist $\lambda = 1$. Mit steigendem λ steigt auch der Sauerstoff-Partialdruck im Abgas.

Bei der Betrachtung der Umsatzkurven (Abb. 4), so erkennt man einen Anstieg des Umsatzes der Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxids mit steigendem λ . Gute Katalysatoren gestatten bei $\lambda > 1$ einen praktisch vollständigen Umsatz der oxidierbaren Schadstoffe.

Abbildung 4 gilt für einen Katalysator, der bevorzugt die Kohlenwasserstoff-Oxidation beschleunigt, die im allgemeinen wegen der für diesen Schadstoff schwieriger zu erreichenden

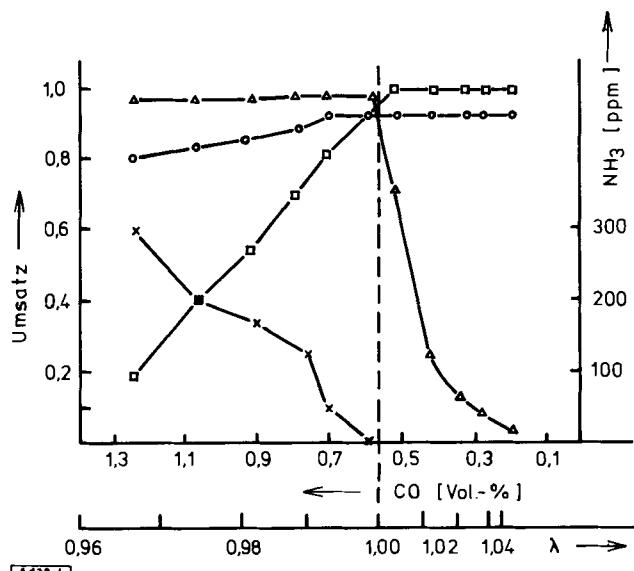


Abb. 4. Charakteristische Umsatzkurven („Lambda-Schnittrkurven“) für einen multifunktionellen Katalysator. \square CO, \circ Kohlenwasserstoffe, \triangle NO_x, \times NH₃.

Grenzwerte erwünscht ist. Stickstoffoxid wird im reduzierenden Bereich ($\lambda < 1$) fast quantitativ zu Stickstoff umgesetzt; bei $\lambda > 1$ fällt der Umsatz aber rasch ab.

Der Kurvenverlauf ist ein Maß für die Qualität eines multifunktionellen Katalysators. Während bei durchschnittlichen Betriebstemperaturen die Umsatzbegrenzung im Bereich $\lambda < 1$ hauptsächlich auf ein stöchiometrisches Sauerstoffdefizit und zum Teil auf Stofftransportvorgänge^[10] zurückzuführen ist, wird der Umsatz der Stickstoffoxid-Reaktionen im Bereich $\lambda > 1$ durch die Reaktionskinetik begrenzt und kann daher durch die Wahl des Katalysators beeinflußt werden. Die Reaktionen (4) bis (6) sind für die Stickstoffoxid-Entfernung maßgebend. Bei steigendem λ beginnen die Reaktionen (1) bis (3) mit den Reaktionen (4) bis (6) zu konkurrieren. Bei allen bisher bekannten Katalysatoren überwiegen die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (1) bis (3); diese Reaktionen sind daher immer bevorzugt. Das zeigt auch Abbildung 5, in der Messungen an einem Laborreaktor mit Modellgasen dargestellt sind. Selbst bei einer beträchtlichen Erhöhung der

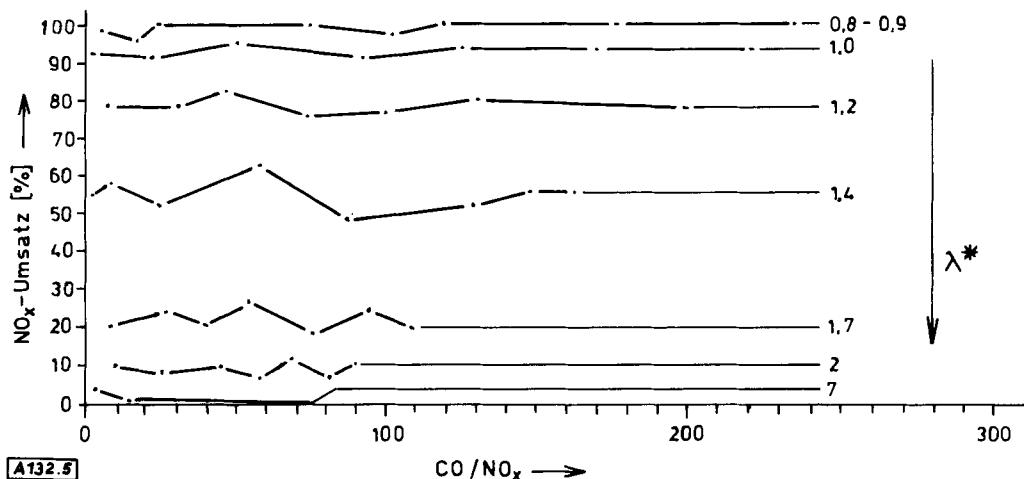


Abb. 5. Stickstoffoxid-Umsätze bei unterschiedlichen Sauerstoff-Konzentrationen in Modellgasgemischen bei 700°C. λ^* ist ein relatives Maß für den Sauerstoff-Partialdruck. Das CO/NO_x-Verhältnis ist auf Vol.-%/Vol.-% bezogen. Raumgeschwindigkeit 25000 h⁻¹.

Kohlenmonoxid-Konzentration werden die Stickstoffoxid-Umsätze praktisch nur durch den Sauerstoff-Partialdruck bestimmt.

Durch die Katalysatoren können also nur kleine Verschiebungen der Stickstoffoxid-Umsatzkurven erwartet werden, die allerdings von erheblicher praktischer Bedeutung sind, schaffen sie doch erst ein „Lambda-Fenster“, d. h. einen λ -Bereich, bei dem alle Schadstoffe gleichzeitig fast quantitativ umgesetzt werden. Von guten Dreiweg-Katalysatoren ist auch zu fordern, daß sie die Ammoniakbildung unterdrücken, was – wie Abbildung 4 zeigt – möglich ist.

Nach Abbildung 6 wird SO_2 an multifunktionellen Kontakten erst bei $\lambda > 1$ in SO_3 umgewandelt. Bei der ohnehin notwendigen Einhaltung des Lambda-Fensters, d. h. beim Arbeiten bei $\lambda \approx 1$, haben die multifunktionellen Katalysatoren also gegenüber den bisher verwendeten Oxidationskatalysatoren den weiteren Vorteil, daß keine SO_3 -Emission auftritt.

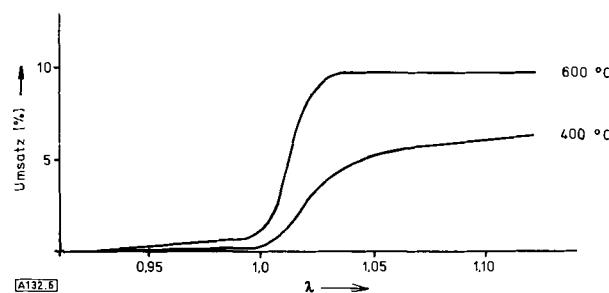


Abb. 6. Lambda-Schnittkurve für einen multifunktionellen Katalysator. Geprüft wurde die Umwandlung von SO_2 in SO_3 .

Der Umsatz der Schadstoffe hängt auch von der Temperatur ab. Abbildung 7 zeigt dafür ein Beispiel bei $\lambda = 1.035$. Die Temperaturabhängigkeit des Umsatzes ist bei jedem Schadstoff anders. Dies ist verständlich, da anzunehmen ist, daß Aktivierungsenergie E und Häufigkeitsfaktor A in der Arrhenius-Gleichung

$$k_i = A_i \exp(-E_i/RT)$$

für die Reaktionen (1) bis (6) verschieden sind. Bei der Anwendung der Katalysatoren kann dieses Temperaturverhalten ebenfalls eine Rolle spielen, da während eines Fahrzyklus unterschiedliche Betriebszustände und damit stark wechselnde Reaktionsbedingungen auftreten.

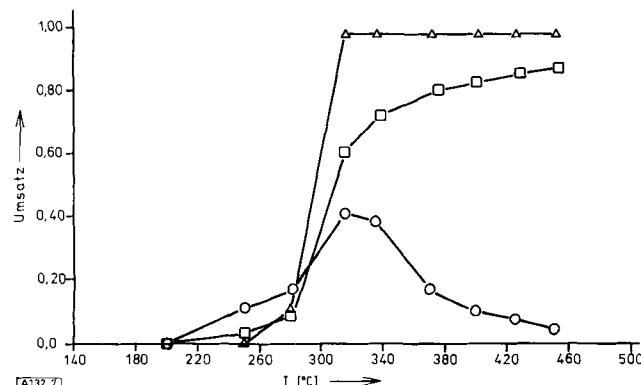


Abb. 7. Einfluß der Gastemperatur auf die Schadstoff-Umsätze bei konstanter Luftzahl $\lambda = 1.035$. Δ CO, \square Kohlenwasserstoffe, \circ NO_x.

Eine dreidimensionale Auftragung der Schadstoffumsätze als Funktion von λ -Wert und Temperatur ergibt für die verschiedenen Katalysatortypen kennzeichnende Kurvenflächen. Abbildung 8 zeigt ein Beispiel.

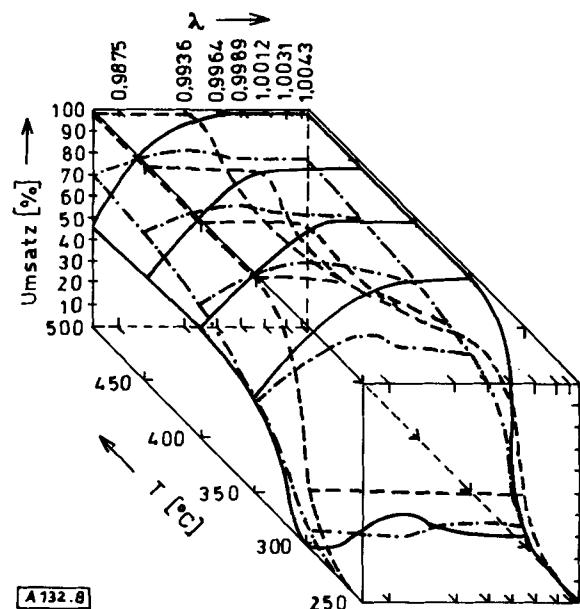


Abb. 8. Umsatzkurven eines multifunktionellen Katalysators als Funktion von Temperatur und Luftzahl λ (Katalysator-Charakteristik). — CO, - - - Kohlenwasserstoffe, --- NO_x, Raumgeschwindigkeit 70000 h^{-1} .

Bei Kenntnis der Motorcharakteristik lassen sich auf der Basis dieser Ergebnisse geeignete Katalysatoren auswählen und optimal anpassen.

3.2. Methoden zur Einhaltung des „Lambda-Fensters“

Die heute verwendeten Vergaser führen in den unterschiedlichen Betriebszuständen zu so starken Schwankungen des Luft/Kraftstoff-Verhältnisses, daß sich die für die zur Zeit bekannten multifunktionellen Katalysatoren erforderlichen „Lambda-Fenster“ nicht einhalten lassen. Aus diesem Grunde werden einerseits modifizierte Vergaser und andererseits kontrollierte Einspritzsysteme entwickelt, die eine wesentlich genauere Steuerung der Luftzahl λ über alle möglichen Betriebszustände erlauben.

3.2.1. Einspritzverfahren

Einspritzsysteme für Otto-Motoren werden schon seit längerer Zeit verwendet. Man kann zwischen mechanisch und elektronisch gesteuerten Systemen unterscheiden.

Bei mechanisch gesteuerten Systemen ist neben der Einspritzpumpenanlage, bei der die Dosierung des Kraftstoffes über den wirksamen Kolbenhub erfolgt, besonders die sogenannte „K-Jetronic“^[11] zu nennen. Bei diesem Verfahren wird das Benzin kontinuierlich über einen Kraftstoffmengenteiler zudosiert, der mechanisch von einem vor der Drosselklappe angeordneten, nach dem Schwebekörperprinzip arbeitenden Luftpumengenmesser gesteuert wird.

Der Kraftstoff läßt sich aber auch mit elektromagnetischen Einspritzventilen, deren Öffnungszeiten von einem elektronischen Steuergerät bestimmt werden, dosieren. Prinzipiell können mehrere Meßgrößen elektrisch dem Steuergerät zugeführt werden und nach entsprechender Programmierung auf die

Öffnungszeiten der Magnetventile einwirken. Bei der „L-Jetronic“^[12] werden beispielsweise Meßgrößen für die Luftmenge und die Motordrehzahl eingegeben.

3.2.2. Sauerstoff-Sonde

Durch Einbeziehung einer weiteren Regelgröße können die geschilderten Einspritzsysteme für katalytische Dreiweg-Lösungen eingesetzt werden. Wie oben geschildert, spielt der Sauerstoff-Partialdruck für die Wirksamkeit multifunktioneller katalytischer Systeme eine ausschlaggebende Rolle. Der Einbau einer Sauerstoff-Meßsonde in die Abgasleitung vor dem katalytischen Reaktor erlaubt es, den Sauerstoff-Partialdruck zu messen und als elektrische Regelgröße dem Steueragregat zuzuführen. Der Sauerstoff-Sonde liegt als Meßprinzip eine galvanische Sauerstoff-Konzentrationszelle mit einem Feststoffelektrolyten (Oxide mit Sauerstoff-Ionenleitung) zugrunde. Auf diese Weise kann man einen geschlossenen Regelkreis erzeugen, der für den Einsatz multifunktioneller Katalysatoren ausreichende „Lambda-Fenster“ auch bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen gewährleistet.

3.2.3. Modifizierte Vergaser

Durch Modifizierungen des Vergasers wird versucht, den Sauerstoff-Partialdruck im Abgas exakter zu regeln. Als Beispiel seien Verfahren erwähnt, bei denen Zusatzluft, wiederum über eine Sauerstoff-Sonde gesteuert, in entsprechender Menge zugeführt wird^[13]. Die Funktionsfähigkeit und die Betriebsdauer der einzelnen Bauteile, insbesondere der Sauerstoff-Sonde, bestimmen mit über den Einsatz der multifunktionellen Katalysatoren, da in der Praxis natürlich nur das Gesamtsystem interessiert.

3.3. Aufbau multifunktioneller Kontakte

Die Anforderungen, die an einen Autoabgaskatalysator gestellt werden, sind ungewöhnlich groß. Er muß hohe mechanische Beständigkeit aufweisen, insbesondere hohe Druckfestigkeit und hohe Abriebfestigkeit. Vor allem aber muß er thermisch stabil sein. Im Gegensatz zu Katalysatoren für chemische Verfahren, die bei relativ konstanten Temperaturen arbeiten, muß der Autoabgaskatalysator auch bei starken und raschen Temperaturschwankungen volle Wirksamkeit zeigen. Einerseits soll er die Abgase bei Kaltstartbedingungen entgiften, andererseits bei Übertemperaturen, wie sie beim Aussetzen der Zündung auftreten können, nicht geschädigt werden.

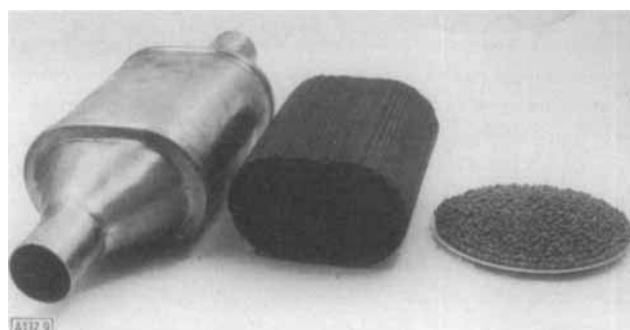


Abb. 9. Einbaufertiger katalytischer Konverter; monolithischer Katalysator; Schüttgut-Katalysator. Abmessungen des Konverters: ca. 17 cm x 14 cm x 10 cm.

Abbildung 9 zeigt einen einbaufähigen katalytischen Konverter sowie multifunktionelle Katalysatoren.

3.3.1. Träger-Material

Multifunktionelle Katalysatoren liegen als Schüttgut oder in monolithischer Form vor. Ein monolithischer Träger besteht aus einem einzigen keramischen Formkörper, der von vielen Kanälen durchzogen ist. Abbildung 10 zeigt Teile des Querschnitts zweier Katalysatoren mit verschiedenen monolithischen Trägertypen.

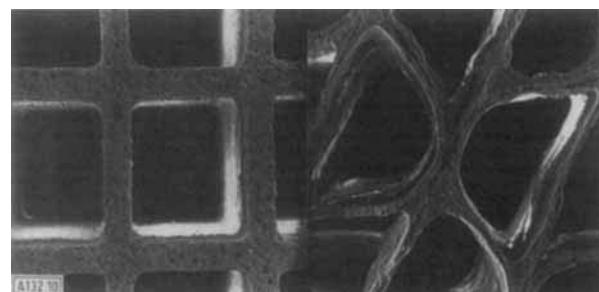


Abb. 10. Querschnittsformen monolithischer Katalysatoren (Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen).

Für monolithische Träger haben sich keramische Formkörper aus Cordierit am besten bewährt. Dieses Material hat einen günstigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, so daß der Träger gute Thermoschock-Eigenschaften aufweist, wie sie bei den raschen Temperaturänderungen in Kraftfahrzeugabgas-Reinigungsanlagen gefordert werden müssen. Monolithische Träger werden je nach Motor- und Fahrzeugtypen in verschiedenen Formen und Abmessungen sowie mit unterschiedlichen Kanalquerschnitten und Zelldichten (Anzahl der Kanäle pro Flächeneinheit) eingesetzt.

Der Ablauf der Reaktionen (1) bis (9) hängt auch von Stofftransportvorgängen ab^[10]. Deshalb wird der Umsatz der Schadstoffe zu unschädlichen Gasen auch von der Zelldichte und dem Kanalquerschnitt des monolithischen Katalysator-Trägers beeinflußt.

Träger für Schüttgut-Katalysatoren bestehen meistens aus kugelförmigem oder stranggepreßtem γ -Aluminiumoxid. Die thermische Stabilität und die Abriebfestigkeit sind im allgemeinen nicht so hoch wie bei den monolithischen Trägern. Deshalb beschränkt sich der Einsatz von Schüttgut-Katalysatoren heute auf die Reinigung des Abgases großer Motoren, da die thermischen Belastungen und Vibrations-Belastungen bei großen Motoren relativ gering sind.

3.3.2. Aktive Beschichtung

Auf den Katalysator-Träger wird die aktive Katalysatorschicht, die entweder aus Nichtedelmetalloxiden oder aus Edelmetallen besteht, aufgebracht. Aktive Nichtedelmetall-Phasen werden direkt auf den keramischen Träger aufgetragen. Will man einen Träger mit Edelmetallen beschichten, so muß er zunächst mit einer Oxid-Zwischenschicht – in den meisten Fällen ebenfalls Aluminiumoxid – belegt werden.

Unter den Edelmetall-Katalysatoren haben sich besonders Systeme, die Platin/Rhodium/Nichtedelmetall-Phasen enthalten, bewährt. Durch Änderung des Mengenverhältnisses der genannten Komponenten, des Gesamtedelmetallgehaltes und

des Träger-Materials kann man die Funktion des Katalysators gezielt variieren.

Auch Nichtedelmetalloxid-Systeme können gute multifunktionelle Eigenschaften haben. Abbildung 11 zeigt die Lambda-Schnittkurven eines solchen Katalysators. Häufig enthalten Nichtedelmetall-Katalysatoren Nickelverbindungen. Voraussetzung für die Wirksamkeit von Nichtedelmetall-Katalysatoren sind relativ hohe Abgastemperaturen.

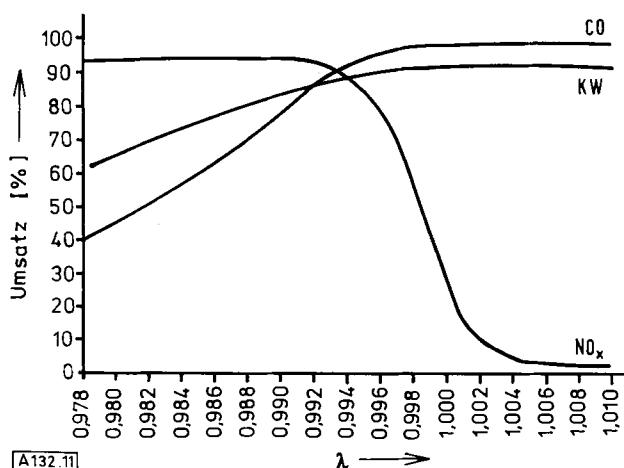


Abb. 11. Lambda-Schnittkurve für einen multifunktionellen Nichtedelmetall-Katalysator.

Die Edelmetall-Katalysatoren hingegen arbeiten auch bei niedrigen Temperaturen, also unter Kaltstartbedingungen, werden aber durch Treibstoffzusätze leicht vergiftet, weshalb sie die Verwendung von bleifreiem Treibstoff voraussetzen.

4. Verwendung multifunktioneller Katalysatoren für modifizierte Verfahren

Die beschriebenen multifunktionellen Kontakte erlauben eine weitgehende Entfernung aller Schadstoffe, so daß auch die schärfsten bisher vorgeschlagenen Grenzwerte, die Muskie-Standards (Tabelle 1), eingehalten werden können. Voraussetzung ist aber das Arbeiten innerhalb des „Lambda-Fensters“, d. h. im Bereich um $\lambda = 1$, wozu ein zusätzlicher apparativer Aufwand erforderlich ist.

Wenn nun, was ebenfalls diskutiert wird, höhere Grenzwerte für Stickstoffoxid toleriert werden, so kann man auch mit einem größeren Lambda-Fenster arbeiten und damit die Treibstoffvergasung einfacher gestalten; man könnte z. B. dann auf eine Sauerstoff-Sonde verzichten oder anstelle einer L-Jetronic die einfachere K-Jetronic verwenden.

Würden wider Erwarten die zur Zeit gültigen USA-Grenzwerte auf dem jetzigen Stand bleiben, käme man mit den bisher üblichen Oxidationskatalysatoren aus. Trotzdem wäre auch dann die Verwendung von Dreiweg-Katalysatoren von Vorteil, weil keine Sekundärluftquelle benötigt würde und sich das gesamte Abgasreinigungssystem verbilligte.

Schließlich ist noch auf Konzepte hinzuweisen, multifunktionelle Katalysatoren auch für das Zweibettverfahren (Reduktionskatalysator mit nachgeschaltetem Oxidationskatalysator, siehe Abb. 3) zu verwenden. Man setzt hierbei einen multifunktionellen Katalysator in der Reduktionsstufe ein und betreibt diese bei $\lambda < 1$, aber nahe des stöchiometrischen Punktes. Auf

diese Weise läßt sich die sonst beim Doppelreaktorverfahren störende Ammoniabildung ausschalten.

5. Prüfmethoden und Charakterisierung von Katalysatoren

Von ebenso großer Bedeutung wie die festgelegten Grenzwerte für Schadstoffe sind die standardisierten Testmethoden für die Katalysatoren. In den USA schreiben die Behörden vor, mit einem Fahrzeug auf dem Prüfstand einen Fahrzyklus nachzuahmen, der dem durchschnittlichen Fahrzyklus der Praxis entspricht (Abb. 12). Teilmengen der dabei emittierten Abgase werden über ein Probenahmesystem (CVS = constant volume sampler) gesammelt und anschließend analysiert. Auf diese Weise werden die emittierten Schadstoffe sehr exakt gemessen.

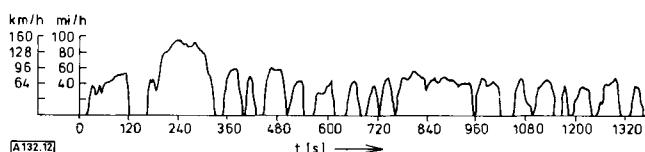


Abb. 12. CVS-Test 75, Fahrzyklus.

Für die Entwicklung von Katalysatoren ist dieser Test zu aufwendig und auch nicht genügend spezifisch, da hierbei nicht nur der Katalysator, sondern das ganze System einschließlich des Motors beurteilt wird. Es wurden deshalb abgekürzte Verfahren speziell für die Charakterisierung von Katalysatoren entwickelt. In einem ersten „screening test“ wird dabei mit Modellgasgemischen gearbeitet; erst danach verwendet man Motorabgase.

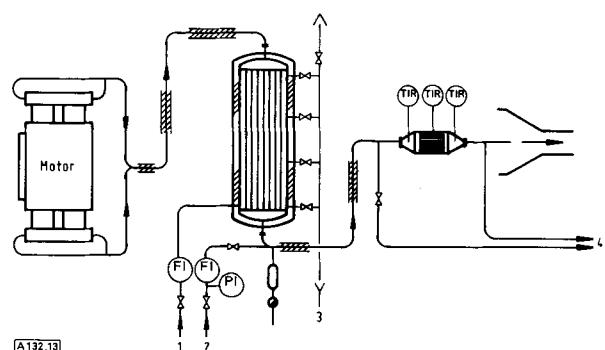


Abb. 13. Motorprüfstand zur Charakterisierung multifunktioneller Katalysatoren. 1 Kühlwasser, 2 Luft, 3 Ablauf Kühlwasser, 4 zur Analytik, FI: Durchfluszanzeige, PI: Druckanzeige, TIR: Temperaturanzeige und -registrierung.

Das im folgenden beschriebene Vorgehen hat sich für die Entwicklung multifunktioneller Katalysatoren als zweckmäßig erwiesen (Abb. 13). Verwendet wird ein stationär betriebener und durch eine Wirbelstrombremse belasteter Motor, dem ein Luft/Kraftstoff-Gemisch zugeführt wird, das sich über ein elektronisches Steuengerät genau einstellen läßt. Die Abgase dieses Motors werden einem Wärmeaustauscher zugeführt, in welchem sie auf beliebige Temperaturen gebracht werden können, und anschließend über den Katalysator geleitet. Die Konzentration an Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid, Stickstoffoxiden, Kohlendioxid und Sauerstoff wird vor und nach dem Katalysator mit Hilfe der im USA-Test^[14] vorgeschriebenen Geräte gemessen:

Kohlenwasserstoffe:	– Flammenionisationsdetektor
CO und CO ₂ :	– ND-Infrarotgeräte
NO _x :	– Chemolumineszenzgerät
O ₂ (nicht vorgeschrieben)	– Magnos von Hartmann & Braun

Ferner werden die Temperaturen unmittelbar vor dem Eintritt und nach dem Austritt sowie in der Mitte des Reaktors registriert. Mit dieser Einrichtung lassen sich alle für die Charakterisierung eines Katalysators maßgebenden Kenngrößen wie Reaktionstemperatur, Konzentrationen der Reaktanden und Raumgeschwindigkeit definiert und reproduzierbar einstellen.

Zur Charakterisierung speziell von Dreiweg-Katalysatoren werden im allgemeinen die in den Abschnitten 5.1 bis 5.3 beschriebenen Messungen ausgeführt.

5.1. Konvertierung bei Betriebstemperatur

Es werden Lambda-Schnittkurven, d. h. Umsatzkurven für die Schadstoffkomponenten Kohlenwasserstoffe, CO und NO_x im Bereich von $\lambda = 0.95$ bis 1.05 und daraus das „Lambda-Fenster“ (Abstand auf der Lambda-Skala zwischen beispielsweise je 80 % Umsatz für CO und NO_x) sowie der Schnittpunkt der Umsatzkurve für CO und NO_x ermittelt.

5.2. Tieftemperatur-Aktivität

Zur Charakterisierung des für die Anwendung wichtigen Aufwärmverhaltens wird der Katalysator – beginnend bei 180°C – mit Gasen steigender Temperatur beaufschlagt und der jeweilige Umsatz gemessen.

5.3. Alterung

Zur Kennzeichnung der thermischen Schädigung werden die Katalysatoren in einem Ofen einer Wärmebehandlung unterzogen und danach wieder in der gleichen Weise geprüft, so daß die Aktivitätsabnahme oder die Verschiebung der Aufwärmkurve bestimmt werden können. Eine wirklichkeitsnähere Alterung erfolgt direkt am Motor, wofür durch entsprechende Gemischregelung eine so hohe Kohlenmonoxid-Konzentration im Abgas eingestellt wird, daß sich der Katalysator auf eine vorgegebene Maximaltemperatur von z. B. 950 oder 1000°C erhitzt. In bestimmten Zeitabschnitten wird dann wie-

derum die Aktivitätsveränderung des Katalysators durch die Messung von Lambda-Schnitt- und Aufwärmkurve kontrolliert.

6. Ausblick

Welche Verfahren zur Autoabgasreinigung in Zukunft eingesetzt werden, hängt von den gesetzlichen Regelungen ab. Sollte auch eine Herabsetzung der Stickstoffoxid-Emission vorgeschrieben werden, so erscheint der Einsatz multifunktioneller Katalysatoren aus mehreren Gründen vorteilhaft. Wegen der notwendigen Fahrweise um $\lambda = 1$ bringt dieses Verfahren zwangsläufig einen sehr günstigen Treibstoffverbrauch und eine nur geringe SO₃-Bildung mit sich. Man benötigt nur einen einzigen katalytischen Reaktor und kann auf eine Sekundärluftquelle verzichten. Gegen diese Vorteile muß man allerdings die höheren Anforderungen an die Gemischaufbereitung aufrechnen.

Nach heutigem technischem Stand ist das katalytische Dreiweg-Verfahren zweifellos die attraktivste Möglichkeit zur weitgehenden Reinigung der Autoabgase bei günstigem Treibstoffverbrauch.

Den Herren Dr. Hensel und Völker danken wir für ihre Mitarbeit.

Eingegangen am 29. März 1976 [A 132]

- [1] A. C. Stern: Air Pollution. Bd. 1. Academic Press, New York 1968.
- [2] J. N. Pitts u. R. L. Metcalf (Hrsg.): Advances in Environmental Sciences and Technology. Bd. 1. Wiley, New York 1969.
- [3] Gesamtprogramm Umweltgestaltung und Umweltschutz der Bundesregierung; umweltfreundliche Technik – Verfahren und Produkte. Bericht der Arbeitsgruppe „Verkehr“, März 1971.
- [4] Fed. Regist. 33, Nr. 108 (1968).
- [5] Materialien zum Umweltprogramm der Bundesregierung 1971, Kapitel XIII, 635.
- [6] Schriftenreihe „betrifft“, Umweltprogramm der Bundesregierung, Bundesministerium des Innern, Okt. 1971, S. 61.
- [7] General Motors, Business Week, 3. Juni 1975.
- [8] B. Granat, Am. Met. Mark., 25. Aug. 1975.
- [9] W. M. Weigert, E. Koberstein, E. Lakatos u. J. Hensel, Chem. Ing. Tech. 46, 1022 (1974).
- [10] W. M. Weigert, E. Koberstein u. E. Lakatos, Chem. Ztg. 97, 469 (1973).
- [11] R. Schwartz et al., Automobiltech. Z. 75, 393, 453 (1973); „Benzineinspritzung K-Jetronic“, Firmenschrift R. Bosch GmbH, Stuttgart (1974).
- [12] R. Zechnall et al., SAE-(Soc. Automot. Eng.) Preprint 730566 (1973); J. Camp u. T. Tachel, ibid. 750369 (1975).
- [13] D. Großmann u. G. Härtel, Automobiltech. Z. 75, 140 (1973).
- [14] a) Fed. Regist. 35, Nr. 219 (1970); b) 36, Nr. 128 (1971).