

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1270/91

(51) Int.Cl.⁵ : **B01D 53/36**

(22) Anmeldetag: 25. 6.1991

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 5.1992

(45) Ausgabetag: 10.12.1992

(73) Patentinhaber:

GRUBER PETER MAG. DR.
A-8693 MÜRZSTEG, STEIERMARK (AT).
KOLBACHER BERND
A-8665 LANGENWANG, STEIERMARK (AT).
TOST CHRISTIAN
A-8680 MÜRZZUSCHLAG, STEIERMARK (AT).
ZANGL SABINE
A-8680 MÜRZZUSCHLAG, STEIERMARK (AT).
KIENREICH SILVIA
A-8665 LANGENWANG, STEIERMARK (AT).

(54) REGENERIERVERFAHREN FÜR ABGASKATALYSATOREN VON KRAFTFAHRZEUGEN

(57) Abgaskatalysatoren von Kraftfahrzeugen werden dominant durch schaumig-poröse, gläserne Silikatablagerungen inaktiviert. Durch Eintauchen in 10 bis 30%ige Flußsäure bei Raumtemperatur während 7 bis 30 min mit anschließender Säuberung und Trocknung können sie regeneriert werden. Ein Eintauchen unter Unterdruck beschleunigt den Lösungsvorgang. Zur Säuberung empfiehlt sich eine Dampfreinigung und eine Behandlung mit 5%iger Essigsäure. Eine Vorbehandlung durch Glühen bei etwa 600 °C begünstigt den Säureangriff.

AT 395 384 B

Die Erfindung bezieht sich auf ein Regenerierverfahren für Abgaskatalysatoren von Kraftfahrzeugen.

Durch Abgaskatalysatoren werden im Abgas von Benzinmotoren enthaltene Schadstoffe wie Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid, Stickoxide auf unter 10 % jener Menge verringert, die ohne Katalysator ausgestoßen wird. Abgaskatalysatoren von Kraftfahrzeugen bestehen in der Regel aus mit Platin und/oder Rhodium bedampften Stahlblechen, deren aufgedampfte Edelmetallschicht eine chemische Reaktion zwischen den Stickoxiden und Kohlenmonoxid zu gasförmigem Stickstoff (N_2) und Kohlendioxid (CO_2) bewirkt. Damit das richtige Verhältnis zwischen Kohlenmonoxid und den Stickoxiden im Abgas vorhanden ist, muß das Benzin-Luft-Gemisch elektronisch geregelt werden. Dies bewirkt gleichzeitig eine Verringerung unverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas.

Voraussetzung für den wirkungsvollen Ablauf der oberwähnten Reaktion ist - abgesehen von einer entsprechenden Reaktionstemperatur (z. B. 600 °C) - ein intensiver Kontakt des Abgasstromes mit dem Edelmetall der Katalysatoroberfläche.

Die Wirksamkeit eines Katalysators nimmt erfahrungsgemäß durch Ablagerungen auf seiner Oberfläche allmählich ab. Durch Entfernen dieser Ablagerungen kann der Katalysator regeneriert werden. Aus der JP-63-1429-A ist beispielsweise ein Verfahren bekannt, gemäß welchem ein zur Stickoxidentfernung aus Abgasen von Feuerungsanlagen dienender Katalysator, aus dem sich im Laufe des Betriebes eine Silikatschicht (SiO_2) gebildet hatte, mittels einer wäßrigen (1%igen) Flußsäurelösung dadurch regeneriert wird, daß das Siliziumdioxid durch die Flußsäure in wasserlösliches Siliziumfluorid (SiF_4) überführbar ist, das durch Spülen entfernt werden kann.

Obwohl das Regenerationsprinzip von Katalysatoren hinlänglich bekannt ist, werden inaktivierte Abgaskatalysatoren von Kraftfahrzeugen derzeit nicht regeneriert, sondern stets durch neue, aktive ersetzt. Dies offenbar deshalb, weil bislang keine wirksame Regenerationsmethode gefunden werden konnte. Ziel der Erfindung ist daher ein einfaches Regenerierverfahren für Abgaskatalysatoren für Kraftfahrzeuge, das eine mehrfache Wiederverwendung der Katalysatoren ermöglicht, bevor sie endgültig - etwa wegen mechanisch-thermischer Blechschäden - ausgeschieden werden müssen.

Dieses Ziel wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß der Katalysator in 10 bis 30%iger Flußsäure bei Raumtemperatur während 7 bis 30 Minuten eingetaucht und danach von Säure- und Ablagerungsresten gesäubert und getrocknet wird.

Kernstück der Erfindung ist die überraschende Erkenntnis, daß die Inaktivierung von Auto-Abgaskatalysatoren in erster Linie nicht durch Ablagerungen von Blei- oder Eisenoxiden, sondern durch SiO_2 hervorgerufen wird. Silikatablagerungen durch Flußsäure zu entfernen, ist dagegen hinlänglich bekannt. Dies bei Auto-Abgaskatalysatoren mit 10 bis 30%iger kalter Flußsäure während 7 bis 30 Minuten durchzuführen, hat optimale (technische und wirtschaftliche) Resultate ergeben. Selbstverständlich sind Säurekonzentration und Behandlungsdauer indirekt proportional, d. h. bei höherer Konzentration genügt eine geringere Einwirkdauer - und umgekehrt.

Das Eintauchen in die verdünnte Flußsäure kann zwecks Beschleunigung des Lösungsvorganges unter Unterdruck erfolgen. Die Nachbehandlung der Katalysatoren kann in herkömmlicher Weise erfolgen, etwa durch Spülen mit Wasser mit anschließender Trocknung. Günstig ist jedoch, wenn der Katalysator nach dem Eintauchen in die verdünnte Flußsäure einer Dampfreinigung unterworfen wird, wobei sich insbesondere eine Hochdruckdampfreinigung empfiehlt, mit der noch leicht anhaftende Ablagerungsreste mechanisch entfernt werden können. Weiters ist es zweckmäßig, wenn der Katalysator nach der Dampfreinigung mit 5%iger Essigsäure behandelt wird, um letzte Oxidreste (meist Bleioxide) zu lösen.

Zur Vorbehandlung vor dem Abbeizen mit der verdünnten Flußsäure sollten die Katalysatoren bei 600 °C gegläht werden, um Rußablagerungen zu entfernen, die einem Säureangriff hinderlich sind.

Die Erfindung wird im folgenden an Hand von Untersuchungen und zweier Zeichnungsfiguren näher erläutert, wobei Fig. 1 das prinzipielle Aussehen des Dünnschliffes eines inaktivierten Kraftfahrzeugkatalysators und Fig. 2 eines regenerierten Katalysators wiedergibt.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, ist das gerade Blech (1) und das gewellte Blech (2) eines inaktiven Auto-Abgaskatalysators mit verschiedenen Schichten (3, 4) und (5) überzogen. Die Bleche (1) und (2) bestehen z. B. aus rostfreiem Chromstahl, sind etwa 0,05 mm dick und mit einer 0,02 µm dicken Platinschicht (nicht dargestellt) überzogen; im Dünnschliffbild erscheinen sie unter polarisiertem Licht dunkel. Die Schicht (3) überzieht die Bleche (1) und (2) nahezu gänzlich, ist glasig, schaumig, porös und erscheint gelblich hell. Sie ist mit der Schicht (4) überzogen, die vielfach unterbrochen ist, stellenweise die Form von Einlagerungen annimmt und orange erscheint. Die Schicht (5) tritt nicht immer durchgehend auf, ist sehr grob, dringt zum Teil in Poren und Risse der Schicht (3) (und der Schicht (4)) ein und erscheint auffällig dunkelrot.

Wie dem Schichtaufbau zu entnehmen, erfolgt die Inaktivierung des Katalysators dominant durch die Schicht (3), weshalb es Hauptaufgabe war, diese zu entfernen. Zunächst wurde röntgendiffraktometrisch festgestellt, daß die Schicht (5) aus $PbO_{1,5}$ - d. h. aus hochoxidiertem Bleioxid - besteht (Substanz der ASTM-Kartei 26-577). Durch einstündiges Kochen einer Katalysatorprobe in 40%iger Essigsäure konnte nicht nur die Schicht (5), sondern auch die Schicht (4) entfernt werden, womit klar wurde, daß es sich in beiden Fällen um Bleioxide handelt, die bekanntlich

in Essigsäure vorzüglich löslich sind. Die Schicht (3) wurde durch die Essigsäure dagegen nicht angegriffen. Auch ein einstündiges Eintauchen einer Katalysatorprobe in 37%ige Salzsäure führte zu keinem Angriff der Schicht (3), wohl aber stellenweise zu einer Korrosion der Bleche (1) und (2). Auch eine einstündige anodische Oxidation in 30%iger Schwefelsäure bei einer Spannung von 2 Volt zeigte keine Auflösung der Schicht (3), sondern nur eine Korrosion der Bleche (1) und (2). Erst eine Behandlung mit kalter (Raumtemperatur) Flußsäure führte zu einer Lösung der Schicht (3), womit klar wurde, daß es sich hierbei um eine Silikatschicht (SiO_2) handelt. Es wurden mehrere Behandlungsvarianten erprobt, wobei sich eine Lösungskonzentration von 10 bis 30 % Flußsäure und eine Behandlungsdauer von 7 bis 30 min am brauchbarsten erwiesen hat. Höhere Konzentrationen verkürzen zwar die erforderliche Einwirkungsdauer, scheinen aber im Hinblick auf die Entsorgungsproblematik bzw. allfällige Säurerückgewinnung entbehrlich. Nach der Behandlung mit der verdünnten Flußsäure zeigte sich im Dünnschliff das in Fig. 2 wiedergegebene Bild: mit Ausnahme einiger Reste der Schicht (3) waren die Bleche (1) und (2) frei von Ablagerungen, und diese Reste konnten durch Spülen mit Wasser entfernt werden.

Aufgrund der vorerwähnten Untersuchungen kann das erfindungsgemäße Verfahren angegeben werden. Zur Beschleunigung des Lösungsvorgangs durch die verdünnte Flußsäure sollte das Tauchen vorzugsweise unter Unterdruck erfolgen. An Stelle der einfachen Spülung mit Wasser wird im großtechnischen Umfang eine Dampfreinigung, insbesondere Hochdruckdampfreinigung günstig sein. Überdies empfiehlt sich eine Nachreinigung mit Essigsäure, wobei es nicht nötig ist, hohe Konzentrationen (z. B. 40 %) einzusetzen, sondern mit geringeren Konzentrationen, etwa 5 %, durchaus das Auslangen gefunden werden kann. Obzwar nämlich die glasige Silikatschicht mitunter zur Gänze von Bleioxidschichten bedeckt ist, wirkt ein Angriff mit Flußsäure infolge der Porosität der Schichten sofort auf die Silikatschicht (3), wodurch auch die übrigen Schichten entfernt werden. Eine Nachbehandlung mit 5%iger Essigsäure dient somit nur zur Entfernung von Oxidresten.

Die Untersuchungen haben ferner gezeigt, daß die Schicht (3) (und (4) und/oder (5)) gelegentlich mit Ruß überzogen ist. Um den Flußsäureangriff zu begünstigen, ist daher eine vorherige Entfernung der Rußschicht durch Glühen bei ca. 600 °C empfehlenswert.

Resultat der angestellten Untersuchungen ist, daß ein Auto-Abgaskatalysator auch ohne Verwendung verbleiten Benzins inaktiviert wird, und zwar durch eine glasige, porös-schaumige Silikatschicht, in der sich Einlagerungen von Kalzium-, Natrium-Eisen- und Bleisilikaten befinden. Ursache für die Entstehung der Silikatschicht dürfte hauptsächlich staubige Ansaugluft sein. Vor allem Feinstaub kann von einfachen Luftfiltern nicht vollständig abgefangen werden. Mikroskopisch feine Staubteilchen aus natürlichen Silikaten (Streusand, Staub, Fahrbahnverschmutzung, ...) schmelzen bei den Verbrennungstemperaturen im Zylinder auf und scheiden sich an den relativ kühlen Katalysatorlamellen als silikatisches Glas zusammen mit Verunreinigungen ab. Ein Teil des abgelagerten Siliziumdioxids könnte allerdings auch von Spezienschmierölen wie Silikonölen (Mehrbereichsöle) herrühren. Bei der Verbrennung solcher Motoröle, die meist Dimethyldichlorsilan enthalten, reagiert nämlich das Silizium zu Siliziumdioxid. Die Bleioxidablagerungen entstehen dagegen durch Verwendung verbleiten Benzins, doch sind sie nicht Ursache der Katalysatorinaktivierung.

PATENTANSPRÜCHE

1. Regenerierverfahren für Abgaskatalysatoren von Kraftfahrzeugen, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in 10 bis 30%ige Flußsäure bei Raumtemperatur während 7 bis 30 min eingetaucht und danach von Säure- und Ablagerungsresten gesäubert und getrocknet wird.

2. Regenerierverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Eintauchen in die verdünnte Flußsäure unter Unterdruck durchgeführt wird.

3. Regenerierverfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator nach dem Eintauchen in die verdünnte Flußsäure einer Dampfreinigung unterworfen wird.

4. Regenerierverfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator nach der Dampfreinigung mit 5%iger Essigsäure behandelt wird.

AT 395 384 B

5. Regenerierverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator vor der Behandlung mit der verdünnten Flußsäure bei etwa 600 °C geglüht wird.

5

Hiezu 1 Blatt Zeichnung

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

