

# Katalysatorvergiftung von Ottomotoren durch Motorenöl

Im Rahmen eines FVV-Projekts am Lehrstuhl Verbrennungskraftmaschinen der Technischen Universität Kaiserslautern wurden moderne Katalysatoren in realitätsnahen Bedingungen untersucht. Der Fokus lag dabei auf den Mechanismen der Katalysatoralterung, insbesondere der Katalysatorvergiftung. Durch die Anwendung eines speziellen Zyklusses wurde versucht, die zwei bekannten Alterungsarten – die chemische und die thermische Alterung – getrennt voneinander darzustellen und die daraus resultierenden Aktivitätsverluste zu ermitteln.

## 1 Einleitung

Die Katalysatoralterung wird durch zahlreiche Faktoren beeinflusst. Temperatur, Art und Menge der Beschichtung und Alterungszeit spielen beispielsweise eine wichtige Rolle. Bereits in früheren Studien wurde die Vergiftung der Katalysatoren durch den Phosphor- und Zinkeintrag aus dem Motorenöl nachgewiesen [1-5]. Schwefelvergiftungen werden aufgrund von Schwefelbestandteilen im Kraftstoff erklärt [1,2].

In einzelnen Fällen werden gasundurchlässige Schichten auf dem Washcoat detektiert, die den Katalysator partiell oder vollkommen deaktivieren [3,4]. Oftmals ungeklärt sind dabei die genauen Randbedingungen der Alterung bezüglich Fahrzyklus, Temperaturen und angebotenen Vergiftungselementen. Die zitierten Untersuchungen beschränken sich jedoch auf Katalysatoren in Unterboden-Lage mit einem entsprechenden Temperaturkollektiv.

Die Forderung seitens der Gesetzgebung, immer niedrigere Emissionsgrenzwerte einzuhalten, zwingt die Fahrzeug- und Katalysatorhersteller zu neuen Abgasreinigungssystemen, die in der Regel so aufgebaut sind, dass das gesamte Katalysatorvolumen oder ein Teilvolumen motornah angeordnet ist. Die daraus geänderten Zusammensetzungen der Washcoats zur Sicherstellung der thermischen Stabilität und das Temperaturkollektiv auf einem höheren Temperaturniveau machen neue Untersuchungen moderner Systeme notwendig.

Die aktuelle Untersuchung ist auf motornahe, genau beschreibbare Randbedingungen für den Katalysator ausgelegt. Der Schwerpunkt liegt auf der Vergiftung der Katalysatoren durch Komponenten aus dem Öl. Die Katalysatoren werden am Motor gealtert, wobei der Versuch gemacht wurde, die Auswirkungen chemischer und thermischer Alterung getrennt sowie in ihrer Kombination zu beschreiben. Hierzu wurden verschiedene Teile eines in der Automobilindustrie entwickelten Alterungszyklusses für Katalysatoren, der ZDAKW-Zyklus [6] verwendet, der später genauer beschrieben wird.

In die Untersuchung kamen zwei unterschiedliche Katalysatortechnologien zum Einsatz. Beide Technologien sind moderne Zweischichtkatalysatoren, bei denen die Edelmetalle zusammen mit dem Washcoat auf den Träger aufgebracht werden. Die Edelmetallbeladung bestand zum einen aus einer Kombination von Palladium und Rhodium, sowie der Kombination von Platin und Rhodium. Unter Berücksichtigung zu erwartender Abgasgesetzgebungen, die neben den verschärften Emissionsgrenz-

werten auch langlebige Abgassysteme andenken, wurden die Alterungstests auch auf Dauerhaltbarkeit ausgelegt. Dem wurde Rechnung getragen, indem Alterungsläufe bis zu 120 Stunden durchgeführt wurden.

Die Auswirkungen der Alterungen auf die Konvertierungsleistung des Katalysators wurden in Aktivitätstests festgestellt. Dazu wurden die Verschlechterung des Anspringverhaltens und die Abnahme der Sauerstoffspeicherfähigkeit gemessen. In anschließenden chemischen und physikalischen Analysen wurden die Washcoats untersucht, um die Gründe der Aktivitätsverluste aufzudecken. Von Interesse war die Art der Ablagerungen, deren Zusammensetzungen und die Orte der Ablagerungen sowie die daran beteiligten Washcoatkomponenten.

Es hat sich gezeigt, dass die chemische Alterung mit moderaten Alterungstemperaturen das Anspringverhalten der Katalysatoren nur wenig verschlechtert, während die Sauerstoffspeicherfähigkeit bis zu

## Die Autoren



Prof. Dr.-Ing. Gerald Ruß ist an der Fachhochschule Darmstadt für das Fachgebiet Energietechnik zuständig.



Prof. Dr.-Ing. Rudolf Flierl ist Leiter des Lehrstuhls für Verbrennungskraftmaschinen an der Technischen Universität Kaiserslautern



Dipl.-Ing. Dirk Kairies ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen an der Technischen Universität Kaiserslautern

## 2.1 Versuchsträger

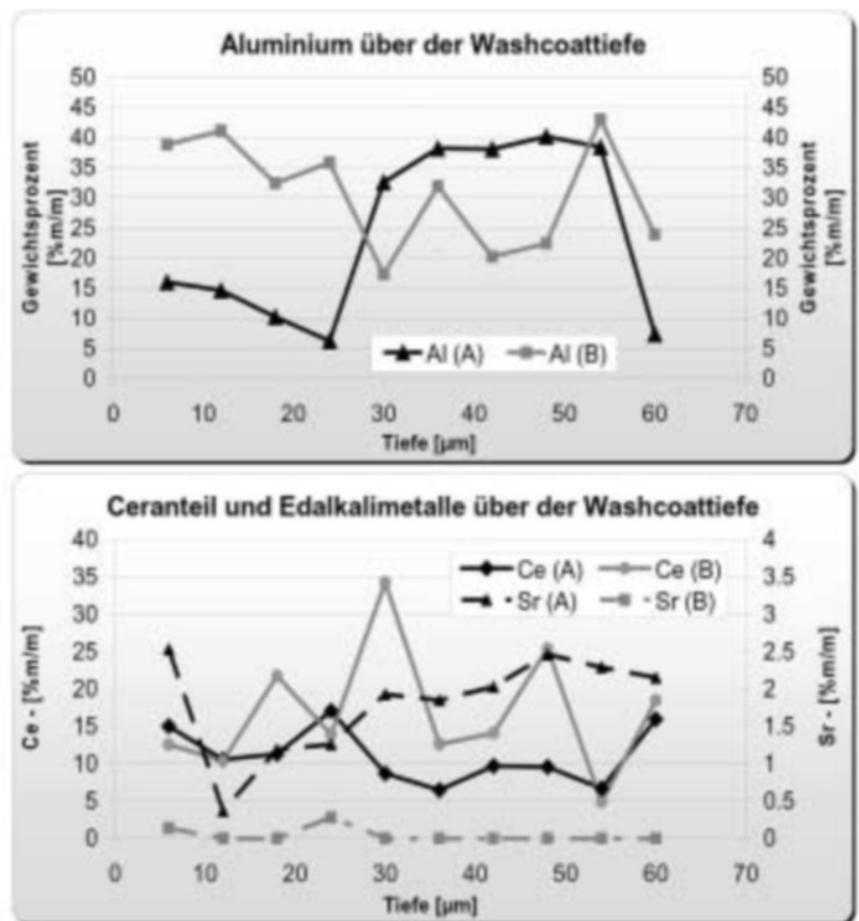


Bild 1: Elementverteilung im Washcoat

Figure 1: Arrangement of the washcoat elements

50 Prozent reduziert werden kann. Die Agglomeration der Edelmetalle und die Phasenumwandlung der Aluminiumstruktur im Washcoat durch die hohen Temperaturen der thermischen Alterung zeigen einen signifikanten Aktivitätsverlust beider Technologien. Es hat sich herausgestellt, dass sich die Einlagerung der Vergiftungskomponenten hauptsächlich am Washcoataufbau orientiert. Die Edelmetalle werden nicht durch die Ausbildungen von Legierungen mit den Vergiftungselementen blockiert.

**2 Versuche**

**2.1 Versuchsträger**

Die Versuchsträger dieser Untersuchung bestanden aus Katalysatoren mit einem Durchmesser von 76cm und einer Länge von 115 cm. Die Zelldichte betrug 400 cpsi. Als Edelmetalle (PGMs) kamen die Kombinationen aus Palladium/Rhodium (Pd/Rh) und Platin/Rhodium (Pt/Rh) zum Einsatz. Die Edelmetalle sind nanodispers im Washcoat verteilt und wurden mit dem Washcoat auf die Codierträger aufgebracht. Beide Versuchsträger sind als zweischichtige Washcoats ausgeführt. Palladium/Rhodium wurde im Verhältnis 11:1 auf den Washcoat aufgebracht. Diese Tech-

**2.2 Alterungsarten**

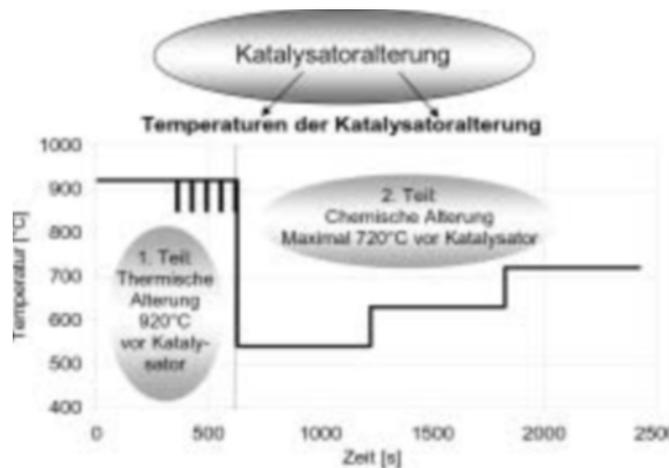


Bild 2:  
ZDAKW-Zyklus  
Figure 2:  
ZDAKW-Zyklus

| Additiv   | Hoch add. Öl Menge [ppm] | Standard Menge [ppm] |
|-----------|--------------------------|----------------------|
| Zink      | 16000                    | 1200                 |
| Phosphor  | 14700                    | 1100                 |
| Calcium   | 460                      | 3700                 |
| Magnesium | 350                      | 210                  |
| Natrium   | 540                      | 0                    |
| Schwefel  | 32300                    | 4200                 |

Tabelle 1:  
Additivänderung gegenüber dem Standardöl  
Table 1: Different additives in comparison with standard oil

nologie wird im Folgenden als Technologie A bezeichnet. Für die Beladung der Katalysatoren wurden 80 g/ft<sup>3</sup> gewählt. Technologie B besteht aus der Edelmetallkombination Platin/Rhodium im Verhältnis 5:1 und einer Washcoatkonzentration von 60 g/ft<sup>3</sup>.

Die Promotoren im Washcoat werden edelmetallspezifisch ausgewählt, wodurch sich Technologie A und Technologie B im Aufbau und in der Zusammensetzung des Washcoats unterscheiden. Ein direkter Vergleich beider Technologien ist daher nicht möglich.

Die zweischichtigen Washcoats lassen sich in eine dem Abgas zugewandte Schicht (gasseitig) und eine dem Codierträger zugewandte (trägerseitige) Schicht unterscheiden. Die Schichten beider Technologien bestehen hauptsächlich aus Aluminiumoxid und Cer/Zirkonoxid.

Der Aluminiumanteil der Technologie A unterscheidet deutlich zwischen den beiden Washcoatschichten. Der Anteil der trägerseitigen Schicht ist etwa doppelt so hoch wie der der gasseitigen. Im Gegensatz dazu ist in der Technologie B der Aluminiumanteil in beiden Washcoatschichten gleich, **Bild 1**.

Der durchschnittliche Anteil von Cer der Technologie A liegt um fünf Prozent niedriger als der Anteil der Technologie B. Als Erdalkalimetall konnte Strontium im Washcoat nur im Fall der Technologie A mit einem maximalen Wert von 2,5 Gewichtsprozent nachgewiesen werden, **Bild 1**.

## 2.2 Alterungsarten

Die Katalysatoren wurden auf Motorprüfständen gealtert. Als Versuchsmotoren kamen zwei 108 kW-Ottomotoren mit 2,2 l Hubraum und Saugrohreinjection zum Einsatz. Chemische und thermische Alterung mussten an getrennten Motoren durchgeführt werden, da nicht zuletzt die hohen Temperaturen spezielle Aufbauten verlangten. Die Dauerhaltbarkeit bei den hohen Abgastemperaturen der thermischen Alterung machten die Verwendung des hochfesten Stahls Inconel für die Abgasanlage notwendig.

Um den Versuchsaufwand zu reduzieren, wurden vier Katalysatoren parallel in einem extra für diesen Zweck entwickelten Abgasverteiler verbaut. Der Abgasverteiler ermöglichte ein gleichmäßiges Anströmen der vier Katalysatoren. Gleichzeitig konnten alle notwendigen Messstellen integriert werden. Zwei Abgasmessanlagen entnahmen parallel die Rohgase und die Emissionen nach Katalysatoren in Echtzeit.

**Bild 2** zeigt den verwendeten und zum Zeitpunkt des Forschungsvorhabens aktuellen ZDAKW-Alterungszyklus. Dieser

## 2.3 Aktivitätstests

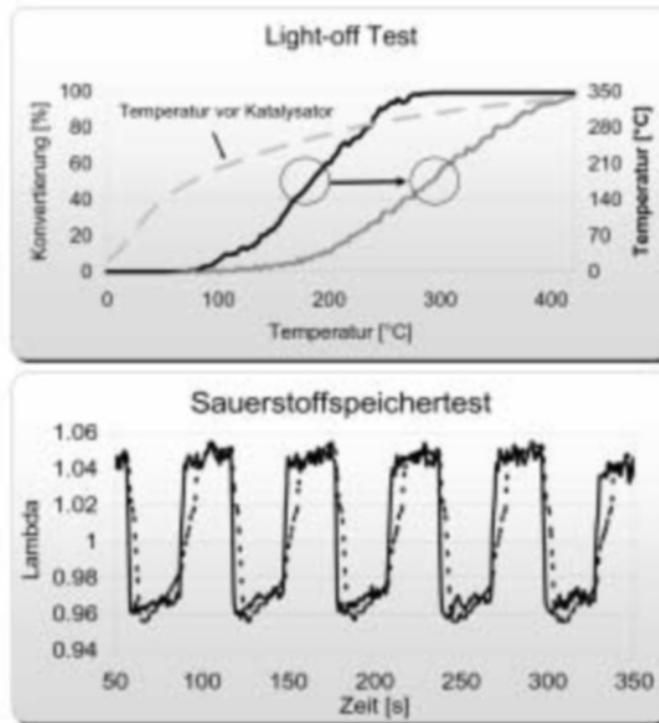


Bild 3: Aktivitätstests  
Figure 3: Catalyst tests

## 3.1 Aktivitätstests

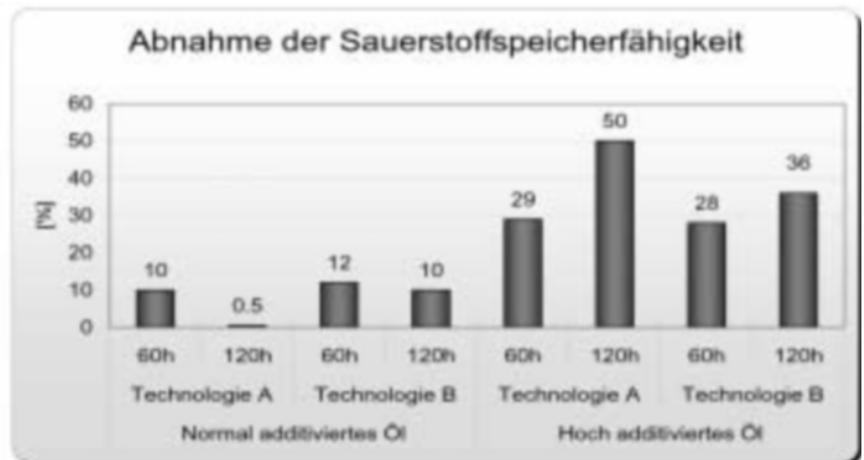


Bild 4: Einfluss der chemischen Alterung auf die Sauerstoffspeicherfähigkeit  
Figure 4: Influence of OSC due to low temperature deterioration

unterteilt sich in zwei Teile unterschiedlicher Temperaturen. Teil 1 beschreibt den kürzeren Abschnitt sehr hoher Temperaturen mit fünf Schubabschaltungen zur Temperaturerhöhung innerhalb des Katalysators. Durchschnittlich sollen hier 920 °C vor Katalysator erreicht werden. Der zweite Teil besteht aus einer stufenweisen Temperaturerhöhung bis maximal 720 °C vor Katalysator.

Durch die Trennung der beiden ZDAKW-Zyklusteile wurde versucht, chemische und thermische Alterung im Motorenbetrieb zu trennen. Die thermische Alterung stellte Teil 1, die chemische Alterung Teil 2 des ZDAKW-Zyklus dar. Die Verwendung unterschiedlicher Ölsorten sollte die Trennung der Alterungsarten unterstützen. Die Dauer der Alterungen war auf 60 und 120 Stunden für die chemi-

sche Alterung festgelegt. Die thermische Alterung konnten nach ersten Tests wegen fortgeschrittener Alterung auf 60 Stunden beschränkt werden.

Als Vergiftungselemente für die Katalysatoren wurden nur die Additive aus dem Motorenöl betrachtet. Einflüsse aus dem Kraftstoff konnten vernachlässigt werden. Zu diesem Zweck wurde speziell ein Kraftstoff mit einem Schwefelgehalt unter 10ppm verwendet. Der Ölverbrauch und damit die dem Katalysator angebotene Menge an Öladditiven wurde in den Versuchen gravimetrisch bestimmt.

Durch den Einsatz eines speziell für diese Anwendung gemischten Öls sollten die Alterungseffekte verstärkt werden. Das Öl unterschied sich in den Additivmengen, bei denen beispielsweise die Mengen Zink oder Phosphor um die 10fache Menge gegenüber einem Standardöl erhöht, andere Additivkomponenten verringert wurden, **Tabelle 1**. Im Folgenden wird dieses Öl als hoch additiviertes Öl bezeichnet.

Durch eine Modifikation des ZDAKW Zyklus sollte die Ausbildung einer gasundurchlässigen Schicht auf dem Washcoat provoziert werden. Dazu wurde der Niedrigtemperaturzyklus zur Anlagerung von Vergiftungselementen unverändert übernommen. Durch die Steigerung der Temperatur im Hochtemperatur-Zyklus auf 1050°C sollte die Verglasung der abgelagerten Vergiftungselemente erreicht werden.

**2.3 Aktivitätstests**

Zur Bestimmung des Ansprungsverhaltens der Katalysatoren diente der Light-off-Test. Eine definierte Temperaturrampe mit einer Aufheizrate von 80°C pro Minute heizt die Katalysatoren auf. Die Abgastemperatur, ab der der Katalysator 50 Prozent der betrachteten Abgaskomponente konvertiert (T50-Temperatur), **Bild 3**, stellte in diesem Test das Maß für die Katalysatoraktivität dar. Der Test wurde bei leicht fetter Abgaszusammensetzung mit Lambda 0,99 durchgeführt. Im Sauerstoffspeichertest errechnete sich die speicherbare Menge Sauerstoff des Katalysators über Lambdasprünge von fett nach mager, Bild 3.

**2.4 Analysemethoden**

Nach den Untersuchungen am Motor wurden die Katalysatoren chemisch und physikalisch im Labor analysiert. Die Methode nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Einpunktmethode) ermittelt die Absorptionsoberfläche der Katalysatoren in m<sup>2</sup>/g. Die Röntgenmikrobereichsanalyse (EDX-Linescan) gab einen Eindruck über die Elementverteilung innerhalb des Washcoats. Mit der Kombination aus Röntgen-Photo-

**3.1 Aktivitätstests**

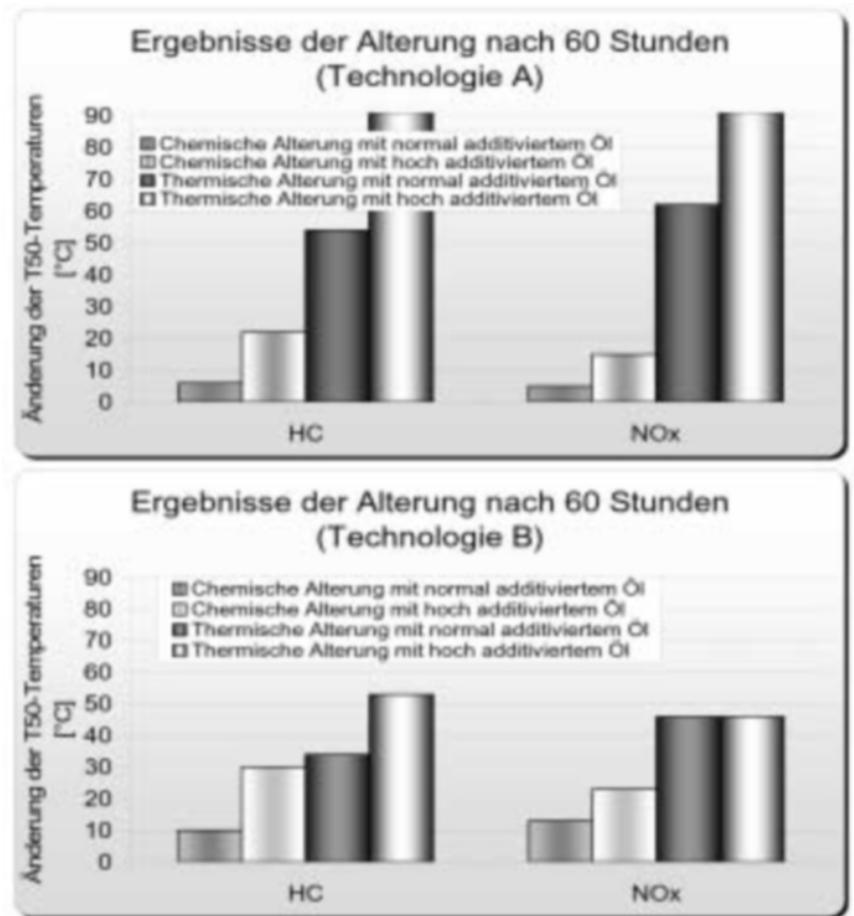


Bild 5: Einfluss der thermischen Alterung auf das Light-off Verhalten Technologie A: keine Light-off nach thermischer Alterung mit hoch additiviertem Öl

Figure 5: Influence of the light-off behaviour due to the high temperature deterioration; Technologie A: no light-off after the high temperature deterioration with the special oil

**3.2 Chemische und physikalische Analysen**



Bild 6: Partikelgrößen nach den Alterungen

Figure 6: Size of the PGM's after the deterioration

Elektronenmikroskopie (XPS) und Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) sollten die Vergiftungselemente auf bestimmten Washcoatkomponenten lokalisiert werden. Mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie wurde eine erste quantitative Bestimmung der abgelagerten Elemente im gesamten Washcoat erreicht.

### 3 Versuchsergebnisse

#### 3.1 Aktivitätstests

Durch die chemische Alterung mit normal additiviertem Öl wird die Sauerstoffspeicherfähigkeit beider Technologien nur geringfügig verschlechtert, **Bild 4**. Eine maximale Reduktion von 12 Prozent wurde ermittelt. Eine Abnahme der Sauerstoffspeicherfähigkeit um ein Drittel des ursprünglichen Wertes konnte durch die Alterung mit hoch additiviertem Öl gemessen werden. Nach 120 Stunden kann Technologie A nur noch die Hälfte der ursprünglichen Sauerstoffmenge speichern, **Bild 4**.

Die thermische Alterung verursacht nach 60 Stunden Alterung eine Reduktion der Sauerstoffspeicherfähigkeit zwischen 70 und 90 Prozent, unabhängig von der verwendeten Ölsorte.

Die Änderung des Anspringverhaltens zeigt ähnliche Trends wie die Sauerstoffspeicherfähigkeit. Die chemische Alterung verschiebt die T50-Temperatur bei der Verwendung von normal additiviertem Öl um ca. 10 °C. Deutlich stärker beeinflusst das hoch additivierte Öl das Anspringverhalten. Bei Technologie B erhöht sich die HC-Anspringtemperatur um 30°C, **Bild 5**. Eine signifikante Verschlechterung des Anspringverhaltens ist nach den thermischen Alterungen zu beobachten. Hier werden Anstiege der T50-Temperatur bis zu 60 °C erreicht. Technologie A erreicht nach der thermischen Alterung mit hoch additiviertem Öl mit den gegebenen Testbedingungen keine Konvertierungsraten von 50 Prozent mehr. Für Technologie B kann nach 60 Stunden noch eine T50-Temperatur von 309 °C ermittelt werden, **Bild 5**.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die thermische Alterung die Katalysatoren wesentlich stärker als die chemische Alterung schädigt. Die Verwendung des hoch additivierten Öls verstärkt die Katalysatorschädigung zusätzlich.

Die Trends der Katalysatorschädigung in den Aktivitätstests sind für beide Technologien vergleichbar. Die Technologien reagieren jedoch unterschiedlich stark auf die Änderung der Alterungsparameter. Der Light-off der Technologie A wird beispielsweise durch hohe Alterungstemperaturen deutlicher verzögert als bei Technologie B. Die Sauerstoffspeicherfähigkeit verschlechtert

#### 3.2 Chemische und physikalische Analysen

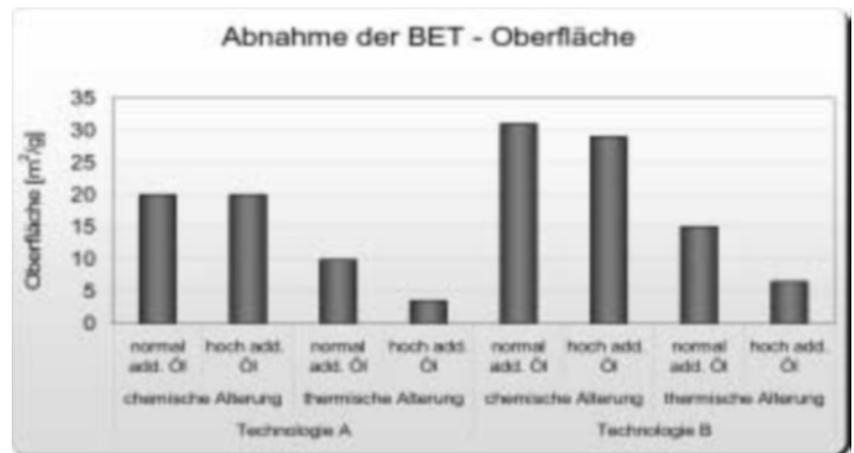


Bild 7: Abnahme der BET-Oberfläche  
Figure 7: Reduction of the BET-surface

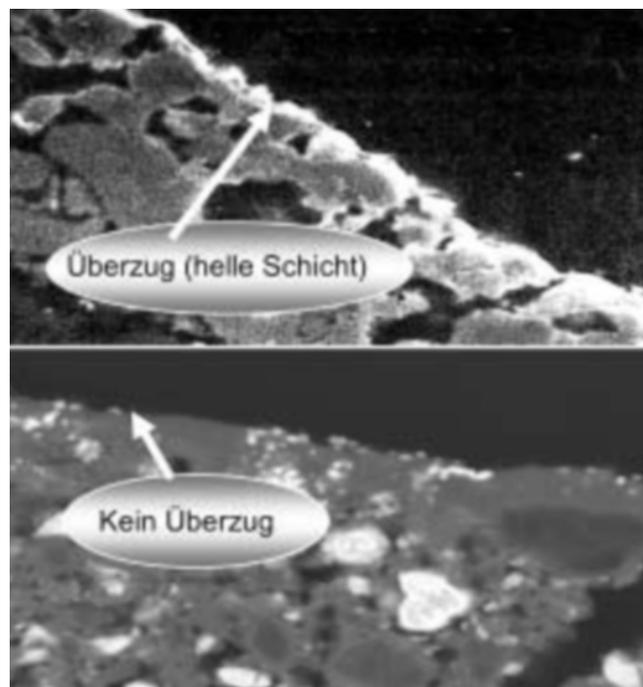


Bild 8: Glasartiger Überzug auf dem Washcoat (oben), kein Überzug (unten)  
Figure 8: Glassy layer on the washcoat (above), no layer (below)

sich bei beiden Technologien in vergleichbaren Größenordnungen.

#### 3.2 Chemische und physikalische Analysen

Die chemischen und physikalischen Analysen der thermisch gealterten Katalysatoren ergaben eine deutliche Zunahme der Edelmetallpartikelgrößen. Technologie B wies trägerseitig Partikelgrößen bis 50nm auf. Gasseitig wurden Partikel bis 10nm gefunden. Bei Technologie A wurden nach der thermischen Alterung gasseitig Edelmetallpartikel bis zu 100nm, trägerseitig Partikel bis 300nm gemessen, **Bild 6**.

Die XPS-Analysen konnten keine Legierungsbildung zwischen den Edelmetallen und den Vergiftungselementen nachweisen.

Die BET-Oberfläche nimmt durch die thermische Alterung signifikant ab. Bei Technologie A nimmt die Absorptionsoberfläche von anfänglich 27 m<sup>2</sup>/g auf 10 m<sup>2</sup>/g ab. Technologie B, mit einem Neuwert von 35 m<sup>2</sup>/g, erreicht nach der thermischen Alterung Werte um 15 m<sup>2</sup>/g. Verstärkt wird der Effekt der Oberflächenabnahme durch die Verwendung des hoch additivierten Öls. In diesen Alterungen reduziert sich die Oberfläche der Technologie A mit verblie-

**3.2 Chemische und physikalische Analysen**

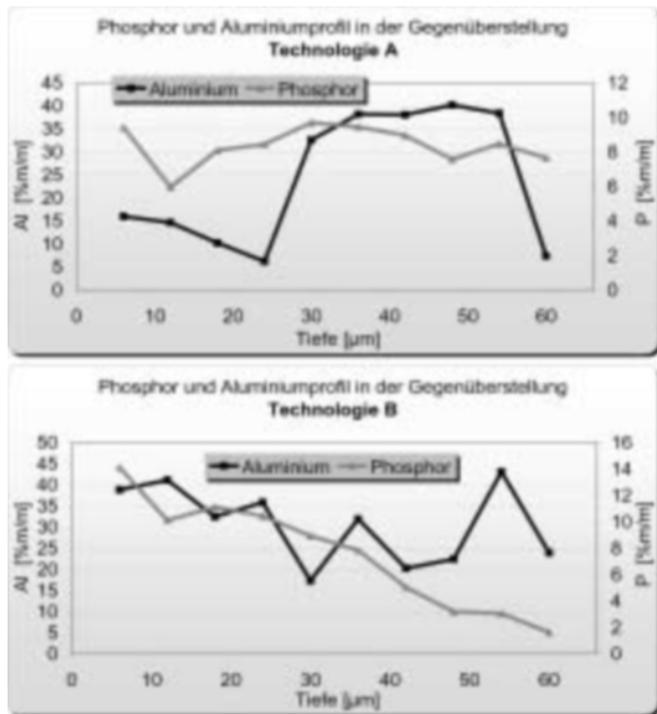


Bild 9: Phosphorablagerung orientiert sich am Aluminiumprofil  
*Figure 9: Deposit of phosphorus is geared to the aluminium*

benen 3,5 m<sup>2</sup>/g auf ein Achtel des Neuwertes. Technologie B weist Werte bis 10 m<sup>2</sup>/g auf, **Bild 7**.

Der Nachweis für die Verglasung der Katalysatoroberfläche mit der kombinierten Alterung, bei der die Maximaltemperatur auf 1050 °C angehoben wurde, konnte in diesen Untersuchungen nicht erbracht werden. **Bild 8** zeigt eine Gegenüberstellung eines verglasten Katalysators [10] (oben), bei dem, durch einen hellen Überzug deutlich, die verglaste Schicht zu sehen ist. In den hier untersuchten Katalysatoren konnte eine vergleichbare Schicht nicht festgestellt werden. Im Vergleich zur thermischen Alterung fallen die Abnahme der BET-Oberfläche, sowie der Partikelwachstum bei der chemischen Alterung nur gering aus. Die Edelmetallpartikel erfahren ein moderates Größenwachstum und erreichen trägerseitig Werte zwischen 15 nm und 20 nm. Die Oberfläche der Technologie A hat nach der chemischen Alterung auf 20 m<sup>2</sup>/g reduziert, während Technologie B noch über 30 m<sup>2</sup>/g aufweist. Der Einfluss des hoch additivierten Öls auf die Reduktion der BET-Oberfläche ist auch bei der chemischen Alterung nachweisbar, liegt jedoch auf niedrigerem Niveau.

**Bild 9** zeigt die Einlagerung des Phosphors in der Tiefe des Washcoats, sowie das jeweilige Aluminiumprofil. Technologie A lagert in der gesamten Washcoattiefe eine gleichmäßige Menge an Phosphor an. Ein abnehmender Gradient der Phosphoreinlagerung ist bei Technologie B festzustellen. Dabei liegt der Phosphoranteil an der Oberfläche des Washcoats auf ähnlichem Niveau wie der Aluminiumanteil. Da das gleiche Einlagerungsprofil des Phosphors bei allen Alterungen zu finden ist, sich nur die eingelagerte Phosphormenge entsprechend der Alterung ändert, kann dieses Einlagerungsprofil der chemischen Alterung zugesprochen werden.

Zur deutlicheren Darstellung des Einlagerungsprofils wird ein Katalysator der thermischen Alterung mit hoch additiviertem Öl aufgezeigt, **Bild 10**. Bei dieser Alterung ist aufgrund der Lastpunktverschiebung des Motors für hohe Temperaturen der Durchsatz an Vergiftungselementen im Katalysator und somit der nachweisbare Additivanteil im Washcoat erhöht.

Untersuchungen des zeitlichen Einflusses bei der chemischen Alterung ergeben keine klare Aussage. Trotz der Verdoppelung der Alterungsdauer von 60 Stunden auf 120 Stunden konnte nicht immer eine erhöhte abgelagerte Menge an Phosphor gemessen werden, wie theoretisch erwartet wurde, **Bild 10**.

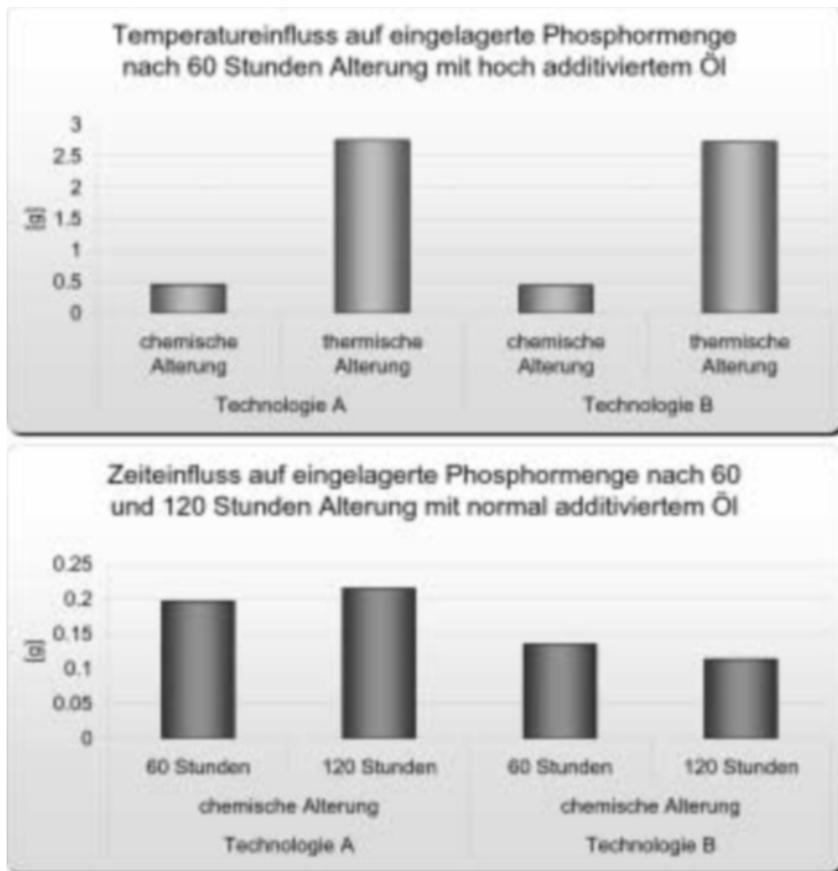


Bild 10: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die Einlagerung  
*Figure 10: Influence of temperature and deterioration time to the deposits*

## Danksagung

An dieser Stelle möchten wir, die Autoren, die Gelegenheit nutzen dem gesamten Arbeitskreis und den bearbeitenden Laboren der Firma Infracor, Hanau zu danken. Ein Dank gilt auch den Firmen Umicore und Engelhard, die das Projekt durch die Lieferung der Katalysatorproben unterstützt haben. Im speziellen möchten wir uns auch für die finanzielle Unterstützung seitens der FVV bedanken, die die Durchführung des Projekts erst ermöglichte.

## 4 Diskussion

In den Untersuchungen dieses Forschungsvorhabens wurden Katalysatoren unterschiedlicher Technologien gealtert und analysiert. Dabei wurde am Motor der Versuch gemacht, durch Trennen der beiden Teile des ZDAKW-Zyklus, chemische und thermische Alterung zu trennen.

Wie die chemischen und physikalischen Analysen zeigen, führen die hohen Temperaturen der thermischen Alterung zu einer signifikanten Zunahme der Edelmetallpartikelgrößen, wodurch sich die aktive Oberfläche stark reduziert. Zusätzlich ist eine

starke Abnahme der BET-Oberfläche zu verzeichnen, was in früheren Studien durch eine Phasenumwandlung des Aluminiumoxids von oberflächengroßen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  erklärt wird.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  besitzt mit  $10\text{m}^2/\text{g}$  etwa nur ein Drittel der BET-Oberfläche von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [8].

Die zusätzliche Oberflächenabnahme durch die Verwendung des hochadditiven Öls findet ihren Ursprung in den Ablagerungen der Vergiftungselemente durch das hohe Angebot an Additiven aus dem Motoröl. In den Aktivitätstests zeigen diese Katalysatoren signifikante Verschlechterungen der Performance. Das

Light-off kann derart verschlechtert werden, dass ein Anspringen bei den hier vorgegebenen Testbedingungen nicht mehr gegeben ist

Die Analysen nach der chemischen Alterung weisen geringe Einflüsse auf Partikelgrößen und BET-Oberfläche nach. Dem entsprechend gering ändert sich das Ansprungsverhalten der Katalysatoren. Eine deutliche Abnahme ist in der Sauerstoffspeicherfähigkeit zu messen, die durch die Verwendung des hoch additiven Öls um 50 Prozent reduziert werden kann. Da, wie bereits beschrieben, die BET-Oberfläche und die Partikelgrößen der Edelmetalle durch die chemische Alterung nur geringfügig beeinflusst werden, kann vermutet werden, dass die abgelagerten Additive im Washcoat die Sauerstoffspeicherfähigkeit hemmen. In [5] wird die Reduzierung der Sauerstoffspeicherfähigkeit durch die Verbindung des im Washcoat befindlichen Sauerstoffspeicher-Materials Cer mit Phosphor zu  $\text{CePO}_4$  erklärt. Damit steht das Cer nicht mehr für die Sauerstoffspeicherung zur Verfügung. Dies könnte als Mechanismus auch für diese Untersuchung Anwendung finden, da Phosphor als Reaktionspartner zur Verfügung steht.

Anzeige

## Autoelektrik aus erster Hand



Robert Bosch GmbH, (Hrsg.)  
**Autoelektrik/Autoelektronik**  
4., vollst. überarb. Aufl. 2002. 512 S.  
Geb. € 44,90 ISBN 3-528-13872-6

*Inhalt: Bordnetze - Elektromagnetische Verträglichkeit EMV und Funkentstörung - Starterbatterien - Antriebsbatterien - Generatoren - Starter - Entwicklung und Fertigung von Generatoren und Startern - Werkstatt-Technik - Lichttechnik - Scheibenreinigung - Mikroelektronik im Kraftfahrzeug - Grundlagen der Halbleitertechnik - Elektronische Bauelemente - Mikrocontroller - Herstellung von Halbleiterbauelementen und Schaltungen - Glossar und Tabellen zur*

*Mikroelektronik im Kfz - Sensoren im Kraftfahrzeug - Datenverarbeitung im Kraftfahrzeug - Datenübertragung zwischen elektronischen Systemen*

*Die stürmische Entwicklung der Autoelektrik/Autoelektronik hat in hohem Maß Einfluss auf Ausrüstung der Kraftfahrzeuge genommen. Aus diesem Grund wurde eine weitere Neubearbeitung des bewährten Praxis-Leitfadens notwendig. Die 4. Auflage wurde noch stärker in Richtung Elektronik und deren Anwendung im Kraftfahrzeug ausgerichtet. Sie wurde um 'Mikroelektronik' und 'Sensoren' ergänzt. Damit kamen Grundlagen und Bauelemente der Elektronik und Mikroelektronik sowie Messgrößen, Messprinzipien und die Vorstellung konkreter Sensoren mit deren Signalaufbereitung neu hinzu.*

## Bestell-Coupon

Ja, ich bestelle hiermit

\_\_\_ Expl. Robert Bosch GmbH, (Hrsg.)  
**Autoelektrik/Autoelektronik**  
Geb. € 44,90  
ISBN 3-528-13872-6

Firma  321 05 568

Abteilung

Vorname, Name

Straße (bitte kein Postfach)

PLZ, Ort

Datum, Unterschrift

Änderungen vorbehalten.



Abraham-Lincoln-Str. 46  
65189 Wiesbaden  
Fax 0611.7878-420

Festzuhalten bleibt, dass die thermische Schädigung auf den Katalysator einen wesentlich größeren Einfluss auf das Konvertierungsvermögen des Katalysators hat, als die Vergiftung durch die chemische Alterung. Hauptursachen dafür sind die mit der Vergrößerung der Edelmetallpartikel einhergehende Verringerung der Edelmetalloberfläche und die Abnahme der BET-Oberfläche. Die Edelmetalle gehen offensichtlich mit den abgelagerten Vergiftungselementen keine Verbindungen ein, da entsprechende Legierungen nicht festgestellt wurden. Inwieweit die Aktivität der Edelmetalle durch die abgelagerten Öladditive trotzdem beeinträchtigt wird, lässt sich nicht abschließend beurteilen.

Durch die Analyse unterschiedlicher Katalysatortechnologien konnte nachgewiesen werden, dass sich die Phosphorablagerung am Aluminiumprofil orientiert. Dabei wird Aluminiumphosphat gebildet. Bild 9 zeigt für die Technologie A ein gleichmäßiges Eindringen des Phosphors in die Washcoattiefe. Der in der ersten Washcoatschicht niedrige Aluminiumanteil lässt die Diffusion des Phosphors in die zweite Washcoatschicht mit einem hohen Aluminiumanteil zu. Der negative Gradient der Phosphorkonzentration in der Washcoattiefenrichtung bei Technologie B ist darauf zurückzuführen, dass aufgrund des gegenüber Technologie A höheren Aluminiumanteils in der ersten Washcoatschicht bereits ein großer Teil des Phosphors dort gebunden wird und nur geringe Mengen zu Diffusion zur in tiefere Washcoatschichten Verfügung stehen.

Dieses Einlagerungsprofil konnte bei allen Alterungen nachgewiesen werden. Bei kleineren Phosphorangeboten während der Alterung, wie sie zum Beispiel während des Niedrigtemperaturteils des ZDAKW Zyklus vorliegen, Bild 10, sinkt die eingelagerte Additivmenge. Dies führt aufgrund der oben schon erwähnten Abhängigkeit der Phosphor-Konzentration vom

Aluminiumgehalt des Washcoats dazu, dass bei Technologie B und geringen Phosphor-Konzentrationen im Abgas kein Phosphor in der trägerseitigen Schicht aufgefunden werden kann. Technologie A lagert eine über die Washcoattiefe gleichmäßige Phosphormenge bei niedrigerem Niveau ein.

Es konnte keine klare Aussage über das Einlagerungsverhalten der Additivkomponenten in den Washcoat bei Verdopplung der Alterungsdauer in der chemischen Alterung getroffen werden. Wie Bild 10 zeigt, führt die Verdopplung nicht immer zum Anstieg der eingelagerten Menge. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre ein abhängig von der angebotenen Additivkonzentration im Abgas erreichter Sättigungsgrad des Washcoats. D.h., dass je nach Konzentration eines betrachteten Additivs im Abgas nur eine bestimmte maximale Menge im Washcoat eingelagert werden kann. Jedem Sättigungsgrad könnte dann eine maximale Additiveinlagerung im Washcoat zugeordnet werden. Eine Untersuchung dieser Theorie konnte im Rahmen dieses Projekt nicht durchgeführt werden.

Zur Überprüfung der Vorgehensweise wurden die eingelagerten Mengen an Phosphor mit feldgealterten Katalysatoren verglichen [4,7-8]. Es konnte gezeigt werden, dass sich die im Forschungsprojekt erreichten Phosphor-Konzentrationen in ähnlichen Höhen auch in Fahrzeugkatalysatoren nach entsprechender Laufstrecke von 130000km finden und somit die durchgeführten Motorprüfstands-Alterungen diesbezüglich durchaus die Katalysatoralterung im Fahrzeug simulieren können.

Das Ziel verfolgend, die Katalysatoralterung weitestgehend zu reduzieren, könnte in einem nächsten Schritt versucht werden, Art und Zusammensetzung der dem Katalysator angebotenen Öladditive zu erforschen. Es wäre eventuell möglich, direkt auf diese Verbindungen zu reagieren, ohne die Katalysatorperformance zu schädigen.

**Literaturhinweise**

- [1] David S. Lafyatis, Christopher J. Bennett, Michael A. Hales, Darrell Morris, Julian P. Cox, Raj R. Rajaram: Comparison of Pd-only vs. Pd-Rh Catalysts: Effects of Sulfur, Temperature and Space Velocity; SAE 1999-01-0309 (1999)
- [2] W. B. Williamson, H. S. Gandhi, M.E. Heyde, G. A. Zawacki: Deactivation of Three-Way Catalysts by Fuel Contaminants: Lead, Phosphorus and Sulfur; SAE 790942 (1979)
- [3] W. B. Williamson, J. Perry, R. L. Goss, H. S. Gandhi, R. E. Beason: Catalyst Deactivation due to glaze Formation from Oil-Derived Phosphorus and Zink; SAE 841406 (1984)
- [4] M. J. Rokosz, A. E. Chen, C. K. Lowe-Ma, A. V. Kuchero, D. Berson, M. C. Paputa Peck, R.W. McCabe: Characterization of phosphorus-poisoned automotive exhaust catalysts; Environmental 33 (2001)
- [5] C. Larese, F. Cabello Gatisteo, M. Lopez Granados, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, M. Furio, R. Fernandez Ruiz: Deactivation of real three way catalysts by CePO4 formation; Environmental 40 (2003)
- [6] Johann Siebler, Maximilian Schreiner, Rainer Zimmer, Michael Rieser, Axel Hirschmann, Gunter Loose, Herwig Richter, Wolfgang Held, Manfred Rohlf: Gemeinsames Katalysatorprüfverfahren von Audi, BMW, Mercedes-Benz, Porsche und VW; MTZ 4/94
- [7] Edward Jobson, Mats Laurell, Erik Högberg, Hans Bernier, Staffan Lundgren, Göran Wirmark, Gudmund Smedler: Deterioration of three Way Automotive Catalysts, Part I – Steady State and Transient Emission of Aged Catalyst; SAE 930937 (1993)
- [8] Gudmund Smedler, Sören Eriksson, Magnus Lindblad, Hans Bernier, Staffan Lundgren, Edward Jobson: Deterioration of Three-Way Automotive Catalysts, Part II – Oxygen Storage Capacity at Exhaust Conditions; SAE 930944 (1993)
- [9] Jan Kaspar, Paolo Fornasiero, Neal Hickey: Automotive catalytic converters: current status and some perspectives; Catalysis Today 77 (2003)
- [10] Dangrong R. Liu, Jong-Sim Park: Electron microprobe characterization of phosphorus containing deposits on used automotive catalysts surface; Environmental 2 (1993)

For an English version of this article, see **MTZ worldwide**  
 For information on subscriptions, just call us or send an email or fax.



**MTZ** Vieweg Verlag Postfach 1546 D-65173 Wiesbaden  
 Hotline 06 11/78 78-151 Fax 06 11/78 78-423  
 email: vieweg.service@gvw-fachverlage.de



**Erobern Sie neuen Wissenraum!**

Das Wissensportal für Automobil-Ingenieure

**Bestellen Sie jetzt Ihr persönliches Newsletter-Abo – kostenlos!**

Katapultieren Sie sich in eine neue Info-Dimension: Mit dem all4engineers-Newsletter entgeht Ihnen kein Branchen-Highlight. Beschleunigen Sie Ihren Info-Vorsprung um 100 %, holen Sie sich den Newsletter online unter [www.all4engineers.com](http://www.all4engineers.com) oder direkt per E-Mail an [all4engineers@vieweg.de](mailto:all4engineers@vieweg.de).

**all4engineers**

---

