

UNIVERSITÄT STUTTGART
LEHRSTUHL UND INSTITUT FÜR CHEMISCHE VERFAHRENSTECHNIK
PROF. DR.- ING. U. NIEKEN

Abschlußbericht für das BMBF- Verbundvorhaben:

**„Katalysator für die Abgasnachbehandlung
mit reduziertem Edelmetallgehalt- KREM“**
FKZ:03X3506H

Laufzeit 06/2006 - 05/2009
(Kostenneutrale Verlängerung bis 10/2009)

**Kaltstartverhalten von
Wickelkörperträger aus SiC
mit platinreduzierter Beschichtung**

Verfasser:
Holger Aschenbrenner

Inhaltsverzeichnis

1	Arbeiten im Rahmen des AP	3
1.1	Aufgabenstellung.....	3
1.2	Ziel der Untersuchungen	4
1.3	Aufbau und Funktion der Versuchsanlage für 1“- Proben	5
1.4	Versuchsprogramm Light Off 1“- Proben.....	6
1.5	Versuchsbedingungen.....	7
1.6	Versuchsdurchführung	8
1.7	Aufbau und Funktion der Versuchsanlage für Vollkörper	9
1.8	Versuchsprogramm Light Off Vollkörper	9
2	Ergebnisse	11
2.1	Stabilität und Zelldichte von CVI- SiC- Träger.....	11
2.2	Gewichtsverlust von CVI-SiC- Träger durch Konditionierung.....	11
2.3	Vorteile der CVI- Träger beim Kaltstart	12
2.4	Gewichtszunahme durch Oxidation.....	15
2.5	Vergleich beschichteter SiC- Träger: CVI vs. S- Route.....	16
2.6	Stabilität und Zelldichte von S- Route SiC- Träger.....	16
2.7	Kein Gewichtsverlust bei S- Route SiC- Träger durch Konditionierung.....	17
2.8	S-Route und CVI -Träger beim Kaltstart.....	17
2.9	Gewichtszunahme durch Oxidation.....	20
2.10	Messungen zum Light Out (Erlöschen)	20
2.11	Entscheidung zum Herstellungsverfahren.....	25
2.12	Veränderung der katalytischen Aktivität von CVI- Träger.....	25
2.13	Verbesserte CVI- Träger nach offiziellem Projektende.....	32
2.14	Stabilität und Zelldichte aktueller CVI- SiC- Träger	33
2.15	Kein Gewichtsverlust von CVI- SiC- Träger durch Konditionierung.....	34
2.16	Verbesserte CVI- Träger beim Kaltstart	34
3	Zusammenfassung	36

1 Arbeiten im Rahmen des AP

1.1 Aufgabenstellung

Hauptziel des BMBF- Verbundvorhaben KREM („Katalysator für die Abgasnachbehandlung mit reduziertem Edelmetallgehalt“) war die Entwicklung einer Katalysator-trägerkeramik für die Autoabgasnachbehandlung (vorerst für Dieselfahrzeuge), die zur Einsparung von Edelmetallen führt. Voraussetzung dafür sind Keramikkörper mit sehr niedriger Wärmekapazität aber ausreichender mechanischer, thermischer und chemischer Beständigkeit wie sie für die Anwendung als Oxidations- und Dreiwegekatalysatoren gefordert sind. Siliziumkarbid (SiC) als Trägermaterial erfüllt diese Eigenschaften. Die Trägerkeramiken wurden in zwei konkurrierenden Fertigungsverfahren, mittels Pyrolyse aus vorgewickelten Papierkörper mit anschließender Keramisierung (Silizierung) zu SiC hergestellt.

Die Aufgabe des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT) der Universität Stuttgart in diesem Projekt war die Untersuchung des Einflusses der Materialeigenschaften der im Projekt entwickelten und hergestellten SiC-Funktionsmuster auf das Anspringverhalten beim Kaltstart. Ein verzögertes Anspringverhalten ist für den Hauptteil der emittierten Schadstoffe in den normierten Autoabgastests verantwortlich. Neben der Gastemperatur und der Aktivität der katalytischen Beschichtung wird das Anspringverhalten entscheidend von der Wärmekapazität und damit vom Gewicht des Trägermaterials bestimmt. Bei Einsatz von SiC als Trägermaterial und entsprechend dünnwandiger Bauweise kann daher das Zündverhalten des Katalysators verbessert werden. Ein verbessertes Zündverhalten erlaubt die Reduktion der notwendigen Menge an Edelmetall (EM), was mit einer deutlichen Kostenverringerung einhergeht.

Auf einer speziellen Versuchsanlage wurde dazu das Umsatzverhalten katalytisch beschichteter Funktionsmuster in simulierten Kaltstarttests gemessen. Dazu wurden die Funktionsmuster mit einem Luftstrom und einer typischen Schadstoffkomponente (Propen) beaufschlagt und die Temperatur des Luftstroms rampenförmig erhöht. Aus dem gemessenen Zeitverläufen von Schadstoffumsatz und den Temperaturen vor, in und nach Katalysator konnten Vergleiche zwischen unterschiedlichen Katalysatorproben gezogen werden. Das Ziel war es, den Nachweis einer Edelmetalleinsparung, insbesondere gegenüber konventionellen keramischen Katalysatorträ-

gern die dem Stand der Technik entsprechen, zu erbringen sowie den Zusammenhang zwischen Anspringverhalten und Edelmetallbeladung im Vergleich zu Standardkatalysatoren zu quantifizieren.

Die SiC- Träger Funktionsmuster wurden in zwei konkurrierenden Verfahren hergestellt, der Chemical Vapor Infiltration (CVI)-Verfahren und dem Schlicker- Verfahren (S- Route). Im Anschluss wurden die fertigen Träger mit Washcoat von abgestuftem Platin (Pt)-Gehalt von 90, 70 und 50 g/ft³ beschichtet. Ziel der (Labor-) Messungen am ICVT war es dann festzustellen, wieweit sich die spezifischen physikalischen und thermischen Materialeigenschaften, insbesondere die verringerte thermische Masse der neuen Träger, auf das Aufheizverhalten und die Schadstoffkonvertierung beim Kaltstart auswirken, und in welchem Maße dadurch die notwendige Menge Platin als aktive Katalysatorkomponente reduziert werden könnte. Als Vergleichsmuster dienten identisch beschichtete Cordieritträger (90g/ft³), die dem Stand der Technik entsprechen.

Beteiligte Partner:

- Neenah Gessner, Feldkirchen-Westerham, AP 100
- MANN + HUMMEL GmbH, Ludwigsburg, AP 200
- Schunk Kohlenstofftechnik GmbH, Giessen, AP 300
- Universität Erlangen: Lehrstuhl Glas und Keramik , WW3, AP 301
- Universität Erlangen: Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik CRT, AP 302
- Universität Stuttgart: Institut für Chemische Verfahrenstechnik ICVT, AP500
- Daimler AG, Stuttgart, AP 600

1.2 Ziel der Untersuchungen

Ziel der Untersuchungen am ICVT war eine Ermittlung des Anspringverhaltens unterschiedlicher Versuchsmuster im Vergleich zu einem kommerziellen Cordierit- Katalysator. Damit sollte der Stand der Entwicklung der Versuchsmuster bewertet und die besonderen Vorteile oder Schwachpunkte der Versuchsmuster in Bezug auf das

Ansringverhalten unter reproduzierbaren Bedingungen ermittelt werden. In der Folge sollte aus den Ergebnissen ein Faktor bestimmt werden, um welchen der Gehalt an Edelmetall Platin reduziert werden könnte ohne das Ansringverhalten zu verschlechtern. Als Referenz diene ein dem Stand der Technik entsprechender beschichteter Cordieritträger. Außerdem sollen die Messungen Auskunft darüber geben welches Herstellungsverfahren (CVI oder S- Route) die gestellten Anforderungen besser erfüllt und letztlich für eine Serienfertigung in Frage kommen könnte.

1.3 Aufbau und Funktion der Versuchsanlage für 1“- Proben

Zur Durchführung der Untersuchungen wurde am ICVT eine Versuchsanlage aufgebaut. Da die entwickelten KREM-Träger zunächst für die Abgasnachbehandlung beim Kaltstart von Dieselfahrzeugen vorgesehen war, wurde in den Messreihen eine Maximaltemperatur von $T_{max} = 300 \text{ °C}$ als ausreichend gesehen. Bei Raumtemperatur beginnend, wird dieser Temperaturbereich im Versuch in Form einer Temperaturrampe mit vorgegebener Steigung durchlaufen. Gemessen werden der Zeitverlauf von Umsatz und der Temperatur der Versuchsmuster.

Wärmeverluste durch Wärmeaustausch mit der Umgebung können den Aufheizvorgang während der Versuchsdurchführung beeinträchtigen und müssen daher so gering wie möglich gehalten werden. Metall besitzt eine hohe Wärmeleitfähigkeit und eignet sich deshalb nicht als Werkstoff für die Versuchsreaktoren. Die Reaktoren wurden daher aus Quarzglas gefertigt. Ein Doppelmantel mit Ringspalt umgibt das Innenrohr, in das die Versuchsmuster eingebaut werden. Die innere Oberfläche des Doppelmantels ist mit einem temperaturbeständigen (max. 700 °C) Goldspiegel beschichtet. Außerdem wird der Ringspalt evakuiert. Durch die Goldverspiegelung und das Vakuum im Ringspalt wird sowohl die Wärmeleitungs-transport wie der Strahlungstransport an die Umgebung minimiert, sodass die Reaktion unter nahezu adiabaten Bedingungen abläuft. Die Glasreaktoren sind über eine PTFE- gedichtete Flanschverbindung mit der stationär installierten Lufterhitzereinheit verbunden, über welche auch die Zuführung der Reaktionsgase erfolgt. Im Reaktor befindet sich vor der Probe ein Flügelmischer, der eine gleichförmige Konzentration und Temperatur des Reaktionsgasgemisches vor Eintritt in den Versuchsmonolith garantiert. Die Entnahme zur Analyse der Reaktionsgase befindet sich nach einem weiteren Flügelmi-

scher hinter dem Probenkörper. Die Glasrohre können zum Bestücken mit Proben einfach und schnell demontiert werden.



Abbildung 1: Der Versuchsstand am ICVT.

1.4 Versuchsprogramm Light Off 1“- Proben

Neben Proben aus den zwei Herstellungsverfahren der KREM-Träger wurden zur auch Proben mit Variationen des Washcoatsubstrats vermessen. Eine *Verringerung der Washcoatdicke* würde den Vorteil des schnelleren Aufheizens verstärken. So könnte trotz geringerer Edelmetallbeladung, durch den schnelleren Temperaturanstieg ein identisches oder sogar verbessertes Light Off-Verhalten erreicht werden als beim Cordierit-Träger. Eine Verringerung der Washcoatdicke führt aber zu einem Verlust an spezifischer Katalysatoroberfläche und damit an katalytischer Aktivität. Daher hat man sich für eine *Reduzierung der Edelmetallbeladung* bei gleicher Washcoatdicke entschieden.

Um den Vorteil gegenüber dem Standardkatalysator einzugrenzen, erfolgten Messungen mit 55 % und 77 % und 100 % Edelmetall(EM)- Beladung bei gleicher Washcoatdicke. (entspricht 50g, 70g und 90g Pt/ft³, Referenz: Standardkatalysator | Cordierit | DOC 90 g Pt/ft³). Das Ergebnis aller Versuchsreihen sollte eine Beschreibung des Zusammenhangs zwischen katalytischer Aktivität, Washcoat mit reduzierter Edelmetallbeladung im Vergleich zu Standardkatalysatoren erlauben und außerdem den Faktor des möglichen EM–Einsparpotenzials liefern.

Als Voraussetzung für den Einsatz im Motorprüfstandsversuch mussten als Mindestanforderungen eine festgelegte Festigkeit (Daimler AP 600), eine ausreichend hohe Zelldichte (>300 cpsi) und ein bestimmter Endumsatz der Musterproben erreicht werden. Um definierte Ausgangsbedingungen zu schaffen wurden alle Proben vor dem Einbau in den Reaktor für 15 h bei 750°C mit einer speziellen Alterungsanlage hydrothermal gealtert. Dabei handelte es sich um eine für automobiler Katalysatoruntersuchung gängige und notwendige Vorkonditionierung.

Auf einer weiteren Laboranlage, sollte das Oxidationsverhalten und die Hochtemperaturbeständigkeit ($T_{\max} = 1400^{\circ}\text{C}$) gemessen und, zusätzlich zum AP 301 (Universität Erlangen: Lehrstuhl Glas und Keramik), der Nachweis der Langzeit-Stabilität der Keramikproben geführt werden. Dabei wurden die Proben in einem Ofen erhitzt und gleichzeitig mit Luft überströmt. Zum Nachweis einer möglichen Kohlenoxidbildung bei der Hochtemperaturbehandlung wurde ein *Siemens Ultramat* für CO und CO₂ (bis 5000 ppm) verwendet. Die Hochtemperaturbeständigkeit konnte auch unter Einfluss von Wasserdampf untersucht werden.

1.5 Versuchsbedingungen

Die Versuchsbedingungen sind im Folgenden zusammengestellt:

Probengeometrie und Beschichtung:

- KREM Versuchsmuster und kommerzielle Cordierit Träger
- 1“- Monolithe (Bohrkerne aus Vollkat), Länge: ca. 100 mm
- Beschichtung: Rex 1500 (Washcoat mit Katalysator Platin)
- Beschichteter: Engelhard (heute BASF)

Versuchsablauf:

- Hydrothermale Alterung
- Prüfen auf Endumsatz
- Erzeugen von Temperaturrampen
- Messen von Light Off- Verhalten (Detektor: FID)
- Messen von Temperaturprofilen
- Vergleichende Messungen

Reaktionsgase :

- Propen und Propan [1000 ppm] in Luft
- Leicht oxidierende Substanz: Propen im Temperaturbereich zw. 100 – 250° C.
- Schwer oxidierende Substanz: Propan für Temperaturen > 300°C

Für alle Bauteile galten gleiche Versuchsbedingungen:

- Beschichtung (außer Platingehalt)
- Vorkonditionierung Katalysator
- Einbau in Reaktor
- Gasbelastung 40000 h⁻¹

1.6 Versuchsdurchführung

Um das Einsparpotential bezüglich Platin zu bestimmen, waren die Funktionsmuster mit Washcoat in abgestufter Beladung von 90, 70 und 50 g Pt/ft³ beschichtet. Der Serienkatalysatorträger aus Cordierit war mit gleichem Washcoat, mit einer Beladung von 90 g/ft³, beschichtet. Ein Cordierit-geträgerter Oxidationskatalysator mit einer Pt-Beladung von 90 g/ft³ entspricht bei der Abgasnachbehandlung von Dieselfahrzeugen dem Stand der Technik. Vor Einbau in den Versuchsreaktor wurden die Versuchsmuster, hydrothermal bei 750° C und 10 % Wasserdampf in synthetischer Luft, gealtert. Diese Konditionierung diente dazu, die Proben in einen definierten Ausgangszustand zu bringen. Nach der Konditionierung wurden die Träger, mit Thermoelementen versehen und in die Versuchsanlage eingebaut. Eine Temperaturrampe, beginnend bei Raumtemperatur, simuliert einen reproduzierbaren Kaltstart. Bei Raumgeschwindigkeiten von 40000 h⁻¹ wurde der Umsatz von Propen(1000 ppm in Luft) sowie die Temperaturen vor, im und nach Katalysator gemessen. Vor und nach jedem Arbeitsschritt wurde die Gesamtmasse der Träger ermittelt.

1.7 Aufbau und Funktion der Versuchsanlage für Vollkörper

Die vorstehend beschriebenen Versuche mit Bohrkernen aus Versuchsmustern dienten der Vorprüfung und der Entscheidung in welcher Richtung die Versuchsmuster vor einem Motorprüfstandstest verbessert werden sollten. Die Motorprüfstandstests selbst erfordern vollständige Katalysatoren, die in einem entsprechenden Gehäuse eingebaut sind und an den Motorabgasstrang angeschlossen werden können.

Die Versuche am Motorprüfstand sollten zeigen wie sich die beschichteten Träger-substrate unter realistischen Bedingungen verhalten. Im vorausgegangenen CellSiC-Projekt haben fehlerhafte und nicht stabilisierte Substrate zu Schäden am Motorprüfstand geführt. Außerdem sind Messungen am Motorprüfstand teuer, schwer terminierbar und zeitlich nur begrenzt durchführbar. Daher sollen dort nur Bauteile eingesetzt werden deren Nachweis der Funktionstüchtigkeit ausreichend geführt wurde.

Zum Überprüfen dieser Funktionstüchtigkeit, sowie dem Nachweis von Verbesserungen beim Kaltstart unter streng reproduzierbaren Bedingungen wurde am ICVT ein weiterer Versuchsstand für gecante (mit Gehäuse versehene) Vollproben aufgebaut. Diese Versuchsanlage wird im Folgenden beschrieben. Sie besteht in wesentlichen aus 3 Elementen, der Abgasbereitstellung, einer Heizstrecke mit statischem Mischer an dessen Ende das Probenbauteil angeflanscht werden kann, und der Analytik. Ähnlich der Laboranlage, soll der Temperaturbereich der Kaltstartphase beginnend bei Raumtemperatur mit einer reproduzierbaren Temperaturrampe durchlaufen werden. Gemessen werden soll das Umsatzverhalten der Schadstoffkomponente Propen und der Temperaturverlauf im Versuchsmuster.

Der wesentliche Unterschied zur Laboranlage besteht in der realistischen Bauteilgröße und in der Gegenwart von Wärmeverlusten über die metallischen Rohrleitungen und Gehäuse, die in der Laboranlage durch den Einsatz von verspiegelten Doppelmantelreaktoren bewusst ausgeschaltet waren.

1.8 Versuchsprogramm Light Off Vollkörper

Auf der Anlage lassen sich Volumenströme bis zu 200 kg/h realisieren. Die Heizrate der Temperaturrampe kann durch die Leistungseinstellung 0 – 100 % der Heizregler

in weiten Grenzen variiert werden. Als Reaktionsgas wird wie in den Laboruntersuchungen Propen in verschiedenen Konzentrationen (1000, 3000 ppm) eingesetzt. Es können radiale und axiale Temperaturprofilen im Bauteil gemessen werden. Damit können ähnlich den Versuchen in der Laboranlage das Aufheizverhalten mit Light-Off der Reaktion und das Erlöschen der Reaktion beim Auskühlen des Katalysatorträgers (Light- Out) untersucht und vermessen werden.



Abbildung 2: Versuchsanlage zum Messen von Light Off und Light-Out katalytisch beschichteter Vollkörper in realen Baugrößen und zur Durchführung von Heißgastests.

Aufgrund unerwarteter Schwierigkeiten der Partner bei der Materialentwicklung konnten zunächst keine ausreichend stabilen Bauteile hergestellt werden. Daher kam die am ICVT aufgebaute und getestete Anlage bisher im Rahmen des Projekts nicht mehr zum Einsatz. Es ist aber geplant noch einige Tests mit den seit Kurzem verfügbaren neuen gecannten Bauteilen durchzuführen.

2 Ergebnisse

2.1 Stabilität und Zelldichte von CVI- SiC- Träger

Die für den *Einbau* in den Versuchsreaktor gestellten Anforderungen an Stabilität und Zelldichte der 1“- KREM- Funktionsmuster (Bohrkerne) wurden weitgehend erfüllt. Die CVI- Träger waren ausreichend stabil, sodass sie ohne Schäden in die Laborreaktoren eingebaut und vermessen werden konnten. Die CVI- Träger verfügten über eine Zelldichte von > 350 cpsi. Allerdings waren in den ersten Versuchsmustern die Lagen der Wicklungen stellenweise delaminiert, und bildeten dort keinen einheitlichen Zellverband aus.

2.2 Gewichtsverlust von CVI-SiC- Träger durch Konditionierung

Überraschenderweise führte die Vorbehandlung durch hydrothermale Alterung zu einem deutlichen Massenverlust aller CVI- Träger um ca. 18,5 %. Dabei handelt es sich um die Verbrennung von nicht als SiC gebundenem Kohlenstoff, der mit Luft zu CO₂ verbrannte. Ein CO₂- Analysegerät bestätigte diese Annahme. Der geringe Massenverlust der Cordierit-Probe (-3.7%) beruht auf der Verdampfung von gebundenen Wasser. Im Unterschied zum Vergleichsmuster aus Cordierit (incl. Beschichtung) waren die CVI- Träger nach der hydrothermalen Alterung zwischen 25,97 und 32,56 % leichter.

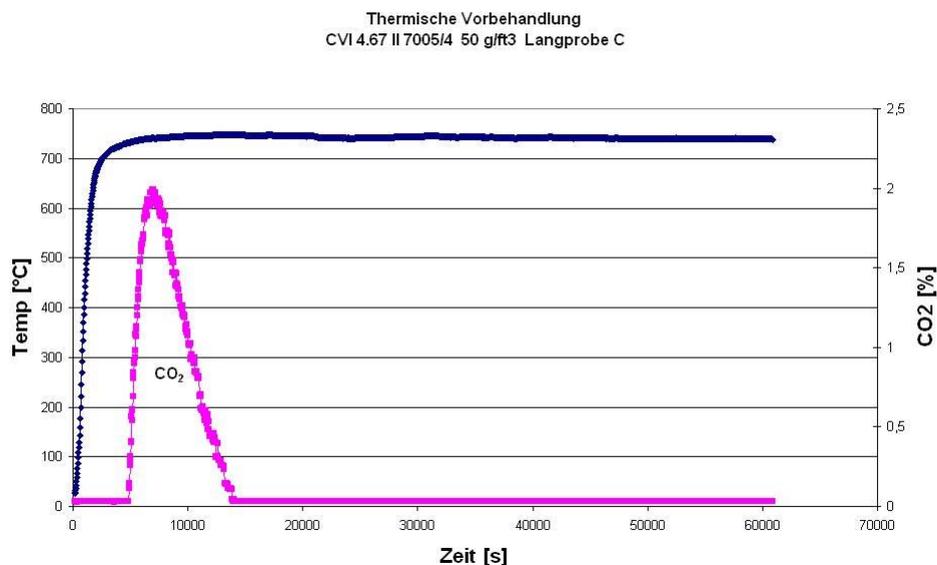


Abbildung 3: Temperaturverlauf und CO₂-Entwicklung während der hydrothermalen Alterung der CVI-Proben. Ein deutliches CO₂-Maximum tritt nach 1,5 Stunden bei 750° C auf. Im ppm-Bereich konnten CO₂-Spuren während der gesamten Messung nachgewiesen werden.

Tabelle 1: Massenverlust nach Thermischer Vorbehandlung (15 h, 750 °C)

Probe:	vor	nach	Verlust
➤ Cordierit 90 g/ft ³	28,53	27,45	-3,7 %
➤ CVI 4.65 III 90 g/ft ³	22,66	18,51	-18,3 %
➤ CVI 4.73 II 70 g/ft ³	24,58	20,02	-18,5 %
➤ CVI 4.67 II 50 g/ft ³	24,93	20,32	-18,5 %

(Angaben in Gramm)

Tabelle 2: Gesamtmassendifferenz der CVI- Funktionsmuster zum Cordierit

Probe:	Differenz mit	ohne Konditionierung
➤ CVI 4.65 III 90 g/ft ³	32,56 %	20,6 %
➤ CVI 4.73 II 70 g/ft ³	27,06 %	13,8 %
➤ CVI 4.67 II 50 g/ft ³	25,97 %	12,6 %

2.3 Vorteile der CVI- Träger beim Kaltstart

Durch Messungen auf der Laboranlage konnte nachgewiesen werden, dass die Aktivität von Katalysatorträgern aus CVI- Keramik gegenüber dem Vergleichsmuster Cordierit beim Kaltstart verbessert ist.

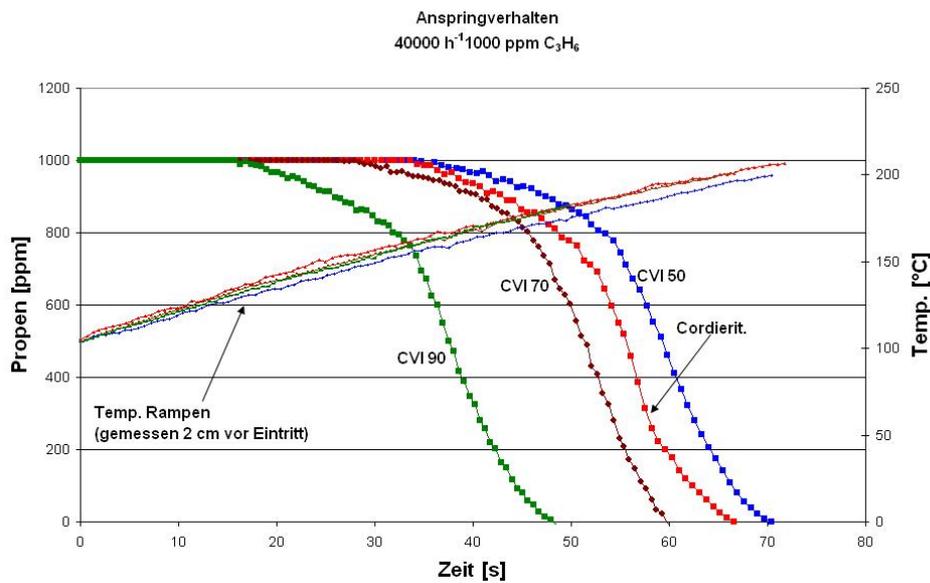


Abbildung 4: Gemessene Temperatur- und Umsatzverläufe für drei CVI-Proben mit 50, 70 und 90 g/ft^3 Pt im Vergleich zur Cordierit-Referenzprobe mit 90 g/ft^3 Pt. Die Gastemperaturen wurden 2 cm vor Eintritt in die Proben gemessen.

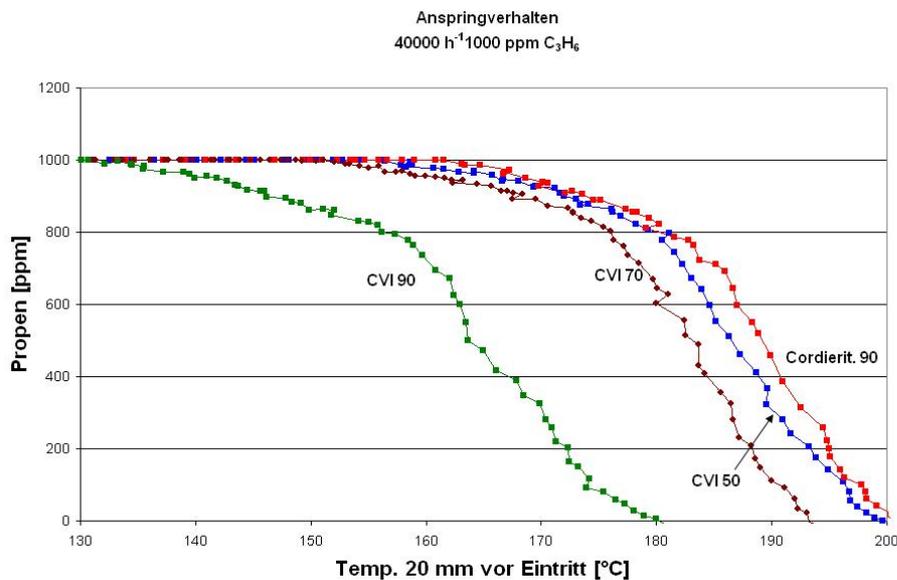


Abbildung 5: Versuchsergebnisse von Abb. 12, aufgetragen als Propenumsätze über der Zulauftemperatur.

Abbildung 4 zeigt die Zeitverläufe von Propenumsatz und Zulauftemperaturen identischer Katalysatorträger aus CVI-beschichtetem SiC, mit Washcoat unterschiedlicher Beladung von 90, 70 und 50 g Pt/ft^3 . Im Vergleich dazu wurde ein Cordierit-Monolith (400 cps) beschichtet mit gleichem Washcoat und einer Beladung von 90 g Pt/ft^3 vermessen.

In Abb. 5 sind für die gleichen Versuche die gemessenen Umsätze über der Zulauf-temperatur aufgetragen. Man erkennt, dass der CVI 4.65 III -Träger mit 90g/ft^3 früh bei 160°C zündet, nachfolgend der CVI 4.73 II -Träger mit 70g/ft^3 bei 177°C . Der CVI 4.67 II -Träger mit 50g/ft^3 und der Cordierit-Träger mit 90g/ft^3 verhalten sich ähnlich und zünden bei 183°C .

Die deutliche Verbesserung des Anspringverhaltens der CVI-Träger beruht auf ihrer geringeren thermischen Masse. Dadurch steigt die Temperatur im Träger bei gleicher Zulauf-temperatur schneller an, sodass bei der 70g/ft^3 -Probe der Propenumsatz trotz geringerer Platinbeladung höher liegt als bei der Cordierit-Referenz. Eine reduzierte Platinkonzentration kann somit durch den schnelleren Temperaturanstieg im Träger ausgeglichen werden.

Dieser Effekt lässt sich gut erkennen, wenn für die gleichen Versuche die Mitteltemperaturen im Monolith betrachtet werden, die sich aus den drei Messpositionen in Abb. 6 (Bildeinschub) ergeben. Trotz gleicher Zulauf-temperaturen (vgl. Abb. 4) liegt die Mitteltemperatur im Referenzmuster aus Cordierit stets deutlich unter der Mitteltemperatur der CVI-Träger. Die Aufheizrate ist dabei von untergeordneter Bedeutung. Die Differenz der Mitteltemperatur im Monolithen zum Cordierit beträgt bei diesem Versuch bis zu 40 K . Allerdings weicht die Mitteltemperatur des CVI 4.73 II -Trägers mit 70 g/ft^3 von den Temperaturverläufen der Proben mit 50 und 90 g/ft^3 deutlich ab.

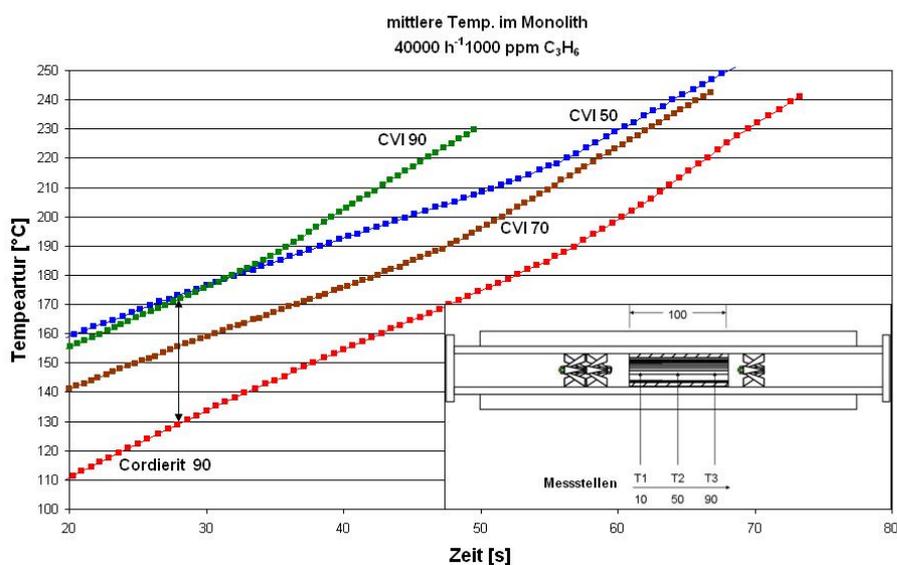


Abbildung 6: An den drei Messstellen (siehe Bildeinschub) gemessene und anschließend gemittelte Temperaturen bei den Versuchen von Abb. 4, aufgetragen über der Zeit.

Diese Abweichung wurde bei allen Messungen von CVI 4.73 II mit 70 g/ft³ festgestellt. Sie liegt offensichtlich an einer etwas höheren Wärmekapazität der 70 g/ft³-Probe und resultiert vermutlich aus den noch nicht ausreichend reproduzierbaren Herstellungsbedingungen dieser Versuchsmuster. Da eine automatisierte Aufwicklung (AP 200 Mann + Hummel) der Vorkörper aus Papier bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht die gewünschte Qualität erzeugte, wurde die Wicklung der keramisierten CVI- Träger durch Handarbeit (AP 300 Schunk) hergestellt. Die Muster zeigten zudem in allen Bereichen (Festigkeit, Zellzahl, Beschädigungen) eine sehr große Variabilität. Die Proben entsprachen in diesem Stadium einer ersten Vorentwicklung.

2.4 Gewichtszunahme durch Oxidation

Nach Versuchsdurchführung und Ausbau aus dem Reaktor wiesen die CVI- Träger eine Zunahme der Gesamtmasse auf.

Tabelle 3: Massenzunahme nach Anspringversuchen

Probe:	vor	nach	Veränderung
➤ CVI 4.65 III 90 g/ft ³	18,51	18,62	+0,11
➤ CVI 4.73 II 70 g/ft ³	20,02	20,26	+0,24
➤ CVI 4.67 II - 50g/ft ³	(20,32	20,64	+0,30

(Angaben in Gramm)

Die CVI- Träger waren in dieser Entwicklungsphase bei hohen Temperaturen noch nicht ausreichend oxidationsbeständig. Nachdem ein CVI- Träger bei 1000°C für 24 h mit 1l/min synthetischer Luft überströmt wurde erreicht der Träger fast wieder sein Ausgangsgewicht (Masse vor Konditionierung). Der Träger färbte sich dabei weiß was darauf hindeutet, dass ein Teil des noch vorhandenen Siliziums zu SiO₂ aufoxidiert wurde.

Tabelle 4: (Gesamt-) Massenänderung bei 1000° C, 24 h, 1l/min synth. Luft

Probe:	vor	nach	Veränderung
➤ CVI 4.65 V 90 g/ft ³	10,85	10,54	-0,31

(Angaben in Gramm)

2.5 Vergleich beschichteter SiC- Träger: CVI vs. S- Route

Nach den vorstehend beschriebenen Vergleichsmessung von beschichteten CVI-Funktionsmustern mit abgestufter Beladung (90,70 und 50 g Pt/ft³) und dem kommerziellen Cordieritträger mit einer Beladung von 90 g Pt/ft³ wurde im Berichtszeitraum ein weiteres Funktionsmuster aus SiC-keramischem Trägersubstrat auf das Anspringverhalten bei Kaltstart untersucht. Dieses Funktionsmuster war in dem Schlicker-Verfahren (S- Route, AP 300 Schunk) hergestellt worden. Dabei handelt es sich um eine Alternative zum CVI-Verfahren, die mögliche Vorteile aufgrund der einfacheren Beschichtungstechnik bieten könnte, zumal CVI- Träger zu diesem Zeitpunkt nur in einem aufwändigen (Batch) -Verfahren (Schunk) hergestellt werden konnten.

In dieser Messreihe wurden ausschließlich SiC-Träger nach der CVI- und der S- Route miteinander verglichen. Ziel der Untersuchung war, festzustellen, wie sich die unterschiedlichen Trägersubstrate, bei gleicher Beladung auf das Aufheizverhalten und die Schadstoffkonvertierung beim Kaltstart auswirken.

In einer zusätzlichen Messreihe wurde außerdem der Einfluss der Wärmekapazitäten aller drei unterschiedlicher Trägerkeramiken bei Absenken der Gaszulauftemperatur untersucht. Dabei interessierte, wie schnell sich das Abkühlen auf das Erlöschen der katalytischen Aktivität (Light Out) auswirkt.

2.6 Stabilität und Zelldichte von S- Route SiC- Träger

Die Zelldichte der S- Route Träger von ca. 350 cpsi entsprach der Zelldichte der CVI-Träger, beide Träger wurden (in Handarbeit) aus gleichartigen Papierwickelkörpern hergestellt. Die Zellwände der S-Route waren aber erkennbar dicker, die Gesamtmasse der Träger schwerer. Die S- Route Träger hatten zudem eine körnige Struktur die sehr anfällig gegen Stoß war. Im Vergleich zum CVI- Träger waren die S- Route Träger brüchiger. Delamination einzelner Schichten der Wicklung, wie sie teilweise bei CVI- Muster festgestellt wurden, waren dagegen bei den 1“- Proben der S-Route nicht zu erkennen.

2.7 Kein Gewichtsverlust bei S-Route SiC- Träger durch Konditionierung

Wie bereits erwähnt, führte die thermische Vorbehandlung der CVI-Träger zu einem deutlichen Massenverlust von ca. 18,5 % (der in den Trägern enthaltene Restkohlenstoff wurde verbrannt). Die Konditionierung der S-Route-Träger dagegen führte zu keinem Massenverlust, lediglich die im Träger enthaltene Restfeuchte wurde (ähnlich wie bei Cordierit) durch die hohe Temperatur entfernt. Die für die einzelnen Proben ermittelten Daten sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Massenverlust nach Thermischer Behandlung (15 h, 750 °C)

Probe:		vor	nach	Verlust	Diff. zu Cordierit
Cordierit	90 g/ft ³	28,53	27,45	-3,7 %	-
CVI 4.65 III	90 g/ft ³	22,66	18,51	-18,3 %	32,53 %
CVI 4.73 II	70 g/ft ³	24,58	20,02	-18,5 %	27,06 %
CVI 4.67 II	50 g/ft ³	24,93	20,32	-18,5 %	25,94 %
CVI 4.74 II	70 g/ft ³	25,90	21,29	-17,8 %	22,42 %
CVI 4.67 I	50 g/ft ³	24,21	19,74	-18,4 %	28,07 %
CVI 4.65 I	90 g/ft ³	23,65	19,32	-18,3 %	29,62 %
S 4.74 II	70 g/ft ³	25,48	24,74	-3,95 %	10,83 %
S 4.79 II	50 g/ft ³	24,33	23,53	-3,28 %	14,26 %
S 4.75 I	90 g/ft ³	24,42	23,44	-3,99 %	14,59 %

(Angaben in Gramm)

Die Ergebnistabelle zeigt dass die Gesamtmasse (nach der Konditionierung) der S-Route Träger größer als die der CVI- Träger ist. Die Gewichtsreduktion zum Cordierit beträgt für einen S- Route Träger zwischen 10,83 und 14, 59 %. Der CVI –Träger dagegen ist in der Gesamtmasse zwischen 22,42 und 32,53 % um das Doppelte gewichtsreduziert.

2.8 S-Route und CVI -Träger beim Kaltstart

Abbildung 7 zeigt alle Versuchsergebnisse in Form des Propenumsatzes der einzelnen Proben über der Gaszulauftemperatur, gemessen 2 cm vor Eintritt in die Probe. Man erkennt, wie die Reaktion bei CVI und S-Route mit sinkendem Pt-Gehalt immer später anspringt. Das Vergleichsmuster der S- Route zeigt dabei ein deutlich

schlechteres Ansprungsverhalten. Die S- Probe mit 90 g Pt/ft³ liegt in seinem Ansprungsverhalten zwischen dem der CVI-Proben mit 70 und 50 g/ft³ Platingehalt. Für diesen Versuch wurden neue CVI- Träger, die ebenfalls hydrothermal konditioniert waren verwendet.

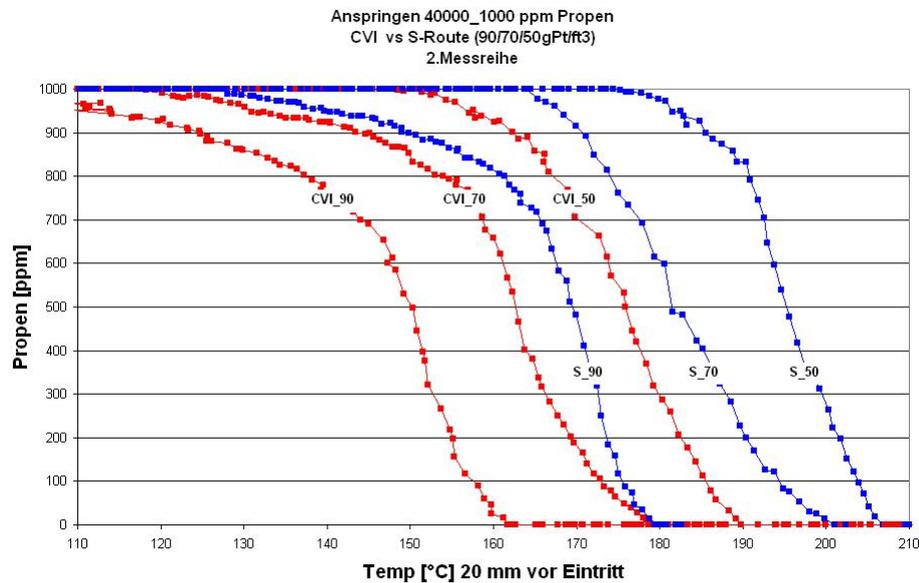


Abbildung 7: Vergleich der Propen-Umsätze in Abhängigkeit der Eintrittstemperatur von CVI- und S- Route Katalysatorträger mit 90, 70, 50 g Pt/ft³ Beschichtung, bei Raumgeschwindigkeit von 40.000 h⁻¹ und 1000 ppm Propen in Luft.

Durch die kleinere Masse und damit die geringere Wärmekapazität ist das Ansprungsverhalten der Katalysatorträger aus CVI-Substrat gegenüber dem Vergleichsmuster der S- Route beim Kaltstart verbessert. Der Einfluss der höheren Wärmekapazität der S- Route- Träger zeigt sich auch, wenn man ähnlich wie in Abb. 6 die Mitteltemperaturen verfolgt. Im Unterschied zu Abb. 6 sind die Mitteltemperaturen aber in Abb. 8 nicht über der Zeit sondern über der Zulaufemperatur aufgetragen. Man erkennt, dass die S-Route Träger den Trägern der CVI-Route mit einer Temperaturdifferenz von ca. 20° C folgen und damit ähnlich liegen wie die Cordierit-Referenz.

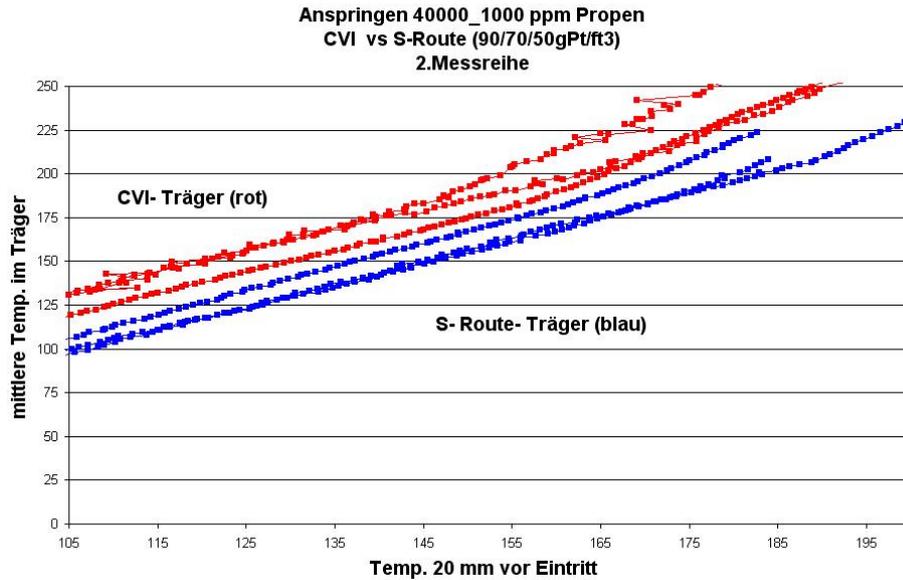


Abbildung 8: Die über die Länge gemittelten Temperaturen im Träger in Abhängigkeit von der Zulaufemperatur.

Zwischen CVI- und S-Route Träger wurden neben der Trägermasse auch Abweichungen in der Masse der katalytischen Beschichtung (Washcoat) festgestellt. Eine Auswertung der Beschichtungsdaten (AP 600 Daimler) zeigte, dass S-Route-Träger im Mittel 5% weniger Beschichtungsmasse als die CVI- Träger aufwiesen. Dies lies sich auch beim Vergleich der katalytischen Aktivität gemäß Abb. 9 nachweisen. Hier wurde der stationäre Propenumsatz bei konstant gehaltener Temperatur in 10° - Schritten von 150 bis 210° C gemessen.

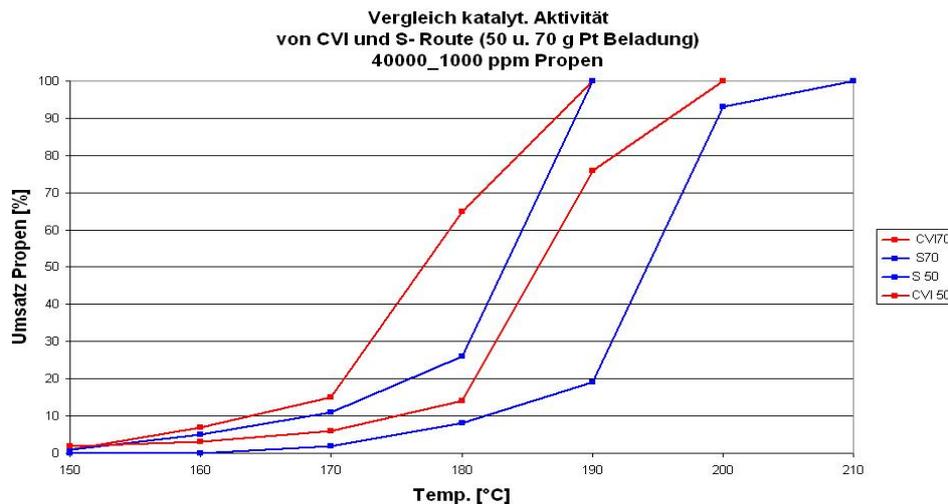


Abbildung 9: Vergleich des stationären Propenumsatzes für mit 50 und 70 g/ft³ Pt beschichtete CVI- und S-Route-Träger über der Zulaufemperatur. Bei gleichen Temperaturen erzielen die CVI- Träger (rot) höheren Umsatz als die S-Route-Träger.

Die adiabaten Quarzglasreaktoren sind für solche Messungen allerdings nur bedingt geeignet, da die Proben temperatur über der Probenlänge nicht konstant gehalten werden kann. Das zeigte sich bei den Proben mit 90 g/ft³ Pt, bei denen aufgrund der hohen katalytischen Aktivität bei Überschreiten einer bestimmten Zündtemperatur Vollumsatz auftrat. Besser geeignet wären in diesem Fall isotherme Flachbettreaktoren, die am ICVT für Kinetikmessungen routinemäßig eingesetzt werden. Aufgrund ihrer runden Wickelform lassen sich die SiC- Proben aber nicht in die Flachbettreaktoren einbauen.

2.9 Gewichtszunahme durch Oxidation

Nach Versuchsdurchführung und Ausbau aus dem Reaktor wiesen alle Träger eine geringfügige Zunahme der Gesamtmasse auf (Tabelle 6). Die Massenzunahme wird auf die Bildung von SiO₂ zurückgeführt. Auch die S-Route-Träger schienen nicht oxidationsbeständig zu sein.

Tabelle 6: Massenzunahme nach Anspringversuchen

Probe:	vor	nach	Veränderung
CVI 4.65 III 90 g/ft ³	18,51	18,62	+ 0,41
CVI 4.73 II 70 g/ft ³	20,02	20,26	+ 0,24
CVI 4.67 II 50 g/ft ³	20,32	20,64	+ 0,32
CVI 4.74 II 70 g/ft ³	21,29	21,55	+ 0,26
CVI 4.67 I 50 g/ft ³	19,74	19,91	+ 0,17
CVI 4.65 I 90 g/ft ³	19,32	19,41	+ 0,11
S 4.74 II 70 g/ft ³	24,74	24,67	- 0,07 (Bruch)
S 4.79 II 50 g/ft ³	23,53	23,55	+ 0,02
S 4.75 I 90 g/ft ³	23,44	23,57	+ 0,13

(Angaben in Gramm)

2.10 Messungen zum Light Out (Erlöschen)

In einer weiteren Messreihe wurde der Einfluss sinkender Gaszulauftemperaturen auf das Umsatzverhalten der beschichteten Trägerkeramiken untersucht. Dazu wurde die Zulauftemperatur in sägezahnförmigen Rampen zwischen einer Minimaltemperatur, und einer Maximaltemperatur verändert (Raumgeschwindigkeit von 40.000

h^{-1} und Propenkonzentration von 1000 ppm in Luft). Überschreitet die Zulauftemperatur die Maximaltemperatur schaltet der Lufterhitzer aus, bei Unterschreiten der Minimaltemperatur geht er wieder in Betrieb (bei gleicher Leistungseinstellung). Die Steigung der Aufheiz- und Abkühlrate der Zulauftemperatur war somit nicht aufgeprägt. Im Fall der Cordierith-Referenz lag die Minimaltemperatur bei 150 und die Maximaltemperatur bei 200°C. Dabei vollzieht der Cordierit innerhalb 400 Sekunden 4 sägezahnartige Zyklen (Abb.10). Die SiC-Träger bilden in der gleichen Zeit 3 sinusförmige Zyklen aus, da die Minimaltemperatur je nach Platingehalt unterschiedlich stark angehoben werden musste, um einen Umsatzeinbruch während des Abkühlens zu verhindern. Die Maximaltemperatur wurde bei den Versuchen auf 220°C begrenzt. Aufgrund der veränderten Temperaturen ist der Abkühl- und der Wiederaufheizvorgang bei den SiC-Trägern verzögert ausgebildet. (Abb.11- 14). Die SiC- Träger erreichen wegen der höheren Maximaltemperatur beim Aufheizen im Vergleich zum Cordierit (280°) ein weit höheres Temperaturniveau (>320°). Der Abkühlvorgang wird dadurch verlängert. Da die SiC-Träger aber im Vergleich zum Cordierit auch schneller auskühlen, ist der Vorgang des Wiederaufheizens entsprechend verlängert. Der Cordierit ist aufgrund seiner höheren Wärmekapazität in der Lage, die Temperaturwechsel besser zu puffern. Bei sinkender Gaszulauftemperatur wird durch seine thermische Trägheit ein vorzeitiges Auskühlen und damit ein Umsatzeinbruch verhindert. Innerhalb eines Zyklus fällt die Temperatur im Träger lokal nie unter 250°C. Der Propenumsatz blieb mit 100 % immer voll erhalten.

Die SiC- Träger dagegen kühlen aufgrund fehlender thermischer Trägheit stark aus. Das Absenken der Temperatur kann zum Umsatzeinbruch und u. U. zum vollständigen Erlöschen der Reaktion führen. Bei Reduzierung der Platinmenge wird infolge fehlender katalytischer Aktivität weniger Reaktionswärme freisetzt. Eine reduzierte Edelmetallbeladung beschleunigt damit das Erlöschen der Reaktion und das Auskühlen des Trägers zusätzlich.

Das Erlöschen der SiC-Träger kann nur durch Anheben der Temperatur vermieden werden. Um das Verlöschen der SiC- Trägers mit 90g/ft³ Pt- Beladung zu verhindern waren mindestens 170°C erforderlich (Abb.11 und 12), bei 70g/ft³ Beladung 180°C, bei 50g/ft³ Beladung mindestens 200°C (Abb.13 und 14). Bei Unterschreiten der genannten Temperaturuntergrenzen kam es durch Auskühlen stets zum Einbruch des Propenumsatzes. Die S-Route Träger hatten aufgrund ihres höheren Gewichts hier

leichte Vorteile, die aber durch die verminderte katalytische Aktivität in dieser Messreihe nur schwach ausgeprägt waren.

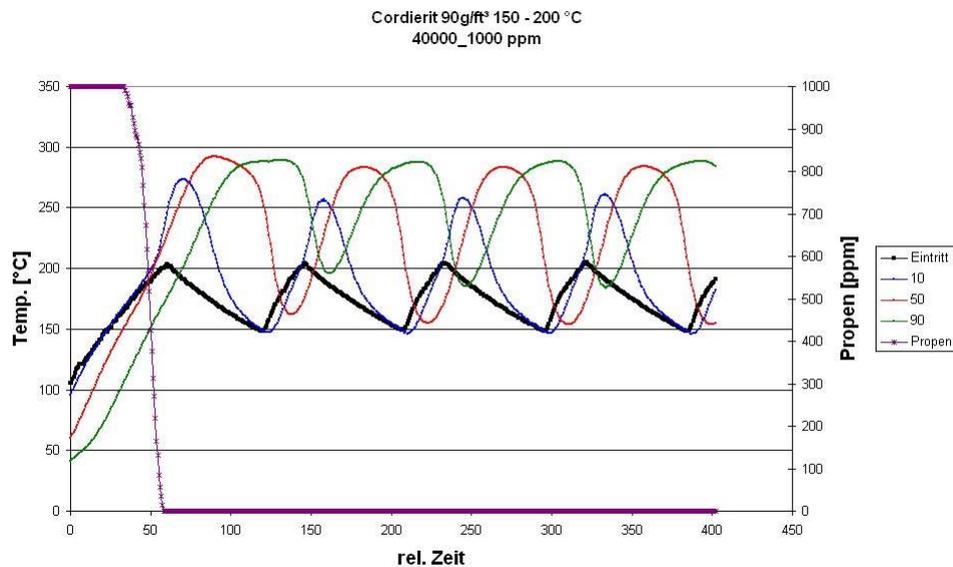


Abbildung 10: Temperaturen und Propenumsatz bei sägezahnförmiger Änderung der Zulauftemperatur für den Cordierit-Probenkörper mit $90 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt}$. Die Zulauftemperatur ist schwarz, die Temperaturen im Probenkörper nach 10 mm blau, nach 50 mm rot, nach 90 mm rot und die Propenkonzentration (rechts) ist lila dargestellt. Der Propenumsatz liegt immer bei 100 %. Die Temperatur im Träger sinkt nie unter 250°C .

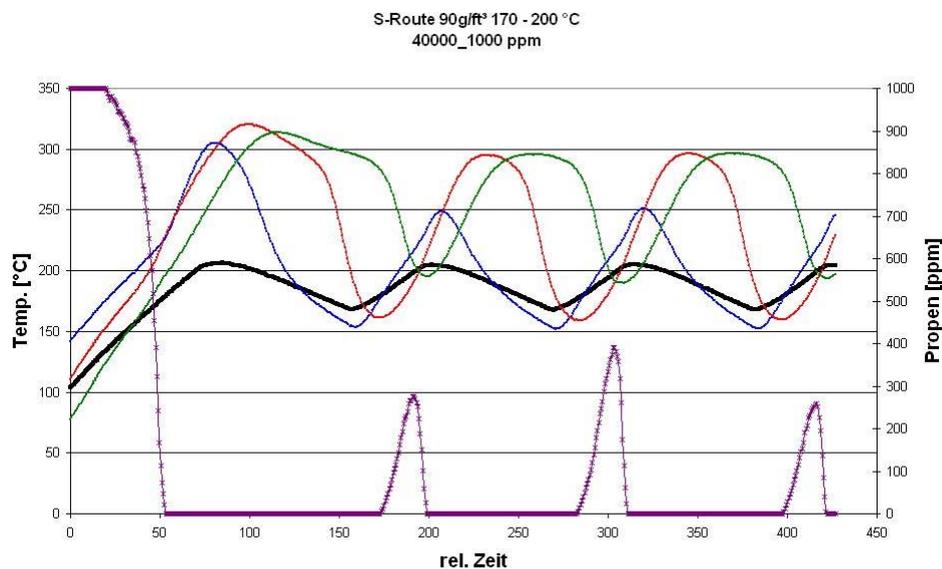


Abbildung 11: Zu Abb. 10 vergleichbare Ergebnisse für den S-Route- Träger, mit $90 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt}$. Die untere Grenze der Hysterese muss auf 170°C angehoben werden, um ein Verlöschen der Reaktion zu verhindern. Die Maximal-Zulauftemperatur der Rampe beträgt 220°C . Trotzdem kommt es beim Absenken der Gaszulauftemperatur zu Umsatzrückgang und zum Auskühlen des Trägers.

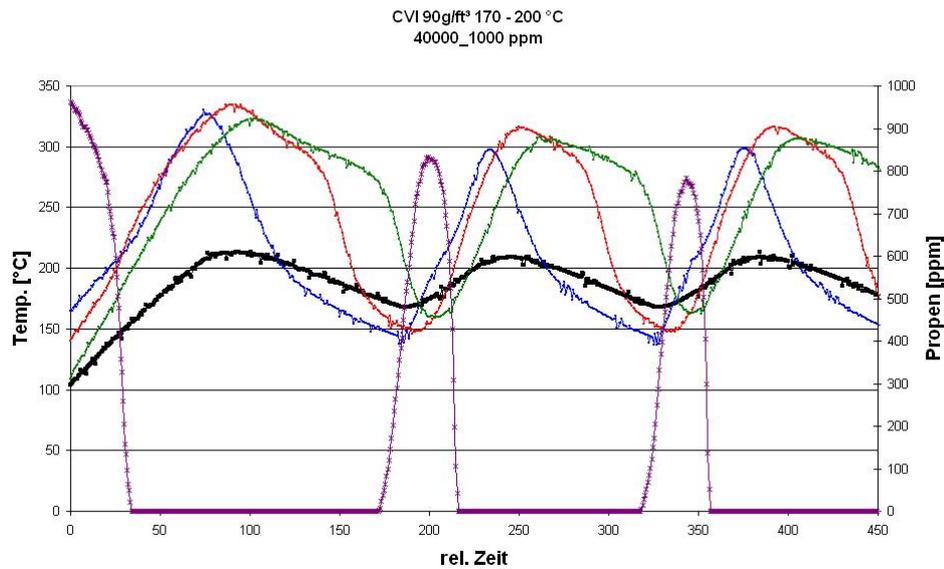


Abbildung 12: CVI –Träger mit 90 g/ft³ Pt. Der CVI-Träger kühlt sich beim Absenken der Zulauftemperatur auf 170°C im Vergleich zum S-Route Träger noch stärker ab, die Reaktion erlischt nahezu vollständig.

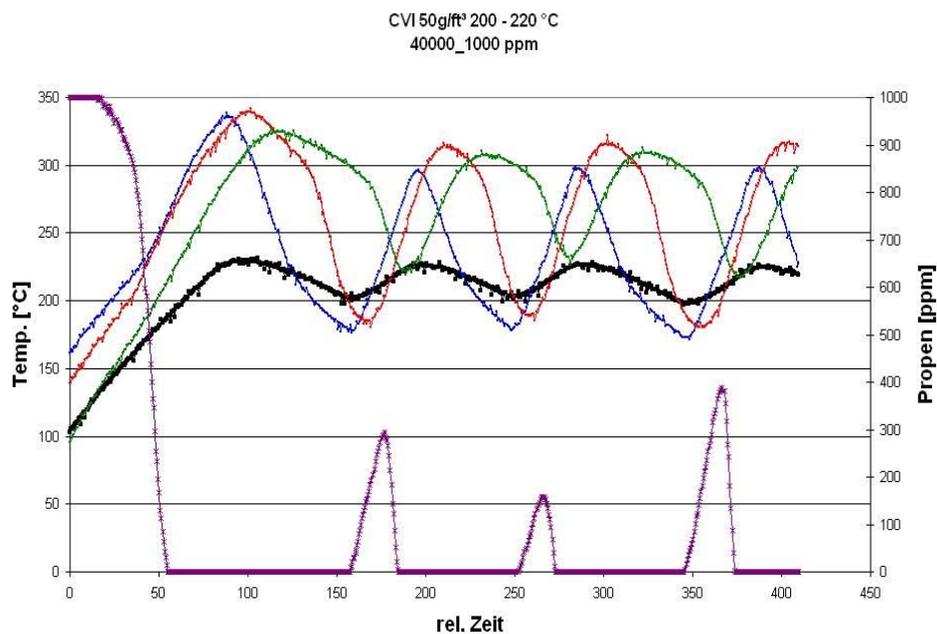


Abbildung 13: CVI- Träger mit einer Beladung von 50 g/ft³ Pt. Um das Verlöschen zu vermeiden muss die Zulauftemperatur-Untergrenze mindestens 200° betragen (Obergrenze wiederum 220°C). Die Maximaltemperatur im Monolith liegt nun wie bei Abb. 10 (Cordierit) lokal immer über 250°C, dennoch bricht der Propenumsatz während der Abkühlphase ein.

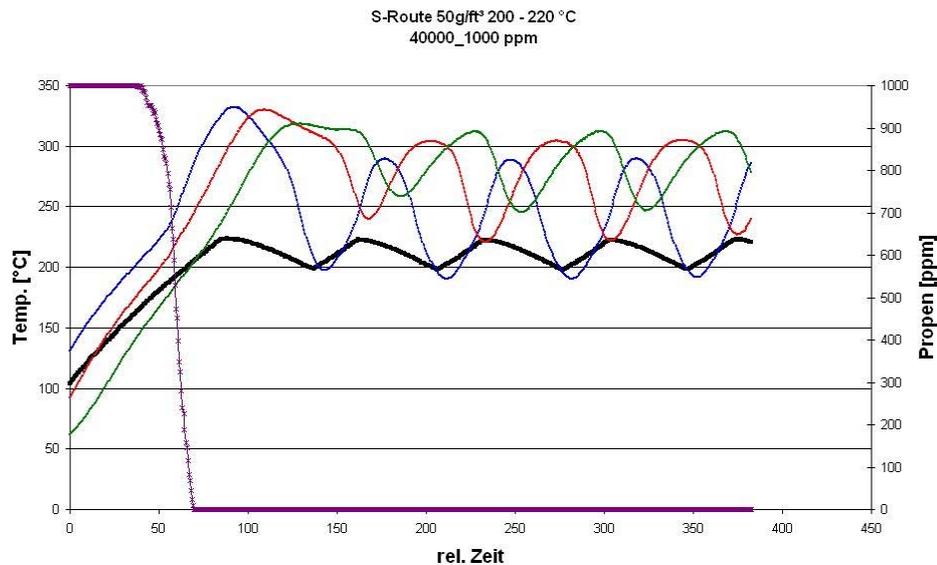


Abbildung 14: Der S-Route Träger mit 50 g/ft³ Pt besitzt gegenüber dem CVI-Träger (Abb. 13) durch seine höhere thermische Masse beim Abkühlverhalten Vorteile. Die Reaktion bricht nicht ein.

Wie bereits gezeigt wurde haben SiC- Keramikträger aus dem CVI-Herstellungsverfahren gegenüber der thermisch trägeren Cordierit-Keramik deutliche Vorteile in der Kaltstartphase. Auch S-Route Träger sind gewichtsreduziert und würden diesen Vorteil bei einer Vergleichsmessung mit Cordierit zeigen. Da die S-Route Träger aber nur die halbe Gewichtsreduzierung der CVI-Träger haben, würde auch die Größenordnung des Vorteils der CVI-Träger nur etwa zur Hälfte erreicht werden. Die verminderte Pt-Beladung der Beschichtung der S-Route Träger vergrößerte in dieser Messreihe den Unterschied zusätzlich. Bei ordnungsgemäßer Beschichtung sollten ein mit 50 g/ft³ Pt beladener CVI -Träger und ein mit 70 g/ft³ Pt beladener S-Route Träger beim Ansprungsverhalten ein vergleichbares Verhalten zeigen.

Die Träger reagieren sehr empfindlich auf Temperaturschwankungen. Der Vorteil der verringerten thermischen Masse der SiC-Träger beim Kaltstart, wird somit bei Absenken der Gastemperatur unter kritische Werte zum Nachteil. Der Effekt der verringerten thermischen Masse führt zu einem raschen Auskühlen bis hin zum Erlöschen der Reaktion. Wie stark dieser Effekt ist, hängt zusätzlich von der Menge an Platin ab. Vermeidet man das Absenken der Abgastemperatur nach dem Kaltstart unter kritische Werte ist der Nachteil hinfällig.

2.11 Entscheidung zum Herstellungsverfahren

Der eindeutige Befund aus den vorstehend diskutierten Messungen in der ICVT-Laboranlage und weitere Ergebnisse aus der Materialprüfung (AP 600 Daimler) führten zu der Entscheidung der Projektpartner, sich im weiteren Verlauf des Projektes auf die Weiterentwicklung ausschließlich der CVI-Variante zu konzentrieren und die Weiterentwicklung der S-Route SiC-Träger aufzugeben. Das CVI- Herstellungsverfahren hat die die gestellten Anforderungen an die Endanwendung (höhere katalytische Umsätze und früheres Anspringen beim Kaltstart) besser erfüllt. Demgegenüber waren die Zellwände der S-Route sichtbar dicker und die Gesamtmasse der Träger schwerer (siehe Tabelle 6). Die S- Route Träger hatten eine körnige Struktur die anfällig gegen Stoß ist. Im Vergleich zum CVI- Träger waren die S- Route Träger brüchiger. Der einzige Vorteil aus Sicht des ICVT war bei derzeitigem Entwicklungsstand die Beständigkeit des Materials bei der Konditionierung (kein Masseverlust durch Ausbrennen von Kohlenstoff wie beim CVI-Träger). Die Vorteile der Reduzierung der thermischen Masse, die letztendlich zu den Verbesserungen beim Kaltstart führen, liegen eindeutig beim CVI-Träger. Zwar erfordert das Ausbrennen von verbliebenem Kohlenstoff einen zusätzlichen Prozessschritt, wird aber als lösbar angesehen. Durch das Ende der Entwicklungsarbeiten zur S- Route würden zudem Kapazitäten frei, die eine vertiefte Arbeit im Bereich der CVI- Keramik erlauben.

2.12 Veränderung der katalytischen Aktivität von CVI- Träger

Ursprünglich war es ein Ziel der Arbeiten am ICVT zu zeigen, um wieviel Prozent der Platingehalt der CVI-Träger im Vergleich zu dem Cordierit-Standard reduziert werden kann. Dazu sollten in verschiedenen Messreihen eine Feinabstimmung der Platinbeladung für den Washcoat durchgeführt werden. Aufgrund anhaltender Probleme bei Materialentwicklung und Herstellung der SiC- Träger in der offiziellen Projektlaufzeit konnten die dafür nötigen Versuchsmuster allerdings nicht geliefert werden. Die Untersuchungen im Rahmen der offiziellen Projektlaufzeit beschränkten sich daher auf die vorstehend beschriebenen Aktivitäten. Die dabei eingesetzten Teile wiesen allerdings verschiedene Mängel wie mangelnde Oxidationsbeständigkeit, Masseverlust durch Oxidation von Restkohlenstoff, fehlende isostatische Festigkeit und unterschiedliche Zellzahl auf. Auch die Verbundfestigkeit der Wickellagen, insbesondere

nach Anwendungen realistischer Betriebweise (Heißgasprüfstand Emcon) war nicht beständig. Der Projektpartner Daimler (AP 600) hat alle diese Mängel ausführlich beschrieben.

Weil weiterentwickelte Bauteilproben, die dem gewünschten Anforderungsprofil entsprechen, nicht zur Verfügung standen, wurde untersucht, ob die vorliegende Probencharge einer weiteren Versuchsreihe unterzogen werden kann. Geplant war die leicht oxidierbare Schadkomponente Propen durch die schwerer oxidierbare Komponente Propan zu ersetzen und damit den Temperaturbereich auf Werte $> 300\text{ °C}$ auszudehnen. Propan zündet katalytisch bei ca. 300 °C ; um Endumsatz zu erreichen müssen Temperaturen von ca. 600 °C erreicht werden. Dabei stellte sich heraus, dass Messungen eines 50/50- Propan/Propen- Gemisches bei analoger Versuchsdurchführung (Raumgeschwindigkeit 40000 h^{-1} , Konz. 1000 ppm) auf der Laboranlage nicht durchführbar waren. Die notwendigen Temperaturen $> 300\text{ °C}$ waren mit dem vorhandenen Lufterhitzer nur mit starken zeitlichen Verzögerungen, bzw. 600 °C gar nicht erreichbar.

Eine entsprechende Aufrüstung der Versuchsanlage wurde zurückgestellt als sich herausstellte, dass die zunächst erhaltenen Ergebnisse der CVI-Träger während der folgenden Versuche nicht mehr reproduzieren ließen. Der beschriebene Vorteil beim Aufheiz- und Zündverhalten der CVI- Träger war nur noch stark vermindert nachzuweisen. Zur Aufklärung wurde zunächst die Anlagentechnik einer ausführlichen Überprüfung unterzogen. Speziell der Verlust des Vakuums der verspiegelten Doppelwandreaktoren wurde als mögliche Fehlerquelle vermutet. Thermoelemente, Messtechnik und alle relevanten Anlagenbauteile wurden überprüft, ohne dass damit die Unterschiede erklärt werden konnten. Auch eine zwischenzeitliche Schädigung der ausgebauten Bauteile in der Zeit zwischen den Messungen konnte ausgeschlossen werden. Die Proben waren während dieser Zeit in Plastikbeutel verpackt im Labor gelagert.

Daher wurde in weiteren Messreihen das Ansprungsverhalten der alten Träger mit dem noch verfügbaren neuen Träger der Chargen CVI 4.65 mit 90 g und CVI 4.74 mit 70 g Pt/ft³ Beladung überprüft. Zum Vergleich wurde ein auch neuer Cordieritträger (90 g Pt/ft³) untersucht.

Die Laboranlage ist mit zwei identisch aufgebauten Reaktoren ausgestattet. Um auszuschließen, dass es möglicherweise doch zu Unterschieden im Aufheizverhalten zwischen den Reaktoren kommt, wurden die neuen Messungen immer nur im selben Reaktor mit derselben Heizquelle durchgeführt. Frische CVI- Proben mit 50 g Platinbeladung standen allerdings nicht mehr zur Verfügung.

Vor Einbau in den Versuchsreaktor wurden die Versuchsmuster wie bisher bei 750° C für 15 h in synthetischer Luft gealtert, um die Proben in einen definierten Ausgangszustand zu bringen. Wie bereits beschrieben wird durch die Verbrennung von freiem Kohlenstoff, die Masse der CVI- Bauteile weiter reduziert (Tabelle 7). Bei dieser Messreihe wurde nicht hydrothermal gealtert, weshalb die Massenreduzierung etwas geringer ausfiel (Tabelle 7).

Nach der Konditionierung wurden die Träger mit Thermoelementen versehen in die Versuchsanlage eingebaut. Eine Temperaturrampe, beginnend bei Raumtemperatur, imitierte den Kaltstart. Bei Raumgeschwindigkeiten von 40000 h⁻¹ wurde der Umsatz von Propen (1000 ppm in Luft) im gemessen.

Tabelle 7: Neue und alte Proben

Probe:	Zustand	vor	nach Kond.	Verlust
Cordierit R1 90 g/ft ³	alt	28,53	27,45	-3,7 %
Cordierit R3 90 g/ft ³	neu	-----	27,96	
CVI 4.65 III 90 g/ft ³	alt	22,66	18,51	-18,3 %
CVI 4.65 I 90 g/ft ³	alt	23,65	19,32	-18,3 %
CVI 4.65II 90 g/ft ³	neu	22,88	18,95	-17,2 %
CVI 4.73 II 70 g/ft ³	alt	24,58	20,02	-18,5 %
CVI 4.74 II 70 g/ft ³	alt	25,90	21,29	-17,8 %
CVI 4.74 I 70 g/ft ³	neu	25,74	21,49	-16,5 %
CVI 4.67 II 50 g/ft ³		24,93	20,32	-18,5 %
CVI 4.67 I 50 g/ft ³		24,21	19,74	-18,4 %
CVI 50 keine neue Proben mehr vorhanden				

Tabelle 8 listet Gewicht und Zellzahl der CVI- Träger (ganze Bauteile) auf, und zeigt, dass die Schwankungen von Versuchsmuster zu Versuchsmuster relativ hoch waren.

Tabelle 8 : Variabilität der Zellzahl (Quelle Daimler)

CVI 4.65	182,55 g/l	320 cpsi
CVI 4.73	218,34 g/l	375 cpsi
CVI 4.74	213,20 g/l	360 cpsi

Die Abbildungen 15 und 16 zeigen den Propenumsatz alter und neuer CVI- Katalysatorträger gleicher Probenchargen (4.65 und 4.74) beschichtet mit 70 g und 90 g Pt/ft³. Im Vergleich dazu ist ein alter und ein neuer Cordierit- Monolith (400 cpsi) mit analoger Beschichtung mit 90 g Pt/ft³ ebenfalls aufgeführt. Die Aufheizrate betrug 3 K/s. Alte Träger waren durch Messreihen zum Light- Off, zum Light- Out und einer großen Anzahl unterschiedliche Testläufe einer wesentlich längeren Betriebsdauer (ca. 50 Messdurchläufe) ausgesetzt.

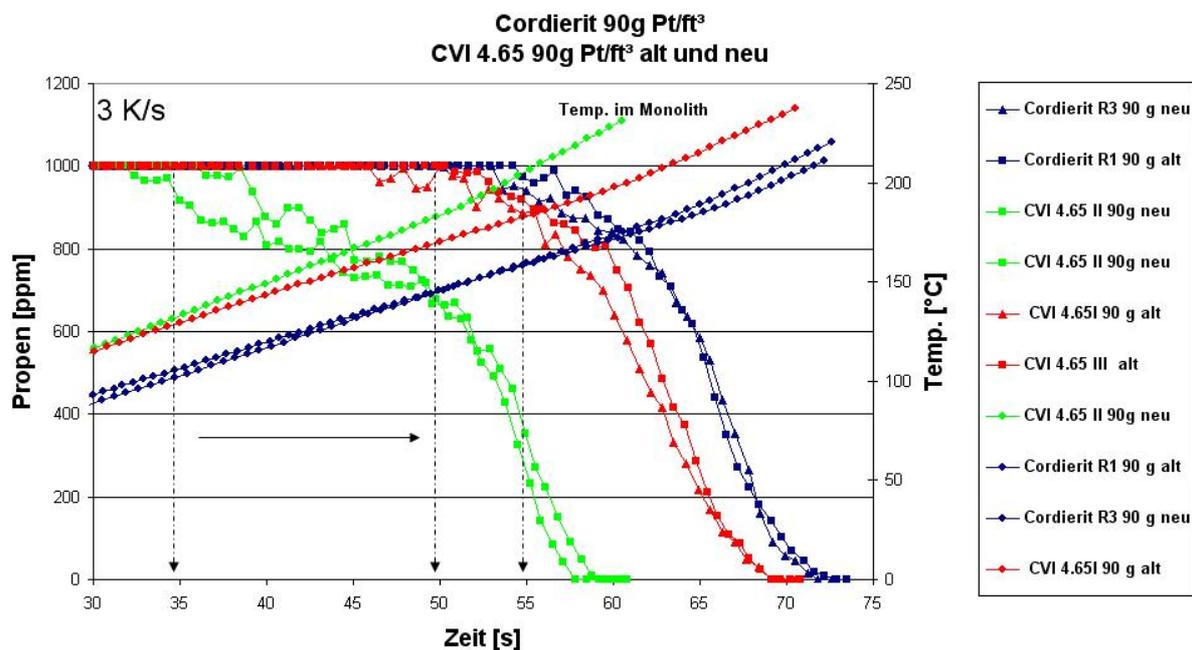


Abbildung 15: Propenumsatz alter und neuer CVI 4.65- Träger mit 90 g/ft³ Platinbeschichtung. Neue Träger zünden 15 Sekunden und 30 K früher als alte CVI 4.65- Träger. Umsatz und Temperatur sind über die Zeit aufgetragen.

Die Cordieritträger R1 alt und R3 neu zeigten bei den Vergleichsmessungen ein identisches Verhalten. Sie zündeten bei diesen Messungen nach ca. 55 sek bei 150°C. 20 Sekunden später, bei einer Mitteltemperatur > 200° im Träger wird Endumsatz erreicht. Die katalytische Aktivität R1 alt und R3 neu (Bohrkerne entnommen aus demselben Träger) ist vergleichbar. Daraus ergibt sich, dass eine Änderung (der katalytischen Aktivität) der verwendeten Beschichtung (Rex 1500) ausgeschlossen werden kann. Die Vergleichsmessung neuer und alter CVI- Proben (Bohrkerne ebenfalls entnommen aus demselben CVI-Träger) dagegen führt zu deutlichen Abweichungen. Ein neuer CVI 4.65 II -Träger mit 90g/ft³ zündet extrem früh nach 35 Sekunden und (niedrigen) durchschnittlichen 130°C, mit zunächst flachem Verlauf, 25 Sekunden später und bei Temperaturen von > 200° C wird Vollumsatz erreicht. Alte CVI 4.65 –Träger (I und III) beschreiben nicht den flachen Verlauf in diesem Temperaturbereich und zünden, deutlich verzögert, erst nach 50 Sekunden bei 150°C und benötigen 20 weitere Sekunden für den Vollumsatz. Ein alter CVI 4.65 Träger unterscheidet sich zum Cordierit- Träger nur noch durch etwas früheres Zünden.

Die sehr frühe Zündfähigkeit neuer CVI-Träger nimmt allerdings mit zunehmender Zahl der Messungen ab. Zwischen den zwei Kurven des neuen CVI 4.65 II liegen 7 Messungen. Zusätzlich unterscheiden sich die Aufheizraten alter und neuer CVI 4.65 – Träger. Der CVI- 4.65 Träger hat die geringste thermische Masse aller untersuchten CVI- Träger und hat auch in der 1. Messreihe sehr schnell hohe Temperaturen erreicht. Der Anstieg der Mitteltemperatur der neuen CVI- 4.65 Träger ist steiler als der alter CVI- 4.65 Träger. Offensichtlich verstärkt die höhere Wärmefreisetzung aufgrund der höheren katalytischen Aktivität diesen Effekt.

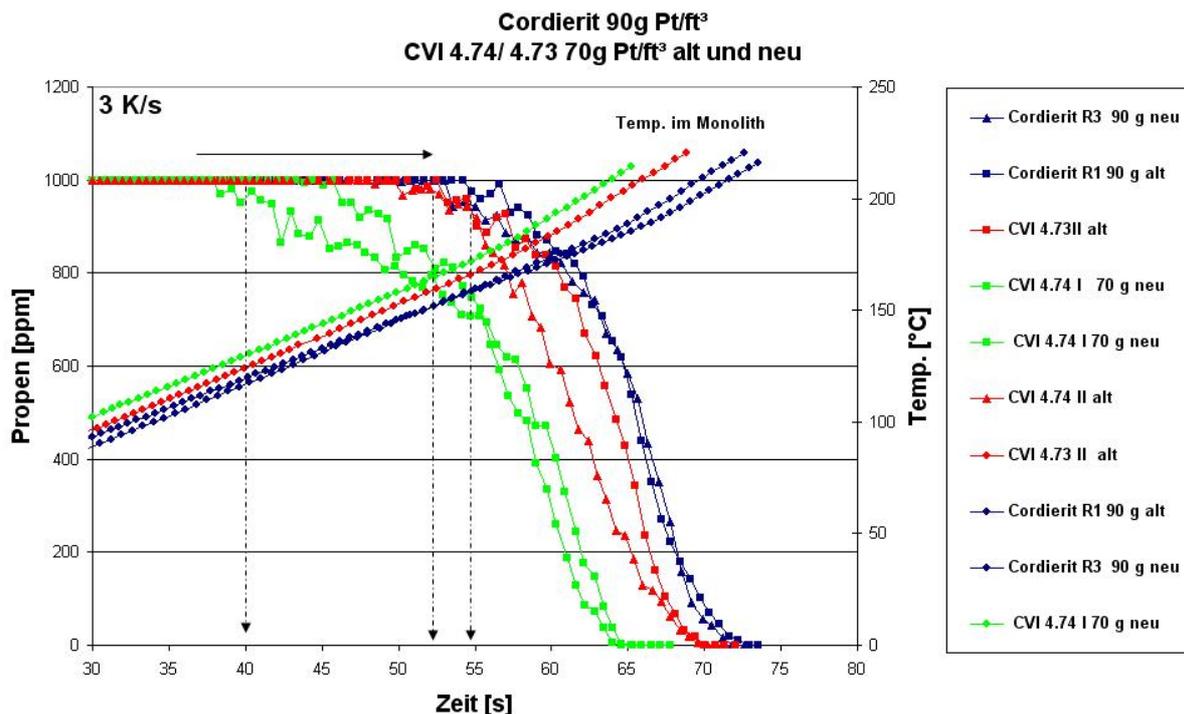


Abbildung 16: Propenumsatz und Mitteltemperatur alter und neuer CVI 4.73/74-Träger mit 70 g/ft³ Platin. Die weiter rechts liegende Ansprinkurve des neuen CVI-Trägers (grün) wurde nach 7 Wiederholungen gemessen und zeigt bereits eine erkennbare Aktivitätsabnahme.

Vergleichbares ist beim CVI 4.73 und 4.74 mit jeweils 70 g Pt/ft³ Beladung zu beobachten. Auch hier sind Veränderungen neuer gegenüber alter Proben nachweisbar. Neue CVI 4.74 I -Träger zünden früh mit flachem Verlauf bei 140°C, alte Träger CVI 4.73 II und 4.74 II dagegen verzögert, ab 150°C. Ebenfalls ist eine Verschiebung des Zündzeitpunktes der neuen Proben nach einer zunehmenden Zahl von Messungen festzustellen. Die CVI 4.73/74 - Proben zeigen im Gegensatz zum CVI 4.65 zudem ein schlechteres Aufheizverhalten. Das wurde schon in der ersten Messreihe festgestellt. Die Proben sind um ca. 20 % schwerer als CVI 4.65 und durch die reduzierte Beladung weniger aktiv. Die Zellzahl der CVI 4.74 Träger (360) ist höher als beim CVI 4.65 (320).

Zur weiteren Aufklärung wurden Ansprinkversuche mit sehr kleinen Aufheizraten (0,5K/s) durchgeführt. So kann der Einfluss der Wärmekapazität auf das Ansprinkverhalten minimiert und die katalytische Aktivität in direkter Abhängigkeit von der Temperatur gemessen werden. Die Messungen von Abb. 17 bestätigten die fortschreitende Abnahme der katalytischen Aktivität neuer CVI- Träger, und beweisen die Beständigkeit der Cordieriträger.

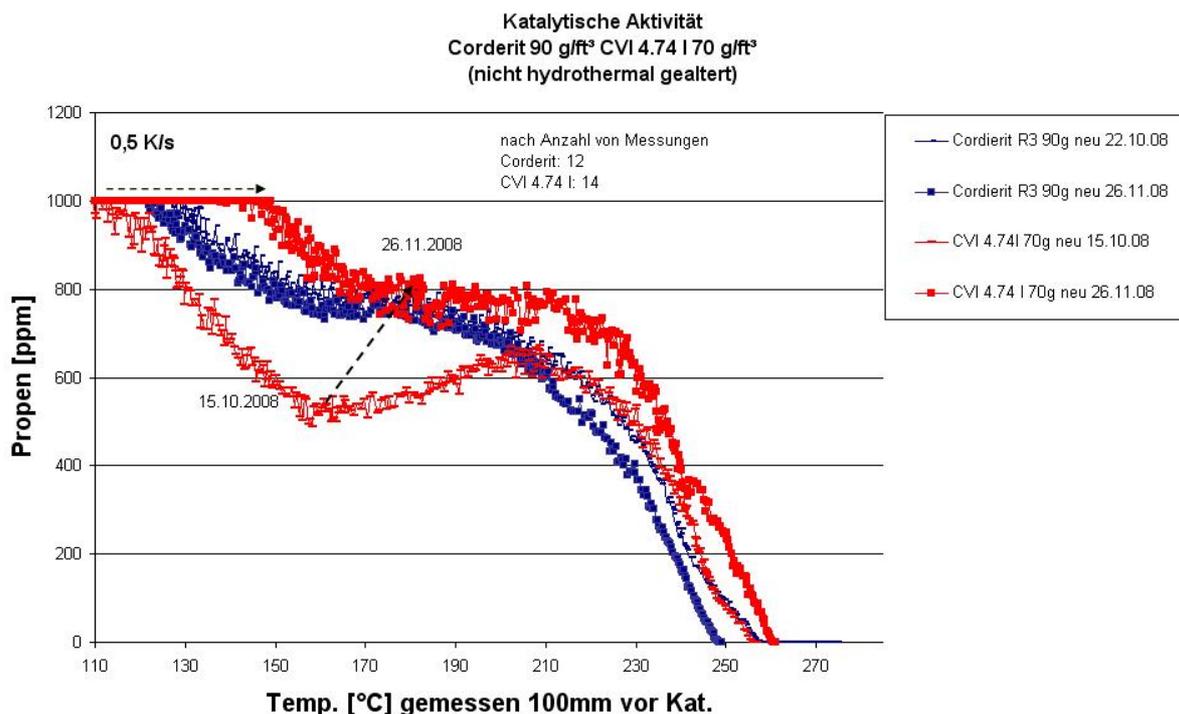


Abbildung 17: Änderung der katalytischen Aktivität neuer CVI- Träger im kinetisch limitierten Temperaturbereich bis ca. 200° mit zunehmender Anzahl der Messungen. Der Umsatz ist aufgetragen über der Temperatur.

Abbildung 17 zeigt den Zustand der katalytischen Beschichtung eines neuen Cordieritträger (R3) mit 90 g/ft³ und CVI- Träger (4.74 I) mit 70 g/ft³ Platinbeladung einmal nach der Konditionierung und einmal nach der letzten Messreihe zum Kaltstartverhalten. Frisch konditionierte CVI- 4.74 I- Träger zeigten im kinetisch limitierten Bereich bis ca. 200° C, *trotz niedriger Beladung von 70 g/ft³*, eine höhere katalytische Aktivität als der Cordieritträger mit 90 g/ft³. In der Folgemessung (nach 14 Anspringversuchen mit schneller Rampe) konnte man ein starkes Nachlassen der katalytischen Aktivität in diesem Bereich feststellen, auch der sehr frühe Zündzeitpunkt hat sich um 40 K auf ein höheres Temperaturniveau verschoben. Die genaue Ursache des Aktivitätsabfalls bleibt unklar. Der beobachtbare Effekt deutet auf eine Beeinflussung der Anzahl der katalytisch aktiven Zentren und damit auf Oberflächeneffekte hin. Im Stoffübergangslimitierten Temperaturbereich (> 200°C) ist die katalytische Aktivität der CVI- 4.74 I- Träger durch die reduzierte Beladung von 70 g/ft³, erwartungsgemäß, im Vergleich zum Cordieritträger vermindert.

Die Versuche zeigen, dass ein *neuer* CVI- Träger trotz vergleichbarem Washcoat bei reduzierter Edelmetallbeladung eine erhöhte katalytische Aktivität besitzt als der

Cordierit-Standard. Allerdings reichen die moderaten Belastungen durch Temperaturwechsel (max. 300°C) und Gasbelastung (40000h⁻¹) aus, die katalytische Aktivität nachhaltig zu reduzieren.

Daher wurde vom ICVT gefordert die katalytische Beschichtung der nächsten CVI-Probengeneration erst dann aufzubringen, wenn der überschüssige Kohlenstoff ausgebrannt ist, und man davon ausgehen kann, dass sich das Trägermaterial unter Temperatureinfluss neutral verhält und keinen Einfluss auf die katalytische Beschichtung ausübt. Das hatte einen weiteren Produktionsschritt für den Hersteller (Schunk) zur Folge. Trotz der anhaltenden Schwierigkeiten bei der Materialentwicklung und Herstellung gelang es daraufhin gegen Ende der Projektlaufzeit, entsprechende stabilisierte, stark verbesserte Teile herzustellen.

2.13 Verbesserte CVI- Träger nach offiziellem Projektende

Ein Durchbruch in der Festigkeit und der katalytischen Stabilität der CVI- Teile wurde schließlich zum Ende der Projektlaufphase erreicht. Laut Schunk (AP 200) wurden 50 Träger an den Beschichter (BASF, ehem. Engelhard) weitergegeben. Die Teile sollten bereits vor Oktober 2009 in den 3 Varianten (50, 70 und 90g Pt/ft³) katalytisch beschichtet werden und für Motorenversuche und Messungen auf der Laboranlage beim ICVT ausgeliefert werden. Allerdings führte die Lohnbeschichtungen bei BASF /Engelhard zu nicht vorhersehbaren Problemen, welche mit dem Träger selbst nicht zu tun hatten (Verwechslungen). Insgesamt wurden nur 24 Träger entsprechend den Vorgaben von Daimler korrekt beschichtet. Die Teile konnten erst im März 2010 an das ICVT übergeben werden. Sie erfüllen nunmehr die geforderten Spezifikationen bezüglich der mechanischen Stabilität (Oxidationsbeständigkeit und isobare Druckbeständigkeit). Die Druckfestigkeit konnte durch eine gradierte Bauweise nahezu verdoppelt werden, Im isostatischen Druckversuch erfüllten alle getesteten Proben die Druckspezifikation. Dabei ist hervorzuheben dass die Verbesserungen der mechanischen Festigkeit der Katalysatorträger ohne Gewichtserhöhung einher gehen, d.h. der Vorteil der Gewichtsreduzierung bleibt bei deutlich erhöhter Festigkeit erhalten.

Zudem liegen jetzt *maschinell* gewickelten Papiervorkörper (Mann + Hummel) vor, die zu CVI-Träger pyrolysiert und keramisiert (Schunk) und anschließend mit Wash-

coat beschichtet wurden. Die CVI- Träger haben damit bereits die wichtigsten Schritte einer seriennahen Herstellung durchlaufen.

Die ICVT- Untersuchungen in den Laborreaktoren wurden analog den vorherigen Messreihen durchgeführt:

- Messungen zum Nachweis der Funktionalität Pt- reduzierter Bauteile aus SiC:
Umsatzmessungen platinreduzierter Bauteile in Kaltstartversuchen.
Wie verhalten sich die neuen verbesserten CVI- Träger beim Kaltstart im Vergleich zu einem Standard Cordierit- Träger mit 90 g Pt/ft³.
- Messungen zum Nachweis der katalytischen Beständigkeit:
Sind Verbesserungen gegenüber den vorher am ICVT untersuchten Musterteilen eingetreten?
Zeigen die Messungen die gewünschte Verbesserung der katalytischen Beständigkeit?

Aufgrund der Terminsetzung für den Abschlussbericht können nur die derzeit vorliegenden Ergebnisse in diesen Abschlussbericht aufgenommen, werden. Abschließende Aussagen über das Gesamtsystems CVI- Träger\ Beschichtung sollen später ergänzt werden.

2.14 Stabilität und Zelldichte aktueller CVI- SiC- Träger

Die für den Einbau in den Versuchsreaktor gestellten Anforderungen an Stabilität und Zelldichte sind gegenüber einem Cordiridträger nahezu vergleichbar. Die verbesserten CVI- Träger sind sehr stabil. Die Zelldichte liegt bei ca. max. 350 cpsi und sollte noch weiter erhöht werden. Die Lagen der Wicklungen sind stellenweise eingedrückt, bildeten aber immer einen einheitlichen festen Zellverband aus. Delaminationen sind nicht mehr feststellbar. Auch sensorisch und akustisch (durch anschlagen der CVI- Träger auf einen harten Gegenstand) ist der CVI- Träger eindeutig keramisch. Die frühen CVI- Träger zeigten diese Eigenschaften nicht so sehr ausgeprägt.

2.15 Kein Gewichtsverlust von CVI- SiC- Träger durch Konditionierung

Die Vorbehandlung durch die Konditionierung (hydrothermale Alterung bei 750° für 15h, 1l/min Luft mit 10% Wasserdampf) führte nicht mehr zu einem signifikanten Gewichtsverlust der CVI-Träger, lediglich die im Träger enthaltene Restfeuchte wurde vergleichbar zum Cordierit durch die hohe Temperatur entfernt. Durch das Entfernen von überschüssigem Kohlenstoff vor der Silizierung besitzen die Bohrkern, im Vergleich zur 1. Probencharge, schon vor der Konditionierung ein niedrigeres Gewicht. Das Gesamtgewicht gegenüber dem Cordieritträger war zwischen 22,2 % und 35,3% reduziert. Die für die einzelnen Proben ermittelten Daten sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Massenverlust nach Thermischer Behandlung (15 h, 750 °C)

Probe:		vor	nach	Veränderung
CVI 4.533	90 g/ft ³	21,83	21,14	- 3,16%
CVI 4.554	70 g/ft ³	18,19	17,57	- 3,4%
CVI 4.552	50 g/ft ³	20,20,	19,43	- 3,8%
Cordierit	90 g/ft ³	27,9	27,14	- 2,7%

zum Vergleich, Massenverlust der 1. CVI Probencharge:

Probe:		vor	nach	Veränderung
CVI 4.65 III	90 g/ft ³	22,66	18,51	-18,3 %
CVI 4.73 II	70 g/ft ³	24,58	20,02	-18,5 %
CVI 4.67 II	50 g/ft ³	24,93	20,32	-18,5 %
Cordierit	90 g/ft ³	28,53	27,45	-3,7 %

(Angaben in Gramm)

2.16 Verbesserte CVI- Träger beim Kaltstart

Die anschließenden Messungen am ICVT haben gezeigt, dass die Aktivität der verbesserten stabilisierten CVI-Katalysatorträger gegenüber dem Vergleichsmuster Cordierit beim Kaltstart auf der Laboranlage bestätigt wurden. Als Referenz wurde ein neuer Cordieritträger mit gleicher Beschichtung eingesetzt. Für alle 1“- Funktionsmuster wurde derselbe Reaktor mit denselben Einstellungen (Gasbelastung 40000 h⁻¹, Temp.- Rampe ca. 3 K/sec, Reaktor in kaltem Zustand) und der gleiche

Einbau (Positionierung im Reaktor, Position Thermoelemente, Fixiermatte) verwendet.

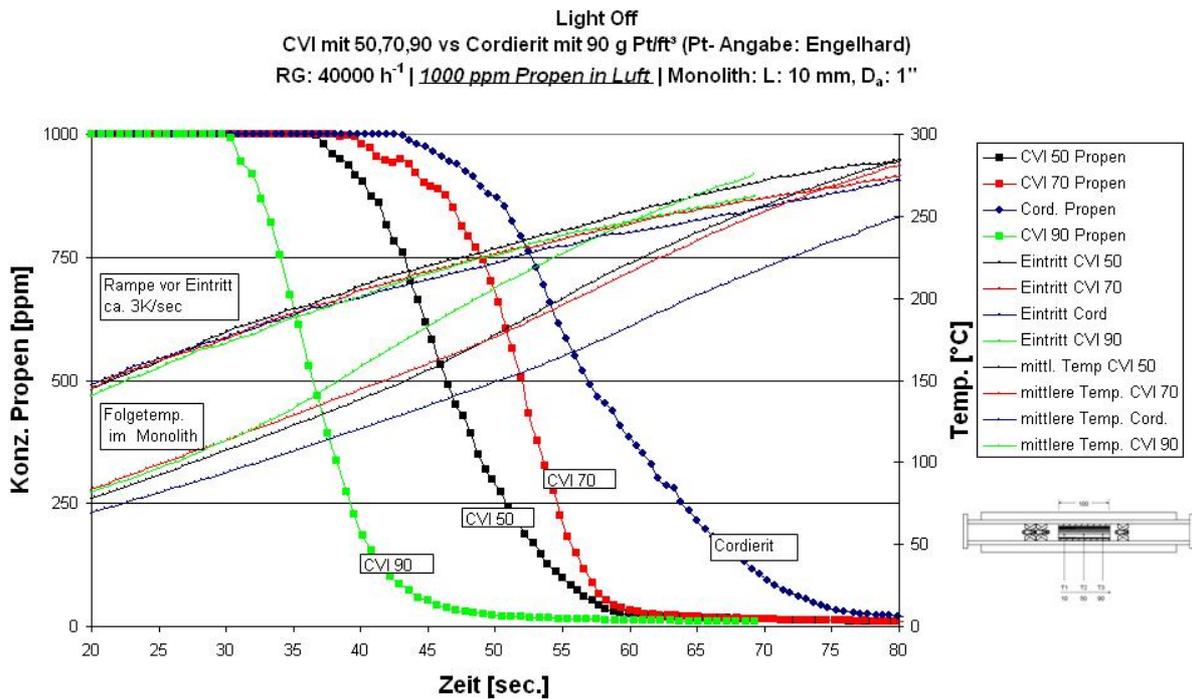


Abbildung 18: Aufheizversuche für die neusten CVI- Träger mit unterschiedlicher Pt-Beladung im Vergleich zum Standard-Cordierit mit 90 g/ft³ Pt. Der „schwere“ Cordierit-Träger heizt sich langsamer auf und zündet dadurch deutlich später als die „leichten“ CVI- Träger.

Abbildung 18 zeigt den Umsatz identischer Katalysatorträger aus SiC- Keramik, beschichtet mit Washcoat unterschiedlicher Beladung von 90, 70 und 50g Pt/ft³ im Vergleich mit dem Cordierit- Monolith (400 cps), beschichtet mit gleichem Washcoat und einer Beladung von 90 g Pt/ft³. Der CVI 4.533 -Träger mit 90g/ft³ zündet bei diesem Versuch früh nach 32 Sekunden bei 175°C. Überraschenderweise zündet als nächster der CVI 4.552 II -Träger mit 50g/ft³ bei 200 °C. während der CVI 4.554 II -Träger mit 70g/ft³ erst bei 210° C zündet. Ob es sich hierbei um eine Verwechslung der Platinmengen handelt, kann noch nicht bestätigt werden. Der Cordierit-Träger mit 90g/ft³ zündet signifikant später bei 220°C. Auch im Träger wurden je nach Keramik unterschiedlich hohe Temperaturen gemessen. Beide Trägerkeramiken (Cordierit und SiC) verhalten sich identisch und folgen der Aufheizrampe bis eine Zündung der Reaktion auftritt. Die Differenz der gemittelten Temperatur im Monolithen zum Cordierit beträgt dabei ca. 20 K. Diese Temperaturdifferenz ist maßgeblich für das spätere Anspringen der Reaktion im Cordierit-Träger.

Der Versuch bestätigt, dass für die verbesserte, stabilisierte CVI-Keramik die Vorteile eines frühen Anspringens im Laborversuch voll nachweisbar sind. Die Messung differenziert sichtbar die abgestufte Beschichtung der CVI- Träger. In weiteren Messreihen soll noch die Aktivität der katalytischen Beschichtung der einzelnen Träger im Vergleich zum Cordierit überprüft werden. Entsprechende Langzeitmessungen müssen Auskunft über die Beständigkeit der katalytischen Aktivität geben. Sie stellen eine sehr wichtige Untersuchung dar, denn bei den früheren CVI-Teilen wurde bei zunehmender Einsatzdauer ein erheblicher Verlust an katalytischer Aktivität festgestellt (Kap. 2.12).

3 Zusammenfassung

Die Aufgabe der beteiligten Partner im BMBF- Verbundprojekt KREM war die Entwicklung einer Katalysatorträgerkeramik für die Autoabgasnachbehandlung die zur Einsparung von Edelmetallen führen soll. Ziel war die Herstellung thermisch verbesserter SiC-Keramikkörper und der Nachweis das diese Katalysatorträger aufgrund ihrer deutlich reduzierten thermischen Masse zu einem schnelleren Anspringen der Reaktion führen.

In (zwei) konkurrierenden Fertigungsverfahren, wurde dafür aus vorgewickelten Papierkörpern durch Pyrolyse mit anschließender Keramisierung (Silizierung) entsprechende Bauteile aus Siliziumkarbid (SiC) hergestellt. Die Entwicklung der Verfahrensprozesse (CVI- und S- Route) zur Herstellung der SiC- Keramik war während der gesamten Projektlaufphase von großen Schwierigkeiten begleitet. Die Träger die zunächst zur Messung der katalytischen Aktivität bereitgestellt wurden, waren verglichen mit dem Referenzträger aus Cordierit zwar gewichtsreduziert, wiesen aber verschiedene Schwächen auf. Die Zelldichte der SiC-Träger lag bei ca. 350 cpsi und damit immer unter der des Cordierit-Trägers mit 400 cpsi. Es gab eine große Variabilität von Gewicht und Zellzahl. Die Zellwände der S-Route waren dicker, dadurch die Gesamtmasse der Träger schwerer, sie hatten eine körnige Struktur und waren im Vergleich zum CVI-Träger brüchiger. Die CVI-Keramik dagegen war nach dem Herstellprozess nicht ausreichend stabilisiert, und hatten in ihrer Materialzusammen-

setzung bis zu 18,5 Mass.% Restkohlenstoff, der bei der Silizierung nicht zu SiC umgewandelt wurde.

Ein Ergebnis der Messungen am ICVT war, dass die Entwicklung der S-Route, obwohl es das kostengünstigere Herstellungsverfahren war, nicht mehr weiter verfolgt wurde. Die S-Route-Träger waren zwar auch gewichtsreduziert. Da die S-Route Träger aber nur die halbe Gewichtsreduzierung eines CVI-Trägers aufwiesen, wurde in etwa auch nur die Hälfte des Vorteils im Vergleich zu den CVI- Trägern erreicht. Materialspezifisch ergab sich kein Vorteil, die Träger beeinflussen das Ansprungsverhalten im Wesentlichen nur über ihre thermische Masse.

Beim den CVI- Trägern ging man zunächst davon aus, dass der nicht silizierte Kohlenstoff frei vorliegt und während der Konditionierung zu CO₂ verbrennt, und somit folgenfrei aus der Struktur entfernt wird. Tatsächlich aber wurde die Textur der CVI-Trägermaterials durch das Ausbrennen des freien Kohlenstoff verändert. Eine Folge dieser Konditionierung war eine zunächst hohe katalytische Aktivität, die bei zunehmender Betriebsdauer aller CVI- Träger aber abnahm und dauerhaft verloren ging. Der neuste, technisch ausgereifte Cordieritträger dagegen war während des gesamten Untersuchungszeitraums von 3 Jahren reproduzierbar katalytisch aktiv. Die verwendete Beschichtung war einwandfrei.

Da die neusten Bauteile erst nach Ende der offiziellen Projektlaufzeit geliefert wurden, konnten sie bisher nur eingeschränkt charakterisiert werden. Dabei bestätigte sich der Vorteil der geringeren thermischen Masse in einem besseren Ansprungsverhalten. Nur in Gewicht und Zellzahl zeigen auch diese neuen Bauteile noch größere Abweichungen. Die Zellzahl fällt weiterhin eher zu niedrig aus. Wichtiger war aber zuerst das Erreichen der geforderten Festigkeit der CVI- Träger. Reduziertes Gewicht und erhöhte Zellzahl lassen sich durch weitere verbesserte Herstellungsprozesse erreichen.

Alle Untersuchungen am ICVT beweisen das die SiC- Katalysatorträger über ihr Gewicht das Ansprungsverhalten positiv beeinflussen. Dadurch können mit einem gewichtsreduzierten CVI-Träger mit 50 g/ft³ Pt-Beladung im simulierten Kaltstart die gleichen Propen-Umsatzraten wie mit einem konventionellen Cordierit-Träger mit 90 g/ft³ Platin erreicht werden.