

Untersuchungen zur katalysierten
NO_x-Reduktion mittels H₂ an Pt/WO₃/ZrO₂-Katalysatoren
unter O₂-reichen Bedingungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der

Universität Karlsruhe (TH)

angenommene

DISSERTATION

von

Diplom Chemiker

Florian J. P. Schott

aus Freiburg i. Br.

Dekan: Prof. Dr. S. Bräse

Referent: Prof. Dr.-Ing. H. Bockhorn

Korreferent: Prof. Dr. O. Deutschmann

Tag der mündlichen Prüfung: 21.04.2009

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2004 bis März 2009 am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie der Universität Karlsruhe (TH).

Ich danke Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Bockhorn für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die Aufgabenstellung und die hilfreiche Unterstützung bei den Studien.

Insbesondere danke ich Herrn PD Dr. S. Kureti für seine stete Diskussionsbereitschaft und seine wertvollen Anregungen.

All meinen Kollegen möchte ich für das angenehme Arbeitsklima, den damit verbundenen konstruktiven fachlichen Diskussionen, Hilfestellungen sowie dem erfrischenden Außerfachlichen danken. Im Speziellen richtet sich mein Dank an Dr. D. Reichert, J. Adler, P. Balle, B. Geiger, Dr. M. Crocoll, Dr. J. Koop, Dr. T. Schröder, M. Kunert und C. Notar.

Des Weiteren gilt mein Dank den Förderungsprogrammen des BWPLUS und der DFG für die Ermöglichung dieser Arbeit in finanzieller Hinsicht.

Ein besonderer Dank gilt dem AK Deutschmann, der großzügig und unbürokratisch bei Versorgungsengpässen aller Art ausgeholfen hat.

Ich möchte mich auch bei allen außerhalb des AK bedanken, die mich - in welcher Weise auch immer - unterstützt haben. Dabei herauszuheben sind Erna Brettner und Prof. Papp für die XPS-Messungen, Dr. Send für die HRTEM-Aufnahmen, Fa. Umicore für die Beschichtung des Wabenkörpers und Fa. J. Eberspächer GmbH & Co. KG als Ansprechpartner und den Wissensaustausch, sowie für das Canning des Vollteils und die Bereitstellung von Gasmischern. Darüber hinaus danke ich U. Wagner und S. Merkel vom IfKM für ihre Bemühungen hinsichtlich der Anwendungsrelevanz.

Und vor allem danke ich meinen Eltern für die Ermöglichung des Studiums und natürlich meiner Frau Nina für ihre unermüdliche seelische, moralische und monetäre Unterstützung sowie deren Hilfe bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Die katalysierte NO_x -Reduktion mittels H_2 (H_2 -SCR) ist ein potentiell Verfahren zur Stickstoffoxid-Minderung bei tiefen Temperaturen. Die Tieftemperaturaktivität ist für magere Abgase, insbesondere Dieselaabgas von großer Wichtigkeit, da bestehende De NO_x -Verfahren erst bei vergleichsweise hohen Temperaturen arbeiten. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der H_2 -SCR-Reaktion unter dieseltypischen Bedingungen am Modellkatalysator $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$, um sowohl das technische Potential als auch den Mechanismus dieser Umsetzung zu untersuchen. Diese Substanz ist der bislang effektivste H_2 -SCR-Katalysator, wobei Platin die Aktivkomponente darstellt, WO_3 als Promotor fungiert und ZrO_2 der Träger ist. Die Charakterisierung des Katalysators ergibt, dass die Promotorkomponente als amorphes WO_3 vorliegt, während der ZrO_2 -Träger kristallin ist und der tetragonalen Modifikation entspricht sowie eine vergleichsweise hohe BET-Oberfläche von $100 \text{ m}^2/\text{g}$ besitzt. Die mechanistischen Studien zeigen, dass die H_2 -SCR-Reaktion bei O_2 -Überschuss nach dem sogenannten Burch-Mechanismus ausschließlich an der Pt-Komponente abläuft. Die am WO_3/ZrO_2 -Träger vorliegenden NO_x -Oberflächenspezies sind dagegen nicht an der Umsetzung beteiligt. Allerdings aktiviert der WO_3 -Promotor durch elektronische Wechselwirkung die Aktivkomponente Platin und bewirkt so die Erhöhung von Aktivität und N_2 -Selektivität. Das NO_x -Umsatzmaximum wird bereits bei 90°C erreicht, wobei sich das Arbeitsfenster des Katalysators auf einen breiten Bereich, d.h. von ca. 70 bis 300°C , erstreckt. Der Katalysator erweist sich bei der hydrothermalen Alterung als äußerst stabil und zeigt auch nach der Behandlung mit SO_x keinen Rückgang hinsichtlich Aktivität und N_2 -Selektivität. Aus der systematischen Untersuchung des Einflusses aller realen Abgaskomponenten geht hervor, dass vor allem CO ein starkes Katalysatorgift ist, so dass im praktischen Einsatz (z.B. Dieselaabgas) ein vorgeschalteter Oxidations-Katalysator erforderlich ist. Die Evaluierung eines beschichteten Wabenkörpers im Labormaßstab zeigt die sehr gute Übertragbarkeit der am reinen Pulver erhaltenen Ergebnisse auf das praxisrelevante Trägersystem. Nachteilig ist bislang allerdings noch die geringe H_2 -Selektivität des $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ -Katalysators, da H_2 primär mit dem überschüssigen O_2 reagiert. Der Treibstoffmeherverbrauch für ein Pkw-Dieselaagregat auf Grund des H_2 -Bedarfs wird auf unter 1% abgeschätzt und erscheint damit vertretbar. Die vorliegende Arbeit zeigt, dass die H_2 -SCR-Technik ein effektives Verfahren ist. Die Ergebnisse der mechanistischen Studien stellen einen essentiellen Ausgangspunkt für die kinetische Modellierung der Umsetzung sowie für die gezielte Katalysatorentwicklung dar.

Inhaltsverzeichnis

ZUSAMMENFASSUNG	V
INHALTSVERZEICHNIS	VI
1 EINLEITUNG	1
2 AUFGABENSTELLUNG	4
3 STAND DER TECHNIK	5
3.1 SCR-Verfahren.....	6
3.1.1 Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel.....	7
3.1.2 Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel.....	8
3.2 NO _x -Speicher-Katalysator-Technik.....	13
3.3 Simultane Entfernung von NO _x und Ruß.....	14
4 VERWENDETE ANALYSEMETHODEN	16
4.1 Gaschromatographie und Wärmeleitfähigkeitsdetektion.....	16
4.1.1 Bestimmung der Stickstoffkonzentration.....	16
4.1.2 Bestimmung der Wasserstoffkonzentration.....	16
4.2 Nichtdispersive Infrarot-Spektroskopie	17
4.3 Magnetomechanik.....	17
4.4 Chemilumineszenz.....	18
4.5 Stickstoff-Physisorption.....	18
4.6 Röntgendiffraktometrie.....	19
4.7 Diffuse Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie.....	19
4.8 Temperaturprogrammierte Reaktion	21
4.9 Temperaturprogrammierte Desorption	21

5	AUFBAU DER LABORAPPARATUR.....	23
6	EXPERIMENTELLER TEIL.....	27
6.1	Präparation der Katalysatoren.....	27
6.2	Charakterisierung der Katalysatormaterialien.....	29
6.2.1	Röntgendiffraktometrische Untersuchungen.....	29
6.2.2	Untersuchung der BET-Oberfläche.....	30
6.2.3	Untersuchung der Platin-Dispersion.....	30
6.2.4	Elektronentransmissionsmikroskopische Untersuchungen.....	32
6.3	Aktivität und Selektivität der Katalysatoren bei der H ₂ -SCR-Reaktion.....	34
6.3.1	Differenzierung der Gasphasenreaktionen.....	36
6.3.2	Verwendung des Pt/Al ₂ O ₃ -Referenzkatalysators.....	37
6.3.3	Evaluierung des Pt/WO ₃ /ZrO ₂ -Katalysators	37
6.3.3.1	Variierung des ZrO ₂ -Trägermaterials.....	38
6.3.3.2	Variierung des Platingehalts.....	39
6.3.3.3	Variierung des Promotorgehalts.....	40
6.3.3.4	Variierung der Sauerstoffkonzentration.....	42
6.3.3.5	Dosierung von H ₂ O, CO ₂ , C ₃ H ₆ und CO	43
6.3.3.6	Untersuchungen im realitätsnahen Modellabgas.....	46
6.3.3.7	Vergleich der Effektivität von H ₂ , CO und HC als Reduktionsmittel.....	48
6.3.3.8	Hydrothermale Alterung und Resistenz gegen SO _x	51
6.4	Untersuchungen am mit dem Pt/WO ₃ /ZrO ₂ -Katalysators beschichteten Wabenkörper.....	52
6.4.1	Transfer des Katalysatorpulvers auf einen Wabenkörper.....	52

6.4.2 Aktivität und Selektivität der H ₂ -SCR-Reaktion.....	53
6.4.2.1 Variierung der H ₂ -Konzentration.....	54
6.4.2.2 Dosierung von C ₃ H ₆ und CO	56
6.5 Mechanistische Untersuchungen zur H ₂ -SCR-Reaktion	57
6.5.1 Untersuchungen mittels Temperaturprogrammierter NO _x -Desorption.....	57
6.5.1.1 Experimente nach NO _x -Exposition bei 80 °C.....	57
6.5.1.2 Experimente nach NO _x -Exposition bei 125 °C.....	60
6.5.2 Untersuchungen mittels DRIFT-Spektroskopie.....	63
6.5.2.1 Verwendung von CO als Sondenmolekül.....	63
6.5.2.2 Sequentielle Dosierung der Reaktivgase.....	65
6.5.2.3 Untersuchungen der H ₂ -SCR-Reaktion unter operando-Bedingungen.....	70
7 DISKUSSION DER ERGEBNISSE.....	74
7.1 Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten des Pt/WO ₃ /ZrO ₂ -Katalysator- pulvers.....	74
7.2 Betrachtungen zur Verwendung des mit dem Pt/WO ₃ /ZrO ₂ -Katalysator beschichteten Wabenkörpers.....	78
7.3 Aktivierung des Platins durch das WO ₃ /ZrO ₂ -Trägersystem.....	81
7.4 Mechanismus der H ₂ -SCR-Reaktion am Pt/W/ZrO ₂ -Modellsystem	87
7.5 Bereitstellung von H ₂ im Kraftfahrzeug und Kraftstoffmehrerbrauch.....	93
8 AUSBLICK.....	95
LITERATURVERZEICHNIS.....	96

ANHANG	101
A) Fehlerbetrachtung zur Gasanalytik.....	101
B) Berechnung der Gasmengen aus den TPD-Experimenten.....	103
C) Definition und Berechnung der Wasserstoffselektivität.....	104
D) Berechnung der Platindispersion	105
E) Berechnung der Turnover Frequency	105
F) Bestimmung des Durchmessers der Pt-Partikel.....	106
G) Bestimmung des Flächenbedarfs einer WO ₃ -Monolage	107
H) Röntgendiffraktogramm des 0,5 Pt/Al ₂ O ₃ -Katalysators.....	108
I) Ergebnis der TPR-Untersuchung mit 12 Vol.-% O ₂	109
J) DRIFT-Spektren.....	110
K) Abschätzung des Kraftstoffmehrverbrauchs.....	111

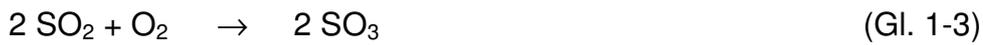
1 Einleitung

Durch den stetig steigenden Energiebedarf in Industrie, Verkehr und Haushalten nimmt die Belastung der Umwelt ständig zu. Dies liegt insbesondere daran, dass ein erheblicher Teil der Energie durch Verbrennung fossiler Energieträger gewonnen wird. Dabei wird eine Vielzahl an Schadstoffen freigesetzt. In besonderem Maße sind hier Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC, engl. Hydrocarbons), flüchtige organische Verbindungen (VOC, engl. Volatile Organic Compounds), Ruß, Schwefeldioxid (SO₂) sowie die Stickstoffoxide NO und NO₂, die nachfolgend vereinfacht als NO_x bezeichnet werden, zu nennen. Zwar ist der Ausstoß an NO_x auch auf natürliche Ursachen (z.B. Blitzschlag) zurückzuführen, doch ist die NO_x-Bildung zu einem nicht unerheblichen Teil auch anthropogenen Ursprungs. Dabei stellt der Verkehr eine der wichtigsten Quellen dar, während weitere wichtige NO_x-Emissionsquellen Kraftwerke, Industrie und Hausbrand darstellen ^[1]. In Baden-Württemberg betrug im Jahre 2002 der Anteil am NO_x-Ausstoß, der durch den Verkehr verursacht wurde, 53%, wobei Diesel-Pkw 5- bis 10-mal höher beitragen als Otto-Pkw ^[2,3]. Die emittierten Schadstoffe CO, SO₂ und NO_x besitzen eine akute toxische Relevanz für Lebewesen, wohingegen Ruß und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe im Verdacht stehen krebserregend zu wirken ^[4]. Darüber hinaus gilt das bei der Verbrennung anfallende CO₂ als Treibhausgas, das zur Erderwärmung beiträgt.

Zudem trägt der Ausstoß von SO₂ und NO_x zur Bildung des sogenannten Sauren Regens bei ^[1]. Der Saure Regen ist nicht nur für das Waldsterben mitverantwortlich (z.B. Auswaschung von Nährstoffen im Boden), sondern verursacht auch immense Schäden an Gebäuden, etwa durch Korrosion und Zersetzung säureempfindlicher Baustoffe. An Luft reagiert das NO schnell zu NO₂, das sich wiederum mit Hydroxylradikalen zu Salpetersäure umsetzen kann (Gl. 1-1 und 1-2) ^[5,6].



Zusätzlich wirkt NO₂ als Katalysator bei der Oxidation von SO₂ mit Sauerstoff zu SO₃ (Gl.1-3), welches in Verbindung mit Wasser zu Schwefelsäure reagiert (Gl. 1-4).



Des Weiteren können aus den primär emittierten Schadstoffen durch verschiedene Folgereaktionen weitere problematische Substanzen gebildet werden. So spielt NO_x auch eine zentrale Rolle bei der Bildung von bodennahem Ozon. In der Troposphäre reagiert Sauerstoff mit photochemisch erzeugten Sauerstoffradikalen (Gl. 1-5) zu Ozon (Gl. 1-6) [1]. Darüber hinaus kann in Gegenwart von Hydroxylradikalen, NO_2 , Kohlenwasserstoffen und Sonnenlicht, das ebenfalls toxische, augen- und atemwegsreizende Peroxyacetylnitrat (PAN) gebildet werden [7]. Eine vereinfachte Darstellung der Prozesse in der Atmosphäre ist in Abb. 1-1 aufgezeigt.

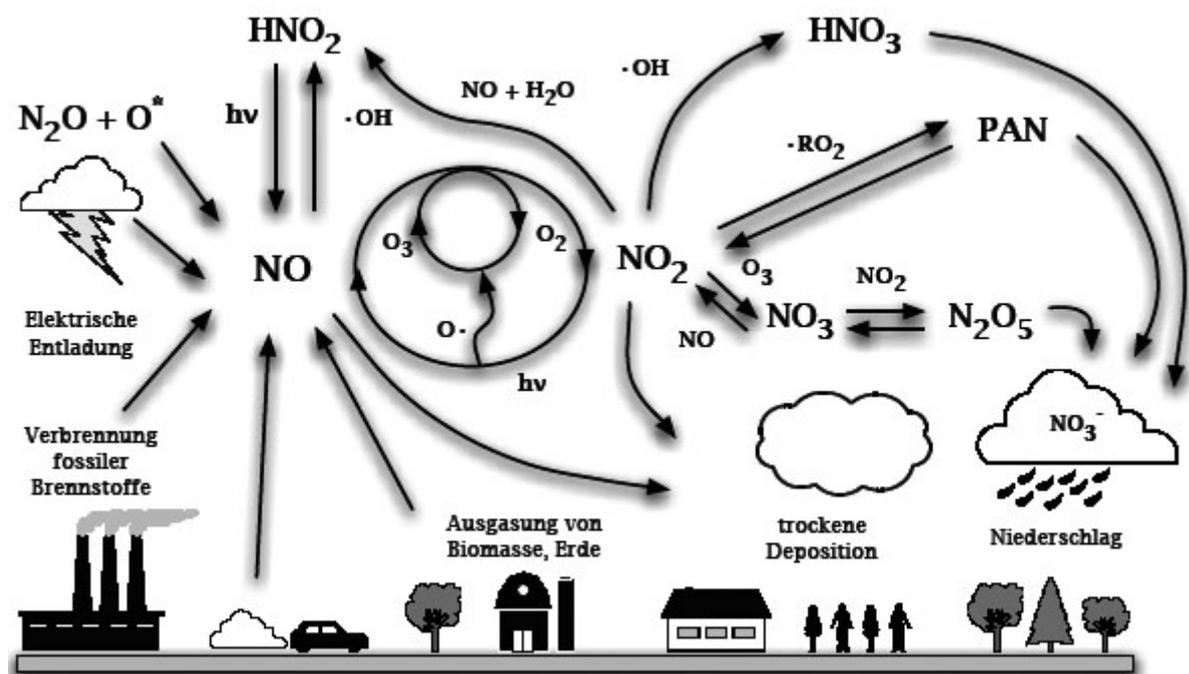


Abb. 1-1: Vereinfachte schematische Darstellung der NO_x -Chemie in der Atmosphäre [12].

In der Stratosphäre zerstört NO dagegen das Ozon (Gl. 1-7) und trägt dadurch zur Entstehung des „Ozonloches“ bei [6,8]. Der Zerfall des Ozons findet hierbei über die Umsetzung mit NO statt, wobei Sauerstoff und NO_2 entstehen.



In Bezug auf die anthropogenen Stickstoffoxide werden drei Bildungsmechanismen differenziert. Thermisches NO entsteht durch die Reaktion von Stickstoff mit Sauerstoff bei ausreichend hohen Verbrennungstemperaturen ($> 1000^\circ\text{C}$), das so genannte Brennstoff-NO hingegen bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen. Promptes NO wird durch die Reaktion von Brennstoffradikalen mit Stickstoff gebildet^[9,10].

Weiter oben wurde bereits erwähnt, dass der Automobilverkehr zu einem erheblichen Anteil an den vom Menschen verursachten NO_x -Emissionen beiträgt. Daher hat der Gesetzgeber in den letzten 25 Jahren umfangreiche Regelungen, wie etwa die „Euro-Normen“, insbesondere zur Verringerung des NO_x -Ausstoßes von Kraftfahrzeugen erlassen. Damit die vorgeschriebenen Grenzwerte eingehalten werden, müssen Abgasnachbehandlungssysteme entwickelt werden. Während bei Ottomotoren NO_x durch den Einsatz des Drei-Wege-Katalysators (TWC, engl. Three Way Catalyst) drastisch reduziert werden kann, ist dies beim Dieselmotor derzeit nur unbefriedigend möglich^[11].

Das Abgas von Dieselmotoren ist konzeptionsbedingt sauerstoffreich, wodurch die Reduktion von NO_x zu Stickstoff erschwert wird. Zwar gibt es derzeit schon entsprechende Verfahren, wie die NO_x -Speicher-Katalysator- und die SCR-Technik, allerdings arbeiten diese erst bei relativ hohen Temperaturen oberhalb 180°C effektiv. Die Abgastemperatur im EU-Prüfzyklus für Pkw (MVEG/NEFZ) liegt derzeit aber zu über 75% der Testzeit unterhalb 200°C . Darüber hinaus werden die Grenzwerte in Zukunft weiter abgesenkt werden. In Anbetracht des stetig verbesserten Wirkungsgrades der Dieselmotoren ist zu erwarten, dass das Temperaturniveau des Abgases weiter verringert wird und sich diese Problematik weiter verschärft. Eine potentielle Alternative zu den bereits erwähnten Methoden ist die H_2 -SCR-Technik, bei der die NO_x -Reduktion an einem Katalysator mittels Wasserstoff erfolgt. Dieses Verfahren könnte insbesondere die NO_x -Entfernung bei tiefen Abgastemperaturen ermöglichen.

2 Aufgabenstellung

Die derzeit verfügbaren Techniken zur Verminderung von NO_x in sauerstoffreichen Abgasen (z.B. Dieselabgas), wie das SCR-Verfahren, arbeiten erst oberhalb 180°C effektiv und zeigen bei tiefen Temperaturen keine Aktivität. Eine mögliche Alternative stellt die Reduktion der Stickstoffoxide mittels Wasserstoff, der sogenannten H_2 -SCR, dar. Dieses Verfahren bietet ausreichende Tieftemperaturaktivität für die Umsetzung von NO_x . Der $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ -Katalysator ist ein Modellkatalysator, der zudem unter diesen Bedingungen sehr effektiv, oder sogar bislang am besten, NO_x umsetzt.

Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zur Aufklärung des Mechanismus der H_2 -SCR-Reaktion am Modellkatalysator $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ und die Wirkungsweise des Promotors zu liefern. Dazu soll der Katalysator mittels Oberflächenbestimmung, Röntgen-diffraktometrie, hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie und temperaturprogrammierter H_2 -Desorption charakterisiert werden und DRIFT-spektroskopische sowie temperaturprogrammierte NO_x -Desorptions-Experimente durchgeführt werden. Darüber hinaus ist neben dem Einfluss weiterer Abgaskomponenten wie H_2O , CO_2 , CO und HC auf die H_2 -SCR-Reaktion auch die SO_x -Toleranz bzw. das Alterungsverhalten des Modellkatalysators zu untersuchen. Des Weiteren soll das Katalysatorsystem vom Pulver auf einen Wabenkörper übertragen und getestet werden, um das Potential hinsichtlich des Einsatzes unter realitätsnahen Bedingungen zu erörtern.

3 Stand der Technik

Neben innermotorischen Maßnahmen kann der Schadstoffausstoß an NO_x bei Verbrennungsmotoren grundsätzlich mit Hilfe von Abgasnachbehandlungssystemen gemindert werden. Im Fall des Ottomotors gelingt dies schon seit den 1980er Jahren durch den Einsatz der so genannten Drei-Wege-Katalysatoren (TWC, engl. Three Way Catalyst), die die Edelmetallkombination Pt/Rh oder Pd/Rh als aktive Komponenten enthalten ^[13]. Die Übertragung dieser bewährten Technik auf den Dieselmotor oder den mager betriebenen Ottomotor ist aber aus Gründen der prinzipiell unterschiedlichen Abgaszusammensetzung nicht möglich ^[13]. Der Ottomotor wird in Kombination mit einem TWC-System bei einer Luftzahl (λ) nahe 1 betrieben. In der Realität oszilliert λ im Bereich zwischen 0,998-1,002, wobei λ das Verhältnis des zur Verfügung stehenden zum für die vollständige Verbrennung des Kraftstoffs benötigten Sauerstoff ist. Durch die Verwendung des TWC-Verfahrens können die Schadstoffe CO und HC zu CO_2 bzw. Wasser oxidiert als auch NO_x zu N_2 reduziert werden ^[14].

Beim Diesel- oder mager betriebenen Ottomotor, die mit Luft- und damit Sauerstoffüberschuss betrieben werden ($\lambda > 1$), ist die reduktive Umsetzung des NO_x nach Beispiel der TWC-Technik nicht möglich. Dagegen ist die Entfernung von CO und HC auf Grund des Sauerstoffüberschusses an einem Pt-basierten Katalysator (DOC, Diesel Oxidation Catalyst) problemlos möglich.

Nach heutigem Stand der Technik ist für die Einhaltung der Abgasgrenzwerte der EU 5-Norm, und insbesondere der EU-6-Norm (Tab. 3-1), eine Abgasnachbehandlung des Dieselmotors für NO_x zwingend erforderlich. Derzeit werden alternative Verfahren favorisiert, die im Folgenden kurz erläutert werden sollen. Darüber hinaus wird auf eine alternative Technik, nämlich das H_2 -SCR-Verfahren, eingegangen.

Tab. 3-1: Grenzwerte für Pkw mit Dieselmotor der EU 5- und EU 6-Norm im Vgl. zur aktuell geltenden EU 4-Norm. Mit THC wird die Gesamtmasse an HC bezeichnet, die Masse an Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffen mit NMHC ^[2].

EU 4 gültig ab 01.01.2005	NO _x [g/km]	HC [g/km]	HC+NO _x [g/km]	NMHC [g/km]	CO [g/km]	Partikel [g/km]
	0,25	-	0,30	-	0,50	0,025
EU 5 gültig ab 01.09.2009	NO _x [g/km]	THC [g/km]	THC+NO _x [g/km]	NMHC [g/km]	CO [g/km]	Partikel [g/km]
	0,180	-	0,230	-	0,50	0,005
EU 6 *gültig ab 01.09.2014	NO _x [g/km]	THC [g/km]	HC+NO _x [g/km]	NMHC [g/km]	CO [g/km]	Partikel [g/km]
	0,080	-	0,170	-	0,50	0,005

*Vorschlag des Umweltbundesamts, Feb. 2008

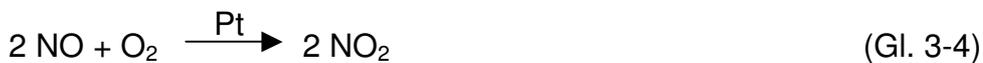
3.1 SCR-Verfahren

Die SCR-Technik (engl. Selective Catalytic Reduction) ist das einzige Verfahren, mit dessen Hilfe NO_x unter stark oxidierenden Bedingungen selektiv zu N₂ umgesetzt wird. Diese Technologie ist bereits seit den 1970er Jahren aus dem Kraftwerksbereich bekannt. Hierbei wird an einem V₂O₅/WO₃/TiO₂-Kontakt das NO_x mittels Ammoniak reduziert (Gl. 3-1 und 3-2) ^[15,16,17]. Bei mobilen Anwendungen gibt es allerdings auf Grund der Toxizität des NH₃ Bedenken bezüglich der Betriebsicherheit, Ammoniak in einem Vorratsbehälter mitzuführen. Daher wird Ammoniak aus NH₃-abspaltenden Substanzen „on board“ generiert (Gl. 3-3) ^[18,19]. Zur Zeit wird hierfür Harnstoff in Form einer wässrigen Lösung (32,5 Ma.-%) favorisiert, die unter dem Terminus Technicus „AdBlue“ bekannt ist ^[20]. Dieser Ammoniakvorläufer ist bereits im Nfz-Bereich etabliert und wird derzeit auf den Pkw übertragen.





Bei der SCR-Technik ist allerdings eine relativ hohe Temperatur von über 220°C nötig, um NO_x reduzieren zu können. Zwar kann über den in allen westlichen Industrieländern eingesetzten DOC-Vorkatalysator NO zu NO₂ oxidiert werden (Gl. 3-4), so dass das Aktivitätsfenster zu etwas tieferen Temperaturen verschoben wird (Fast-SCR, Gl. 3-2), jedoch ist die NO-Oxidation am Pt-Kontakt unterhalb von 170°C kinetisch gehemmt^[21].

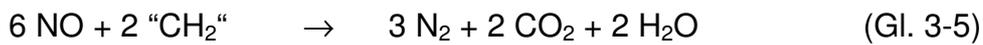


Ein weiterer Nachteil bei modernen Diesel-Pkw ist die zur Regeneration des Diesel-Partikelfilters erforderliche hohe Abgastemperatur von über 650°C. V₂O₅ ist aber nicht ausreichend thermisch stabil und zudem toxikologisch bedenklich, weshalb derzeit eisenhaltige Katalysatoren favorisiert werden. Darüber hinaus ist das SCR-Verfahren für den Pkw-Bereich wenig praxistauglich, da es eines enormen Gewichts-, Platz- und Serviceaufwands bedarf. So ist neben dem regelmäßigen Auftanken von Harnstofflösung auch ein komplexes Katalysatorsystem erforderlich. Neben einem platinhaltigen Kontakt zur Bildung von NO₂ aus NO muss dem SCR-Katalysator eine Oxidations-Einheit nachgeschaltet werden, die möglichen Ammoniakslupf verhindert. Zudem ist die Harnstoffhydrolyse unterhalb 200°C unvollständig und die äußerst reaktive Isocyanursäure kann als Zwischenprodukt entstehen, die sich zu Cyanursäure oder porzellanartig festen Oligomeren, wie etwa Cyamelid, umsetzen kann. Diese Reaktionsprodukte bilden Ablagerungen und können die Funktion des SCR-Kontakts stark beeinträchtigen.

3.1.1 Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel

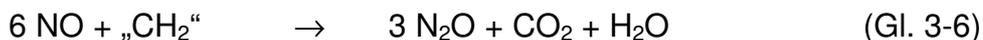
Beim HC-SCR-Verfahren werden Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel für NO_x eingesetzt (Gl. 3-5), wobei prinzipiell Edelmetalle wie Platin oder Iridium, wie auch Übergangsmetalle wie Silber und Kupfer oder aber Zeolithe als Katalysator fungieren können^[22,23]. Der Vorteil dieser Methode gegenüber dem SCR-Verfahren besteht darin, dass kein Zusatztank für das Reduktionsmittel erforderlich ist, da die

Kohlenwasserstoffe aus dem Kraftstoff generiert werden können. Dies kann prinzipiell durch Destillation oder katalysiertes Cracken an Zeolith-Katalysatoren geschehen ^[24]. Die Aufarbeitung des Kraftstoffs ist deshalb erforderlich, weil die so gewonnenen kurzkettigen Kohlenwasserstoffe erheblich reaktiver sind als die länger-kettigen bzw. verzweigten Kohlenwasserstoffe ^[23].



„CH₂“: kurz für Fragmente von Kohlenwasserstoffen

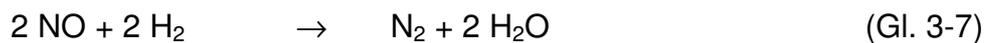
Da bei Dieselabgasen ein großer Überschuss an Sauerstoff von 3 - 20 Vol.-% vorhanden ist, werden die zur NO_x-Reduktion zusätzlich in das Abgas eingebrachten Kohlenwasserstoffe allerdings hauptsächlich durch Sauerstoff am Katalysator oxidiert ^[23]. Ein weiterer Nachteil der Edelmetall-Katalysatoren ist dass ein erheblicher Anteil an NO_x zum unerwünschten N₂O umgesetzt wird, gemäß Gleichung 3-6. Bei der Verwendung von Silber, das bisher das beste Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten ausweist, ergibt sich zudem der Nachteil der Katalysatorvergiftung durch SO_x.



3.1.2 Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel

Zur effektiven Umsetzung von NO_x bei tiefen Temperaturen im Dieselabgas bietet sich die katalysierte Reduktion der Stickstoffoxide durch Wasserstoff an (H₂-SCR). Aus der Drei-Wege-Katalyse ^[11] und der NO_x-Speicher-Katalysator-Technik ^[14] ist bekannt, dass NO_x an Pt-Katalysatoren durch Wasserstoff unter stöchiometrischen bzw. unterstöchiometrischen Betriebsbedingungen sehr wirkungsvoll umgesetzt wird. Allerdings können mit Hilfe der H₂-SCR-Technik an Platin auch unter stark oxidierenden, also dieseltypischen Bedingungen, hohe NO_x-Umsätze im Tieftemperaturbereich erzielt werden. Das Aktivitäts-/Selektivitäts-Verhalten des zu diesem Zweck erstmals von Jones et. al. ^[25] beschriebenen Pt/Al₂O₃-Katalysators (siehe Kapitel 6.3.2, Abb. 6-7) zeigt eine hohe Tieftemperaturaktivität. Das Arbeitsfenster des Katalysators ist aber sehr limitiert, da oberhalb 150°C keine

nennenswerte NO_x-Konversion mehr erreicht wird. Die Definition des NO_x-Umsatzes ist in Kapitel 6.3 aufgeführt. Ferner wird als Hauptprodukt nicht der angestrebte Stickstoff (Gl. 3-7), sondern vielmehr Lachgas gebildet; die N₂-Selektivität liegt stets unterhalb 30% (Die hier aufgeführten Referenzdaten sind aus Vorarbeiten ^[26] im Arbeitskreis hervorgegangen). Diese Resultate werden von Wildermann ^[27], Heil ^[28] und Frank et al. ^[29] bestätigt. Aus den genannten Gründen ist der beschriebene Platin-Katalysator als nicht praxisrelevant einzustufen.



Der Reaktionsmechanismus der H₂-SCR-Reaktion an Pt/Al₂O₃ wurde von Burch et al. ^[22] detailliert untersucht. Demnach werden zunächst aktive Pt-Zentren durch Reduktion mittels Wasserstoff generiert. An den reduzierten Pt-Zentren kommt es dann zur dissoziativen Adsorption des NO. Die N₂-Bildung erfolgt schließlich durch Kombination von zwei aus der NO-Spaltung hervorgegangenen N-Atomen. Die Entstehung des N₂O hingegen wird auf die Umsetzung von gasförmigem NO mit einem N-Atom zurückgeführt. Der bei der NO-Dissoziation gebildete Sauerstoff verbleibt an der Platinoberfläche und bewirkt so die Reoxidation des Platins, wodurch der Katalysezyklus geschlossen wird.

Untersuchungen an Pt-Katalysatoren auf der Basis weiterer binärer Oxidträger ^[30,31] sowie an den Systemen Pt/Mo/Al₂O₃ ^[32], Pt/Mo/Na/SiO₂ ^[33] und Pt/La_{0,5}Ce_{0,5}MnO₃ ^[34] führten zu keiner substantiellen Verbesserung hinsichtlich Aktivität und Selektivität. Darüber hinaus wurde von mehreren Gruppen gezeigt, dass die Edelmetalle Pd, Rh, Ir und Ru eine deutlich geringere H₂-SCR-Aktivität besitzen als das Platin ^[27,35-38]. Unbefriedigende N₂-Selektivitäten werden auch am Katalysatorsystem Ag/Al₂O₃ gefunden ^[39,40,41], wobei eine erhebliche Aufweitung des Aktivitätsfensters durch die simultane Dosierung von CO oder Kohlenwasserstoffen erreicht wird (vgl. Kapitel 3.1.1). Eine äußerst geringe Wirksamkeit bei der H₂-SCR-Umsetzung wird zudem von perowskitischen Katalysatorsystemen berichtet ^[42-45]. Eine Ausnahme bildet das Pd/LaCoO₃-System, dem eine beachtliche Aktivität zugeschrieben wird ^[46].

Ein erster aussichtsreicher Ansatz zur Erhöhung der N₂-Selektivität bei der H₂-SCR-Reaktion wurde von Frank et al. gefunden ^[47]. Diese Gruppe zeigte, dass am Katalysator Pt/Mo/Co/α-Al₂O₃ je nach Reaktionsbedingungen Stickstoffselektivitäten von 45 bis 70% erzielt werden können. Für den Temperaturbereich von 40 bis 160 °C

und einem Sauerstoff-Gehalt größer 4 Vol.-% ermittelten die Autoren die Aktivierungsenergie der N_2 -Bildung zu 77 kJ/mol und der N_2O -Bildung zu 45 kJ/mol. Einen erheblichen Fortschritt in Bezug auf die Materialentwicklung stellt der von Costa et. al. entwickelte perowskitgetragerte Katalysator $Pt/La_{0,7}Sr_{0,2}Ce_{0,1}FeO_3$ dar ^[34,35]. An diesem Material werden im synthetischen Diesel-Modellabgas im Temperaturbereich zwischen 100 und 250 °C NO_x -Umsätze bis 80% erreicht. Darüber hinaus ist das System auch oberhalb 300 °C aktiv, wenngleich dort die Konversionen geringer ausfallen (etwa 20 bis 30%). Im gesamten Aktivitätsbereich liegt die N_2 -Selektivität zwischen 80 und 90%. Ferner zeigten die Autoren, dass die Anwesenheit von Wasser zu keinem negativen Effekt hinsichtlich der Performance führt.

Mechanistische Untersuchungen führten Costa et al. ^[48] überraschenderweise am erheblich weniger aktiven und selektiven $Pt/La_{0,5}Sr_{0,2}Ce_{0,5}MnO_3$ -Katalysator durch. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass der Reaktionsmechanismus dieses Systems deutlich von dem des klassischen, von Burch et al. ^[22] untersuchten Pt/Al_2O_3 -Materials abweicht. Demnach adsorbieren die Stickstoffoxide in erster Linie am Katalysatorträger unter Bildung von NO_x -haltigen Oberflächenspezies (z.B. Nitro- und Nitratokomplexe), während am Platin die dissoziative Adsorption des Wasserstoffs erfolgt. Durch das Überspringen eines aktiven Wasserstoffatoms auf das Trägermaterial (Spill-Over) werden schließlich die NO_x -Oberflächenkomplexe unter primärer Bildung von N_2 reduziert. Diesen Mechanismus postulieren Costa et al. auch für ein $Pt/MgO/CeO_2$ -Katalysatorsystem, welches eine ähnliche Stickstoffselektivität bzw. Aktivität aufweist wie die beiden zuvor genannten Materialien der Gruppe um Costa ^[49,50].

Die enorme Tieftemperaturaktivität der H_2 -SCR-Reaktion stellt eine äußerst elegante Lösung zur Einhaltung möglicher zukünftiger, schärferer NO_x -Grenzwerte dar. Bereits heute liegt die Abgastemperatur für einen 6-Zylinder-Common-Rail-Turbo-Dieselmotor mit einem Hubraum von 3 l im EU-Fahrzyklus zu 75% der Zeit unterhalb 200 °C (Abb. 3-3). Zudem sind die Reaktionsprodukte der H_2 -SCR-Umsetzung im Fall der selektiven NO_x -Reduktion zu Stickstoff unproblematisch, da hierbei nur Wasser gebildet wird.

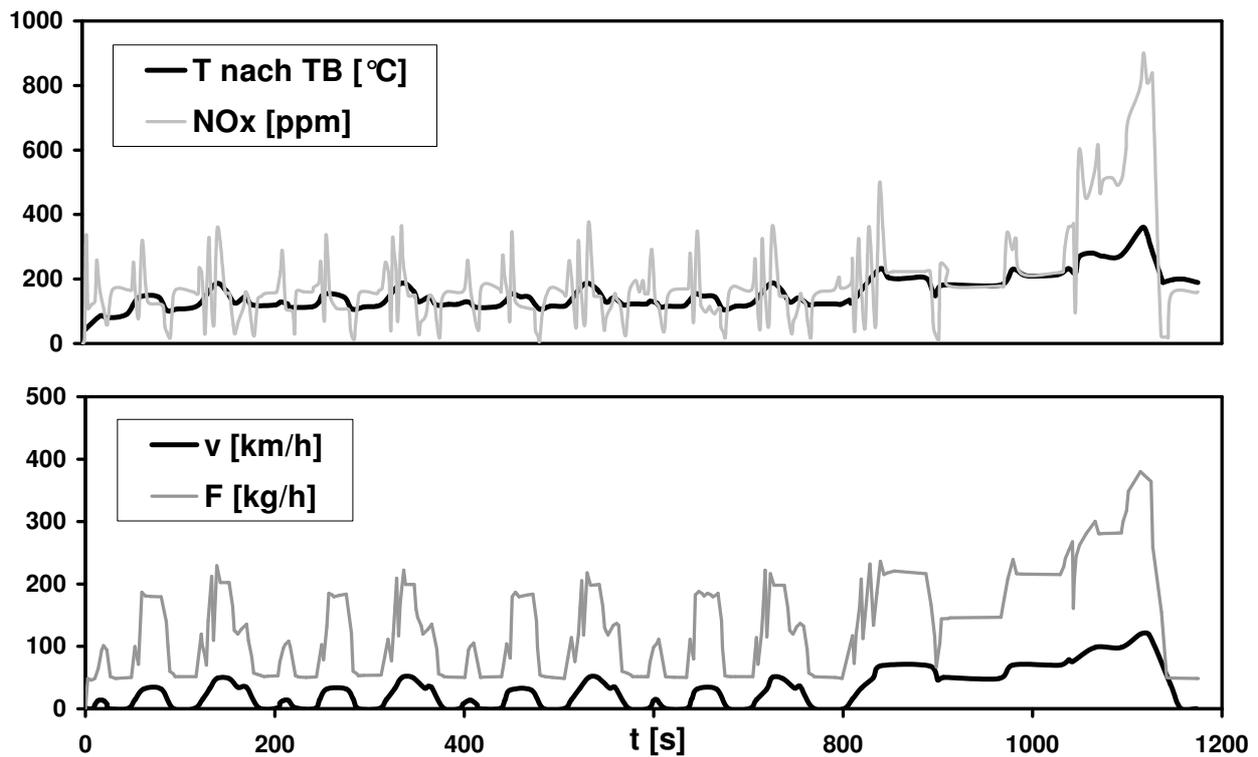


Abb. 3-3: NO_x-Konzentrations- und Abgastemperaturverlauf sowie das Geschwindigkeitsprofil im MVEG-Fahrzyklus eines 3l-6-Zylinder-Common-Rail-Turbo-Dieselmotors. Dabei bezeichnet TB den Abgasturbolader.

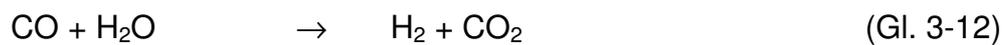
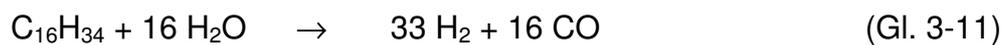
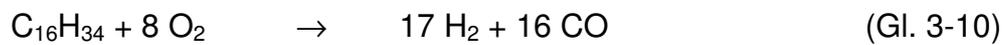
Bereitstellung von Wasserstoff im Fahrzeug

Unerlässlich für die Anwendung der H₂-SCR-Reaktion ist die Gewährleistung einer sicheren und wirtschaftlichen Bereitstellung von Wasserstoff im Kraftfahrzeug. Eine Versorgung über Druckgasflaschen bei Pkw dürfte auf Grund von Sicherheitsbedenken und dem Serviceaufwand problematisch sein. Denkbar wäre die „on-board“-Erzeugung von Wasserstoff über die Elektrolyse von Wasser (Gl.- 3-8) oder das katalysierte Reformieren von Methanol z.B. an Cu/ZnO/Al₂O₃-Kontakten - analog der Brennstoffzellentechnik (Gl. 3-9) ^[51,52].



Ein entscheidender Nachteil dieser Varianten ist die Menge an benötigter elektrischer Energie bzw. der Bedarf an Zusatztanks, was auf Grund von Platz- und Gewichtsgründen unerwünscht ist.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, aus dem Dieselkraftstoff über Partielle Oxidation, beispielsweise an einem Rhodium-Kontakt, oder durch Dampfreformierung (Gl. 3-10 und Gl. 3-11; Hexadekan stellvertretend als „Diesel“) Wasserstoff zu gewinnen. Mit einer nachgeschalteten Wassergas-Shift-Reaktion (z.B. an einem Cu- oder Fe₂O₃-Kontakt) kann die Wasserstoffausbeute erhöht werden (Gl. 3-12). Dabei ist es prinzipiell möglich, den benötigten Energie- und Wasserbedarf aus dem Abgas des Motors bereitzustellen ^[53,54,55].



Aus thermodynamischen Berechnungen ergibt sich für die Partielle Oxidation (Gl. 3-10) ein maximaler H₂-Anteil im Produktgas von ca. 50% bei 400 °C ($n(\text{C})/n(\text{O}) = 0,6$) und im Fall der Dampfreformierung (Gl. 3-11) 65% bei 320 °C ($n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C}) = 2,7$) ^[56].

3.2 NO_x-Speicher-Katalysator -Technik

NO_x-Speicher-Katalysatoren (NSK) bestehen im Wesentlichen aus einem Aluminiumoxid-Träger auf dem CeO₂ und Ba(OH)₂ bzw. BaCO₃ aufgebracht sind. Als Aktivkomponenten dienen Platin und Rhodium und gegebenenfalls auch Palladium. Bei diesem Verfahren wird zyklisch eine magere und fette Betriebsweise eingestellt. Im normalen Betriebszustand des Dieselmotors (Luftzahl $\lambda > 1$) wird NO an den Edelmetallen v.a. an Platin, mittels des im Überschuss vorhandenen Sauerstoff zu NO₂ oxidiert, welches an den basischen Speicherkomponenten (vorwiegend Ba(OH)₂ bzw. BaCO₃) als Nitrit und vor allem Nitrat gebunden wird ^[57,58,59]. Bevor die Speicherkapazität erschöpft ist, wird die Regenerationsphase durch kurzfristiges Anfetten (ca. 5 s) des Kraftstoff/Luft-Gemisches ($\lambda < 1$) eingeleitet. Unter diesen Bedingungen wird das NO_x durch die im Überschuss vorhandenen reduktiven Spezies wie CO, HC und H₂ an den Edelmetallen im Wesentlichen zu Stickstoff und Wasser umgesetzt. Daraufhin wird auf die magere Betriebsweise umgeschaltet, die bevorzugt ein Vielfaches der Zeitdauer der fetten Phase andauert, um weiterhin den kraftstoffsparenden Vorteil des Magerbetriebs zu gewährleisten. Von Nachteil ist hierbei die relativ aufwendige Motorsteuerung zum Erreichen einer Fettphase eines Dieselmotors und die NH₃-Emission, da sich unter reduktiven Bedingungen Ammoniak aus NO bilden kann. Des Weiteren ist eine relativ hohe Temperatur von ca. 200 °C nötig, um überhaupt eine NO_x-Minderung erreichen zu können. Unterhalb dieser Temperatur ist, wie bereits in Abschnitt 3.1.1 erwähnt, die essentiell erforderliche NO-Oxidation am Pt-Kontakt kinetisch gehemmt; zudem wird die Anspringtemperatur durch die Vergiftung der Pt-Oberfläche durch CO und HC erhöht ^[60]. Ein weiteres Problem stellt der im Kraftstoff enthaltene Schwefel dar. Dieser vergiftet die Speichersubstanzen durch Bildung thermodynamisch sehr stabiler Sulfate praktisch irreversibel. So müssten zusätzlich sogenannte Schwefelfallen aus Substanzen wie MgO oder BaO dem eigentlichen Katalysatormaterial vorgeschaltet werden ^[59].

3.3 Simultane Entfernung von NO_x und Ruß

Eine relativ neue Möglichkeit zur Abgasnachbehandlung stellt die simultane Entfernung von NO_x mittels Ruß dar. Hierbei wird NO_x durch die Reaktion mit Ruß zu N₂ und CO₂ umgesetzt (Gl. 3-13). Ruß wird hier stark vereinfacht als Kohlenstoff betrachtet.

Der enorme Vorteil dieses Verfahrens ist die Eliminierung beider Schadstoffe, ohne weitere Reduktionsmittel zur Verfügung stellen zu müssen. Als bislang effektivstes Katalysatormaterial erweist sich ein mit Eisenoxid modifizierter β-Zeolith ^[61,62,63]. Da sich diese Technologie noch im Entwicklungsstadium befindet, kann noch keine gesicherte Aussage über deren Potential getroffen werden. Als nachteilig ist bei der simultanen Entfernung von NO_x und Ruß die nicht vorhandene Tieftemperaturaktivität zu nennen, da die Reaktion erst oberhalb von 450 °C stattfindet und somit nur eine additive DeNO_x-Technik ist. Zudem ist das Ruß/NO_x-Verhältnis über 3 Größenordnungen variabel, weshalb beide Schadstoffe nicht vollständig, gemäß Gl. 3-13, umgesetzt werden können.



Darüber hinaus sind auch kombinierte Verfahren der Ruß- und NO_x-Minderung bekannt. Beim DPNR-Verfahren (Diesel Particulate NO_x Reduction) wird der NO_x-Speicher-Katalysator mit der CRT-Technik (Continuously Regenerating Trap) kombiniert. Bei der CRT-Technik wird ausgenutzt, dass NO₂ mit Ruß zu NO und CO₂ reagiert. Beim Durchströmen des Diesel-Oxidationskatalysators wird NO zu NO₂ oxidiert, welches im nachgeschalteten Diesel-Partikelfilter kontinuierlich den Ruß zu CO₂ umsetzt und somit den Filter regeneriert. Dabei ist der Diesel-Partikelfilter mit einem NO_x-Speicher-Katalysator beschichtet, an dem wie oben beschrieben (Kapitel 3.2) NO_x reduziert wird. Diesem Verfahren ähnlich ist die SCRT-Technologie. Der Name dieses Verfahrens ist von „SCR“ und „CRT“ abgeleitet und steht für die Kombination der oben erwähnten CRT-Methode mit einem nachgeschalteten SCR-Katalysatorsystem (vgl. Kapitel 3.1). Die verschiedenen kombinierten Technologien die bei den Automobilherstellern verwendet werden, werden von diesen mit den Synonymen z.B. BlueTec (Daimler AG), BlueMotion (VW AG) und D-CAT (Toyota) bezeichnet bzw. zusammengefasst. Dabei werden die Verfahren teilweise auch alternativ eingesetzt. So kann der DOC- und DPF-Stufe ein System nachgeschaltet

werden, das die NSK- und SCR-Technik kombiniert und mit oder ohne Harnstoffdosierung arbeitet (z.B. BlueTec).

4. Verwendete Analysemethoden

4.1 Gaschromatographie und Wärmeleitfähigkeitsdetektion

4.1.1 Bestimmung der Stickstoffkonzentration

Bei der Gaschromatographie (GC) wird die zu analysierende Gasprobe mit einem Trägergas über Adsorptionstrennsäulen geleitet. Die zu analysierenden Gase haben unterschiedliche spezifische Interaktionen mit dem Säulenmaterial und somit verschiedene Retentionszeiten. Beim Austreten aus der Säule werden die aufgetrennten Gase mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektion (WLD) ermittelt ^[64]. Zur spezifischen und quantitativen Detektion von Stickstoff wird ein speziell dafür ausgelegtes GC/WLD-System vom Typ RGC202 der Fa. Siemens/Karlsruhe mit einem Messbereich von 0-5000 ppm verwendet. Dieses besteht aus drei hintereinander geschalteten Säulen mit einem Innendurchmesser von je 3 mm. Die erste Säule weist eine Länge von 2 m auf und ist mit dem Füllmaterial Haye Sep Q 60/80 gepackt. Hier werden H₂O, N₂O, NO₂ und z.T. NO abgetrennt. Der verbleibende Gasstrom, bestehend aus Ar, O₂, NO, H₂ und N₂ wird in die zweite Säule geleitet, die ebenfalls 2 m lang und mit Molsieb 5 Å gepackt ist. Diese Säule dient zur Vortrennung von Ar, O₂ und N₂. Zugleich werden NO und CO abgetrennt. Die vollständige Trennung erfolgt in Säule 3, die wiederum mit dem Molsieb 5 Å gepackt ist und eine Länge von 3 m aufweist. Nachteilig bei diesem System ist die Abhängigkeit des WLD-Signals vom Volumenstrom und die geringe Zeitauflösung von 9 min. Im Anhang wird näher auf die Messgenauigkeit eingegangen.

4.1.2 Bestimmung der Wasserstoffkonzentration

Zur Analyse von Wasserstoff wird ein GC/WLD-System vom Typ 14BPT der Fa. Shimadzu Corporation/Kyoto eingesetzt, das ebenfalls drei Säulen enthält. Bei der ersten Säule handelt es sich um eine Vorsäule, die mit dem Material Haye Sep N gefüllt ist und eine Länge von 0,9 m aufweist. Die folgende 4 m lange Säule ist mit Haye Sep D gefüllt und dient zur Abtrennung von N₂O. Für die Trennung von H₂, O₂, NO und N₂ wird eine 1,8 m lange Säule eingesetzt, die mit Molsieb 13X gefüllt ist. Alle drei Säulen besitzen einen Innendurchmesser von 1/8 Zoll.

Zwar kann mit diesem System spezifisch Wasserstoff bestimmt werden, aber die Nachweisgrenze liegt mit ca. 100 ppm Wasserstoff sehr hoch. Die Detektion der

Wasserstoffkonzentration für die H₂-Desorptionsexperimente erfolgt ebenfalls über dieses System, allerdings wird das zu analysierende Gasgemisch direkt in den WLD eingeleitet. Da keine Auftrennung der einzelnen Gase erfolgt ist diese Methode der Wasserstoffbestimmung allerdings unspezifisch und somit darf neben Wasserstoff nur das Trägergas anwesend sein. Der Vorteil dieses Verfahrens ist die kontinuierliche und empfindlichere Detektion von Wasserstoff mit einer Nachweisgrenze von ca. 5 ppm. Allerdings ist, wie auch bei der Methode der Gaschromatographie, eine genaue Einstellung des Flusses des zu analysierenden Gasstromes unabdingbar, um aussagekräftige Messwerte zu erhalten. Eine detaillierte Fehlerbetrachtung der Messgenauigkeit ist im Anhang aufgeführt.

4.2 Nichtdispersive Infrarot-Spektroskopie

Zur Analyse von CO, CO₂ und N₂O wird die so genannte Nichtdispersive Infrarot-Spektroskopie (NDIR) verwendet. Diese beruht auf der Erwärmung eines Gases bei Bestrahlung mit einer charakteristischen Wellenlänge. Der Detektor enthält die zu analysierende Substanz als reinen Stoff in einem Referenzgefäß, die sich proportional zur Strahlungsintensität ausdehnt ^[65]. Querempfindlichkeiten existieren zwischen CO₂ und NO_x. Über Vergleichsmessungen und Bilanzierung der N-Spezies bei Messungen mit bis zu 10 Vol.-% CO₂ konnte allerdings keine Abweichung über den regulären Messfehler hinaus beobachtet werden. Die Messgenauigkeit ist im Anhang angegeben. Die Messungen werden mit einem Spektrometer vom Typ Uras 10E der Fa. Hartmann+Braun/Frankfurt am Main durchgeführt. Mit einem Messbereich von 0-0,4 bzw. 0-2 Vol.-% CO, 0-3 Vol.-% CO₂ und 0-200 bzw. 0-500 ppm N₂O. Ein besonderer Vorteil dieses Verfahrens ist die kurze Ansprechzeit von wenigen Sekunden auf Konzentrationsänderungen.

4.3 Magnetomechanik

Zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration wird die Magnetomechanik herangezogen. Die Analyse basiert darauf, dass paramagnetische Substanzen im inhomogenen Magnetfeld zum Bereich höchster Induktion gezogen werden. Da die Analyse alle paramagnetischen Stoffe erfasst, führt die Anwesenheit anderer paramagnetischer Gase, wie z.B. NO und NO₂, zu Messfehlern. Eigene

Untersuchungen haben aber gezeigt, dass selbst bei 2000 ppm NO_x und 20 Vol.-% O₂ keine merkliche Querempfindlichkeit auftritt.

Zur Analyse wird ein Gerät der Fa. Hartmann&Braun/Frankfurt am Main vom Typ Magnos 6G (Messbereich: 0-25 Vol.-% O₂) verwendet.

4.4 Chemilumineszenz

Das Chemilumineszenz-Verfahren dient zur Bestimmung der Konzentration von NO und NO₂. Das Verfahren beruht darauf, dass NO mittels Ozon zu elektronisch angeregtem NO₂* oxidiert wird und ein bestimmter Teil unter Aussendung von Strahlung in den Grundzustand übergeht ^[66]. Diese Chemilumineszenz ist bei großem Ozonüberschuss der NO-Konzentration proportional und kann mittels eines Photoelektronenvervielfachers detektiert werden. Die NO₂-Konzentration wird über Differenzbildung berechnet. Dazu wird vor der Ozonbehandlung das NO₂ an einem Edelstahlkontakt zu NO zersetzt und dann gemeinsam mit dem schon vorhandenen NO gemessen.

Querempfindlichkeiten existieren nur mit Wasser und Kohlendioxid. Wasserdampf entsteht bei den vorgenommenen Untersuchungen als Reaktionsprodukt mit einer Konzentration von maximal 0,1 Vol.-%. Voruntersuchungen haben jedoch ergeben, dass kein Unterschied in der NO_x-Konzentration im Vergleich zu einem trockenen Gasstrom festzustellen ist. In Experimenten, bei denen zusätzlich bis zu 10 Vol.-% Wasserdampf dosiert werden, wird das Wasser vor der Gasanalytik auskondensiert. Auch in diesem Fall kann keine Änderung in der NO_x-Konzentration nachgewiesen werden.

Die Messungen werden mit einem Gerät der Fa. ECO PHYSICS/München vom Typ CLD 700 El ht mit einem Messbereich von 0-1000 ppm NO_x durchgeführt. Auf die Messgenauigkeit wird näher im Anhang eingegangen.

4.5 Stickstoff-Physisorption

Nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) kann mit Hilfe der N₂-Adsorptionsisotherme die spezifische Oberfläche eines Festkörpers berechnet werden (DIN 66131) ^[67]. Hierbei wird berücksichtigt, dass es nach der ersten monomolekularen physisorbierten Schicht auch zu einer Mehrschichten-Physisorption kommen kann. Mittels der BET-Gleichung kann die Stoffmenge an Stickstoff berechnet werden, die

zur Ausbildung einer monomolekularen Schicht benötigt wird. Daraus kann durch Zuhilfenahme des Platzbedarfs eines Stickstoffmoleküls die Oberfläche berechnet werden ^[68].

Die Proben werden dazu zunächst 30 min bei 300°C vorbehandelt, die durchgeführten Messungen erfolgen dann bei der Siedetemperatur von Stickstoff (-196°C). Der auftretende Fehler bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche wird im Wesentlichen durch den Einwaagefehler hervorgerufen, der maximal 0,3% beträgt und damit vernachlässigbar ist. Die Adsorptionsisotherme wird an einer Apparatur vom Typ Sorptomatic 1990 der Fa. Porotec/Hofheim aufgenommen.

4.6 Röntgendiffraktometrie

Bei der Röntgendiffraktometrie (XRD, engl. X-Ray Diffraction) wird die Eigenschaft von Kristallen ausgenutzt, Röntgenstrahlung charakteristisch zu beugen. Da die Wellenlänge der Röntgenstrahlung in der Größenordnung der atomaren Abstände im Kristall liegt, kommt es zur Beugung und damit zu Interferenzen, durch die das Beugungsmuster zustande kommt. Die detektierbare positive Interferenz erfolgt allerdings nur dann, wenn die Wellenlänge ein ganzzahliges Vielfaches von $2 d_{hkl} \cdot \sin\theta$ ist (Bragg-Gleichung) ^[69].

Zur Identifizierung der Substanzen wird das PDF-Verzeichnis (Powder Diffraction File) herangezogen ^[70]. Die Analysen werden an einem Diffraktometer vom Typ 501 der Fa. Siemens/Karlsruhe mit gekoppeltem $\theta/2\theta$ -Antrieb (Bragg-Brentano-Anordnung) und Drehprobenteller ($\omega = 2$ Hz) durchgeführt. Als Röntgenstrahlung wird die Cu-K $_{\alpha 1/2}$ - Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,15405$ nm verwendet. Die Schrittweite im 2θ -Modus beträgt 0,02°, die Messzeit 4 s pro Schritt. Der Röhrenstrom beträgt 30 mA bei einer Spannung von 40 kV.

4.7 Diffuse Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie

Das Messprinzip der Fourier-transformierten Infrarot-Spektroskopie (FTIR) beruht auf der Eigenschaft von Molekülen, elektromagnetische Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums zu absorbieren. Dabei werden Molekülschwingungen und gegebenenfalls -rotationen angeregt, mittels derer Rückschlüsse

auf die Struktur von Molekülen und deren Bindungsverhältnisse gezogen werden können. Beim DRIFTS-Verfahren (DRIFTS: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) wird die an einer Festkörperoberfläche diffus reflektierte Strahlung mit Hilfe von Spiegeln gesammelt und auf den Detektor geleitet. Dadurch wird die Untersuchung an der Oberfläche von Festkörpern adsorbierter Spezies möglich. Im Rahmen dieser Arbeit kommt eine beheizbare Probenhalterung, die sich in einer gasdichten Probenkammer befindet, zum Einsatz. Dadurch können Experimente sowohl unter kontrollierter Atmosphäre als auch definierter Temperatur realisiert werden.

Zur Durchführung der Experimente wird die Probenkammer vom Typ P/N 19930 mit Zinkselenid als Fenstermaterial (Fa. Specac/London, UK) verwendet. Die Spektren werden mit einem FTIR-Spektrometer des Typs Nicolet 5700 der Firma Thermo Electron Corporation/Waltham aufgenommen, welches über einen MCT-Detektor verfügt.

Die aufgenommenen Absorptions-/Reflexionsspektren werden durch die Kubelka-Munk-Funktion ^[71,72] $F(R)$ beschrieben (Gl. 4-1), bei der die Absorption in Relation zur Streuung der Probe steht. Die auf den Detektor einfallende Strahlungsintensität wird als absolutes Reflexionsvermögen R_p bezeichnet. Das relative Reflexionsvermögen R und ist definiert durch das Verhältnis von R_p zu dem Reflexionsvermögen R_s einer Referenzsubstanz (Gl. 4-2).

$$F(R) = (1-R)^2/2R = K/S \quad (\text{Gl. 4-1})$$

$$R = R_p/R_s \quad (\text{Gl. 4-2})$$

R = relative Reflexion

R_p = absolutes Reflexionsvermögen der Probe

R_s = Reflexionsvermögen einer Referenzsubstanz

K = Absorptionskoeffizient

S = Streukoeffizient

4.8 Temperaturprogrammierte Reaktion

Zur Bestimmung der Aktivität und Selektivität eines Katalysatormaterials wird die Temperaturprogrammierte Reaktion eingesetzt. Hierbei werden unter dynamischen Bedingungen die Edukt- und Produktgaskonzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. In dieser Arbeit wird standardmäßig ein Gasfluss von $500 \text{ cm}^3/\text{min}$ (STP) verwendet. Die zu untersuchenden Substanzen werden hierfür als Granulat mit einer Korngröße von $125\text{-}250 \text{ }\mu\text{m}$ eingesetzt. Dazu wird das Pulver mit einem Druck von 34 MPa 2 min lang zu einem Pellet gepresst, das anschließend zerkleinert und gesiebt wird. Daneben werden Katalysatormaterialien verwendet, die auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kugeln mit einem Durchmesser von $0,6 \text{ mm}$ als Träger aufgebracht sind. Die Masse beträgt dabei $1,5 \text{ g}$. Um einen möglichst linearen Temperaturverlauf zu erhalten, wird die Rampe abkühlend mit einer Rate von 1 K/min durchgeführt. Auf die verwendete Apparatur wird ausführlich in Kapitel 5 eingegangen.

4.9 Temperaturprogrammierte Desorption

Mit Hilfe der Temperaturprogrammierten Desorption (TPD) kann die Anzahl aktiver Zentren von Katalysatoren und Sorbentien bestimmt werden ^[64,22]. In der vorliegenden Arbeit wird H_2 als Sondenmolekül zur Bestimmung der Dispersion des Platins der Katalysatoren verwendet. Hierbei wird eine ca. $100 \text{ }\mu\text{mol}$ Pt enthaltende Menge des beschichteten Katalysators mit einem Gasstrom von $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ (STP), bestehend aus 5 Vol.-% Wasserstoff und 95 Vol.-% Argon, 15 min lang bei 300°C behandelt. Dadurch wird die Platinoberfläche reduziert bzw. adsorbierter Sauerstoff entfernt. Danach wird H_2/N_2 -Strom auf Raumtemperatur abgekühlt und die Substanz 10 min lang bis zur Sättigung mit H_2 behandelt. Hierzu werden die oben genannten Flussverhältnisse beibehalten. Anschließend wird der physisorbierte H_2 durch Spülen mit einem Argonstrom von $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ entfernt. Durch Aufheizen mit einer Temperaturrampe von 20 K/min wird die Temperatur bis 600°C erhöht, wodurch der adsorbierte Wasserstoff freigesetzt wird.

Die Konzentration an H_2 wird kontinuierlich mittels WLD erfasst (Shimadzu), wobei weitere mögliche Gase, wie z.B. desorbierendes Wasser, mittels einer vorgeschalteten Kühlfalle ($T = \text{ca. } -150^\circ\text{C}$) auskondensiert werden. Dies ist nötig, da die Analysemethoden stoffunspezifisch ist (vgl. Abschnitt 4.1.1)

Durch Integration des aufgezeichneten WLD-Signals wird die Menge an desorbiertem H_2 berechnet. Auf Basis dieses Ergebnisses und Literaturdaten, wonach jedes Oberflächenplatinatom statistisch ein H-Atom bindet, wird die Anzahl der an der Oberfläche vorhandenen Platinatome berechnet ^[22]. Weitere Erläuterungen sind im Anhang aufgeführt. Die Platindispersion D_{Pt} wird definiert als das Verhältnis der Oberflächenplatinatome Pt_{akt} zu der Gesamtzahl der auf dem Trägermaterial vorhandenen Platinatome Pt_{ges} (Gl. 4-3 und 4-4) ^[64].

$$D_{Pt} = \frac{n(Pt)_{akt}}{n(Pt)_{ges}} \quad (Gl. 4-3)$$

$$2n(Pt)_{akt} = n(H_2)_{des} \quad (Gl. 4-4)$$

Fehler bei der quantitativen Auswertung entstehen hauptsächlich durch die unvollständige Entfernung des Sauerstoffs bei der Reduktionsstufe bei 300°C und der physisorbierten H_2 -Moleküle, dem aber durch entsprechend lange Spülzeiten entgegen gewirkt wird. Darüber hinaus sind Fehler der Gasanalytik (siehe Anhang) zu berücksichtigen.

5 Aufbau der Laborapparatur

Zur Durchführung der TPR- und TPD-Experimente wird eine Laborapparatur verwendet, deren Aufbau in Schema 5-1 dargestellt ist. Die Anlage lässt sich in vier Funktionseinheiten Gasdosierung, Reaktoren, Gasanalytik und Anlagensteuerung bzw. Datenerfassung einteilen. Die Gasdosierung, die in Schema 5-1 auf der linken Seite dargestellt ist, ist derart konzipiert, dass mittels Durchflussreglern Modellgas-Zusammensetzungen mit allen relevanten Diesellabgas-Komponenten in praxisnahen Konzentrationen realisiert werden können. Der Gesamtvolumenstrom kann dabei im Bereich von 0,5 bis 30 l/min (STP) eingestellt werden.

Zur Dosierung von Wasserdampf hat sich die katalytische Oxidation von Wasserstoff und Sauerstoff in einem inerten Trägergasstrom mittels eines Pt-haltigen Kontakts bewährt (Schema 5-1 [1]). Dadurch kann eine gleichmäßige und präzise Einspeisung von Wasserdampf auch bei geringen Volumenströmen gewährleistet werden. Als Katalysator dienen Aluminiumoxidkugeln ($d = 0,6 \text{ mm}$), die mit 2 Ma.-% Platin beschichtet sind. In einem Edelstahlreaktor werden 5 g dieses Materials als Festbettschüttung fixiert und auf 250°C aufgeheizt, wobei das Länge zu Durchmesser-Verhältnis ca. 10 beträgt. Die maximale Dosierung an Wasserdampf beträgt $50 \text{ cm}^3/\text{min}$, womit 10 Vol.-% Wasserdampf bei einem Gesamtfluss von $500 \text{ cm}^3/\text{min}$ realisiert werden können. Da Wasser bei der katalytischen H_2 -Oxidation bereits als Dampf vorliegt, ist keine Verdampfungseinheit notwendig. Bei der Untersuchung von Wabenkörpersystemen besteht auf Grund des erhöhten Volumenstromes ein erheblich größerer Wasserdampfbedarf, weswegen mittels einer Pumpe Wasser in einen Verdampfer geleitet und der so erzeugte Wasserdampf dem Gesamtfluss zugeführt wird. Die Wasserdampf führenden Gasleitungen werden mittels Heizbänder auf Temperaturen über dem Taupunkt des Wassers gehalten (Schema 5-1 [1]).

Zur Durchführung der Aktivitäts- und TPD-Untersuchungen dient ein extern beheizbares Quarzglasrohr (Schema 5-1 [2]). Dieses weist einen Innendurchmesser von 8 mm und eine Länge von 800 mm auf. In diesem Reaktor befindet sich das Katalysatormaterial als Festbettschüttung, die durch Quarzglaswolle beidseitig fixiert ist. Dabei werden 1,5 g Katalysatorsubstanz als beschichtete Al_2O_3 -Kugeln ($d = 0,6 \text{ mm}$) bzw. als Granulat ($d = 125 - 250 \mu\text{m}$) eingebracht. Die Raumgeschwindigkeit

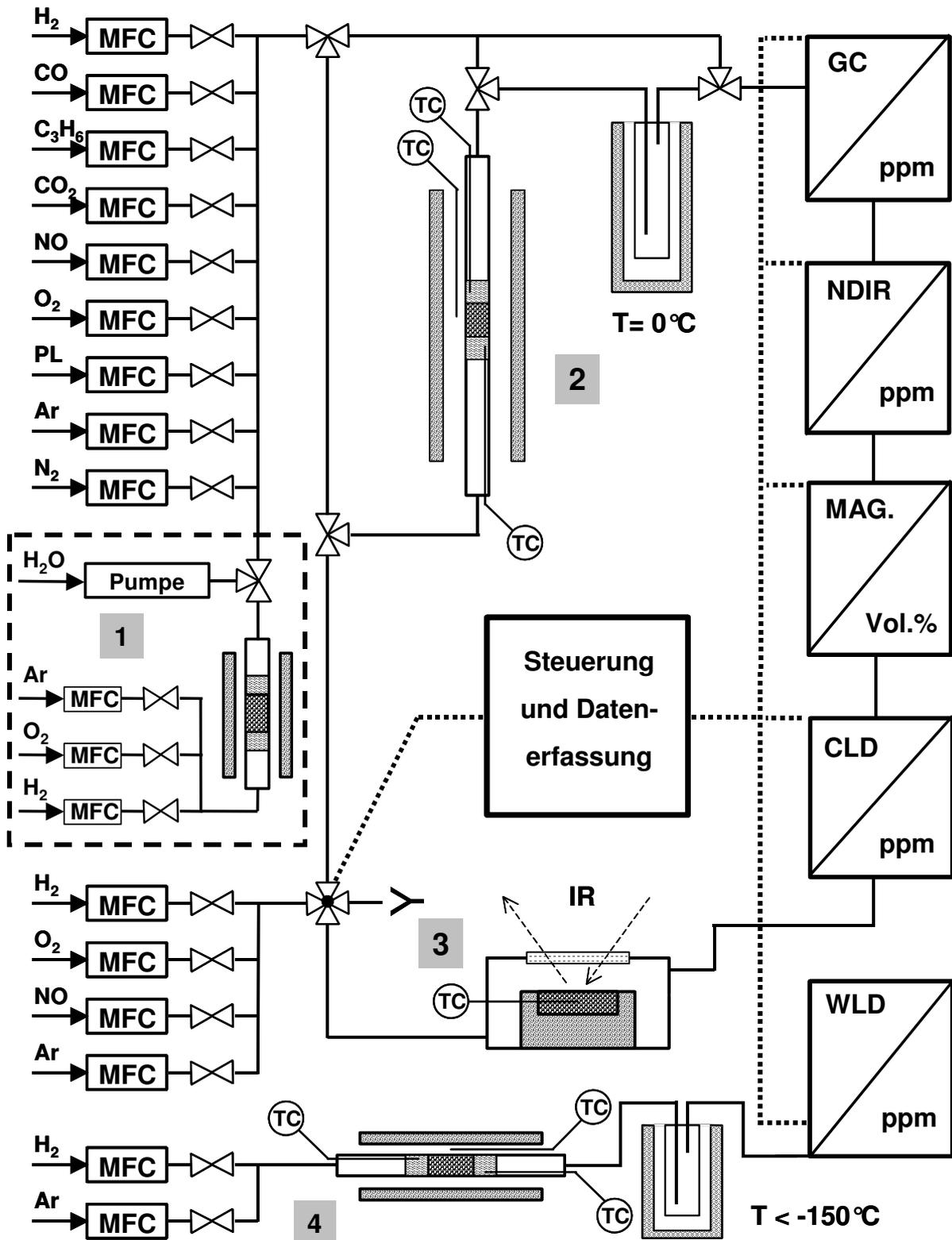
beträgt 22.000 h^{-1} . Zur Temperaturkontrolle sind direkt vor und hinter dem Katalysator zentral Thermoelemente (Ni-Cr/Ni) angebracht. Bei den Wabenkörper-Experimenten wird der oben beschriebene Reaktor durch einen entsprechenden Quarzglasreaktor einem Innendurchmesser von 21 mm und einer Länge von 800 mm ersetzt. Der Wabenkörper weist eine Länge von ca. 25 mm und einen Durchmesser von ca. 20 mm auf. Der minimale Spalt zur Reaktorwand wird mit Quarzglaswolle verdämmt, um Bypassströmungen zu verhindern. Der dosierte Volumenstrom beträgt 10 l/min (STP), wodurch eine Raumgeschwindigkeit von ca. 70.000 h^{-1} realisiert wird. Auch hier sind zentral vor und hinter dem Wabenkörper Thermoelemente des K-Typs zur Temperaturkontrolle angebracht. Daneben sind die Reaktorsysteme mit einem Bypass ausgestattet, der es ermöglicht, die Eingangskonzentrationen direkt zu überprüfen.

Darüber hinaus kann durch eine zweite Dosiereinheit eine zweisträngige Gasdosierung für transiente DRIFT-Experimente realisiert werden. Die beiden Gasflüsse werden über ein automatisches Vier-Wege-Pneumatikventil in weniger als einer Sekunde gewechselt. Dieses praktisch verzögerungsfreies Umschalten verhindert Drucksprünge oder Konzentrationsdifferenzen, die durch das Anlaufverhalten der Durchflussregler verursacht werden können (Schema 5-1 [3]). Die DRIFTS-Zelle besteht aus einem Edelstahlgehäuse mit einem ZnSe-Fenster. Im Inneren dieser Zelle befindet sich ein beheizbarer Probenträger aus Edelstahl auf dem wenige 100 mg des zu untersuchenden Pulvers platziert werden. Zur Temperaturkontrolle ist innerhalb des Probenmaterials ein Thermoelement des K-Typs positioniert. Über zwei Gasanschlüsse der Zelle kann die Probe mit dem dosierten Gas umspült werden. Der Aufbau ist auf Grund eines geringen Totvolumens von ca. 50 cm^3 verweilzeitoptimiert.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit, in einer weiteren Reaktoreinheit, unabhängig von den TPR- und DRIFTS-Untersuchungen H_2 -TPD-Experimente durchzuführen (Schema 5-1 [4]). Hierfür wird ein dritter extern beheizter Quarzglasreaktor, der einen Innendurchmesser von 8 mm und eine Länge von 600 mm aufweist, verwendet. Die nachgeschaltete Kühlfalle wird eingesetzt, um bezüglich der Analytik potentiell störende Gaskomponenten quantitativ zu kondensieren. Dazu wird die Temperatur der Kühlfalle bei ca. -150°C , möglichst nahe an der Kondensationstemperatur von Argon (-185°C) gehalten. Des Weiteren weist die Kühlfalle ein geringes Volumen von ca. 2 cm^3 auf, um eine geringe Verweilzeit von 30 s zu gewährleisten.

Die Analytik ist auf der rechten Seite von Schema 5-1 dargestellt. Vor der Analytik wird zum Auskondensieren des Wassers eine Kühlfalle vorgeschaltet. Darüber hinaus wird ein Sintermetallfilter (mit einer Porenweite von $0,5\ \mu\text{m}$) angebracht, um die Analysengeräte vor eventuellem Pulveraustrag zu schützen. Die bereits in Kapitel 4 beschriebenen Gasanalysegeräte (GC/WLD, CLD, NDIR und Mag.), in Reihe geschaltet. Im Fall der NO_x -Desorptions-Experimente wird das zu untersuchende Gas direkt in den CLD zur Bestimmung der NO_x -Konzentration geleitet. Der WLD-Analysator wird ausschließlich zur Detektion von Wasserstoff bei den Untersuchungen zur H_2 -Desorption eingesetzt.

Die Datenerfassung bzw. Anlagensteuerung besteht im Wesentlichen aus einem Analogschreiber und einer damit verbundenen digitalen Datenerfassung (PC, Labview 7.1).



Schema 5-1: Aufbau der Laborapparatur

6 Experimentelle Ergebnisse

6.1 Präparation der Katalysatoren

Vorstudien ^[73,74] haben ergeben, dass das aussichtsreichste Muster für die H₂-SCR-Reaktion ein mit einem Anteil von 11 Ma.-% Wolfram und 0,3 Ma.-% Platin (bezogen auf ZrO₂) beschichtetes tetragonales Zirkonoxid ist ^[75,76]. Um den ZrO₂-Träger phasenrein zu erhalten, erfolgt die Darstellung des Materials über eine Syntheseroute, bei der Hydrazin als pH-Stabilisator verwendet wird ^[77]. Hierbei wird ZrO(NO₃)₂ (Fluka) in eine auf 16% vorverdünnte, siedende Hydrazin-Lösung (Fluka) eingebracht und 12 h lang unter Rückfluss gerührt. Das filtrierte und gewaschene Rohprodukt wird über Nacht bei 100 °C getrocknet und anschließend 6 h lang bei 750 °C kalziniert. Die Beschichtung des Materials mit Wolfram und Platin erfolgt über die so genannte Incipient-Wetness-Methode. Dabei nimmt das Trägermaterial eine definierte Menge (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₁ (Fluka) als Lösung als Vorläufersubstanz des Promotors auf und wird 10 h lang bei 100 °C getrocknet. Auf die so behandelte Substanz wird die Aktivkomponente als Pt(NO₃)₂ (Chempur) aufgebracht; die Trocknung wird ebenfalls bei 100 °C ausgeführt und erstreckt sich über 5 h. Anschließend wird das Material mittels Wasserstoff vorreduziert, um die Edelmetallkomponente zu aktivieren. Bei diesem Präparationsschritt wird die Substanz mit einer konstanten Heizrate von 1,7 K/min in einem Gasstrom bestehend aus 9 Vol.-% H₂ und 91 Vol.-% N₂ auf 300 °C aufgeheizt und 30 min lang bei dieser Temperatur belassen. Dabei wird lediglich das Platinsalz zum Metall umgesetzt. Die Wolframverbindung wird dagegen nicht reduziert, wie in eigenen Experimenten bereits gezeigt wurde ^[78]. Abschließend wird das Material mittels Kalzinierung 5 h lang bei 500 °C an Luft konditioniert. Zur Untersuchung des Einflusses der Promotor- und Aktivkomponente auf das Selektivitäts- und Aktivitätsverhalten, wird der Wolfram- bzw. Platingehalt systematisch variiert. Darüber hinaus ist die Synthesevorschrift so ausgelegt, dass zur Evaluierung des Katalysatormusters im Realabgas ein Vollteil beschichtet werden kann ^[74].

Zur Beurteilung der katalytischen Aktivität und Selektivität herangezogene Referenzmaterial ist ein bereits in der Literatur ^[25,26] beschriebenes Pt/Al₂O₃-System. Bei der Präparation dieses Materials werden mit der bereits erwähnten Imprägnierungsmethode γ -Al₂O₃-Kugeln mit einem Durchmesser von 0,6 mm (Fa.

Sasol) mit 0,5 bzw. 2,0 Ma.-% Platin beschichtet. Die Reduktion und Kalzinierung erfolgt ebenfalls mit Hilfe des oben beschriebenen Verfahrens. In Tabelle 6-1 sind die in dieser Arbeit verwendeten und präparierten Katalysatormaterialien mit deren Zusammensetzung und Kurzbezeichnung aufgeführt.

Tab. 6-1: Zusammensetzung und Kurzbezeichnung der präparierten Katalysatormaterialien

Trägermaterial	Wolframgehalt [Ma.-%] *	Platingehalt [Ma.-%] *	Kurzbezeichnung
Al ₂ O ₃	0	0,5	0,5Pt/Al ₂ O ₃
Al ₂ O ₃	0	2,0	2Pt/Al ₂ O ₃
ZrO ₂	0	0,1	0,1Pt/ZrO ₂
ZrO ₂	0	0,3	0,3Pt/ZrO ₂
ZrO ₂	0	0,5	0,5Pt/ZrO ₂
ZrO ₂	0	2,0	2Pt/ZrO ₂
ZrO ₂	11	0,1	0,1Pt/11W/ZrO ₂
ZrO ₂	11	0,3	0,3Pt/11W/ZrO ₂
ZrO ₂	11	0,5	0,5Pt/11W/ZrO ₂
ZrO ₂	11	2,0	2Pt/11W/ZrO ₂
ZrO ₂	3	0,3	0,3Pt/11W/ZrO ₂
ZrO ₂	6	0,3	0,3Pt/11W/ZrO ₂
ZrO ₂	22	0,3	0,3Pt/11W/ZrO ₂

* Die Beladung an Pt und W bezieht sich stets auf den reinen Träger.

6.2 Charakterisierung der Katalysatormaterialien

6.2.1 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Die Kristallstruktur der unbeschichteten und der mit Promotor und Platin modifizierten Substrate wird mittels Pulverröntgendiffraktometrie überprüft. Das mittels der Hydrazinmethode präparierte ZrO_2 weist die tetragonale Phase auf (Abb. 6-2). Der Röntgenreflex bei $30,3^\circ$ korreliert mit einem Netzebenenabstand von 295 pm, der den (111)-Gitterebenen des tetragonalen ZrO_2 (PDF-Nummer 14-534) entspricht^[70]. Das Signal bei $50,5^\circ$ ist der (202)-Ebene zuzuordnen, während bei $60,3^\circ$ der Reflex der (311)-Netzebene zu beobachten ist. Darüber hinaus sind bei $35,3^\circ$ und ca. 63° die Signale geringer Intensität der (200)- bzw. (222)- Kristallfläche zu erkennen.

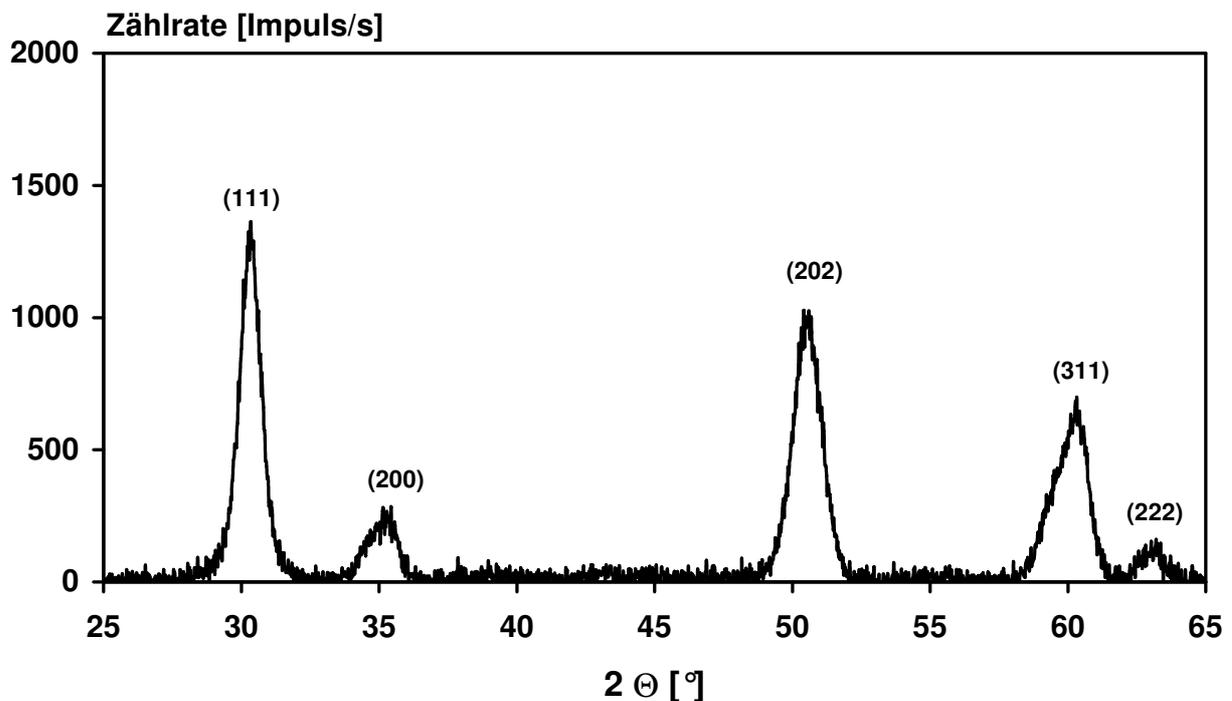


Abb. 6-2: Diffraktogramm des mittels der Hydrazin-Methode präparierten ZrO_2 .

Die am $0,3\text{Pt}/11\text{W}/\text{ZrO}_2$ -Katalysator mit einem Messgerät des Typs Phoibos 150MCD (Fa. Specs) durchgeführte XPS-Analyse (X-ray Photoelectron Spectroscopy) zeigt eine deutliche Absorptionsbande bei 36 eV, die dem $\text{W}4f_{7/2}$ -Energieniveau zuzuordnen ist. Somit ist davon auszugehen, dass Wolfram als W^{6+} respektive WO_3 vorliegt, welches unter diesen Bedingungen das thermodynamisch stabilste ist^[79] (vgl. Kapitel 7.3). Bei den Proben mit einer W-Beladung von 3, 6, 11 und 22 Ma.-% können im Röntgendiffraktogramm keine zugehörigen Reflexe

beobachtet werden, weshalb anzunehmen ist, dass Wolframoxid hauptsächlich amorph vorliegt (keine Abb.). Auf Grund des hohen Massenschwächungskoeffizienten von WO_3 und der geringen Pt-Konzentration von 0,3 Ma.-% im Katalysatormaterial können auch keine Reflexe von Platin beobachtet werden. Es kann somit auch keine Aussage über die Pt-Partikelgröße mittels der Debye-Scherrer-Gleichung getroffen werden. Bei dem Pt/ Al_2O_3 -Katalysator mit einer Pt-Beladung von 0,5 bzw. 2,0 Ma.-% ist zumindest das Röntgensignal der (111)-Ebene des metallischen Platins bei $39,8^\circ$ zu erkennen. Die weiteren zu erwartenden Reflexe des Platins bei $46,2^\circ$ und $67,5^\circ$, die den Netzebenen (200) bzw. (220) zuzuordnen sind, sind offensichtlich durch die Signale des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei $45,7^\circ$ und $67,3^\circ$ überlagert, welche den (400)- bzw. (440)-Röntgenreflexen entsprechen^[80]. Das entsprechende Diffraktogramm des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators ist im Anhang (Kapitel H), Abb. A-2) abgebildet.

6.2.2 Untersuchung der BET-Oberfläche

Mittels der BET-Oberflächenbestimmung (Abschnitt 4.5) ergeben sich für die einzelnen Materialien die in Tab. 6-3 aufgelisteten Werte. Bei den ZrO_2 -Systemen beläuft sich die spezifische Oberfläche auf ca. $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Während der geringe Gehalt an Platin erfahrungsgemäß keine nennenswerte Auswirkung hat, wird die BET-Oberfläche durch einen Promotorgehalt von über 11 Ma.-% deutlich auf ca. 62 bzw. $68 \text{ m}^2/\text{g}$ reduziert.

6.2.3 Untersuchung der Platin-Dispersion

Zur Bestimmung der Pt-Dispersion (D_{Pt}) der Katalysatoren, die eine wesentliche Aussage über die Anzahl der aktiven Zentren bietet, wird die im Kapitel 4.9 beschriebenen Methodik der TPD herangezogen. Bei diesen Desorptions-Experimenten wird Wasserstoff als Sondenmolekül verwendet (H_2 -TPD). Die erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in Tab. 6-3 wiedergegeben. Beim Pt/ Al_2O_3 -System fällt die Dispersion mit 5% bei einem Pt-Gehalt von 0,5 Ma.-% bzw. 9% bei 2,0 Ma.-% sehr gering aus, weshalb eine Aussage zur Korrelation von Pt-Gehalt und der Pt-Dispersion schwerlich zu treffen ist. Die ZrO_2 -basierten Materialien weisen ohne Promotor bei geringem Platingehalt eine Dispersion von ca. 30% auf. Bei einer Beladung von 2,0 Ma.-% Pt ist dagegen ein deutlicher Rückgang der Dispersion auf

11% zu verzeichnen. Das promotorhaltige System weist beim gleichen Platingehalt eine Dispersion von ebenfalls lediglich 11% auf. Allerdings wird bei einem geringeren Pt/W-Verhältnis eine hohe Dispersion von teilweise über 90% erhalten. Die Katalysatoren mit Pt-Beladungen von 0,3 bzw. 0,5 Ma.-% bei 6 bzw. 11 Ma.-% Wolfram zeigen Pt-Dispersionen um 50%. Die Zusammensetzung von 0,3 Ma.-% Pt und 3 Ma.-% Wolfram weist einen vergleichsweise geringen Wert von 36% auf.

Tab. 6-3: Massenanteil von Pt bzw. W, BET-Oberfläche und die Pt-Dispersion der relevanten Katalysatoren.

Katalysatorsystem	m(Pt) [%]	m(W) [%]	S _{BET} [m ² /g]	D _{Pt} [%]
Pt/Al ₂ O ₃	0,5		150	5
	2		150	9
Pt/ZrO ₂	0,1		100	30
	0,3		100	25
	0,5		100	36
	2		100	11
Pt/W/ZrO ₂	0,3	3	97**	36
	0,3	6	116**	50
	0,1	11	68	95*
	0,3	11	68	90
	0,5	11	68	54
	0,3	22	62	95*
	2	11	68	11

* Bei diesen Katalysatorzusammensetzungen wird ein molares Pt/H-Verhältnis von 1/2 angenommen, was in Kapitel 7 näher diskutiert wird.

** Die Abweichung ist im Rahmen der Messungenauigkeit von 10%.

6.2.4 Elektronentransmissionsmikroskopische Untersuchungen

Die HRTEM-Aufnahme (High Resolution Transmission Elektron Microscopy; HRTEM CM200 FEG, Fa. Philips/Koninklijke) des reinen ZrO_2 -Trägermaterials zeigt deutlich die Netzebenen des tetragonalen Gitters (Abb. 6-4A). In Übereinstimmung mit den XRD-Ergebnissen in Kapitel 6.2.1 wird der Abstand der (111)-Ebenen von 295 pm bestätigt ^[69,70]. Zudem ist aus Abbildung 6-4A ersichtlich, dass das Trägermaterial überwiegend aus kristallinen Domänen von ca. 10 nm besteht, was an 10 zufällig ausgesuchten Stellen überprüft wird. Das Material mit WO_3 -, aber ohne Pt-Beschichtung zeigt keine expliziten WO_3 -Domänen, jedoch zahlreiche kleine Bereiche, die einen höheren Kontrast als das umgebende Material aufweisen (Abb. 6-4B). Die Bereiche scheinen wenig in der Größe zu variieren, wobei der Durchmesser ca. 1-2 nm beträgt. Mittels EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) können diese Bereiche nicht sicher als WO_3 verifiziert werden, da die Auflösung der zur Verfügung stehenden EDX-Analytik der HRTEM-Apparatur mit 5 nm zu gering ist und dadurch nahezu über die gesamte Probenfläche Wolfram nachgewiesen werden.

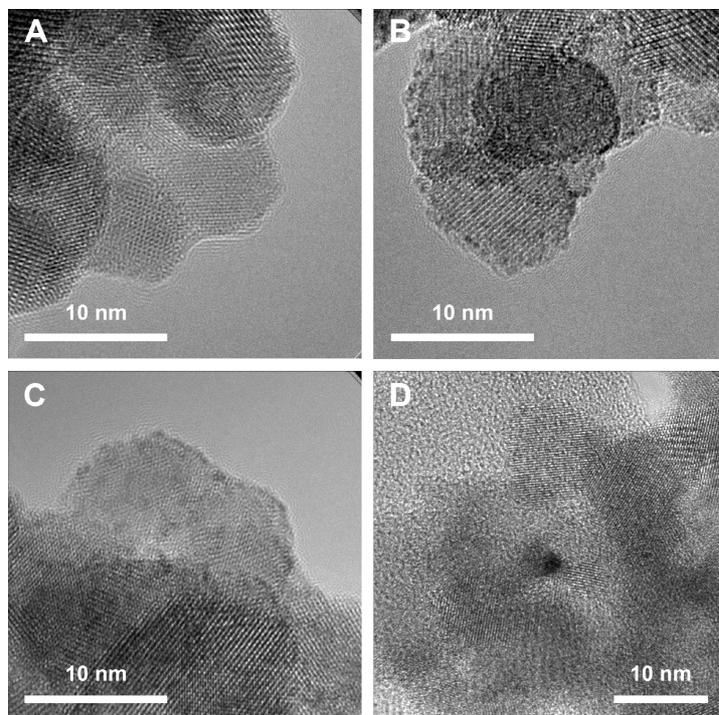


Abb. 6-4: Differenzierte HRTEM-Aufnahmen des 0,3Pt/11W/ ZrO_2 -Systems.

A: ZrO_2 , unbeschichtet

B: ZrO_2 mit 11 Ma.-% W beschichtet

C, D: ZrO_2 mit 11 Ma.-% W und 0,3 Ma.-% Pt beschichtet (0,3Pt/11W/ ZrO_2)

Die platin- und wolframhaltige Probe zeigt ebenfalls kleine, ca. 1-2 nm große, kontrastreichere Bereiche (Abb. 6-4C). Es könnte sich hierbei um die gleiche Spezies wie im Pt-freien System handeln. Mittels EDX findet sich Pt wie auch W annähernd

gleichmäßig auf der Oberfläche des Trägers verteilt. Auch hier können keine Bereiche auf Grund der geringen apparativen Auflösung eindeutig als Pt-Partikel bzw. Pt-Domänen identifiziert werden. Vereinzelt finden sich auf der Probe deutlich kontrastreichere Bereiche. Da an dieser Stelle im EDX-Spektrum intensivere Pt-Signale erhalten werden, ist anzunehmen, dass es sich hierbei um Pt-Partikel handelt (Abb. 6-4D).

Beim untersuchten 0,3Pt/ZrO₂-Katalysator können Pt-Partikel aus dem genannten Grund ebenfalls nicht sicher identifiziert bzw. nachgewiesen werden. Des Weiteren sind bei diesem Material die im Fall der promotorhaltigen Probe auftretenden kontrastreicheren Bereiche nicht zu beobachten, weshalb auf eine Darstellung verzichtet wird.

6.3 Aktivität und Selektivität der Katalysatoren bei der H₂-SCR-Reaktion

Die Aktivität der verschiedenen Katalysatormaterialien wird durch TPR-Experimente bestimmt. Diese Messungen werden an der in Kapitel 5 beschriebenen Apparatur in synthetischem Diesel-Modellabgas durchgeführt. Dabei orientiert sich die Zusammensetzung des Modellgas an typischen Werten eines realen Abgases und ist in Tabelle 6-5 aufgeführt. Damit die Konzentration des sich bildenden N₂ analysiert werden kann, wird Ar als Balance gewählt. Aus Voruntersuchungen hat sich ergeben, dass an aktiven Materialien eine Wasserstoffkonzentration von 2000 ppm zu hohen NO_x-Umsätzen führt und somit Fehler minimiert werden können. Zunächst wird bei diesen Experimenten der Katalysator 15 min lang bei 500°C ausgeheizt. Damit ein linearer Temperaturverlauf gewährleistet ist, wird die Messung mit einer Temperaturrampe von 1 K/min von 500°C auf 30°C abkühlend durchgeführt. Die weiteren Messbedingungen sind ebenfalls in Tabelle 6-5 aufgezeigt.

Tab. 6-5: Modellgaszusammensetzung und Messbedingungen

c(NO _x) (90% NO, 10% NO ₂)	500 ppm
c(O ₂)	6 Vol.-%
c(H ₂)	2000 ppm
Balance	Ar
S.V.	22.000 h ⁻¹
m _{Kat}	1,5 g
Partikelgröße	125 - 250 μm *
Heizrate	1 K/min, abkühlend
Temperaturbereich	500 -30 °C

* beim Referenzkatalysator 0,5Pt/Al₂O₃: Kugeln,
d = 0,6 mm

Zur vergleichenden Beurteilung der experimentellen Ergebnisse der verschiedenen Katalysatoren werden der NO_x-Umsatz sowie die integralen Selektivitäten an N₂

($S(N_2)_{int}$) und an N_2O ($S(N_2O)_{int}$) verwendet. Dabei ermöglicht die Betrachtung der integralen Werte zudem die Berücksichtigung der Breite des Arbeitsfensters, des Katalysators. Die Definition des Umsatzes an NO_x ist Gl. 6-1 zu entnehmen, die des integralen NO_x -Umsatz aus Gl. 6-2. Demnach bezieht sich die NO_x -Konversion auf die tatsächliche Reduktion der Stickstoffoxide, wodurch gegebenenfalls auftretende Speichereffekte nicht berücksichtigt werden.

$$U(NO_x) = \frac{2c(N_2) + 2c(N_2O)}{c(NO_x)_{ein}} \quad (\text{Gl. 6-1})$$

$$U(NO_x)_{int} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} U(NO_x) dT}{T_2 - T_1} \quad (\text{Gl. 6-2})$$

Die bei der jeweiligen Temperatur vorliegende N_2 -Selektivität wird gemäß Gl. 6-3 berechnet. In Gl. 6-4 ist exemplarisch die integrale N_2 -Selektivität definiert, wobei T_1 und T_2 die Temperaturen sind, die durch einen NO_x -Umsatz von 20% gekennzeichnet sind. Die Einschränkung auf den Bereich eines NO_x -Umsatzes von mehr als 20% beruht auf der Fehlerminimierung (s. Anhang).

$$S(N_2) = \frac{c(N_2)}{c(N_2) + c(N_2O)} \quad (\text{Gl. 6-3})$$

$$S(N_2)_{int} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} S(N_2) dT}{T_2 - T_1} \quad (\text{Gl. 6-4})$$

Durch stationäre Untersuchungen kann gezeigt werden, dass die Stickstoffbilanz stets geschlossen ist. Da die N_2O - und die NO_x -Konzentration kontinuierlich bestimmt wird, aber die Erfassung der Stickstoffkonzentration mittels GC/WLD (siehe Kapitel 4.1.1) nur in Intervallen von 9 min erfolgt, wird in den folgenden Diagrammen gegebenenfalls die Stickstoffkonzentration bzw. die N_2 -Selektivität interpoliert.

6.3.1 Differenzierung der Gasphasenreaktionen

Zur Differenzierung sind zunächst die Ergebnisse der TPR-Experimente ohne Verwendung eines Katalysators aufgeführt. Abb. 6-6 zeigt, dass selbst bei 450 °C noch eine H₂-Konzentration von etwa 500 ppm vorhanden ist und somit potentiell für die NO_x-Reduktion am Katalysator zur Verfügung stehen sollte. Ebenso ist aus Abb. 6-6 ersichtlich, dass ohne Katalysator keine NO_x-Reduktion stattfindet. Wird in Anwesenheit des Katalysators Modellabgas ohne Reduktionsmittel dosiert, ist keine NO_x-Minderung zu beobachten. Damit wird gezeigt, dass NO_x nicht in N₂ und O₂ zersetzt wird (nicht abgebildet).

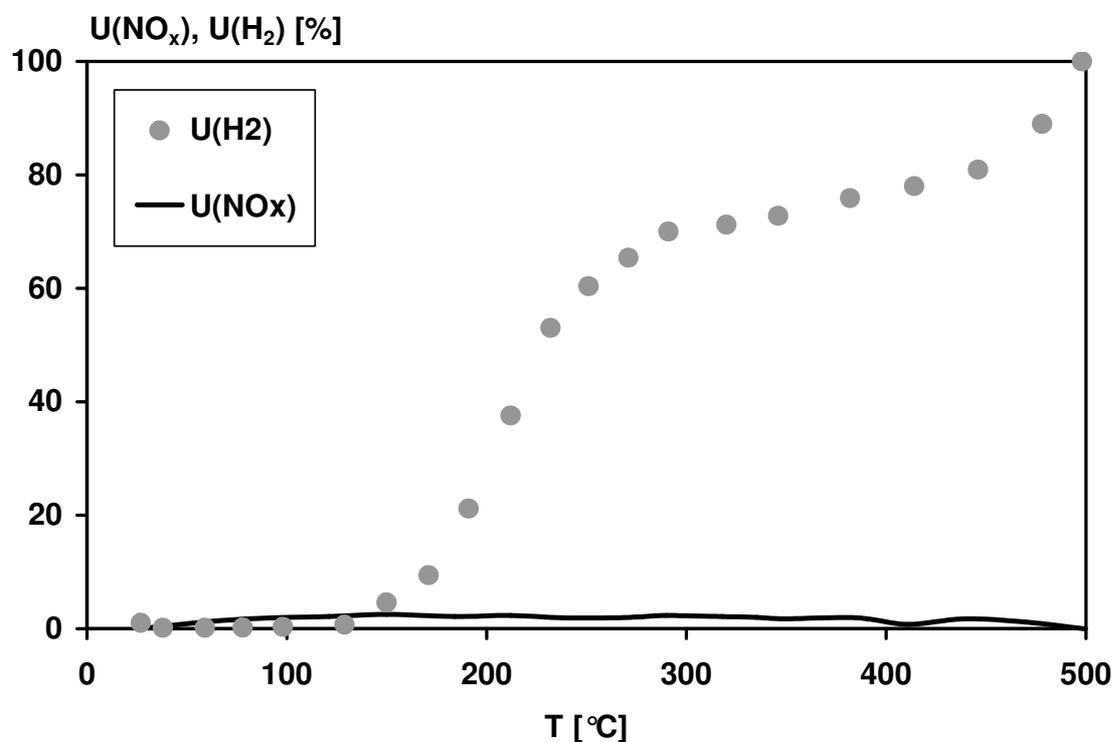


Abb. 6-6: H₂- und NO_x-Umsatz bei der H₂-SCR-Reaktion ohne Verwendung eines Katalysators in synthetischem Diesel-Modellabgas ($c(\text{NO}) = 500 \text{ ppm}$, $c(\text{H}_2) = 2000 \text{ ppm}$, $c(\text{O}_2) = 6 \text{ Vol.-%}$, Ar Balance, S.V. = 22.000 h^{-1}).

6.3.2 Verwendung des Pt/Al₂O₃-Referenzkatalysators

Als Referenzsubstanz dient ein klassischer promotorfreier Pt/Al₂O₃-Katalysator, der einen Plattingehalt von 0,5 Ma.-% aufweist und mit dem von Jones ^[25] beschriebenen System vergleichbar ist. Das in Abb. 6-7 wiedergegebene Ergebnis der TPR-Untersuchung zeigt, dass an diesem Katalysator NO_x zwischen 50 und 150°C wirkungsvoll reduziert wird. Der maximale Umsatz liegt bei 80% (75°C). Allerdings beläuft sich die integrale N₂-Selektivität auf etwa 20%; als Hauptprodukt wird N₂O gebildet.

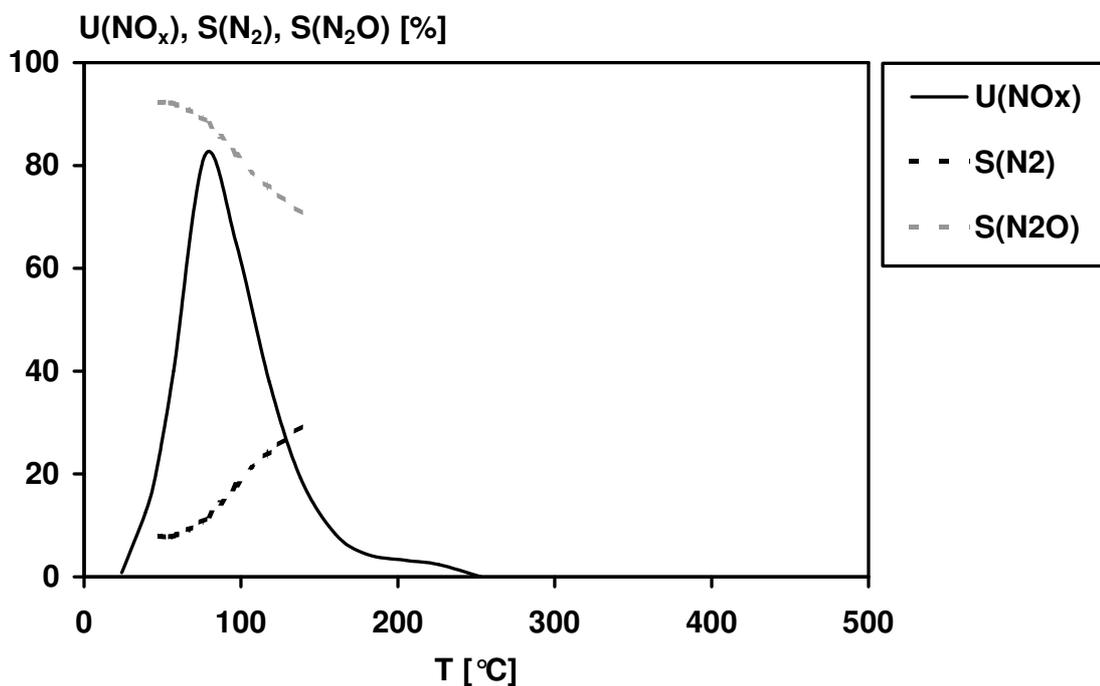


Abb. 6-7: NO_x-Umsatz sowie N₂- und N₂O-Selektivität bei der H₂-SCR-Reaktion am 0,5Pt/Al₂O₃-Katalysator in synthetischem Diesel-Modellabgas ($m_{\text{Kat}} = 1,5 \text{ g}$, $c(\text{NO}) = 500 \text{ ppm}$, $c(\text{H}_2) = 2000 \text{ ppm}$, $c(\text{O}_2) = 6 \text{ Vol.-%}$, Ar Balance, S.V. = 22.000 h⁻¹).

6.3.3 Evaluierung des Pt/WO₃/ZrO₂-Katalysators

Aus einem am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie durchgeführten Entwicklungsprojekt geht hervor, dass das 0,3Pt/11W/ZrO₂-System der bislang beste bekannte H₂-SCR-Katalysator ist ^[73]. Im Vergleich zum Pt/Al₂O₃-Kontakt weist das Material ein deutlich aufgeweitetes Aktivitätsfenster auf (Abb. 6-8). Signifikante NO_x-Umsätze werden im Temperaturbereich von 50 bis 500°C beobachtet, wobei die

höchste Konversion 95% bei 90°C beträgt. Besonders bemerkenswert ist vor allem auch der Anstieg der integralen N_2 -Selektivität auf 85%.

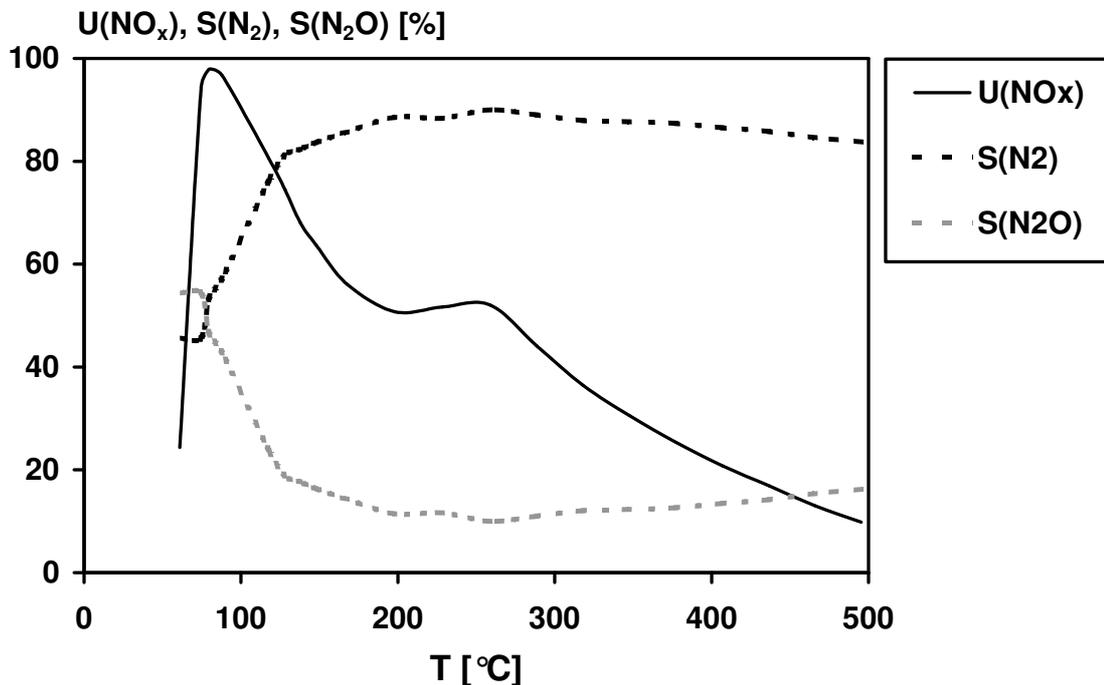


Abb. 6-8: NO_x -Umsatz sowie N_2 - und N_2O -Selektivität bei der H_2 -SCR-Reaktion an 0,3Pt/11W/ ZrO_2 -Katalysator in synthetischem Diesel-Modellabgas ($m_{Kat} = 1,5$ g, $c(NO) = 500$ ppm, $c(H_2) = 2000$ ppm, $c(O_2) = 6$ Vol.-%, Ar Balance, S.V. = 22.000 h^{-1}).

6.3.3.1 Variierung des ZrO_2 -Trägermaterials

Der 0,3Pt/11W/ ZrO_2 -Katalysator wird mit unterschiedlichen Zirkonoxidsubstraten präpariert, um den Einfluss des Trägermaterials auf das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten zu überprüfen (Tab. 6-8). Hierzu werden ein mit Hilfe der Aktivkohlemethode ^[81] synthetisiertes und zwei kommerziell erhältliche Zirkonoxide (Fluka, Johnson Matthey) verwendet, die mit der in Abschnitt 6.1 beschriebenen Vorgehensweise beschichtet werden. Das mittels Aktivkohlemethode präparierte und das von Fluka erhältliche ZrO_2 weisen eine geringe BET-Oberfläche von 10 m^2/g bzw. weniger als 1 m^2/g BET-Oberfläche auf. Die 0,3Pt/11W/ ZrO_2 -Systeme, die mit diesen oberflächenarmen Zirkonoxiden präpariert werden, zeigen einen geringen maximalen NO_x -Umsatz von weniger als 33% und erreichen eine integrale N_2 -Selektivität von 46 bzw. 64%. Die XRD-Untersuchung der beiden Materialien und der

kommerziellen ZrO₂-Pellets (d = 1/8 Zoll) von Johnson Matthey weisen darauf hin, dass diese sowohl die kubische wie auch die tetragonale Modifikation des Zirkonoxides in etwa zu gleichen Teilen beinhalten. Die ZrO₂-Pellets sind aber mit 150 m²/g wesentlich oberflächenreicher als die zuvor beschriebenen Zirkonoxide. Das mittels Hydrazin-Methode ^[76] synthetisierte tetragonale ZrO₂ weist mit 100 m²/g ebenfalls eine hohe BET-Oberfläche auf und zeigt einen maximalen NO_x-Umsatz von 87%. Der 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysator, mit den ZrO₂-Pellets als Trägersubstrat, erreicht einen geringfügig höheren maximalen NO_x-Umsatz von 89%. Da als Beurteilungskriterium nicht nur der NO_x-Umsatz, sondern auch die N₂-Selektivität herangezogen wird, ist der Katalysator mit dem nach der Hydrazinmethode synthetisierten ZrO₂ in dieser Auswahl als bestes Material einzustufen. Dieses erzielt die entscheidend größere integrale N₂-Selektivität von nahezu 85%, während alle anderen Systeme eine deutlich geringere integrale N₂-Selektivität aufweisen.

Tab. 6-8: Aktivitätsverhalten der Katalysatoren mit verschiedenen ZrO₂-Trägermaterialien und 11 Ma.-% W und 0,3 Ma.-% Pt

ZrO ₂ -Träger	U(NO _x) _{max} [%]	S(N ₂) _{int} [%]
Selbst präpariert (Aktivkohlenmethode)	20	46
ZrO ₂ (Fluka)	33	64
Pellets (Johnson Matthey)	89	68
Selbst präpariert (Hydrazinmethode)	87	85

6.3.3.2 Variierung des Platingehaltes

Unterschiedliche Massenbeladungen von 0,1, 0,3, 0,5 und 2,0 Ma.-% Platin zeigen am Pt/11W/ZrO₂-System nur minimale Effekte auf die integrale N₂-Selektivität bei der H₂-SCR-Reaktion (Tab. 6-9), die nahezu unverändert etwa 80% beträgt. Da bei allen vier Katalysatoren ein ähnlich hoher maximaler NO_x-Umsatz von ca. 90% erzielt wird, wird der integrale NO_x-Umsatz als Vergleichskriterium herangezogen. So führt eine Pt-Beladung von 0,1 Ma.-% zu einer deutlichen Verringerung des integralen NO_x-Umsatzes auf 55% gegenüber 80% beim Katalysator mit 0,3 Ma.-% Pt. Dagegen bewirkt ein Platingehalt von 0,5 Ma.-% einen größeren integralen NO_x-Umsatz von 85%. Diese Steigerung ist allerdings auf die zunehmende Reaktion von NO_x zu N₂O

im Tieftemperaturbereich bei 50-80°C zurückzuführen, woraus die geringere integrale N_2 -Selektivität von 70% resultiert.

Tab. 6-9: $S(N_2)_{int}$ und $U(NO_x)_{int}$ bei unterschiedlichem Gehalt an Pt im Pt/11W/ZrO₂-System

Pt-Gehalt	$S(N_2)_{int}$	$U(NO_x)_{int}$
0,1 Ma.-%	85%	55%
0,3 Ma.-%	80%	80%
0,5 Ma.-%	70%	85%

6.3.3.3 Variierung des Promotorgehalts

Das promotorfreie 0,3Pt/ZrO₂-System (Abb. 6-10) erreicht ebenfalls einen maximalen NO_x-Umsatz von über 90%; allerdings liegt die Temperatur an diesem Punkt mit

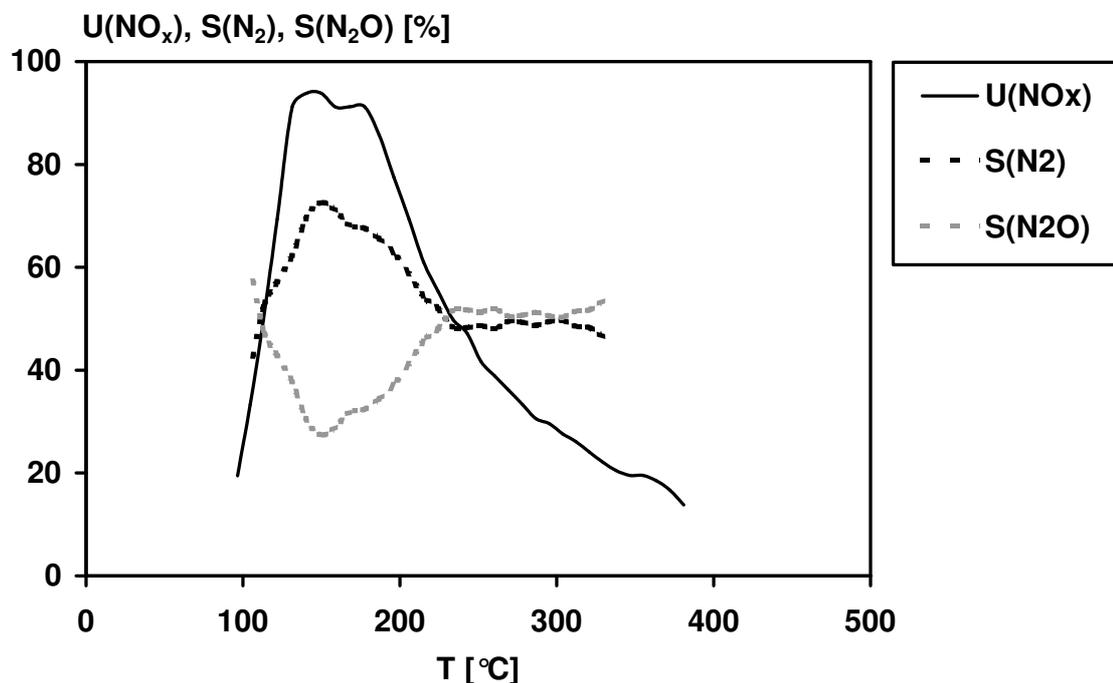


Abb. 6-10: NO_x-Umsatz sowie N₂- und N₂O-Selektivität bei der H₂-SCR-Reaktion am 0,3Pt/ZrO₂-Katalysator in synthetischem Diesel-Modellabgas ($m_{Kat} = 1,5 \text{ g}$, $c(NO) = 500 \text{ ppm}$, $c(H_2) = 2000 \text{ ppm}$, $c(O_2) = 6 \text{ Vol.-%}$, Ar Balance, S.V. = 22.000 h⁻¹).

140 °C um 50 K höher als im Falle des promotorhaltigen Systems. Der höchste Wert der N_2 -Selektivität beträgt 75% und wird am Umsatzmaximum bei 140 °C erreicht. Die integrale N_2 -Selektivität ist ebenso wie der integrale Umsatz mit je 61% jeweils um 20 Prozentpunkte geringer als die entsprechenden Werte beim 0,3Pt/11W/ZrO₂-Kontakt. Die Ergebnisse bei der Implementierung verschiedener Wolframmengen sind in Abbildung 6-11 gezeigt. Demnach zeigt bereits eine Beladung von 3 Ma.-% an Wolfram eine deutliche Steigerung der integralen N_2 -Selektivität auf 80% im Vergleich zum promotorfreien System (Abb. 6-10) mit 61%. Eine sukzessive Erhöhung des Wolframanteils führt zunächst zu einer weiteren Zunahme der integralen N_2 -Selektivität sowie der maximalen NO_x-Konversion (Abb. 6-11). Ein Wolframgehalt größer 11 Ma.-% ist wiederum kontraproduktiv, da sich hierbei die integrale N_2 -Selektivität wieder verringert. Infolgedessen ist bezüglich der integralen N_2 -Selektivität ein Wolframgehalt von 11 Ma.-% das Optimum.

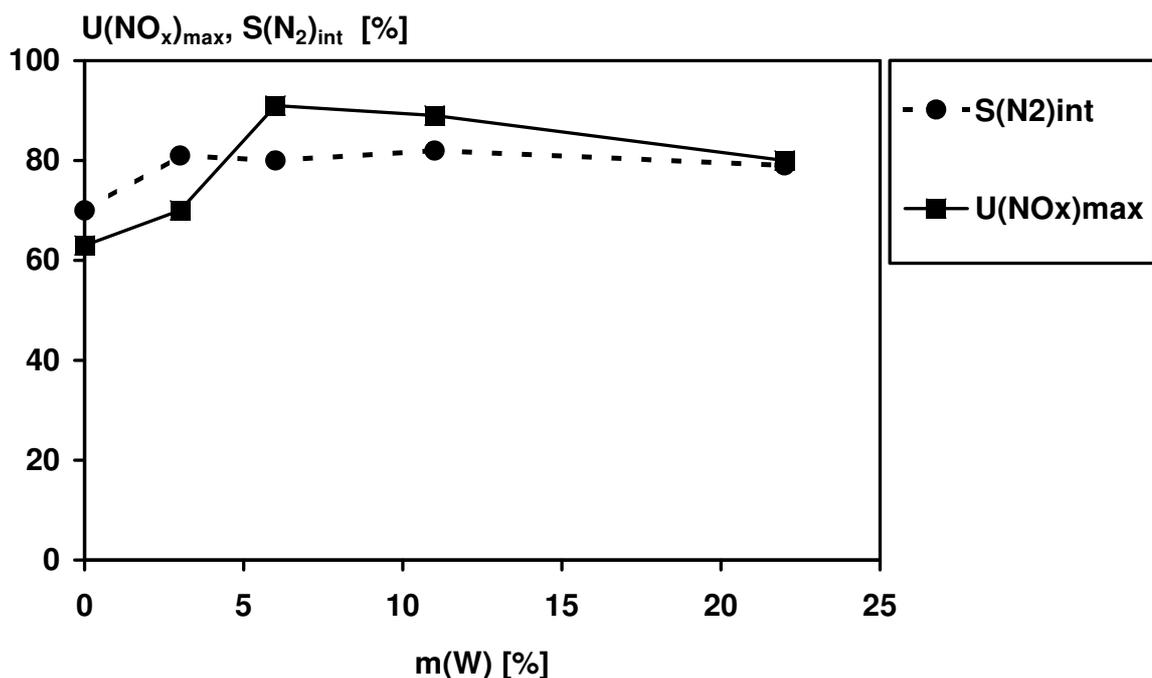


Abb. 6-11: Maximaler NO_x-Umsatz sowie integrale N₂-Selektivität bei der H₂-SCR-Reaktion am 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysator mit einem Wolframgehalt von 0 bis 22 Ma.-% in synthetischem Diesel-Modellabgas ($m_{\text{Kat}} = 1,5 \text{ g}$, $c(\text{NO}) = 500 \text{ ppm}$, $c(\text{H}_2) = 2000 \text{ ppm}$, $c(\text{O}_2) = 6 \text{ Vol.-%}$, Ar Balance, S.V. = 22.000 h⁻¹).

6.3.3.4 Variierung der Sauerstoffkonzentration

Die Zusammensetzung des Dieselabgases ist stark vom Betriebszustand des Motors abhängig. Beispielsweise beträgt die Sauerstoffkonzentration bei Volllast rund 3 Vol.-% und bei Teillast 3-18 Vol.-%.

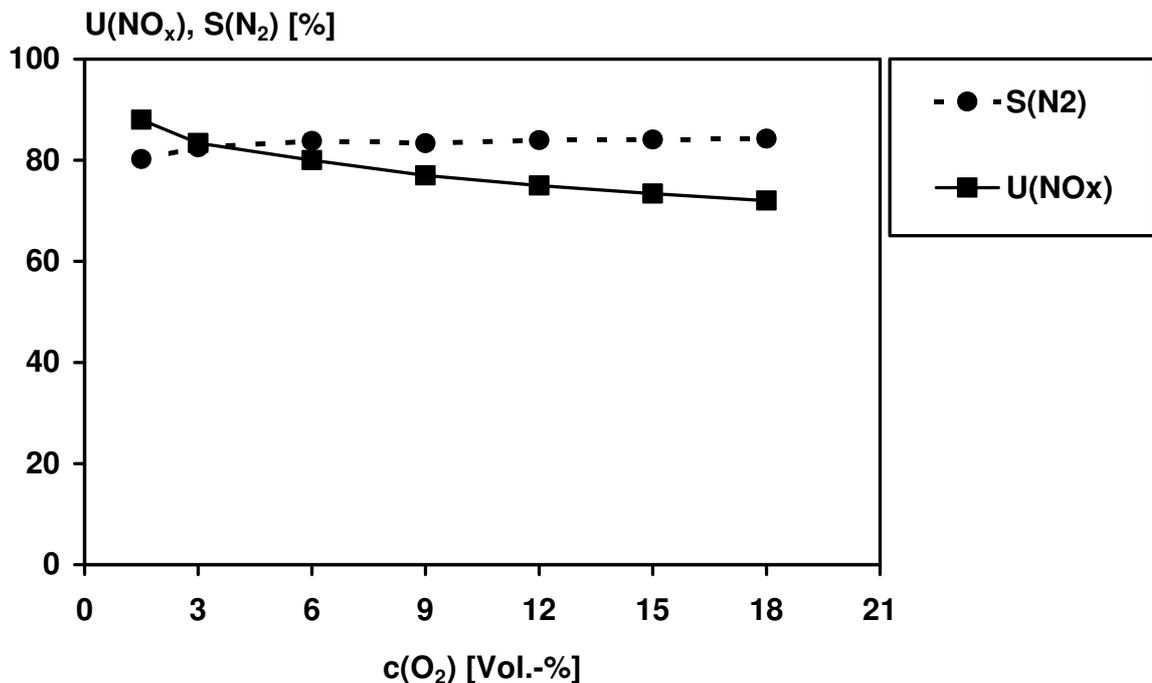


Abb. 6-12: NO_x-Umsatz sowie N₂-Selektivität bei der H₂-SCR-Reaktion am 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysator in synthetischem Diesel-Modellabgas bei 125 °C ($m_{\text{Kat}} = 1,5 \text{ g}$, $c(\text{NO}) = 500 \text{ ppm}$, $c(\text{H}_2) = 2000 \text{ ppm}$, $c(\text{O}_2) = 1,5\text{-}18 \text{ Vol.-%}$, Ar Balance, S.V. = 22.000 h⁻¹).

Zur Untersuchung der Abhängigkeit des NO_x-Umsatzes und der N₂-Selektivität von der Sauerstoffkonzentration, werden im Bereich von 1,5 bis 18 Vol.-% unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen dosiert. Die Experimente werden dabei nur bei einer Temperatur von 125 °C durchgeführt. Diese Temperatur wird gewählt, da bei 125 °C bei der Dosierung von 6 Vol.-% O₂ sowohl der NO_x-Umsatz als auch die N₂-Selektivität hohe Werte von 80% bzw. 85% aufweisen (Abb. 6-12). Die N₂-Selektivität wird im Bereich von 6-18 Vol.-% O₂ nicht beeinflusst und beträgt 85%. Bei einem Sauerstoffanteil kleiner 6 Vol.-% ist ein geringer Rückgang der Stickstoffselektivität zu verzeichnen, die bei einer Konzentration von 1,5 Vol.-% Sauerstoff 80% beträgt. Dagegen zeigt sich bei abnehmendem Gehalt an O₂ eine

Zunahme des NO_x -Umsatzes, welcher mit 90% bei 1,5 Vol.-% O_2 maximal ist. Bei der Dosierung von 18 Vol.-% O_2 wird eine NO_x -Konversion von 75% erreicht. Allerdings ist bei Sauerstoffkonzentrationen oberhalb 12 Vol.-% im Hochtemperaturbereich (oberhalb 200°C) nahezu keine Aktivität mehr vorhanden (siehe Anhang Kap. I), Abb. A-3).

6.3.3.5 Dosierung von H_2O , CO_2 , C_3H_6 und CO

Im realen Dieselaabgas sind im Vergleich zum bislang verwendeten Modellabgas die Bestandteile H_2O , CO_2 , CO und HC enthalten. Daher wird nachfolgend der Einfluss dieser Gase auf das Umsatz- und Selektivitätsverhalten des Katalysators untersucht, wobei realistische Konzentrationsverhältnisse eingestellt werden. Bei Dosierung von 10 Vol.-% Wasserdampf in das Modellabgas ist bei ca. 200°C ein Rückgang des NO_x -Umsatzes von 50% auf 30% im Vergleich zur Messung ohne Zugabe von Wasser zu beobachten (Abb. 6-13). Oberhalb 300°C steigt die N_2 -Selektivität von ca.

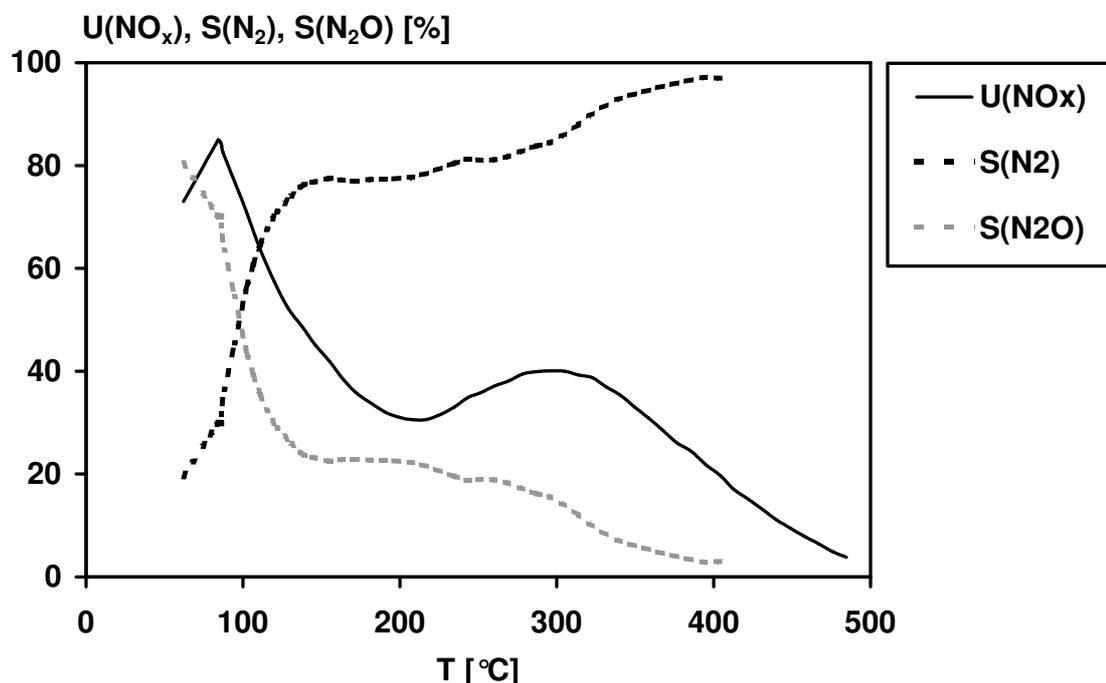


Abb. 6-13: NO_x -Umsatz sowie N_2 - und N_2O -Selektivität bei der H_2 -SCR-Reaktion am $0,3\text{Pt}/11\text{W}/\text{ZrO}_2$ -Katalysator in synthetischem Diesel-Modellabgas ($m_{\text{Kat}} = 1,5 \text{ g}$, $c(\text{NO}) = 500 \text{ ppm}$, $c(\text{H}_2) = 2000 \text{ ppm}$, $c(\text{O}_2) = 6 \text{ Vol.-%}$, $c(\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ Vol.-%}$, Ar Balance, S.V. = 22.000 h^{-1}).

80% auf nahezu 100% (400 °C) an, wobei ein NO_x -Umsatz von 20% erzielt wird. Die maximale Konversion an NO_x von 90% bei 90 °C ist auch in Anwesenheit von Wasser zu finden.

Die Dosierung von 10 Vol.-% CO_2 anstatt von Wasser führt zu keiner relevanten Veränderung der H_2 -SCR-Aktivität im Vergleich zum Experiment ohne Wasserdosierung, weshalb auf die graphische Darstellung verzichtet wird.

Werden zu dem Modellabgasgemisch zusätzlich 500 ppm Propen als Modell-Kohlenwasserstoff dosiert, so findet erst oberhalb 200 °C eine effektive NO_x -Umsetzung statt. Zudem ist der NO_x -Umsatz nur auf ein schmales Temperaturfenster von 100 K beschränkt. Aus Abbildung 6-14 ist ersichtlich, dass im Bereich zwischen 80-140 °C ein NO_x -Umsatz von lediglich 30% und eine N_2 -Selektivität von 70% (140 °C) beobachtet wird. Die Tieftemperaturaktivität wird somit durch die Zugabe von Propen deutlich herabgesetzt. Mit dem Beginn der Propenoxidation bei 180 °C steigt der NO_x -Umsatz rasch an und erreicht 80% (200 °C).

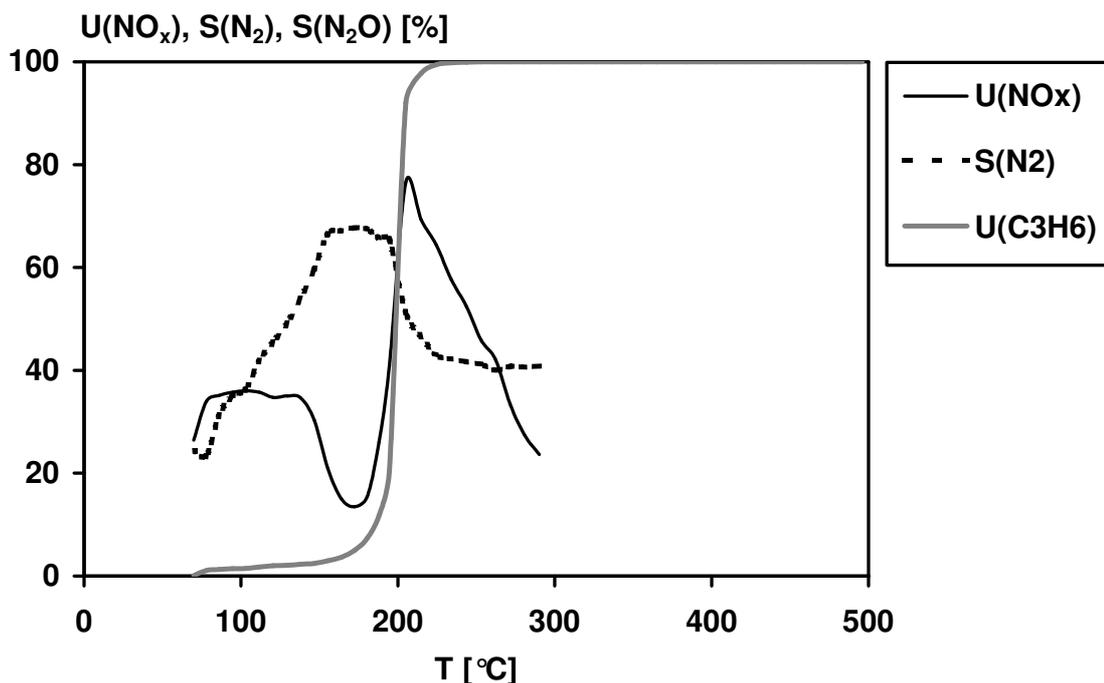


Abb. 6-14: NO_x - und C_3H_6 -Umsatz sowie N_2 - und N_2O -Selektivität bei der H_2 -SCR-Reaktion am $0,3\text{Pt}/11\text{W}/\text{ZrO}_2$ -Katalysator in synthetischem Diesel-Modellabgas ($m_{\text{Kat}} = 1,5 \text{ g}$, $c(\text{NO}) = 500 \text{ ppm}$, $c(\text{H}_2) = 2000 \text{ ppm}$, $c(\text{O}_2) = 6 \text{ Vol.-%}$, $c(\text{C}_3\text{H}_6) = 500 \text{ ppm}$, Ar Balance, S.V. = 22.000 h^{-1}).

Im Vergleich zum Experiment, in dem kein Propen dosiert wird ist die N_2 -Selektivität mit 40% deutlich verringert (Abb. 6-8). Oberhalb 220°C wird Propen vollständig zu CO_2 und H_2O oxidiert. Die Entwicklung der N_2O -Selektivität ist der Übersicht wegen nicht aufgeführt.

Bei der Zugabe von 400 ppm CO zum Modellgas ist erst nach dem Zünden der CO-Oxidation bei 100°C eine H_2 -SCR-Aktivität zu beobachten (Abb. 6-15). Oberhalb 110°C wird das CO am Platinkatalysator vollständig zu CO_2 oxidiert und die Zugabe von 400 ppm CO zeigt keinen nennenswerten Einfluss auf die NO_x -Umsetzung im Vergleich zum Experiment, in dem kein CO dosiert wird (Abb. 6-8). Die integrale N_2 -Selektivität weist über 85% auf, wohingegen der maximale NO_x -Umsatz von 80% bei 110°C erreicht wird.

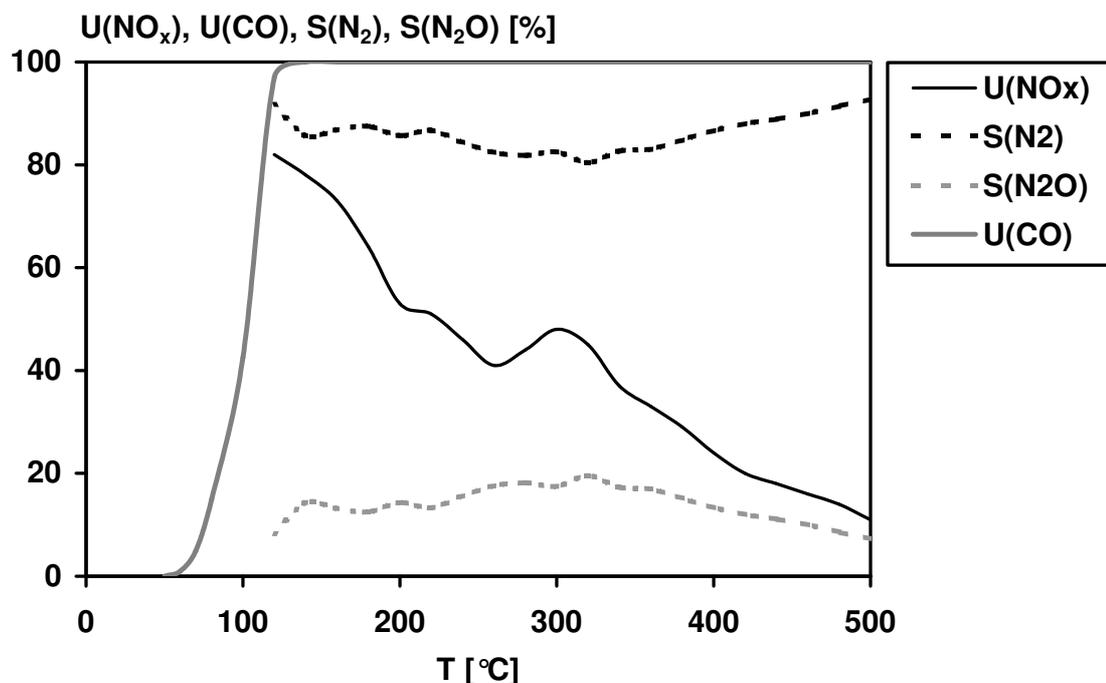


Abb. 6-15: NO_x - und CO-Umsatz sowie N_2 - und N_2O -Selektivität bei der H_2 -SCR-Reaktion am $0,3Pt/11W/ZrO_2$ -Katalysator in synthetischem Diesel-Modellabgas ($m_{Kat} = 1,5$ g, $c(NO) = 500$ ppm, $c(H_2) = 2000$ ppm, $c(O_2) = 6$ Vol.-%, $c(CO) = 400$ ppm, Ar Balance, S.V. = 22.000 h⁻¹).

6.3.3.6 Untersuchungen im realitätsnahen Modellabgas

Um den Gesamteinfluss der verschiedenen realen Abgaskomponenten auf die Wirksamkeit des 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysatorsystems zu untersuchen, wird eine sehr praxisnahe Zusammensetzung des Modellabgases verwendet. Hierzu werden neben NO (500 ppm) und O₂ (6 Vol.-%) auch CO₂ (10 Vol.-%), CO (400 ppm) und H₂O (10 Vol.-%) dosiert; die H₂-Konzentration wird auf 1,0 Vol.-% eingestellt (vgl. Kapitel 6.3.3.7). Das Ergebnis der TPR-Untersuchung ist in Abbildung 6-16 dargestellt. Es zeigt sich, dass die integrale N₂-Selektivität von rund 85% in der realitätsnahen Gasmatrix nicht verringert wird. Allerdings wird NO_x bei Temperaturen unterhalb 100 °C nicht effektiv umgesetzt. Oberhalb 130 °C wird CO vollständig zu CO₂ oxidiert, und der NO_x-Umsatz erreicht den maximalen Wert von 70%. Das breite Aktivitätsfenster des Katalysators für die H₂-SCR-Reaktion bleibt bei Verwendung des realitätsnahen Modellabgases erhalten.

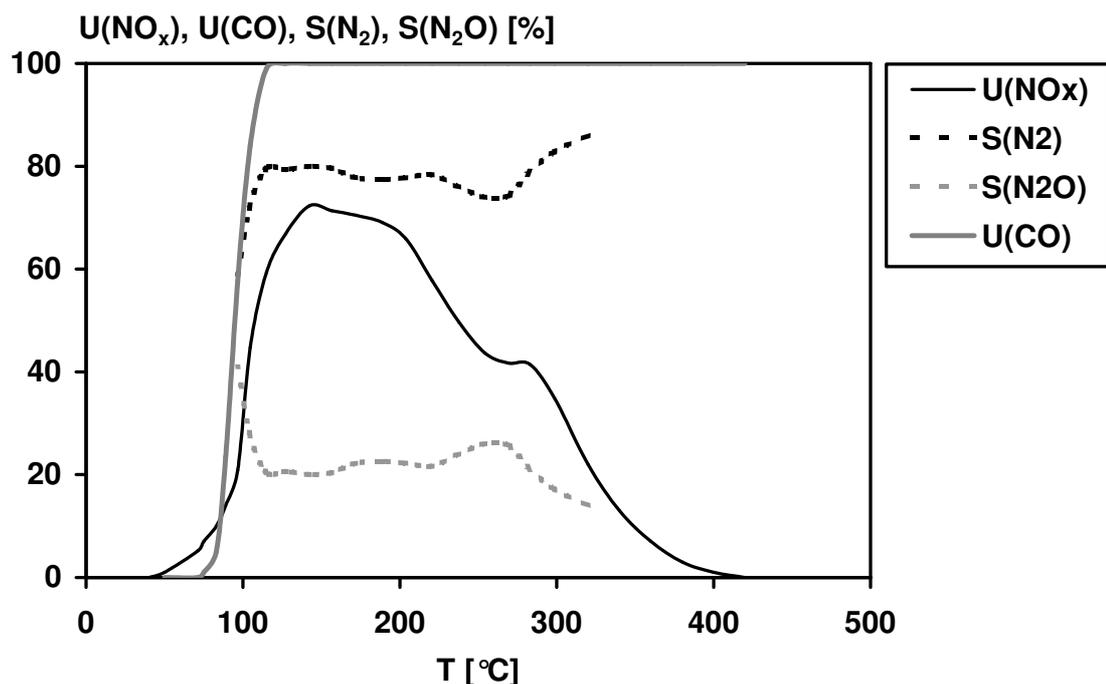


Abb. 6-16: NO_x- und CO-Umsatz sowie N₂- und N₂O-Selektivität bei der H₂-SCR-Reaktion am 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysator in realitätsnahe Diesel-Modellabgas ($m_{\text{Kat}} = 1,5 \text{ g}$, $c(\text{NO}) = 500 \text{ ppm}$, $c(\text{H}_2) = 1 \text{ Vol.-%}$, $c(\text{O}_2) = 6 \text{ Vol.-%}$, $c(\text{CO}_2) = 10 \text{ Vol.-%}$, $c(\text{CO}) = 400 \text{ ppm}$, $c(\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ Vol.-%}$, Ar Balance, S.V. = 22.000 h⁻¹).

Das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten des Katalysators in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration wird bei 150 °C, d.h. der Temperatur mit maximalem NO_x-Umsatz, mit dem realitätsnahen Diesel-Modellabgas evaluiert. Dabei wird die H₂-Konzentration systematisch zwischen 0,1 und 1,0 Vol.-% verändert. Aus den erhaltenen Ergebnissen (Abb. 6-17) geht hervor, dass die H₂-Konzentration nur einen geringen Einfluss auf die N₂-Selektivität besitzt. Bei einem Wasserstoffanteil größer 0,5 Vol.-% beträgt die Stickstoffselektivität 85%, während die Stickstoffselektivität bei niedrigeren H₂-Konzentrationen ansteigt und bei 0,1 Vol.-% H₂ über 90% beträgt. Dagegen ist der erzielte NO_x-Umsatz erwartungsgemäß in erheblicher Weise von der Konzentration des Reduktionsmittels abhängig. So werden bei der Dosierung von 0,1 Vol.-% Wasserstoff lediglich 25% der Stickstoffoxide reduziert. Im Fall der H₂-Konzentration von 1,0 Vol.-% beträgt die NO_x-Konversion über 60%.

Die H₂-Selektivität (Definition siehe Anhang Kap. C)) beträgt bei Zugabe von 0,1 Vol.-% H₂ weniger als 10% und weist bei der Dosierung von 1,0 Vol.-% H₂ lediglich 3 % auf.

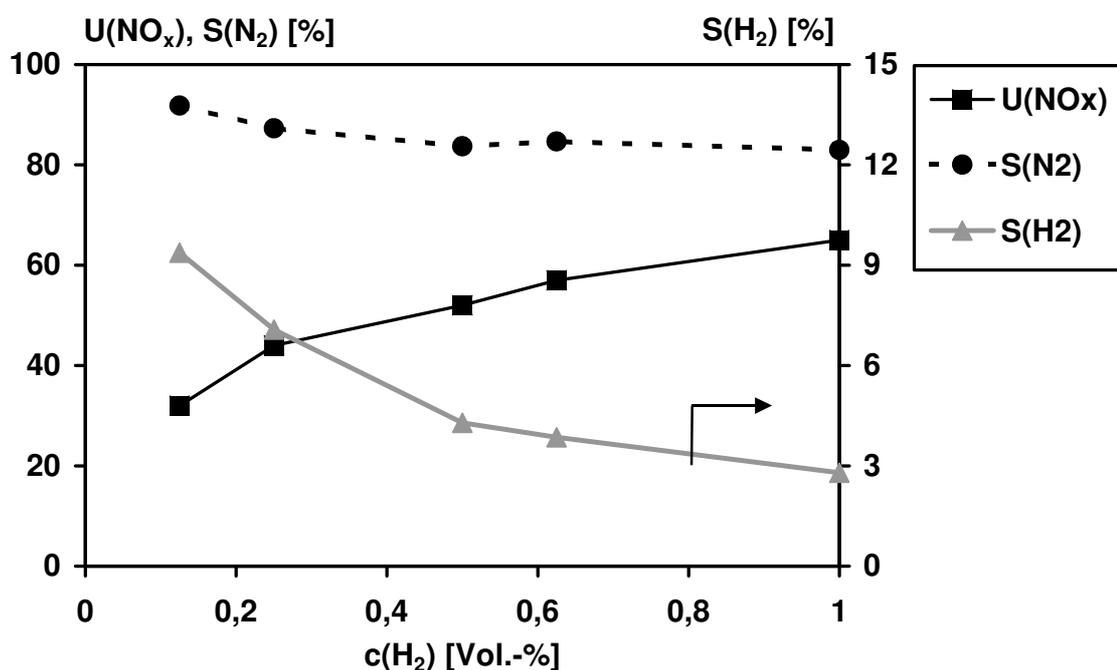


Abb. 6-17: NO_x-Umsatz, H₂- und N₂-Selektivität bei der H₂-SCR-Reaktion am 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysator in realitätsnahem Dieselabgas bei 150 °C (m_{Kat} = 1,5 g, c(NO) = 500 ppm, c(H₂) = 0,1-1,0 Vol.-%, c(O₂) = 6 Vol.-%, c(CO₂) = 10 Vol.-%, c(CO) = 400 ppm, c(H₂O) = 10 Vol.-%, Ar Balance, S.V. = 22.000 h⁻¹).

6.3.3.7 Vergleich der Effektivität von H₂, CO und C₃H₆ als Reduktionsmittel

Im Kapitel 6.3.3.5 werden dem Modellabgas zusätzlich zu H₂, CO und C₃H₆ dosiert. Da aber CO und C₃H₆ ebenfalls Reduktionsmittel darstellen, werden diese separat auf ihr Potential bei der NO_x-Reduktion untersucht. Damit vergleichbare Resultate erhalten werden, werden deren Konzentrationen so gewählt, dass der zur vollständigen Umsetzung jeweilige Sauerstoffbedarf gleich hoch ist. Um einen möglichst hohen NO_x-Umsatz zu erzielen, wird die Wasserstoffkonzentration auf ein 1,0 Vol.-% festgelegt. Bei CO und C₃H₆ errechnet sich daraus eine Konzentration von 1,0 Vol.-% bzw. 0,1 Vol.-%. Aus Abb. 6-18 ist ersichtlich, dass CO mit einem maximalen NO_x-Umsatz von 15% nur eine sehr geringe H₂-SCR-Aktivität am 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysator und nur ein kleines Temperaturfenster aufweist. Das CO wird oberhalb der Zündtemperatur von 180 °C vollständig zu CO₂ oxidiert. Auf Grund des geringen NO_x-Umsatzes wird auf die Angabe der N₂-Selektivität verzichtet.

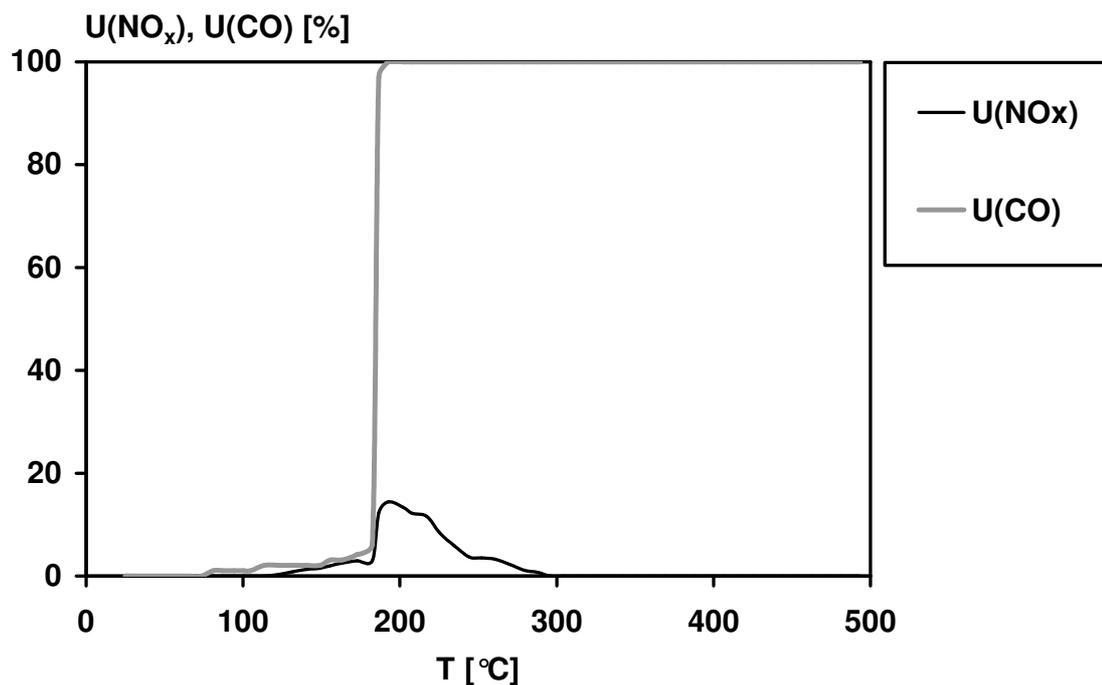


Abb. 6-18: NO_x- und CO-Umsatz am 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysator unter Verwendung des Reduktionsmittels CO in synthetischem Diesel-Modellabgas ($m_{\text{Kat}} = 1,5 \text{ g}$, $c(\text{NO}) = 500 \text{ ppm}$, $c(\text{CO}) = 0,9 \text{ Vol.-%}$, $c(\text{O}_2) = 6 \text{ Vol.-%}$, Ar Balance, S.V. = 22.000 h⁻¹).

Bei der Verwendung einer Propenkonzentration von 0,1 Vol.-% wird NO_x ebenfalls erst im Verlauf der C_3H_6 -Oxidation bei 190°C umgesetzt (Abb. 6-19). Das Aktivitätsfenster weist jedoch lediglich einen Temperaturbereich von 100 K auf, wenngleich immerhin eine maximale NO_x -Konvertierung von 70% (205°C) zu beobachten ist. Die integrale N_2 -Selektivität beträgt nur 50%. Die Entwicklung der N_2O -Selektivität ist in Abb. 6-18 der Übersicht wegen nicht aufgeführt. Das Ergebnis des Experimentes, in dem H_2 (1,0 Vol.-%) dosiert wird, ist in Abbildung 6-20 aufgezeigt; die N_2 -Selektivität beträgt im gesamten Temperaturbereich, also von 50 bis 500°C , 80%. Darüber hinaus wird NO_x zwischen 50 und 230°C mit einem Umsatz größer 90% nahezu quantitativ umgesetzt. Oberhalb 230°C verringert sich die NO_x -Konversion mit steigender Temperatur kontinuierlich, so dass bei 500°C der NO_x -Umsatz 20% beträgt.

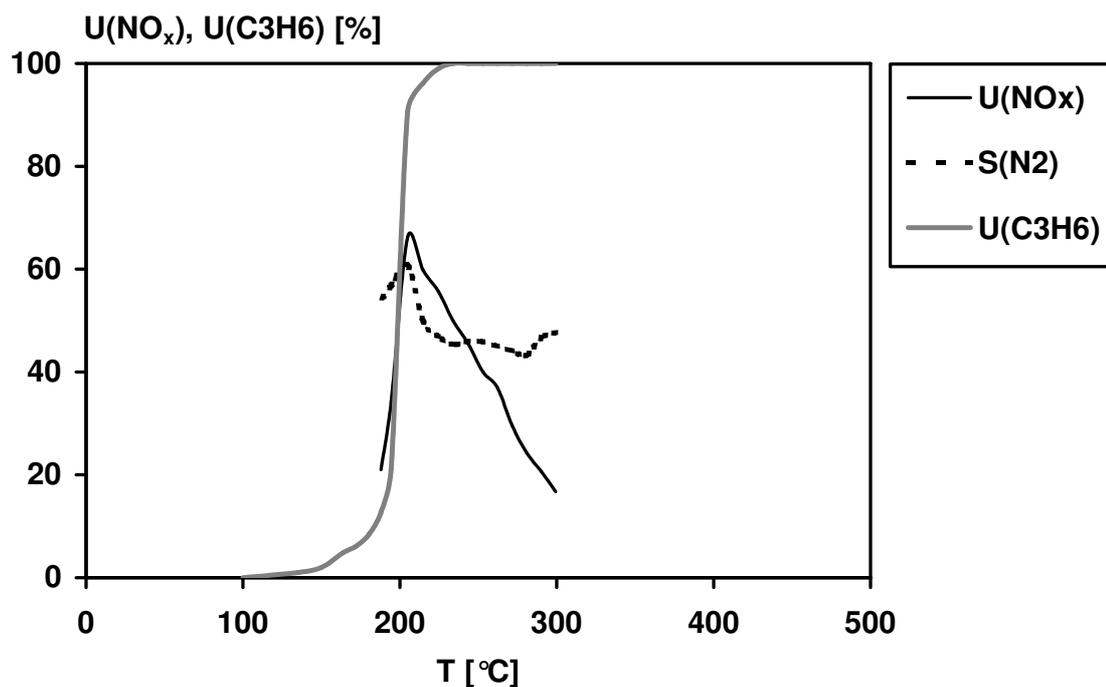


Abb. 6-19: NO_x - und HC-Umsatz sowie N_2 -Selektivität am $0,3\text{Pt}/11\text{W}/\text{ZrO}_2$ -Katalysator unter Verwendung des Reduktionsmittels Propen in synthetischem Diesel-Modellabgas ($m_{\text{Kat}} = 1,5 \text{ g}$, $c(\text{NO}) = 500 \text{ ppm}$, $c(\text{C}_3\text{H}_6) = 0,1 \text{ Vol.-%}$, $c(\text{O}_2) = 6 \text{ Vol.-%}$, Ar Balance, $\text{S.V.} = 22.000 \text{ h}^{-1}$).

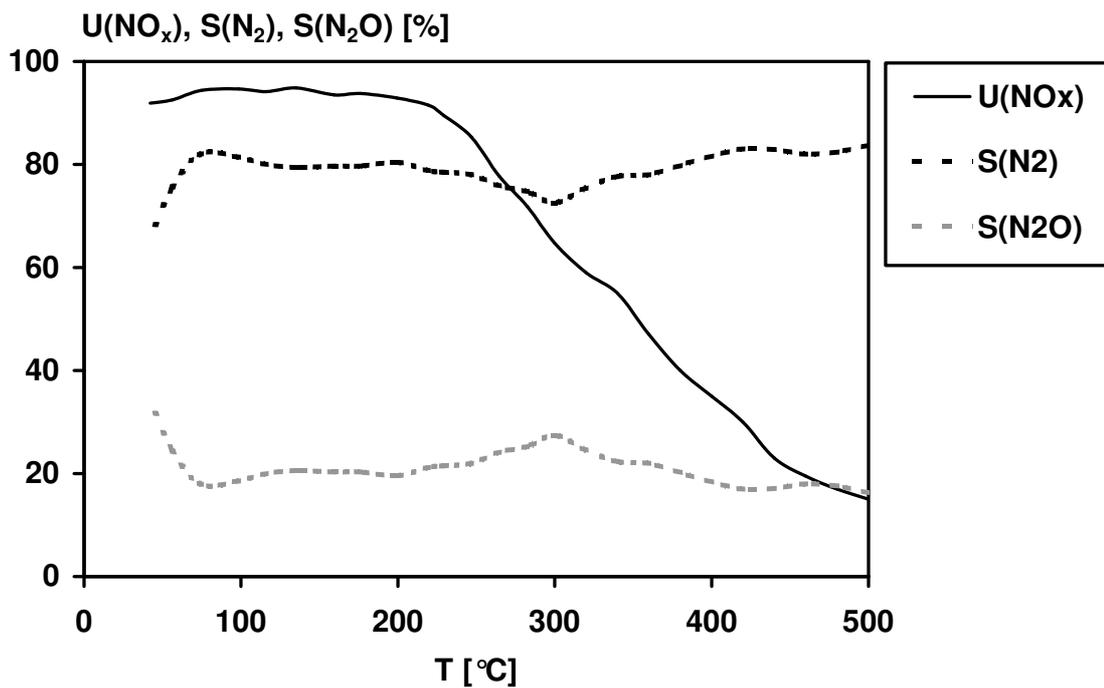


Abb. 6-20: NO_x-Umsatz sowie N₂- und N₂O-Selektivität bei der H₂-SCR Reaktion am 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysator unter Verwendung des Reduktionsmittels H₂ in synthetischem Diesel-Modellabgas ($m_{\text{Kat}} = 1,5 \text{ g}$, $c(\text{NO}) = 500 \text{ ppm}$, $c(\text{H}_2) = 1,0 \text{ Vol.-%}$, $c(\text{O}_2) = 6 \text{ Vol.-%}$, Ar Balance, S.V. = 22.000 h⁻¹).

6.3.3.8 Hydrothermale Alterung und Resistenz gegen SO_x

Unter realen Einsatzbedingungen im Diesel-Pkw wird das $0,3\text{Pt}/11\text{W}/\text{ZrO}_2$ -Katalysatormaterial hydrothermal und durch Katalysatorgifte beansprucht. Zur Evaluierung der hydrothermalen Beständigkeit wird am $0,3\text{Pt}/11\text{W}/\text{ZrO}_2$ -Katalysator eine entsprechende Alterung durchgeführt. Dabei wird der Katalysator bei 780°C 15 h lang einem Gasstrom von $500\text{ cm}^3/\text{min}$, der aus 2,5 Vol.-% Wasser und 97,5 Vol.-% Argon besteht, ausgesetzt (vgl. Kapitel 7.1). Diese extreme Behandlung des Materials führt zu keiner Veränderung bezüglich der H_2 -SCR-Reaktion, und es wird somit gezeigt, dass das Katalysatormaterial eine sehr hohe hydrothermale Stabilität aufweist.

Ein relevantes Katalysatorgift stellt SO_x dar, das bei der Verbrennung von schwefelhaltigem Kraftstoff entsteht. Um die Toleranz gegen SO_x zu überprüfen, werden 1,5 g Katalysator bei 350°C über einen Zeitraum von 24 h einem Gasstrom ($500\text{ cm}^3/\text{min}$) aus synthetischer Luft und 40 ppm SO_2 ausgesetzt. Auch die SO_x -Alterung führt zu keiner nennenswerten Beeinflussung des Aktivitäts- respektive Selektivitätsverhaltens des Materials.

6.4 Untersuchungen am mit dem $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ -Katalysator beschichteten Wabenkörper

6.4.1 Transfer des $0,3\text{Pt}/11\text{W}/\text{ZrO}_2$ -Katalysators auf einen Wabenkörper

Erfahrungsgemäß ist die Beschichtung von Wabenkörpern mit Katalysatormaterialien, die sich als Pulver bewährt haben, kritisch, da das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten am beschichteten Wabenkörper oftmals deutlich schlechter ausfällt. Im Hinblick an eine möglichst praxisnahe Evaluierung, erfolgt die Beschichtung eines gängigen Wabenkörpervollteils durch einen kommerziellen Anbieter mit praxisrelevanter Technologie. Dabei wird eine Standardbeladung von 100 g Katalysator/l ohne Binder aufgebracht. Die Wabenkörper bestehen aus Cordierit und weisen eine Zelldichte von 400 cpsi auf, das Außenmaß beträgt 5,66" x 6" (Abb. 6-21 und 6-22).



Abb. 6-21: Beschichtetes Vollteil, Abmessungen: D: 5,66", L: 6", Zelldichte 400 cpsi.

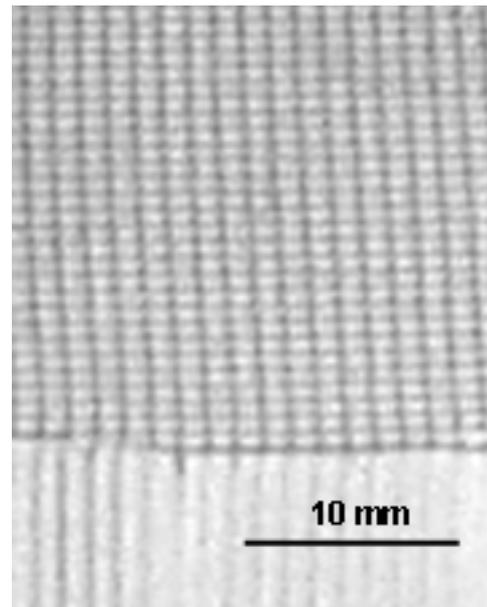


Abb. 6-22: Vergrößerte Darstellung eines Ausschnitts des Vollteils.

Aus einem der Vollteile werden Bohrkerne mit einer Länge von 25 mm und einem Durchmesser von 20 mm entnommen, um die beschichteten Wabenkörper im Labormaßstab unter praxisnahen Bedingungen auf ihre Aktivität zu testen.

6.4.2 Aktivität und Selektivität bei der H₂-SCR-Reaktion

Die Gasmischung, die hier als realitätsnahes Modellabgas verwendet wird, beinhaltet 500 ppm NO, 0,5 Vol.-% H₂, 5 Vol.-% O₂, 10 Vol.-% CO₂ und 10 Vol.-% H₂O. Zur Durchführung praxisrelevanter Untersuchungen wird eine Raumgeschwindigkeit von 70.000 h⁻¹ bzw. ein Gasfluss von 10 l/min (STP) eingestellt. Abgaskomponenten wie CO, HC und Ruß werden hinsichtlich des voraussichtlich obligatorischen Einsatzes eines vorgeschalteten Oxidations-Katalysators (DOC) und Partikelfilters vernachlässigt.

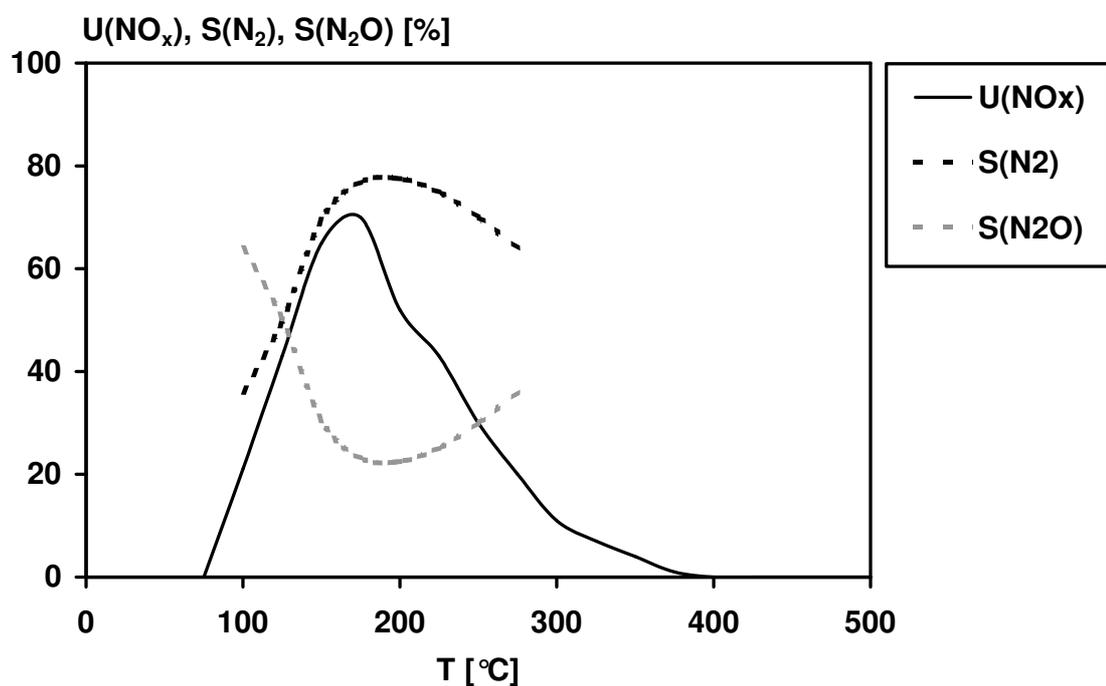


Abb. 6-23: NO_x-Umsatz sowie N₂- und N₂O-Selektivität bei der H₂-SCR-Reaktion am beschichteten Wabenkörper in realitätsnahem Dieselabgas ($V_{\text{Kat}} = 7,9 \text{ cm}^3$, $c(\text{NO}) = 500 \text{ ppm}$, $c(\text{H}_2) = 0,5 \text{ Vol.-%}$, $c(\text{O}_2) = 6 \text{ Vol.-%}$, $c(\text{CO}_2) = 10 \text{ Vol.-%}$, $c(\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ Vol.-%}$, N₂ Balance, S.V. = 70.000 h⁻¹).

Im Vergleich zu den Pulvermessungen zeigt der beschichtete Wabenkörper eine hohe maximale Stickstoffselektivität von 80% (Abb. 6-23). Das breite Aktivitätsfenster bleibt ebenfalls erhalten, wenngleich das Umsatzmaximum von NO_x lediglich 60% aufweist, was allerdings auf Grund der hohen Raumgeschwindigkeit zu erwarten ist.

6.4.2.1 Variierung der Wasserstoffkonzentration

Der Einfluss der H_2 -Konzentration auf die H_2 -SCR-Reaktion am Wabenkörper wird unter stationären Bedingungen bei 175°C untersucht. Diese Temperatur wird ausgewählt, da hier der NO_x -Umsatz maximal ist (vgl. Abb. 6-23). Wie aus Abbildung 6-24 ersichtlich ist, zeigt sich, dass die N_2 -Selektivität bei der Variierung der H_2 -Konzentration von 0,2 bis 1,0 Vol.-% nur unwesentlich beeinflusst wird und 80% beträgt, ähnlich zu dem Ergebnis am Pulverkatalysator (Abb. 6-17). Im Gegensatz

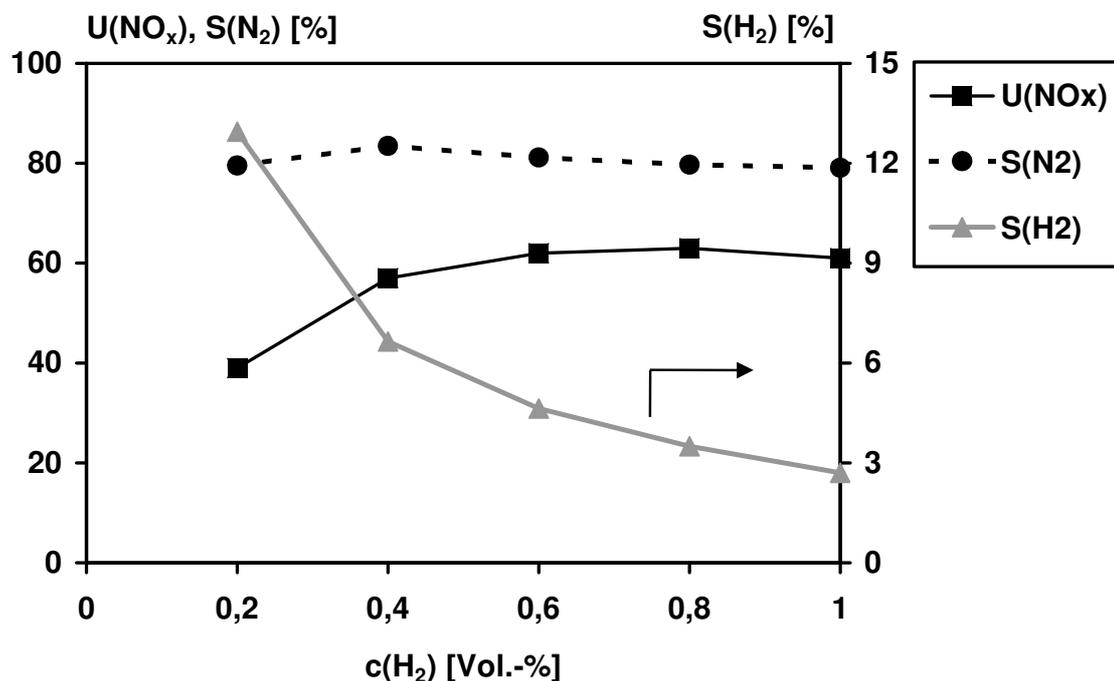


Abb. 6-24: NO_x -Umsatz sowie N_2 - und H_2 -Selektivität bei der H_2 -SCR-Reaktion am beschichteten Wabenkörper in realitätsnahem Diesellabgas bei 175°C ($V_{\text{Kat}} = 7,9 \text{ cm}^3$, $c(\text{NO}) = 500 \text{ ppm}$, $c(\text{H}_2) = 0,2\text{-}1,0 \text{ Vol.-%}$, $c(\text{O}_2) = 6 \text{ Vol.-%}$, $c(\text{CO}_2) = 10 \text{ Vol.-%}$, $c(\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ Vol.-%}$, Ar Balance, S.V. = 70.000 h^{-1}).

zur Untersuchung am Pulver begünstigen hohe Wasserstoffkonzentrationen die H_2 -SCR-Aktivität aber nicht. Die Dosierung von 1,0 Vol.-% H_2 führt zu einem geringfügigen Rückgang des NO_x -Umsatzes im Vergleich zur Beimischung von 0,6 bzw. 0,8 Vol.-% Wasserstoff. Bei einem unter diesen Messbedingungen optimalen Wasserstoffgehalt (0,6 Vol.-%) bezüglich der N_2 -Selektivität weist der Wabenkörper allerdings einen NO_x -Umsatz von lediglich 60% auf. In Abbildung 6-24

ist des Weiteren die Wasserstoffselektivität der H_2 -SCR-Reaktion aufgezeigt. Bei Zugabe von 0,2 Vol.-% H_2 wird eine Wasserstoffselektivität von 13% beobachtet. Mit Erhöhung der Konzentration des Reduktionsmittels verringert sich $S(H_2)$ stetig und weist bei der Dosierung von 1,0 Vol.-% H_2 lediglich 3 % auf.

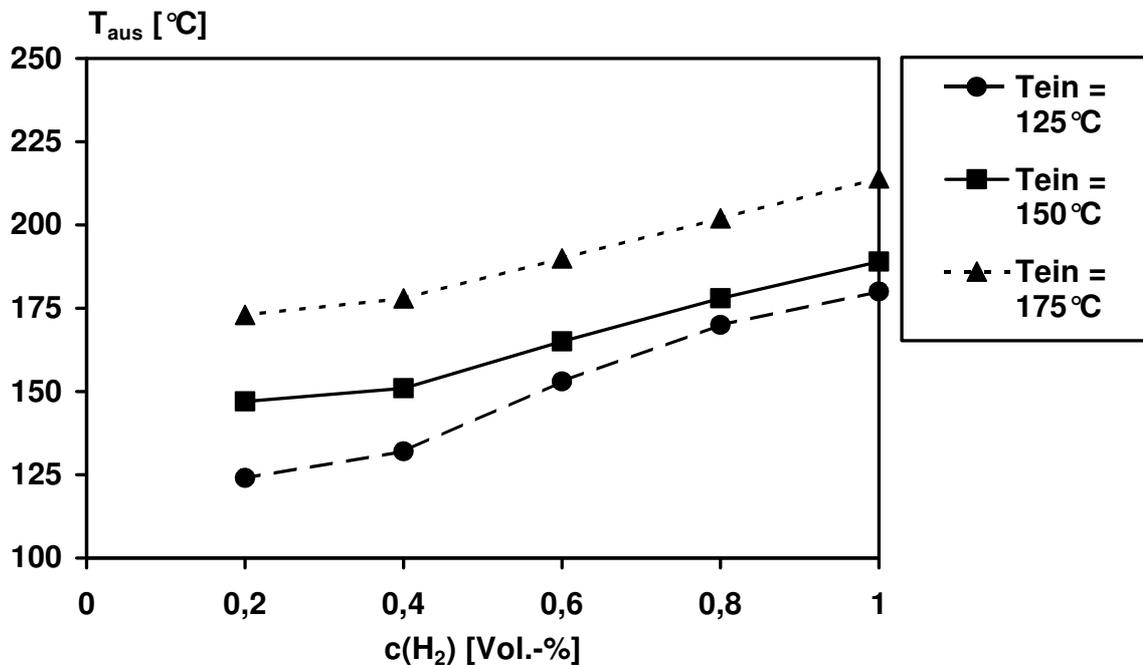


Abb. 6-25: Vergleich von T_{ein} zu T_{aus} bei der H_2 -SCR-Reaktion am beschichteten Wabenkörper in realitätsnahem Diesellabgas ($V_{Kat} = 7,9 \text{ cm}^3$, $c(NO) = 500 \text{ ppm}$, $c(H_2) = 0,2\text{-}1,0 \text{ Vol.-%}$, $c(O_2) = 6 \text{ Vol.-%}$, $c(CO_2) = 10 \text{ Vol.-%}$, $c(H_2O) = 10 \text{ Vol.-%}$, Ar Balance, $S.V. = 70.000 \text{ h}^{-1}$).

Die bei drei Temperaturen durchgeführte exemplarische Gegenüberstellung der Gastemperatur am Wabenkörpereingang bzw. -ausgang in Abbildung 6-25 zeigt die Entwicklung der Temperaturdifferenz bei der Erhöhung der Wasserstoffkonzentration. Dies ist in der stark exothermen Umsetzung von Wasserstoff begründet. So steigt bei der Dosierung von 1,0 Vol.-% H_2 die Temperatur der Gasmischung beim Durchströmen des Katalysators von 175°C auf 215°C an. Aus Abbildung 6-23 ist ersichtlich, dass der NO_x -Umsatz oberhalb 175°C rückläufig wird. Da auf Grund der Exothermie der Reaktion das Gas auf 215°C erwärmt wird, ist die Temperatur des NO_x -Umsatzmaximums bei 175°C bereits überschritten und der NO_x -Umsatz ist geringer.

6.4.2.2 Dosierung von C_3H_6 und CO

Aus Abbildung 6-26 ist ersichtlich, dass am Wabenkörper bei zusätzlicher Dosierung von 500 ppm Propen und 500 ppm CO und einer Raumgeschwindigkeit von 70.000 h^{-1} die CO- Oxidation bei 150°C und die des Propens bei 200°C anspringt. Der maximale NO_x -Umsatz beträgt 20% und wird bei 300°C erreicht, während die Kohlenmonoxidkonversion 90% beträgt und Propen zu 40% umgesetzt wird. Die vollständige Oxidation der zugegebenen Komponenten CO und Propen findet oberhalb 400°C statt; dort kommt die SCR-Reaktion zum Erliegen.

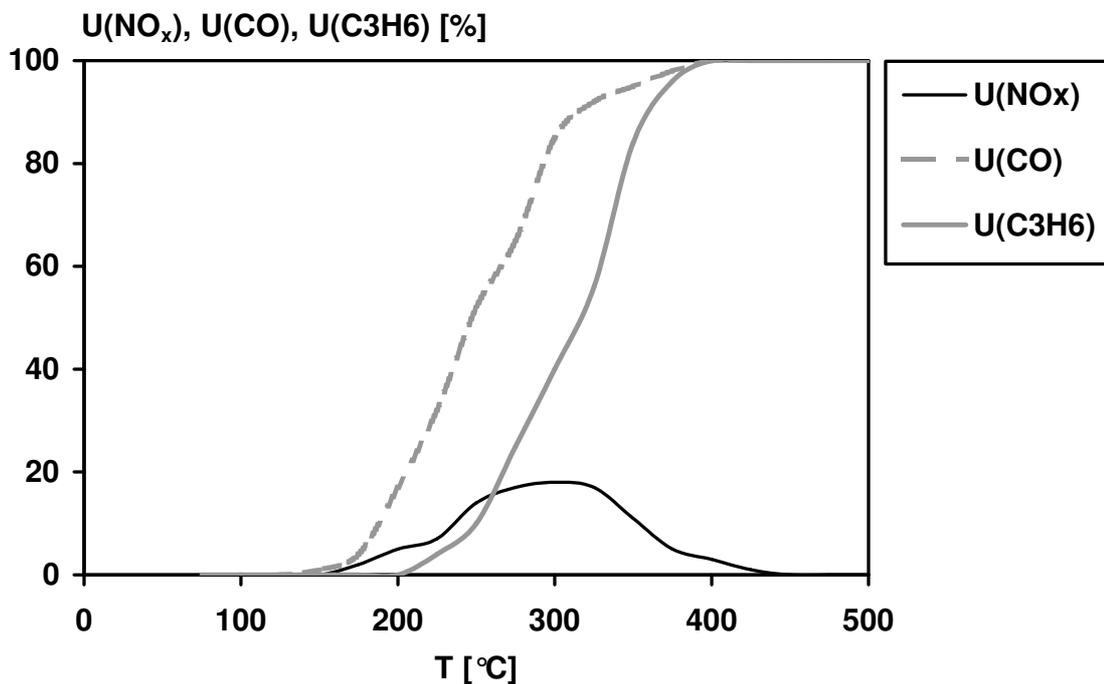


Abb. 6-26: NO_x -, CO- und C_3H_6 -Umsatz bei der H_2 -SCR-Reaktion am beschichteten Wabenkörper in realitätsnahe Dieselabgas ($V_{\text{Kat}} = 7,9\text{ cm}^3$, $c(\text{NO}) = 500\text{ ppm}$, $c(\text{H}_2) = 0,5\text{ Vol.-%}$, $c(\text{O}_2) = 6\text{ Vol.-%}$, $c(\text{CO}_2) = 10\text{ Vol.-%}$, $c(\text{H}_2\text{O}) = 10\text{ Vol.-%}$, $c(\text{CO}) = 500\text{ ppm}$, $c(\text{C}_3\text{H}_6) = 500\text{ ppm}$, N_2 Balance, S.V. = 70.000 h^{-1}).

6.5 Mechanistische Untersuchungen zur H₂-SCR-Reaktion

6.5.1 Untersuchungen mittels Temperaturprogrammierter NO_x-Desorption

Mit Hilfe der NO_x-TPD-Experimente soll ermittelt werden, inwieweit am WO₃/ZrO₂-Träger NO_x mit H₂ an der Platinkomponente umgesetzt wird. Bei der Durchführung dieser Untersuchungen wird jeweils eine Masse von 1,5 g des 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysators eingesetzt, das unmittelbar vor dem Experiment unter Ar-Fluss bei 500 °C ausgeheizt wird, um eventuell sorbierte NO_x-Spezies zu entfernen. Der Volumenstrom beläuft sich dabei auf 500 cm³/min, und als Balance dient Ar. Daraufhin wird das Katalysatormaterial in Ar abgekühlt und bei 80 bzw. 125 °C mit NO_x (2800 ppm NO_x, 2500 ppm NO und 300 ppm NO₂) gesättigt. Anschließend wird das TPD-Experiment in Ar gestartet bzw. zunächst eine Behandlung mit H₂ bzw. einer H₂/O₂-Gasmischung durchgeführt, indem mit einer Temperaturrampe von 20 K/min auf 500 °C aufgeheizt wird. Hierdurch kann die auf dem Träger verbliebene NO_x-Menge quantifiziert werden. Im Vergleich zur Messung ohne Wasserstoffbehandlung kann der Anteil an NO_x berechnet werden, der auf dem Träger reagiert hat. Die Versuche werden bei 80 bzw. 125 °C durchgeführt, da bei diesen Temperaturen bei der H₂-SCR-Reaktion jeweils ein hoher NO_x-Umsatz erzielt wird, die N₂-Selektivität sich aber mit etwa 20 bzw. 80% deutlich unterscheidet.

6.5.1.1 Experimente nach NO_x-Exposition bei 80 °C

Die Sättigung des Katalysators mit NO_x wird analog der H₂-SCR-Reaktion in Anwesenheit von 6 Vol.-% O₂ durchgeführt. Dadurch wird die konkurrierende Adsorption von NO_x und O₂ an der Katalysatoroberfläche berücksichtigt. Bei einer Temperatur von 80 °C wird das 0,3Pt/11W/ZrO₂-Material mit einer Gasmischung, die 2800 ppm NO_x und 6 Vol.-% O₂ beinhaltet, bis zur Sättigung behandelt. In Abbildung 6-27 ist das erhaltene NO_x-Desorptionsspektrum des anschließend durchgeführten TPD-Schritts dargestellt; durch Integration wird die insgesamt freigesetzte Stoffmenge an NO_x zu 40,0 μmol berechnet. Der Verlauf der NO_x-Konzentration weist mit 400 ppm bei 180 °C ein Maximum auf, wobei bei 300 °C eine Schulter zu erkennen ist. Oberhalb 350 °C ist keine Freisetzung von NO_x mehr zu beobachten.

In einem weiteren Experiment wird nun überprüft, inwieweit die in der Sättigungsphase adsorbierten NO_x-Spezies bei der Behandlung unter oxidierenden Bedingungen durch H₂ reduziert werden können. Dazu wird direkt nach der Sättigung

des Katalysators mit NO_x bei 80°C und erfolgter Spülung durch Ar eine Gasmischung aufgegeben, die aus 1500 ppm H_2 und 6 Vol.-% O_2 besteht. Die Dauer der Dosierung wird zu 15 min gewählt, damit eine ausreichend große Stoffmenge an H_2 (10-fache stöchiometrische Menge bezüglich der Reduktion von NO mittels H_2 zu N_2) für die Reaktion zur Verfügung steht. Die Temperatur wird dabei konstant auf 80°C gehalten. Wie aus der Abbildung 6-28 hervorgeht, setzt bei der 15-minütigen Aufgabe der H_2/O_2 -Mischung eine Desorption von NO_x ein. Die Temperatur am Ende der Katalysatorschüttung bleibt dabei konstant bei 80°C . Die hierbei freigesetzte Stoffmenge an NO_x beläuft sich auf $30,0 \mu\text{mol}$. Im Verlauf der anschließenden TPD-Schritt desorbieren weitere $9,7 \mu\text{mol NO}_x$, wobei das Konzentrationsmaximum mit 100 ppm bei 310°C zu beobachten ist. Die Summe der insgesamt freigesetzten Stoffmenge an NO_x beträgt $39,7 \mu\text{mol}$, was $0,3 \mu\text{mol}$ weniger ist, als die mittels TPD bestimmte, aufgenommene Menge (siehe Abb. 6-27). Diese Differenz liegt allerdings innerhalb der Fehlergrenze weshalb angenommen wird, dass keine Reaktion stattfindet.

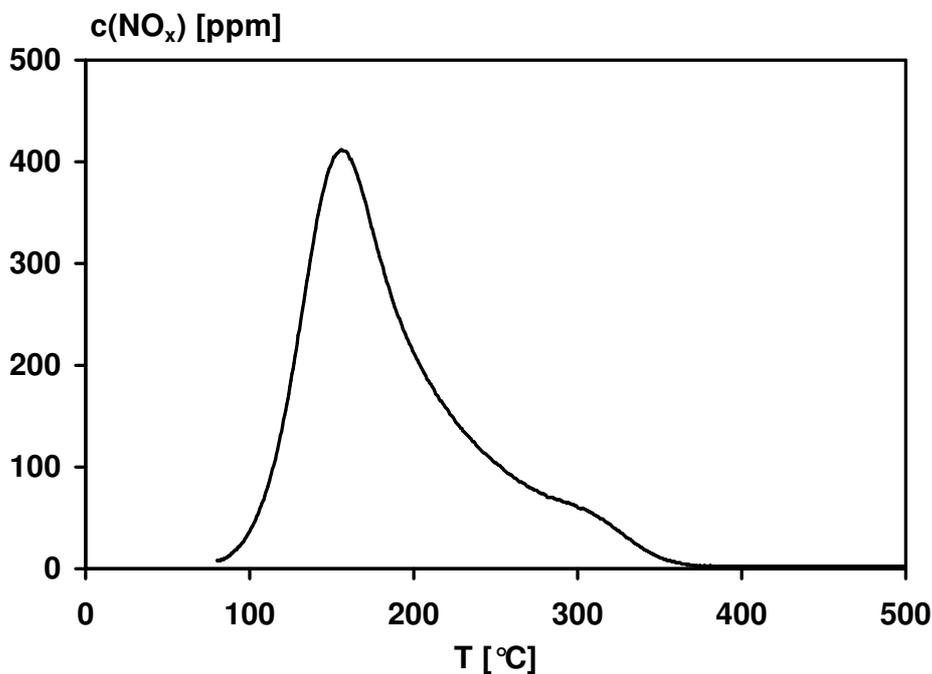


Abb. 6-27: NO_x -TPD-Spektrum des $0,3\text{Pt}/11\text{W}/\text{ZrO}_2$ -Katalysators nach Sättigung mit NO_x bei 80°C (Sättigungsbed.: $c(\text{NO}) = 2800 \text{ ppm}$, $c(\text{O}_2) = 6 \text{ Vol.-%}$, Ar Balance, $\text{S.V.} = 22.000 \text{ h}^{-1}$).

Wird bei der Dosierung von H_2 kein O_2 zugegeben, sind 3 Desorptionssignale zu beobachten, wie aus Abbildung 6-29 ersichtlich ist. Die 15-minütige Behandlung mit einer Gasmischung von 1500 ppm H_2 in Ar führt zunächst, wie bei dem Experiment mit Sauerstoff, zur Desorption von NO_x . Die freigesetzte NO_x -Stoffmenge beträgt dabei $2,6 \mu\text{mol}$ und ist damit deutlich geringer als im Fall der sauerstoffhaltigen Behandlung. Bei der anschließenden TPD sind bei 200 und 280°C zwei Konzentrationsmaxima zu erkennen. Auch hier ist oberhalb von 350°C keine weitere Desorption von NO_x zu beobachten. Die Integration der beiden Signale ergibt NO_x -Stoffmengen von $2,8$ bzw. $3,5 \mu\text{mol}$, welche sich mit dem ersten Wert zu $8,9 \mu\text{mol}$ summieren. Daraus errechnet sich zur der bei der Sättigung adsorbierten NO_x -Menge, eine Differenz von ca. $31 \mu\text{mol}$. Des Weiteren ist auch bei einer länger andauernden Behandlung mit 1500 ppm Wasserstoff von 30 min kein weiterer Umsatz an NO_x zu beobachten, weshalb auf eine Darstellung der Ergebnisse verzichtet wird.

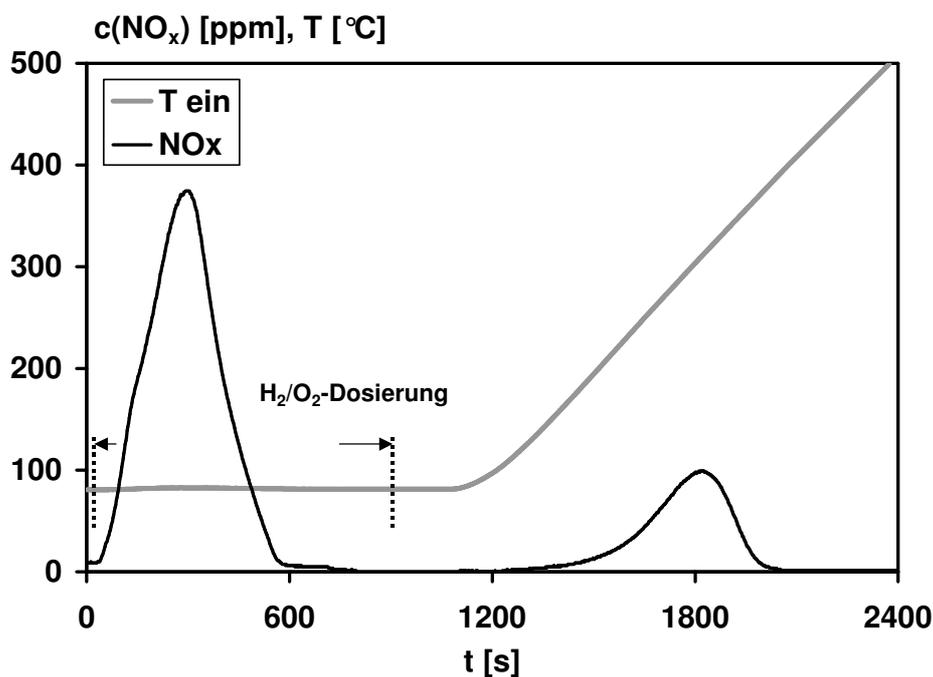


Abb. 6-28: NO_x -TPD-Spektrum des $0,3Pt/11W/ZrO_2$ -Katalysators nach Sättigung mit NO_x bei 80°C und anschließender H_2/O_2 -Behandlung ($c(O_2) = 6 \text{ Vol.-%}$, $c(H_2) = 1500 \text{ ppm}$, Ar Balance, S.V. = 22.000 h^{-1}).

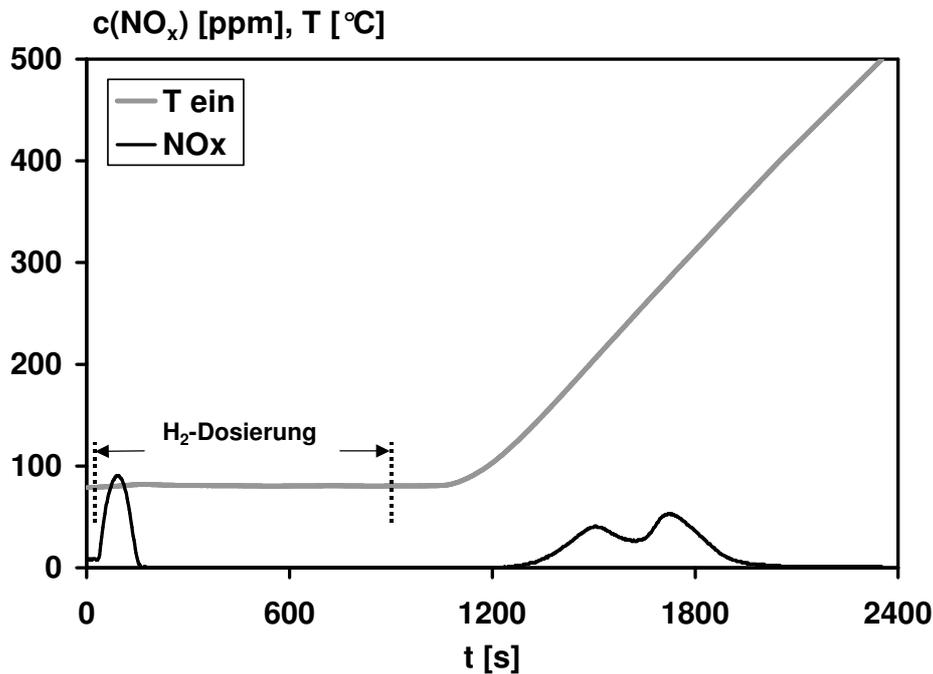


Abb. 6-29: NO_x -TPD-Spektrum des $0,3\text{Pt}/11\text{W}/\text{ZrO}_2$ -Katalysators nach Sättigung mit NO_x bei 80°C und anschließender H_2 -Behandlung ($c(\text{O}_2) = 6 \text{ Vol.-%}$, $c(\text{H}_2) = 1500 \text{ ppm}$, Ar Balance, S.V. = 22.000 h^{-1}).

6.5.1.2 Experimente nach NO_x -Exposition bei 125°C

Bei der TPD-Untersuchung des bei 125°C gesättigten Materials (Abb. 6-30) desorbieren $18,8 \mu\text{mol NO}_x$. Das NO_x -TPD-Spektrum zeigt im Vergleich zum Experiment bei 80°C ein von 180°C zu 205°C verschobenes Maximum mit 200 ppm und ebenfalls bei 300°C eine Schulter. Wird der Katalysator nach einer bei 125°C erfolgten Sättigung mit NO_x 15 min mit einer Gasmischung mit 1500 ppm H_2 und 6 Vol.-% O_2 behandelt, setzt bereits bei der Dosierung die Desorption von NO_x ein (Abb. 6-31). Die freigesetzte Stoffmenge an NO_x beträgt $13,4 \mu\text{mol}$. Während des darauffolgenden TPD-Experiments werden zusätzlich $5,0 \mu\text{mol NO}_x$ desorbiert. Die maximale NO_x -Konzentration weist 50 ppm bei 270°C auf. Insgesamt werden somit $18,4 \mu\text{mol NO}_x$ freigesetzt, was innerhalb der Fehlertoleranz, der bei der Sättigung aufgenommenen Menge entspricht (vgl. Abb. 6-30).

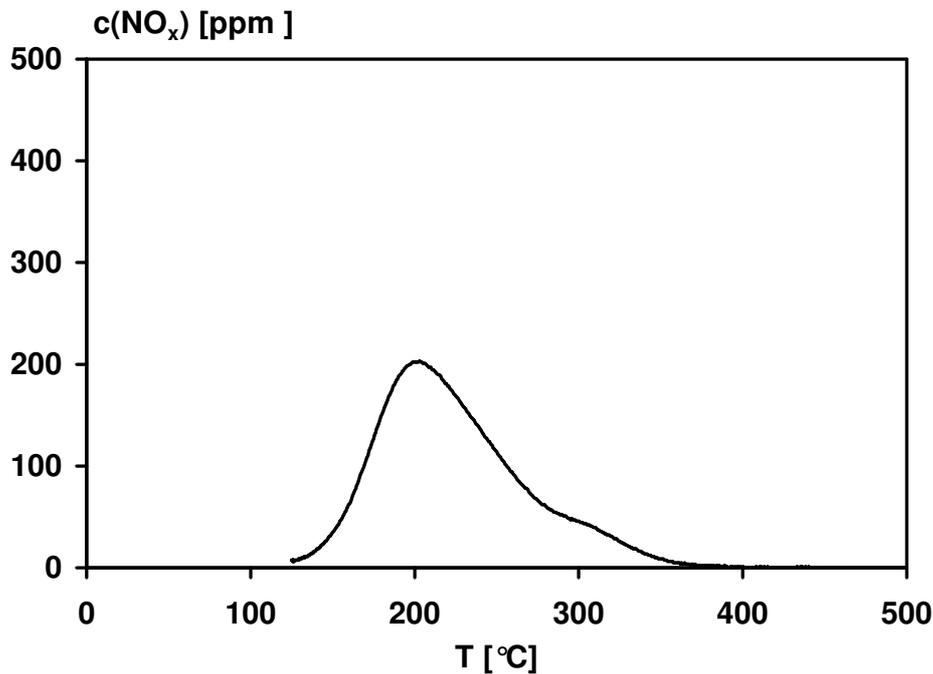


Abb. 6-30: NO_x-TPD-Spektrum des 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysators nach Sättigung mit NO_x bei 125 °C (Sättigungsbed.: c(NO) = 2800 ppm, c(O₂) = 6 Vol.-%, Ar Balance, S.V. = 22.000 h⁻¹).

Bei der Behandlung des mit NO_x gesättigten 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysators durch eine H₂/Ar-Mischung, also ohne O₂, erfolgt währenddessen keine Desorption von NO_x. Abbildung 6-32 zeigt, dass im darauffolgenden TPD-Schritt eine maximale NO_x-Konzentration von 50 ppm bei 290 °C zu beobachten ist. Die Integration dieses Signals ergibt eine Stoffmenge an NO_x von 1,7 μmol. Damit kann die Differenz zur beaufschlagten NO_x-Menge zu 17,1 μmol errechnet werden. Bei diesem Experiment kann ebenfalls auch durch eine längere Behandlung mit Wasserstoff von 30 min kein weiterer Umsatz an NO_x erzielt werden.

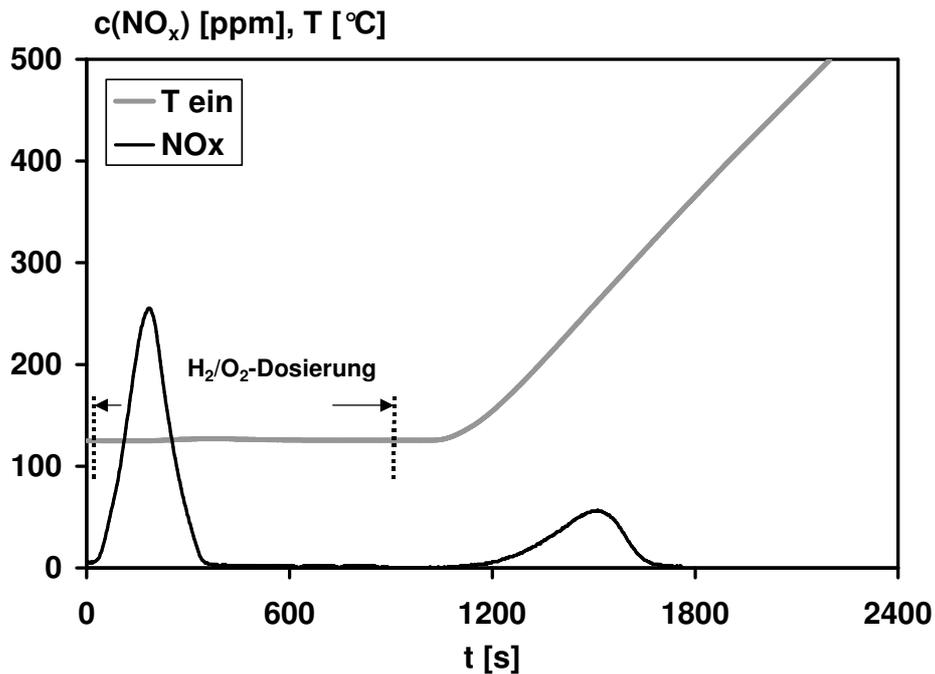


Abb. 6-31: NO_x-TPD-Spektrum des 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysators nach Sättigung mit NO_x bei 125°C und anschließender H₂/O₂-Behandlung ($c(\text{O}_2) = 6 \text{ Vol.-%}$, $c(\text{H}_2) = 1500 \text{ ppm}$, Ar Balance, S.V. = 22.000 h⁻¹).

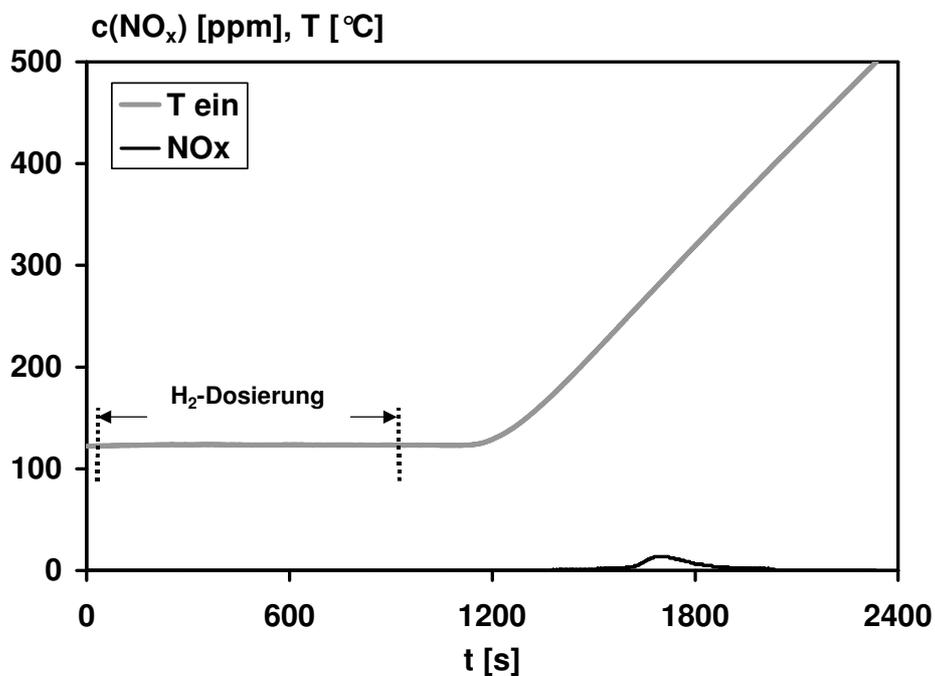


Abb. 6-32: NO_x-TPD-Spektrum des 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysators nach Sättigung mit NO_x bei 125°C und anschließender H₂-Behandlung ($c(\text{O}_2) = 6 \text{ Vol.-%}$, $c(\text{H}_2) = 1500 \text{ ppm}$, Ar Balance, S.V. = 22.000 h⁻¹).

6.5.2 Untersuchungen mittels DRIFT-Spektroskopie

Mit Hilfe der Drift-Spektroskopie (siehe Kapitel 4.7) werden im Folgenden IR-aktive Molekülschwingungen von Oberflächengruppen ausgewählter H₂-SCR-Katalysatoren untersucht. So kann sowohl eine Aussage über die Art der jeweiligen Oberflächenspezies als auch deren Bindungsstärken getroffen werden.

In Voruntersuchungen hat sich gezeigt, dass die drei Katalysatorsysteme Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂ und Pt/11W/ZrO₂ mit einem Platingehalt von 0,3 bzw. 0,5 Ma.-% eine unzureichende Intensität der Banden der NO-Spezies auf dem Platin aufweisen, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten. Daher werden für die DRIFTS-Experimente Proben mit einem Massenanteil von 2,0 % Platin verwendet. Auf Grund des höheren Platinanteils wird zwar das Reflexionsvermögen der Probe gemindert, aber es wird ebenfalls die Anzahl der zu beobachtenden Spezies erhöht, was zu einer signifikant verbesserten Differenzierung des Spektrums führt. Diese Vorgehensweise ist gerechtfertigt, da die zwei Katalysatorsysteme mit je 0,3 bzw. 2,0 Ma.-% Pt in Bezug auf die N₂-Selektivität bei der H₂-SCR-Reaktion relativ zueinander vergleichbar sind ^[82]. Beim Pt/Al₂O₃-System dagegen, liefert bereits ein Platingehalt von 0,5 Ma.-% Signale mit ausreichender Intensität. Darüber hinaus werden jeweils 100 Scans zu einem Spektrum akkumuliert, um das Signal/Rausch-Verhältnis zu verbessern; die Zeitauflösung beträgt dabei ca. 1 min. Der Versuchsaufbau hierzu ist in Kapitel 5 erläutert.

6.5.2.1 CO als Sondenmolekül

Zur Untersuchung der Aktivierung des Platins durch das Substrat bzw. der Wirkungsweise des Promotors eignet sich die Verwendung von CO als Sondenmolekül, da die (C-O)-Bindung IR-aktiv ist und im IR-Spektrum differenzierte Signale liefert. Die bei der Adsorption sich ausbildende (Pt-C)-Bindung schwächt die (C-O)-Bindung. Die Abnahme der Bindungsstärke ist abhängig vom elektronischen Einfluss des jeweiligen Platinatoms. Ist nun die Wirkungsweise des Promotors elektronischer Art, ist dies durch eine Änderung der Frequenz der (C-O)-Streckschwingung im Vergleich zum Katalysatorsystem ohne Promotor ersichtlich.

In diesem Experiment werden die jeweiligen Materialien nach entsprechender Konditionierung (250 °C, 6% O₂, 2000 ppm H₂, Balance Ar) im Argonstrom abgekühlt und bei 30 °C 5 min lang mit CO (500 ppm in N₂) beaufschlagt. Danach wird die

Probe zur Entfernung der physisorbierten Spezies mit reinem Argon gespült. Aus Abbildung 6-33 ist ersichtlich, dass im Fall der promotorhaltigen Substanz die (C-O)-Steckschwingung bei 2094 cm^{-1} liegt und damit im Vergleich zum wolframfreien Material bei 2067 cm^{-1} um nahezu 30 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben ist. Beim $0,5\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -System wird die Absorption der (C-O)-Steckschwingung bei 2065 cm^{-1} gefunden, darüber hinaus sind zwei weitere Signale bei 2085 und 2104 cm^{-1} zu beobachten ^[80,83]. Da die $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren bei einem Platingehalt von 0,5 bzw. 2,0 Ma.-% eine geringe Platindispersion aufweisen (vgl. Kapitel 6.2.3) und somit die Platinpartikel vergleichsweise groß sind ist dadurch kaum eine Verschiebung der Frequenz der C-O-Bindung zu erwarten.

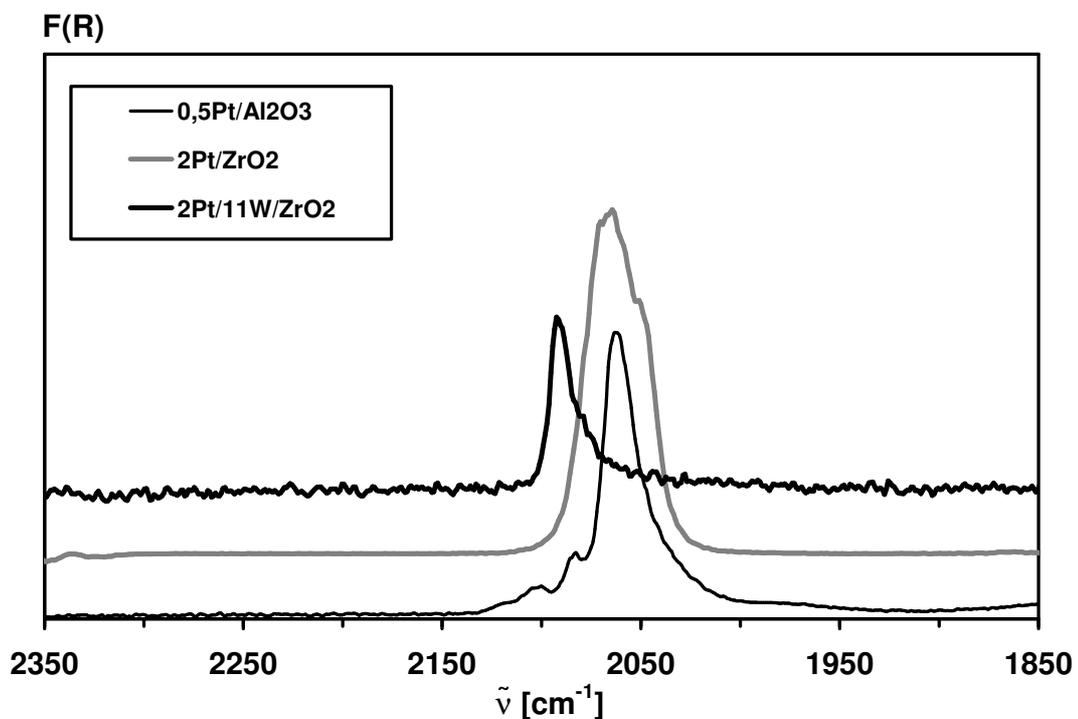


Abb. 6-33: DRIFT-Spektrum der Katalysatormaterialien $0,5\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{Pt}/\text{ZrO}_2$ und $2\text{Pt}/11\text{W}/\text{ZrO}_2$ nach 5-minütiger Behandlung mit 500 ppm CO in Ar bei 25 °C .

6.5.2.2 Sequentielle Dosierung der Reaktivgase

Hinweise auf den Mechanismus der H₂-SCR-Reaktion werden durch transiente DRIFTS-Untersuchungen erhalten. Durch sukzessive Behandlung des mit NO_x vorbehandelten 2Pt/ZrO₂- und 2Pt/11W/ZrO₂-Katalysators mit Wasserstoff wird die Entwicklung der jeweiligen NO_x-Spezies an der Katalysatoroberfläche beobachtet. Somit lässt sich erkennen, welche Spezies mit Wasserstoff reagieren. Damit vergleichbare Ausgangsbedingungen erreicht werden, werden die Proben vor jedem Experiment konditioniert. Die Materialien werden dazu unter Fluss (6 Vol.-% O₂ in Ar, 500 cm³/min) 30 min bei 500 °C ausgeheizt und anschließend auf die entsprechende Temperatur von 80 bzw. 125 °C abgekühlt. Die zwei zur Durchführung der Experimente benötigten Gasmischungen werden in separaten Gassträngen dosiert und bestehen aus 1000 ppm NO_x und 6 Vol.-% Sauerstoff bzw. 40 ppm H₂ und 6 Vol.-% Sauerstoff; Argon dient jeweils als Balance. Dabei wird durch die Verwendung einer bereits auf 2000 ppm H₂ vorverdünnten Gasmischung die Dosierung der Wasserstoffkonzentration von 40 ppm ermöglicht. Die Zugabe von Sauerstoff begründet sich in der Zusammensetzung des Modellgases (siehe Kapitel 6.3). In Voruntersuchungen hat sich gezeigt, dass bei diesen Experimenten die Dosierung von 1000 ppm NO_x vorteilhaft ist gegenüber der NO_x-Konzentration von 500 ppm. Der Wasserstoffanteil der zweiten Gasmischung ist auf Grund der stark exothermen H₂/O₂-Reaktion auf 40 ppm reduziert, um eine lokale Erwärmung des Katalysators möglichst zu verhindern. Darüber hinaus wird beim Einsatz eines geringeren Wasserstoffflusses die Zeitauflösung zur Beobachtung der Reduktionsreaktionen auf dem Katalysator verbessert, so erstreckt sich Zeitspanne der Reaktion auf über 10 min und lässt somit die Aufnahme einer Serie von Spektren zu. Bei der Versuchsdurchführung wird zunächst 10 min die NO_x-haltige Gasmischung dosiert. Aus Voruntersuchungen hat sich ergeben, dass eine länger andauernde NO_x-Behandlung bzw. die Sättigung mit NO_x zu wenig differenzierten IR-Signalen führt. Anschließend wird physisorbiertes NO_x durch Spülen entfernt und ein Spektrum aufgenommen. Daraufhin wird auf die wasserstoffhaltige Gaszusammensetzung umgeschaltet und es werden in regelmäßigen Intervallen von einer Minute Spektren aufgezeichnet, um den Reaktionsverlauf zeitlich verfolgen zu können. Die Behandlung des 2Pt/ZrO₂-Systems mit der NO_x-haltigen Gasmischung ergibt bei 80 °C und bei 125 °C qualitativ das gleiche Ergebnis, wie in Abbildung 6-34 und 6-35 dargestellt ist. Die breite Bande bei ca. 3500 cm⁻¹ rührt von der OH-Streck-

schwingung des bei der Reaktion entstandenen Wassers her, welches mit dem Substrat OH-Oberflächengruppen bildet. Die Banden bei 1730, 1785, 1807 und 1877 cm^{-1} werden als NO-Streckschwingung der linear koordinierten NO-Spezies auf Platin identifiziert werden ^[49,84]. Die Vielzahl der Banden ist auf die Adsorption von NO an Platinpartikel unterschiedlicher Größe und verschiedener Platinzentren, wie z.B. an Kanten, Ecken oder auf Flächen, zurückzuführen ^[85]. Im Bereich von 1450 bis 1650 cm^{-1} sind die Signale der verschiedenen Nitrato-Spezies zu beobachten ^[49,83,84]. Die Banden die bei Wellenzahlen von 1580 und 1615 cm^{-1} beobachtet werden, sind den an die Zr^{4+} Lewis-Säurezentren koordinierten Nitrato-Spezies zuzuordnen ^[86]. Der Schulter bei 1560 cm^{-1} sind die Signale der einzählig, zweizählig und verbrückenden Nitrato-Spezies zuzuordnen (C_{2v}). Bei einer Wellenzahl von 1245 cm^{-1} ist ein Signal mit vergleichsweise geringer Intensität zu beobachten, das von der asymmetrischen Streckschwingung von ionischem Nitrit ($\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$) herrühren könnte ^[84].

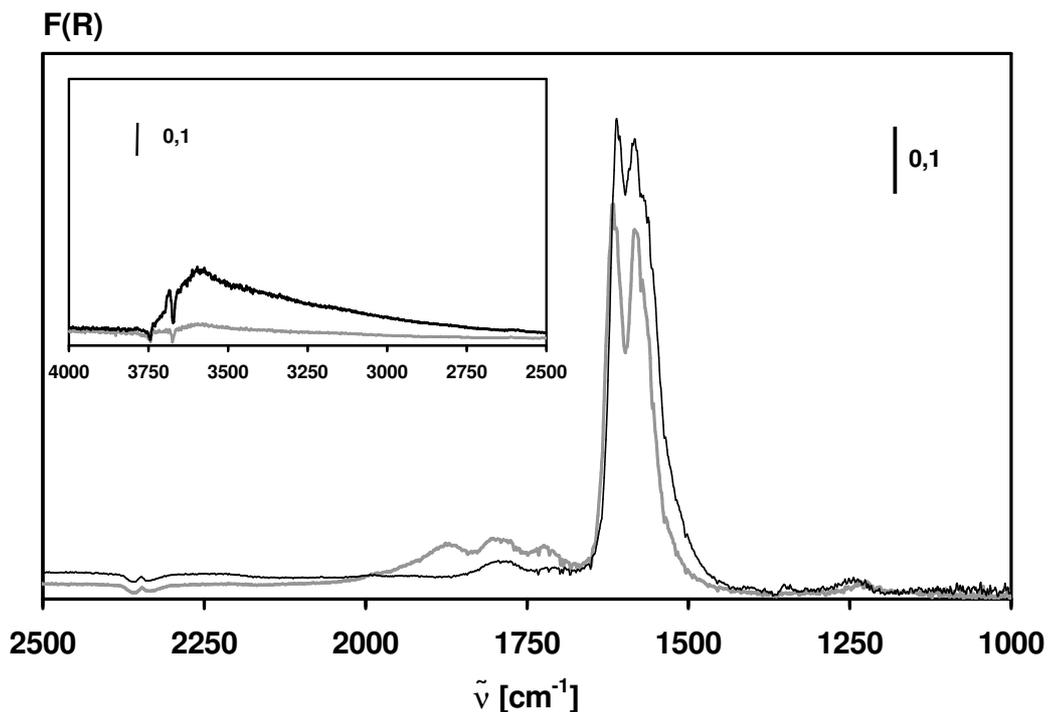


Abb. 6-34: DRIFT-Spektrum des mit NO_x beaufschlagten von $2\text{Pt}/\text{ZrO}_2$ -Katalysators nach der Wasserstoffbehandlung bei 80°C ($- 0 \text{ min}$, $- 15 \text{ min}$).

Bei der H_2/O_2 -Behandlung des Materials bei 80°C ist nach 15 min die Intensität der Signale des an Platin koordinierten NO deutlich verringert, während im Bereich von 1450 bis 1650 cm^{-1} die Intensität der Banden zunimmt (Abb. 6-34). Dies ist auf die Bildung von Wasser zurückzuführen, das bei der Behandlung des Katalysators mit der H_2/O_2 -Mischung entsteht. Da die Deformationsschwingung des molekularen Wassers bei 1610 cm^{-1} zu beobachten ist, kommt es zu einer Überlagerung der Signale und eine differenzierte Zuordnung der Banden ist in diesem Bereich nur schwer möglich. In Einklang dazu ist bei dem Experiment bei 125°C (Abb. 6-35) kaum eine Zunahme der Signalintensität zwischen 1450 und 1650 cm^{-1} zu erkennen, da bei dieser Temperatur die adsorbierte Menge an Wasser auf Grund der thermischen Desorption erheblich geringer ist als bei 80°C (Abb. 6-34). Die Banden der OH-Gruppen auf dem Trägermaterial im Bereich zwischen 3000 und 3750 cm^{-1} zeigen ebenfalls diesen Effekt, da sich die OH-Gruppen mit steigender Temperatur unter Abspaltung von Wasser zersetzen. Die Signale der an Platin koordinierten NO-Spezies nimmt dagegen wie bei der Untersuchung bei 80°C deutlich ab. In Bezug auf

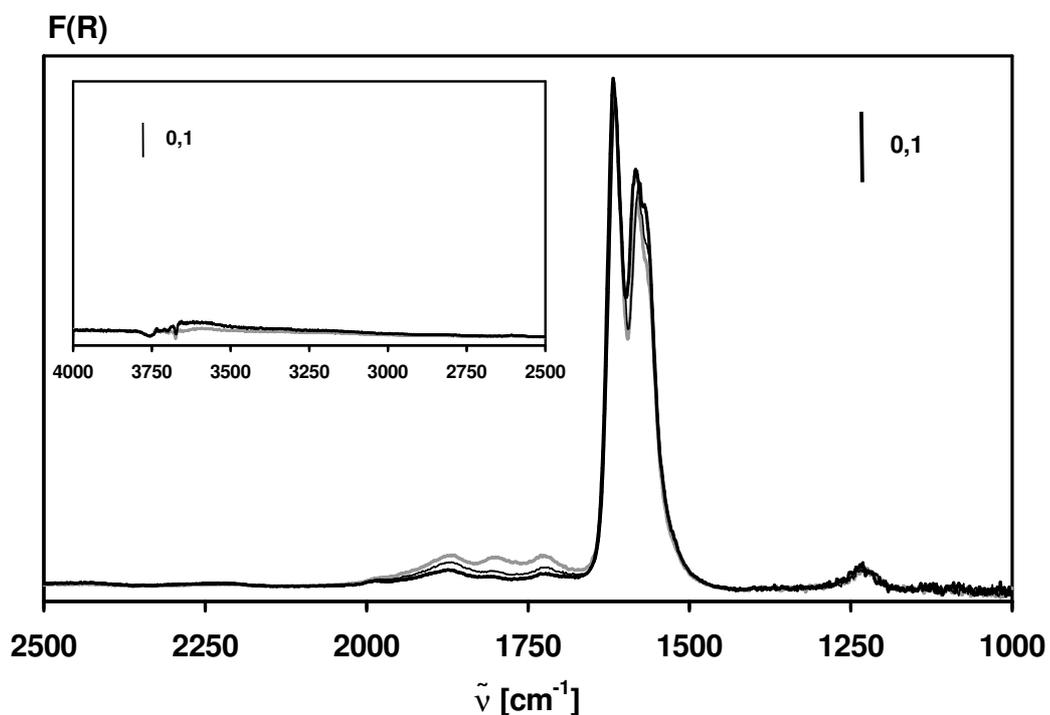


Abb. 6-35: DRIFT-Spektrum des mit NO_x beaufschlagten von $2\text{Pt}/\text{ZrO}_2$ -Katalysators nach der Wasserstoffbehandlung bei 125°C (— 0 min, — 3 min, — 10 min).

die Entwicklung der DRIFTS-Banden ergibt sich auch bei einer länger als 15 min andauernden H_2/O_2 -Behandlung keine wesentliche Änderung im Vergleich zur 15 bzw. 10-minütigen H_2 -Exposition. Bei $80^\circ C$ wie auch bei $125^\circ C$ bleibt die Nitrit-Spezies durch die Wasserstoffdosierung nahezu unbeeinflusst.

In Abbildung 6-36 und 6-37 sind die entsprechenden Ergebnisse am $2Pt/11W/ZrO_2$ -System wiedergegeben. Auf Grund der starken IR-Absorption der WO_3 -Komponente weisen die Spektren dieses Materials deutlich geringere Bandenintensitäten auf im Vergleich zum $2Pt/ZrO_2$ -Katalysator ^[86]. Darüber hinaus ist das Signal/Rausch-Verhältnis bei der Untersuchung bei $125^\circ C$ auf Grund der höheren Temperatur zusätzlich verringert. Dadurch treten Unregelmäßigkeiten der Basislinie stärker hervor, und die Signale der Spektren sind weniger differenziert. Bei dem ungewöhnlichen Verlauf des Signals bei 2020 cm^{-1} handelt es sich um ein Artefakt. In Anwesenheit von WO_3 sind im Vergleich zum promotorfreien System sowohl bei $80^\circ C$ als auch bei $125^\circ C$ zusätzliche Signale im Bereich von 2000 bis 2250 cm^{-1} zu beobachten. Diese sind NO^+ , NO_2^+ und $NO^{\delta+}$ bzw. $NO_2^{\delta+}$ zuzuordnen ^[49,84,86], die an das oxidische Trägermaterial, insbesondere WO_3 , koordiniert sind. Nach der Behandlung mit der wasserstoffhaltigen Mischung nehmen die Signale bei beiden

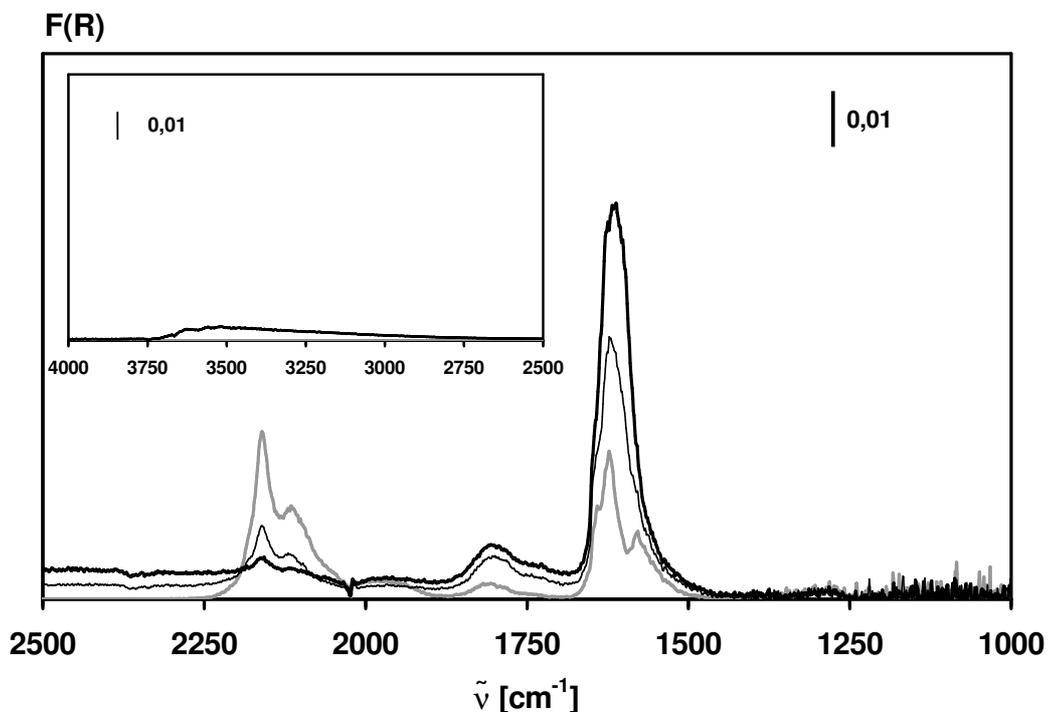


Abb. 6-36: DRIFT-Spektrum des mit NO_x beaufschlagten $2Pt/11W/ZrO_2$ -Katalysators nach der Wasserstoffbehandlung bei $80^\circ C$ (— 0 min, — 5 min, — 10 min).

Temperaturen von 80 bzw. 125 °C im Bereich von 2000 bis 2250 cm^{-1} rasch an Intensität ab und sind nach 10 bzw. 12-minütiger Exposition nahezu nicht mehr zu beobachten (Abb. 6-36 und 6-37). Allerdings ist durch ausreichend langes Spülen mit Argon (20 min) ebenfalls ein Rückgang der Intensität dieser Spezies zu erreichen (nicht abgebildet). Dagegen wird die Abnahme der DRIFTS-Banden des an Platin koordinierten NO (1740-1850 cm^{-1}) nur bei der Dosierung von Wasserstoff erreicht. Auf Grund eines Blank-Experiments wird die bei ca. 1650 cm^{-1} erkennbare Schulter auf Nitrato-Spezies, die an WO_3 koordiniert sind, zurückgeführt (vgl. Anhang J)). Bei der Untersuchung am wolframhaltigen Katalysator ist im Verlauf der Dosierung der H_2/O_2 -Mischung im Wellenzahlenbereich zwischen 1605 und 1630 cm^{-1} , in Relation zu dem zwischen 1450 und 1600 cm^{-1} , auf Grund der Wasserbildung eine wesentlich deutlichere Zunahme der Intensität zu erkennen. Das Experiment bei 125 °C zeigt wegen der thermischen Desorption, wie auch beim promotorfreien Katalysator einen geringeren Anstieg des Wassersignals. Allerdings ist sowohl bei 80 °C wie auch bei 125 °C mit zunehmenden Wassergehalt, eine Verschiebung der Bande zu kleineren Wellenzahlen ersichtlich. Daher ist anzunehmen, dass das Signal bei 1605 cm^{-1} dem molekularen Wasser zugehörig ist.

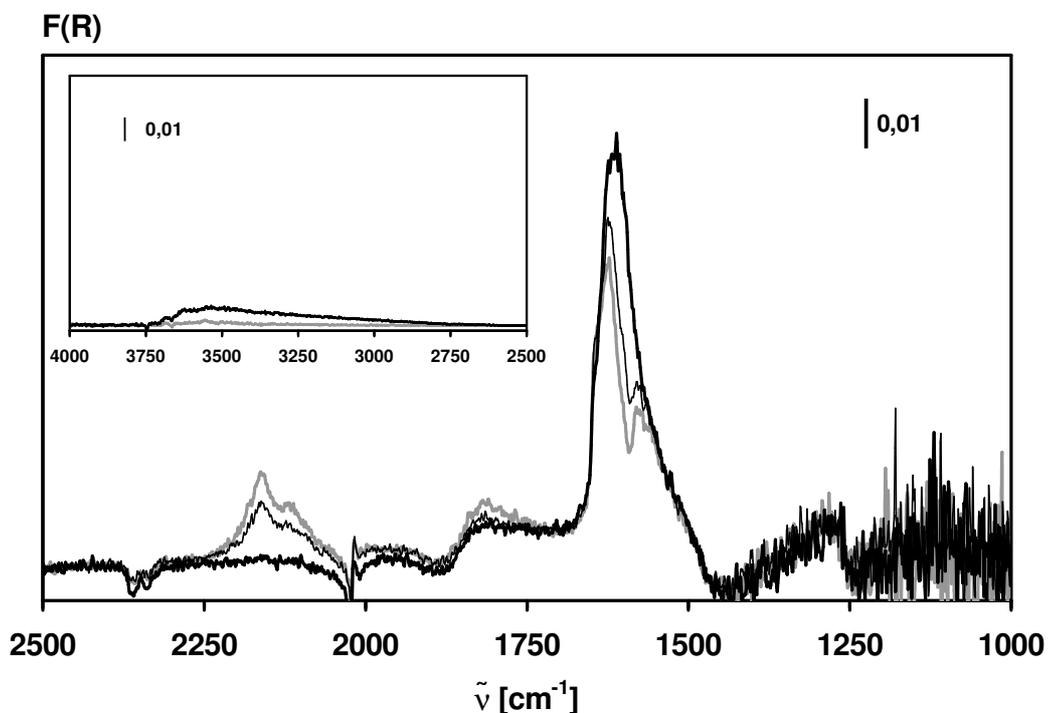


Abb. 6-37: DRIFT-Spektrum des mit NO_x beaufschlagten von $2\text{Pt}/11\text{W}/\text{ZrO}_2$ -Katalysators nach der Wasserstoffbehandlung bei 125 °C (— 0 min, — 1 min, — 12 min).

Im Vergleich zu der Untersuchung des 2Pt/ZrO₂-Materials bei 80 bzw. 125 °C ist bei 1250 cm⁻¹ keine Bande zu beobachten (Abb. 6-35 und 6-37). Auf Grund des Signal/Rausch-Verhältnisses ist eine Auswertung des Spektrums zwischen 1000 und 1450 cm⁻¹ nicht möglich. Die Banden der NO-Spezies an Platin zeigen bei 80 °C im Verlauf der Wasserstoffdosierung eine Abnahme der Intensität. Im Fall der Untersuchung bei 125 °C ist die Entwicklung dieser Signale nicht eindeutig, da sich die Basislinie mit dem Fortschreiten der Reaktion ändert.

6.5.2.3 Untersuchungen der H₂-SCR-Reaktion unter operando-Bedingungen

Zusätzlich zu den transienten DRIFT-Experimenten werden die Oberflächenspezies auch in situ bei simultaner Dosierung der Reaktivgase NO_x, H₂ und O₂, also bei Zugabe der vollständigen Modellgasmischung untersucht. Dabei kommen die Modellkatalysatoren 0,5Pt/Al₂O₃, 2Pt/ZrO₂ und 2Pt/11W/ZrO₂ zum Einsatz. Die Gasmatrix setzt sich hierbei analog den TPR-Experimenten aus mit 6 Vol.-% O₂, 500 ppm NO_x und 2000 ppm H₂ mit Argon als Balance zusammen; der Volumenstrom beträgt ebenfalls 500 cm³/min. Die Katalysatoren, vor allem Pt/ZrO₂ und Pt/W/ZrO₂, weisen wie bereits oben erwähnt in den TPR-Untersuchungen bei 125 °C eine hohe N₂-Selektivität von ca. 80%, bei 80 °C aber lediglich ca. 20% auf (vgl. Abb. 6-8 und 6-10). Daher werden die Experimente bei beiden Temperaturen durchgeführt, um potentielle Differenzen des Reaktionsverhalten auf Grund dieser unterschiedlichen N₂-Selektivitäten zu erkennen. Damit bei den in-situ-Untersuchungen die Oberflächenspezies an den drei Katalysatoren bei der H₂-SCR-Reaktion im Gleichgewicht stehen muss Stationarität gewährleistet werden. Dazu werden in Abständen von ca. 3 min unter kontinuierlicher Gasdosierung ständig DRIFT-Spektren aufgenommen, bis keine zeitliche Veränderung mehr zu beobachten ist. Anschließend wird das relevante Spektrum aufgezeichnet. Des Weiteren können so mögliche Unterschiede zu den Experimenten mit sequenzieller Dosierung überprüft werden. Die Spektren, die bei 80 und 125 °C am 0,5Pt/Al₂O₃-Material aufgenommen werden zeigen weitgehend keine qualitativen Unterschiede (Abb. 6-38). Die breite Bande der OH-Streckschwingung im Bereich von ca. 3000-3600 cm⁻¹ weist im Fall der Messung bei 125 °C eine geringere Intensität auf. Die Streckschwingung des linear an Platin gebundenen NO ist bei 1760 und 1776 cm⁻¹ mit geringer Intensität zu beobachten. Der Bereich von 1580 bis 1620 cm⁻¹ bzw. 1250 bis 1320 cm⁻¹ ist als einzählig, zweizählig und verbrückendes Nitrat zu

identifizieren. Darüber hinaus kann der Wellenzahl von 1616 cm^{-1} die Deformationsschwingung des molekularen Wassers zugeordnet werden. Bei 1543 cm^{-1} ist das Signal des über N gebundenen Nitrits zu beobachten ^[87]. Im Gegensatz zu der Untersuchung bei 80°C ist diese Bande bei 125°C deutlich intensiver. Dagegen verhält sich die Intensität des Signals bei der Wellenzahl von 1415 cm^{-1} umgekehrt. Nach Fridell et al. ^[88] ist dies in Anwesenheit von H_2 auf Bulk-Nitrat zurückzuführen.

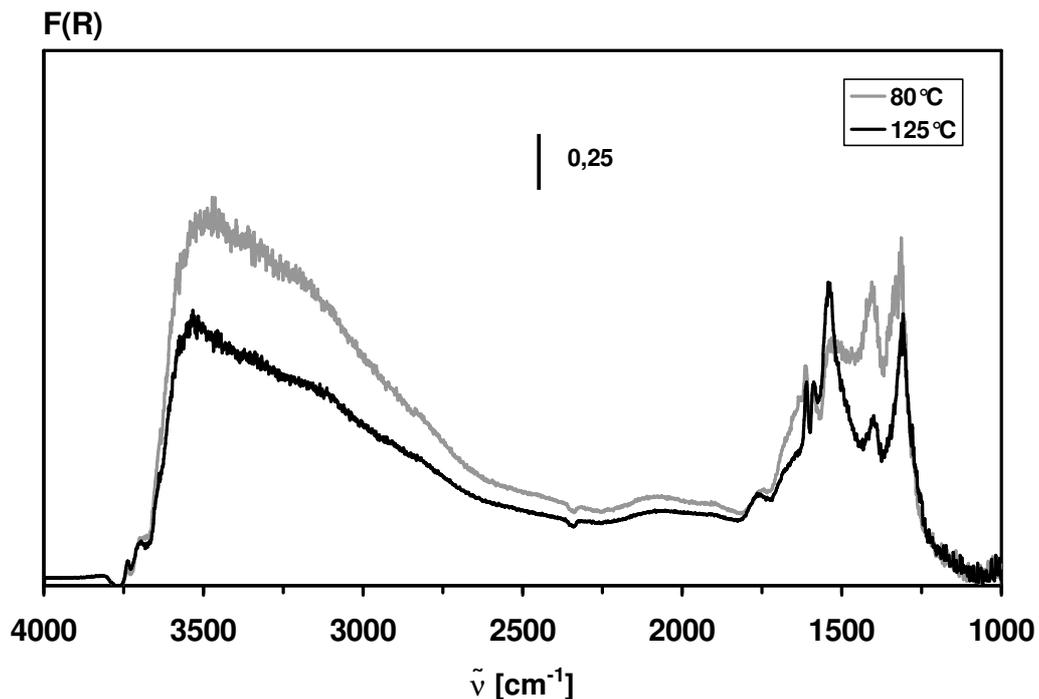


Abb. 6-38: In-situ-DRIFT-Spektren der H_2 -SCR-Reaktion am $0,5\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator in Diesel-Modellabgas ($c(\text{NO}) = 500\text{ ppm}$, $c(\text{H}_2) = 2000\text{ ppm}$, $c(\text{O}_2) = 6\text{ Vol.-%}$, Ar Balance, S.V. = 22000 h^{-1} , $T = 80$ bzw. 125°C).

In der Abbildung 6-39 sind die Ergebnisse des in-situ- H_2 -SCR-Experimentes am $2\text{Pt}/\text{ZrO}_2$ -Material dargestellt. Qualitativ ist keine Differenz zwischen den Spektren, die bei 80 und 125°C aufgenommen werden, auszumachen. Die Banden der Nitrit- und Nitrato-Spezies im Bereich von 1200 - 1650 cm^{-1} sind bei einer Temperatur von 125°C intensiver. Im Fall des promotorhaltigen Katalysators weisen die Spektren wiederum auf Grund der Anwesenheit von WO_3 und dessen starker IR-Absorption deutlich geringere Bandenintensitäten im Vergleich zum $2\text{Pt}/\text{ZrO}_2$ - und $0,5\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator auf. Aus Abbildung 6-40 ist ersichtlich, dass die Ergebnisse der Experimente bei den beiden Temperaturen von 80 bzw. 125°C nahezu identisch

sind. Auf Grund der störenden Gitterschwingungen des Trägermaterials sind Banden unterhalb 1300 cm^{-1} nicht identifizierbar. Die Zuordnung der übrigen DRIFTS-Banden entspricht derjenigen aus Kapitel 6.5.2.2.

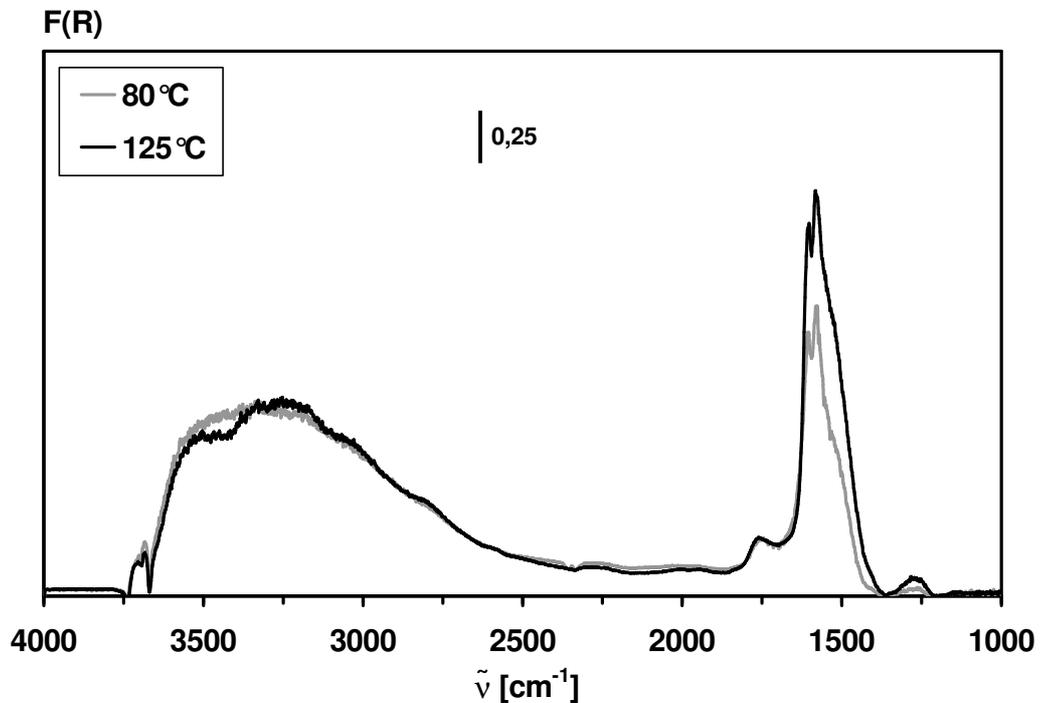


Abb. 6-39: In-situ-DRIFT-Spektren der H_2 -SCR-Reaktion am $2\text{Pt}/\text{ZrO}_2$ -Katalysator in Diesel-Modellabgas ($c(\text{NO}) = 500\text{ ppm}$, $c(\text{H}_2) = 2000\text{ ppm}$, $c(\text{O}_2) = 6\text{ Vol.-%}$, Ar Balance, S.V. = 22000 h^{-1} , $T = 80$ bzw. $125\text{ }^{\circ}\text{C}$).

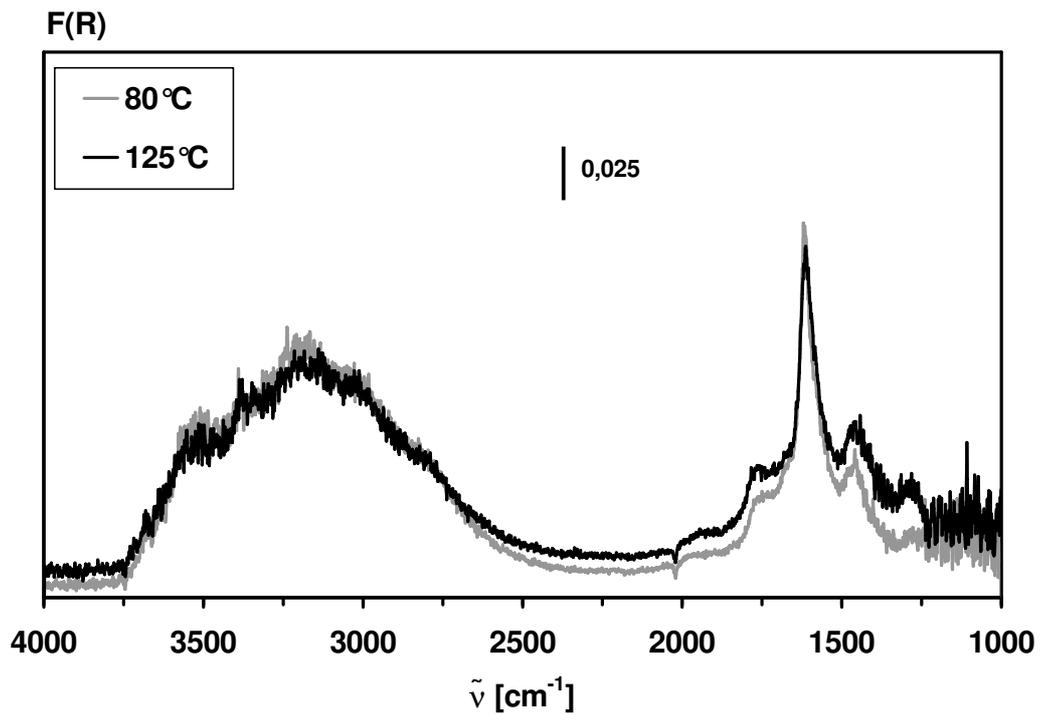


Abb. 6-40: In-situ-DRIFT-Spektren der H₂-SCR-Reaktion am 2Pt/11W/ZrO₂-Katalysator in Diesel-Modellabgas ($c(\text{NO}) = 500$ ppm, $c(\text{H}_2) = 2000$ ppm, $c(\text{O}_2) = 6$ Vol.-%, Ar Balance, S.V. = 22000 h⁻¹, T = 80 bzw. 125 °C).

7 Diskussion der Ergebnisse

7.1 Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten des pulverförmigen Pt/WO₃/ZrO₂-Katalysators

Das in dieser Arbeit untersuchte Material 0,3Pt/11W/ZrO₂ ist der bislang beste Katalysator für die H₂-SCR-Reaktion im Tieftemperaturbereich. So zeigt dieses Katalysatorsystem in Diesel- bzw. in magerem Modellabgas bereits bei 90 °C einen außerordentlich hohen NO_x-Umsatz von 95% (vgl. Kap. 6.3). Die integrale Stickstoffselektivität beträgt 85%; dies ist der derzeit höchste Wert unter den aus der Literatur bekannten Substanzen. Darüber hinaus verfügt dieser 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysator über ein breites Temperaturfenster von ca. 70 bis 300 °C und eine Turnover Frequency von $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bei 90 °C (STP). Die Kenntnis der Turnover Frequency (TOF) ist von Wichtigkeit, um im Vergleich zu anderen Katalysatoren unmittelbar eine Aussage über die Aktivität zu treffen. Der TOF-Wert ist definiert als Verhältnis von NO_x-Umsatz zur Anzahl der reaktiven Pt-Zentren und der Zeit (vgl. Anhang Kap. E)). Als Referenz dient in dieser Arbeit ein klassischer 0,5Pt/Al₂O₃-Katalysator. Dieses System verfügt mit einem NO_x-Umsatz von 80% bei 75 °C zwar über eine bemerkenswerte Tieftemperaturaktivität, aber die Turnover Frequency bei 90 °C beträgt lediglich $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Des Weiteren weist der 0,5Pt/Al₂O₃-Katalysator eine äußerst geringe integrale N₂-Selektivität von 20% auf (vgl. Kap. 3.1.2 und 6.3). In der Literatur berichten Costa et al. von einem unter ähnlichen Bedingungen sehr effektiven Pt/La_{0,7}Sr_{0,2}Ce_{0,1}FeO₃-Katalysator, der im Temperaturbereich zwischen 100 und 250 °C ebenfalls einen hohen NO_x-Umsatz bis 80% aufweist. Dabei zeigt diese Substanz eine N₂-Selektivität zwischen 80 und 90% [34,35]. Costa et al. beschreiben auch einen 0,1Pt/MgO/CeO₂-Katalysator [49], der eine zum Pt/La_{0,7}Sr_{0,2}Ce_{0,1}FeO₃-Katalysator vergleichbare Aktivität und N₂-Selektivität in einem Arbeitsfenster von 100-250 °C aufweist. Aus den aus der Literatur [49] verfügbaren Daten des 0,1Pt/MgO/CeO₂-Systems errechnet sich bei 90 °C eine Turnover Frequency von $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und entspricht somit dem Resultat des 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysators. Allerdings verwendet Costa et al. bei den TPR-Experimenten ein wesentlich höheres H₂/NO_x-Verhältnis von 20, während bei dieser Arbeit ein Verhältnis von 4 gewählt wird. Daraus ist ersichtlich, dass der 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysator nicht nur eine hohe Selektivität und Tieftemperaturaktivität zeigt, sondern

auch im Vergleich mit anderen Katalysatormaterialien, wie z.B. denen von Costa et al., mit einer N_2 -Selektivität von ebenfalls 80% sehr effizient ist.

Die H_2 -SCR-Reaktion am $0,3Pt/11W/ZrO_2$ -Katalysator weist bei Dosierung von 2000 ppm H_2 allerdings nur eine geringe H_2 -Selektivität von 9% auf, die sich bei Erhöhung der Wasserstoffkonzentration noch deutlich verringert (Abb. 6-20); so beträgt diese bei Zugabe von 1 Vol.-% H_2 lediglich 3%. Bei hohen O_2 -Konzentrationen, insbesondere oberhalb 12 Vol.-%, und im Temperaturbereich oberhalb $200^\circ C$ ist ein deutlicher Rückgang der NO_x -Konversion zu beobachten (Abb. A-4). Dies ist allerdings in Bezug auf die Anwendung wenig problematisch, da beim Dieselmotor hohe O_2 -Konzentrationen bis 18 Vol.-% nur bei geringer Last und damit bei tieferen Abgastemperaturen auftreten.

Aus den in Kapitel 6.3.7 aufgeführten Ergebnissen ist eine Aussage zum Einfluss weiterer relevanter Abgaskomponenten auf die H_2 -SCR-Reaktion abzuleiten. Das Abgas eines Dieselmotors weist einen typischen Restsauerstoffgehalt von 6 Vol.-% und dementsprechend jeweils 10 Vol.-% CO_2 und Wasser auf. Die H_2 -SCR-Reaktion wird durch CO_2 kaum beeinflusst (vgl. Kap. 6.3.3.5). Dagegen führt die Anwesenheit des Wassers, im Bereich von $90-300^\circ C$, zwar zu keiner Beeinträchtigung der integralen Stickstoffselektivität, aber zu einer verminderten NO_x -Konvertierung^[26]. Ursächlich hierfür ist die konkurrierende Belegung der aktiven Pt-Zentren durch Wasser. So beträgt der NO_x -Umsatz 80 statt 95% bei $90^\circ C$ und 30 bzw. 50% bei $200^\circ C$, wie aus den Abbildungen 6-8 und 6-13 ersichtlich ist. Im wasserfreien wie auch wasserhaltigen Modellgas erreicht der NO_x -Umsatz bei $300^\circ C$ 40%.

Die Dosierung von 400 ppm CO zum Modellabgas (Abb. 6-15) führt zu einem nahezu vollständigen Rückgang des NO_x -Umsatzes unterhalb $110^\circ C$. Ursächlich dafür ist die Bedeckung der Platinoberfläche mit CO, wodurch kaum freie, aktive Pt-Zentren für die NO_x -Reduktion zur Verfügung stehen^[37]. Die CO-Oxidation setzt bei ca. $80^\circ C$ ein und oberhalb $110^\circ C$ werden genügend freie Pt-Zentren generiert und die H_2 -SCR-Reaktion verläuft nahezu unbeeinflusst parallel zur CO-Oxidation^[37]. Die Dosierung von höheren CO-Konzentrationen verschiebt das Einsetzen der CO-Oxidation zu höheren Temperaturen, so zündet die Reaktion bei 9000 ppm CO erst bei $180^\circ C$ (Abb. 6-18). Wird statt CO Propen zudosiert, so verringert sich die H_2 -SCR-Aktivität unterhalb $200^\circ C$ ebenfalls deutlich; auch hierbei belegt Propen analog CO die aktiven Pt-Zentren des Katalysators (Abb. 6-14). Zwar wird bereits bei $80^\circ C$ Propen

messbar umgesetzt, aber erst bei ca. 180 °C setzt eine deutliche Oxidation ein und bei 220 °C wird Propen vollständig oxidiert. Der NO_x-Umsatz ist auf den Bereich des Propen-Light-Off begrenzt. Die N₂-Selektivität beträgt dabei 50%, und die NO_x-Konversion erreicht bei 200 °C 80%, bei 300 °C lediglich noch 20%.

Diese Ergebnisse zeigen, dass dieseltypische Konzentrationen an CO und C₃H₆ einen erheblichen Einfluss auf die Kinetik der H₂-SCR-Reaktion am 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysator besitzen. Eine deutliche Hemmung der Kinetik ist bei höheren Kohlenwasserstoffen wie z.B. C₃H₈ und C₄H₁₀ zu erwarten, da diese im Allgemeinen reaktionsträger als Propen sind ^[12]. Im realen Dieselabgas muss deshalb sichergestellt sein, dass die CO- und HC-Konzentration vor der H₂-SCR-Einheit wirkungsvoll reduziert wird. Das ist z.B. durch ein DOC-System (DOC, Diesel Oxidation Catalyst) zu erreichen (vgl. Kapitel 7.2). Diese Oxidationskatalysatoren werden bereits ohnehin standardmäßig, zumindest in den westlichen Industrieländern und Japan, eingesetzt.

Die hydrothermale Behandlung des 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysators belegt, dass dieser auch bei Temperaturen oberhalb 750 °C stabil bleibt (vgl. Kap. 6.3.7.5). Diese Eigenschaft ist erforderlich, da insbesondere in modernen Diesel-Pkw zur Regeneration des Partikelfilters (DPF, Diesel Particulate Filter) die Abgastemperatur motorseitig erhöht wird. In Verbindung mit der Verbrennungswärme des Rußes erhöht sich die Temperatur des Abgas auf ca. 750 °C. Diese Anordnung des Partikelfilters und des H₂-SCR-Katalysators erscheint am geeignetsten, da somit der H₂-SCR-Katalysator nicht durch Ruß inaktiviert werden kann. Die Versuche zur Katalysatorvergiftung zeigen, dass das Aktivitäts- wie Selektivitätsverhalten des 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysators durch SO_x nicht verringert wird (Kapitel 6.3.7.5). Diese Resistenz gegenüber SO_x ist essentiell, da im Dieseldieselkraftstoff, wenn auch in geringen Mengen, Schwefel enthalten ist¹ und Schwefeloxide im Allgemeinen Katalysatorgifte darstellen ^[59]. Beispielsweise können diese im Fall des NO_x-Speicher-katalysators mit den basischen Adsorbentien zu Sulfaten reagieren und so den Katalysator merklich deaktivieren.

Der 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysator zeigt, wie auch die platinhaltigen perowskitartigen Systeme von Costa et al., eine herausragend hohe Aktivität wie N₂-Selektivität von je über 80%. Neben der geringen Beeinträchtigung des 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysators

¹ Ab 2009 wird durch die Europäische Norm EN 590 der Schwefelgehalt im Dieseldieselkraftstoff auf 10 mg/kg begrenzt, in Deutschland und Österreich ist diese Dieselqualität bereits seit 2003 üblich.

durch weitere Abgaskomponenten wie H_2O , CO_2 , CO und HC weist dieser bezüglich der H_2 -SCR-Reaktion das breitere Arbeitsfenster auf. Darüber hinaus ist das $0,3\text{Pt}/11\text{W}/\text{ZrO}_2$ -Katalysatorsystem wesentlich effizienter hinsichtlich des Wasserstoffbedarfs, da Costa et al. ein Modellgas mit einem höheren H_2/NO_x -Verhältnis verwendet. Insbesondere ist der $0,3\text{Pt}/11\text{W}/\text{ZrO}_2$ -Katalysator auf Grund der hydrothermalen Stabilität und Resistenz gegen die Vergiftung durch SO_x den Katalysatorsystemen von Costa et al. überlegen und weist damit das derzeit größte Potential hinsichtlich der Anwendung auf. Allerdings ist für den Praxiseinsatz eine weitere Erhöhung der N_2 -Selektivität auf 95%, analog zum Drei-Wege-Katalysator, anzustreben, da sicherlich in Zukunft, neben der Reduzierung des NO_x -Ausstoßes, die Verminderung der Emission von N_2O wegen dessen Treibhauseffekts relevant sein könnte.

7.2 Betrachtungen zur Verwendung des mit dem Pt/WO₃/ZrO₂-Katalysator beschichteten Wabenkörpers

Bei der Anwendung des Pt/WO₃/ZrO₂-Katalysators im Automobil- oder etwa auch im Kraftwerksbereich ist davon auszugehen, dass das Material in Form eines geträgerten Beschichtungssystems eingesetzt wird. Solche Wabenkörper haben den Vorteil des geringeren Druckverlusts gegenüber Pellets. Aus diesem Grund werden von der Fa. Umicore zwei Vollteile (L: 5,66“, D: 6“, 400 cps; Abb. 6-21 und 22) mit einem kommerziellen Verfahren mit einer Katalysatorbeladung von 100 g Katalysator pro Liter Wabenkörper beschichtet. Zur Beurteilung der Praxistauglichkeit sind allerdings neben einer realistischen Abgaszusammensetzung (10 Vol.-% CO₂ und 10 Vol.-% Wasser) auch eine praxisnahe Raumgeschwindigkeit (70.000 h⁻¹) und Katalysatorgeometrie zu untersuchen (vgl. Kap. 6.4). Daher weist der Wabenkörper das gleiche Länge/Durchmesser-Verhältnis auf wie ein kommerzielles Vollteil. Unter diesen Bedingungen und der Dosierung von 0,5 Vol.-% H₂ wird ein maximaler NO_x-Umsatz von 70% bei 175°C und eine maximale N₂-Selektivität von 80% bei 190°C erzielt (Abb. 6-23). Aber der 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysator erzielt somit als Beschichtung auf einem Wabenkörper eine nur unwesentlich geringere Aktivität und N₂-Selektivität als im Pulverexperiment. Allerdings ist im Vergleich zu den Pulverversuchen der Arbeitsbereich um ca. 80 K zu höheren Temperaturen verschoben, was auf die größere Raumgeschwindigkeit zurückzuführen ist. Allerdings befindet sich in der Beschichtung des Wabenkörpers, gemäß der Katalysatorbeladung und dem Volumen des Bohrkerns, lediglich 2,5 mg Platin, was ca. 9 g/ft³ Pt entspricht². Im Vergleich dazu beinhaltet beispielsweise ein kommerzielles DOC-System bis 150 g/ft³ Pt. So erscheint bei geeigneter Erhöhung der Katalysatorbeladung eine Verbesserung des Aktivitätsverhaltens möglich. Darüber hinaus könnte der Platingehalt des Pt/WO₃/ZrO₂-Systems weiter optimiert werden ^[74]. In Bezug auf die technische Anwendung z.B. für die Dimensionierung des Katalysators ist die Kenntnis der Turnover Frequency von Interesse. Die Turnover Frequency bei 175°C - hier wird der maximale NO_x-Umsatz am Wabenkörper erzielt - ist mit 3,5·10⁻² s⁻¹ fünfmal so hoch als im Fall des Pulverexperiments (7·10⁻³) mit vergleichbarer Modellgaszusammensetzung (vgl. Kapitel 6.3.3.6).

² In der Automobilabgaskatalyse ist die gängige Größe für die Angabe der Katalysatorbeladung g/ft³.

Wie auch beim Pulver ist die Reduktion von NO_x zu N_2 in Bezug auf den Wasserstoffverbrauch in erheblichem Maß unselektiv. So beträgt bei Zugabe von 2000 ppm H_2 die Wasserstoffselektivität 13% und nimmt mit steigender Wasserstoffkonzentration deutlich ab und beträgt bei 1 Vol.-% Wasserstoff lediglich 3%. (Abb. 6-24). Unter Berücksichtigung der Faktoren wie hoher NO_x -Umsatz und hohe Stickstoff- und Wasserstoffselektivität ergibt die Variierung der H_2 -Konzentration, dass die Dosierung von ca. 0,5 Vol.-% H_2 als sehr effektiv anzusehen ist. Geringere H_2 -Konzentrationen mindern erwartungsgemäß den Umsatz an NO_x . Wie ebenfalls aus Abbildung 6-24 ersichtlich ist, begünstigen aber auch sehr hohe Wasserstoffkonzentrationen die H_2 -SCR-Aktivität nicht. Dies ist mit der Exothermie der konkurrierenden H_2/O_2 -Reaktion zu erklären. Der maximale NO_x -Umsatz wird bei einer Wasserstoffkonzentration von 0,5 Vol.-% bei einer Eingangstemperatur von 175°C erreicht (vgl. Kapitel 6.4.2, Abb. 6-23). Die Enthalpie der H_2/O_2 -Reaktion beträgt 242 kJ/mol , somit ist bei vollständiger Umsetzung von 1 Vol.-% Wasserstoff in Luft ein adiabater Temperaturanstieg von ca. 80 K zu erwarten³. Dadurch wird der Wabenkörper bzw. die Gasmischung über die Temperatur des maximalen NO_x -Umsatzes erhitzt und die Effizienz der SCR-Reaktion wird gemindert. Wird bei 175°C 1 Vol.-% H_2 dosiert erhöht sich dadurch die Gastemperatur um 40 K , d.h. auf 215°C im Auslassbereich des Wabenkörpers. Der NO_x -Umsatz verringert sich allerdings bei 215°C nach Abbildung 6-23 bereits auf weniger als 50%, der maximale NO_x -Umsatz bei 175°C beträgt dagegen ca. 70%. Hinsichtlich der Anwendung muss deshalb stets eine auf die jeweiligen Abgasbedingungen abgestimmte H_2 -Konzentration dosiert werden, um eine möglichst hohe H_2 -SCR-Aktivität zu erzielen. Aus Abbildung 6-26 ist ersichtlich, dass die Zündtemperatur der störenden Komponenten CO und C_3H_6 oberhalb 300°C liegt. Da bei dieser Temperatur die konkurrierende Oxidation des Wasserstoffs durch Sauerstoff dominiert, findet nahezu keine NO_x -Reduktion statt. Bereits die Anwesenheit von 500 ppm C_3H_6 und 500 ppm CO limitieren die H_2 -SCR-Reaktion auf maximal 20% NO_x -Umsatz (300°C), während ohne Zugabe von C_3H_6 und CO 80% bei 175°C erreicht wird. Auch hier ist die Belegung der aktiven Zentren durch CO bzw. HC -Spezies ursächlich^[37], so dass für die praktische Anwendung ein vorgeschaltetes DOC-System unerlässlich ist (vgl. Kapitel 7.1). In diesem

³ Stickstoff als Gasmatrix (c_p und c_v seien konstant) und Vernachlässigung des Wärmeübergangs auf die Reaktorwand.

Zusammenhang ist zu erwähnen, dass hohe CO- und HC-Emissionen vor allem im Kaltstartbereich auftreten. Allerdings verfügen moderne Diesel-Fahrzeuge über sehr effektive DOC-Systeme, die bereits bei 150°C effizient arbeiten. Da der Oxidationskatalysator motornah im Fahrzeug angebracht ist, wird die Anspringtemperatur von ca. 150°C nach weniger als einer Minute erreicht. Die geringe Restkonzentration des am DOC-System nicht umgesetzten CO und HC, die im Bereich von ca. 10-50 ppm liegen, beeinträchtigen das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten des 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysators dagegen kaum und ist als vernachlässigbar gering einzustufen. Bei stationären Anlagen (z.B. Kraftwerke) dagegen ist eine Feuerungstechnik möglich die prinzipiell nur geringe Mengen an CO und HC verursacht.

7.3 Aktivierung des Platins durch das WO_3/ZrO_2 -Trägersystem

Der 0,3Pt/11W/ ZrO_2 -Katalysator beinhaltet ZrO_2 als Träger, WO_3 als Promotor und Pt als Aktivkomponente. Das ZrO_2 wird über die Hydrazin-Methode gewonnen ^[71,74], wodurch phasenreines ZrO_2 in der tetragonalen Modifikation entsteht. In der Natur liegt Zirkondioxid nahezu ausschließlich als Baddeleyit, der monoklinen Form, vor ^[6]. Die darüber hinaus existierende tetragonale und kubische Modifikation des ZrO_2 sind gegenüber der monoklinen Form thermodynamisch nicht stabil ^[6,89]. Allerdings findet unterhalb 950 °C (beim Übergang von tetragonal zu monoklin) keine Phasenumwandlung statt, da diese kinetisch gehemmt ist ^[89]. Auch nach der hydrothermalen Alterung des 0,3Pt/11W/ ZrO_2 -Katalysators bei 780 °C wird keine Änderung der Modifikation festgestellt. Die Struktur der tetragonalen Phase entspricht dem Rutil-Typ. Hierbei sind die Zr^{4+} -Ionen oktaedrisch von 6 O^{2-} -Ionen koordiniert, während die Sauerstoffanionen trigonal-planar von drei Kationen umgeben sind. Die ZrO_6 -Oktaeder sind dabei leicht längsverzerrt ^[6].

Anhand des Vergleichs mit weiteren ZrO_2 -Trägersystemen wird gezeigt, dass gerade die tetragonale Phase besonders für die H_2SCR -Reaktion geeignet ist (Tab. 6-8). Die Wirksamkeit kann allerdings nicht allein der relativ großen BET-Oberfläche von ca. 100 m^2/g zugeschrieben werden, da Vergleichsmaterialien, wie die in Kapitel 6.3.4 erwähnten Zirkonoxide oder auch Al_2O_3 sehr ähnliche Werte aufweisen.

In den Aktivitätsuntersuchungen dient Pt/ Al_2O_3 als Referenzkatalysator, das bekannt für seine hohe H_2SCR -Aktivität auch unter sauerstoffreichen Bedingungen ist ^[25]. Allerdings wird das NO_x hierbei hauptsächlich zum einwertigen Oxid N_2O mit einer Selektivität von 80% reduziert (Abb. 6-6). Eine hohe N_2 -Selektivität von bis zu 63% lässt sich hingegen allein durch die Verwendung von tetragonalem ZrO_2 als Trägermaterial erzielen (Abb. 6-10). Somit begünstigt bereits allein das ZrO_2 die N_2 -Bildung. Eine weitere Zunahme der N_2 -Selektivität auf über 80% wird durch das Implementieren des Promotors Wolframoxid erreicht. Dabei wird diese hohe N_2 -Selektivität über einen relativ breiten Bereich des Gewichtanteils der Beschichtungskomponenten, nämlich 3-22 Ma.-% W und 0,1-0,5 Ma.-% Pt (Tab. 6-9; Abb. 6-11) erzielt. Neben der N_2 -Selektivität ist auch der NO_x -Umsatz zur Beurteilung der Katalysatoren relevant. Da in der Anwendung auch die Effizienz bezüglich des Platinbedarfs berücksichtigt werden kann, wird zum Vergleich der Aktivität die Turnover Frequency von NO_x an Platin herangezogen. Bei der Variierung des Platingehalts des Pt/11W/ ZrO_2 -Katalysatorsystems zeigt sich erwartungsgemäß ein

Anstieg des NO_x -Umsatzes bei Erhöhung des Platinanteils. Allerdings beträgt bei gleicher Temperatur (90°C) die Turnover Frequency im Fall von 0,1 Ma.-% $7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bei 0,3 Ma.-% dagegen $8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und bei 0,5 Ma.-% lediglich $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Somit erscheint die Kombination von 11 Ma.-% Wolfram und 0,3 Ma.-% Platin als besonders geeignet. Da im Röntgendiffraktogramm des Materials 0,3Pt/11W/ ZrO_2 keine Reflexe zu beobachten sind, die Wolframverbindungen zuzuordnen wären, ist zu vermuten, dass der Promotor in amorpher Form vorliegt, auch wenn auf Grund des vergleichsweise hohen Massenschwächungskoeffizienten von Wolfram die Intensität der Reflexe vermindert wird. Es ist dabei aber zu berücksichtigen, dass auf Grund starker Linienverbreiterung kleinere Bereiche kristalliner Struktur als röntgenamorph erscheinen^[69]. Dies deckt sich mit der Beobachtung bei der HRTEM-Untersuchung, wobei mittels EDX keine expliziten Wolframoxiddomänen ausgemacht werden können (Kapitel 6.2.4; Abb. 6-4). Allerdings ist die Auflösung des EDX-Detektors mit ca. 5 nm zu gering, um kleinere kristalline Bezirke sicher zu identifizieren. Bei den beobachteten kontrastierten Stellen mit einem Durchmesser von ca. 1-2 nm kann somit nur gemutmaßt werden, dass es sich hierbei um die Wolframkomponente handelt. Platin kann ausgeschlossen werden, da die beobachtete Anzahl bzw. Menge für einen Massenanteil von 0,3% zu groß erscheint. Des Weiteren sind bei der HRTEM-Aufnahme des wolframfreien 0,3Pt/ ZrO_2 -Katalysators diese kontrastierten Bereiche nicht zu erkennen. Auf Grundlage der XRD- und HRTEM/EDX-Ergebnisse ist somit auf dem Trägermaterial Wolframoxid sehr fein verteilt. Die Untersuchung mittels XPS zeigt, dass Wolfram als W^{6+} vorliegt, so dass es sich beim Promotor sehr wahrscheinlich um hochdisperses WO_3 handelt^[79]. Es ist allerdings auf Grund der Neigung von WO_3 subvalente Verbindungen zu bilden, nicht auszuschließen, dass ein geringer Teil des Wolframs als W^{5+} vorliegt, was im XPS-Spektrum nicht erkennbar sein könnte^[90]. Bei erhöhter Temperatur (über 300°C) und vor allem in Anwesenheit von 5 Vol.-% Wasserstoff (ohne Sauerstoff) ist eine intensive Blaufärbung des Materials zu beobachten, die auf die Ausbildung einer so genannten Wolframbronze der Zusammensetzung WO_{3-x} zurückzuführen ist^[90,91]. Wolframtrioxid bildet bei Raumtemperatur die thermodynamisch stabile monokline Modifikation aus, welche eine leicht verzerrte ReO_3 -Struktur aufweist, bei der die Sauerstoffanionen oktaedrisch um die W^{6+} -Kationen angeordnet sind. Die WO_6 -Oktaeder sind in den drei Raumrichtungen über die Ecken verknüpft und leicht gestaucht^[90]. Die Beschichtung des ZrO_2 -Trägers mit 11 Ma.-% W bzw. 14 Ma.-%

WO_3 entspricht einer ZrO_2 -Bedeckung von 0,44, während eine Monolage bei 32 Ma.-% WO_3 erreicht wäre (siehe Anhang G)). Dies entspricht einer Bedeckung von 8 Wolframatomen pro nm^2 ZrO_2 -Oberfläche, was mit Angaben aus der Literatur übereinstimmt ^[92]. Die Beschichtung mit Wolframoxid führt zu einer Änderung des spezifischen ZrO_2 -Anteils im Katalysator. Das reine ZrO_2 weist eine BET-Oberfläche von $100 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Bei einem WO_3 -Gehalt von 28 Ma.-% besteht das Material somit aus 72 Ma.-% ZrO_2 , und es resultiert - unter der Annahme, dass WO_3 nicht zur Oberfläche beiträgt - eine BET-Oberfläche von $72 \text{ m}^2/\text{g}$. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem gemessenen Wert von $62 \text{ m}^2/\text{g}$ überein. Reines Wolframoxid, das auf dieselbe Weise wie die WO_3 -Beschichtung präpariert und konditioniert wird, weist eine BET-Oberfläche von weniger als $5 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Daher ist durch das Aufbringen des Wolframoxids selbst bei Agglomeration des WO_3 auf ZrO_2 mit keiner nennenswerten Erhöhung der BET-Oberfläche zu rechnen, was im Einklang mit der gemessenen BET-Oberfläche steht. Eine Füllung oder Blockierung von Poren des ZrO_2 ist somit auszuschließen.

Die Aktivkomponente Platin des 0,3Pt/11W/ ZrO_2 -Katalysators kann allein auf Grund des geringen Massenanteils in der Katalysatorsubstanz nicht durch XRD nachgewiesen werden, so dass keine Bestimmung der Partikelgröße mittels Debye-Scherrer-Gleichung möglich ist. Allerdings ist es möglich über die Platindispersion den Partikeldurchmesser zu berechnen. Aus H_2 -TPD-Daten wird die Pt-Dispersion des 0,3Pt/11W/ ZrO_2 -Katalysators zu 90% bestimmt. Unter der Annahme sphärischer monodisperser Pt-Partikel resultiert daraus bzw. nach Gleichung A-18 ^[93] ein Durchmesser von 1,5 nm (5 Atomdurchmesser). Dies wird in beschränktem Maß durch die HRTEM-Aufnahmen gestützt, da keine Partikel mit einem Durchmesser größer als 2 nm beobachtet werden. Aus Tabelle 6-9 ist ersichtlich, dass die Platindispersion beim reinen Pt/ ZrO_2 -Katalysator im Bereich von 0,1-0,5 Ma.-% Pt unabhängig vom Platingehalt ist und bei ca. 30% liegt. Die Erhöhung des Platinanteils auf 2,0 Ma.-% zeigt allerdings eine Verringerung der Dispersion auf 11%. Bei einem höheren Platingehalt von 2,0 Ma.-% können sich größere Pt-Agglomerate bilden, woraus sich nach der Definition eine geringere Platindispersion erklärt. Auch im wolframhaltigen System sinkt die Dispersion auf 11% bei einem Platinanteil von 2,0 Ma.-%. Der Pt/ Al_2O_3 -Katalysator weist bereits bei einer Pt-Beladung von 0,5 Ma.-% eine zu den ZrO_2 -basierten Katalysatoren vergleichsweise geringe Platindispersion von 5% auf. Dies ist ursächlich in den unterschiedlichen

Oberflächeneigenschaften der Trägeroxide, z.B. die Lewis-Azidität der Kationen oder die Anzahl an OH-Gruppen ^[84,86]. Die wolframhaltigen Katalysatormaterialien weisen bei einem Platingehalt von 0,1 bis 0,5 Ma.-% ein unterschiedliches Verhalten in Bezug auf die Dispersion auf. Bei den Systemen mit 0,3 Ma.-% Platin steigt die Dispersion mit zunehmendem Promotoranteil an. Bei einem Wolframgehalt von 3 Ma.-% beträgt die Platindispersion 36%, bei 6 bzw. 11 Ma.-% W sind es 50 bzw. 90%. Im Fall der Katalysatoren 0,1Pt/11W/ZrO₂ und 0,3Pt/22W/ZrO₂ werden bei der Messung der Platindispersion Werte von über 100% beobachtet, was per Definition nicht möglich ist. Die Bestimmung der Dispersion erfolgt über die Methode der H₂-TPD und die hierbei desorbierte Stoffmenge an Wasserstoff wird in Relation zur Anzahl der aktiven Platinzentren gesetzt. Dabei wird in Übereinstimmung mit der Literatur ^[94] eine molare Pt/H-Stöchiometrie von 1 angenommen. Die so bestimmte Stoffmenge wird ins Verhältnis mit der über die Präparation bekannten gesamten Stoffmenge an Platin gesetzt (Gleichung A-14). Da der Wert der Platindispersion von 90% mit der HRTEM-Aufnahme konsistent ist, wird die daraus abgeleitete Stöchiometrie auch bis zu einer vergleichsweise hohen Dispersion von 90% zumindest global als gültig angesehen. Eine Platindispersion größer 100% müsste dagegen von einer Änderung der Adsorptionsstöchiometrie herrühren. Da dies ausschließlich bei Systemen mit hohen Wolframgehalten auftritt, könnte eine Erklärung darin bestehen, dass hierbei allein aus statistischen Gründen eine hohe Anzahl an Kontaktpunkten bzw. eine insgesamt größere Kontaktfläche bzw. Wechselwirkung zwischen Platin und Wolfram existiert. Es ist denkbar, dass ein elektronischer Effekt das veränderte Wasserstoff-Adsorptionsverhalten des Platins bewirkt und die Pt/H-Stöchiometrie auf 1/2 erweitert wird. Bei einem Wolframgehalt von 3 Ma.-% beträgt die maximale Bedeckung von ZrO₂ durch WO₃ 0,06, bei 22 Ma.-% dagegen 0,44; somit ergibt sich eine mehr als 7-fache statistische Wahrscheinlichkeit der Ausbildung von Pt-W-Kontaktstellen. Das Pt/H-Verhältnis von 1/2 wird dadurch abgeschätzt, indem die reale Dispersion des 0,3Pt/22W/ZrO₂-Katalysators zu 95% angenommen wird. Zur weiteren Überprüfung dieser Ergebnisse sind weitere systematische Untersuchungen mittels H₂-TPD nötig. Des Weiteren könnten auch STM-Experimente (STM, Scanning Tunnelling Microscopy) hilfreich sein.

Es ist zu vermuten, dass der elektronische Effekt, der bei der Wechselwirkung von Wolframoxid mit Platin auftritt und das veränderte Wasserstoff-Adsorptionsverhalten

bewirkt, auch zur Erhöhung der N_2 -Selektivität der NO_x -Umsetzung am $Pt/WO_3/ZrO_2$ -Katalysatorsystem führt. So beschreibt Yentekakis et al. ein Platin-Katalysator, der durch den Einsatz von Na als Promotor eine verbesserte N_2 -Selektivität bei der HC-SCR-Reaktion gegenüber dem natriumfreien Katalysator zeigt ^[95]. Danach beeinflussen die Promotoren das lokale elektrische Feld von Platin. Auf Grund der Wirkung von Na^+ als Elektronendonator wird die Elektronendichte am Platin erhöht und damit das Fermi-Niveau des Platins angehoben, was einem elektronenreicheren d-Band entspricht. Dies führt zur Besetzung des antibindenden π^* -Orbital des an das Platin koordinierten NO-Moleküls, wodurch die (N-O)-Bindung geschwächt wird. Die dadurch begünstigte Dissoziation des NO-Moleküls führt nach Yentekakis zum verbesserten Selektivitätsverhalten des Systems ^[95,96]. Ein Beleg für die elektronische Aktivierung im $Pt/WO_3/ZrO_2$ -Katalysatorsystem ergibt sich aus den DRIFT-spektroskopischen Untersuchungen, in denen CO als Sondenmolekül verwendet wird. Der elektronische Effekt bewirkt wie im Fall des NO bei CO eine Änderung der Bindungsstärke der NO- bzw. CO-Oberflächenspezies an Pt. Bei diesen DRIFTS-Experimenten wird ein Platingehalt von 2,0 Ma.-% gewählt, um vergleichbare bzw. konsistente Ergebnisse zu den DRIFTS-Untersuchungen in Kapitel 7.4 zu erhalten. Die (C-O)-Streckschwingung weist bei gasförmigem CO eine Wellenzahl von 2145 cm^{-1} auf. Bei der Chemisorption von CO an Platin wird die (C-O)-Bindung auf Grund der Ausbildung der (Pt-C)-Bindung geschwächt, und die Wellenzahl verringert sich auf 2067 cm^{-1} im Fall des Katalysators $2Pt/ZrO_2$. CO wirkt als Elektronendonator, und die Erhöhung der Elektronendichte am Pt durch den Promotor führt zur Schwächung der π -Rückbindung, wodurch die (C-O)-Bindung gestärkt wird. So zeigt die (C-O)-Streckschwingung, des am $2Pt/11W/ZrO_2$ -System chemisorbierten CO eine um fast 30 cm^{-1} höhere Wellenzahl von 2094 cm^{-1} im Vergleich zum promotorfreien $2Pt/ZrO_2$ -System. Beim Referenzsystem $0,5Pt/Al_2O_3$ ist die entsprechende (C-O)-Schwingung bei 2065 cm^{-1} zu beobachten, damit beträgt die Differenz zum $2Pt/11W/ZrO_2$ -System ebenfalls fast 30 cm^{-1} . Da die Wellenzahl ein Maß für die Stärke der jeweiligen chemischen Bindung ist, belegt dieses DRIFTS-Experiment die Zunahme der (C-O)-Bindungsstärke bei Anwesenheit des Promotors. Der Unterschied der Wellenzahl der (C-O)-Bindung am Referenzkatalysator mit der am promotorfreien $2Pt/ZrO_2$ -System ist mit 2 cm^{-1} gering und liegt im Bereich der Messgenauigkeit. Es ist somit nicht zweifelsfrei ersichtlich, ob ZrO_2 im Vergleich zu Al_2O_3 einen größeren Anteil zum elektronischen Effekt auf Platin beiträgt, bzw.

inwieweit das Trägermaterial überhaupt eine Wirkung ausübt. Im Rückschluss ist die Stärkung der (C-O)-Bindung gleichbedeutend mit einer Zunahme der (Pt-N)-Bindungsstärke im Fall von NO bei der Chemisorption an Platin. Somit zeigt sich am 2Pt/11W/ZrO₂-System eine analoge Wirkung des Promotors auf die Aktivkomponente Platin wie bei Yentekakis et al.. Es ist aber auch eine Änderung der Platinoberflächengeometrie bzw. der Partikelgröße auf Grund der (Pt-W)-Wechselwirkung, als Ursache für die Stärkung der (C-O)-Bindung denkbar ^[85], wie sie auch bei der oben erwähnten Pt/H-Adsorptionsstöchiometrie anzunehmen ist. Aus der Literatur ^[97] ist bekannt, dass Platinpartikel je nach Größe andere Oberflächenstrukturen aufweisen, die z.B. einen Einfluss auf die Desorptionstemperatur und damit auch auf die Bindungsstärke von CO an Platin besitzen. Allerdings erscheint nach der Literatur dieser Effekt zu gering, um eine derartige Verschiebung der Wellenzahl bzw. Bindungsstärke zu verursachen ^[97], da hierbei lediglich eine Änderung der Wellenzahlen um wenige cm⁻¹ zu erwarten ist.

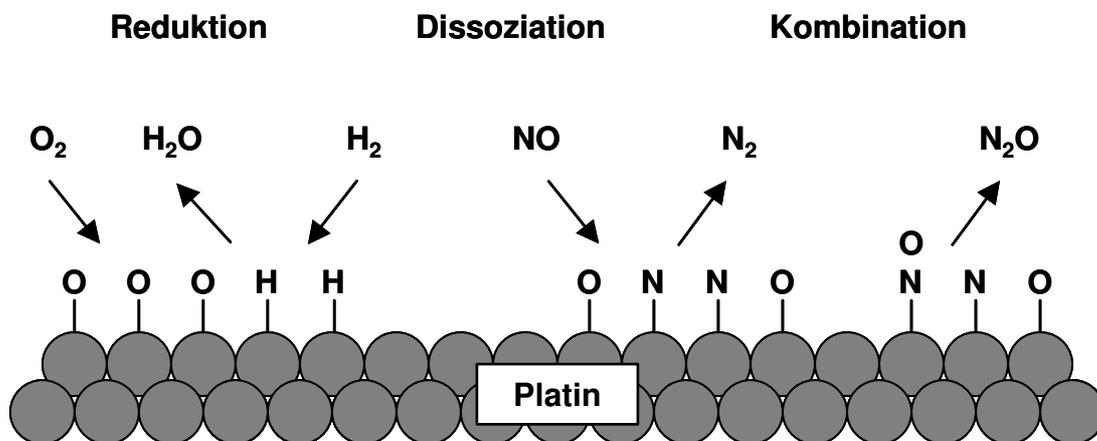
Untersuchungen zur Sauerstoffdesorption belegen ebenfalls die elektronische Interaktion des Promotors mit Platin. Die durch kinetische Modellierung des O₂-TPD-Profiles ermittelte Aktivierungsenergie der Sauerstoffdesorption zeigt, dass in Anwesenheit des Promotors die Aktivierungsenergie mit 172 kJ mol⁻¹ um 24 kJ mol⁻¹ geringer ist als beim wolframfreien Material mit 196 kJ mol⁻¹. Im Fall des Referenzkatalysators beträgt die Aktivierungsenergie 217 kJ mol⁻¹ und ist damit sogar um 45 kJ mol⁻¹ höher im Vergleich zum 2Pt/11W/ZrO₂-Katalysator ^[76]. Daraus ist abzuleiten, dass die O₂-Desorption von der Pt-Oberfläche sowohl auf Grund der Wirkung des Promotors als auch durch die Wahl des Trägermaterials begünstigt wird. Die (Pt-O)-Bindung wird durch den elektronischen Effekt der Trägersysteme in der Reihenfolge Al₂O₃, ZrO₂, WO₃/ZrO₂ deutlich geschwächt und dadurch wird die Generierung von freien Pt-Zentren erleichtert. Diese Verringerung der (Pt-O)-Bindungsstärke ist konsistent mit dem oben genannten Ergebnis der DRIFTS-Untersuchungen, in denen CO als Sondenmolekül verwendet wird. Da bei den drei Katalysatoren die Entwicklung der N₂-Selektivität bei der H₂-SCR-Reaktion diesem Trend folgt, ist anzunehmen, dass der elektronische Effekt des Trägermaterials und vor allem des Promotors die N₂-Selektivität bestimmt. Basierend auf dieser Schlussfolgerung sollte somit ein Promotor mit einem noch stärkeren elektronischen Effekt als WO₃ zu einer weiteren Verbesserung der Stickstoffselektivität führen.

7.4 Mechanismus der H₂-SCR-Reaktion am Pt/W/ZrO₂-Modellsystem

Die Reduktion von NO_x zu Stickstoff mittels Wasserstoff ist auch in sauerstoffreicher Atmosphäre aus Sicht der Thermodynamik im Bereich von ca. 20 - 200 °C die bevorzugte Reaktion ^[56], d.h. es sollte gemäß Gleichung 7-1 keine N₂O-Bildung erfolgen. An klassischen Platinkontakten wird aber, wie bereits in Kapitel 3 erwähnt wurde, lediglich eine Stickstoffselektivität von 40% ^[25,26], und auch am 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysator wird eine gewisse N₂O-Bildung gefunden.



Es sind zwei Mechanismen der NO_x-Reduktion mittels H₂ an Platin bekannt (vgl. Kapitel 3.1.2), nämlich der von Burch et al. und der von Costa et al. ^[29,34,49]. Beim Mechanismus nach Burch, der in Schema 7-1 skizziert ist, laufen sämtliche Reaktionsschritte ausschließlich an Platin ab, wohingegen Costa et al. einen Mechanismus postuliert, bei dem das Trägermaterial in die Umsetzung involviert ist.



Schema 7-1: Vereinfachte Darstellung des Mechanismus der NO_x-Reduktion mittels H₂ nach Burch.

Verläuft die Reaktion von NO_x mit H₂ nach dem von Burch beschriebenen Mechanismus wird hierbei NO aus der Gasphase an der Platinoberfläche adsorbiert, wobei NO über den Stickstoff an das Platin gebunden wird. Damit das derartig adsorbierte NO dissoziieren kann, muss sich das NO „side on“ an die reduzierte Platinoberfläche annähern. Auf Grund der Kinetik der NO-Dissoziation ist anzunehmen, dass sich relativ wenige adsorbierte N-Atome bilden ^[29]. Somit ist es

aus statistischen Gründen wahrscheinlich, dass von diesen nur eine geringe Anzahl zu N_2 rekombiniert, da hierfür 4 zusammenhängende freie Pt-Zentren benötigt werden. Es kommt vielmehr primär zur Reaktion mit NO-Molekülen unter Bildung des N_2O , wobei lediglich 3 benachbarte freie Pt-Zentren zur Verfügung stehen müssen. Die adsorbierten Sauerstoffatome bleiben dagegen an Platin gebunden und reagieren mit Wasserstoff. Wasserstoff dient folglich zur Regeneration der Aktivkomponente, d.h. der Rückbildung freier Zentren für die Adsorption bzw. Dissoziation des NO. Wasserstoff adsorbiert dabei dissoziativ am Platin und setzt sich mit dem Sauerstoff auf der Oberfläche zu Wasser (Gl. 7-2, 7-3 und 7-4) um, welches desorbiert ^[29].



Wird nun die NO-Dissoziation durch die Interaktion mit dem Träger bzw. Promotor begünstigt, erhöht sich die Anzahl der adsorbierten Stickstoffatome und somit die statistische Wahrscheinlichkeit der Rekombination zu molekularem Stickstoff, bevor durch die Reaktion mit adsorbiertem NO Lachgas gebildet wird.

Bei dem von Costa et al. vorgeschlagenen Mechanismus erfolgt nach der dissoziativen Adsorption von Wasserstoff am Platin das Überspringen von Wasserstoffatomen auf das Trägermaterial (Spill-Over) ^[34,49]. Die am Katalysatorträger gebundenen NO_x -Oberflächenspezies (z.B. Nitro- und Nitrat-Spezies) werden dann durch die Wasserstoffatome unter Bildung von N_2 und H_2O reduziert. Auf Grund des Spill-Over-Schrittes ist die Bildung von Wasserstoffatomen als reduzierende Komponente essentiell, während beim Burch-Mechanismus prinzipiell auch ein nicht-wasserstoffhaltiges Reduktionsmittel wie CO denkbar ist. In Kapitel 6.3.7.4 wird bei der SCR-Reaktion am $0,3Pt/11W/ZrO_2$ -Katalysator statt H_2 CO bzw. C_3H_6 als Reduktionsmittel verwendet. Im Fall des CO steht der Reaktion kein Wasserstoff zur Verfügung, und es ist keine NO_x -Konversion zu beobachten. Propen kann dagegen am Platin u.a. zu CH_x - und H-Oberflächenspezies fragmentieren ^[98]. Somit sind potentiell H-Atome an den Platinzentren verfügbar, die infolge eines Spill-Overs Nitrito- und Nitrat-Oberflächenkomplexe am Trägermaterial reduzieren könnten. Die Ergebnisse der Experimente, die in Abb. 6-16 und Abb. 6-17

dargestellt sind, entsprechen dem NO_x -Umsatzverhalten, das nach dem Mechanismus von Costa et al. zu erwarten wäre. So ist bei der Verwendung von CO als Reduktionsmittel keine Aktivität bezüglich der H_2 -SCR-Reaktion zu beobachten, während im Fall von C_3H_6 eine NO_x -Konversion von bis zu 80% erzielt wird. Bei der Verwendung von CO als Reduktionsmittel ist allerdings zu berücksichtigen, dass die aktiven Platinzentren unterhalb ca. 100°C nahezu vollständig mit CO belegt werden und die NO_x -Umsetzung somit blockiert wird^[37,80]. Wie aus Abb. 6-15 zu erkennen ist, setzt die CO-Oxidation bei einer CO-Konzentration von 400 ppm und 6 Vol.-% O_2 oberhalb 100°C ein. Erst dadurch wird eine ausreichende Anzahl an aktiven Zentren für die H_2 -SCR-Reaktion generiert. Bei der deutlich höheren CO-Konzentration von 9000 ppm (Abb. 6-16) verschiebt sich die Zündtemperatur der CO-Oxidation sogar zu 180°C . Propen verhält sich ähnlich zum Kohlenmonoxid und blockiert ebenfalls bei niedrigen Temperaturen nahezu vollständig die Platinoberfläche, auch hier kann erst nach Anspringen der Propenoxidation die NO_x -Umsetzung ablaufen. Wie aus Abb. 6-17 ersichtlich ist, beginnt die Oxidation von Propen (1000 ppm C_3H_6) bei einer Temperatur von ca. 180°C , und es werden maximal 80% NO_x (200°C) mit einer N_2 -Selektivität von 50% umgesetzt.

Neben den IR-Experimenten mit CO als Sondenmolekül werden auch DRIFT-spektroskopische Untersuchungen mit den Reaktivgasen der Modellgas Mischung sequentiell und unter operando-Bedingungen durchgeführt. Bei den DRIFTS-Experimenten wird der Pt/11W/ ZrO_2 -Katalysator mit einem Platingehalt von 2,0 Ma.-% gewählt, um differenziertere Ergebnisse zu erhalten, da auf Grund der höheren Platinbeladung die Intensität der Banden im Reflexions-Absorptionsspektrum vergrößert wird. Am 2Pt/ ZrO_2 -Katalysator, der bei 125°C mit NO_x beaufschlagt wird, verringert sich die Intensität der Banden der NO-Streckschwingung bei 1730, 1785, 1807 und 1877 cm^{-1} im Verlauf der Wasserstoffbehandlung signifikant (Abb. 6-36). Diese Beobachtung ist auch beim promotorhaltigen 2Pt/11W/ ZrO_2 -Katalysator zu treffen (Abb. 6-37). Es ist folglich festzuhalten, dass das NO reagiert, das an Platin koordiniert ist. Allerdings können die IR-Banden von NO auf Pt am 2Pt/11W/ ZrO_2 -System nicht weiter differenziert werden. Auf Grund der starken IR-Absorption von WO_3 weisen die Spektren der promotorhaltigen Substanz stets geringe Intensitäten und ein ungünstiges Signal/Rausch-Verhältnis auf. Die Dosierung von Wasserstoff führt bei beiden Materialien zu keiner Abnahme der Intensität der Banden zwischen 1450 und

1650 cm^{-1} , die den Nitrate-Oberflächenspezies zuzuordnen sind und auf dem oxidischen Träger lokalisiert sind ^[83,84]. Es ist überraschenderweise sogar eine Zunahme der Bandenfläche ersichtlich. Allerdings ist in Betracht zu ziehen, dass das bei der H_2/O_2 -Reaktion gebildete Wasser die Signalintensität verfälschen könnte. Bei einem Experiment, in dem nur Wasserstoff und Sauerstoff dosiert werden und somit Wasser auf dem Katalysator entsteht, ist die Deformationsschwingung des molekularen Wassers bei 1610 cm^{-1} zu beobachten. Die Absorptionsbande des sich bei der sequenziellen Dosierung der Reaktivgase bildenden Wassers überlagert somit das Signal der NO_x -Spezies. Dadurch ist im Verlauf der H_2 -SCR-Reaktion eine exakte Zuordnung der IR-Bande im Bereich von 1540-1650 cm^{-1} nur schwerlich möglich.

Im Vergleich zu dem DRIFTS-Experiment bei 80 °C ist die adsorbierte Menge an Wasser bei 125 °C auf Grund dessen thermischer Desorption erheblich geringer. Deshalb zeigt das Spektrum, das bei 80 °C aufgenommen wird, bei 1610 cm^{-1} und im Wellenzahlenbereich von 3000-3600 cm^{-1} deutlich intensivere Banden. Die Absorptionsbande der $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Schwingung weist im Allgemeinen eine geringere Intensität auf als die korrespondierende breite Bande der (O-H)-Streckschwingung im Bereich von 3000-3600 cm^{-1} . Das Flächenverhältnis der Signale wird am 2Pt/11W/ZrO₂-Katalysator mit 1:3 abgeschätzt. Das Spülen der Zelle bzw. des Katalysators mit der wasserstofffreien Gasmischung nach Reaktion bei 125 °C führt zunächst zu einer Intensitätsabnahme beider Signale. Während im Verlauf dieser Trocknung eine Verringerung des OH-Signals beobachtet werden kann, ist kein weiterer Intensitätsverlust im Bereich von 1540-1650 cm^{-1} feststellbar. Dies lässt darauf schließen, dass die Bande allein mit den NO_x -Oberflächenspezies auf dem Trägermaterial in Verbindung steht. Im Vergleich zum vor der H_2 -SCR-Reaktion aufgenommenen Spektrum zeigt das nach der Trocknung verbleibende Signal keine Abnahme. Darauf basierend ist davon auszugehen, dass die auf dem Träger gebundenen NO_x -Spezies nicht an der H_2 -SCR-Reaktion beteiligt sind, sondern nur die an den Platinzentren. Beim promotorhaltigen Katalysator sind im Vergleich zum wolframfreien System sowohl bei 80 °C als auch bei 125 °C zusätzliche Signale im Bereich von 2000 bis 2250 cm^{-1} zu beobachten. Diese sind nach der Literatur NO^+ , NO_2^+ und $\text{NO}^{\delta+}$ bzw. $\text{NO}_2^{\delta+}$ zuzuordnen, die an das oxidische Trägermaterial, insbesondere an die Lewis-Säure W^{6+} , koordiniert sind ^[49,86]. Nach der Behandlung mit der H_2/O_2 -Mischung ist ersichtlich, dass die Signale im Bereich von 2000 bis

2250 cm^{-1} rasch an Intensität abnehmen und nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten nahezu nicht mehr zu beobachten sind (Abb. 6-35 und 6-37). Allerdings ist durch Spülen ebenfalls ein ähnlich schneller Rückgang der Intensität dieser Bande zu erreichen. Dies legt die Annahme nahe, dass die Spezies ebenfalls nicht in die H_2 -SCR-Reaktion involviert sind und es ist darüber hinaus denkbar, dass diese durch das sich bei der H_2/O_2 -Reaktion gebildete Wasser verdrängt werden. Es ist nämlich bekannt, dass H_2O bis ca. 300 °C an WO_3 koordiniert ist^[99].

Die DRIFTS-Experimente zeigen somit, dass am 2Pt/11W/ZrO₂-Katalysator ausschließlich auf Platin chemisorbiertes NO mit Wasserstoff unter sauerstoffreichen Bedingungen umgesetzt wird. Die am Trägermaterial koordinierten Nitrate-Spezies zeigen hingegen keine Reaktivität. Der Pt/11W/ZrO₂-Katalysator weist bei der H_2 -SCR-Reaktion bei 80 bzw. 125 °C eine mit 20 bzw. 80% stark unterschiedliche N_2 -Selektivität auf. Prinzipiell könnte dieses Verhalten damit zu begründen sein, dass zwei verschiedene Reaktionsmechanismen existieren, die je nach Temperatur dominieren und eine entsprechende Produktselektivität bewirken. Allerdings zeigen die Untersuchungen bei 80 und 125 °C im Fall der Wasserstoffbehandlung ein identisches Verhalten. Dies weist daraufhin, dass jeweils der gleiche Mechanismus der H_2 -SCR-Reaktion vorliegt, nämlich der Mechanismus nach Burch. Auch die simultane Dosierung der Modellgasmatrix (2000 ppm H_2 , 500 ppm NO_x und 6 Vol.-% O_2 , Balance Ar) zeigt bei der in-situ-Untersuchung am promotorhaltigen und WO_3 -freien System keine qualitative Veränderung der Spektren, die bei 80 °C bzw. bei 125 °C aufgenommen werden.

Die auf Basis der DRIFTS-Untersuchungen erhaltenen Schlussfolgerungen werden von den NO_x -TPD-Experimenten am 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysator⁴ bestätigt. Diese Studien zeigen, dass die am Trägermaterial koordinierten NO_x -Spezies bei Behandlung mit einer H_2/O_2 -Gasmischung nicht reagieren bzw. entfernt werden. Der bei 80 °C beaufschlagte 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysator desorbiert bei einer eingesetzten Masse von 1,5 g 40 μmol NO_x , die bei 125 °C beladene Substanz im Vergleich dazu 18,8 μmol NO_x (Abb. 6-27 und 6-30). Da sich bei höheren Temperaturen das Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht in Richtung der Desorption bewegt, ist die bei

⁴ Im Gegensatz zu den IR-Untersuchungen kann der 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysator verwendet werden, da lediglich die Summe der desorbierten NO_x -Stoffmenge von Interesse ist. Auf Grund der erheblich höheren Platindispersion (vgl. Kapitel 6.1) ist aber eine vergleichbare Anzahl an aktiven Zentren wie bei dem 2Pt/11W/ZrO₂-System vorhanden (vgl. Kap. 7.3).

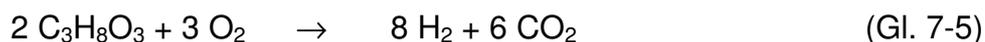
125 °C adsorbierte Menge an NO_x geringer. Wird nun der bei 80 °C mit NO_x gesättigte Katalysator, isotherm mit der H₂/O₂-Mischung behandelt, erfolgt die Desorption von 30 μmol NO_x. Dies könnte auf das in Folge der H₂/O₂-Reaktion entstehende Wasser zurückzuführen sein, welches NO_x vom Trägermaterial verdrängt. Darüber hinaus ist die thermische Desorption auf Grund einer lokalen Temperaturerhöhung durch die exotherme H₂-Oxidation nicht auszuschließen, auch wenn vor und nach dem Katalysatorbett keine Änderung der Temperatur messbar ist. Anschließend wird im Verlauf der temperaturprogrammierten Desorption eine NO_x-Menge von 9,7 μmol freigesetzt. Die Summe der desorbierten NO_x-Stoffmenge von 39,7 μmol entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit exakt der Menge von 40 μmol, die am Katalysator adsorbiert war. Daraus resultiert, dass bei der Dosierung von H₂ in Anwesenheit von O₂ kein messbarer Umsatz der NO_x-Spezies auf dem Trägermaterial erfolgt. Das Experiment, das analog bei 125 °C durchgeführt wird, zeigt das identische Verhalten. Da davon ausgegangen werden kann, dass der Bedeckungsgrad von NO_x an Pt sehr gering ($\Theta < 0,001$) und damit vernachlässigbar ist^[80], kann daraus gefolgert werden, dass am Trägermaterial keine NO_x-Reduktion, bzw. lediglich in nicht-detektierbarem Ausmaß, stattfindet. Dies bedeutet, dass die H₂-SCR-Reaktion ausschließlich an Platin abläuft und somit dem Mechanismus nach Burch folgt und der von Costa postulierte Mechanismus auszuschließen ist.

Die TPD-Experimente (Kap. 6.5.1; Abb. 6-29 und 6-32), die in Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt werden, zeigen aber, dass generell auf der Trägersubstanz lokalisierte NO_x-Spezies mittels Wasserstoff reduziert werden können. Diese Reaktion könnte durchaus nach dem von Costa et al. postulierten Mechanismus^[34,49] verlaufen (s.o. und Kap. 3.1.2). Offensichtlich unterdrückt aber Sauerstoff diesen Reaktionspfad. Es ist daher anzunehmen, dass sich wegen der schnellen Kombination von adsorbierten Sauerstoff- und Wasserstoffatomen die Wahrscheinlichkeit deutlich verringert, dass Wasserstoffatome auf Platin zum Trägermaterial diffundieren können, um einen Spill-Over zu bewirken.

7.5 Bereitstellung von H₂ im Kraftfahrzeug und Kraftstoffmehrerbrauch

Die Abschätzung des Wasserstoffbedarfs für die Anwendung im Kraftfahrzeug ist nur bedingt möglich. Es ist offensichtlich, dass eine konstante Dosierung ineffizient wäre, da sich speziell beim Pkw ständig wechselnde Betriebszustände entsprechend der Verkehrsverhältnisse ergeben. Auch unter Berücksichtigung der Abgasrückführung ergibt sich, dass nur bei bestimmten Betriebsparametern eine Wasserstoffdosierung sinnvoll ist. So ist vor allem bei Beschleunigungsphasen ein erhöhter NO_x-Ausstoß zu erwarten. Daraus wäre z.B. lediglich eine temporäre bzw. eine dem Motorkennfeld angepasste Wasserstoffdosierung zu erwägen. So kann der Bedarf an H₂ weiter verringert werden.

Zur Onboard-Generierung von Wasserstoff kann wie bereits in Kapitel 3.1.2 erwähnt wird z.B. die Elektrolyse, oder das katalysierte Reformieren von Methanol eingesetzt werden (Gl. 3-8 und 3-9). Nachteilig bei diesen Varianten ist die benötigte Menge an elektrischer Energie bzw. der Bedarf an Zusatztanks. Die Möglichkeit aus dem Dieselmotorkraftstoff mittels Partieller Oxidation (Gl. 3-10) oder Dampfreformierung (Gl. 3-11) Wasserstoff zu gewinnen erscheint als die geeignetere Technik. Aber auch das derzeit kostengünstige Glycerin ist als Ausgangsprodukt für Wasserstoff mittels Partieller Oxidation denkbar (Gl. 7-5).



Der Energiebedarf für die endotherm ablaufenden Reaktionen kann dabei prinzipiell aus dem Abgas des Motors bereitgestellt werden. Über eine nachgeschaltete Wassergas-Shift-Reaktion (Gl. 3-12) kann die Wasserstoffausbeute weiter erhöht werden.

Die Partielle Oxidation bzw. die Dampfreformierung findet dabei an einem kompakten katalytischen Kontakt (z.B. Rh) statt. Der benötigte Kraftstoff kann hierbei direkt aus der Treibstoffleitung des Fahrzeugs entnommen werden. Auf Grund der höheren Wasserstoffausbeute ist die Dampfreformierung zu bevorzugen (vgl. Kap. 3.1.2), aber dazu müsste eigentlich wiederum ein Zusatzbehälter für Wasser mitgeführt werden. Allerdings ist es denkbar das Wasser aus dem Abgas zu verwenden. So könnte das wasser- und sauerstoffhaltige Abgas direkt zur Umsetzung von Diesel zu Wasserstoff in der Reformereinheit eingesetzt werden. Damit in möglichst kurzer Zeit

nach dem Motorstart die benötigte Betriebstemperatur des H₂-Generators realisiert werden kann, wird dieser motornah (z.B. am Abgaskrümmen) platziert. Das Eduktgasgemisch muss auf ca. 250 °C aufgeheizt werden, damit der H₂-Generator anspricht ^[53]. Die Zeitspanne, die benötigt wird bis die Abgaswärme nutzbar ist, könnte mittels elektrischer Heizung überbrückt werden. Die Arbeitstemperatur von ca. 800 °C wird dann durch die Exothermie der Partiellen Oxidation innerhalb von Millisekunden erreicht. Zudem kann dieser Prozess autotherm geführt werden ^[55]. Bei der Wasserstoffherzeugung aus Diesel mittels Motorabgas, das ca. 10 Vol.% H₂O und ca. 5 Vol.-% O₂ enthält, kann somit nach Gl. 7-6, aus Hexadekan als modellhafte Dieselkomponente die 33-fache Stoffmenge an Wasserstoff gewonnen werden.



Unter Verwendung der Daten vom MVEG-Fahrzyklus, der in Kapitel 3.1.2 dargestellt ist, wird über die NO_x-Emission und den dazugehörigen Abgasmassenstrom der Wasserstoffbedarf abgeschätzt (vgl. Anhang K)). Daraus kann unmittelbar auf den Kraftstoffmehrverbrauch geschlossen werden. Der so berechnete Mehrverbrauch für die Wasserstoffbereitstellung für diese vergleichsweise leistungsstarke Maschine beträgt ca. 17 g bzw. 20 ml Dieseldieselkraftstoff. Die im MVEG-Zyklus benötigte Menge an Kraftstoff wird mit 2 l (vgl. Anhang K)) abgeschätzt. Damit wäre ein Mehrverbrauch an Diesel für die H₂-SCR-Reaktion von unter 1 % möglich. Diese Abschätzung zeigt, dass im Hinblick auf die Anwendung die Onboard-Erzeugung von Wasserstoff aus Kraftstoff als praktikabel erscheint.

8 Ausblick

Die vorliegende Arbeit leistet einen Beitrag zum Verständnis des Mechanismus der H_2 -SCR-Reaktion in sauerstoffreichem Abgas an platinhaltigen Katalysatoren und der Wirkungsweise eines Promotors auf die N_2 -Selektivität bei dieser Reaktion. Des Weiteren wird gezeigt, dass am $0,3Pt/11W/ZrO_2$ -Material NO_x mittels Wasserstoff nahezu selektiv zu Stickstoff reduziert wird. Der Transfer vom Pulver zum Wabenkörper gelingt und die Aktivität des Katalysatormaterials bleibt auch bei realitätsnahen Bedingungen erhalten, aber die Untersuchungen hinsichtlich der Anwendungstauglichkeit zeigen, dass ein vorgeschaltetes DOC-System vonnöten ist. Darüber hinaus wird dargelegt, dass der durch diese Abgasnachbehandlung verursachte Treibstoffmehrverbrauch mit 1% abgeschätzt werden kann. Um auch den Hochtemperaturbereich abzudecken ist eine Kombination mit der SCR-Technik denkbar, wobei der H_2 -SCR-Katalysator statt des Ammoniak-Sperrkatalysators eingesetzt werden könnte um Bauvolumen und Gewicht einzusparen.

Ein weiterer Beleg für den aufgezeigten Mechanismus der H_2 -SCR-Reaktion ermöglicht die SSITKA-Untersuchung. Durch diese Methode könnten die in der Reaktion involvierten NO_x -Spezies und deren Produkte quantifiziert werden, woraus sich weitere Aspekte des Mechanismus ableiten lassen. Kinetische Daten können durch Experimente an einem Kreislaufreaktor und der kinetischen Modellierung gewonnen werden. Auch STM-Experimente an modifizierten Pt-Einkristallen könnten weiteren Aufschluss über den Ablauf der Reaktion zugänglich machen. Die Analyse des Katalysatorsystems z.B. mittels hochauflösendem EDX ermöglicht eine nähere Untersuchung der Morphologie der Substanz, was zur Optimierung der Präparation des Materials wichtig erscheint. Basierend auf der Annahme, dass die Promotoren elektronischen Einfluss auf das Platin ausüben, können diese Effekte bei der Weiterentwicklung des Katalysatorsystems gezielt ausgenutzt werden. Neben modifizierten Trägersystemen könnten weitere Promotoren oder Mischungen von diesen eingesetzt werden. Auch die Dotierung der Substrate ist denkbar, oder die Manipulation des Platins durch Legierungsbildung.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen ist ein Muster unter realen Bedingungen an einem Motorenprüfstand zu testen, auch unter der Prämisse den unter diesen Bedingungen tatsächlich benötigten Wasserstoffbedarf zu ermitteln.

9 Literaturverzeichnis

- [1] C. Bliefert, Umweltchemie, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2002.
- [2] Umweltbundesamt, 2008 <http://www.umweltbundesamt.de>
- [3] Luftschadstoffemissionskataster Baden-Württemberg 2002, Zentrum für Umweltmessungen, Umwelterhebungen und Gerätesicherheit Baden-Württemberg (UMEG), Bericht Nr. 4-04/2004.
- [4] P. Gerde, B.A. Muggenburg, M. Lundberg, A.R. Dahl, Carcinogenesis 22 5 (2001) 741.
- [5] A. Hollemann, N. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin · New York (1995).
- [6] T.E. Graedel, P.J. Crutzen: Chemie der Atmosphäre, Spektrum, Heidelberg (1994).
- [7] D. Upadhyay, V. Panduri, A. Ghio, D.W. Kamp, Am. J. Respir. Cell Mol. Biol. 29 (2003) 180.
- [8] A. Heintz, G. Reinhardt: Chemie und Umwelt, Vieweg Braunschweig, 1991.
- [9] J. Zeldovich, Acta physiochim. URSS 21 4 (1946) 577.
- [10] J. Kolar: Stickstoffoxide und Luftreinhaltung, Springer Berlin (1990).
- [11] A. Miyamoto, B. Inoue, Y. Murakami, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Div. 18 (1979) 104.
- [12] R. Wunsch, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1996.
- [13] J. Barbier, D. Duprez, Appl. Catal. B 4 (1994) 105.
- [14] H. Abdulhamid, E. Fridell, M. Skoglundh, Top. Catal. 30/31 (2004) 161.
- [15] W. Weisweiler, B. Maurer, M. Wendler, KfK-PEF Karlsruhe, Projekt Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung (PEF), S. 323-333, 1994.
- [16] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, Appl. Catal. B 18 (1998) 1.
- [17] F.J.J.G. Janssen, F.M.G. van den Kerkhof, H. Bosch, J.R.H. Ross, J. Phys. Chem. 91 23 (1987) 5921.
- [18] W. Weisweiler, F. Buchholz, S. Schmitzer, C. Walz, Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik 2000.
- [19] F. Buchholz, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2000.
- [20] M. Schneider, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1999.

- [21] L. Olssen, B. Westerberg, H. Persson, E. Fridell, M. Skoglundh, B. Andersson, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 10433.
- [22] R. Burch, P.J. Millington, A.P. Walker, *Appl. Catal. B* 4 (1994) 65.
- [23] S. Kurze, W. Weisweiler, *Chem. Eng. Technol.* 22 (10) (1999) 855.
- [24] S. Kureti, Diplomarbeit, Institut für Chemische Technik, Universität Karlsruhe 1996.
- [25] J.H. Jones, J.T. Kummer, K. Otto, M. Shelef, E.E. Weaver, *Environ. Sci. Technol.* 9 (1971) 791.
- [26] Florian Schott, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 2003.
- [27] A. Wildermann, Dissertation, Universität Erlangen, 1994.
- [28] G. Heil, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1995.
- [29] E. Frank, H. Oguz, W. Weisweiler, *Chem. Eng. Technol.* 26 (2003) 6.
- [30] M. Machida, S. Ikeda, D. Kurogi, T. Kijima, *Appl. Catal. B* 35 (2001) 107.
- [31] R. Burch, M.D. Coleman, *Appl. Catal. B* 23 (1999) 115.
- [32] B. Frank, R. Lübke, G. Emig, A. Renken, *Chem. Eng. Technol.* 21 (1998) 6.
- [33] K. Yokota, M. Fukui, T. Tanaka, *Appl. Surf. Sci.* 121/122 (1997) 273.
- [34] C.N. Costa, P.G. Savva, C. Andronikou, P.S. Lambrou, K. Polychronopoulou, V.C. Belessi, V.N. Stathopoulos, P.J. Pomonis, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 209 (2002) 456.
- [35] J.P. Breen, R. Burch, J. Hardacre, C.J. Hill, B. Krutzsch, B. Bandl-Konrad, E. Jobson, L. Cider, P.G. Blakeman, L.J. Peace, M.V. Twigg, M. Preis, M. Gottschling, *Appl. Catal. B* 70 (2007) 36.
- [36] A. Ueda, T. Nakao, M. Azuma, T. Kobayashi, *Catal. Today* 45 (1998) 135.
- [37] N. Macleod, R.M. Lambert, *Appl. Catal. B* 46 (2003) 483.
- [38] G. Qi, R.T. Yang, L.T. Thompson, *Appl. Catal. A* 259 (2004) 261.
- [39] Y.W. Lee, E. Gulari, *Catal. Commun.* 5 (2004) 499.
- [40] B. Wichterlova, P. Sazama, J.P. Breen, R. Burch, C.J. Hill, L. Capek, Z. Sobalik, *J. Catal.* 235 (2005) 195.
- [41] J.P. Breen, R. Burch, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 4805.
- [42] C.N. Costa, V.N. Stathopoulos, V.C. Belessi, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 197 (2001) 350.
- [43] R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, L.E. Trimble, A.S. Cooper, F.J. Disalvo, P.K. Gallagher, *J. Sol. State Chem.* 14 (1975) 395.
- [44] A. Lindstedt, D. Strömberg, M.A. Milh, *Appl. Catal. B* 116 (1994) 109.

- [45] D. Ferri, L. Forni, M.A.P. Dekkers, B.E. Nieuwenhuys, *Appl. Catal. B* 16 (1998) 339.
- [46] G.L. Chiarello, D. Ferri, J.-D. Grunwaldt, L. Forni, A. Baiker, *J. Catal.* 252 (2007) 137.
- [47] B. Frank, G. Emig, A. Renken, *Appl. Catal. B* 19 (1998) 45.
- [48] C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 2620.
- [49] C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 3010.
- [50] C.N. Costa, P.G. Savva, J.L. Fierro, A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. B* 75 (2007) 147.
- [51] S. Segal, K.B. Anderson, K. A. Carrado. C. L. Marshall, *Appl. Catal. A* 231 (2002) 215.
- [52] B. A. Peppley, J. C. Amphlett, L. M. Kearns, R. F. Mann, *Appl. Catal. A* 179 (1999) 31.
- [53] B.J. Dreyer, I.C. Lee, J.J. Krummenacher, L.D. Schmidt, *Appl. Catal. A* 307 (2006) 184.
- [54] Aidu Qi, Shudong Wang, Changjun Ni, Diyong Wu, *Int. J. Hyd. Energy* 32 (2007) 98.
- [55] R.P. O`Conner, E.J. Klein, L.D. Schmidt, *Catal. Lett.* 70 (2000) 99.
- [56] A. Roine, *HSC User`s Guide*, Outokumpu Research Oy, 1994.
- [57] N. Feteke, R. Kemmler, D. Voigtländer, B. Krutzsch, E. Zimmer, G. Wenniger, W. Stehlau, J.A.A. van den tillaart, J. Leyrer, E.S. Lox, W. Müller, *SAE Paper* 960133 (1996).
- [58] I. Nova, L. Castoldi, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, F. Prinetto, G. Ghiotti, *J. Catal.* 222 (2004) 377.
- [59] F. Rohr, S.D. Peter, E. Lox, M. Kögel, A. Sassi, L. Juste, C. Rigau, G. Belot, P. Gelin, M. Primet, *Appl. Catal. B* 56 (2005) 201.
- [60] D. Chatterjee, O. Deutschmann, J. Warnatz, *Faraday Discuss.* 119 (2001) 371.
- [61] D. Reichert, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, 2007.
- [62] J. Yang, G. Mestl, D. Herein, R. Schlögl, J. Find, *Carbon* 38 (2000) 715.
- [63] S. Kureti, W. Weisweiler, K. Hizbullah, *Appl. Catal. B* 43 3 (2003) 281.
- [64] J. Hagen, *Technische Katalyse*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1996.
- [65] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Verlag Chemie Weinheim, 1982.

- [66] W.J. Moore, D.O. Hummel, *Physikalische Chemie*, Walter de Gruyter Berlin, 1986.
- [67] DIN 66131. Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) 1975.
- [68] J. Seifert, G. Emig, *Chem. Ing. Tech.* 59 (1987) 475.
- [69] R. Jenkins, R.L. Snyder, *X-Ray Powder Diffraction*, Wiley Interscience, Volume 138 (1996).
- [70] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania 1974.
- [71] K. Moradi, C. Depecker, J. Corset, *Appl. Spectroscopy* 48 12 (1994) 1491.
- [72] J. Sirita, S. Phanichphant, F. C. Meunier, *Anal. Chem.* 79 (2007) 3912.
- [73] F.J.P. Schott, S. Kureti, Report of the BWPLUS project BWI 23002, http://bwplus.fzk.de/inhalt_berichte_bwplusreihe.html
- [74] J. Adler, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 2006.
- [75] S. Kureti, F.J.P. Schott, DE 10 2005 038547.8
- [76] F.J.P. Schott, P. Balle, J. Adler, S. Kureti, *Appl. Catal. B* 87 (2009) 18.
- [77] D. Ciuparu, A. Ensuque, G. Shafeev, F. Bozen-Verduraz, *J. Mater. Sci. Lett.* 19 (2000) 931.
- [78] N. Apostolescu, B. Geiger, K. Hizbullah, M.T. Jan, S. Kureti, D. Reichert, F. Schott, W. Weisweiler *Appl. Catal. B* 62 (2006) 104.
- [79] D. Briggs, M. P. Seah, *Practical surface analysis*, Vol. I, J. Wiley, Chichester, 1990.
- [80] M. Crocoll, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2003.
- [81] M. Schwickardi, J. Thorsten, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem. Mater.* 14 (9) (2002) 3913.
- [82] S. Kureti, Habilitationsschrift, Universität Karlsruhe, 2008.
- [83] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, J. Wiley, New York, 1997.
- [84] A.A. Davydov, *Infrared spectroscopy of adsorbed species on the surface of transition metal oxides*, J. Wiley, New York, 1990.
- [85] P.J. Levy, V. Pitchon, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, C. Gauthier, *J. Catal.* 178 (1998) 363.
- [86] N. Apostolescu, T. Schröder, S. Kureti, *Appl. Catal. B* 51 (2004) 43.
- [87] T. Szailer, J.H. Kwak, D.H. Kim, J.C. Hanson, C.H.F. Peden, J. Szanyi, *J. Catal.* 239 (2006) 51.

-
- [88] E. Fridell, H. Persson, B. Westerberg, L. Olsson, M. Skoglundh, Swedish Catal. Lett. 66 (1,2) (2000) 71.
- [89] T. Hilpert, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2006.
- [90] A. Blume, Dissertation, TU Berlin, 2004.
- [91] Abteilungsbericht 1998 der Abteilung Festkörperphysik, Universität Ulm, <http://www.uni-ulm.de/fkp/berichte/ic1/ic1.htm>
- [92] E.I. Ross-Medgaarden, W.V. Knowles, T. Kim, M.S. Wong, W. Zhou, C.J. Kiely, I.E. Wachs, J. Catal. 256 (2008) 108.
- [93] G.D. Parfitt, K.S.W. Sing, Acad. Press, London (1976).
- [94] G. Bergeret, P. Gallezot, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 4, J. Wiley, New York, 1997.
- [95] I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, R.M. Lambert, N. MacLeod, L. Nalbantian Appl. Catal. B 22 (1999) 123.
- [96] M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, A. Palermo, R.M. Lambert, Appl. Catal. B 33 (2001) 293.
- [97] E.I. Altman, R.J. Gorte, J. Catal. 110 (1988) 191.
- [98] O. Deutschmann, Habilitationsschrift, Universität Heidelberg, 2001.
- [99] S. Kuba, Ph.D. thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2001.

Anhang

A) Fehlerbetrachtung zur Gasanalytik

Da in Kapitel 6 die messbare Konzentration der verschiedenen Gase unmittelbar als Messgröße herangezogen wird, ist die Betrachtung des Messfehlers dieser Größe unerlässlich. Bei der Betrachtung von Fehlerquellen im Rahmen der Konzentrationsmessung von Gasen sind grundsätzlich die zufälligen und systematischen Fehler zu unterscheiden. Den zufälligen Fehlern können die Messgenauigkeit des Detektors $\Delta c_{\text{Detektor}}$, als auch die Genauigkeit der jeweiligen Massendurchflussregler zugerechnet werden. Da die Durchflussregler im Verlauf eines TPR-Experimentes stationär arbeiten, ist die Gasdosierung als Fehlerquelle auszuschließen.

Zu den systematischen Fehlern $\Delta c_{\text{systematisch}}$ sind die Genauigkeit der Kalibriergaskonzentration Δc_{Gas} und die Linearitätsabweichung der Messgeräte $\Delta c_{\text{Linearität}}$ zu zählen. Diese beiden Fehler können sich gegenseitig aufheben, so dass zur Berechnung des gesamten systematischen Fehlers die quadratische Summe der Einzelbeträge verwendet werden kann (Gl. A-1).

$$\Delta c_{\text{systematisch}} = (\Delta c_{\text{Gas}}^2 + \Delta c_{\text{Linearität}}^2)^{1/2} \quad (\text{Gl. A-1})$$

Ebenfalls wird angenommen, dass sich systematische und zufällige Fehler zum Teil aufheben können. Daher wird bei der Kombination beider zum Gesamtfehler Δc_{gesamt} ebenfalls quadratisch summiert (Gl. A-2).

$$\Delta c_{\text{gesamt}} = (\Delta c_{\text{zufällig}}^2 + \Delta c_{\text{systematisch}}^2)^{1/2} \quad (\text{Gl. A-2})$$

Mit Kenntnis von Δc_{gesamt} kann der relative Fehler Δc_{rel} als Funktion der Konzentration berechnet werden (Gl. A-3).

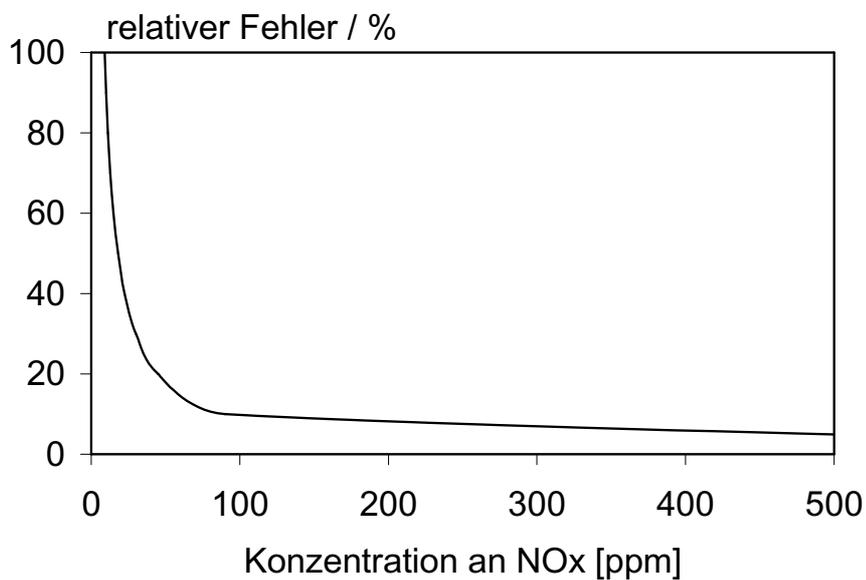
$$\Delta c_{\text{rel}} = (\Delta c_{\text{gesamt}}/c) \cdot 100 [\%] \quad (\text{Gl. A-3})$$

Der daraus resultierende relative Fehler in Abhängigkeit der NO_x -Konzentration ist in Abbildung A-1 dargestellt.

Tab. A-1: Fehlerangaben

Gas/Methode	$\Delta c_{\text{Detektor}}$ [ppm]	Δc_{Gas} [ppm]	$\Delta c_{\text{Linearität}}$ [ppm]	Δc_{gesamt} [ppm]
NO _x , CLD	4	7	4	9
N ₂ , GC/WLD	2	4	4	6
N ₂ O, NDIR	4	4	4	7
H ₂ , WLD	2	2	4	5

Bei den angegebenen Größen handelt es sich jeweils um Herstellerangaben.

**Abb. A-1:** Relativer Fehler in Abhängigkeit von der Konzentration an NO_x

Hieraus ergibt sich, dass der relative Fehler bei einer NO_x-Konzentration größer 90 ppm kleiner 10% beträgt. Weshalb zur Fehlerminimierung zu NO_x-Umsätzen von kleiner als 20% keine Werte für die N₂- bzw. N₂O-Selektivität angegeben werden (vgl. Kapitel 6.3).

B) Berechnung der Gasmengen aus den TPD-Experimenten

Der Volumenanteil X_i der Komponente i am Gesamtvolumenstrom V_{ges} kann entsprechend Gleichung A-4 durch Integration der Konzentration c_i^{aus} der desorbierten Komponente i über den gesamten Temperaturbereich dividiert durch die Temperaturdifferenz ΔT berechnet werden.

$$X_i = \frac{\int_{T_A}^{T_E} c_i^{\text{aus}} dT}{\Delta T} \quad (\text{Gl. A-4})$$

T_A = Temperatur des Gasstromes zu Beginn des Experiments [K]

T_E = Temperatur des Gasstromes am Ende des Experiments [K]

c_i^{aus} = Konzentration der desorbierten Komponente i [ppm]

ΔT = Temperaturdifferenz $T_E - T_A$ [K]

Das Gesamtvolumen V_{ges} , das während der gesamten Versuchsdauer t über den Katalysator geflossen ist, berechnet sich wie folgt:

$$V_{\text{ges}} = \frac{\Delta T \dot{V}}{\beta} \quad (\text{Gl. A-5})$$

\dot{V} = Volumenstrom [l/h]

β = Heizrate [K/h]

Weiterhin lässt sich das Gesamtvolumen $V_{\text{ges},i}$ der desorbierten Komponente i nach Gleichung A-6 bestimmen.

$$V_{\text{ges},i} = V_{\text{ges}} X_i \cdot 10^{-6} \quad (\text{Gl. A-6})$$

Die Stoffmenge n_i der desorbierten Komponente i berechnet sich unter Verwendung des idealen Gasgesetzes nach Gleichung A-7.

$$n_i = \frac{V_{\text{ges},i} p}{RT} \quad (\text{Gl. A-7})$$

Durch Einsetzen der Gleichungen A-4 bis A-6 in Gleichung A-7 erhält man:

$$n_i = \frac{10^{-6} p V}{RT\beta} \int_{T_A}^{T_E} c_i^{\text{aus}} dT \quad (\text{Gl. A-8})$$

T = Temperatur, bei der c_i^{aus} gemessen wird [K]

Die Verwendung des idealen Gasgesetzes stellt nur eine Näherung dar. Da jedoch die desorbierten Gasmengen lediglich untereinander verglichen werden, wird diese Vereinfachung als gerechtfertigt angesehen.

Entsprechend der obigen Ausführung kann auch über die Zeit integriert werden. Da hierbei die Heizrate β nicht einfließt eignet sich diese Vorgehensweise bei einer nichtlinearen Temperaturführung.

C) Definition und Berechnung der Wasserstoffselektivität

Die Bildung von Lachgas aus NO benötigt nur die Hälfte der Stoffmenge die zur Bildung von N_2 erforderlich ist. Unter Berücksichtigung der Reaktionsgleichungen A-9 und A-10 ergibt sich deshalb für die Berechnung der H_2 -Selektivität die Gleichung A-11. Der H_2 -Umsatz wird über die auf Grund der Dosierung bekannte Eingangskonzentration von H_2 und der aus der Reaktion (Gl. A-12) resultierenden Verringerung der O_2 -Konzentration nach Gl. A-13 berechnet.



$$S(\text{H}_2) = \frac{c(\text{NO}_x)_{\text{ein}} - c(\text{NO}_x)_{\text{aus}} - c(\text{N}_2\text{O})}{c(\text{H}_2)_{\text{ein}}} \quad (\text{Gl. A-11})$$



$$U(\text{H}_2) = \frac{2c(\text{O}_2)_{\text{ein}} - 2c(\text{O}_2)_{\text{aus}}}{c(\text{H}_2)_{\text{ein}}} \quad (\text{Gl. A-13})$$

D) Berechnung der Platindispersion

Die Platindispersion D_{Pt} beschreibt das Verhältnis der aktiven Platinatome zu der Gesamtanzahl der Platinatome entsprechend der Gleichung A-14. Dabei wird die Anzahl der aktiven Platinzentren über die Adsorptionsstöchiometrie nach Gleichung A-15 bestimmt.

$$D_{\text{Pt}} = \frac{n(\text{Pt})_{\text{akt}}}{n(\text{Pt})_{\text{ges}}} \quad (\text{Gl. A-14})$$

$$n(\text{Pt})_{\text{akt}} = n(\text{H})_{\text{des}} \quad (\text{Gl. A-15})$$

E) Berechnung der Turnover Frequency

Im Speziellen ist die TOF ist die pro Sekunde umgesetzte Anzahl an NO_x -Molekülen Z_{NO_x} im Verhältnis zur Anzahl an aktiven Platinzentren Z_{Pt} (Gl. A-16a). Dabei berechnet sich Z_{NO_x} und Z_{Pt} nach Gleichung A-17 und A-18. Über die Avogadro-Zahl kann dies auch als Quotient der jeweiligen Stoffmengen, wie in Gleichung A-16b dargestellt, formuliert werden.

$$\text{TOF} = \frac{Z_{\text{NO}_x}}{Z_{\text{Pt}}} \quad (\text{Gl. A-16a})$$

$$\text{TOF} = \frac{n(\text{NO}_x)_{\text{umgesetzt}}}{n(\text{Pt})} \quad (\text{Gl. A-16b})$$

$$Z_{\text{NO}_x} = \frac{c(\text{NO}_x) \cdot \dot{V} \cdot N_A \cdot U(\text{NO}_x)}{V_M} \quad (\text{Gl. A-17})$$

$$Z_{\text{Pt}} = \frac{c_{\text{m}}(\text{Pt}) \cdot m_{\text{Kat}} \cdot N_{\text{A}} \cdot D_{\text{Pt}}}{M(\text{Pt})} \quad (\text{Gl. A-18})$$

\dot{V}	= Volumenstrom	[l/s]
$c(\text{NO}_x)$	= NO_x -Konzentration	[ppm]
$c_{\text{m}}(\text{Pt})$	= Pt-Massenkonzentration	[%]
V_{M}	= Molvolumen	[l/mol]
N_{A}	= Avogadrozahl	[mol ⁻¹]
$U(\text{NO}_x)$	= NO_x -Umsatz (am Pulver bzw. WK)	[%]
m_{Kat}	= Katalysatormasse	[g]
$M(\text{Pt})$	= Molare Masse von Pt	[g/mol]
D_{Pt}	= Platindispersion	[%]

F) Bestimmung des Durchmessers der Pt-Partikel

Unter Annahme kugelförmiger Platinpartikel kann deren Durchmesser d_{m} über Gleichung A-20 mittels der Platindispersion bestimmt (empirisch) werden. S_{Pt} bezeichnet dabei die spezifische Platinoberfläche, diese errechnet sich mittels Gleichung A-21.

$$d_{\text{m}} = \frac{6}{(\rho_{\text{Pt}} \cdot S_{\text{Pt}})} \quad (\text{Gl. A-20})$$

$$S_{\text{Pt}} = \frac{(Z_{\text{Pt}} \cdot A_{\text{Pt}})}{m_{\text{Pt}}} \quad (\text{Gl. A-21})$$

Dabei bezeichnet Z_{Pt} (A-22) die Anzahl an aktiven Platinzentren $n(\text{Pt})_{\text{akt}}$ und A_{Pt} die Fläche eines Platinatoms.

$$\begin{aligned} Z_{\text{Pt}} &= n(\text{Pt}) \cdot N_{\text{A}} \cdot D_{\text{Pt}} && (\text{Gl. A-22; vgl.} \\ &= n(\text{Pt})_{\text{akt}} \cdot N_{\text{A}} && \text{Gl. A-14, -15, -18}) \\ &= n(\text{H})_{\text{des}} \cdot N_{\text{A}} \end{aligned}$$

$$\rho_{\text{Pt}} = 2,145 \cdot 10^7 \text{ g/m}^3$$

$$A_{\text{Pt}} = 6,16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$$

G) Bestimmung des Flächenbedarfs einer WO₃-Monolage

Die Monolage von WO₃ sei als eine im zweidimensionalen zusammengesetzte Schicht definiert, die aus (WO₂)-Einheiten besteht. Die W/O-Stöchiometrie von 0,5 ergibt sich aus der ReO₃-Struktur des Wolframoxides, aus der man ableiten kann, dass in einer Schicht nur jeder zweite Gitterplatz mit Wolframionen besetzt ist. Die zur Absättigung benötigten Sauerstoffionen sind somit in der Ebene darüber bzw. darunter angeordnet. Auf Grund des Größenverhältnis von W⁶⁺- und O²⁻-Ionen kann die Monolage vereinfacht als dichteste Kugellage von O²⁻-Ionen betrachtet werden. Die Anzahl der Sauerstoffionen in der Monolage entspricht somit der doppelten Anzahl der Wolframionen. Der spezifische Flächenbedarf A_M(WO₃) berechnet sich folglich nach Gleichung A-23. Der Faktor f berücksichtigt die Flächenausnutzung einer dichtesten Kugellage von 74%.

$$A_{\text{M}}(\text{WO}_3) = \frac{2n(\text{WO}_3) \cdot N_{\text{A}} \cdot A(\text{O}^{2-})}{M(\text{WO}_3) \cdot f} \quad (\text{Gl. A-23})$$

$$A(\text{O}^{2-}) = 6,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$$

$$f = 0,74$$

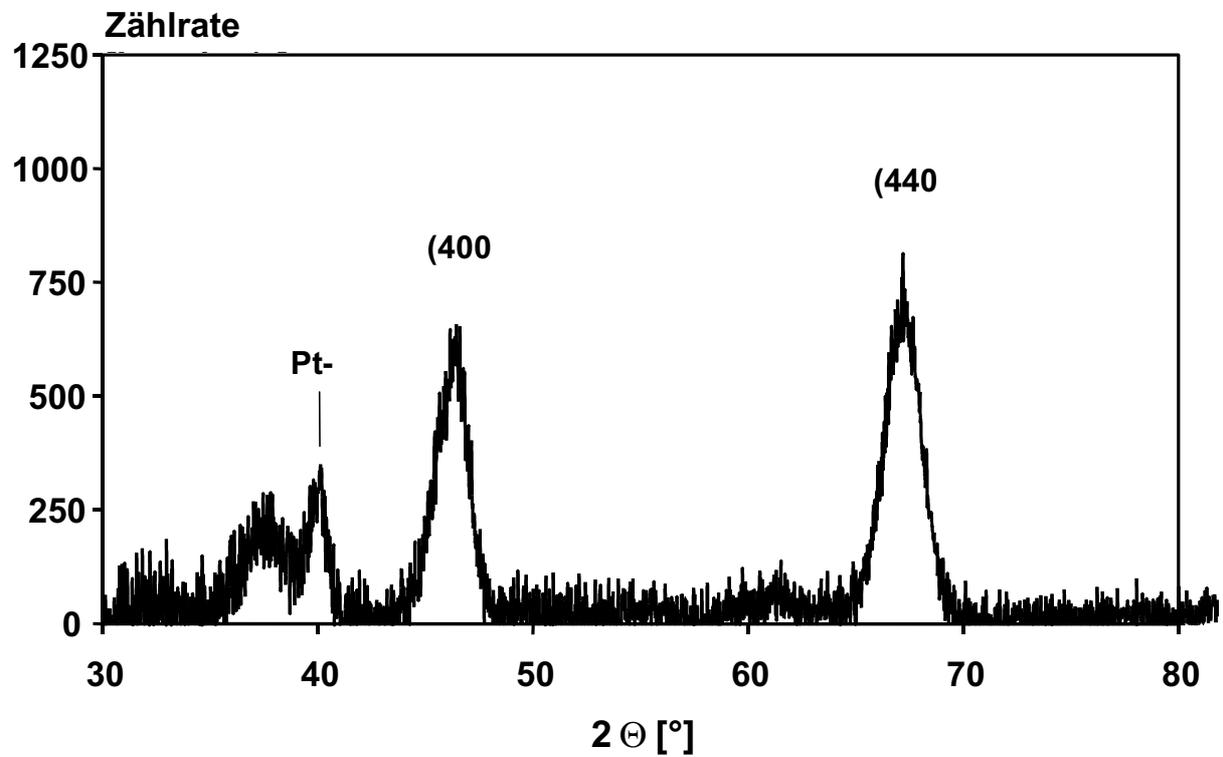
H) Röntgendiffraktogramm des 0,5Pt/Al₂O₃-Katalysators

Abb. A-2: Röntgendiffraktogramm des Referenzkatalysators 0,5Pt/Al₂O₃.

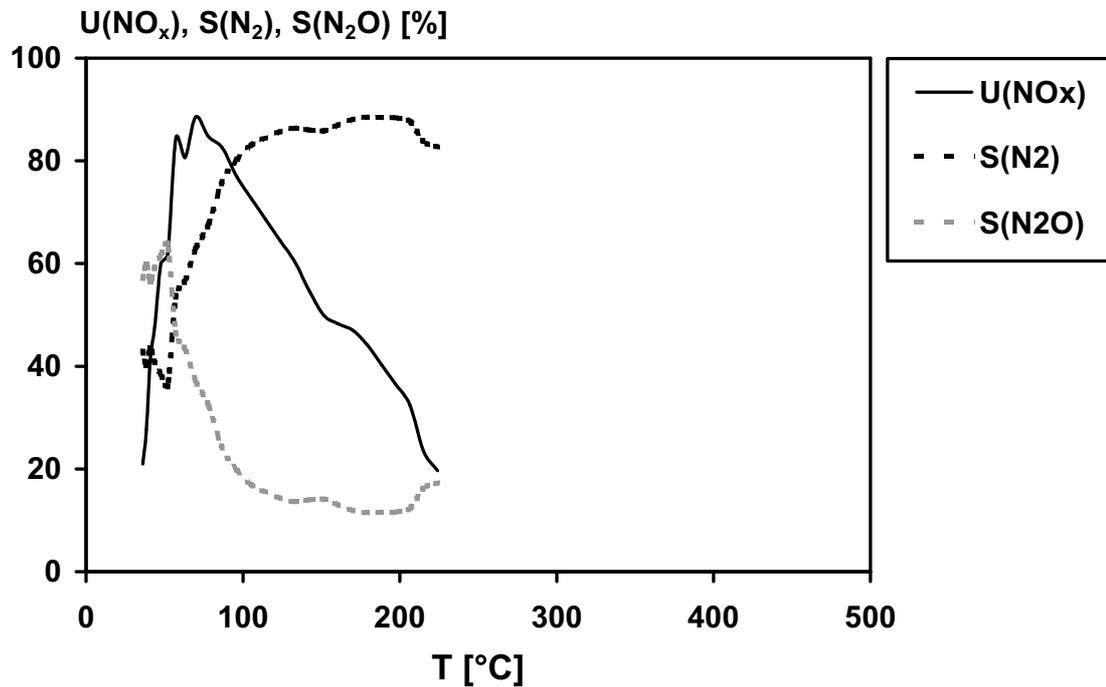
I) Ergebnis der TPR-Untersuchung mit 12 Vol.-% O₂

Abb. A-3: NO_x-Umsatz sowie N₂- und N₂O-Selektivität bei der H₂-SCR-Reaktion am 0,3Pt/11W/ZrO₂-Katalysator in synthetischem Diesel-Modellabgas ($m_{\text{Kat}} = 1,5 \text{ g}$, $c(\text{NO}) = 500 \text{ ppm}$, $c(\text{H}_2) = 2000 \text{ ppm}$, $c(\text{O}_2) = 12 \text{ Vol.-%}$, Ar Balance, S.V. = 22000 h⁻¹).

J) DRIFT-Spektren

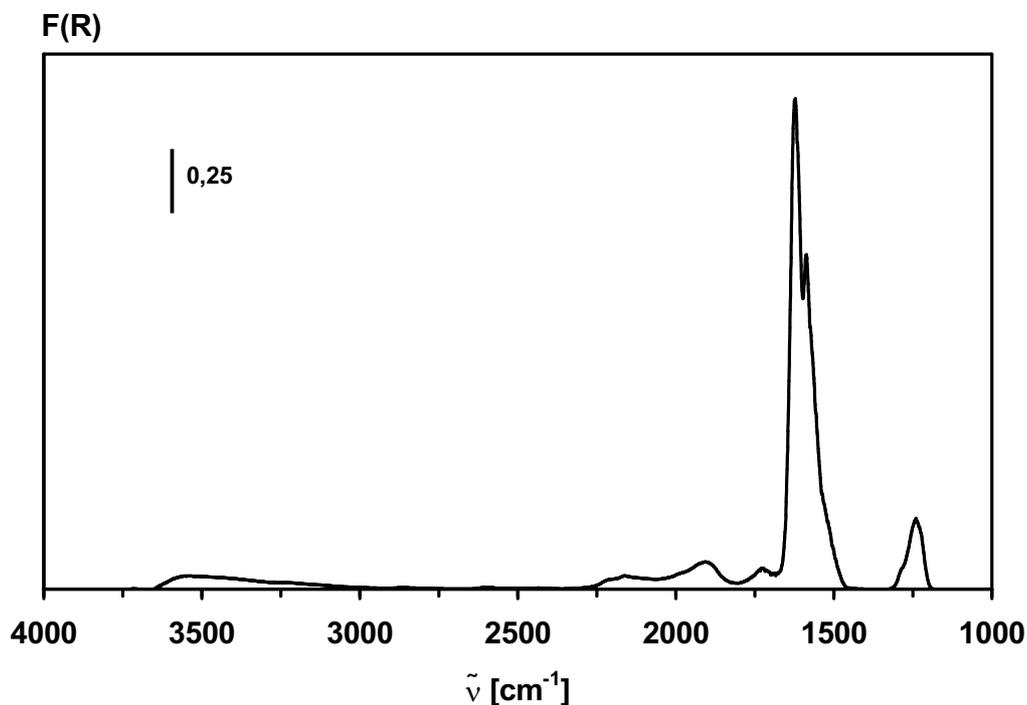


Abb. A-4: DRIFT-Spektrum von ZrO_2 nach 5 min NO_x -Behandlung ($c(\text{NO}) = 1000 \text{ ppm}$, $c(\text{O}_2) = 6 \text{ Vol.-%}$, Ar Balance, $T = 30^\circ\text{C}$).

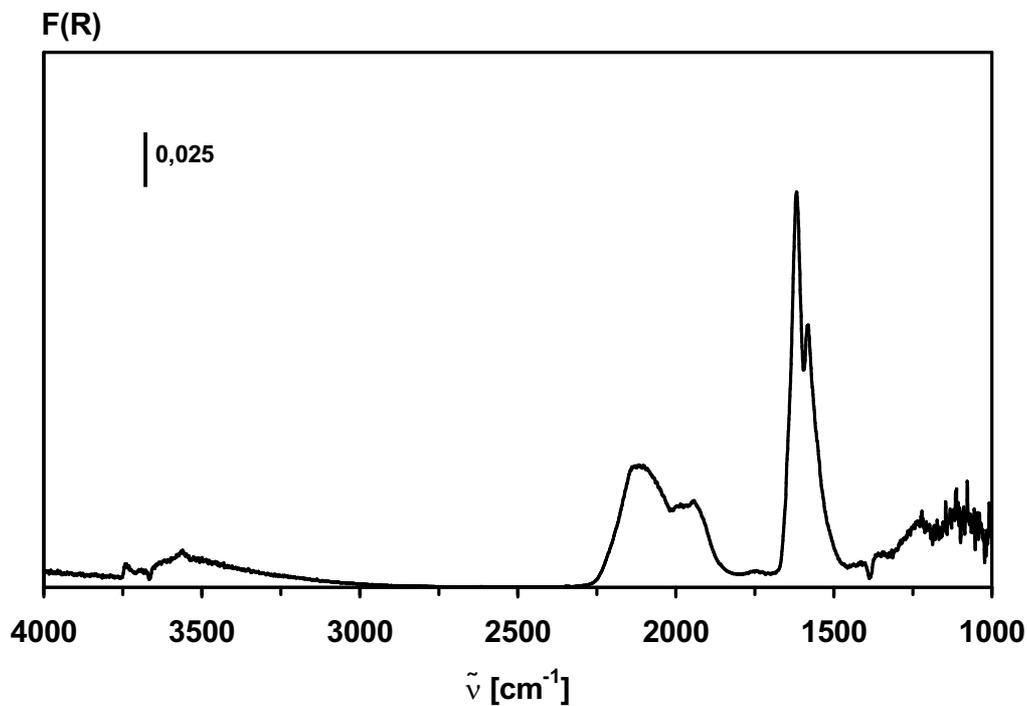


Abb. A-5: DRIFT-Spektrum von $11\text{W}/\text{ZrO}_2$ nach 5 min NO_x -Behandlung ($c(\text{NO}) = 1000 \text{ ppm}$, $c(\text{O}_2) = 6 \text{ Vol.-%}$, Ar Balance, $T = 30^\circ\text{C}$).

K) Abschätzung des Kraftstoffmehrverbrauchs

Zur Abschätzung des Treibstoffmehrverbrauchs werden die Ergebnisse der Wabenkörper-Experimente und die in Kapitel 3.1.2 aufgeführten MVEG-Daten herangezogen.

Analog zu den Ergebnissen der TPR am WK soll gelten, dass das Volumen- bzw. Stoffmengenverhältnis von H_2 und NO_x (vor Katalysator) stets 10 beträgt (Gl. A-24).

$$c(H_2)(t) = 10c(NO_x)(t) \quad (\text{Gl. A-24})$$

Der zu dosierende Massenstrom an H_2 in Abhängigkeit der Zeit $\dot{m}(H_2)(t)$ berechnet sich nach Gleichung A-25 aus der NO_x -Konzentration und dem Massenfluss des Abgases $\dot{m}(\text{Abgas})$. Da die Stoffmenge an NO_x derjenigen von NO entspricht, darf hier für $M(NO_x)$ die Molmasse von NO $M(NO)$ eingesetzt werden.

$$\dot{m}(H_2)(t) = \frac{10c(NO_x)(t) \cdot \dot{m}(\text{Abgas})(t) \cdot M(H_2)}{M(NO)} \quad (\text{Gl. A-25})$$

Wird $\dot{m}(H_2)(t)$ über die Zeit des MVEG-Zyklus integriert, ergibt sich die über den gesamten MVEG-Zyklus zu dosierende Masse an H_2 (Gl. A-26).

$$m(H_2) = \int_{t_0}^{t_e} \dot{m}(H_2)(t) dt \quad (\text{Gl. A-26})$$

Die somit benötigte Stoffmenge an Wasserstoff $n(H_2)$ kann über die Gleichung A-27 berechnet werden.

$$n(H_2) = \frac{m(H_2)}{M(H_2)} \quad (\text{Gl. A-27})$$

Die aus Diesel gewinnbare Menge an Wasserstoff wird über die folgenden Annahmen abgeschätzt. Als Modellkohlenwasserstoff wird Hexadekan verwendet

und Gleichung 7-3 bzw. A-28 für die Wasserstoffbildungsreaktion herangezogen (siehe Kapitel 3.1.2 und 7.5). Der Wirkungsgrad des Reformers wird mit 80% abgeschätzt.



Zur Berechnung des relativen Kraftstoffmehrverbrauchs wird der absolute Treibstoffverbrauch des Motors und der damit verbundenen Daten des MVEG-Zyklus durch den Vergleich mit einem in Bauart vergleichbaren aber wesentlich neueren, sparsameren Motor ermittelt. Dieser Motor ist ebenfalls ein R6-Zyl.-CR-Turbodieselmotor mit einem Hubraum von 3l (BMW, 180 KW, 520 Nm, Direkteinspritzung der 3. Generation). Der Kraftstoffverbrauch von 5,7l/6,7l/100km bezieht sich auf Werksangaben (BMW, 3er Modell, 10/2008).

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Florian Johannes Philip Schott
Geburtsdatum: 01. 04. 1978
Geburtsort: Freiburg i. Br.
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet

Schulbildung

1984 - 1985 Besuch der Grundschule in Weinstadt
1984 - 1988 Besuch der Grundschule in Neuenstadt a. K.
1988 - 1994 Besuch des Mörike Progymnasiums, Neuenstadt a. K.
1994 - 1997 Besuch des Albert-Schweitzer-Gymnasium, Neckarsulm
06/1997 Abitur

Studium

10/1997 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Karlsruhe (TH)
04/2000 Diplomvorprüfung
05/2002 Diplomhauptprüfung
06/2002 – 01/2003 Diplomarbeit am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe (TH) bei Prof. Dr. W. Weisweiler

Beruflicher Werdegang

03/2003 – 01/2004 Hilfwissenschaftler am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie der Universität Karlsruhe (TH)
seit 02/2004 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie der Universität Karlsruhe (TH)