

**Zeolithhaltige Katalysatoren für die
Nachbehandlung von sauerstoffreichem Abgas
aus Verbrennungsmotoren**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Detlef Scharr
aus Stuttgart

Hauptberichter: Professor Dr.-Ing. J. Weitkamp
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. H. Bertagnolli

Tag der mündlichen Prüfung: 22. 5. 2007

Institut für Technische Chemie
der Universität Stuttgart
2007

**Zeolithhaltige Katalysatoren für die
Nachbehandlung von sauerstoffreichem Abgas
aus Verbrennungsmotoren**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Detlef Scharr
aus Stuttgart

Hauptberichter: Professor Dr.-Ing. J. Weitkamp
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. H. Bertagnolli

Tag der mündlichen Prüfung: 22. 5. 2007

Institut für Technische Chemie
der Universität Stuttgart
2007

Mein Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. J. Weitkamp, ohne den diese Arbeit nicht hätte entstehen können. Die vielen Anregungen und die fruchtbaren Diskussionen waren mir eine gute Hilfe.

Bei Frau Dr. B. Burger und Herrn Dr. B. Krutzsch möchte ich mich für die Betreuung und die tatkräftige Unterstützung, die sie während dieser Arbeit geleistet haben recht herzlich bedanken.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. H. Breitbach, Herrn Dr. B. Keppeler den Kollegen des Arbeitskreises und den Mitarbeitern der Forschung und Entwicklung, für die freundliche Aufnahme und bereitwillige Unterstützung, die ich bei vielen Gelegenheiten erfahren durfte.

für Alexandra, Lucy
& Jule

Sokrates der alte Greis,
sagte oft in tiefen Sorgen:
„Ach, wie viel ist doch verborgen,
was man immer noch nicht weiß.“
W. Busch

1	ABKÜRZUNGEN, INDIZES, FORMELZEICHEN	1
2	ABSTRACT	4
3	ZUSAMMENFASSUNG	12
4	EINLEITUNG, PROBLEMSTELLUNG	14
5	MOTORABGAS UND ABGASREINIGUNG - STAND DER TECHNIK	16
5.1	MOTORISCHES ABGAS	16
5.1.1	Bildung von Stickoxiden bei der motorischen Verbrennung	18
5.2	DIE KATALYTISCHE REDUKTION DER STICKOXIDE IN OXIDIERENDER ATMOSPHERE	19
5.2.1	DeNOx-Verfahren zur Abgasnachbehandlung in Automobilen	20
5.2.2	DENOx-Katalysatoren für das HC-SCR-Verfahren	22
5.2.3	REAKTIONSMEECHANISMEN	24
5.2.3.1	Der Spaltmechanismus	24
5.2.3.2	Weitere Mechanismen	27
5.3	ZEOLITHE - AUFBAU UND EIGENSCHAFTEN	30
5.4	ÜBERGANGSMETALLOXIDE ALS KATALYSATOREN FÜR DIE ABGASREINIGUNG	35
6	EXPERIMENTELLER TEIL	36
6.1	HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER VERWENDETEN KATALYSATOREN	36
6.1.1	Die Zeolithkomponente	36
6.1.1.1	Hydrothermalsynthese der Zeolithe	37
6.1.1.2	Ionenaustausch	38
6.1.2	Übergangsmetalloxide	39
6.1.3	Darstellung der Kompositkatalysatoren	40
6.2	VERSUCHSAPPARATUREN, ANALYTIK	41
6.2.1	Eingesetzte Analytik	41
6.2.2	Versuchsapparaturen	42
6.3	DURCHFÜHRUNG UND AUSWERTUNG DER EXPERIMENTE ZUR BESTÄNDIGKEIT DER MISCHUNGEN GEGENÜBER FESTKÖRPERREAKTIONEN	47
6.4	DURCHFÜHRUNG UND AUSWERTUNG DER KATALYTISCHEN EXPERIMENTE	50
6.4.1	Durchführung der Aktivitätsmessungen	50
6.4.2	Auswertung der Aktivitätsmessungen	53
6.4.3	Berechnung der NOx-Emission im Fahrzeugtest	53
7	ERGEBNISSE	55
7.1	UNTERSUCHUNG DER KATALYTISCHEN AKTIVITÄT VON KOMPOSIT-KATALYSATOREN	55
7.1.1	Komposite und Komponenten	55
7.1.2	Der Einfluß von sauren Zentren im Zeolith des Komposit-Katalysators	64
7.1.3	Einfluß des Aluminiumgehalts im Zeolith	65
7.1.4	Einfluß der Zeolithstruktur	67
7.1.5	Variation der Übergangsmetalloxide	74

7.1.6	Der Sn-ZSM-5 / Mn ₂ O ₃ -Katalysator	79
7.2	MODELLBERECHNUNG ZUM STICKOXID-UMSATZ IM FAHRZYKLUS	80
7.3	BESTÄNDIGKEIT DER MISCHUNGEN: DER FESTKÖRPERIONENAUSTAUSCH	83
7.3.1	Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchung	84
7.3.2	Temperaturprogrammierte Erhitzung im Stickstoffstrom	85
7.3.3	Untersuchung der elektrischen Impedanz	88
7.3.4	Infrarotspektroskopische Untersuchung	90
8	ZUSAMMENFASSENDER DISKUSSION	97
9	LITERATURVERZEICHNIS	105

1 Abkürzungen, Indizes, Formelzeichen

Abkürzungen

°KWnOT	Grad Kurbelwinkel nach dem oberen Totpunkt
Äqui.	Äquivalent
AES	Atomemissionsspektroskopie
CDI	Common Rail Injection
CLD	Chemilumineszenz-Detektor
CVS	Constant Volume Sampling
DRIFT	Diffuse Reflexions-Infrarotspektroskopie
ECE	European City Cycle (Europäischer Stadtzyklus)
EU	Europäische Union
EUDC	Extra Urban Driving Cycle (Außerstädtischer Fahrzyklus)
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
HC	Hydrocarbons = Kohlenwasserstoffe
ICP-AES	Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma
KW	Kohlenwasserstoffe
NEFZ	Neuer europäischer Fahrzyklus
NDIR	Nicht dispersives Infrarot
NSK	NO _x -Speicher-Katalysator
PM	Particulate Matter
S.V.	Raumgeschwindigkeit
SAPO	Silicoalumophosphat
SBU	Sekundäre Baueinheit
SCR	Selektive katalytische Reduktion
SNR	Selektive NO _x -Rückführung
T-Atom	Mit Sauerstoff tetraedrisch koordiniertes Metallatom
TAP	Temporal Analysis of Products (Zeitaufgelöste Analyse der Reaktionsprodukte)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPE	Temperaturprogrammierte Emission

Indizes

aus		austretend
ein		eintretend
i		Edukt i
j		Produkt j
KAT		Katalysator
y, z, v		Stöchiometrische Faktoren
0		Anfang

Formelzeichen

A	m ²	Kreisfläche
B		Präexponentieller Faktor
c	mol/l	Konzentration
c	Vol.-ppm	Konzentration
d	m	Schichtdicke
E	g/s	Massenstrom
ϵ	cm ² /mol	Extinktionskoeffizient
E_A	J/mol	Aktivierungsenergie
E_λ	J	Energie der Strahlung
h	m	Höhe
I	W/s	Strahlungsintensität
k_B	J/K	Boltzmannkonstante
λ	-	Stöchiometrische Luftzahl
n	mol	Stoffmenge
\dot{n}	mol/s	Stoffmengenstrom
n	-	Wertigkeit des Kations
R	J/mol*K	Gaskonstante
R	Ω	Elektrischer Widerstand
σ	1/ Ω *m	Spezifische Leitfähigkeit
S.V.	h ⁻¹	Raumgeschwindigkeit
T	°C	Temperatur
t	s	Zeit
V	m ³	Volumen

\dot{V}	m^3/s	Volumenstrom
ν	-	Stöchiometrischer Koeffizient
X	-	Umsatz
x	-	Stöchiometrischer Koeffizient
Y	-	Ausbeute
Z	Ω	Impedanz

2 Abstract

Zeolite Containing Catalysts for Aftertreatment of Oxygen-Rich Exhaust Gas from Internal Combustion Engines

To comply with future emission legislation, diesel and lean operating gasoline engines need active state-of-the-art emission control systems. While carbon monoxide emission, unburned fuel and particles can be reduced by internal engine measures and an oxidation catalyst or a soot trap - the reduction of nitrogen oxides in oxygen-rich exhaust gas of combustion engines is yet a challenge.

The selective catalytic reduction technique with hydrocarbons (HC-SCR) uses gasoline or diesel fuels as reducing agents to lower nitrogen oxide levels in oxygen-rich exhaust gas. For this procedure, special precious metal catalysts have been developed. With these catalysts, nitrogen oxides can be considerably reduced in a temperature window from approximately 170 °C to 250 °C. At higher temperatures, only the oxidation of unburned fuel and carbon monoxide with oxygen on the precious metal catalyst takes place.

In the New European Driving Cycle (NEDC), exhaust gas of combustion engines reaches temperatures above 250 °C. Consequently, precious metal catalysts are inadequate for everyday driving conditions. Tests with copper-exchanged zeolites showed that they act as DeNO_x catalysts between 300 °C and 500 °C in the HC-SCR procedure. Although in theory the two catalysts could complement each other, this system is flawed by the fact that copper-exchanged zeolites are unstable under typical exhaust gas conditions. Despite intensive research efforts, effective and stable materials for emission reduction of oxygen-rich exhaust gas have not yet been successfully developed. Therefore, new catalysts that selectively reduce nitrogen oxides even at higher temperatures are desirable.

Documented investigations [1, 2] into the SCR mechanism with different catalyst materials yielded that two main reaction steps must be completed before reduction of nitrogen oxides commences. The first step is the oxidation of NO to NO₂ that can react with the hydrocarbon on the catalyst selectively to nitrogen and oxygen. Mechanistical investigations indicate that NO₂ concentration is decisive, since it is converted in the rate-determining step. The cracking of used fuel into a more suitable reducing agent is the other important step in the pre-reaction, since the quality of the reducing agent affects the conversion at the catalyst significantly. The

reaction between the nitrogen oxides and the activated hydrocarbon is assumed to be facilitated by a C-N-bond species. Adding a further NO to this functional group leads to the preparation of the N-N-connection and finally to the splitting off of molecular nitrogen.

The present work examines the use of zeolites und metallic oxides as catalyst materials which both play a significant role in the reaction process. However, with this approach a high reduction rate of nitrogen oxide concentration can only be achieved, if the two catalyst materials are in close contact, so that the activated products of the initial reactions can easily react with each other. To this end, the two catalyst materials were converted into an intimate mixture and examined. Since only little was known about how the two materials interact in the mixture as a catalyst, different zeolites and metallic oxides were tested as composite catalysts. The activity of the granulated composite catalysts for nitrogen oxide reduction was examined in flow plants. The catalysts were tested in dry synthetic exhaust gas with propene as the reducing agent. Since propene is a very effective reducing agent in dry atmosphere on DeNOx catalysts, some catalysts were considerably more active in the test than in engine exhaust gas. Materials that were found to have an increased activity with propene were also tested in diesel engine exhaust gas.

For the transformation of hydrocarbons into a suitable reducing agent, acid zeolites similar to those used by the oil industries were employed. Compared with the sodium form, the H-form proved to be the more active component for the composite catalyst. The acid centers are assumed to be mainly responsible for the catalytic activity of the protonated zeolites in the composite.

On the other hand, investigations with a composite of acid titanium dioxide and H-Beta (14)-zeolite showed that the combination of two acid materials does not inevitably result in an active catalyst. Evidently, the acid centers alone have insufficient DeNOx effect.

The combination of copper spinel and H-zeolite is a more active catalyst than the single components alone would suggest. Since redox characteristics and acid centers are present in the composite, it can activate both nitrogen monoxide and hydrocarbons for the DeNOx reaction. In mechanistical investigations, the activated species continue to react on the catalyst into molecular nitrogen.

Composite catalysts with manganese and cobalt oxide were quite active in synthetic exhaust gas compared with catalysts containing other transition metal oxides. In engine exhaust gas, the conversion of the DeNO_x reaction reached a maxima of 10 % with both catalysts. Mixtures containing copper spinels proved to be the most active catalysts in this measurement series. At a space velocity of 67,000 h⁻¹, the copper containing composites reduced nitrogen oxides in engine exhaust gas by approximately 30 %.

The comparison of different transition metal oxides mixed with H-Beta (14)-zeolite as catalyst showed that the use of cuprous oxides results in the most active materials in this catalyst concept.

The activity comparison of different zeolites in zeolite/copper spinel composites in synthetic exhaust gas showed only small differences in the catalytic behavior of the materials. Since sterically undemanding propene was used as reducing agent, the pore width of the zeolite structure had little influence on the result. It was found that the mesoporous aluminosilicate MCM-41 (15) was a less active catalyst in the mixture compared with the other catalysts in this investigation.

As for diesel engine exhaust gas, the activity of the composite catalyst materials was more diverse. Since the hydrocarbons in diesel engine exhaust gas consist mainly of long-chain n-alkanes (C₁₄ to C₁₈) and aromatics, effects due to pore geometry of the zeolites were expected. In the experiment, the narrow-pore zeolite H-ZK-5 (3) combined with copper spinel reduced nitrogen oxides by about 31 % at 310 °C. The wide-pore zeolite H-Y (14) mixed with copper spinel showed comparable catalyst activity. H-ZSM-35 (7) zeolite mixed with copper spinel proved to be the most effective catalyst with 54 % conversion of nitrogen oxides at 320 °C. Although the pore diameter of the ZSM-35 zeolite lattice differs only slightly from that of the ZSM-5 zeolite, the respective composite showed clear differences in activity. Systematic pore width variation of the zeolite lattice yielded no uniform trend regarding DeNO_x activity of the composite catalyst.

Evaluating the catalysts regarding their activity yields the same ranking for synthetic and engine exhaust gas tests. This observation was made although it was expected that the small propene molecules are more reactive in a composite with smaller pores and the voluminous diesel hydrocarbons show high reactivity in wider pores. Thus, pore geometry of the zeolites

has either the same influence on the different reducing agents, or its contribution to the DeNO_x reaction is negligible. In the cracking of hydrocarbons, the diameter of the zeolite pores has a noticeable influence on catalyst activity. It is assumed that the zeolite can store the reducing agent in the composite at low temperatures and set it free again at high temperatures. Additionally, the zeolite could favor the DeNO_x reaction by cracking of hydrocarbons.

In the mixture with copper spinel, the aluminum portion in the ZSM-5 zeolite lattice was systematically varied and examined. The results indicate that maximum catalyst activity occurs at an $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ ratio between 20 and 32. In addition, a higher aluminum content in the zeolite shifted the catalyst activity window to higher temperatures. High thermal and chemical stability is indispensable for the application of exhaust gas catalysts in combustion engines. However, since zeolite structure stability generally decreases with growing aluminum content, extremely aluminum-rich zeolites cannot be used in this case.

Exhaust gas investigations generally detect a reduction of catalytic activity in engine exhaust gas compared with synthetic exhaust gas. This difference is thought to be caused mainly by the water content of the engine exhaust gas and by the change of the reducing agent. Investigations conducted by Misono et al. with an Mn₂O₃/Sn-ZSM-5 catalyst yielded to some extent deviating observations [3, 4]. Misono's experiments were carried out with synthetic gas mixtures with and without water. Misono et al. found higher activity for the HC-SCR reaction in the presence of water vapor with propene as the reducing agent. They attributed these results to the fact that the presence of water vapor largely suppresses the oxidation of propene on manganous oxide and polymerization of propene on the zeolite. Since these secondary reactions which consume the reducing agent are slowed down, propene can be more selectively used for nitrogen oxide reduction on the catalyst. To examine Misono's observations, the Mn₂O₃/Sn-ZSM-5 catalyst was built according to literature data and investigated in the course of this work. With the catalyst synthesized here, the NO_x conversion was similar in water-free synthetic exhaust gas as reported in the literature. However, in exhaust gas investigations the material showed the usual decrease in catalytic activity. Maximum nitrogen oxide conversion in engine exhaust gas is reached at 325 °C with a 19 % reduction of nitrogen oxide concentration. On the other hand, the NO_x conversion in synthetic exhaust gas shows a reduction of NO_x by over 40 %. The favorable influence of water vapor as described by Misono et al. could not be observed in engine exhaust gas.

Since the intimate mixture of two solids can lead to solid-state reactions, the mixtures were examined with different methods. It is well-known that acid zeolites react with suitable metallic oxides preferably at high temperatures in a solid-state ion exchange. On the other hand, investigations by Sachtler et al. conducted with a catalyst consisting of cobalt-impregnated alumina and protonated ZSM-5 zeolite showed no ion exchange in the mixture [5]. The authors attribute this to the small loading of the alumina with cobalt and the formation of cobalt aluminate as well as the low cobalt surface concentration. Only the entropy gain is present as the driving force, which is infinitesimally small for low cobalt concentrations. The cobalt aluminate/H-zeolite mixture showed a better activity in the CH₄-SCR than the single components alone would suggest. Sachtler et al. explain this effect with the combination of two active centers. Cobalt is important for the oxidation of nitrogen monoxide to nitrogen dioxide, whereas the acid centers in the zeolite work as catalysts for the reaction of nitrogen dioxide with hydrocarbon. A close contact of the centers is vital, since the nitrogen dioxide reduced on the zeolite to nitrogen monoxide can be activated for the CH₄-NO_x reaction again by oxidation.

Infrared spectroscopic investigations conducted in the present work showed that the intensity of the characteristic hydroxyl oscillations in the copper spinel/acid zeolite mixtures was clearly weakened by the activity test in synthetic exhaust gas. This observation can be either explained by a solid-state ion exchange or by damage of the zeolite structure. However, the X-ray diffraction diagram of the sample aged in the test did not show any zeolite damage. By comparing the zeolite before and after the activity test, an intensity loss of the hydroxyl oscillation is provable, although substantially smaller than the loss found in the mixture. Consequently, it can be concluded that an ion exchange occurs in the mixture. The investigation of the discussed materials in the exhaust gas yielded a further indication of copper-exchanged zeolite formation. The intensity differences of the FTIR hydroxyl spectra of the H-Y (2,5)/Cu_{0.5}AlO_{4-x} composite indicate a high degree of ion exchange.

In the H-ZSM-5/copper(II)oxide mixture examined by Wichterlova et al., the solid-state ion exchange of copper ions into the zeolite occurred at temperatures above 200 °C [6]. The authors also observed that ion exchange is favored by the presence of ammonia and water vapor. Thus, water vapor in exhaust gas can still favor ion exchange in this mixture.

The investigation of the H-ZSM-5/CuO mixture was conducted in much the same way as the other tests of this work. The mixture showed the same behavior as the copper spinel composite. Of the two mixtures - H-ZSM-5 (27) with copper oxide and copper spinel, respectively - the copper oxide mixture is the more active catalyst with 45 % nitrogen oxide conversion in engine exhaust gas. This observation suggests that a copper-exchanged zeolite is formed in the composite catalyst. Favored by the higher copper oxide content of the mixture, a high degree of copper ion exchange in the zeolite is achieved in the H-ZSM-5/CuO composite. Since the activity of copper-exchanged zeolites increased with the exchange degree, the formation of a copper-exchanged zeolite may explain the existing test results.

Comparable catalyst activity suggests a copper ion exchange between copper spinel and the zeolite, however, there is no proof of this being indeed the underlying reaction. In view of these results and those of the FTIR investigation, exchange of copper ions from the spinel phase into the zeolite is very probable. The formation of a copper-exchanged zeolite in the composite could account for the "synergy" of the two components, and thus the activity of the mixture. Consequently, composite catalyst activity should be comparable with that of the well-known copper-exchanged zeolite catalysts.

To find further evidence for this assumption, a copper-exchanged zeolite was tested under conditions similar to those of the composite catalysts. The zeolite Cu-ZSM-5 was synthesized by an aqueous ion exchange with copper ions. Their activity in the reduction of nitrogen oxides in diesel engine exhaust gas resembled the activity of the H-ZSM-5 (32)/Cu_{0,5}AlO_{4-x} composite and the Cu-ZSM-5 catalyst. The catalysts showed good agreement in DeNO_x reaction. Only at 400 °C, a somewhat higher NO_x conversion was detected with the composite. This slightly deviating behavior of the two catalysts could be due to the presence of spinel in the composite.

There may be a difference in aging between the copper-containing composite and the copper-exchanged zeolite catalyst, since the composite possesses the tendency to bring copper ions into the zeolite. For the deactivation of the copper-exchanged zeolite in the exhaust gas the formation of copper oxide crystals is crucial and thus the migration of copper from the zeolite. However, in the work presented here, a quick aging of the catalyst, as observed by Kharas et al. on a Cu-ZSM-5 catalyst after only a few hours operation in synthetic exhaust gas, could not be confirmed with the H-ZSM-5 (12)/Cu_{0,5}AlO_{4-x} composite. Even after 26

hours in synthetic exhaust gas and after 25 hours in engine exhaust gas, X-ray powder diffraction gave no evidence for copper oxides. Catalyst activity had not noticeably decreased during this time either.

To estimate the potential of composite catalysts for the cleaning of oxygen-containing exhaust gas, a model was computed in the present thesis. The model consists of a regular driving cycle and the resulting conditions like temperature and space velocity for the catalyst. In the New European Driving Cycle (NEDC), a reduction of nitrogen oxide emission by about 11 % is likely with composite catalysts. The composite catalyst is also important for the reduction of nitrogen oxides in the Extra Urban Driving Cycle (EUDC), since the exhaust gas temperature here is too high for noble-metal DeNOx catalysts. A catalyst system based on a close-coupled composite catalyst and a precious metal DeNOx catalyst is expected to reduce the nitrogen oxides by about 20 % in the EUDC, as the close-coupled catalyst is hardly affected by the other catalysts downstream. Due to the thermal capacity of the upstream catalyst, the precious metal catalyst is more slowly warmed up. Since the exhaust gas temperature at the precious metal catalyst does not reach starting temperature quickly, its efficiency is impaired. Re-arrangement of the catalysts in the exhaust gas system is not a viable option: since the precious metal catalyst already oxidizes over 90 % of the hydrocarbons in the exhaust gas at 300 °C, the HC-SCR catalyst downstream would be insufficiently supplied with the necessary reducing agent. A catalyst system based on a close-coupled composite catalyst upstream and a precious metal catalyst downstream is expected to decrease nitrogen oxide by approximately 30 % in the NEDC. Additional fuel consumption for the supply of the reducing agent in the operating cycle is below 3 % according to available investigations [7].

Compared with precious metal catalysts, composite catalysts offer considerable advantages at the small disadvantage of nitrous oxide emission. Nitrous oxide is an unwanted product of incomplete nitrogen oxide reduction on precious metal catalysts. Nitrous oxide is non-toxic and has no direct negative effect on the troposphere. The anthropogeneous effects of nitrous oxide emission are nevertheless critical, since it is suspected to seriously contribute to the greenhouse effect.

The investigations discussed in this work represent a new approach to non-noble metal catalyst materials based on zeolites and spinels. The experiments yield catalyst systems with

an active nitrogen oxide conversion temperature window from 280 °C to 400 °C. These catalyst formulations are of practical interest, since they amend the common diesel oxidation catalysts to an active HC-SCR catalyst system.

The modeling work presented here explores the possible application of such a composite catalyst in real vehicle tests. With the H-ZSM-35/Cu_{0.5}AlO_{4-x} composite catalyst, NO_x conversion is calculated to reach 21 % in the EUDC. Although this rate is unsatisfactory for the demands of the automotive industry, it is still a remarkable NO_x reduction for a new catalyst technology. Since investigations with these materials show promising results, it may be of interest to examine other materials according to this new concept of non-noble metal catalysts for the aftertreatment of oxygen-rich exhaust gas.

3 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neuartige Katalysatoren für die Minderung der Stickoxide in sauerstoffreichem Abgas aus Verbrennungsmotoren untersucht. Als Katalysatoren wurden physikalische Mischungen aus unterschiedlichen Zeolithen und Übergangsmetalloxiden verwendet. Der Zeolith soll die Kohlenwasserstoffe im Abgas zu einem geeigneten Reduktionsmittel aufbereiten, das die Stickoxide am Übergangsmetall wirksam reduziert.

Da über das Zusammenwirken der beiden Materialien in der Mischung als Katalysator wenig bekannt war, wurden unterschiedliche Zeolithe und Metalloxide in der Mischung als Katalysatoren erprobt. Die innig gemischten Komponenten wurden für die Untersuchungen in der Strömungsanlage granuliert. Die Aktivität der granulierten Komposit-Katalysatoren für die Stickoxidminderung wurde in Strömungsanlagen untersucht. In trockenem, synthetischem Abgas wurden die Katalysatoren mit Propen als Reduktionsmittel getestet. In dieser Testreaktion sind manche Katalysatoren wesentlich aktiver als in motorischem Abgas, da Propen in trockener Atmosphäre ein sehr wirksames Reduktionsmittel an DeNO_x-Katalysatoren ist. Materialien, bei denen eine erhöhte Aktivität mit Propen festgestellt wurde, wurden daher auch in dieselmotorischem Abgas getestet.

Die Variation der Zeolithkomponente im Katalysator ergab, daß eng- und mittelporige Zeolithstrukturen für dieses Katalysatorkonzept besser geeignet sind als weitporige Zeolithe. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Weite der Poren und der Aktivität des Katalysators ergab sich in diesem Vergleich jedoch nicht. Die beste Aktivität zeigte ein H-ZSM-35-haltiger Katalysator mit über 50 % NO_x-Minderung bei 320 °C in motorischem Abgas. Der Aluminiumgehalt in dem Zeolithgerüst beeinflußt sowohl die Lage des Temperaturfensters als auch die Aktivität des Komposit-Katalysators. Der maximal erreichbare NO_x-Umsatz des Katalysators nimmt mit dem Aluminiumgehalt im Zeolithgerüst ab. Da aluminiumreiche Zeolithe im Abgas weniger stabil sind, empfiehlt sich für den Kompositkatalysator ein Zeolith mit einem n_{Si}/n_{Al}-Stoffmengenverhältnis von 20 bis 35.

Unter den getesteten Übergangsmetalloxiden stellten sich kupferhaltige Oxide im Komposit-Katalysator als die aktivsten Materialien heraus. Die Mischung aus Kupfer(II)oxid und H-ZSM-5-Zeolith bewirkte als Kompositkatalysator eine Stickoxidminderung von 45 % bei 320 °C. Die Mischung aus Kupferoxid und H-ZSM-5-Zeolith ist aber als solche unter den

Versuchsbedingungen nicht stabil, da bei höherer Temperatur die Protonen am Zeolith gegen Kupferkationen ausgetauscht werden. Kupferausgetauschte Zeolithe wurden bereits früher als DeNO_x-Katalysatoren untersucht. Obwohl sie sehr aktiv sind, konnten sie nicht als Abgaskatalysator eingesetzt werden, da sie im Abgas nicht ausreichend stabil sind.

Auch bei den anderen Kompositkatalysatoren kann ein Ionenaustausch zwischen dem Zeolith und dem Metalloxid nicht ausgeschlossen werden; daher wurde die Mischung aus Kupferspinell (Cu_{0,5}Al₂O_{4-x}) und H-Y-Zeolith mit unterschiedlichen Untersuchungsmethoden auf einen Ionenaustausch hin untersucht. Mit infrarotspektroskopischen Methoden konnte gezeigt werden, daß auch zwischen dem Spinell und dem sauren Zeolith ein Ionenaustausch stattgefunden hat. Es kann also nicht ausgeschlossen werden, daß die Wirksamkeit der Kompositkatalysatoren auf die Bildung von kupferausgetauschtem Zeolith zurückzuführen ist.

Für die Desaktivierung der kupferausgetauschten Zeolithe wird der Verlust von Kupferkationen verantwortlich gemacht. In den untersuchten Kompositen findet aber ein Festkörperionenaustausch statt, es entstehen also katalytische Zentren. Daher kann der Zusatz von Kupferoxid möglicherweise die Haltbarkeit des Kupferzeoliths im Abgas verbessern. Das Prinzip der Kompositkatalysatoren sollte in weiteren Arbeiten auch in dieser Hinsicht untersucht werden.

Ein Modell diente zur weiteren Bewertung der Kompositkatalysatoren. Mit dem Modell wurde aus dem Ergebnis der Aktivitätstests in motorischem Abgas und aus fahrzeugspezifischen Daten, die auf einem Rollenprüfstand ermittelt wurden, die Minderung der Stickoxide im Europäischen Fahrzyklus errechnet. Mit dem Kompositkatalysator kann danach die NO_x-Emission im Fahrzyklus um bis zu 10 % verringert werden.

4 Einleitung, Problemstellung

In den letzten 25 Jahren hat der Weltenergiebedarf um die Hälfte zugenommen. In den nächsten 25 Jahren rechnet man mit einem weiteren Wachstum der Weltbevölkerung von heute 5,8 Milliarden auf 8 Milliarden Menschen. Zusammen mit dem erwarteten ausgeprägten Wirtschaftswachstum in den Entwicklungs- und Schwellenländern resultiert hieraus die Prognose eines weiterhin ansteigenden Weltenergieverbrauchs. Als wichtigste Energiequelle decken die fossilen Energieträger heute 90 % des Energiebedarfs [8]. Bei der Verbrennung von Öl, Kohle und Erdgas entstehen Kohlendioxid, Stickoxide und andere Umweltgifte. Die anthropogene Veränderung der Atmosphäre wird als Hauptursache für den Treibhauseffekt und den sauren Regen angesehen [9].

Vor diesem Hintergrund ist verständlich, daß besonders in den Industrienationen neben der Sicherung der Verfügbarkeit zukünftiger Energieträger die Frage der ökologischen Auswirkungen des Energieverbrauchs eine wichtige Rolle spielt. Dieser Trend spiegelt sich auch in den Vorschriften zur Begrenzung der Abgasemissionen wider. Für die Automobilindustrie ergibt sich daraus die Forderung nach neuen Antrieben mit minimalem Kraftstoffverbrauch und geringer Schadstoffemission.

Neben den motorischen Maßnahmen zur Absenkung der Schadstoffemission wurden schon in den 70er Jahren Katalysatoren eingesetzt. Diese Katalysatoren dienen der Oxidation von unvollständig verbrannten Kraftstoffbestandteilen. Bereits Anfang der 80er Jahre etablierte sich der geregelte Drei-Wege-Katalysator zur Abgasreinigung von Ottomotoren. Der Drei-Wege-Katalysator ermöglicht bei stöchiometrischem Luft-Kraftstoff-Gemisch ($\lambda = 1$) die gleichzeitige Verminderung der Schadstoffe Kohlenmonoxid, unverbrannte Kohlenwasserstoffe (KW) und Stickoxide (NO_x).

Die Kohlendioxidemission von Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor ist proportional zum Kraftstoffverbrauch. Mager betriebene Otto- und Dieselmotoren zeichnen sich durch einen geringen Kraftstoffverbrauch aus. Bedingt durch den Sauerstoffüberschuß im Abgas ($\lambda > 1$) ist die Abgasnachbehandlung schwierig. Daher sind neue Verfahren und Katalysatoren zur Abgasreinigung notwendig, die auch in oxidierendem Abgas wirkungsvoll Stickoxide zu Stickstoff reduzieren.

In Kraftwerken wird Ammoniak als Reduktionsmittel eingesetzt, um die Stickoxidkonzentration in der sauerstoffreichen Abluft zu senken. Für Automobile sind Abgasreinigungsverfahren, die den bordeigenen Kraftstoff auch als Reduktionsmittel verwenden, attraktiver. Bisher ist es nicht gelungen, dauerhaltbare Katalysatoren für dieses Verfahren herzustellen, die außerdem im gesamten Temperaturbereich wirksam sind.

Platinkatalysatoren zeigen im Abgas eine hohe Stabilität, allerdings mindern sie die Stickoxide nur in einem schmalen Temperaturfenster. Für eine wirksame Abgasreinigung ist also ein zweiter Katalysator notwendig, damit die Stickstoffemission über einen weiten Temperaturbereich gesenkt werden kann. Neben den Edelmetallkatalysatoren, die bei tiefer Temperatur aktiv sind, wurden kupferausgetauschte Zeolithe für den oberen Temperaturbereich erprobt. Obwohl sich die beiden Katalysatoren ergänzen, konnte dieses System nicht überzeugen, da die kupferausgetauschten Zeolithe im Abgas nicht stabil sind. Trotz intensiver Forschung ist es bisher nicht gelungen, aktive und stabile Materialien für die Emissionsminderung in sauerstoffreichem Abgas zu entwickeln.

Ziel dieser Arbeit war es, neuartige Katalysatoren für die nachmotorische Stickoxidminderung darzustellen und in motorischem Abgas zu bewerten. In den neuen Katalysatoren sollen zwei unterschiedliche Materialien zu einer bifunktionellen Mischung kombiniert werden. Dabei sollen die Komponenten des Katalysators jeweils auf die Wechselwirkung mit dem Reduktionsmittel beziehungsweise dem Stickstoffoxid spezialisiert sein. Die wesentlichen Materialeigenschaften für das Katalysatorverhalten sollen herausgearbeitet und das Emissionsminderungspotential des Katalysatorsystems für zukünftige europäische Abgasgesetze bewertet werden.

Aus den experimentellen Ergebnissen sollte mit einem Modell die Emissionsminderung mit dem neuen Katalysatormaterial nach der europäischen Abgasgesetzgebung berechnet und diskutiert werden.

Schwerpunkt dieser Arbeit ist, das Zusammenspiel zweier verschiedener Materialien in Kraftfahrzeug-Katalysatoren unter realitätsnahen Bedingungen zu untersuchen. Die Klärung dieser Wechselwirkungen bildet die Voraussetzung, Katalysatorsysteme mit deutlich verbesserten Eigenschaften der Abgasreinigung entwickeln zu können.

5 Motorabgas und Abgasreinigung - Stand der Technik

Abgase bilden die Hauptursache der Luftverunreinigung. Da sich die Immission von Abgasen nicht verhindern läßt, muß im Sinne des Umweltschutzes für eine Verhinderung der Emission von Schadstoffen in die Atmosphäre gesorgt werden. Zu diesem Zweck müssen Abgase speziellen Verfahren der Gasreinigung und Entgiftung unterworfen werden. Für die Entfernung von Staub und anderen Schadstoffen finden sich in der Industrie Gaswäscher, katalytische und thermische Verfahren sowie elektrostatische Methoden.

Da die Abgasreinigung in Kraftfahrzeugen möglichst wartungsfrei sein sollte und der Raum im Fahrzeug sehr begrenzt ist, können die industriellen Verfahren hier nicht direkt übernommen werden. Die katalytischen Methoden sind für den Einsatz in der mobilen Abgasreinigung von besonderem Interesse.

5.1 Motorisches Abgas

Bei der Reaktion von Kraftstoff mit Sauerstoff entstehen im Motor neben den Hauptprodukten Wasser und Kohlendioxid noch weitere Substanzen. Im Abgas eines Dieselmotors finden sich 75 Gew.-% Stickstoff, ca. 13 Gew.-% Sauerstoff, ca. 7 Gew.-% Kohlendioxid, ca. 3,5 Gew.-% Wasser, ca. 1,3 Gew.-% Edelgase und etwa 0,05 Gew.-% weitere Schadstoffe. Zu den weiteren Schadstoffen zählen Stickoxide, Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid sowie Wasserstoff, Schwefeloxide und Partikel.

Da Verbrennungsabgase schädlich für Mensch und Umwelt sind, ist die Emission relevanter Abgasbestandteile vom Gesetzgeber her limitiert. Aktuelle und geplante Abgasgrenzwerte für Personenwagen mit direkteinspritzendem Dieselmotor in der Europäischen Union (EU) für die Jahre 2000 (Stufe 3) und 2005 (Stufe 4) zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1: EU-Abgasgrenzwerte für direkteinspritzende Diesel-Pkw.

EU-Abgasvorschrift	Grenzwerte in g/km			
	CO	(HC + NO _x)	NO _x	PM
Stufe 2 (ab 1996)	1,00	0,9		0,100
Stufe 3 (ab 2000)	0,64	0,56	0,50	0,050
Stufe 4 (ab 2005)	0,50	0,30	0,25	0,025

Kohlenmonoxid entsteht bei der unvollständigen Verbrennung von Kraftstoff. CO ist ein hochgiftiges Gas, denn es bildet mit Hämoglobin stabile Koordinationsverbindungen und

unterbindet so den Sauerstofftransport im Blut [10]. Daher ist die Emission von Kohlenmonoxid gesetzlich limitiert.

Verschiedenste Aliphaten und Aromaten, von denen einige als Carcinogene und Mutagene bekannt sind, kommen im Abgas vor und werden als Kohlenwasserstoffe zusammengefaßt. Gemäß den Abgasvorschriften wird die Summe der Kohlenwasserstoffe mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) erfaßt und als HC - Hydrocarbons - ausgewiesen. In den Stufen 3 und 4 ist ein Grenzwert für die Summe der Kohlenwasserstoff- und Stickoxidemission ($\text{HC} + \text{NO}_x$) vorgesehen.

Im Abgas von Verbrennungsmotoren sind Stickstoffmonoxid NO und Stickstoffdioxid NO_2 enthalten. Beide Gase werden als Stickoxide NO_x zusammengefaßt. Da Stickoxide Mitverursacher für das Waldsterben sind und über Smog als Gift auf die menschlichen Organe wirken, ist ihre Begrenzung ein Schwerpunkt in der Abgasgesetzgebung. Die Stickoxidemission wird daher durch einen eigenen Grenzwert limitiert. Da aber auch, wie oben dargelegt, ein Grenzwert für die Summe der Kohlenwasserstoff- und Stickstoffemission ($\text{HC} + \text{NO}_x$) gesetzlich vorgegeben wurde, bedeutet dies, daß eine Reduktion der NO_x -Emission eine entsprechend höhere Kohlenwasserstoffemission erlaubt.

Als Partikel (Particulate Matter, PM) bezeichnet man feste Teilchen im Abgas, die beim Dieselmotor vorwiegend aus Ruß, Sulfat und Kohlenwasserstoffen bestehen.

Der Neue Europäische Fahrzyklus (NEFZ) definiert die Fahrstrecke für die Ermittlung der EU-Abgasgrenzwerte. Der NEFZ setzt sich aus Leerlauf- und Beschleunigungsphasen sowie Konstantfahrsegmenten zusammen (Bild 1). Der erste Teil, auch Stadtzyklus oder European City Cycle (ECE) genannt, orientiert sich am Fahrverhalten in der Stadt. Der außerstädtische Fahrzyklus mit einer maximalen Geschwindigkeit von 120 km/h ist auch als Extra Urban Driving Cycle (EUDC) bekannt.

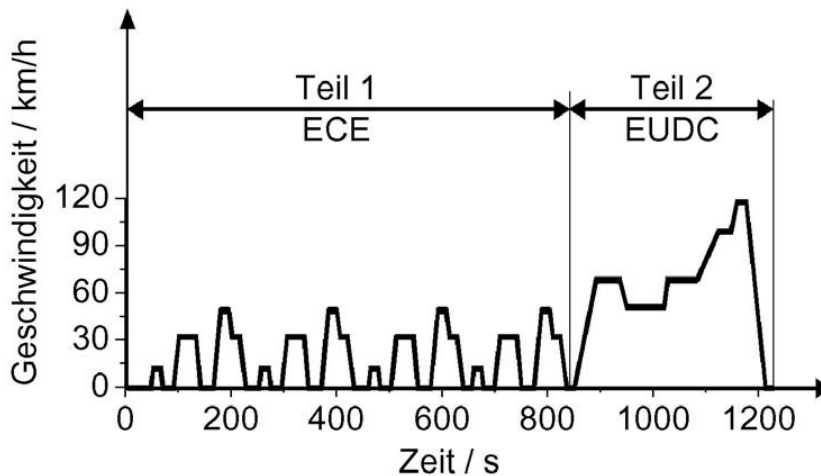


Bild 1: Der Neue Europäische Fahrzyklus (NEFZ).

Der erste Teil des NEFZ, der Stadtzyklus (ECE), ist durch gemäßigte Beschleunigungsphasen und eine maximale Geschwindigkeit von 50 km/h geprägt. Die einzelnen Fahrabschnitte sind durch Leerlaufphasen voneinander getrennt. Der Motor kann im ECE mit niedriger Drehzahl und Last betrieben werden. Die Abgastemperatur wird in diesem Teil des NEFZ rasch von Umgebungstemperatur auf über 100 °C erwärmt und liegt dann vorrangig im Bereich von 150 °C bis 250 °C. Erst im Hochgeschwindigkeitsteil, dem EUDC, werden durch höhere Motorlast Abgastemperaturen über 350 °C erreicht.

Im EUDC entstehen wegen der höheren Drehzahl und Last mehr Schadstoffe pro Zeiteinheit als im ECE. Da der EUDC nur 400 s dauert, ist die Schadstoffemission des betrachteten Fahrzeuges in beiden Teilen des NEFZ etwa gleich groß.

5.1.1 Bildung von Stickoxiden bei der motorischen Verbrennung

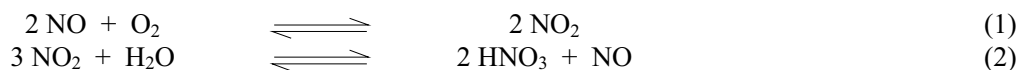
Die meisten Schadstoffe im Abgas entstehen aus Kraftstoffbestandteilen. Den Stickoxiden kommt hier eine Sonderstellung zu. Während beispielsweise die Schwefelemission proportional mit der Konzentration von Schwefel im Kraftstoff verknüpft ist, kann man die NO_x -Emission nicht direkt mit der Kraftstoffzusammensetzung in Verbindung bringen.

NO wird bei der motorischen Verbrennung durch drei Prozesse gebildet:

- **Brennstoff-NO** bildet sich aus den im Kraftstoff enthaltenen Stickstoffverbindungen. Bei der Verbrennung bilden sich zuerst Zwischenprodukte, wie Ammoniak und Cyanwasserstoff, die dann zu NO weiter oxidiert werden.
- **Thermisches NO** entsteht nach Zeldovich aus Luftsauerstoff und Luftstickstoff bei hoher Temperatur. Die Stickoxidbildung ist vom Sauerstoffgehalt abhängig und nimmt mit der Temperatur zu [11].
- **Promptes NO** entsteht in der Hauptverbrennungszone mit einer sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeit. Bei der Reaktion von Luftstickstoff mit Kohlenwasserstoffradikalen bilden sich zunächst Zwischenprodukte, wie z.B. Cyanwasserstoff, die dann weiter zu NO oxidiert werden [12].

Das nach dem Zeldovich-Mechanismus gebildete thermische NO bestimmt bei der motorischen Verbrennung im wesentlichen die Stickoxidemission. Promptes NO bildet sich besonders in stöchiometrischen oder unterstöchiometrischen Flammen ($\lambda \leq 1$). Im Magermotor ($\lambda > 1$) überwiegt daher die NO-Bildung nach Zeldovich [13]. Nur etwa 1% der Stickoxidemission von Verbrennungsmotoren kann durch Brennstoff-NO erklärt werden.

Bei der Verbrennung wird primär Stickstoffmonoxid gebildet. Stickstoffdioxid entsteht durch die weitere Reaktion von NO mit Sauerstoff. Der NO₂-Anteil an der NO_x-Emission beträgt je nach Verbrennung zwischen 1 und 10 %. In Gegenwart von Sauerstoff und Wasser stehen die Stickoxide in folgendem Zusammenhang:



Die Freisetzung von Schwefeloxiden kann durch die Verwendung von schwefelarmem Kraftstoff eingeschränkt werden. Zur Verringerung der NO_x-Emission müssen andere Maßnahmen angewandt werden, da die Reaktion mit Luftstickstoff die wichtigste Quelle der Stickoxidemission ist.

5.2 Die katalytische Reduktion der Stickoxide in oxidierender Atmosphäre

Stickoxide sind wegen ihrer negativen Auswirkung auf Mensch und Umwelt ein unerwünschtes Produkt der Verbrennung bei hoher Temperatur. Die Stickoxide sind bei

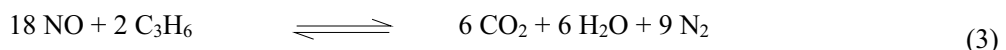
Temperaturen unterhalb 800 °C thermodynamisch nicht stabil, aber die Reaktion zu molekularem Stickstoff und Sauerstoff ist kinetisch gehemmt. Die Spaltung der metastabilen Stickoxide an einem Katalysator kann bei abgastypischer Temperatur beobachtet werden. Ein technisch interessanter NO_x-Spaltkatalysator wurde bislang aber noch nicht gefunden, da die eingesetzten Katalysatoren durch Sauerstoff rasch deaktivieren [14, 15]. Bereits in den 80er Jahren wurden verschiedene Reduktionsmittel erprobt, um die Oxidation der Katalysatoren zu verhindern [16]. Aussichtsreiche Verfahren werden in diesem Kapitel diskutiert.

5.2.1 DeNO_x-Verfahren zur Abgasnachbehandlung in Automobilen

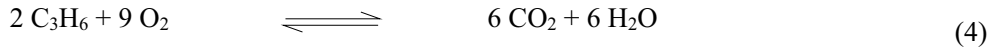
Für die selektive katalytische Reduktion (Selective Catalytic Reduction, SCR) von Stickoxiden im Rauchgas von Kraftwerken wird Ammoniak als Reduktionsmittel eingesetzt. In Anlehnung an das SCR-Verfahren wurden zuerst stickstoffhaltige Reduktionsmittel für die Abgasreinigung in Automobilen getestet. Das in stationären Anlagen gebräuchliche Reduktionsmittel Ammoniak wird für die Abgasreinigung im Fahrzeug durch den einfacher zu handhabenden Harnstoff ersetzt, aus dem in-situ Ammoniak entsteht. Die Stickoxide reagieren selektiv mit dem Reduktionsmittel am Katalysator [17].

Das SCR-Verfahren zeichnet sich durch einen hohen Stickoxid-Umsatz aus. Für die mobile Anwendung ist die Verwendung eines zusätzlichen Betriebsmittels wegen der erforderlichen Infrastruktur aber nachteilig, daher wurde nach weiteren Möglichkeiten zur Abgasreinigung gesucht.

Um 1990 entdeckten Held et al. [18] und Iwamoto [19] unabhängig voneinander, daß auch niedrigere Kohlenwasserstoffe (KW) wie Ethen, Propen und die Butene als selektive Reduktionsmittel in oxidierender Atmosphäre zur NO_x-Reduktion eingesetzt werden können. Dieses HC-SCR-Verfahren (Hydrocarbon Selective Catalytic Reduction) ist im Fahrzeug besonders attraktiv, da Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel in Form von Kraftstoff im Fahrzeug zur Verfügung stehen. Aus Gründen der Anschaulichkeit soll hier Propen als Vertreter der Kohlenwasserstoffe im Dieselmotorkraftstoff verwendet werden, der im Durchschnitt ein ähnliches Wasserstoff / Kohlenstoff-Stoffmengenverhältnis von 1,8 hat. Für die Reduktion von 9 Mol Stickstoffmonoxid würde nach (3) bereits 1 Mol Propen ausreichen.



Für eine wirksame Abgasreinigung reicht der vorhandene Anteil von unverbranntem Kraftstoff im Abgas aber nicht aus, da das Reduktionsmittel in sauerstoffreichem Abgas nach Gleichung (4) auch am Katalysator verbrannt werden kann.



Die Konkurrenz der Reaktionen bewirkt eine geringe Nutzung des Reduktionsmittels für die Reaktion mit den Stickoxiden im sauerstoffreichen Abgas. Die Abgasnachbehandlung nach dem HC-SCR-Verfahren benötigt also zusätzlichen Kraftstoff. Mit der heutigen Motorentechnik ist die Bereitstellung einer angepaßten Kohlenwasserstoffkonzentration für den Katalysator möglich [7]. Die Common-Rail-Einspritzung gestattet durch eine zusätzliche späte Kraftstoffeinspritzung zwischen 60 ° und 100 °KWnOT die definierte Anhebung der Kohlenwasserstoffkonzentration im Abgas. So kann bereits durch eine Softwaremodifikation des Motorsteuergerätes die Reduktionsmittel-Menge an den Motorbetriebspunkt und den Katalysator angepaßt werden. Man benötigt daher an den heute gebräuchlichen Motoren keine separaten Dosiervorrichtungen für das HC-SCR Verfahren.

Der Entwicklungsstand der DeNO_x-Katalysatoren für das HC-SCR-Verfahren muß aus heutiger Sicht noch kritisch beurteilt werden. Daher werden parallel noch weitere Techniken zur Abgasreinigung erforscht.

Der NO_x-Speicher-Katalysator (NSK) setzt die Stickstoffoxide bei Sauerstoffüberschuß nicht um, sondern er speichert sie an basischen Zentren als Nitrate. Die Umsetzung der gespeicherten Stickoxide erfolgt in sogenannten Regenerationsphasen mit stöchiometrischem oder unterstöchiometrischem Luft-Kraftstoff-Gemisch wie im Drei-Wege-Katalysator.

Auch die selektive NO_x-Rückführung (SNR) beruht auf der NO_x-Speicherung. Im Unterschied zum NO_x-Speicher-Katalysator werden die Stickoxide nach der Desorption nicht katalytisch reduziert, sondern in den Brennraum zurückgeführt und dort thermisch gespalten. Bei dieser Technik werden zwei Adsorber im Wechsel betrieben. Während der eine Stickoxide adsorbiert, befindet sich der andere Adsorber in der Desorptionsphase.

Nachteilig an den Adsorber-Techniken sind die leichte Vergiftung der NO_x-Adsorber durch Schwefelverbindungen sowie die unzureichende thermische Stabilität der Materialien. Ein kurzer Überblick über die Verfahren zur Abgasnachbehandlung wird in Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2: Verfahren zur Abgasnachbehandlung.

	SCR	HC-SCR	NSK	SNR
Reduktionsmittel	NH ₃ und Harnstoff	Kohlenwasserstoffe	-	-
typischer Katalysator	V ₂ O ₅ / WO ₃ / TiO ₂	Zeolithe, Al ₂ O ₃ mit Edelmetallen	basische Metallsalze und Edelmetalle	basische Metallsalze
Vorzüge	hohe NO _x -Selektivität hoher Umsatz	Reduktionsmittel „on board“ verfügbar	Reduktionsmittel „on board“ verfügbar	kein Reduktionsmittel
Mängel	Handhabung Infrastruktur	N ₂ O-Bildung enges Temperaturfenster	Temperaturstabilität Schwefelvergiftung	Temperaturstabilität Schwefelvergiftung

5.2.2 DeNO_x-Katalysatoren für das HC-SCR-Verfahren

Für die Anwendung im HC-SCR-Verfahren wurden unterschiedliche Katalysatoren erprobt. Die Katalysatoren arbeiten nur in einem materialspezifischen Temperaturfenster. Da für die Wechselwirkung mit dem Kohlenwasserstoff eine Mindesttemperatur erforderlich ist, kann auch die Reduktion der Stickoxide nur oberhalb dieser „Anspring“-Temperatur stattfinden. Nach oben wird das Temperaturfenster durch die Reaktion zwischen Kohlenwasserstoff und Sauerstoff begrenzt. Die Temperaturfenster von zwei typischen Katalysatorsystemen bei der Reduktion der Stickoxide in synthetischem Abgas mit Propen als Reduktionsmittel zeigt Bild 2.

Die Platin-Zeolith-Katalysatoren zeichnen sich durch einen hohen Stickoxid-Umsatz im Temperaturbereich zwischen 200 °C und 250 °C aus. Verwendet man Aluminiumoxid als Träger für das Platin, so verschiebt sich das Temperaturfenster zu tieferer Temperatur [20].

Edelmetallfreie Materialien wirken erst bei höherer Temperatur als Katalysatoren für die Oxidation der Kohlenwasserstoffe. An kupferhaltigem Zeolith werden die Stickoxide bei Temperaturen oberhalb 300 °C reduziert.

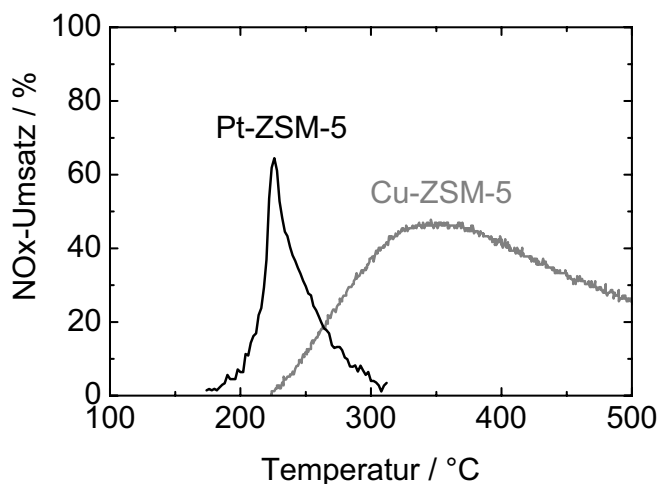


Bild 2: Einfluß des Katalysators auf den Stickoxid-Umsatz in synthetischem Abgas.

Für eine wirksame Abgasreinigung an einem modernen Diesel-Pkw wird im städtischen Fahrverkehr, das heißt bei geringer Abgastemperatur, ein Platinkatalysator benötigt. Bei Überlandfahrten liegt die Abgastemperatur bereits über dem Temperaturfenster von Platinkatalysatoren. Die Stickoxidemission könnte hier mit kupferhaltigen Zeolithen vermindert werden, aber dieses Katalysatormaterial weist nicht die geforderte Stabilität auf.

Das Problem der kupferausgetauschten Zeolithe ist die Reduzierbarkeit der Kupferkationen. Eine typische Eigenschaft der Zeolithe ist die Adsorption von Kohlenwasserstoffen aus dem Abgas. Daher können in den Zeolithporen reduzierende Bedingungen herrschen, obwohl das Abgas stark oxidierend ist. Wenn am Kupferkation lokal eine reduzierende Atmosphäre herrscht, wird das Ion bis zum metallischen Kupfer reduziert. Das metallische Kupfer ist dann nicht mehr an das Zeolithgerüst gebunden und kann durch die Poren diffundieren, um an bevorzugten Stellen Agglomerate zu bilden. Das aktive Zentrum, das im Zeolith gebundene Kupferion, geht bei diesem Prozeß verloren, und der Katalysator verliert im unteren Bereich seines Temperaturfensters an Aktivität. Die Desaktivierung des Katalysators ist irreversibel [21].

Weitere Ursachen für eine Desaktivierung werden in einer zu geringen thermischen Beständigkeit und der Dealuminierung des Zeoliths gesehen [22-25]. Außerdem können die Kupferionen im Zeolith ZSM-5 von den Plätzen in den 10-Ring-Poren auf schlecht

zugängliche Plätze im Kristallgitter wandern. Die Kupferionen sind dann für die Reaktanden nur schwer zu erreichen [26].

Neben Zeolithen mit verschiedenen Übergangsmetallen [27] wurden auch viele Oxide auf ihre Tauglichkeit als Katalysatoren geprüft. Besonders intensiv wurden Mischoxide untersucht, die in der Perowskitstruktur kristallisieren. Das Problem dieser Materialien ist, daß die großen Erdalkali- und Alkalimetalle aus dem Perowskit mit Abgasbestandteilen zu Verbindungen reagieren, wie zum Beispiel Sulfaten, die katalytisch unwirksam sind.

Trotz intensivster Forschungen konnten bis heute keine dauerhaltbaren Katalysatorsysteme für den höheren Temperaturbereich gefunden werden. Deshalb müssen neue Wege beschritten werden, um wirksame Katalysatoren für die Abgasnachbehandlung im Fahrzeug zu finden.

5.2.3 Reaktionsmechanismen

An den unterschiedlichen Katalysatoren findet die Reduktion der Stickoxide in mehreren Schritten statt. Je nach Reduktionsmittel, Gaszusammensetzung und aktivem Zentrum sind unterschiedliche Mechanismen für die DeNO_x-Reaktion zu diskutieren.

5.2.3.1 Der Spaltmechanismus

Viele Beobachtungen an edelmetallbeladenen Katalysatoren können mit dem Spaltmechanismus erklärt werden. Die Grundlage für diesen Mechanismus bilden die Untersuchungen von Burch et al. [1]. An Platinclustern auf Aluminiumoxid wurde die Reaktion von NO und Propen mit der TAP-Methode (Temporal Analysis of Products) durchgeführt.

Der Reaktionsmechanismus geht von zwei wichtigen Reaktionsschritten aus. Das durch eine Oxidschicht passivierte Platin wird durch die Kohlenwasserstoffe stellenweise zu metallischem Platin reduziert. An den Stellen reduzierten Platins werden die Stickoxidmoleküle adsorbiert, die dann an der Pt-Oberfläche in die Atome dissoziieren (Bild 3). Durch Rekombination der adsorbierten Stickstoffatome entsteht dann molekularer Stickstoff.

Bei tiefen Temperaturen dissoziieren die adsorbierten Moleküle jedoch nicht ausreichend schnell, so daß die einzelnen Stickstoffatome bevorzugt mit Stickstoffmonoxid zu Lachgas

reagieren. Da Lachgas in der Atmosphäre den Ozonabbau vorantreibt, ist die Entwicklung von Lachgas an Edelmetallkatalysatoren kritisch zu beurteilen [28].

Bei höheren Temperaturen zerfällt das adsorbierte NO viel schneller auf der Oberfläche, so sind genügend adsorbierte Stickstoffatome für eine Rekombination zu molekularem Stickstoff vorhanden. Mit einem Temperaturanstieg steigt auch die Geschwindigkeit der Reoxidation der metallischen Platinoberfläche. Bei diesen Temperaturen erfolgt auch die Desorption der Stickstoffoxide wesentlich schneller, was einen weiter abnehmenden Stickoxid-Umsatz zur Folge hat [1].

Der Mechanismus wird durch die Tatsache gestützt, daß die NO-Reduktion sowohl mit Wasserstoff als auch mit Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel nach dem gleichen Mechanismus abläuft. Außerdem erklärt dieser Mechanismus sowohl die Entstehung von Stickstoff als auch die Bildung des unerwünschten Distickstoffmonoxids.

Es wurden jedoch auch Hinweise auf eine Nebenreaktion gefunden. Der Mechanismus dieser Nebenreaktion basiert auf Kohlenwasserstoffen, die an der Katalysatoroberfläche aktiviert werden. Die Umsetzung läuft hier über adsorbierte Isocyanate (NCO_{ads}) oder adsorbierte Fulminate (CNO_{ads}), die beide spektroskopisch nachgewiesen sind [27, 28].

Detaillierte Untersuchungen zeigen, daß N_2O -Anteile im zugeführten Gas schlecht umgesetzt werden. Daraus läßt sich ableiten, daß Lachgas keine Zwischenstufe bei der Reduktion von Stickstoffmonoxid zu Stickstoff ist. Lachgas wird als stabiles Produkt über einen separaten Reaktionsweg gebildet [1].

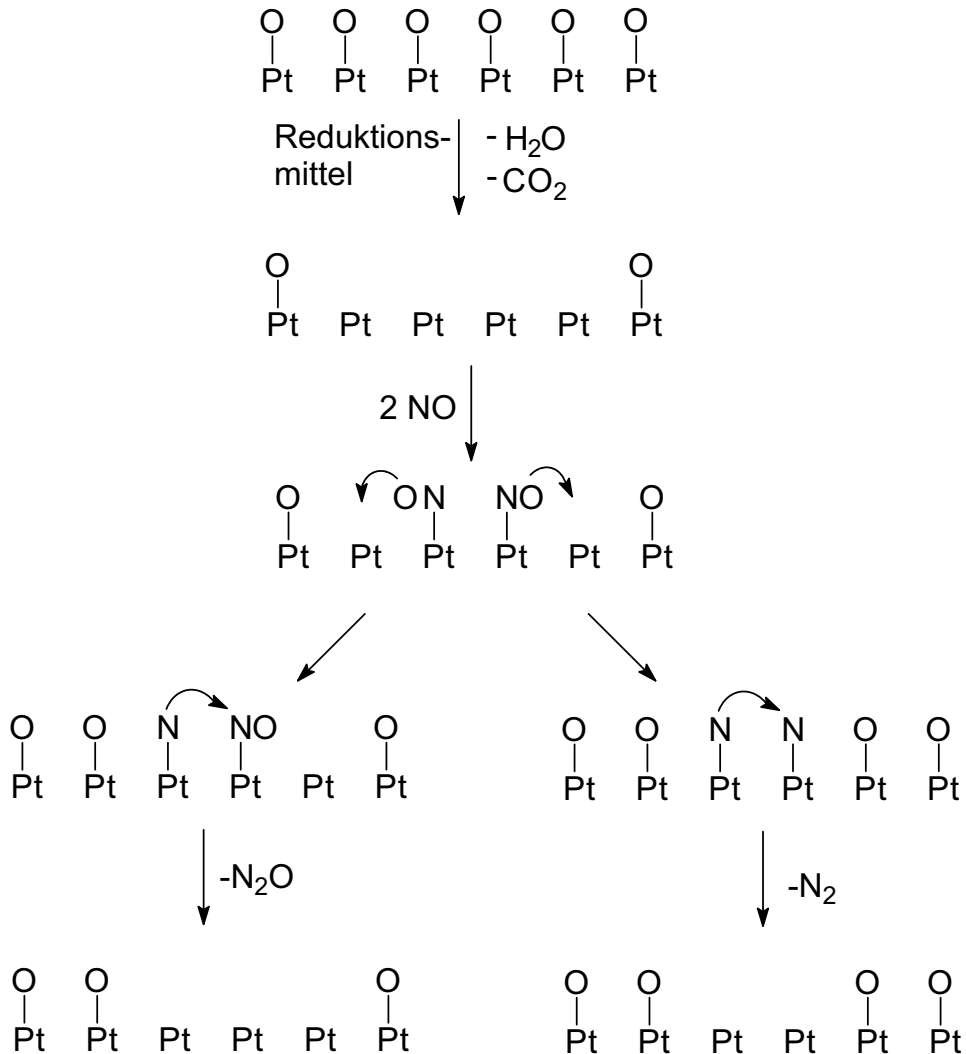


Bild 3: HC-SCR Mechanismus nach Burch et al. [1].

An mit Platin imprägniertem Zeolith H-ZSM-5 stellten Rottländer et al. fest, daß die Art des Reduktionsmittels die Reaktion stark beeinflusst [29]. Der Stickoxid-Umsatz ist mit Propen deutlich höher als mit der vergleichbaren Konzentration Propan. Nach den Untersuchungen von Rottländer et al. bestimmen die adsorbierten Spezies das unterschiedliche Verhalten der Reduktionsmittel bei der Reaktion.

Da der Spaltmechanismus die Reduktion der Stickoxide am Katalysator durch mehrere benachbarte Adsorptionsplätze erklärt, muß die Wirksamkeit von Katalysatoren mit räumlich getrennten aktiven Zentren nach einem anderen Mechanismus erfolgen.

Engler et al. haben die NO_x -Reduktion mit Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel an einem Pt- Al_2O_3 -Katalysator studiert [30]. Die Beobachtungen an dem Katalysator bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen, ergänzt durch spektroskopische Untersuchungen, waren die Grundlage für den „Dual Site“-Mechanismus. Nach diesem Mechanismus reagiert Stickstoffmonoxid an einem Zentrum mit Sauerstoff zu adsorbiertem Stickstoffdioxid. An einem anderen aktiven Zentrum reagieren die Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff zu einer partiell oxidierten Verbindung. Die räumliche Nähe oder die Wanderung der adsorbierten Spezies führt dann zur Reaktion am Katalysator. Die Reaktionsprodukte, wie Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser, werden desorbiert.

5.2.3.2 Weitere Mechanismen

Obuchi et al. haben auf γ -Aluminiumoxid katalytisch aktiven Koks nachgewiesen [31]. In den Untersuchungen konnte ein mit zunehmendem Koksgehalt ansteigender Stickoxid-Umsatz beobachtet werden. Die Experimente ergaben, daß die Koksablagerungen eine wichtige Rolle in der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden mit Kohlenwasserstoffen spielen.

An den Koksablagerungen werden die Stickoxide zu Stickstoff umgesetzt. Die radikalische Reaktion läuft über Zwischenstufen mit C-NO-Bindungen. Bei dieser Reaktion ist NO ein reaktiveres Oxidationsmittel als Sauerstoff. Der sonst stärker wirkende Sauerstoff zeigt gegenüber Koks ein geringeres Oxidationspotential als die Stickoxide. Ein weiteres NO-Molekül reagiert dann mit der C-NO-Zwischenstufe zu molekularem Stickstoff. Der Katalysator hat nach diesem Mechanismus die Aufgabe, die aktiven Koksablagerungen zu bilden [31].

Der von Smits und Iwasawa [2] vorgeschlagene Mechanismus für Katalysatoren mit isolierten aktiven Zentren baut auf den Erkenntnissen von Obuchi auf. Der Reaktionsmechanismus ist in Bild 4 mit Propen als Reduktionsmittel schematisch dargestellt.

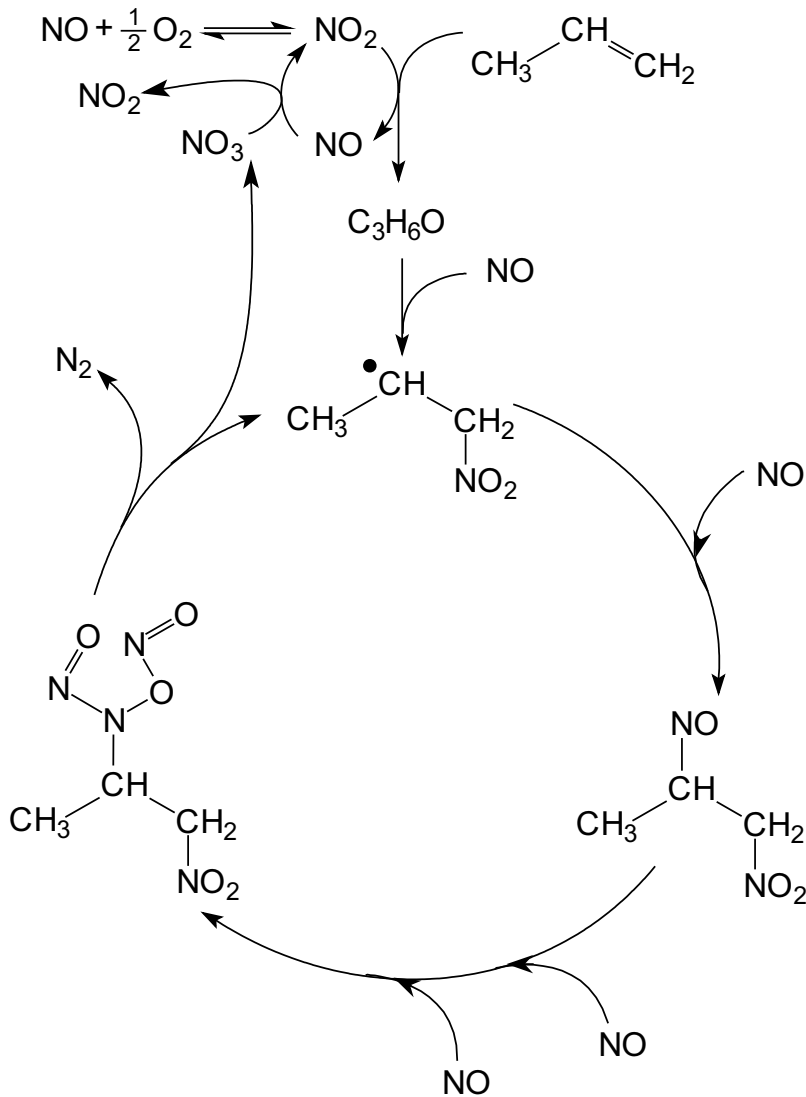


Bild 4: Mechanismus nach Smits und Iwasawa [2].

Das Stickstoffmonoxid wird am Katalysator zu Stickstoffdioxid oxidiert, das als selektives Oxidationsmittel mit dem Kohlenwasserstoff reagiert. Der partiell oxidierte Kohlenwasserstoff reagiert dann mit Stickstoffmonoxid zu einer radikalischen Nitroverbindung, die durch Addition von weiterem Stickstoffmonoxid eine N-Nitrosodiazidspezies bildet. Durch eine intramolekulare Umlagerung wird dann molekularer Stickstoff abgespalten.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieses Reaktionsmechanismus ist die Oxidation des Kohlenwasserstoffs durch das Stickstoffdioxid. Organische Verbindungen, die bereits

funktionelle sauerstoffhaltige Gruppen enthalten, wie Alkohole und Aldehyde, sind daher geeignete Reduktionsmittel.

Nitro- und Nitritverbindungen sind bereits früher im Verlauf der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden mit Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel eindeutig nachgewiesen worden [1, 32].

Aufgrund ihrer Experimente an einem kupferausgetauschten Zeolith ZSM-5 mit Propan als Reduktionsmittel schlagen Adelman et al. einen Mechanismus vor, der ebenfalls mit der Oxidation des Kohlenwasserstoffes durch NO_2 startet und über eine Nitroso-Zwischenverbindung abläuft [33]. Nun propagieren Adelman et al. aber eine Umlagerung der Nitrosoverbindung zu dem korrespondierenden Oxim, an das ein Nitrosylkation NO^+ elektrophil addiert wird. In dieser Addition bildet sich dann auch die N-N Bindung aus. Das benötigte NO^+ kann in einer Redoxreaktion zwischen NO und Cu^{2+} gebildet werden.

Obwohl der weitere Ablauf der DeNO_x -Reaktion in den von Adelman et al. beziehungsweise Smits und Iwasawa vorgeschlagenen Mechanismen über ionische beziehungsweise radikalische Zwischenstufen erfolgt, sind doch grundsätzliche Gemeinsamkeiten vorhanden. Die wichtigsten Reaktionsschritte der Mechanismen sollen hier noch einmal kurz zusammengefaßt werden:

- Der Sauerstoff oxidiert das Stickstoffmonoxid am Katalysator zum reaktiveren Stickstoffdioxid, das die Reaktion einleitet.
- Am Katalysator gebildetes NO_2 aktiviert den Kohlenwasserstoff.
- NO wird an den aktivierten Kohlenwasserstoff addiert. Es bildet sich eine C-N-Bindung aus.
- Die Addition eines weiteren NO -Moleküls führt zur wichtigen N-N-Bindung.

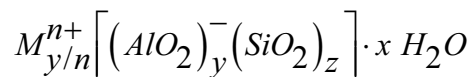
Aufgrund der Mechanismen kann man für den edelmetallfreien Katalysator folgende Aufgaben ableiten:

- Der Katalysator muß die Oxidation von NO zu NO_2 bewirken.
- Der Katalysator muß auch die Kohlenwasserstoffe aktivieren.
- Der Katalysator muß die DeNO_x -Reaktion begünstigen.

Die Mechanismen zeigen, daß die Aktivierung von Stickstoffmonoxid und Kohlenwasserstoff an edelmetallfreien Katalysatoren zu einer Umsatzsteigerung der DeNO_x-Reaktion führt. Für beide Reaktionen, die Aufbereitung des Kohlenwasserstoffes und die Oxidation des Stickstoffmonoxids, wurde bisher meist ein katalytisch aktives Material erprobt.

5.3 Zeolithe - Aufbau und Eigenschaften

Zeolithe zählen zur Gruppe der Tecto- oder Gerüstsilikate. Die dreidimensionalen Raumnetzstrukturen der Silikate sind aus eckverknüpften SiO_{4/2}-Tetraedern aufgebaut. In den Alumosilikaten ist ein Teil der SiO_{4/2}-Tetraeder durch (AlO_{4/2})⁻-Tetraeder ersetzt. Da jedes (AlO_{4/2})⁻-Tetraeder formal eine negative Ladung erzeugt, stellt das Zeolithgerüst ein anionisches Makromolekül dar. In den Hohlräumen des Gerüsts befinden sich Kationen, die die elektrische Neutralität der Verbindung herstellen. Die allgemeine Zusammensetzung der Zeolithe kann durch die Summenformel:



wiedergegeben werden, wobei Mⁿ⁺ ein Kation mit der Wertigkeit n ist. Die empirische Regel von Löwenstein besagt, daß niemals zwei (AlO_{4/2})⁻-Tetraeder unmittelbar miteinander verknüpft sind, wodurch in der Summenformel z ≥ y gilt.

Durch die Verknüpfung der Tetraeder über gemeinsame Sauerstoffatome erhält man die nächsthöheren Baueinheiten, die sogenannten sekundären Baueinheiten (SBU). Aus den sekundären Baueinheiten können kleine Polyeder, die tertiären Baueinheiten, gebildet werden. Das Gitter des Zeoliths ergibt sich aus der Kombination der Polyeder.

In Bild 5 ist das Bauprinzip am Beispiel des Zeoliths ZSM-5 von links nach rechts gezeigt. Die Verknüpfung von sechs Tetraedern (a) über gemeinsame Sauerstoffatome ergibt die sekundäre Baueinheit (b). In den höheren Baueinheiten sind die T-Atome (Si⁴⁺ bzw. Al³⁺) als Eckpunkte dargestellt, und die Verbindungslinie symbolisiert die T-O-T-Bindung. Die Pentasileinheit (c) ist die Polyeder-Baueinheit von Zeolith ZSM-5. Durch weitere Verknüpfung der Pentasileinheiten erhält man eine Kette (d). Spiegelung und Verknüpfung dieser Kette führt zu der Schichtstruktur (e). Das Kanalsystem von ZSM-5 (Bild 5 unten) resultiert aus Inversion und Stapelung der Schichten. Aus dem regelmäßigen Aufbau der Zeolithe ergeben sich wohldefinierte Poren-, Hohlraum- und Kanalsysteme. Die effektiven Porenweiten der Zeolithe liegen im Bereich von Moleküldimensionen (ca. 0,3 - 1,0 nm).

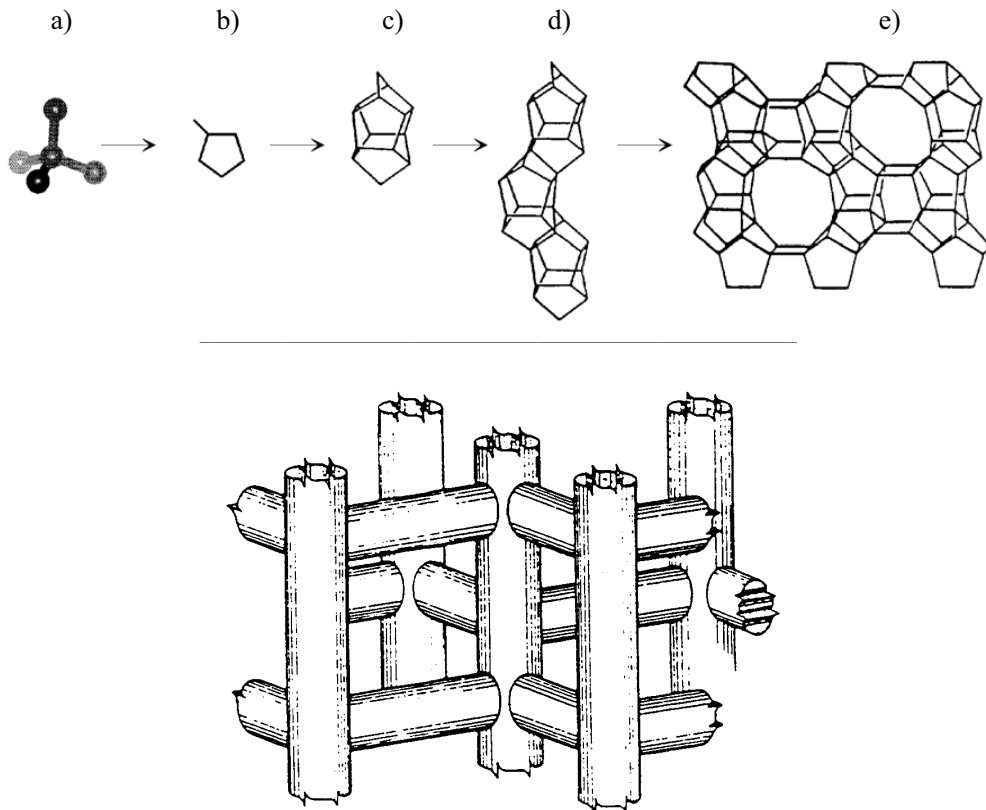


Bild 5: Aufbauprinzip aus den Baueinheiten am Beispiel ZSM-5.

Durch isomorphe Substitution der Silicium- und Aluminiumatome gegen Elemente der dritten und fünften Hauptgruppe des Periodensystems erhält man zeolithähnliche Materialien. Wichtige Vertreter dieser Spezies sind die Borosilicate, Alumophosphate und die Silicoalumophosphate (SAPO).

Wichtige Eigenschaften von Zeolithen sind:

- Das Wasser kann reversibel entfernt werden.
- Der Austausch von Kationen M^{n+} ist möglich.
- Die Adsorption von Molekülen passender Größe in den Hohlräumen („Molekularsiebe“).
- Die hohe thermische Stabilität der Raumnetzstrukturen.

Die Zeolithe finden als Katalysatoren vielseitige Anwendung. Industriell werden Zeolithe besonders als Katalysatoren für Crackreaktionen und Isomerisierungen von Kohlenwasserstoffen eingesetzt. Bei der Darstellung von Zeolithen kann man die

physikalischen und chemischen Eigenschaften einer gewählten Porenstruktur variieren. Damit lassen sich Zeolithkatalysatoren für spezifische Erfordernisse „maßschneidern“: Ist der Zeolith mit passenden Porendimensionen gefunden, können der Gehalt an Gitteraluminium und der Austauschgrad der Kationen auf die Anwendung abgestimmt werden.

Unter den Eigenschaften ist die Fähigkeit, große Mengen Kohlenwasserstoffe im Porensystem zu speichern, für die Anwendung als HC-SCR-Katalysator wichtig. Wenn der Zeolith außerdem über saure Eigenschaften verfügt, kann er die adsorbierten Kraftstoffbestandteile zusätzlich in ungesättigte, kurzkettige Verbindungen fragmentieren. Ungesättigte, kurzkettige Kohlenwasserstoffe sind als Reduktionsmittel für die DeNO_x-Reaktion besonders gut geeignet [34]. Für diese Crackreaktion sind die sauren Eigenschaften der Zeolithe besonders bedeutsam.

Die zur Kompensation der Gerüstladung benötigten Kationen sind hoch beweglich und können leicht gegen andere Kationen ausgetauscht werden. Dafür kann neben dem klassischen Verfahren des Ionenaustausches in wässriger Lösung auch der Festkörperionenaustausch als präparative Methode angewandt werden.

Beim wässrigen Ionenaustausch wird der Zeolith in einer wässrigen Lösung aus dem einzutauschenden Kation aufgeschlämmt und mehrere Stunden bei erhöhter Temperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren und Waschen kann der Vorgang wiederholt werden, bis der gewünschte Austauschgrad erreicht ist.

Der Festkörperionenaustausch in Zeolithen wurde zuerst von Rabo et al. und Clearfield et al. beobachtet [35-37]. In den letzten Jahren wurde diese Methode mit wachsendem Interesse erforscht. Dabei werden die Zeolithe mit den entsprechenden Metallsalzen (MX) innig gemischt. Beim Erhitzen dieses Gemisches auf Temperaturen von über 100 °C tritt eine Festkörperreaktion ein, bei der die Protonen durch die Metallkationen ersetzt werden und das protonierte Anion des Salzes (HX) freigesetzt wird [38]. Ob für den Festkörperionenaustausch die Diffusion von Ionen oder ganzen Molekülen in den Zeolith erforderlich ist, konnte bislang noch nicht einwandfrei geklärt werden [37-43].

In den physikalischen Mischungen mit leicht wasserlöslichen Metallsalzen kann bereits der Mischprozess zu einem Ionenaustausch im Zeolith führen [41]. Dieser Ionenaustausch, für

den nach den Untersuchungen von Karge et al. Spuren von Wasser notwendig sind, welche in einem feuchten Zeolith immer vorhanden sind, wird auch als kontaktinduzierter Ionenaustausch bezeichnet. Der kontaktinduzierte Austausch kann als eine Sonderform des wäßrigen Ionenaustauschs betrachtet werden [37, 40].

Zur Erzeugung von Brønsted-Säurezentren in Zeolithen können drei unterschiedliche Methoden eingesetzt werden:

- Ionenaustausch mit wäßriger Mineralsäure,
- Ionenaustausch mit Ammoniumnitrat und anschließende thermische Aktivierung,
- Eintauch mehrwertiger Kationen, hierbei entstehen die Säurezentren nach dem Hirschler-Plank-Mechanismus [44, 45].

Bei Temperaturen oberhalb von 500 °C entstehen durch Dehydroxylierung der Brønsted-Säurezentren Lewis-Säurezentren. Dabei wird nach dem Konzept von Kühl [46] unter Wasserabspaltung aus zwei benachbarten Protonen und einem Sauerstoffatom des Zeolithgitters ein $[AlO]^+$ -Kation freigesetzt. Diese in den Poren vorliegenden Aluminiumspezies bilden als Elektronenpaarakzeptoren die „wahren“ Lewis-Säurezentren („true Lewis sites“).

Die Kationen sind im Zeolithgitter auf bestimmten Plätzen lokalisiert. Am Beispiel der Faujasitstruktur sind in Bild 6 die wichtigsten Kationenplätze grau eingezeichnet. Die Verteilung der Kationen auf die möglichen Kationenplätze hängt von der Vorbehandlung oder Aktivierung und dem Wassergehalt des Materials ab.

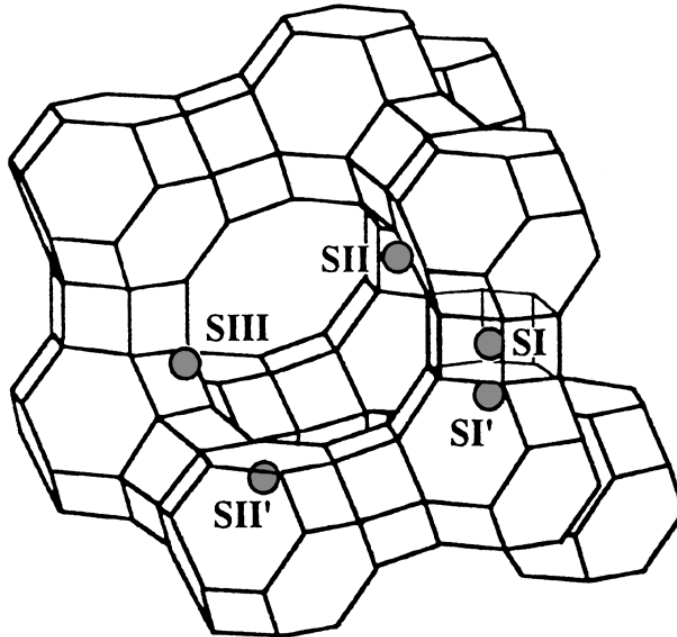


Bild 6: Faujasitstruktur mit den wichtigsten Kationenplätzen [47].

SI: Kationenplätze im Zentrum der hexagonalen Prismen, 16 Plätze pro Elementarzelle.

SI': Kationenplätze in den Sodalithkäfigen, nahe der Zentren der hexagonalen Flächen, die zu den hexagonalen Prismen führen, 32 Plätze pro Elementarzelle.

SII: Kationenplätze in den Superkäfigen, nahe der Zentren der hexagonalen Flächen, die zu den Sodalithkäfigen führen, 32 Plätze pro Elementarzelle.

SII': Kationenplätze in den Sodalithkäfigen, nahe der Zentren der hexagonalen Flächen, die zu den Superkäfigen führen, 32 Plätze pro Elementarzelle.

SIII: Kationenplätze in den Superkäfigen, nahe der Zentren der mittleren Vierringe, 48 Plätze pro Elementarzelle.

Die Infrarotspektroskopie wird häufig zur Charakterisierung von Zeolithen herangezogen. Die T-O-Gitterschwingungen liegen im Wellenzahlbereich von $300 - 1200 \text{ cm}^{-1}$. Die Schwingungen unterhalb 300 cm^{-1} werden den Kation-Gitter-Wechselwirkungen zugeordnet. Die O-H-Streckschwingungen der sauren Zentren treten zwischen 3500 cm^{-1} und 3800 cm^{-1} auf und können für die Untersuchung der sauren Eigenschaften des Zeoliths herangezogen werden [17]. Durch die Verwendung von Sondenmolekülen ist in vielen Fällen auch eine Quantifizierung der Anzahl der Brønsted- und Lewis-Säurezentren möglich [48].

5.4 Übergangsmetalloxide als Katalysatoren für die Abgasreinigung

Redox-Katalysatoren sind neben den sauren und basischen Katalysatoren eine wichtige Klasse von Materialien für die heterogene Katalyse. Da Übergangsmetalle in Verbindungen verschiedene stabile Oxidationsstufen einnehmen können, sind sie in Redox-Katalysatoren weit verbreitet [49, 50].

Der Einsatz von Metalloxiden, die in der Perowskitstruktur kristallisieren, wurde im Bereich der Autoabgaskatalyse besonders intensiv untersucht. Die Perowskite leiten sich vom Mineral Perowskit (CaTiO_3) ab und haben die allgemeine Formel „ ABO_3 “, wobei A für die schwereren Alkali-, Erdalkalimetalle oder Lanthanide und B für die Übergangsmetalle der 4. und 5. Gruppe stehen.

Perowskite sind im realen Abgas nicht stabil, da die großen basischen Metallionen mit CO_2 und SO_3 aus dem Abgas reagieren. Dabei kollabiert das Perowskit-Gitter, und es bilden sich Carbonate und Sulfate, wie zum Beispiel CaCO_3 oder CaSO_4 , die nicht als DeNO_x -Katalysatoren wirken [51].

Da die Perowskite als Autoabgaskatalysatoren nicht stabil sind, wurden Oxide untersucht, die in anderen Strukturen kristallisieren. Bereits in früheren Untersuchungen wurden Sauerstoffspinelle als Katalysatoren untersucht [52]. Spinelle sind nach dem Mineral MgAl_2O_4 benannt und haben die allgemeine Formel AB_2X_4 . Die X-Anionen bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung, in der die Hälfte der Oktaederlücken mit den kleineren B-Kationen und ein Achtel der Tetraederlücken mit den größeren A-Kationen besetzt sind, wobei die B-Ionen in der Diamantstruktur angeordnet sind [53].

Neben diesen normalen Spinellen gibt es inverse Spinelle, in denen die A-Ionen mit der Hälfte der B-Ionen die Plätze getauscht haben. Als Beispiel für einen inversen Spinell sei CuAl_2O_4 genannt.

Spinelle sind im Abgas sehr viel stabiler als Perowskite, da die Kationen weniger zur Bildung von Carbonaten und Sulfaten neigen.

6 Experimenteller Teil

6.1 Herstellung und Charakterisierung der verwendeten Katalysatoren

Für die Herstellung der Komposit-Katalysatoren wurden verschiedene Zeolithe mit unterschiedlichen Strukturen in ihrer H-Form sowie ausgewählte Übergangsmetalloxide verwendet. Ein wichtiges Kriterium bei der Wahl der Metalloxide war deren Aktivität bei der katalytischen Oxidation von NO zu NO₂. Die Zeolithe sollten eine hohe Aktivität für das Cracken von im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffen aufweisen.

6.1.1 Die Zeolithkomponente

Die eingesetzten Zeolithe und zeolithähnlichen Materialien sind in Tabelle 3 aufgelistet. Die Zeolithe Beta, ZK-5 und ZSM-5 wurden selbst synthetisiert. Der Zeolith ZSM-5 (27) - der Wert in Klammern gibt das $n_{\text{Si}} / n_{\text{Al}}$ -Stoffmengenverhältnis an - wurde von PQ-Corp., Kansas City, Kansas, USA, schon in der Ammoniumform geliefert. Die Zeolithe ZSM-35 (7), SAPO-34 und Y (14) stammen von der Degussa AG, Hanau, Deutschland. Zeolith Na-Y (2,5) wurde von der Firma Union Carbide Corp., Tarrytown, N. Y., USA bezogen. Das mesoporöse Material MCM-41 wurde mir freundlicherweise von Herrn Dipl.-Chem. M. Selle, Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart, zur Verfügung gestellt.

Neben diesen Substanzen wurden die Zeolithe Beta, ZK-5 und ZSM-5 dargestellt, die in dieser Form nicht zu erhalten waren. Die Darstellung der Zeolithe wird hier kurz beschrieben.

Tabelle 3: Verwendete Zeolithe.

Zeolith	Porensystem	Porenabmessungen	Darstellung	n_{Si} / n_{Al}
SAPO-34	8-Ring-Kanäle, 3-dimensional	0,38 nm x 0,38 nm	Degussa	
ZK-5	8-Ring-Kanäle, 3-dimensional	0,39 nm x 0,39 nm	[54]	3
ZSM-35	10-Ring-Kanäle, 1-dimensional 8-Ring-Kanäle, 1-dimensional	0,42 nm x 0,54 nm 0,35 nm x 0,48 nm	Degussa	7
ZSM-5	10-Ring-Kanäle, 3-dimensional	0,53 nm x 0,56 nm und 0,51 nm x 0,55 nm	[55]	12; 20; 27; 32; 50
Beta	12-Ring-Kanäle, 3-dimensional	0,76 nm x 0,64 nm und 0,55 nm x 0,55 nm	[55]	14
Y	12-Ring-Kanäle, 3-dimensional	0,74 nm x 0,74 nm	Union Carbide; Degussa	2,5; 14
MCM-41	hexagonal angeordnete parallele Mesoporen	≈ 3,0 nm	[56]	15

6.1.1.1 Hydrothermalsynthese der Zeolithe

Die Synthesegewebe wurden in Edelstahlautoklaven auf die gewünschte Temperatur erwärmt und so bei erhöhtem Druck zur Kristallisation gebracht. Der Aluminiumgehalt im Zeolith wird als n_{Si} / n_{Al}-Stoffmengenverhältnis angegeben und in Klammern an die Bezeichnung des Zeoliths angehängt.

ZEOLITH BETA

Zu einer Lösung aus 145,69 g Kieselsol (30 Gew.-%, Bayer) in 75,7 g Tetraethylammoniumhydroxid (35 Gew.-% in Wasser, Fluka) wurden 5,3 g Natriumaluminat (54 Gew.-% Al₂O₃, 41 Gew.-% Na₂O, Rest H₂O, Riedel-de Haën) in 60 g Wasser unter starkem Rühren gegeben. Diese Mischung wurde ½ Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Edelstahlautoklaven bei 160 °C in 7 Tagen kristallisiert.

Nach der Kristallisation wurden die Produkte abfiltriert, gewaschen und bei 120 °C in Luft getrocknet. Zur Entfernung des organischen Templats wurde der Zeolith zunächst im Stickstoffstrom innerhalb von 15 Stunden auf 540 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde dann dem Stickstoffstrom stufenweise Sauerstoff beigemischt, bis die Sauerstoffkonzentration nach 24 Stunden 20 Vol.-% betrug.

ZEOLITH ZK-5

In einer Lösung von 27,12 g Kaliumhydroxid (Fluka) und 18,44 g Cäsiumhydroxid (Aldrich) in 46 g Wasser werden in der Siedehitze 19,96 g Aluminiumhydroxid (Merck) unter ständigem Rühren gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man 205,4 g Kieselöl (VP-AC 4039, 30 Gew.-% SiO₂ in Wasser, Bayer AG) langsam hinzu und homogenisiert das entstandene Gel. Die Kristallisation erfolgt unter statischen Bedingungen innerhalb von 14 Tagen bei 100 °C in einem mit Teflon ausgekleideten Edelstahlautoklaven. Der dabei kristallisierte Zeolith ZK-5 besitzt ein $n_{\text{Si}} / n_{\text{Al}}$ -Stoffmengenverhältnis von 3.

ZEOLITH ZSM-5

Es wurden ZSM-5-Zeolithe mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt hergestellt. Dazu wurde lediglich die Menge an Natriumaluminat variiert.

22,2 g Cab-osil M5 (pyrogene Kieselsäure, Fluka) werden in einer Lösung aus 3,2 g Natriumhydroxid in 164 g Wasser suspendiert. Dazu gibt man nacheinander unter starkem Rühren 5 g Tetrapropylammoniumbromid (Fluka) in 56 g Wasser und eine Lösung aus 1,4 g Natriumaluminat (54 Gew.-% Al₂O₃, 41 Gew.-% Na₂O, Rest H₂O, Riedel-de Haën) in 20 g Wasser. Die Kristallisation erfolgt bei 160 °C unter Rühren in drei Tagen. Das kristalline Produkt besitzt ein $n_{\text{Si}} / n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 20. Um dieses Verhältnis zu verändern, wurde lediglich der Gehalt an Natriumaluminat variiert.

Unter hydrothermalen Bedingungen kristallisiert der Zeolith im gerührten Autoklaven innerhalb von 3 Tagen bei 160 °C. Der Zeolith wird abfiltriert, gewaschen und bei 120 °C fünf Stunden getrocknet. Die Calcinierung des Zeolithen zur Entfernung von Tetrapropylammoniumbromid erfolgt an Luft innerhalb von 20 Stunden bei 540 °C.

6.1.1.2 Ionenaustausch

Die calcinierten Zeolithe wurden durch wiederholten wässrigen Ionenaustausch mit Ammoniumnitrat in die NH₄-Form überführt. Um einen möglichst hohen Austauschgrad zu erhalten, wurden 10 g Zeolith in 100 ml Wasser aufgeschlämmt und mit der gleichen Masse Ammoniumnitrat in 100 ml Wasser gemischt. Die Suspension wurde bei 80 °C mehrere Stunden gerührt. Danach wurde der Zeolith abfiltriert, anionenfrei gewaschen und bei 100 °C in Luft getrocknet. Diese Prozedur wurde noch zweimal wiederholt. Dabei wurden alle

hergestellten Zeolithe und Zeolith-Analoga vollständig in die H-Form überführt, nur H-SAPO-34 hatte einen H^+/Na^+ -Austauschgrad von 64 %.

20 g H-ZSM-5 (27) wurden für die Imprägnierung in einem Liter 0,1 molarer Zinndichlorid-Lösung suspendiert. Die Suspension wurde bei 80 °C einen Tag gerührt. Danach wurde der Zeolith abfiltriert, anionenfrei gewaschen und bei 100 °C in Luft getrocknet. Diese Prozedur wurde noch einmal wiederholt. Das resultierende Material Sn-ZSM-5 (27)-Zeolith weist ein n_{Sn} / n_{Al} -Stoffmengenverhältnis von 1,8 auf, es kann also auf einen erheblichen Anteil an Zinnoxid auf dem Zeolith geschlossen werden.

Als Referenz wurde ein Cu-H-Y (2,5)-Zeolith hergestellt. Da hier kein vollständiger Eintausch der Kupferionen erreicht werden sollte, wurden 7,2 g H-Y (2,5) in 500 ml Wasser aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 1,8 g Kupferacetat-Monohydrat in 500 ml Wasser gemischt. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur 10 Stunden gerührt. Danach wurde der Zeolith abfiltriert, anionenfrei gewaschen und bei 100 °C in Luft getrocknet. Der Austauschgrad beträgt hier 18 %.

6.1.2 Übergangsmetalloxide

Als Übergangsmetalloxide wurden Mn_2O_3 (Merck), TiO_2 (Aldrich) und CuO (Merck) eingesetzt. TiO_2 wurde zusätzlich durch Behandlung mit 1n Schwefelsäure bei Raumtemperatur in einer Stunde sulfatisiert.

Als Spinelle wurden Kupferspinell ($Cu_{0,5}Al_2O_{4-x}$, inverse Spinellstruktur mit Fehlstellen, BASF [57]), Kupferzinkspinell ($Cu_{0,5}Zn_{0,5}Al_2O_{4-x}$, inverse Spinellstruktur, BASF [57]) und Triskobalttetroxid (Co_3O_4 , Aldrich, Spinellstruktur) eingesetzt.

Diese Auswahl wurde getroffen, da die Materialien bei der Oxidation von NO zu NO_2 katalytisch aktiv sind [58]. Sulfatisiertes Titandioxid ist für die NO-Oxidation im untersuchten Temperaturbereich kein aktiver Katalysator und wurde daher als Referenz eingesetzt [58].

6.1.3 Darstellung der Kompositkatalysatoren

Aus den genannten Substanzen wurden für die Untersuchungen Mischungen hergestellt. Dazu wurden aus den ausgewählten Zeolithen und den Übergangsmetalloxiden die in Tabelle 4 genannten Mischungen eingewogen, in einer Kugelmühle gemahlen und innig gemischt, um eine hohe Homogenität des Produktes zu gewährleisten.

Tabelle 4: Mischungsverhältnis der Komposit-Katalysatoren.

Komposit	Anteil in Gew.-%
H-SAPO-34 / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$	50 / 50
H-ZK-5 / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$	50 / 50
H-ZSM-35 / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$	50 / 50
H-ZSM-35 / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$	80 / 20
H-ZSM-35 / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$	95 / 5
H-ZSM-5 (12) / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$	50 / 50
H-ZSM-5 (20) / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$	50 / 50
H-ZSM-5 (27) / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$	50 / 50
H-ZSM-5 (27) / CuO	85 / 15
H-ZSM-5 (32) / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$	50 / 50
H-ZSM-5 (50) / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$	50 / 50
H-Beta / Mn_2O_3	50 / 50
H-Beta / Co_3O_4	50 / 50
H-Beta / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$	50 / 50
H-Beta / $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$	50 / 50
H-Beta / TiO_2	50 / 50
H-Y (2,5) / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$	50 / 50
H-Y (14) / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$	50 / 50
H-MCM-41 / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$	50 / 50
Sn-ZSM-5 / Mn_2O_3	50 / 50
Na-Y (2,5) / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$	50 / 50

Für die katalytischen Untersuchungen wurden 10 g der Substanz mit 0,35 ml einer 12,5 %igen wäßrigen Ameisensäurelösung versetzt, mit Wasser zu einer dickflüssigen Masse gerührt und durch eine Düse mit ca. 3mm Durchmesser extrudiert [57]. Die luftgetrockneten Stränge wurden nach einer weiteren Trocknungsphase bei 100 °C in vier Stunden auf 600 °C erhitzt und bei dieser Temperatur drei Stunden lang an Luft aktiviert. Die erkalteten Stränge wurden anschließend manuell in etwa 5 bis 7 mm lange Stücke geteilt und als Granulat eingesetzt.

Einige Untersuchungsmethoden zum Festkörperionenaustausch verlangen eine separate Präparation der Proben. Die frischen Mischungen dürfen vor den Experimenten nicht

thermisch behandelt werden. Meist erfolgt die Untersuchung an Materialien, die nach der Behandlung in der Kugelmühle direkt geprüft werden.

6.2 Versuchsapparaturen, Analytik

Für die Charakterisierung der Materialien werden mehrere analytische Methoden angewandt. Die Aktivitätsuntersuchungen der Katalysatoren in synthetischem und motorischem Abgas finden in zwei speziellen Strömungsapparaturen statt. Im folgenden werden zuerst die eingesetzten Methoden zur Materialcharakterisierung genannt. Im Anschluß werden die Strömungsanlagen kurz erläutert. Bei den einzelnen Strömungsanlagen werden auch die jeweils verwendeten Detektoren zur Abgasanalytik genannt.

6.2.1 Eingesetzte Analytik

Röntgen-Pulverdiffraktometrie:

Röntgenbeugungsmessungen wurden auf einem Pulverdiffraktometer mit Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung durchgeführt. Mit dieser Methode wurde die Kristallinität der synthetisierten Zeolithe geprüft. Gleichzeitig konnte durch die Gegenüberstellung von Referenzmessungen festgestellt werden, ob das Produkt durch weitere Substanzen verunreinigt war.

Atomemissionsspektroskopie:

Zur Bestimmung der Elementarzusammensetzung wurden die Zeolithe mit Fluorwasserstoff, Proben der Kompositkatalysatoren in einer Lithiumboratschmelze, aufgeschlossen und in Wasser gelöst. Die Analysen wurden mit einem Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) ausgeführt.

Thermogravimetrie

Parallel zur Atomemissionsspektroskopie (AES) wurde mit der thermogravimetrischen Analytik (TGA) der Wassergehalt der Probe bestimmt. Mit den Ergebnissen von AES und TGA ist die Berechnung absoluter Konzentrationen möglich.

Infrarotspektroskopie:

Für die Durchführung der Transmissionsmessungen wurde ein Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR) mit einer optischen Auflösung von 4 cm $^{-1}$ verwendet. Die Transmissionsmessungen wurden an dünnen Preßlingen aus reinem Probenmaterial ausgeführt.

6.2.2 Versuchsapparaturen

In diesem Kapitel werden die eingesetzten Versuchsapparaturen kurz mit ihren wesentlichen Merkmalen vorgestellt.

Aufbau der Anlage für die temperaturprogrammierte Erhitzung im Stickstoffstrom:

Um den Verlauf der Festkörperreaktion zwischen den Metallverbindungen und den Zeolithen zu verfolgen, wurde eine einfache Strömungsapparatur mit einem Quadrupol-Massenspektrometer nach Bild 7 verwendet.

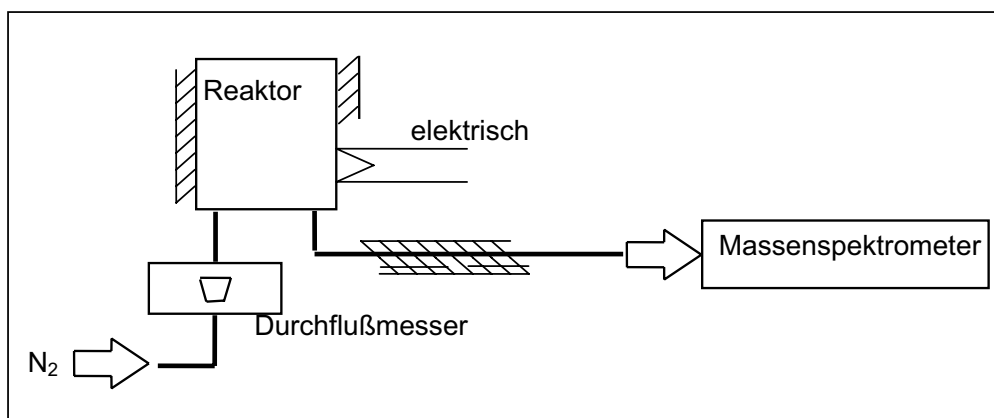


Bild 7: Schema der Anlage für die Erhitzung im Stickstoffstrom.

Die Anlage besteht aus einem geeichten Durchflußmesser, dem elektrisch beheizten Reaktor und einem Quadrupol-Massenspektrometer als Detektor. Der Reaktor kann von außen mit einem regelbaren Heizband beheizt werden. Die Temperatur wurde über der Schüttung mit einem Thermolement bestimmt und kontinuierlich aufgezeichnet. Das aus dem Reaktor austretende Gas wurde mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (V&F Airsense 500) analysiert. Verfolgt wurden dabei die m/e -Werte 36 für HCl und 18 für H_2O .

Der Volumenstrom an reinem trockenem Stickstoff wurde so gewählt, daß die Versorgung der Analytikeinheit sichergestellt war und die gasförmigen Reaktionsprodukte im Stickstoffstrom zum Massenspektrometer gelangen konnten. Die Meßgasleitung vom Reaktor zur Analytik war auf 190 °C geheizt, um die Kondensation von Wasser zu vermeiden.

Die Anlagen für Aktivitätstests

Die Charakterisierung der Materialien hinsichtlich ihrer Eigenschaften als DeNO_x-Katalysatoren wurde an zwei verschiedenen Strömungsapparaturen durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war es, den Umsatz der Kohlenwasserstoffe und die Reduktion der Stickoxide in Abhängigkeit von der Abgaszusammensetzung, der Raumgeschwindigkeit, des Reduktionsmittels und der Temperatur zu bewerten.

Die Katalysatoranlage für synthetisches Abgas

Die in Bild 8 dargestellte Labortestanlage wurde für Untersuchungen mit synthetischem Abgas konzipiert. Sie besteht aus einer Gasmischeinheit, einem beheizten Festbettreaktor und der Analyseneinheit.

In der Gasmischeinheit werden dem Trägergas Argon die Komponenten Stickstoffmonoxid, Propen und Sauerstoff zudosiert. Die Regelung der Volumenströme erfolgt dabei mit elektrisch gesteuerten Massendurchflußreglern. Das Gasgemisch wird anschließend über den beheizbaren Reaktor geleitet.

Der Reaktor kann von außen mit einem regelbaren Rohrofen beheizt werden. Die Steuerung des Ofens ist dabei auf die Temperatur im Reaktor abgestimmt; so wurde sichergestellt, daß die Katalysatorprobe gleichmäßig erwärmt wurde. Das aus dem Reaktor austretende Gasgemisch wurde zur Analyseneinheit geleitet. Alle Leitungen waren beheizt, um Kondensation zu vermeiden.

Die Analyse erfolgt mittels eines NDIR-Detektors Uras 10 E der Firma Hartmann & Braun, dem ein selektiver NO₂-Konverter vorgeschaltet ist. Der Konverter dient dazu, das Stickstoffdioxid quantitativ in Stickstoffmonoxid zu reduzieren, da in der Analytik nur Stickstoffmonoxid erfaßt wird.

Mit der gewählten Analytikeinheit konnte während der Versuche die Konzentration von NO_x, CO₂ und N₂O im Gasfluß nach dem Katalysator on-line detektiert werden. Die Gasmischung des synthetischen Abgases konnte durch Umschalten der Meßstelle überwacht werden.

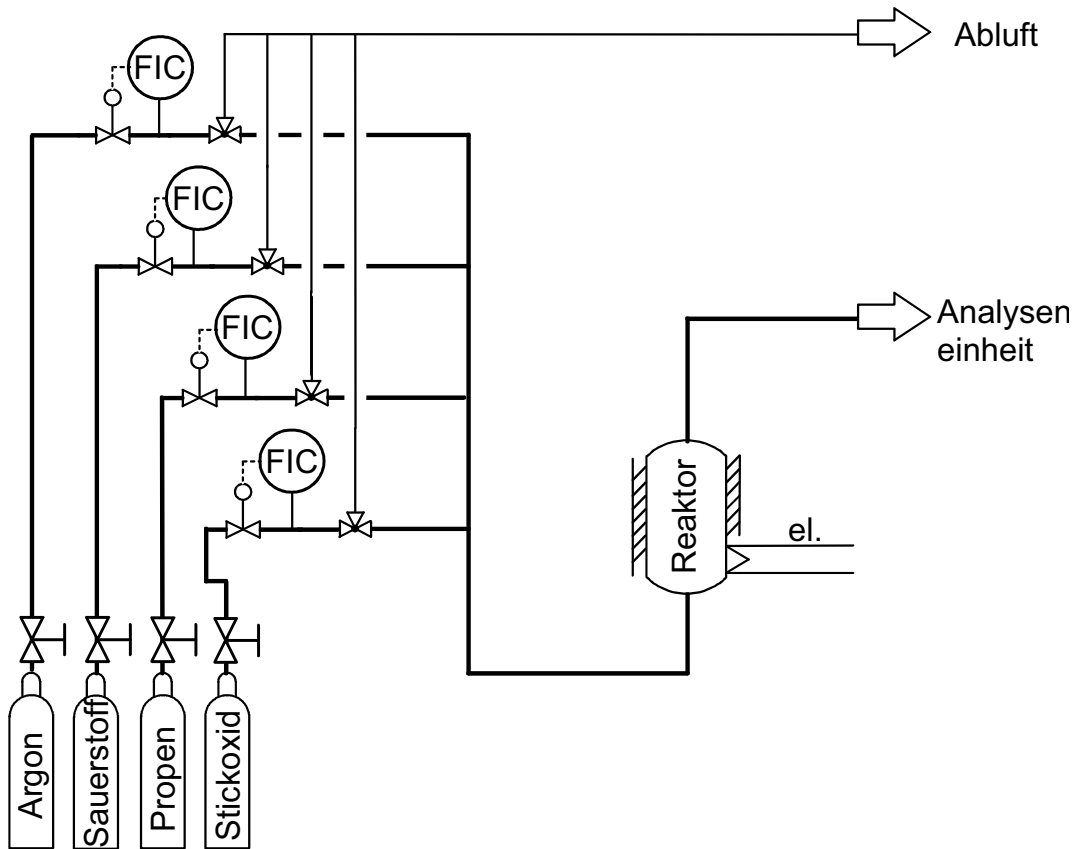


Bild 8: Schema der Anlage für Katalysatoruntersuchungen in synthetischem Abgas.

Die Katalysatorortestanlage für motorisches Abgas

Für die Bewertung der Katalysatorproben in motorischem Abgas am Motorprüfstand wurde die in Bild 9 gezeigte Katalysatorortestanlage verwendet. Die Anlage ist speziell für den Einsatz am Motorprüfstand ausgelegt. Sie unterscheidet sich von der beschriebenen Anlage für synthetisches Abgas durch den kompakten und mobilen Aufbau. Diese Anlage ermöglicht die gleichzeitige Konditionierung mehrerer Katalysatorproben in realem Abgas. Im Gegensatz zur Untersuchung der Katalysatoren im Vollstrom der Abgasanlage ermöglicht die Katalysatorortestanlage eine Charakterisierung der Katalysatoren durch Variation von Temperatur und Abgasvolumenstrom bei konstantem Motorbetriebspunkt. Die komplette Anlage wird bei 190 °C betrieben, damit keine Abgasbestandteile in der Anlage auskondensieren können.

Damit eine gleichbleibende Versorgung der Anlage mit Abgas gewährleistet ist, wird sie von einer Membranpumpe, der ein Partikelfilter vorgeschaltet ist, versorgt.

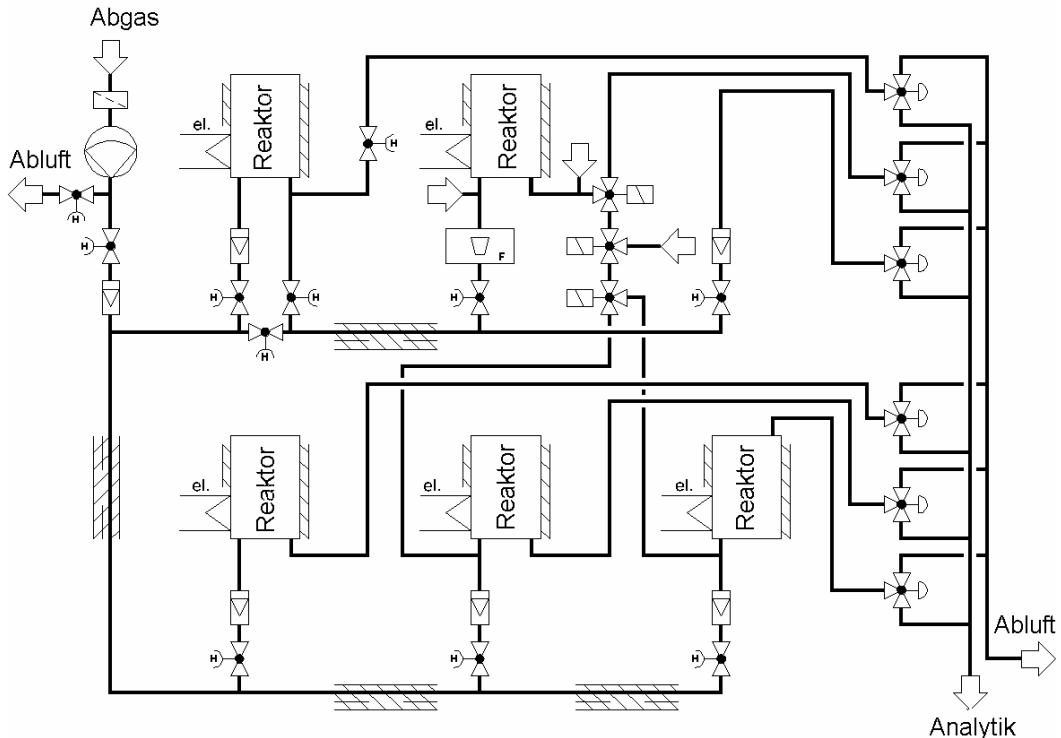


Bild 9: Katalysatortestanlage für Untersuchungen in motorischem Abgas.

Die Volumenströme in der Katalysatortestanlage werden mittels Ventilen eingestellt und mit Kurzhubrotametern gemessen. Die Anlage ist für Volumenströme bis $1,2 \text{ m}^3/\text{h}$ ausgelegt.

Die Meßgasleitung von der Katalysatortestanlage zur Analytik wird bei $190 \text{ }^\circ\text{C}$ betrieben. Die Bestimmung der Stickoxidkonzentration und der Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration erfolgt in heißem wasserhaltigem Abgas. Die Geräte zur Konzentrationsbestimmung von CO , CO_2 und O_2 werden parallel versorgt. Dazu wird das Abgas durch einen Kondensationskühler geleitet und auf $4 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. So ist sichergestellt, daß in den optischen Analysatoren keine Kondensation erfolgt. Die Dichtheit der gesamten Anlage wird regelmäßig durch Messungen mit Prüfgasen untersucht.

Für die Analyse des komplexen Gasmisches werden ein Flammenionisations-Detektor (FID) zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe (KW), ein Chemilumineszenz-Detektor (CLD) zur Bestimmung von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid und zwei NDIR-Detektoren zur Messung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid sowie ein Sauerstoffanalysator eingesetzt. Die Abgaszusammensetzung wird on-line bestimmt, und die

Meßwerte der Analysatoren werden direkt an ein Messdatenaufzeichnungssystem weitergeleitet.

Als Abgaserzeuger wird ein direkteinspritzender Einzylindermotor (Hatz 1D60) mit einer Nennleistung von 8 kW und einem Hubvolumen von 0,517 Litern verwendet. Der Motor wird für die Untersuchungen stationär in einem Betriebspunkt mit 2000 Umdrehungen pro Minute und einer Leistung von 1,6 kW gehalten. Der mit schwefelarmem Kraftstoff (<10 Vol.-ppm Schwefelanteil) gefahrene Motor hat in diesem Betriebspunkt etwa die in Tabelle 5 genannte Abgaszusammensetzung.

Tabelle 5: Abgaszusammensetzung.

Abgasbestandteil	Symbol	Konzentration
Kohlenwasserstoffe als C ₃ H ₈ -Äquivalente	KW	400 Vol.-ppm
Stickoxide	NO _x	285 Vol.-ppm
Sauerstoff	O ₂	16,4 Vol.-%
Kohlenmonoxid	CO	900 Vol.-ppm
Kohlendioxid	CO ₂	2,8 Vol.-%

Die Werte werden von der motorischen Verbrennung bestimmt und können deshalb durch Änderungen des Luftdrucks, der Luftfeuchtigkeit, Temperatur oder des Motorzustands in den Einzelexperimenten geringfügig von den genannten Werten abweichen.

Die Katalysatortestanlage bietet den Vorteil, daß die Variation der Strömungsgeschwindigkeit und der Temperatur unabhängig vom Motorbetriebspunkt möglich ist. Bei Untersuchungen in der Abgasanlage eines Versuchsmotors beeinflußt der Motorbetriebspunkt die Abgaszusammensetzung deutlich.

Im Gegensatz zu Experimenten in einer Abgasanlage gestattet die Katalysatortestanlage auch den Einsatz von Katalysatorproben in einem sehr frühen Entwicklungsstand. In der Testanlage können die reinen Proben als Granulat getestet werden. Daher werden die Untersuchungsergebnisse nicht durch weitere Einflüsse verändert, wie das bei beschichteten Monolithkatalysatoren der Fall ist.

6.3 Durchführung und Auswertung der Experimente zur Beständigkeit der Mischungen gegenüber Festkörperreaktionen

Während der Untersuchung der katalytischen Aktivität werden Temperaturen erreicht, bei denen ein Ionenaustausch zwischen Zeolith und Metalloxid bevorzugt stattfindet. Da kupferausgetauschte Zeolithe bei gleicher Temperatur katalytisch aktiv sind wie die Komposite, ist eine Aussage zur Stabilität der Mischungen gegenüber Festkörperreaktionen nicht aus den Aktivitätsuntersuchungen zu treffen.

Die Kompositkatalysatoren können nach der innigen Mischung in der Kugelmühle auf physikalischem Wege nicht mehr vollständig voneinander getrennt werden. Änderungen der Komponenten müssen also an der Mischung festgestellt werden. Die Durchführung der analytischen Untersuchung wird im weiteren erläutert.

Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie ist eine Standardmethode für die Strukturbestimmung von Festkörpern. Da die Komposite als Pulver vorliegen, soll die Röntgen-Pulverdiffraktometrie an einem geeigneten Modell für den Ionenaustausch in fester Phase erprobt werden. Zu diesem Experiment wird eine Mischung aus dem sauren H-Y (14)-Zeolith und 20 Gew.-% Kupferchlorid ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Riedel-de Haën) eingesetzt. Ein Teil des Komposits wird in einem Reaktor im Stickstoffstrom aktiviert, um den Festkörperionenaustausch durchzuführen. Die restliche Mischung wird ohne weitere Behandlung in frischem Zustand untersucht (Bild 27).

Emission von Reaktionsprodukten

Für die Untersuchung der Stabilität der Mischungen gegenüber Festkörperreaktionen wird die in Bild 7 gezeigte Strömungsanlage eingesetzt. Während der Versuche wird die Anlage mit 60 ml/min trockenem Stickstoff beschickt, der im Reaktor durch die frisch zubereitete Mischung aus Zeolith und Metallverbindung geleitet wird. Der Reaktor wird bei den Versuchen temperaturprogrammiert mit einer Aufheizrate von 5 °C / min auf 680 °C erhitzt.

Zu Beginn der jeweiligen Untersuchung wird der Reaktor mit der frischen Probe so lange mit trockenem Stickstoff gespült, bis am Detektor kein Sauerstoff mehr gemessen werden kann. In den Untersuchungen zur Desorption und Bildung von Wasser wird das Experiment erst

gestartet, wenn zusätzlich der Wassergehalt im Stickstoffstrom einen stationären Wert angenommen hat.

Bei diesen Versuchen überlagert die Freisetzung von Kristallwasser und adsorbiertem Wasser aus dem Zeolith die Beobachtung des beim Ionenaustausch entstandenen Wassers. Daher wird eine Vergleichsmessung durchgeführt, in der der reine Zeolith analog zur Mischung untersucht wird. Das Ergebnis der Untersuchung ist dann durch den Vergleich der beiden Messungen gegeben.

Um die Stabilität der Komposite gegenüber Festkörperreaktionen zu untersuchen, wird das Massenspektrometer mit einer Gasmischung von HCl in Stickstoff justiert. Bei den Versuchen mit Metalloxiden muß Wasser detektiert werden. Da die absolute Konzentration in den Vergleichsmessungen nicht relevant ist, wird hier die Empfindlichkeit des Massenspektrometers während der Versuchsreihe durch eine Überprüfung mit Chlorwasserstoff auf konstantem Niveau gehalten. In den Versuchen ist daher nur der Vergleich der Wasserkonzentrationen anhand der Zählrate des Detektors möglich.

Untersuchung der elektrischen Impedanz

Die Impedanz einer Probe ist ihr elektrischer Widerstand im Wechselstromfeld. Mit dem Austausch von Ionen im Zeolithgerüst ist durch die unterschiedliche Beweglichkeit der Ionen eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit verbunden. Da die verschiedenen Kationen im Zeolith unterschiedlich stark gebunden sind, lassen sich die Ionen auch über die Aktivierungsenergie der Ionenbeweglichkeit voneinander unterscheiden.

Der Zusammenhang zwischen dem ohmschen Widerstand R eines Festkörpers und seiner spezifischen Leitfähigkeit σ ist nach der Gleichung (5) gegeben:

$$\sigma = \frac{1}{R} * \frac{h}{A} \quad (5)$$

Dabei ist h die Höhe der zylindrischen Probe und A deren Kreisfläche. Für den ohmschen Widerstand R setzt man im Wechselstromfeld die Impedanz Z ein.

Die spezifische Leitfähigkeit gehorcht dem Arrhenius-Gesetz. Daher kann die Aktivierungsenergie nach Gleichung (6) aus Einzelmessungen bei verschiedenen Temperaturen berechnet werden:

$$\sigma = \frac{B}{T} * \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (6)$$

Für die Untersuchung wurde das System H-Y / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$ ausgewählt. Als Referenzproben wurden H-Y-Zeolith, mit Kupfer ausgetauschter H-Y-Zeolith und der Kupferspinell in die Untersuchung mit einbezogen.

Das Komposit und die Referenzproben H-Y, Cu-Y und $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$ wurden fein gemahlen und zu einem zylindrischen Preßling von 13 mm Durchmesser und 1,8 mm Höhe verarbeitet. Auf die vorgetrockneten Preßlinge wurden dann die Goldelektroden aufgesputtert. Im Probenhalter wurde die Probe zwischen zwei planparallele Elektroden eingespannt und in einer Stickstoffatmosphäre bei 500 °C von adsorbiertem Wasser befreit. Nach einer Haltezeit von drei Stunden bei 500 °C wurde die potentiostatische Impedanzmessung begonnen. Vor jeder Messung sicherte eine halbstündige Haltezeit, daß die Temperatur an der Probe während der Messung konstant war. Für die Messungen bei verschiedenen Temperaturen wurde die Temperatur an der Probe schrittweise gesenkt.

Die Auswertung der Messungen mit unterschiedlicher Frequenz der Wechselspannung erfolgt graphisch aus dem Nyquist-Diagramm, das in der Gaußschen Zahlenebene den Realteil der Impedanz gegen ihren Imaginäranteil darstellt [59]. Bild 10 zeigt das Nyquist-Diagramm einer Probe, die zwei Leitfähigkeitsmechanismen aufweist. Der Halbkreis ist charakteristisch für einen Leitfähigkeitsmechanismus mit kapazitivem und ohmschem Widerstand. Der restriktive Widerstand kann direkt aus dem Schnittpunkt des Halbkreises mit der Abszisse R im Diagramm abgelesen werden.

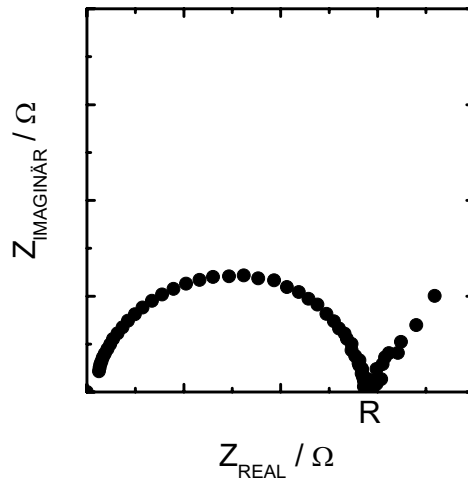


Bild 10: Nyquist-Diagramm

Infrarotspektroskopische Untersuchung

Die FTIR-Untersuchungen wurden auf einem Infrarot-Spektrometer der Firma Bruker (IFS 66) durchgeführt, das mit einer Vakuumkammer für diffuse Reflexionsmessung (DRIFT) ausgestattet war. Die Auflösung für die Messungen wurde auf 4 cm^{-1} eingestellt. In der Vakuumkammer wird die Materialprobe als Pulver in einen Tiegel eingefüllt und glatt gestrichen. Für die Beobachtung der sauren O-H-Schwingungen muß der Zeolith frei von adsorbiertem Wasser sein. Die Proben werden daher vor der Untersuchung bei einem Druck unterhalb 10^{-6} mbar und einer Temperatur von 100 °C in dem Spektrometer aktiviert.

Die DRIFT-Spektren wurden nach der Kubelka-Munk-Theorie transformiert und dann über der Wellenzahl aufgetragen und ausgewertet.

6.4 Durchführung und Auswertung der katalytischen Experimente

Im folgenden wird zuerst die Durchführung und Auswertung der Untersuchungen zur Aktivität der Katalysatoren besprochen. Anschließend wird die weitere Verwendung der Ergebnisse für eine Abschätzung des Potentials dieser Katalysatoren erläutert.

6.4.1 Durchführung der Aktivitätsmessungen

Die katalytischen Messungen wurden mit den zuvor granulierten Proben durchgeführt. Bei den Messungen wurde immer das gleiche Volumen der Katalysatorschüttung untersucht.

Sowohl in synthetischem als auch in motorischem Abgas wurde ein Probenvolumen von $6,0 \text{ cm}^3$ verwendet. Bei den Zeolith/Kupferspinell-Kompositen entsprach das in der Regel einer Katalysatormasse von ca. 4 g.

Die Messung in synthetischem Abgas

Für die Untersuchung der katalytischen Aktivität in synthetischem Abgas wurde die Labortestanlage genutzt. Das synthetische Abgas hatte folgende Zusammensetzung: 1000 Vol.-ppm Stickstoffmonoxid, 1000 Vol.-ppm Propen und 5 Vol.-% Sauerstoff. Als Trägergas wurde Argon verwendet. Der Gasfluß durch den Reaktor wurde vor dem Experiment auf 60 l/h (bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und 1024 mbar) eingestellt. Die Temperatur wurde in dieser Anlage direkt in der Katalysatorschüttung gemessen. Die Testanlage wurde bei den Untersuchungen mit 6 cm^3 Katalysatorgranulat bestückt und mit einem Gesamtvolumenstrom von 60 l/h betrieben. In der Gasmischeinheit wurden dem Trägergas Argon die weiteren Bestandteile so zugesetzt, daß eine homogene Mischung entstand.

Um die verschiedenen Materialien untereinander vergleichen zu können, wurden alle Katalysatoren nach dem folgenden Meßprogramm geprüft:

- Die frische Katalysatorprobe wurde vor der Untersuchung bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ zwei Stunden lang ex-situ in Luft calciniert.
- Von der Probe wurden 6 cm^3 in den Reaktor eingebracht und auf $100 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Diese Temperatur wurde 30 min gehalten.
- Mit $1,3 \text{ K / min}$ wurde der Katalysator anschließend im synthetischen Abgas auf $600 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt.
- Nach 30 Minuten wurde der Reaktor mit $1,3 \text{ K / min}$ auf $100 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt.
- Danach wurde die Probe mit demselben Temperaturprogramm nochmals auf $600 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und wieder abgekühlt.

Während der Aufheiz- und Abkühlphasen wurden die Konzentrationen der Abgaskomponenten NO_x und CO_2 sowie die Temperatur in der Katalysatorschüttung on-line aufgezeichnet. Für die Auswertung wurden die Aufzeichnungen der zweiten Temperaturrampe verwendet, da die Katalysatorprobe hier bereits im Gasfluß konditioniert wurde.

Die Messung in motorischem Abgas

Für die Messung in realem dieselmotorischem Abgas wurde die in Bild 9 dargestellte Katalysortestanlage an einem Motorprüfstand eingesetzt. Vor den Experimenten wurde der Motor circa eine halbe Stunde betrieben, bis er seine Betriebstemperatur erreicht hatte. Nachdem sich die Temperatur und die Abgaszusammensetzung nicht mehr geändert hatten, wurde mit dem Aktivitätstest begonnen.

Vor und nach dem Aktivitätstest wurde das Rohabgas am Reaktor vorbei zur Analyseneinheit geleitet, um die Konzentrationen der Abgaskomponenten zu bestimmen. Waren die Werte im Rahmen der Genauigkeit konstant, so wurde ein definierter Teilstrom des Abgases über den Katalysator geleitet und das den Reaktor verlassende Gasgemisch analysiert. Für die Bewertung der Aktivität des Katalysators in dieselmotorischem Abgas wurden die Materialien nach folgendem Schema erprobt:

- Die frische Katalysatorprobe wurde bei 600 °C zwei Stunden lang ex-situ in Luft calciniert.
- Der Katalysator wurde im Abgasstrom mit 5 °C / min auf 570 °C erhitzt.
- War die Temperatur erreicht, so wurde die Heizleistung verringert, damit sich die Probe mit der gleichen Geschwindigkeit auf 150 °C abkühlte. Weil keine aktive Kühlung verwendet wurde, nahm der Temperaturgradient in der Abkühlphase unter 250 °C geringfügig ab.
- Im Anschluß an das erste Experiment wurde der Katalysator in einem weiteren Versuch geprüft. Der zweite Test verlief nach demselben Schema, nur die Temperaturrampe betrug 10 °C / min.

Während der Aufheiz- und Abkühlphase wurden die Konzentrationen der Abgaskomponenten NO_x, KW, CO, CO₂ und O₂ on-line gemessen. Für die Auswertung wurden die Meßwerte aus dem zweiten Experiment verwendet, da sich in der Praxis gezeigt hat, daß viele Katalysatoren beim ersten Erwärmen noch kein typisches Verhalten zeigen.

Die Konzentration der Kohlenwasserstoffe wurde in den Experimenten nach den Festlegungen der europäischen Abgasgesetzgebung bestimmt. Das bedeutet, daß die Gesamtkonzentration der Kohlenwasserstoffe gemessen wurde und die Anteile der einzelnen organischen Komponenten nicht durch Responsefaktoren korrigiert wurden. Der Flammenionisationsdetektor wurde für die Versuche mit einem Propan-Prüfgas eingestellt. Die Konzentration der Gesamtkohlenwasserstoffe wurde daher als C₃-Äquivalent angegeben.

6.4.2 Auswertung der Aktivitätsmessungen

Berechnung der Raumgeschwindigkeit:

Die Raumgeschwindigkeit ist definiert als der Quotient aus Volumenstrom und Katalysatorvolumen:

$$S.V. = \frac{\dot{V}}{V_{Kat}} \quad (7)$$

Für die Messungen in synthetischem Abgas mit einem Volumenstrom von 60 l/h (bei 25 °C und 1024 mbar) ergibt sich die Raumgeschwindigkeit zu:

$$S.V. \cdot SYN.ABGAS = \frac{\dot{V}}{V_{Kat}} = \frac{60 \text{ l/h}}{6 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = 10\,000 \text{ h}^{-1} \quad (8)$$

Für die Messungen in motorischem Abgas mit einem Volumenstrom von 400 l/h (bei 25 °C und 1024 mbar) ergibt sich die Raumgeschwindigkeit zu:

$$S.V. \cdot DIESELABGAS = \frac{\dot{V}}{V_{Kat}} = \frac{400 \text{ l/h}}{6 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = 67\,000 \text{ h}^{-1} \quad (9)$$

Berechnung des Umsatzes und der Ausbeute:

Der Umsatz X_i der Komponente i sowie die Ausbeute Y_j sind wie folgt definiert:

$$\text{Umsatz: } X_i = \frac{\dot{n}_{i,ein} - \dot{n}_{i,aus}}{\dot{n}_{i,ein}} \quad (10)$$

$$\text{Ausbeute: } Y_j = \left| \frac{v_i}{v_j} \right| \frac{\dot{n}_{j,aus} - \dot{n}_{j,ein}}{\dot{n}_{i,ein}} \quad (11)$$

Hier stehen v_i und v_j für die stöchiometrischen Koeffizienten von Edukt bzw. Produkt.

Die Quantifizierung der einzelnen Abgaskomponenten ($\dot{n}_{i,ein}$) vor dem Reaktor erfolgte über eine Messung im Bypass. Die Konzentrationen der einzelnen Abgasbestandteile nach dem Katalysator ($\dot{n}_{i,aus}$) wurden mit den Detektoren on-line erfaßt. Die Detektoren am Motorprüfstand wurden täglich vor der Messung mit geeigneten Prüfgasen genau justiert.

6.4.3 Berechnung der NO_x-Emission im Fahrzeugtest

Aus den Aktivitätstests der Katalysatoren in motorischem Abgas läßt sich mit einem einfachen Modell eine Abschätzung der Wirksamkeit des Katalysators im Fahrzeug machen. Auf der Basis von Experimenten mit granulierten Proben läßt sich so das Potential des

Katalysatormaterials in einem sehr frühen Forschungsstadium erkennen, ohne kostenintensive Entwicklungsarbeit in das Beschichten und Up-scaling zu investieren.

Die Grundlage für dieses Modell bildet der im NEFZ gemessene Temperaturverlauf eines Vorserien-Pkw der Baureihe W 202 (C-Klasse). Das Fahrzeug ist mit einem CDI-Dieselmotor mit 2,2 Liter Hubraum, Abgasturbolader, Abgasrückführung, Ladeluftkühlung und einem 5-Stufen-Automatikgetriebe ausgerüstet [7].

Für das Modell wurden während des Testlaufs nach dem neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ) die Temperatur und die Stickoxidkonzentration vor dem motornah eingebauten Katalysator mit einer Frequenz von 1 Hz on-line aufgezeichnet. Aus der Konzentration wurde mit den Daten des Verdünnungstunnels (CVS-System mit Rootsgebläse) die Emission in Gramm pro Sekunde berechnet. Den Werten der Stickoxidemission aus dem Fahrzeugversuch wurde der bei dieser Temperatur im Aktivitätstest gemessene Stickoxid-Umsatz zugeordnet. Die Stickoxidemission nach dem Katalysator wurde nach Gleichung (12) für einen beliebigen motornah eingebauten Katalysator berechnet.

$$E_{AUS}(T_i, t_j) = E_{EIN}(T_i, t_j) * X_{NOx}(T_i) \quad (12)$$

Dabei ergibt sich die Stickoxidemission (E_{AUS}) zu einer bestimmten Zeit (t_j) und Temperatur (T_i) aus der entsprechenden Motoremission $E_{EIN}(T_i, t_j)$ multipliziert mit dem Stickoxid-Umsatz bei steigender Temperatur $X_{NOx}(T_i)$, der im Aktivitätstest für diesen Katalysator ermittelt wurde.

7 Ergebnisse

Die Darstellung der Untersuchungsergebnisse gliedert sich in drei Abschnitte. Der erste Ergebnisteil beschäftigt sich mit den Untersuchungen zur Aktivität der Katalysatorproben. Im zweiten Abschnitt ist das Ergebnis einer Aktivitätsmessung die Grundlage für die Berechnung der Aktivität im europäischen Fahrzyklus. Der dritte Abschnitt gibt die Ergebnisse zur Untersuchung der Stabilität der Komposite wieder. Der Schwerpunkt in diesem Abschnitt ist die Überprüfung, ob in den Kompositen ein Festkörperionenaustausch stattfindet oder nicht.

7.1 Untersuchung der katalytischen Aktivität von Komposit-Katalysatoren

Die Charakterisierung der Substanzen als Katalysatoren für die Stickoxid-Reduktion in sauerstoffreichem Abgas von Verbrennungsmotoren wurde in synthetischem Abgas und in realem Abgas des oben beschriebenen Dieselmotors durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen war es, das Potential der Substanzen als Katalysatoren zur Reduktion von Stickoxiden in sauerstoffreichem Abgas zu bestimmen.

Für die Darstellungen wird jeweils das zweite Experiment herangezogen, da sehr viele Katalysatormaterialien im ersten Experiment ein nicht reproduzierbares und untypisches Verhalten zeigen, das zweite Experiment hingegen das Verhalten des Materials im Abgas so wiedergibt, wie es auch in weiteren Wiederholungen zu beobachten ist.

7.1.1 Komposite und Komponenten

Im folgenden wird an einem Komposit - der Mischung aus H-ZSM-5-Zeolith und Kupferspinell - die Charakterisierung der Materialien als Abgaskatalysator gezeigt. Hier werden die Ergebnisse der Aktivitätstests der einzelnen Komponenten, Zeolith und Spinell, sowie die des Komposits gegenübergestellt und besprochen.

Das H-ZSM-5 / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$ -Komposit wurde zunächst in synthetischem Abgas untersucht. In Bild 11 ist der zweite Testlauf dieser Messung als Umsatz über der Temperatur dargestellt. Die grauen Kurven geben dabei die Ausbeute von Kohlendioxid wieder, die schwarzen Kurven veranschaulichen den Umsatz der Stickstoffoxide. Das linke Teildiagramm gibt den NO_x -Umsatz und die CO_2 -Ausbeute bei steigender Temperaturrampe wieder und das rechte den Umsatz und die Ausbeute bei fallender Temperaturrampe.

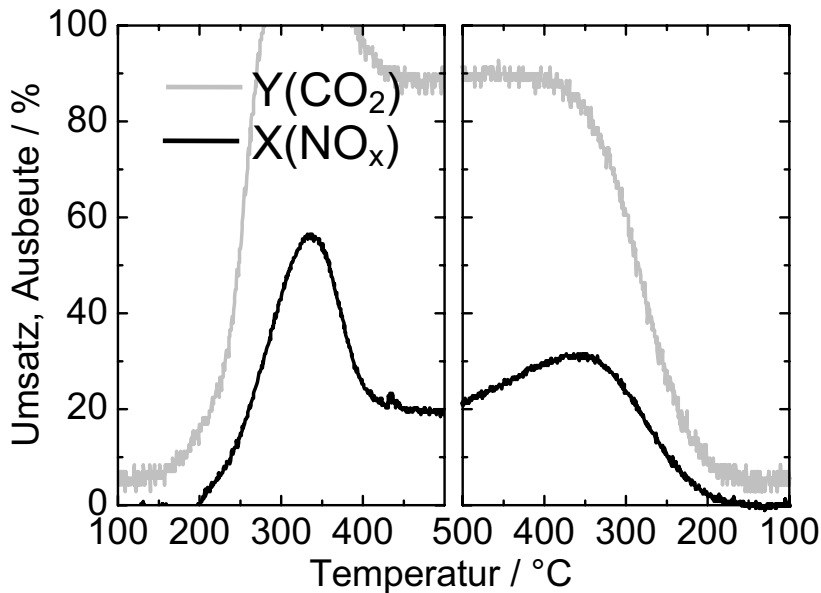


Bild 11: H-ZSM-5 (27) / Cu_{0,5}Al₂O_{4-x}-Katalysator in synthetischem Abgas.

$$\begin{array}{ll} \dot{V}_{Abgas} & = 60 \text{ l/h} & V_{Katalysator} & = 6 \text{ ml} \\ c(\text{C}_3\text{H}_6) & = 1000 \text{ Vol.-ppm} & c(\text{NO}_x) & = 1000 \text{ Vol.-ppm} \end{array}$$

Die Ausbeute an Kohlendioxid nimmt bei Temperaturen ab 200 °C schnell zu und hat rechnerisch zwischen 280 °C und 380 °C Werte über 100 %. Ursache hierfür ist, daß in dem Temperaturbereich zusätzlich am Katalysator adsorbierte kohlenstoffhaltige Spezies verbrannt werden. Diese dynamischen Prozesse werden in der Berechnung der Ausbeute nicht berücksichtigt.

Verfolgt man den Stickoxid-Umsatz bei steigender Temperatur, so ist deutlich zu erkennen, daß der Umsatz oberhalb 200 °C gemeinsam mit der Kohlendioxid-Ausbeute ansteigt. Der gemeinsame Start beider Reaktionen bei einer Temperatur ist ein Hinweis darauf, daß bei dieser Temperatur die Stickoxide für die Oxidation der Propenmoleküle sehr bedeutend sind.

Im weiteren Verlauf erreicht der Stickoxid-Umsatz bei 335 °C sein Maximum mit 56 %, bei weiter ansteigender Temperatur sinkt der Umsatz stetig, bis er bei 500 °C 20 % erreicht. Der abnehmende Umsatz bei hohen Temperaturen kann dadurch erklärt werden, daß bei hoher Temperatur die Konkurrenz der Oxidationsmittel Sauerstoff und Stickoxid im Wettbewerb um die Propenmoleküle vom Sauerstoff dominiert wird und daher die Stickoxide immer

weniger in die Redoxreaktion involviert sind. Es kommt so bei hoher Temperatur zu einer kompetitiven Hemmung der Stickoxid-Reduktion.

Zwischen der Kohlendioxid-Ausbeute und dem Stickoxid-Umsatz bei steigender und fallender Temperaturreihe ist eine Abweichung in den Kurvenverläufen zu erkennen. Diese Hysterese wird durch adsorbiertes Propen verursacht, welches bei tiefer Temperatur adsorbiert ist und somit auf der Katalysatoroberfläche eine reduktionsmittelreiche Atmosphäre erzeugt. Der Umsatz der Stickoxide bei steigender Temperatur ist wesentlich höher, da mehr Reduktionsmittel für die Stickoxide vorhanden ist. Da die Experimente zur Charakterisierung der Kompositkatalysatoren durch die konstante Versuchsdurchführung untereinander vergleichbar sind, werden die Untersuchungen bei steigender Temperatur zum Vergleich der Katalysatoren verwendet.

Für das weitere Verständnis werden hier noch die Messungen der einzelnen Komponenten des Komposit-Katalysators in synthetischem Abgas dargestellt und diskutiert.

Der Stickoxid-Umsatz an dem sauren Zeolith H-ZSM-5 (27) erreicht bei steigender Temperaturreihe 23 % bei 240 °C (Bild 12). Im weiteren Verlauf des Experiments ist die katalytische Reduktion der Stickoxide jedoch nicht mehr so ausgeprägt wie bei steigender Temperaturreihe. Bei fallender Temperatur ist die Konversion der Stickoxide nur bei hoher Temperatur vorhanden, so daß bei 475 °C ein maximaler Stickoxid-Umsatz von 18 % erreicht wird. Die Aktivität des Katalysators bei tiefer Temperatur ist jedoch nur unwesentlich. Die Totaloxidation von Propen zu Kohlendioxid ist bei diesem Zeolith weit weniger ausgeprägt als im Komposit (Bild 11).

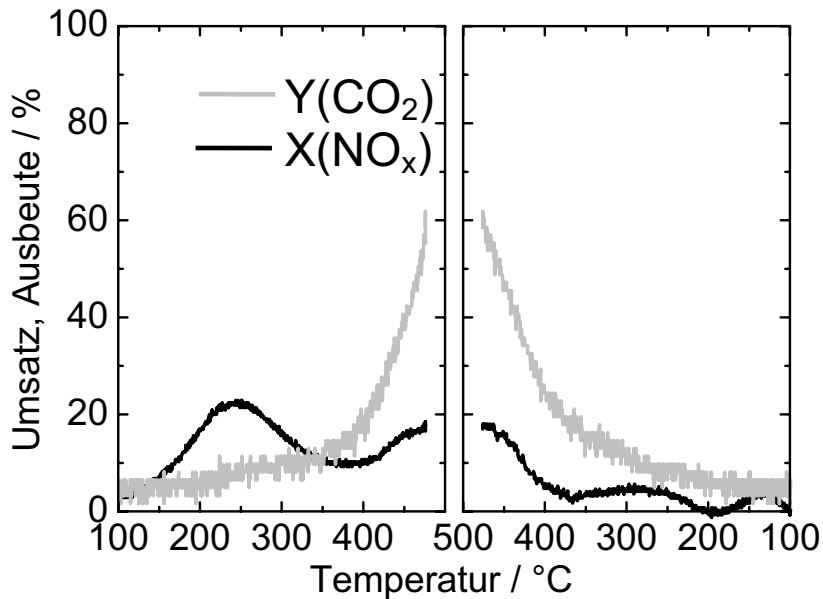


Bild 12: H-ZSM-5 (27) in synthetischem Abgas.

$$\begin{array}{llll} \dot{V}_{\text{Abgas}} & = 60 \text{ l/h} & V_{\text{Katalysator}} & = 6 \text{ ml} \\ c(\text{C}_3\text{H}_6) & = 1000 \text{ Vol.-ppm} & c(\text{NO}_x) & = 1000 \text{ Vol.-ppm} \end{array}$$

Der Kupferspinell zeigt ein sehr ähnliches Verhalten wie das Kompositmaterial (Bild 13). Der Verlauf der Propenoxidation bei steigender Temperatur ist ähnlich, nur auf einem niedrigeren Temperaturniveau, und die Umsatzwerte erreichen bei dem Spinell-Katalysator mit 97 % einen etwas höheren Endwert bei 500 °C. Die Stickoxide werden am Spinell-Katalysator maximal um 50 % bei 280 °C reduziert (steigende Temperaturrampe), bei fallender Temperaturrampe erreicht der Stickoxid-Umsatz bei 310 °C mit 39 % seinen höchsten Wert. Das Bild zeigt weiter, daß zu Beginn des Experiments Stickoxide adsorbiert werden, die bei steigender Temperatur wieder desorbieren, daher nimmt der Stickoxid-Umsatz zwischen 120 °C und 230 °C negative Werte an. Die Desorption der Stickoxide bei zunehmender Temperatur schmälert in dieser Darstellung scheinbar das Temperaturfenster des Katalysators, da die geringe Minderung der Stickoxidkonzentration in der Gasphase durch die Emission von adsorbierten Stickstoffoxiden überdeckt wird.

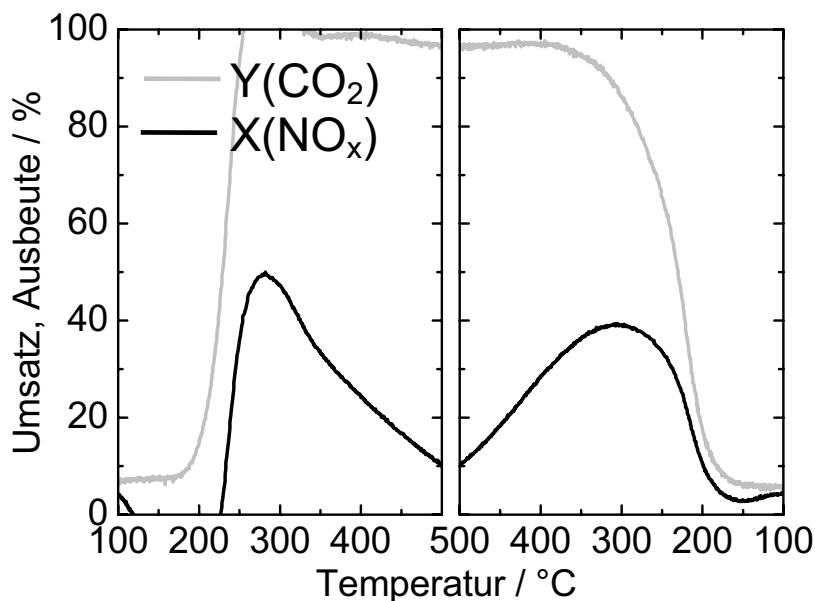


Bild 13: $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$ in synthetischem Abgas.

$$\begin{array}{ll} \dot{V}_{\text{Abgas}} & = 60 \text{ l/h} & V_{\text{Katalysator}} & = 6 \text{ ml} \\ c(\text{C}_3\text{H}_6) & = 1000 \text{ Vol.-ppm} & c(\text{NO}_x) & = 1000 \text{ Vol.-ppm} \end{array}$$

Da der reine Spinell als Katalysator im synthetischen Abgas eine vergleichbar gute DeNO_x-Wirksamkeit aufweist wie das Komposit, ist aus den bisherigen Versuchen die Funktion des Zeoliths im Kompositkatalysator nicht zu erkennen. Das Verhalten der Katalysatormaterialien in motorischem Abgas soll nun weitere Unterschiede zeigen.

Bild 14 zeigt, daß der Stickoxid-Umsatz an $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$ in realem Diesellabgas nur maximal 20 % erreicht. Im Vergleich mit der Umsetzung in synthetischem Abgas ist dies deutlich geringer (Bild 13). Das Temperaturfenster ist zu höheren Temperaturen hin verschoben. Eine Adsorption der Stickoxide kann in realem Abgas nicht beobachtet werden. Weiter ist in diesem Bild der Umsatz an Kohlenwasserstoffen dargestellt. Es ist zu sehen, daß die Oxidation der Kohlenwasserstoffe im motorischen Abgas an dem reinen Spinell über einen großen Temperaturbereich sehr unvollständig bleibt. Bei 350 °C Abgastemperatur erreicht der Kohlenwasserstoff-Umsatz am Katalysator etwa 50 %.

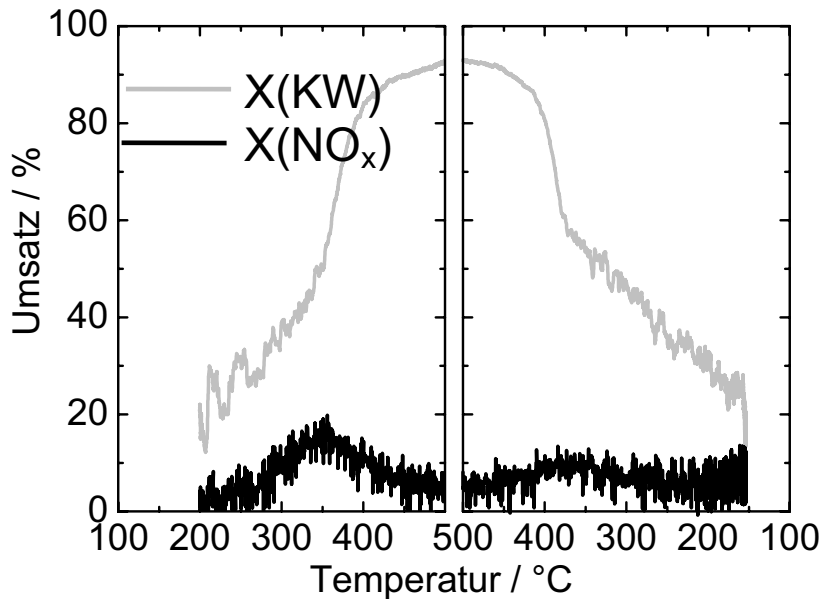


Bild 14: $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$ in realem Dieselabgas.

$$\begin{array}{ll} \dot{V}_{\text{Abgas}} & = 400 \text{ l/h} & V_{\text{Katalysator}} & = 6 \text{ ml} \\ c(\text{C}_3\text{H}_8\text{-Äqui.}) & = 400 \text{ Vol.-ppm} & c(\text{NO}_x) & = 285 \text{ Vol.-ppm} \end{array}$$

Eine Erklärung für das ungünstige Verhalten des Katalysators in realem Abgas gegenüber seinem Verhalten in synthetischem Abgas könnte die Anwesenheit von Wasser sein. Dies wurde auch schon in der Literatur beschrieben [26]. Wie das Wasser die Umsetzung beeinflusst, ist bislang noch nicht geklärt.

Wie der Kupferspinell, so hat auch der H-ZSM-5 (27)-Zeolith im Abgas des Dieselmotors auf die Reduktion der Stickoxide keinen nennenswerten Einfluß und ist damit im Dieselabgas deutlich schlechter als in synthetischem Abgas (Bild 15).

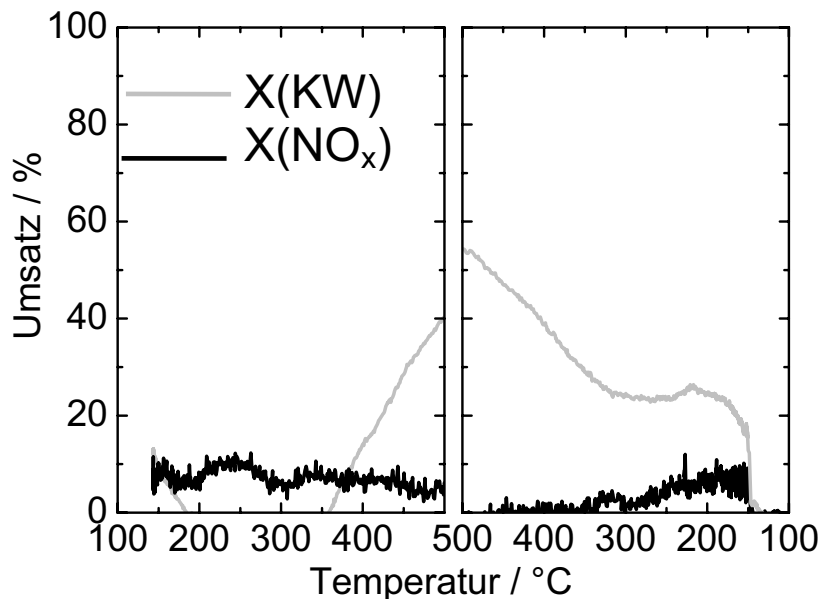


Bild 15: H-ZSM-5 (27) im Dieselabgas.

$$\begin{array}{ll} \dot{V}_{\text{Abgas}} & = 400 \text{ l/h} & V_{\text{Katalysator}} & = 6 \text{ ml} \\ c(\text{C}_3\text{H}_8\text{-Äqui.}) & = 400 \text{ Vol.-ppm} & c(\text{NO}_x) & = 285 \text{ Vol.-ppm} \end{array}$$

Der Umsatz von Kohlenwasserstoffen bei 150 °C ist aber nicht auf eine Oxidation zurückzuführen, da die Konzentrationen von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid hier nicht ansteigen. Vielmehr bewirkt die Adsorption von Kohlenwasserstoffen am Katalysator eine Minderung der KW-Konzentration, die in der Auswertung als scheinbarer Umsatz auftritt. Es zeigt sich hier also ein ähnlicher Effekt, wie er für den Umsatz der Stickoxide am Kupferspinell beschrieben und in Bild 13 gezeigt wurde.

Nachdem weder der Kupferspinell noch der Zeolith allein als Katalysator in dieselmotorischem Abgas die Minderung der Stickoxide mit einem hohen Umsatz bewirken können, wurde nun das Kompositmaterial, die physikalische Mischung der beiden Substanzen, auf die gleiche Weise geprüft. Das Ergebnis ist in Bild 16 gezeigt.

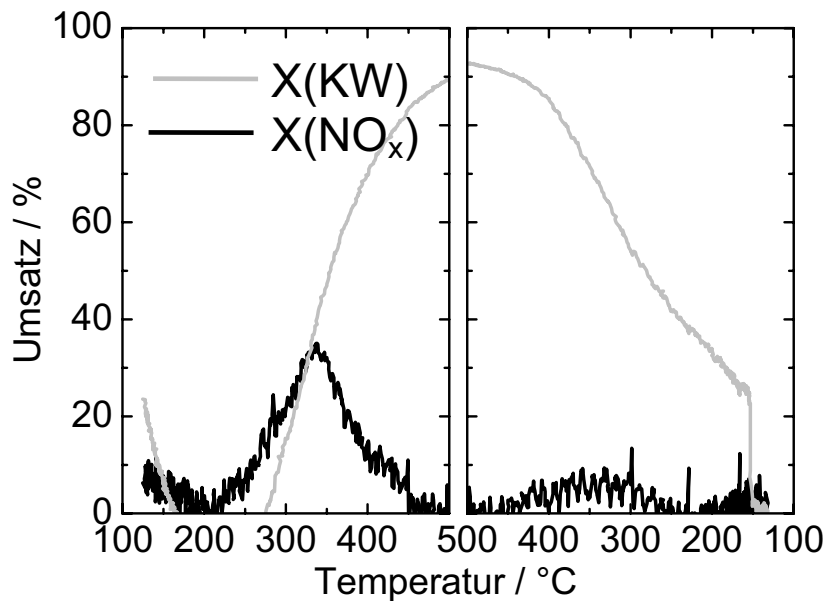


Bild 16: H-ZSM-5 (27) / Cu_{0,5}Al₂O_{4-x} im Dieselabgas.

$$\begin{array}{ll} \dot{V}_{\text{Abgas}} & = 400 \text{ l/h} & V_{\text{Katalysator}} & = 6 \text{ ml} \\ c(\text{C}_3\text{H}_8\text{-Äqui.}) & = 400 \text{ Vol.-ppm} & c(\text{NO}_x) & = 285 \text{ Vol.-ppm} \end{array}$$

Der Kompositkatalysator weist im Dieselabgas ebenfalls geringere Umsätze auf als im synthetischen Abgas, zeigt aber mit 35 % Stickoxid-Reduktion bei der steigenden Temperaturrampe eine deutliche Stickoxidminderung.

In der Untersuchung bei fallender Temperaturrampe erkennt man hingegen keine merkliche Minderung der Stickoxide mehr. Bei einer direkten Wiederholung der Messung durch erneutes Heizen kann das Ergebnis mehrmals reproduziert werden, das heißt, eine Desaktivierung des Katalysators ist nicht die Ursache für den geringen Umsatz bei fallender Temperaturrampe. An einer weiteren Probe wurde bei einem wesentlich höheren Reduktionsmittelangebot (C_3/NO_x -Verhältnis = 5) auch bei fallender Temperaturrampe eine deutliche Umsetzung der Stickoxide beobachtet. Das zeigt, daß mit der Menge des Reduktionsmittels im Abgas die Aktivität des Katalysators gesteigert werden kann. Im Verlauf der Stickoxidumsatzkurve bei ansteigender Temperatur muß also durch Kondensation eine ausreichende Menge des Reduktionsmittels direkt am Katalysator vorliegen.

Daß eine Kondensation der Kohlenwasserstoffe auf dem Katalysator vorliegt, zeigen die Kurven für den Umsatz in Bild 16. Der Kohlendioxid- und der Kohlenmonoxid-Gehalt im Abgas während des Experiments ist in Bild 17 wiedergegeben. Obwohl bei diesem Katalysator in einem Temperaturbereich von 100° C bis 150° C ein Kohlenwasserstoff-Umsatz zu beobachten ist, ändern sich der Kohlendioxid- und der Kohlenmonoxid-Gehalt nicht. Das bedeutet, daß die Konzentration der Kohlenwasserstoffe abnimmt, ohne daß Reaktionsprodukte gebildet werden. Der Zeolith kann hier also als Kohlenwasserstoff-Adsorber dienen.

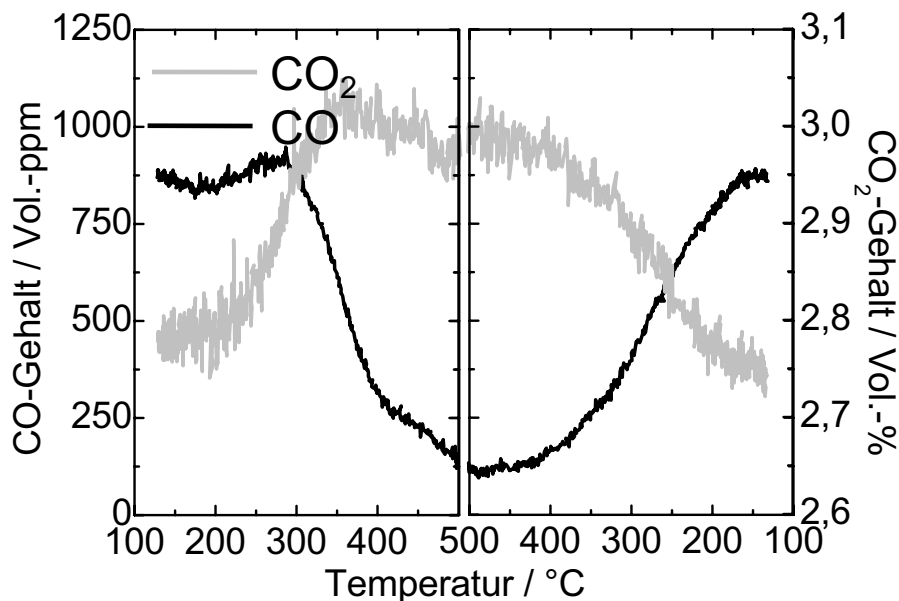


Bild 17: CO- und CO₂-Gehalt bei H-ZSM-5 (27) / Cu_{0,5}Al₂O_{4-x} im Dieselabgas.

$$\begin{array}{ll} \dot{V}_{Abgas} & = 400 \text{ l/h} & V_{Katalysator} & = 6 \text{ ml} \\ c(\text{C}_3\text{H}_8\text{-Äqui.}) & = 400 \text{ Vol.-ppm} & c(\text{NO}_x) & = 285 \text{ Vol.-ppm} \end{array}$$

Bei steigender Temperaturrampe steigen der Kohlenmonoxid- und der Kohlendioxid-Gehalt im Abgas zwischen 250° C und 300° C nach dem Katalysator etwas an. In diesem Temperaturbereich setzt die Oxidation der Kohlenwasserstoffe am Katalysator ein. Während der Kohlendioxid-Gehalt dann weiter mit der Temperatur ansteigt, vermindert sich der Kohlenmonoxid-Gehalt oberhalb 300° C stetig. Mit zunehmender Temperatur tritt die Totaloxidation der Kohlenwasserstoffe zu Kohlendioxid in den Vordergrund. Das Maximum des Kohlendioxid-Gehalts im Temperaturbereich von 330° C bis 420° C resultiert aus der zusätzlichen Verbrennung der am Katalysator adsorbierten Kohlenwasserstoffe und der

Oxidation der organischen Bestandteile des Abgases. Bei Temperaturen über 420 °C nimmt der Einfluß der adsorbierten Kohlenwasserstoffe deutlich ab, und der Gehalt der Kohlenstoffoxide nähert sich einem konstanten Wert für hohe Temperaturen (Bild 16 und Bild 17).

Wie sich in Wiederholungsmessungen gezeigt hat, sind die Umsatzverläufe bei steigender Temperatur sehr gut reproduzierbar. Daher werden in den weiteren Experimenten nur die Umsatzmessungen bei steigender Temperaturrampe dargestellt.

7.1.2 Der Einfluß von sauren Zentren im Zeolith des Komposit-Katalysators

Im folgenden wurde der Einfluß der sauren Zentren im Zeolith auf das Verhalten des Komposits untersucht. Als Katalysatoren wurden Na-Y (2,5) / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$ und H-Y (2,5) / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$ eingesetzt. Die Experimente wurden mit realem Abgas durchgeführt.

An dem Na-Y (2,5) / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$ -Komposit konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Reduktion der Stickoxide nachgewiesen werden. Indes wirkt die H-Y (2,5) / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$ -Mischung als Katalysator für diese Reaktion und erreicht zwischen 410 °C und 450 °C mit 20 % den maximalen Stickoxidumsatz. Dabei haben die Katalysatoren einen vergleichbaren Kohlenwasserstoff-Umsatz.

Die Ursache für die bessere Wirksamkeit der sauren Zeolithe liegt nach Burch et al. darin, daß die langkettigen Alkane aus dem Dieselabgas an den sauren Zentren des Zeoliths zu ungesättigten kurzkettigen Olefinen gecrackt werden [60]. Am Zeolith Na-Y (2,5) wird der Dieseldieselkraftstoff in oxidierendem Abgas nicht ausreichend gecrackt.

Nach dem SCR-Mechanismus in Bild 4 kann man verstehen, daß die Crackprodukte mit C=C-Doppelbindung oder anderen funktionellen Gruppen reaktiver sind als die langkettigen Paraffine, die im Dieselabgas einen wesentlichen Anteil der Kohlenwasserstoffemission darstellen. Auch in praktischen Untersuchungen wurde die höhere Aktivität der kurzkettigen Alkene zur Reduktion der Stickoxide am Katalysator festgestellt [61].

Die sauren Zentren im Zeolith sind also von entscheidender Bedeutung für die Aktivität des Komposit-Katalysators in motorischem Abgas.

7.1.3 Einfluß des Aluminiumgehalts im Zeolith

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, daß die Anwesenheit von sauren Zentren für die Aktivität des Komposit-Katalysators von entscheidender Bedeutung ist. Im folgenden wurde die Zahl der sauren Zentren gezielt verändert. Dies erfolgte über die Variation des $n_{\text{Si}} / n_{\text{Al}}$ -Stoffmengenverhältnisses.

Weil jedes Aluminiumatom, das im Zeolithgerüst eingebaut ist, eine negative Ladung bewirkt, bestimmt der Aluminiumgehalt im Gerüst eines Zeoliths auch die Anzahl der Kationen im Zeolith. Die Kationenkonzentration im Zeolith steigt mit der Aluminiumkonzentration im Zeolithgerüst, das heißt, mit steigendem $n_{\text{Si}} / n_{\text{Al}}$ -Stoffmengenverhältnis nimmt die Kationenkonzentration im Zeolith ab.

Der Aluminiumgehalt im Zeolith hat nicht nur Einfluß auf die Atomabstände im Gitter, sondern auch auf die Stabilität des Zeolithgerüsts. Aluminiumreiche Zeolithe haben ein Gerüst, das im Abgas weniger stabil ist als dieselbe Struktur mit geringerem Aluminiumgehalt [25].

Da sich die Umsatzkurven der Komposite in ihrem Verlauf sehr ähneln, ist es möglich, die Charakteristika der Substanzen durch einen Vergleich von Temperaturniveau und Betrag der maximalen Umsätze darzustellen.

In Bild 18 ist die Temperatur bei maximalem NO_x -Umsatz des Komposit-Katalysators gegen das $n_{\text{Si}} / n_{\text{Al}}$ -Stoffmengenverhältnis des verwendeten Zeoliths aufgetragen. Vergleicht man die Lage des Temperaturfensters, in dem der Katalysator die Stickoxide konvertiert, anhand der Temperatur bei maximalem Umsatz, so fällt auf, daß der Aluminiumgehalt des Zeoliths das Umsatzmaximum systematisch beeinflusst. In synthetischem Abgas wie in motorischem Abgas bedingt ein höheres $n_{\text{Si}} / n_{\text{Al}}$ -Stoffmengenverhältnis eine Verschiebung des Umsatzmaximums zu geringerer Temperatur hin.

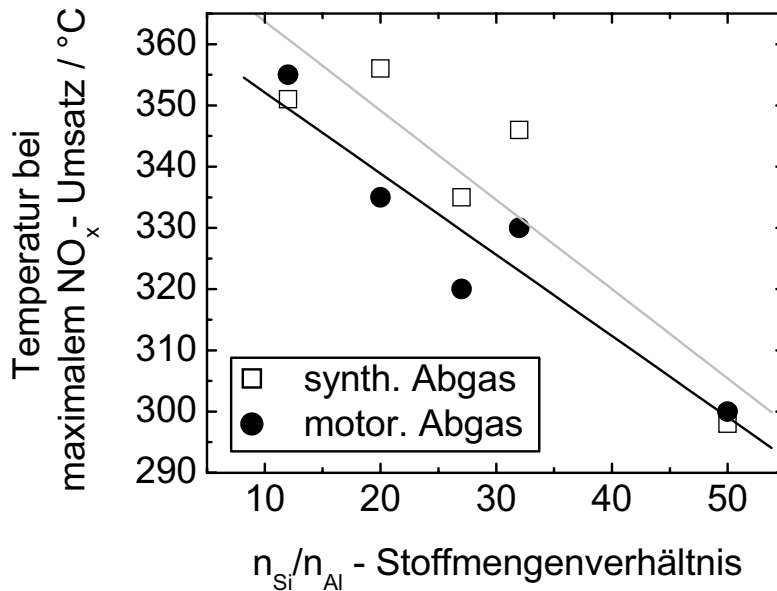


Bild 18: Temperatur bei maximalem NO_x -Umsatz von H-ZSM-5 / $Cu_{0,5}Al_2O_{4-x}$ -Kompositen mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt.

Es ist überraschend, daß das n_{Si} / n_{Al} -Stoffmengenverhältnis im synthetischen Abgas einen ebenso großen Einfluß auf die Temperatur im NO_x -Umsatzmaximum hat wie in dieselmotorischem Abgas. Da in einem Experiment Propen als Reduktionsmittel verwendet wird und im anderen Dieselkraftstoff, sollte nach den Experimenten in Kapitel 7.1.2 der Dieselkraftstoff besser für die Reaktion aktiviert werden als das Propen.

Die Auftragung der maximalen Umsätze der Komposite gegen den unterschiedlichen Aluminiumgehalt im Zeolith ergibt in synthetischem Abgas eine stetige Abnahme des Umsatzes mit abnehmendem Aluminiumgehalt im H-ZSM-5-Zeolith. Aus den Ergebnissen der Untersuchungen im Abgas des Dieselmotors ist ein ähnlicher Trend ersichtlich. Mit der Zahl der sauren Zentren steigt also der NO_x -Umsatz an.

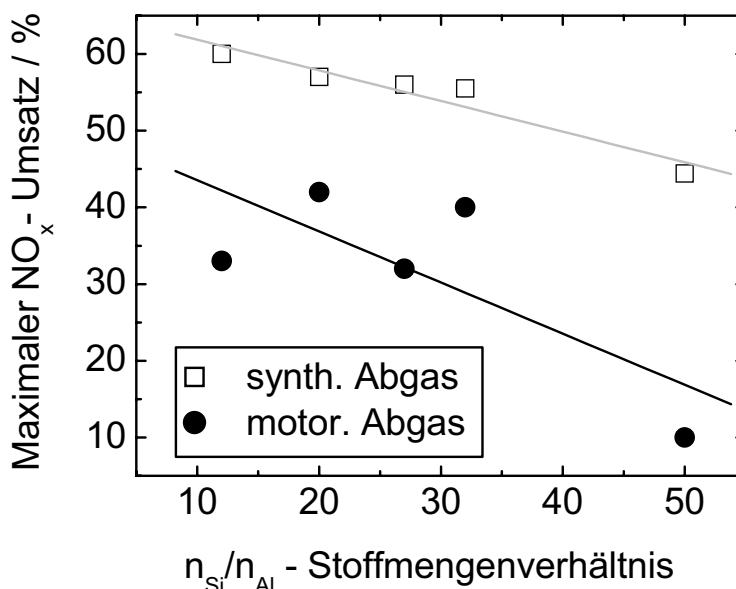


Bild 19: Maximaler NO_x -Umsatz von H-ZSM-5 / $Cu_{0,5}Al_2O_{4-x}$ -Kompositen mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt.

Das Temperaturfenster der H-ZSM-5 / $Cu_{0,5}Al_2O_{4-x}$ -Kompositkatalysatoren läßt sich also über den Aluminiumgehalt im Zeolith variieren. Gleichzeitig ändert sich aber auch der maximale NO_x -Umsatz des Katalysators. Hier muß berücksichtigt werden, daß ein sehr hohes n_{Si} / n_{Al} -Stoffmengenverhältnis des Zeoliths zwar eine hohe hydrothermale Stabilität der Zeolithstruktur bewirkt, aber der niedrige Aluminiumgehalt im Zeolith eine kleine Anzahl von sauren Zentren und damit eine geringere Aktivität des Katalysators zur Folge hat. Für den praktischen Einsatz muß also ein Kompromiß zwischen Stabilität und Aktivität gefunden werden.

7.1.4 Einfluß der Zeolithstruktur

In den vorigen Untersuchungen wurden Katalysatoren mit dem Zeolith ZSM-5 eingesetzt. Dabei wurde der Einfluß der sauren Zentren auf die Reduktion der Stickoxide durch eine Variation der Zahl der sauren Zentren getestet. Nun wird der Einfluß der Zeolithstruktur untersucht, wobei das n_{Si} / n_{Al} -Stoffmengenverhältnis und damit die Dichte der sauren Zentren nahezu gleich bleibt. In Tabelle 6 sind der maximale NO_x -Umsatz und die Temperatur, bei der dieser Umsatz erreicht wurde, für verschiedene H-Zeolith /

Kupferspinell-Katalysatoren angegeben. Die Messungen wurden mit synthetischem Abgas durchgeführt.

Zum Vergleich wurde auch der Kupferspinell-Katalysator in die Tabelle mit aufgenommen. Die Ergebnisse zeigen, daß die Umsatzmaxima bei den Komposit-Katalysatoren gegenüber dem Spinell zu höheren Temperaturen verschoben sind. Der maximal erreichte Stickoxid-Umsatz ist bei allen Katalysatoren, bis auf H-MCM-41 (15) / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$, vergleichbar. Der H-MCM-41 (15) / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$ -Katalysator unterscheidet sich von den Zeolith / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$ -Katalysatoren dadurch, daß MCM-41 deutlich größere Poren hat.

Mit allen Kompositen wird der höchste Stickoxid-Umsatz erst oberhalb einer Temperatur von 300 °C erreicht. Die Verschiebung des Temperaturfensters um 50 - 85 °C zu höherer Temperatur kann mit dem guten Adsorptionsvermögen der Zeolithe erklärt werden, das dazu führt, daß das Propen auch bei höherer Temperatur noch an dem Katalysator gespeichert werden kann. Die Freisetzung des Kohlenwasserstoffs und dessen Oxidation werden so zu höherer Temperatur hin verschoben. Daraus resultiert dann auch eine Änderung im Temperaturverhalten der Stickoxidumsetzung, die ja maßgeblich vom Reduktionsmittel bestimmt wird.

Bereits in synthetischem Abgas lassen sich also die unterschiedlichen Eigenschaften der Komposite gegenüber dem reinen Kupferspinell durch das geänderte Temperaturverhalten beobachten.

Tabelle 6: Vergleich der Katalysatoren in synthetischem Abgas.

Komposit	Maximaler NO _x -Umsatz	Temperatur bei maximalem NO _x -Umsatz
H-SAPO-34 / Cu _{0,5} Al ₂ O _{4-x}	62 %	340 °C
H-ZK-5 (3) / Cu _{0,5} Al ₂ O _{4-x}	52 %	335 °C
H-ZSM-35 (7) / Cu _{0,5} Al ₂ O _{4-x}	67 %	330 °C
H-ZSM-5 (12) / Cu _{0,5} Al ₂ O _{4-x}	60 %	350 °C
H-Beta(14) / Cu _{0,5} Al ₂ O _{4-x}	51 %	355 °C
H-Y (14) / Cu _{0,5} Al ₂ O _{4-x}	58 %	365 °C
H-MCM-41 (15) / Cu _{0,5} Al ₂ O _{4-x}	29 %	365 °C
Cu _{0,5} Al ₂ O _{4-x}	50 %	280 °C

Unter den eingesetzten Katalysatoren zeigt H-ZSM-35 (7) / Cu_{0,5}Al₂O_{4-x} den höchsten Stickoxid-Umsatz. Der Verlauf des Stickoxid-Umsatzes und die Ausbeute an Kohlendioxid sind in Bild 20 bei steigender Temperaturrampe dargestellt. Das Bild zeigt, daß die Oxidation von Propen zu Kohlendioxid im selben Temperaturbereich beginnt wie bei reinem Kupferspinell (vergl. Bild 13). Eine Ursache für das gute Ergebnis des Komposit-Katalysators könnte sein, daß der Zeolith das Reduktionsmittel in dem Temperaturbereich zur Verfügung stellt, in dem der Kupferspinell aktiv für die DeNO_x-Reaktion ist.

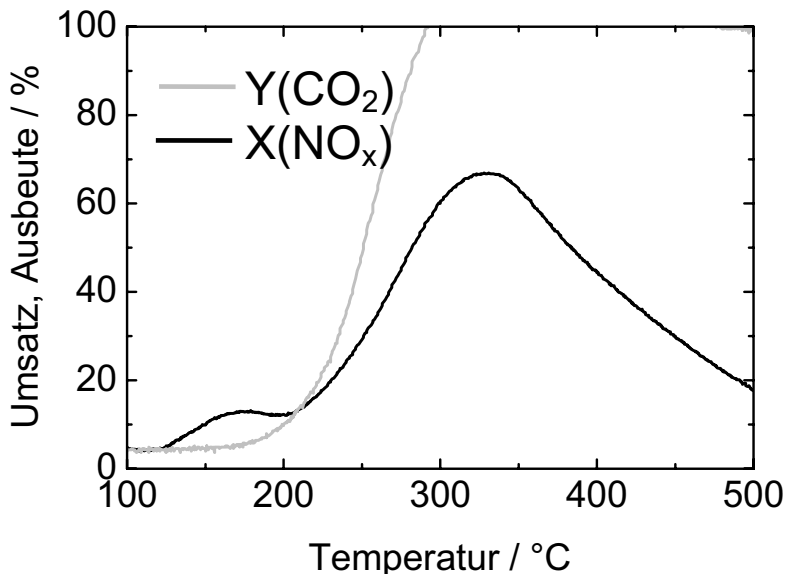


Bild 20: H-ZSM-35 (7) / Cu_{0,5}Al₂O_{4-x} bei steigender Temperaturrampe in synthetischem Abgas.

$$\begin{array}{ll}
 \dot{V}_{\text{Abgas}} & = 60 \text{ l/h} \\
 c(\text{C}_3\text{H}_6) & = 1000 \text{ Vol.-ppm}
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{ll}
 V_{\text{Katalysator}} & = 6 \text{ ml} \\
 c(\text{NO}_x) & = 1000 \text{ Vol.-ppm}
 \end{array}$$

Der Katalysator mit der niedrigsten Stickoxid-Reduktion (vergl. Tabelle 6) ist die Mischung des mesoporösen MCM-41 (15) mit dem Kupferspinell. Das Verhalten des DeNO_x-Katalysators in synthetischem Abgas bei steigendem Temperaturverlauf ist in Bild 21 gezeigt. Auffällig ist in diesem Experiment, daß die Oxidation des Propens erst bei vergleichsweise hoher Temperatur ($T > 250\text{ °C}$) beginnt. Der Verlauf der Kohlendioxidausbeute zeigt einen stetigen Anstieg mit der Temperatur. Da das mesoporöse MCM-41-Material gegenüber den verwendeten Zeolithen bei Testbedingungen keine nennenswerte Reduktionsmittel-Speicherung erkennen läßt, ist verständlich, daß dieses Komposit gegenüber den zeolithischen Kompositen eine geringere Stickoxid-Konversion zeigt. Weiterhin fällt auf, daß der Komposit-Katalysator einen niedrigeren Stickoxid-Umsatz als der reine Kupferspinell zeigt. Der Zusatz der mesoporösen Komponente hat die Wirkung des Katalysators verschlechtert. Ein Grund dafür ist die Halbierung der Kupferspinell-Menge im Komposit.

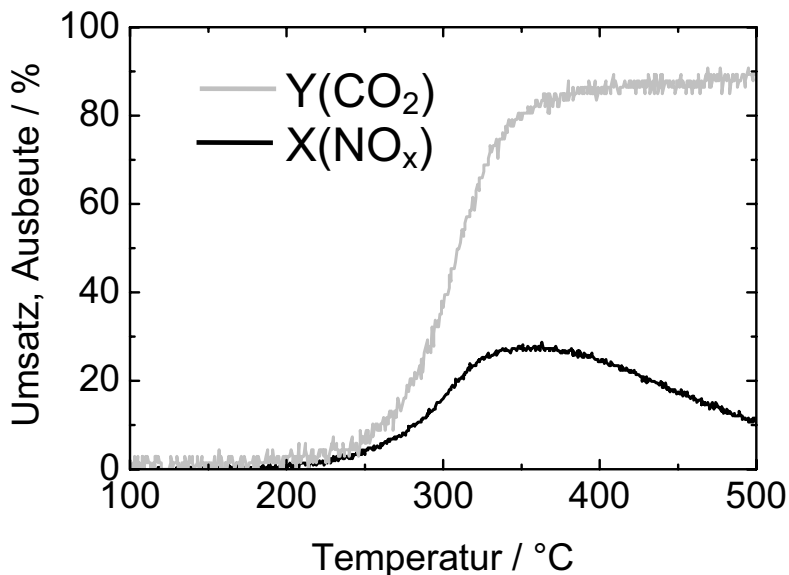


Bild 21: H-MCM-41 (15) / Cu_{0,5}Al₂O_{4-x} bei steigender Temperaturrampe in synthetischem Abgas.

$$\begin{array}{ll} \dot{V}_{Abgas} & = 60 \text{ l/h} & V_{Katalysator} & = 6 \text{ ml} \\ c(C_3H_6) & = 1000 \text{ Vol.-ppm} & c(NO_x) & = 1000 \text{ Vol.-ppm} \end{array}$$

Dagegen ist die Struktur der Zeolithe, die Poren unterhalb des Nanometerbereichs besitzen, für die Komposit-Katalysatoren trotz der Halbierung der Kupferspinell-Menge im Komposit

vorteilhaft. Als Schlußfolgerung läßt sich sagen, daß der Zusatz von Zeolithen zum Kupferspinell eine Verbesserung der DeNO_x-Aktivität bewirkt.

In einem weiteren Schritt wurden die Katalysatoren in motorischem Abgas getestet. Tabelle 7 gibt einen Überblick über den maximalen Stickoxid-Umsatz und die Temperatur, bei der dieser Umsatz erreicht wird.

Tabelle 7: Vergleich der Katalysatoren in motorischem Abgas.

Komposit	Maximaler NO _x -Umsatz	Temperatur bei maximalem NO _x -Umsatz
H-SAPO-34 / Cu _{0,5} Al ₂ O _{4-x}	38 %	320 °C
H-ZK-5 (3) / Cu _{0,5} Al ₂ O _{4-x}	31 %	310 °C
H-ZSM-35 (7) / Cu _{0,5} Al ₂ O _{4-x}	54 %	320 °C
H-ZSM-5 (12) / Cu _{0,5} Al ₂ O _{4-x}	33 %	355 °C
H-Beta(14) / Cu _{0,5} Al ₂ O _{4-x}	30 %	400 °C
H-Y (14) / Cu _{0,5} Al ₂ O _{4-x}	30 %	320 °C
H-MCM-41 (15) / Cu _{0,5} Al ₂ O _{4-x}	18 %	350 °C
Cu _{0,5} Al ₂ O _{4-x}	17 %	350 °C

Die Temperaturen bei maximalem Stickoxid-Umsatz sind in der Regel in motorischem Abgas etwas geringer als in synthetischem Abgas. Das frühere Erreichen der maximalen Stickoxid-Reduktion kann mit einer größeren Anreicherung des Reduktionsmittels durch Kondensation und Adsorption am Katalysator erklärt werden.

Ordnet man die Katalysatoren aus Tabelle 6 und Tabelle 7 nach dem höchsten Stickoxid-Umsatz, so erhält man in den Auflistungen beide Male die gleiche Reihenfolge.

In synthetischem Abgas:

H-ZSM-35 > H-SAPO-34 > H-ZSM-5 ≈ H-Y > H-ZK-5 > H-Beta > H-MCM-41

Im Dieselabgas:

H-ZSM-35 > H-SAPO-34 > H-ZSM-5 > H-Y ≈ H-ZK-5 ≈ H-Beta > H-MCM-41

Diese Auflistung zeigt, daß sich die Katalysatoren in synthetischem und motorischem Abgas in der Tendenz ähnlich verhalten. Die niedrigeren Umsätze in motorischem Abgas können auf die Anwesenheit von Wasserdampf und die Art des Reduktionsmittels, das heißt, Propen und Dieselkraftstoff, zurückgeführt werden.

Bei dem Vergleich der Katalysatoren in motorischem Abgas in Tabelle 7 wurde der höchste Stickoxid-Umsatz von 54 % bei 320 °C mit dem H-ZSM-35 (7) / Kupferspinell-Komposit erreicht. Die Versuchsergebnisse dieses Katalysators sollen hier deshalb detaillierter dargestellt werden. Bild 22 zeigt den Stickoxid- und Kohlenwasserstoff-Umsatz dieses Katalysators in realem Abgas.

Der H-ZSM-35 (7) / Kupferspinell-Katalysator zeigt ein sehr ausgeprägtes Maximum in der Stickoxid-Umsatzkurve, dessen Halbwertsbreite mit 65 °C wesentlich geringer ist als bei den anderen Katalysatoren (Bild 22). Die Breite des Temperaturfensters bei geringeren Umsätzen ist aber mit den anderen Messungen dieser Versuchsreihe konsistent. Die Kohlenwasserstoff-Umsatzkurve nimmt um 200 °C formal negative Werte an, da der Katalysator hier die zuvor adsorbierten organischen Spezies desorbiert. Bei höherer Temperatur steigt der Umsatz der Kohlenwasserstoffe stetig an und erreicht noch nicht einmal bei 500 °C seinen Maximalwert. Die unvollständige Oxidation der Kohlenwasserstoffe unterhalb 400 °C ist für alle Zeolith / Kupferspinell-Katalysatoren in dieselmotorischem Abgas charakteristisch.

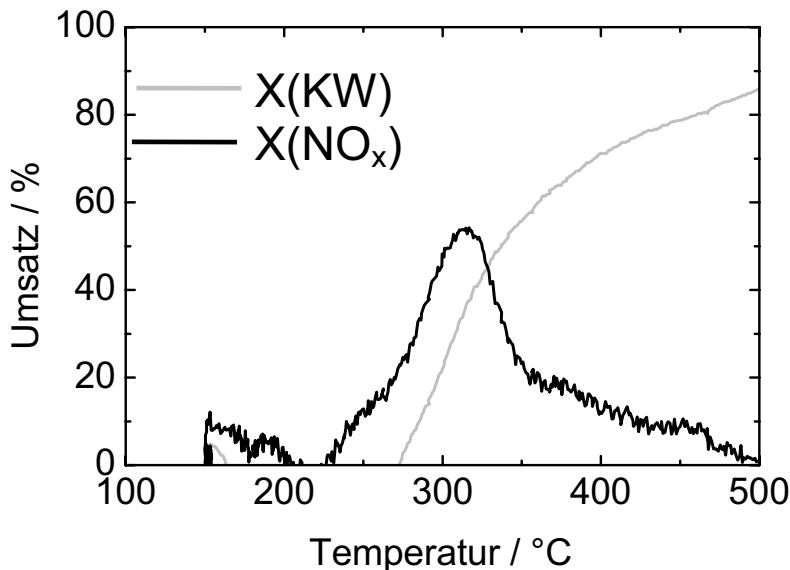


Bild 22: H-ZSM-35 (7) / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$ in motorischem Abgas bei steigender Temperaturrampe.

\dot{V}_{Abgas}	= 400 l/h	$V_{\text{Katalysator}}$	= 6 ml
$c(\text{C}_3\text{H}_8\text{-Äqui.})$	= 400 Vol.-ppm	$c(\text{NO}_x)$	= 285 Vol.-ppm

Ein weiterer Komposit-Katalysator mit hohem Stickoxid-Umsatz in dieselmotorischem Abgas ist das H-SAPO-34 / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$ -Gemisch (Bild 23).

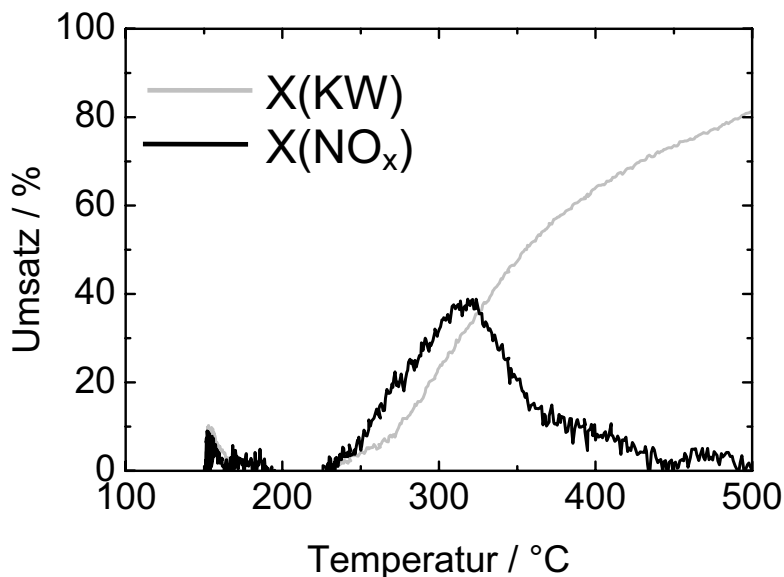


Bild 23: H-SAPO-34 / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$ in dieselmotorischem Abgas bei steigender Temperaturrampe.

$$\begin{array}{ll} \dot{V}_{\text{Abgas}} & = 400 \text{ l/h} & V_{\text{Katalysator}} & = 6 \text{ ml} \\ c(\text{C}_3\text{H}_8\text{-Äqui.}) & = 400 \text{ Vol.-ppm} & c(\text{NO}_x) & = 285 \text{ Vol.-ppm} \end{array}$$

Der Kupferspinell-Katalysator mit einem Anteil von 50 Gew.-% Silicoalumophosphat verhält sich im Realabgas sehr ähnlich wie das H-ZSM-35 (7) / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$ -Komposit. Die hauptsächlichen Unterschiede sind eine etwas flachere Umsatzkurve für die Oxidation der Kohlenwasserstoffe sowie ein weniger ausgeprägtes Maximum im Stickstoffoxid-Umsatz. In Verbindung mit den kleinen Porenöffnungen von SAPO-34 ist leicht verständlich, daß das Silicoalumophosphat weniger Reduktionsmittel speichern kann. Die geringere Menge an adsorbiertem Reduktionsmittel bewirkt dann eine Verschlechterung der Stickoxid-Reduktion bei steigender Temperaturrampe.

Die Porengröße kann nicht alleine Ursache für die Unterschiede zwischen den Katalysatoren sein, denn sonst müßte der Zeolith H-ZK-5, der in seiner Porengeometrie dem Material H-SAPO-34 sehr ähnlich ist, auch eine vergleichbare Aktivität im Komposit zeigen. Die Art und die Erreichbarkeit der aktiven Zentren können die Aktivität der Katalysatoren ebenfalls bestimmen.

Die Variation verschiedener Zeolithe und Zeolithanaloge mit dem Kupferspinell lassen keinen direkten Zusammenhang zwischen der Größe der Poren und dem Verhalten des Katalysators erkennen. Selbst wenn man die Abweichung des $n_{\text{Si}} / n_{\text{Al}}$ -Stoffmengenverhältnisses der einzelnen Zeolithe berücksichtigt (siehe Seite 66), ist die Größe der Zeolithporen nicht der einzig bestimmende Parameter für die Qualität des Komposit-Katalysators.

7.1.5 Variation der Übergangsmetalloxide

Um den Einfluß des Übergangsmetalloxids auf den Katalysator zu untersuchen, wurden Komposit-Katalysatoren mit gleicher Zeolithkomponente, aber unterschiedlichen Übergangsmetalloxiden in synthetischem und motorischem Abgas eingesetzt. Als Zeolithkomponente wurde H-Beta für diese Gegenüberstellung gewählt, da sich dieser Zeolith bereits in früheren Untersuchungen im Abgas bewährt hatte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 und Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tabelle 8 zeigt, daß Mischungen mit Kupfer- und Kobaltverbindungen, die in der Spinellstruktur kristallisieren, für die Reduktion der Stickoxide aktiver sind als die anderen getesteten Übergangsmetalloxide.

Tabelle 8: Stickoxid-Umsatz in synthetischem Abgas.

Komposit	Maximaler NO _x -Umsatz	Temperatur bei maximalem NO _x -Umsatz
H-Beta(14) / Cu _{0,5} Al ₂ O _{4-x}	51 %	355 °C
H-Beta(14) / Cu _{0,5} Zn _{0,5} Al ₂ O _{4-x}	55 %	335 °C
H-Beta(14) / TiO ₂	17 %	480 °C
H-Beta(14) / Mn ₂ O ₃	30 %	350 °C
H-Beta(14) / Co ₃ O ₄	40 %	255 °C

Die Mischungen H-Beta(14) / Mn₂O₃ und H-Beta(14) / Co₃O₄ basieren auf Übergangsmetalloxiden, die für die Oxidation von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid als Katalysatoren geeignet sind. Diese beiden Komposite zeigen sich als wirkungsvolle Katalysatoren für die Stickoxid-Reduktion im Modellabgas. Die Mischung aus Zeolith Beta und Triskobalttetroxid erreicht die Stickoxid-Minderung bei sehr niedriger Temperatur für ein edelmetallfreies Katalysatorsystem.

Zur Darstellung der kupferhaltigen Komposite wurden Spinelle verwendet, die speziell für die Beseitigung von Distickstoffmonoxid in industriellen Anlagen konzipiert sind. Diese beiden Komposite zeigen sich in der Gegenüberstellung als die wirksamsten Katalysatoren in synthetischem Abgas.

Auffallend ist, daß das aktive Temperaturfenster von H-Beta (14) / Titandioxid gegenüber den anderen eingesetzten Katalysatoren deutlich zu höherer Temperatur verschoben ist.

Das Titanoxid ist das einzige Metalloxid in diesem Vergleich, mit dem die Stickoxide wenig wechselwirken, wie in Kapitel 6.1.2 auf Seite 39 beschrieben. Das Zeolith / Titandioxid-Komposit dient daher auch für die Überprüfung der Annahme, daß die zweite Komponente im Kompositkatalysator durch die Oxidation des Stickstoffmonoxids zum reaktionsfreudigeren Stickstoffdioxid für die Gesamtaktivität des DeNO_x-Katalysators wichtig ist.

Die schlechte Aktivität dieses Katalysators im Vergleich macht deutlich, daß die Materialien sich nicht so gut in ihren Eigenschaften ergänzen. Für die Wirkungsweise der Komposite sind die sauren Eigenschaften der Zeolithe wichtig, aber nicht ausreichend. Die zweite wichtige Eigenschaft, die ein Katalysator für die HC-SCR aufweisen muß, ist die Aktivierung der Stickoxide durch Oxidation. Erst die Verbindung beider Eigenschaften führt zu einem wirksamen Katalysator.

Der Stickoxid-Umsatz verschiedener Komposite mit H-Beta als Zeolithkomponente in dieselmotorischem Abgas ist in Tabelle 9 gegeben. Die kupferfreien Komposite weisen in motorischem Abgas kein ausgeprägtes Maximum im Umsatz auf, deshalb werden bei diesen Mischungen in der Tabelle keine Angaben zur Temperatur gemacht. Mit den Kupferspinell- und Kupferzinkspinell-Kompositen wird der maximale Stickoxid-Umsatz in motorischem Abgas bei höherer Temperatur erreicht als in synthetischem Abgas. Dies kann durch die Gegenwart von Wasserdampf im motorischen Abgas und durch die Unterschiede beim Reduktionsmittel erklärt werden.

Tabelle 9: Stickoxid-Umsatz in dieselmotorischem Abgas.

Komposit	Maximaler NO_x-Umsatz	Temperatur bei maximalem NO_x-Umsatz
H-Beta(14) / Cu _{0,5} Al ₂ O _{4-x}	30 %	400 °C
H-Beta(14) / Cu _{0,5} Zn _{0,5} Al ₂ O _{4-x}	27 %	380 °C
H-Beta(14) / TiO ₂	< 10 %	-
H-Beta(14) / Mn ₂ O ₃	10 %	-
H-Beta(14) / Co ₃ O ₄	10 %	-

Die Reihenfolge der Komposite, nach maximalem Stickoxid-Umsatz in realem Abgas geordnet, ändert sich gegenüber den Experimenten in synthetischem Abgas nicht. Eine geringe Aktivität für die Reduktion der Stickoxide ist bei allen kupferfreien Kompositen zu erkennen.

Die Reduktion der Stickoxide war während des ersten Experiments im Realabgas mit der Triskobalitetetroxid-Mischung noch deutlich höher als in dem zweiten Lauf, der für diesen Vergleich ausgewertet wurde. Weitere Experimente zeigten eine komplette Desaktivierung des Materials. Die Ursache für den schnellen Verlust der katalytischen Aktivität konnte durch Röntgenbeugungsuntersuchungen nicht geklärt werden. Eine schwerwiegende Veränderung der Kristallstruktur des Katalysatormaterials kann daher ausgeschlossen werden.

Die H-Beta / Kupferspinell-Katalysatoren zeigen sich in diesem Vergleich als die aktivsten Materialmischungen. Untereinander unterscheiden sich die beiden Mischungen im Umsatz nur gering. Der Kupferzinkspinell-Katalysator erreicht seinen maximalen Stickoxid-Umsatz bereits bei 380 °C und damit 20 °C früher als der H-Beta / Cu_{0,5}Al₂O_{4-x}-Katalysator.

Die Kupferspinelle ergänzen sich mit den sauren Zeolithen in ihren Eigenschaften zu einem wirksamen Kompositkatalysator. Es stellt sich die Frage, ob dabei die Spinellstruktur oder das Kupferion von Bedeutung sind. Um dies zu klären, wurden zwei kupferhaltige Komposit-Katalysatoren eingesetzt, nämlich H-ZSM-5(27) / CuO- und H-ZSM-5 (27) / Cu_{0,5}Al₂O_{4-x}-Komposit. Die Ergebnisse in synthetischem und motorischem Abgas sind in Tabelle 10 und Tabelle 11 zusammengefaßt.

In der Tabelle 10 fällt auf, daß beide Komposite ihren maximalen Stickoxid-Umsatz in einem sehr ähnlichen Temperaturbereich erreichen. Der kupferoxidhaltige Katalysator zeigt dabei einen etwas höheren Stickoxid-Umsatz als der kupferspinellhaltige Katalysator. Das könnte

darin begründet sein, daß der Kupfergehalt im Kupferspinell-Komposit deutlich geringer ist als im H-ZSM-5 (27) / CuO-Katalysator.

Tabelle 10: Stickoxid-Umsatz in synthetischem Abgas.

Komposit	Maximaler NO _x -Umsatz	Temperatur bei maximalem NO _x -Umsatz
H-ZSM-5 (27) / Cu _{0,5} Al ₂ O _{4-x}	42 %	310 °C
H-ZSM-5 (27) / CuO	54 %	320 °C

Aus Tabelle 11 geht hervor, daß der H-ZSM-5 (27) / CuO-Katalysator auch im Dieselabgas eine gute Konversion der Stickoxide erzielt. Im Vergleich mit dem Kupferspinell-Komposit schneidet die Mischung mit Kupferoxid deutlich besser ab. Damit ist die Mischung mit Kupferoxid auch in motorischem Abgas der wirksamere Katalysator.

Tabelle 11: Stickoxid-Umsatz in motorischem Abgas.

Komposit	Maximaler NO _x -Umsatz	Temperatur bei maximalem NO _x -Umsatz
H-ZSM-5 (27) / Cu _{0,5} Al ₂ O _{4-x}	34 %	335 °C
H-ZSM-5 (27) / CuO	45 %	320 °C

Aus den Untersuchungen der Arbeitsgruppe von Kucherov und Slinkin geht hervor, daß in der Mischung aus Kupferoxid und H-ZSM-5-Zeolith durch Erhitzen ein Festkörperionenaustausch stattfindet [62]. Bei dieser Reaktion wandern Kupferionen aus dem Kupferoxid auf Kationenplätze im Zeolith, und es entsteht ein kupferausgetauschter Zeolith. Um zu überprüfen, ob die katalytische Aktivität des eingesetzten Kupferspinell-Komposits auf die Bildung eines kupferausgetauschten Zeolithen zurückzuführen ist, wurde zum Vergleich ein vollständig mit Kupfer ausgetauschter Cu-ZSM-5-Zeolith eingesetzt.

Da die kupferausgetauschten Zeolithe für ihre katalytische Aktivität bei der HC-SCR bekannt sind, ist es verständlich, daß das H-ZSM-5 (27) / CuO-Komposit auch ein guter Katalysator für dieses Verfahren ist. Nach der thermischen Behandlung bei der Präparation und im 1. Test besteht die Möglichkeit, daß der gebildete Cu-ZSM-5-Zeolith in den Experimenten für die Umsetzung der Stickoxide verantwortlich ist. Daher müssen die Komposit-Katalysatoren auch mit dem entsprechenden kupferausgetauschten Zeolith verglichen werden.

In Bild 24 ist die Messung des Stickoxid-Umsatzes von einem Cu-ZSM-5 (33)-Zeolith wiedergegeben, zum Vergleich wurden auch die an dem entsprechenden Komposit erzielten Ergebnisse dargestellt.

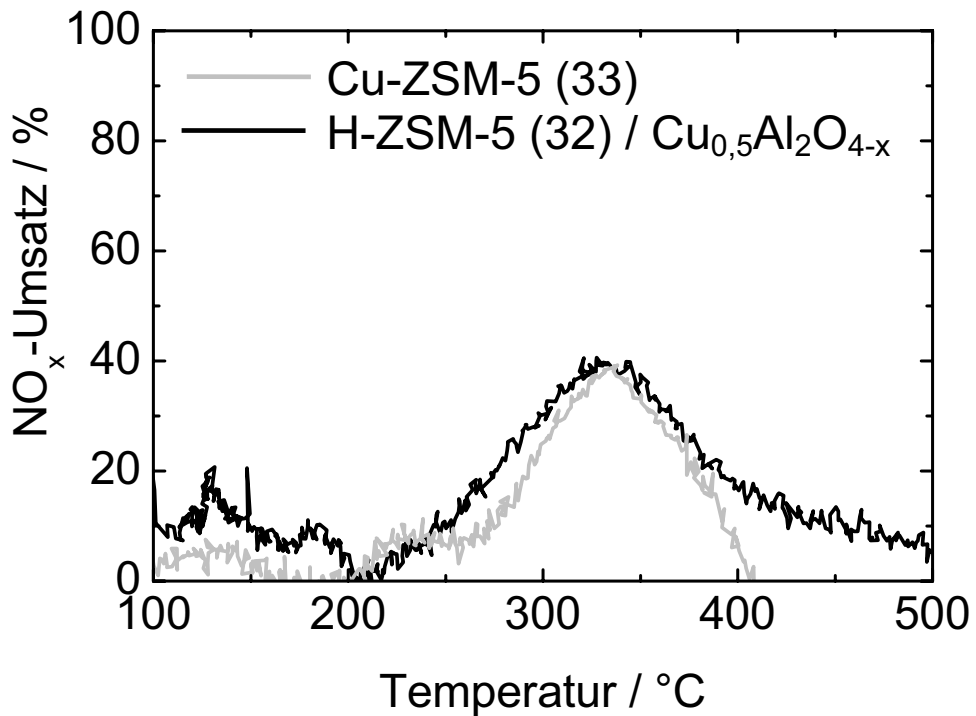


Bild 24: Vergleich von Cu-ZSM-5 (33) und H-ZSM-5 (32) / Cu_{0,5}Al₂O_{4-x} in motorischem Abgas bei steigender Temperaturrampe.

$$\begin{array}{ll} \dot{V}_{\text{Abgas}} & = 400 \text{ l/h} & V_{\text{Katalysator}} & = 6 \text{ ml} \\ c(\text{C}_3\text{H}_8\text{-Äqui.}) & = 400 \text{ Vol.-ppm} & c(\text{NO}_x) & = 285 \text{ Vol.-ppm} \end{array}$$

Der Stickoxid-Umsatz zeigt an beiden Materialien eine ähnliche Abhängigkeit von der Temperatur. Unterscheiden kann man die hier getesteten Katalysatoren in der Stickoxidkonversion über 400 °C. Hier zeigt die Mischung eine bessere Wirksamkeit als der kupferausgetauschte ZSM-5-Zeolith. Ein weiterer Unterschied ist das etwas verbreiterte Umsatzfenster des Komposits.

Aufgrund des ähnlichen Verhaltens der beiden Katalysatoren in den Experimenten werden die Kupferspinell-Komposite in Kapitel 7.3 mit physikalisch-chemischen Methoden weiter untersucht.

7.1.6 Der Sn-ZSM-5 / Mn₂O₃-Katalysator

Das System Sn-ZSM-5 / Mn₂O₃ wurde ausführlich von Misono et al. untersucht [3, 4]. Die außergewöhnlich hohe Aktivität dieses Katalysators in wasserhaltiger Atmosphäre wurde bisher jedoch nur mit Propen als Reduktionsmittel beobachtet. Da dieser Katalysator nur in synthetischem Abgas erprobt wurde, sollte der Katalysator hier in realem Abgas getestet werden. Das eingesetzte Sn-ZSM-5 (27) / Mn₂O₃-Komposit wurde nach den Literaturangaben selbst hergestellt und zunächst in synthetischem Abgas untersucht. Der maximale Umsatz der Stickoxide erreicht hier 45 % bei 280 °C. Dieses Ergebnis stimmt mit den Literaturdaten [3, 4] sehr gut überein. Das Temperaturfenster für die Reduktion der Stickoxide ist gegenüber der Messung von Misono et al. um 50 °C zu tiefen Temperaturen verschoben. Eine mögliche Ursache dafür könnte der geringere Sauerstoffanteil in der Testgaszusammensetzung von Misono et al. sein.

Bild 25 zeigt, daß der Katalysator mit Dieseldieselkraftstoff als Reduktionsmittel nicht sehr aktiv ist. Das Komposit erreicht bei 325 °C mit 19 % sein Umsatzmaximum bei der Stickoxid-Reduktion. Oberhalb von 400 °C werden Stickoxide desorbiert. Die Menge an desorbierten Stickoxiden hat, über das gesamte Experiment bilanziert, einen beträchtlichen Anteil an dem dargestellten Stickoxidumsatz. Der korrigierte tatsächliche Umsatz der Stickoxide ist am Sn-ZSM-5 (27) / Mn₂O₃-Katalysator ebenso gering wie beim H-Beta (14) / Mn₂O₃-Komposit. Dieser Katalysator eignet sich somit nicht für eine technische Anwendung in der HC-SCR.

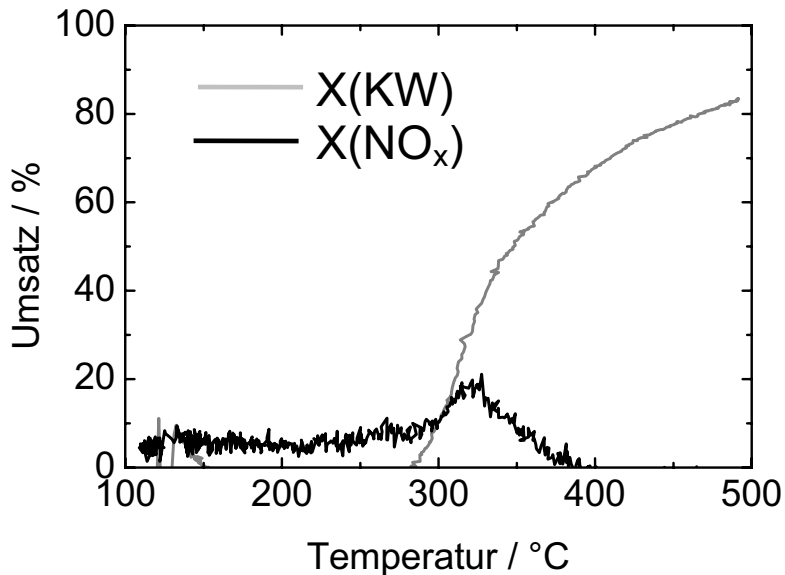


Bild 25: DeNO_x-Aktivität von Sn-ZSM-5 (27) / Mn₂O₃ in motorischem Abgas.

$$\begin{array}{ll} \dot{V}_{\text{Abgas}} & = 400 \text{ l/h} & V_{\text{Katalysator}} & = 6 \text{ ml} \\ c(\text{C}_3\text{H}_8\text{-Äqui.}) & = 400 \text{ Vol.-ppm} & c(\text{NO}_x) & = 285 \text{ Vol.-ppm} \end{array}$$

7.2 Modellberechnung zum Stickoxid-Umsatz im Fahrzyklus

Das Potential der Komposit-Katalysatoren zur Stickoxid-Minderung im NEFZ soll hier mit Hilfe einer Modellrechnung abgeschätzt werden. Das Modell basiert auf Daten aus Untersuchungen mit einem Versuchsfahrzeug sowie den Ergebnissen aus der Bewertung der Katalysatorproben in motorischem Abgas. Aus den Fahrzeugversuchen wurden wichtige Werte wie Temperatur, Raumgeschwindigkeit und Stickoxid-Emission verwendet. Aus den Untersuchungen der Katalysatorproben wurden dann die spezifischen Daten des Katalysators wie in Gleichung (12) als Kennfeld benutzt.

Eine Überprüfung des Modells mit einem Platinkatalysator ergibt eine sehr gute Korrelation mit den Ergebnissen aus der praktischen Untersuchung auf dem Fahrzeugprüfstand. Über den gesamten Fahrzyklus wurde eine Stickoxidminderung von 30 % am motornah eingebauten Katalysator gemessen. Das Modell errechnet für diesen Katalysator einen Umsatz der Stickoxide von 31 %. Das Modell ist also für die Abschätzung der NO_x-Emission im Fahrzyklus geeignet.

In Bild 26 ist das Ergebnis der Berechnung für den H-ZSM-35 / Kupferspinell-Katalysator dargestellt. Das obere Diagramm zeigt die Minderung der Stickoxidemission durch den Katalysator (schwarz) und die verbleibende Stickoxidemission (graue Fläche) im neuen europäischen Fahrzyklus. Der Temperaturverlauf und die Fahrkurve sind in dem unteren Bild dargestellt.

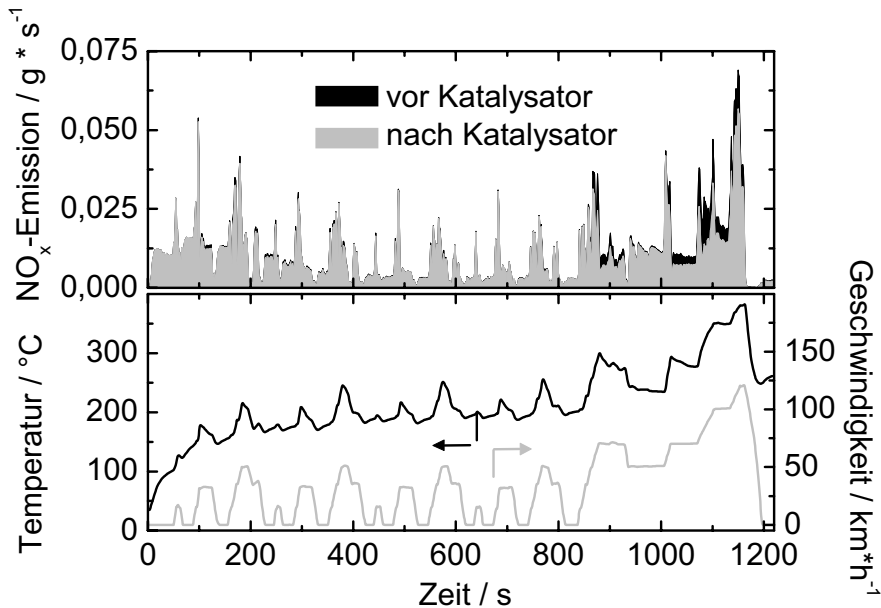


Bild 26: Berechnete Emission im NEFZ für den H-ZSM-35 (7) / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$ -Katalysator.

Für die Berechnung wurde ein Katalysatorvolumen von 1,2 Litern angesetzt. Die mittlere Raumgeschwindigkeit im Überland-Fahrprogramm (EUDC) errechnet sich somit zu 64.000 h^{-1} . Im aktiven Temperaturfenster des Katalysators ist die mittlere Raumgeschwindigkeit im EUDC und in den Aktivitätstests in motorischem Abgas vergleichbar.

In Tabelle 12 sind die Daten der Berechnung für die beiden Phasen des Fahrzyklus und den gesamten Test zusammengefasst. Neben den allgemeinen Daten (Dauer, Fahrstrecke) sind der fahrzeugspezifische Abgasvolumenstrom und die daraus berechnete mittlere Raumgeschwindigkeit für einen 1,2 Liter großen Katalysator dargestellt.

Tabelle 12: Ergebnisse für den H-ZSM-35 (7) / Cu_{0,5}Al₂O_{4-x}-Katalysator.

	Einheit	Teil 1 ECE	Teil 2 EUDC	Gesamter NEFZ
Dauer	s	820	400	1220
Fahrstrecke	km	4,052	6,955	11,007
mittlerer Abgas- Volumenstrom ¹	m ³ / h	44,7	76,5	55,1
mittlere S.V. ²	h ⁻¹	37.000	64.000	46.000
NO _x -Umsatz	%	3	21	11

Im ECE-Teil mindert der Komposit-Katalysator die Emission kaum, da die Abgastemperatur zu niedrig ist. Erst durch die Beschleunigung auf 70 km/h in den ersten Sekunden des EUDC-Teils erreicht das Abgas Temperaturen, die im Temperaturfenster des Katalysators liegen. Der Katalysator erreicht in diesem Teil des Tests einen Stickoxid-Umsatz von 21 %. Die Verminderung der Stickoxide durch den Kompositkatalysator im gesamten Fahrzyklus errechnet sich zu 11 %.

Unverbrannter Kraftstoff im Abgas wird am Kompositkatalysator erst bei sehr hoher Temperatur oxidiert. Da die DeNO_x-Aktivität des Katalysators aber eine ausreichende Versorgung mit Reduktionsmittel erfordert, ist ein zusätzlicher, nachgeschalteter Oxidationskatalysator notwendig, um die Kohlenwasserstoff-Emission nicht durch die Maßnahmen zur Abgasnachbehandlung zu erhöhen. Ein kommerzieller Edelmetall-DeNO_x-Katalysator reduziert zusätzlich die Stickoxide im ersten Teil des Tests. Edelmetallhaltige DeNO_x-Katalysatoren stellen so eine ideale Ergänzung für den Kompositkatalysator dar. Zahlreiche Experimente zeigen, daß ein motornah eingebauter Edelmetall-DeNO_x-Katalysator im neuen europäischen Fahrzyklus die Stickoxidemission um etwa 30 % verringert [7].

Der Platinkatalysator als „Tieftemperaturkatalysator“ und der Kompositkatalysator als „Hochtemperaturkatalysator“ können sich ergänzen, wenn der Platinkatalysator in Strömungsrichtung nach dem Kompositkatalysator eingebaut ist. Ansonsten oxidiert der Platinkatalysator die Kohlenwasserstoffe nahezu vollständig, bevor das Komposit sein Temperaturfenster erreicht.

¹ Bei 25 °C und 1024 mbar

² Bei 1,2 Liter Katalysatorvolumen

Das motornah eingebaute Komposit kann bei tiefer Temperatur Kohlenwasserstoffe aus dem Abgas adsorbieren. Wenn die Betriebstemperatur erreicht ist, setzt die Minderung der Stickoxide am Kompositkatalysator ein. Durch seine Wärmekapazität und durch die Adsorption von Kohlenwasserstoffen bewirkt der motornahe Katalysator, daß der folgende Katalysator langsamer erwärmt wird. Außerdem wird der zweite Katalysator dann nicht mehr so gut mit Reduktionsmittel versorgt.

Der nachgeschaltete Platinkatalysator im Unterbodenbereich erreicht dadurch nicht seine maximale Leistung als DeNO_x-Katalysator. Dieser Katalysator ist aber wichtig, da er die Kohlenwasserstoffe nahezu vollständig oxidieren kann. Ansonsten ist die Emission der nicht oxidierten Kohlenwasserstoffe durch die Zudosierung von Kraftstoff - als Reduktionsmittel für den Katalysator - problematisch.

Da das Modell nur die Berechnung eines motornahen Katalysators gestattet, kann das Katalysatorsystem aus einem motornahen Komposit und einem Platinkatalysator im Unterbodenbereich nur abgeschätzt werden. Wegen der schwachen Stickoxid-Minderung des Kompositkatalysators im neuen Europäischen Fahrzyklus wird das Katalysatorsystem nicht sehr viel besser sein als eine entsprechende Abgasanlage, die nur mit Platinkatalysatoren bestückt ist.

Außerhalb des Fahrzyklus könnte ein gut abgestimmtes System aus einem Komposit-Katalysator und einem Platinkatalysator vorteilhaft sein. Zur Bestätigung dieser Vermutung sind aber aufwendige Untersuchungen nötig. Ferner muß dafür ein monolithischer Komposit-Katalysator entwickelt sein.

7.3 Beständigkeit der Mischungen: Der Festkörperionenaustausch

Aus dem Vergleich der Aktivitätsuntersuchungen in Kapitel 7.1 ist eine sehr große Ähnlichkeit zwischen den Zeolith / Kupferspinell-Kompositen und dem Zeolith / Kupferoxid-Katalysator beziehungsweise dem kupferausgetauschten Zeolith zu erkennen. Die gute Aktivität der Mischung aus Kupferoxid und saurem Zeolith kann nach Kucherov und Slinkin dadurch erklärt werden, daß die Komponenten zu einem kupferausgetauschten Zeolith reagieren [62]. Nun stellt sich die Frage, ob nicht auch im Spinell / Zeolith-Katalysator ein Ionenaustausch zwischen den beiden Komponenten stattfindet.

In diesem Teil der Arbeit werden die Ergebnisse von verschiedenen Methoden besprochen, mit denen die Spinell-Komposite und Referenzmaterialien auf einen Ionenaustausch hin untersucht wurden.

7.3.1 Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchung

Mit Hilfe der Röntgenbeugung wurden einzelne Komposite vor und nach der Calcinierung untersucht. Ziel der Experimente war es, die Proben auf strukturelle Veränderungen hin zu prüfen. Hier wird die Methode zunächst an dem Modell Kupferchlorid und H-Y-Zeolith erprobt, da diese Materialien bei hoher Temperatur miteinander reagieren [62].

Die Röntgenbeugungsdiagramme der beiden Komposite in Bild 27 unterscheiden sich wenig von dem als Referenz dargestellten reinen H-Y-Zeolith. Der augenfälligste Unterschied in der Messung des frischen Komposits sind die Signale bei den Beugungswinkeln $2\Theta = 16,4$ Grad und $2\Theta = 22,2$ Grad. Diese Intensitätsmaxima stammen von den in der Mischung enthaltenen Kupferchloridkristallen, wie aus der unten dargestellten Messung des reinen Kupferchlorids zu erkennen ist. Das Verschwinden der beiden charakteristischen Kupferchloridsignale in dem Beugungsdiagramm der calcinierten Kompositprobe ist an diesem Modellkomposit ein Hinweis dafür, daß in der Mischung ein Ionenaustausch stattgefunden hat.

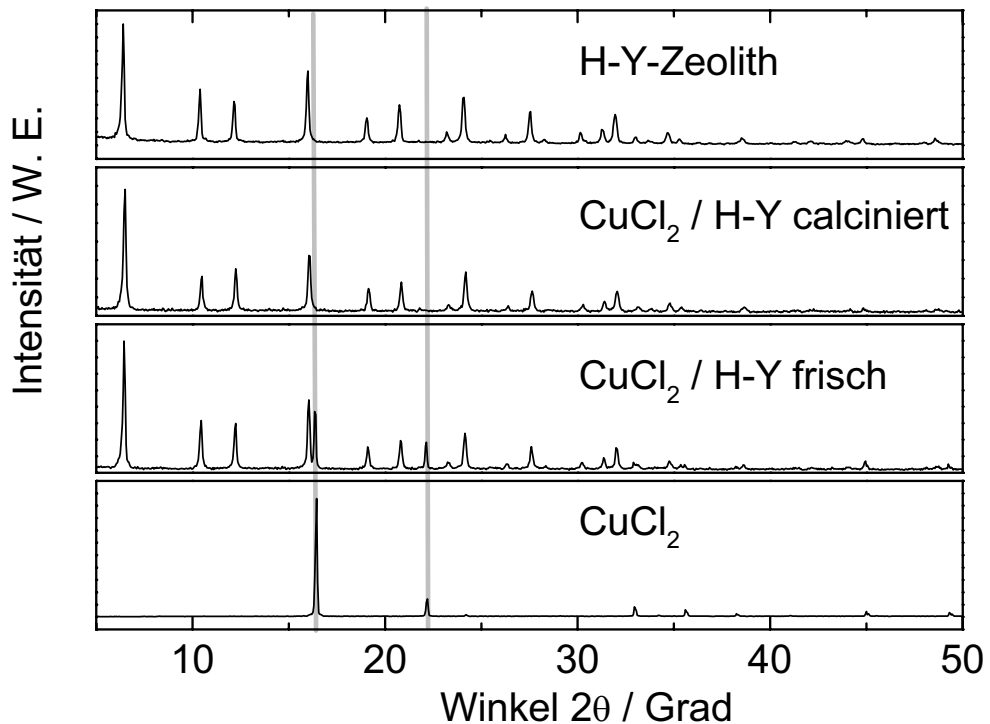


Bild 27: Röntgenbeugungsdiagramme der Komposite in frischem Zustand und nach der Aktivierung in Stickstoff.

Da die Kupferchloridkristalle in der Röntgenbeugung durch ihre intensiven Signale sehr gut zu beobachten sind, läßt sich der Festkörperionenaustausch an diesem Material auch mit der Röntgenpulverdiffraktometrie beobachten. Der Kupferspinell hingegen hat in der Röntgenbeugung sehr breite und wenig intensive Signale. Daher ist diese Untersuchungsmethode für das Material ungeeignet, und es müssen andere Methoden zur eindeutigen Charakterisierung herangezogen werden.

7.3.2 Temperaturprogrammierte Erhitzung im Stickstoffstrom

Es ist bekannt, daß beim Festkörperionenaustausch zwischen Alkali- und Erdalkalichloriden mit H-Y Chlorwasserstoff gebildet wird [43, 63]. Bild 28 zeigt den Verlauf der HCl-Bildung bei der Festkörperreaktion zwischen Kaliumchlorid und H-Y in Abhängigkeit von der Temperatur. Chlorwasserstoff wurde mit einem Quadrupol-Massenspektrometer mit chemischer Ionisation quantifiziert.

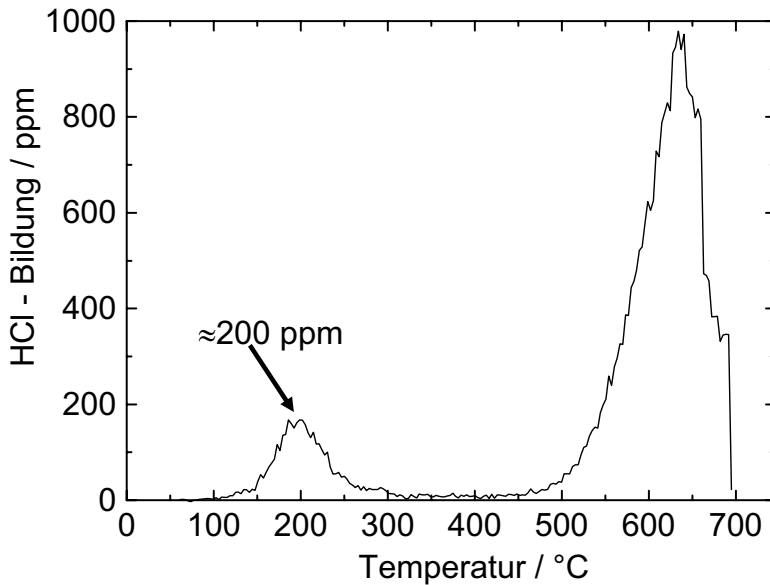


Bild 28: HCl-Bildung durch den Ionenaustausch von KCl mit H-Y (14).

Die Bildung von Chlorwasserstoff ist in zwei Temperaturbereichen zu beobachten. Die Freisetzung von Chlorwasserstoff bei tiefer Temperatur ist auf einen kontaktinduzierten Ionenaustausch zurückzuführen, der bereits beim Mischen des Kaliumchlorids mit dem Zeolith begonnen hat. Der hygroskopische Chlorwasserstoff wird zunächst in dem wasserhaltigen Zeolith zurückgehalten und dann zwischen 150 °C und 300 °C zusammen mit dem Wasser emittiert. Ab 500 °C setzt der Festkörperionenaustausch ein und erreicht zwischen 600 °C und 650 °C seinen maximalen Umsatz. Bei 700 °C ist die Festkörperreaktion beendet. Dieses Experiment stimmt mit den Literaturdaten von Beyer et al. [63] überein.

Um die Temperatur zu bestimmen, ab der Kupferionen in den Zeolith eingetauscht werden, wurde diese Untersuchungsmethode an der Mischung aus Kupferchlorid und H-Y-Zeolith eingesetzt. Das Ergebnis dieses Experiments ist in Bild 29 dargestellt.

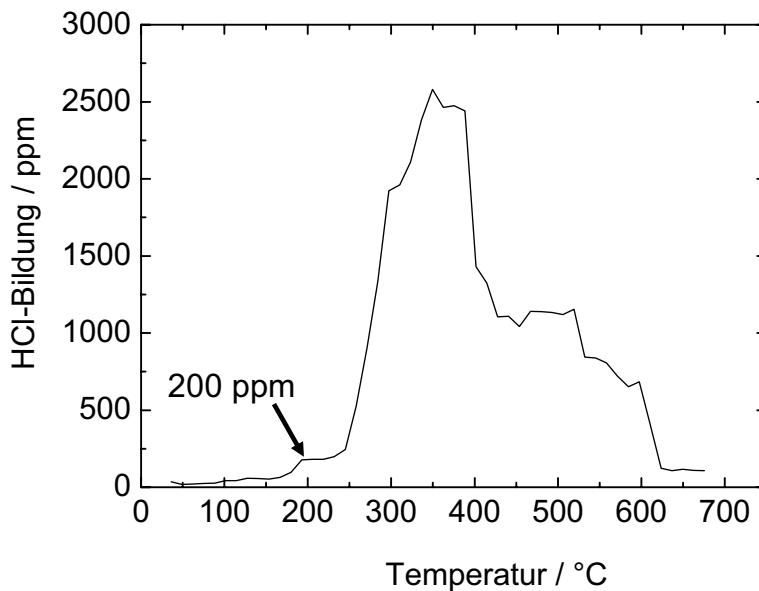


Bild 29: HCl-Bildung durch den Festkörperionenaustausch von CuCl_2 mit H-Y(14).

Die Röntgenbeugungsdiagramme der Komposite vor und nach diesem Experiment sind in Bild 27 dargestellt. Bei diesem Experiment fällt auf, daß die Chlorwasserstoff-Bildung der kontaktinduzierten Reaktion hier ein vergleichbares Niveau erreicht wie beim Ionenaustausch mit Kaliumchlorid (Bild 28). Die Chlorwasserstoff-Bildung setzt mit Kupferchlorid bereits ab ca. 250 °C ein, also bei wesentlich geringerer Temperatur als mit Kaliumchlorid.

Da die Kompositkatalysatoren Metalloxide enthalten, wurde die temperaturprogrammierte Emission auch an einem Metalloxid / Zeolith-System untersucht. Als Reaktionsprodukt tritt jetzt Wasser auf. Das Problem bei diesem Experiment ist die Unterscheidung von adsorbiertem Wasser und Wasser, das beim Festkörperionenaustausch freigesetzt wird. Für dieses Experiment wurde daher kein Y-Zeolith verwendet, da dieser wegen des großen Porenvolumens und des kleinen $n_{\text{Si}} / n_{\text{Al}}$ -Stoffmengenverhältnisses besonders viel Wasser adsorbieren kann, sondern ein H-ZSM-5-Zeolith. Es wurde wie folgt vorgegangen.

In einem Versuch wurde die Desorption von Kristallwasser an der reinen H-ZSM-5 (50)-Zeolithprobe verfolgt. Das Komposit aus Kupferoxid und H-ZSM-5 (50), das im zweiten Experiment eingesetzt wurde, enthält genau dieselbe Menge an Zeolith wie im vorigen Versuch. Aus der Differenz der Wasser-Konzentrationsverläufe sollte sich das durch

Festkörperionenaustausch gebildete Wasser herausrechnen lassen. In den Experimenten haben sich aber sehr ähnliche Wasser-Konzentrationsverläufe über die Temperatur ergeben. Unter Berücksichtigung der Nachweisgrenzen des Detektors kann man in dem Experiment mit der Komposit-Probe eine insgesamt etwas höhere Wasserkonzentration erkennen. Der geringe Unterschied in den Konzentrationsverläufen läßt aber keinen eindeutigen Schluß auf die Bildung von Wasser durch den Ionenaustausch zu. Die temperaturprogrammierte Emission ist daher als direkte Methode zur Beobachtung des Festkörperionenaustauschs von Zeolithen mit Metalloxiden in dieser Form nicht geeignet. Daher werden weitere Untersuchungsmethoden benutzt, um den Ionenaustausch in fester Phase eindeutig zu zeigen.

7.3.3 Untersuchung der elektrischen Impedanz

Wegen der unterschiedlichen Beweglichkeit verschiedener Kationen im Zeolith sollte ein Ionenaustausch durch die Impedanzspektroskopie nachweisbar sein. Daher wurde ein Stichversuch durchgeführt, um zu sehen, ob in einem Zweiphasen-System der Ionenaustausch mit dieser Methode eindeutig zu beobachten ist.

In Bild 30 sind die Leitfähigkeiten des H-Y (2,5) / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$ -Komposits und der gewählten Referenzsubstanzen in einem Arrhenius-Diagramm dargestellt. Aus den Steigungen der Regressionsgeraden erhält man die Aktivierungsenergie des zugehörigen Leitfähigkeitsmechanismus durch Multiplikation mit der Boltzmann-Konstanten ($k_B=1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K).

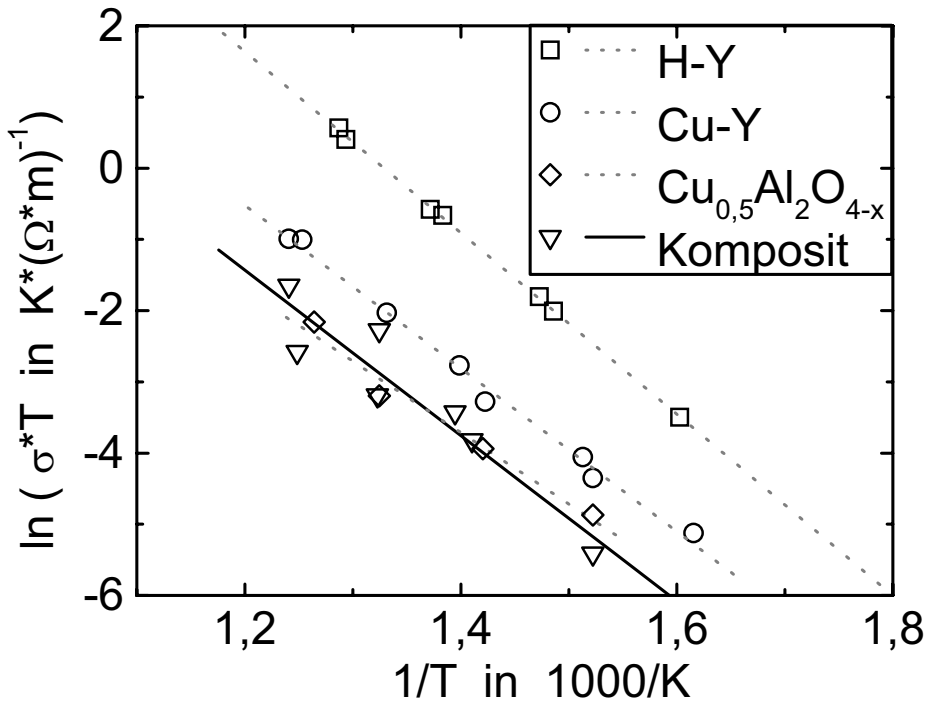


Bild 30: Arrhenius-Diagramm der Impedanzmessungen mit Regressionsgeraden.

Die Aktivierungsenergie für die Leitfähigkeit der Proben ist in Tabelle 13 angegeben. Die Geradensteigung des Komposits in Bild 30 zeigt zwar größere Ähnlichkeit mit der des kupferausgetauschten Y (2,5)-Zeoliths als mit dem H-Y (2,5)-Zeolith, mit den genannten Fehlergrenzen wird aber deutlich, daß diese Unterschiede zwischen den Proben teilweise wenig signifikant sind.

Tabelle 13: Aktivierungsenergie der spezifischen Leitfähigkeit.

Material	Aktivierungsenergie E_A / eV
H-Y (2,5)	$1,09 \pm 0,01$
Cu-Y (2,5)	$0,99 \pm 0,03$
$\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$	$0,86 \pm 0,09$
H-Y (2,5) / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$	$1,00 \pm 0,16$

Da jede Probe in den Untersuchungen mehrere Leitfähigkeitsprozesse erkennen ließ, wurde die Zuordnung für diese Auswertung mit Hilfe von Literaturdaten vorgenommen [51, 60, 64].

Die exakte Zuordnung der einzelnen Leitfähigkeitsprozesse zu den möglichen Leitfähigkeitsmechanismen ist nur durch sehr umfangreiche und aufwendige Messungen machbar.

Aus den aufgeführten Gründen konnte mit der Wechselstrom-Impedanzspektroskopie nicht nachgewiesen werden, ob an der Komposit-Probe tatsächlich ein Ionenaustausch bei höherer Temperatur stattgefunden hat. Parallel zu diesen Experimenten wurden auch Untersuchungen mit der Infrarotspektroskopie durchgeführt. Die Ergebnisse aus diesen Messungen werden im folgenden Kapitel gezeigt und besprochen. Da die Beobachtung der O-H-Schwingungen zu eindeutigen Ergebnissen führt, wurde die Impedanzspektroskopie nicht weiter verfolgt.

7.3.4 Infrarotspektroskopische Untersuchung

Das Ziel der infrarotspektroskopischen Untersuchung der Katalysatoren war es, herauszufinden, ob ein Festkörperionenaustausch im Katalysator stattfindet. Anhand der Intensität der aciden Hydroxylbanden einer frischen und einer gealterten Katalysatorprobe soll die Frage beantwortet werden.

Um den Ionenaustausch an den Kompositen beurteilen zu können, wurden ausgesuchte Materialien vor und nach dem Einsatz als Katalysator mit diffuser Infrarot-Reflexionsspektroskopie (DRIFT) in einer geeigneten Kammer untersucht. Für diesen Vergleich wird die Probe direkt nach dem Extrudieren an der Luft getrocknet. Während ein Teil der Substanz als Referenz dient, wird der andere Teil in der Testanlage für synthetisches Abgas einem Standardexperiment unterzogen. Das Material wird in der Atmosphäre von 1000 Vol.-ppm Stickstoffmonoxid, 1000 Vol.-ppm Propen und 10 Vol.-% Sauerstoff in Argon mit einer Temperaturrampe von 2 °C / min von Raumtemperatur auf 550 °C erwärmt und wieder abgekühlt. Nach dieser chemischen und thermischen Beanspruchung wird die Probe zwei Stunden lang bei 600 °C an Luft calciniert, zur Oxidation der möglichen Koksablagerungen, die die DRIFT-Messung beeinträchtigen könnten.

Die schwache Absorptionsbande bei 3740 cm^{-1} stammt von schwach aciden terminalen Silanol-Einheiten an der äußeren Oberfläche oder an Gitterdefekten, während die anderen Banden von den aciden O-H-Gruppen verursacht werden. Die intensive Bande bei 3642 cm^{-1} bezeichnet man auch als HF-OH, da sie den hochfrequenten Hydroxylschwingungen in den

Superkäfgen des Y-Zeolithen zugeordnet wird, während die aus O-H-Schwingungen in den Sodalithkäfgen resultierende Bande bei 3545 cm^{-1} als LF-OH-Absorption bekannt ist [3, 61, 62].

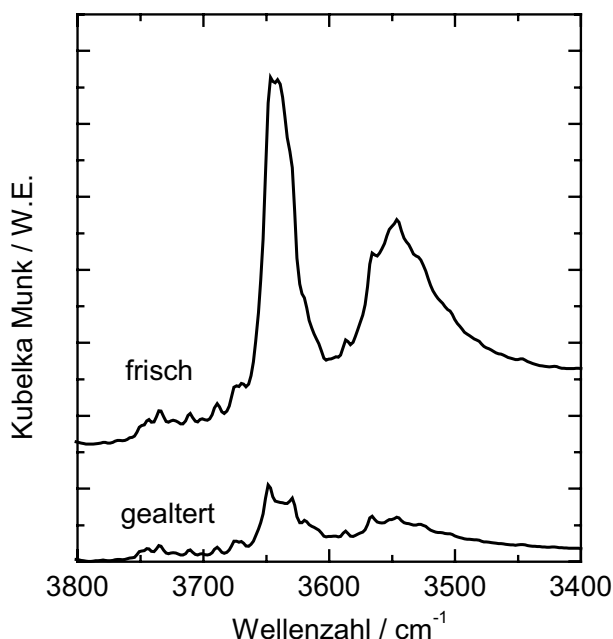


Bild 31: DRIFT-Spektrum von H-Y (2,5) / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$ -Komposit vor („frisch“) und nach („gealtert“) dem katalytischen Experiment.

Die frische H-Y (2,5) / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$ -Probe wird nach einer Aktivierung im Vakuum bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht und zeigt die sauren Hydroxylbanden des Zeoliths in der physikalischen Mischung fast ebenso wie im reinen Zeolith (Bild 31). Der zweite Teil des Komposits wird nach der Katalyse und dem Entkoken auf gleiche Weise charakterisiert. Das Infrarotspektrum (Bild 31) zeigt an dieser gealterten Probe bereits eine beträchtliche Minderung der HF- und der LF- Bande und kennzeichnet damit eine deutlich geringere Konzentration der sauren Hydroxylgruppen im Zeolith.

Der reine H-Y (2,5)-Zeolith wird als Referenzmaterial analog untersucht. Die Spektren der frischen und der durch Katalyse gealterten Probe haben beim reinen Zeolith eine sehr große Ähnlichkeit (Bild 32).

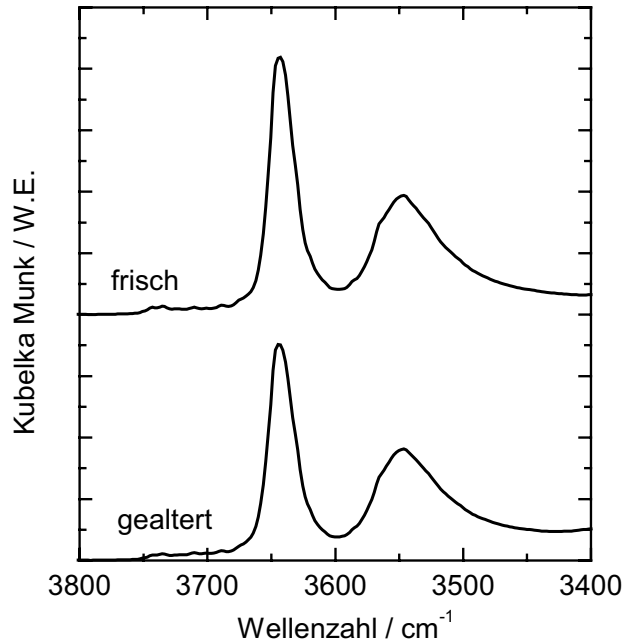


Bild 32: DRIFT-Spektrum von H-Y (2,5)-Zeolith vor („frisch“) und nach („gealtert“) dem katalytischen Experiment.

Diese Referenzmessung am reinen Material macht deutlich, daß die sauren Zentren im Zeolith durch die Reaktion in synthetischem Abgas nur geringfügig vermindert werden. Der Verlust von sauren Zentren kann somit nicht durch eine Reaktion mit Komponenten aus dem Abgas erklärt werden.

Die DRIFT-Messungen (Bild 31 und Bild 32) zeigen eindeutig den Rückgang der sauren Hydroxylgruppen beim Komposit nach der Katalyse und der Entkokung gegenüber dem reinen Zeolith. Da die Versuche mit dem Komposit und dem reinen Zeolith analog durchgeführt wurden, kann die Verminderung der O-H-Schwingungsbanden im Komposit nur durch einen Ionenaustausch zwischen den Komponenten erklärt werden. Dabei muß der Spinell Kationen an den Zeolith abgeben. Der überschüssige Sauerstoff im Spinell reagiert mit den freigesetzten Protonen aus dem Zeolith zu Wasser.

Da der Kupferspinell zwei unterschiedliche Kationen enthält, wäre es noch interessant zu wissen, ob Aluminiumionen oder Kupferionen in den Zeolith eingetauscht werden. Diese Frage kann aber aus den durchgeführten Messungen nicht beantwortet werden.

Der Zeolith H-ZSM-35 (7) hat im dargestellten Wellenzahlbereich bei 3600 cm^{-1} eine Absorptionsbande, die der Hydroxylschwingung in den 10-Ring-Poren zugeordnet wird, während die Absorption bei 3745 cm^{-1} von den wenig sauren Silanolgruppen verursacht wird [17].

Auch in diesem Experiment wird am gealterten Zeolith nur eine geringfügige Intensitätsminderung der charakteristischen Hydroxylbande festgestellt (Bild 33). Der reine Zeolith wird durch die Behandlung in synthetischem Abgas und die anschließende Calcinierung also nicht geschädigt.

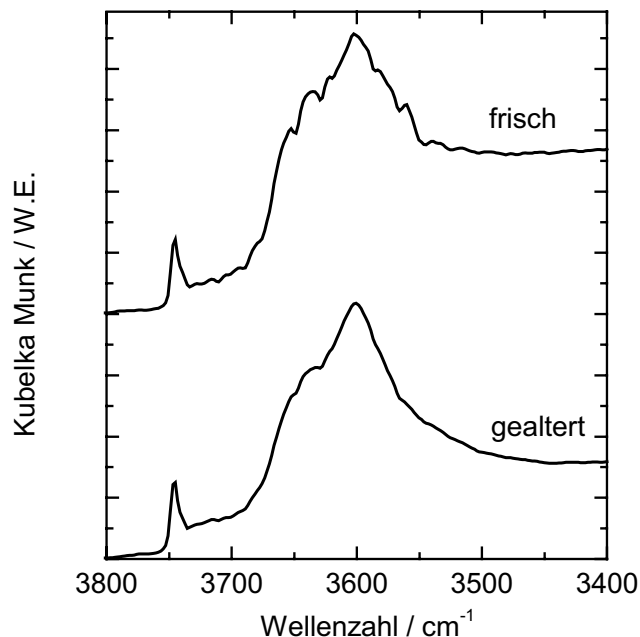


Bild 33: DRIFT-Spektrum von H-ZSM-35 (7)-Zeolith vor („frisch“) und nach („gealtert“) dem katalytischen Experiment.

Die Mischung aus 20 Gew.-% Kupferspinell und 80 Gew.-% H-ZSM-35 (7)-Zeolith zeigt im frischen Zustand (Bild 34) im Bereich der Wellenzahlen von 3400 cm^{-1} bis 3800 cm^{-1} das Verhalten des reinen Zeolithen. Eine weitere Probe dieses Materials hat nach der Behandlung mit synthetischem Abgas und der Entkokung bei 3600 cm^{-1} eine Bande, deren Intensität um 40 % unter derjenigen der frischen Probe liegt. Die physikalische Mischung zeigt also im Bereich der Hydroxylschwingungen nach Katalyse eine deutlich geringere Infrarotabsorption, der reine Zeolith ändert das Absorptionsverhalten dabei nur unwesentlich, wie der Vergleich von Bild 33 und Bild 34 zeigt.

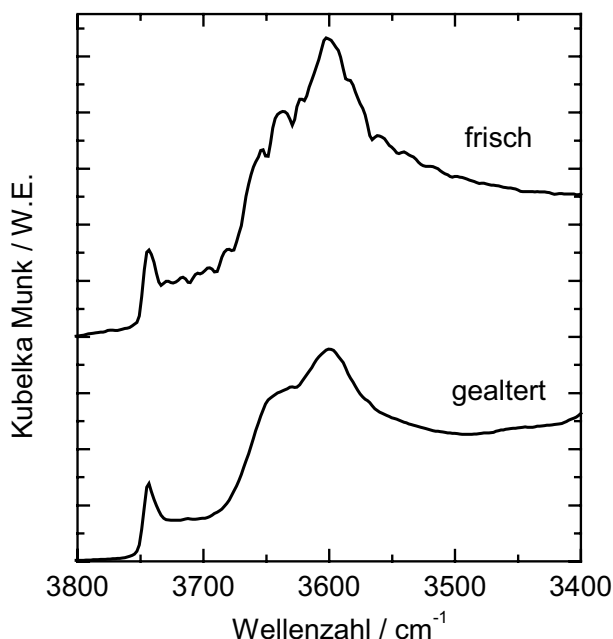


Bild 34: DRIFT-Spektrum von H-ZSM-35 (7) / Cu_{0,5}Al₂O_{4-x} {80 / 20}-Komposit vor („frisch“) und nach („gealtert“) dem katalytischen Experiment.

Selbst bei einem Kupferspinell-Anteil von nur fünf Gewichtsprozent sieht man eine deutliche Minderung der sauren Zentren im Infrarotspektrum nach dem Test im synthetischen Abgas. Der Intensitätsverlust der Silanolbande ist sowohl in Bild 34 als auch in Bild 35 sehr gering und deutet daher bei dem beobachteten Ionenaustausch auf eine Selektivität zu den aciden Hydroxylgruppen im Zeolith hin.

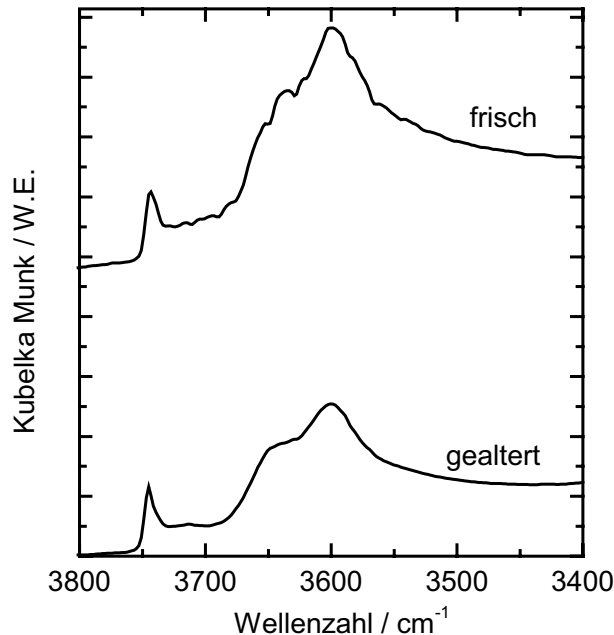


Bild 35: DRIFT-Spektrum von H-ZSM-35 (7) / Cu_{0,5}Al₂O_{4-x} {95 / 5}-Komposit vor („frisch“) und nach („gealtert“) dem katalytischen Experiment.

Die Untersuchung der Hydroxylgruppen in verschiedenen Kompositen vor und nach dem katalytischen Experiment weist auf einen Ionenaustausch hin. Die Untersuchungsmethode erlaubt nur halbquantitative Aussagen, da die lokale Änderung der beobachteten Schwingungsbanden bei einem Ionenaustausch eine geringe Änderung des Absorptionskoeffizienten verursachen kann und daher eine exakte Quantifizierung nicht zulässt. Der Kupferspinell kann als Quelle für die einzutauschenden Kationen Kupfer- und Aluminiumionen für den Ionenaustausch zur Verfügung stellen. Da hier nur der Rückgang der sauerstoffgebundenen Protonen untersucht wurde, bleibt die Frage zunächst noch offen, ob Kupfer- oder Aluminiumionen hier die wesentliche Rolle spielen.

Der Y-Zeolith zeigt im Komposit einen wesentlich ausgeprägteren Rückgang der O-H-Schwingungsbande durch die Behandlung in synthetischem Abgas als der H-ZSM-35-Zeolith. Beim H-Y / Kupferspinell wurden von beiden Komponenten die gleichen Gewichtsanteile gemischt. In den H-ZSM-35 / Kupferspinell-Kompositen beträgt der Anteil der Spinellkomponente an der Mischung aber nur 20 Gew.-% beziehungsweise 5 Gew.-%. Daher

ist es nicht verwunderlich, daß der Y-Zeolith unter den Bedingungen den Ionenaustausch deutlicher zeigt. Aufgrund der Unterschiede in der Porengröße zwischen den Zeolithen kann der Y-Zeolith außerdem auch sterisch besser für den Festkörperionenaustausch geeignet sein.

Mit der Infrarotspektroskopie kann ein Ionenaustausch an den Zeolith / Kupferspinell-Proben schon nach einer Behandlung in synthetischem Abgas eindeutig nachgewiesen werden.

8 Zusammenfassende Diskussion

Um zukünftige Abgasgesetze zu erfüllen, benötigen Dieselmotoren und mager betriebene Ottomotoren nach dem heutigen Wissensstand ein aktives Abgasreinigungssystem. Während die Emission von Kohlenmonoxid, unverbranntem Kraftstoff und Partikeln mit innermotorischen Maßnahmen und durch einen Oxidationskatalysator gesenkt werden kann, ist die Reduktion der Stickoxide in sauerstoffreichem Abgas von Verbrennungsmotoren problematisch.

Nach dem HC-SCR-Verfahren ist die Reduktion der Stickstoffoxide mit Kraftstoff als Reduktionsmittel selbst in sauerstoffreichem Abgas möglich. Für das Verfahren wurden bereits spezielle Edelmetallkatalysatoren entwickelt. Diese Katalysatoren zeigen in einem Temperaturfenster von etwa 170 °C bis 250 °C eine wirksame Reduktion der Stickoxide. Bei höherer Temperatur findet an dem Edelmetallkatalysator nur die Oxidation von unverbranntem Kraftstoff und Kohlenmonoxid mit Sauerstoff statt.

Das Temperaturfenster der Edelmetallkatalysatoren reicht aber im Fahrbetrieb nicht aus, da das Abgas von Verbrennungsmotoren bereits im Fahrzyklus der Abgasgesetzgebung deutlich höhere Temperaturen erreicht. Daher werden neue Katalysatoren benötigt, die auch bei höherer Temperatur Stickoxide selektiv reduzieren. Kupferausgetauschte Zeolithe sind als DeNO_x-Katalysatoren nach dem HC-SCR-Verfahren zwischen 300 °C und 500 °C aktiv. Diese Materialien können jedoch nicht zur Stickoxidminderung eingesetzt werden, da sie im Abgas nicht stabil sind.

Aus Untersuchungen zum SCR-Mechanismus an verschiedenen Katalysatormaterialien geht hervor, daß vor der Reduktion der Stickoxide zwei wesentliche Reaktionsschritte ablaufen müssen. Der eine Schritt ist die Oxidation von NO zu NO₂, das am Katalysator mit dem Kohlenwasserstoff selektiv zu Stickstoff reagieren kann. Die Konzentration von NO₂ ist nach mechanistischen Untersuchungen wichtig, da es im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt umgesetzt wird (Kapitel 5.2.2, Seite 22). Das Cracken des verwendeten Kraftstoffs zu einem geeigneteren Reduktionsmittel ist die andere wichtige Teilreaktion, da die Qualität des Reduktionsmittels den Umsatz am Katalysator entscheidend beeinflusst. Die Reaktion zwischen den Stickoxiden und dem aktivierten Kohlenwasserstoff läuft vermutlich über eine C-N-Bindungsbildung ab. An dieser funktionellen Gruppe führt dann eine weitere NO-

Addition zur Ausbildung der N-N-Bindung und schließlich zur Abspaltung von molekularem Stickstoff.

In dieser Arbeit wurde die Verwendung zweier Komponenten untersucht, von denen jede auf eine Teilreaktion spezialisiert ist. Dieser Ansatz kann aber nur dann eine hohe Minderung der Stickoxidkonzentration erreichen, wenn die beiden Katalysatormaterialien in engem Kontakt stehen, damit die aktivierten Produkte der Teilreaktionen leicht miteinander reagieren können. Daher wurden die beiden Materialien zu einer innigen Mischung verarbeitet und als solche untersucht.

Für die Aktivierung des Kohlenwasserstoffs zu einem geeigneten Reduktionsmittel wurden saure Zeolithe eingesetzt, wie sie auch in der Petroindustrie verwendet werden. Die H-Form hat sich auch im Vergleich mit der Natrium-Form als aktivere Komponente für den Komposit-Katalysator erwiesen. Die sauren Zentren sind für die katalytische Aktivität der protonierten Zeolithe im Komposit wichtig (Kapitel 7.1.2, Seite 64).

Auf der anderen Seite zeigt das Komposit aus saurem Titandioxid und H-Beta (14)-Zeolith, daß die Kombination von zwei sauren Materialien kein aktiver Katalysator ist (Kapitel 7.1.5 Seite 74). Die sauren Zentren alleine zeigen also keine ausreichende DeNO_x-Wirkung.

Die Mischung von Kupferspinell und H-Zeolith ist ein aktiverer Katalysator, als die einzelnen Komponenten erwarten lassen (Kapitel 7.1.1, Seite 55). Da hier Redox Eigenschaften und saure Zentren in einem Katalysator vorliegen, kann das Komposit sowohl Stickstoffmonoxid als auch die Kohlenwasserstoffe für die DeNO_x-Reaktion aktivieren. Nach den zitierten mechanistischen Untersuchungen reagieren die aktivierten Spezies dann am Katalysator zu molekularem Stickstoff weiter.

Vergleicht man Kompositkatalysatoren mit unterschiedlichen Übergangsmetalloxiden in ihrer Wirkung, so zeigen Kompositkatalysatoren mit Mangan- und Kobaltoxid in synthetischem Abgas eine gute Aktivität. In motorischem Abgas erreichte der Umsatz der DeNO_x-Reaktion bei beiden Katalysatoren maximal 10 %. Die Mischungen mit den Kupferspinellen stellten sich in dieser Meßreihe als die aktivsten Katalysatoren heraus. Bei einer Raumgeschwindigkeit von 67.000 h⁻¹ reduzierten die Kupferkomposite 27 % bzw. 30 % der Stickoxide in motorischem Abgas.

Der Vergleich von verschiedenen Übergangsmetalloxiden, gemischt mit H-Beta (14)-Zeolith als Katalysator, zeigte, daß die Verwendung von kupferhaltigen Oxiden in diesem Katalysatorkonzept zu den aktivsten Materialien führt.

Der Aktivitätsvergleich von unterschiedlichen Zeolithen in Zeolith / Kupferspinell-Kompositen in synthetischem Abgas zeigte geringe Unterschiede in dem katalytischen Verhalten der Materialien (Tabelle 6, Seite 69). Da hier das sterisch anspruchslose Propen als Reduktionsmittel verwendet wurde, wirkte sich die Porengröße der Zeolithstruktur nur wenig auf das Ergebnis aus. Es fällt auf, daß das mesoporöse Alumosilicat MCM-41 (15) in der Mischung als Kompositkatalysator weniger aktiv ist als die anderen Katalysatoren dieser Gegenüberstellung.

In dieselmotorischem Abgas zeigten sich deutlichere Unterschiede in der Aktivität der Materialien (Tabelle 7, Seite 71). Da im Abgas von Dieselmotoren langkettige n-Alkane (C_{14} bis C_{18}) und Aromaten den Hauptbestandteil der Kohlenwasserstoffe bilden, erwartet man in diesem Vergleich, daß die Wechselwirkung mit dem Reduktionsmittel von der Porengeometrie der Zeolithe abhängig ist. Der engporige Zeolith H-ZK-5 (3) erreichte bei diesem Experiment in der Mischung mit dem Kupferspinell eine Reduktion der Stickoxide um 31 % bei 310 °C. Der weitporige Zeolith H-Y (14) zeigte als Katalysatormischung mit dem Kupferspinell eine vergleichbare Aktivität. Der H-ZSM-35 (7)-Zeolith stellte sich in diesem Vergleich in der Mischung mit Kupferspinell als der wirksamste Katalysator heraus. Obwohl das Gitter des ZSM-35-Zeoliths sich in seinen Porenradien nur wenig von dem des ZSM-5-Zeoliths unterscheidet, zeigten die jeweiligen Komposite deutliche Unterschiede in der Aktivität. Die Kompositkatalysatoren zeigten bei der systematischen Variation der Zeolithe nach der Porengröße aber keinen einheitlichen Trend in ihrer $DeNO_x$ -Aktivität.

Ordnet man die Katalysatoren in Tabelle 6 und Tabelle 7 nach ihrer Aktivität, so ergibt sich in der Gegenüberstellung die gleiche Reihenfolge in den Experimenten mit synthetischem und motorischem Abgas. Die Porengeometrie der Zeolithe hat also auf die unterschiedlichen Reduktionsmittel entweder denselben Einfluß, oder sie trägt nur wenig zur $DeNO_x$ -Reaktion bei. Beim Cracken von Kohlenwasserstoffen hat der Durchmesser der Zeolithporen Einfluß auf die Aktivität. Der Zeolith hat demnach in dem Komposit vermutlich nicht nur die Funktion, das Reduktionsmittel bei tiefer Temperatur zu speichern, um es dann bei hoher

Temperatur wieder freizusetzen. Zusätzlich könnte der Zeolith die DeNO_x-Reaktion durch Cracken der Kohlenwasserstoffe begünstigen.

In der Mischung mit Kupferspinell wurden ZSM-5-Zeolithe untersucht, deren Aluminiumanteil im Gitter systematisch variiert wurde (Kapitel 7.1.3, Seite 65f). Es zeigte sich, daß die Wirksamkeit der Katalysatormischung bei einem $n_{\text{Si}} / n_{\text{Al}}$ -Stoffmengenverhältnis im Zeolith von 20 bis 32 ein Maximum durchläuft. Mit steigendem Aluminiumgehalt im Zeolith wurde aber auch das Umsatzfenster zu höherer Temperatur hin verschoben. Neben den beobachteten Einflüssen der Aluminiumkonzentration im Zeolithgitter muß aber auch berücksichtigt werden, daß die Stabilität der Zeolithstruktur allgemein mit steigendem Aluminiumgehalt abnimmt. Daher können sehr aluminiumreiche Zeolithe nicht in Abgaskatalysatoren für Verbrennungsmotoren eingesetzt werden, da dem Material hier eine hohe thermische und chemische Stabilität abverlangt wird.

In allen Abgasuntersuchungen war eine Minderung der katalytischen Aktivität in motorischem Abgas gegenüber der Untersuchung in synthetischem Abgas zu beobachten. Dieser Unterschied wird vornehmlich durch den Wassergehalt in motorischem Abgas verursacht, aber auch durch die Änderung des Reduktionsmittels [65-67]. Misono et al. veröffentlichten hiervon abweichende Beobachtungen an einem Mn₂O₃ / Sn-ZSM-5-Katalysator [3, 4]. Für die zitierten Untersuchungen wurden synthetische Gasmischungen mit und ohne Wasser verwendet. Misono et al. beobachteten an dem Katalysator eine höhere Aktivität für die HC-SCR-Reaktion mit Propen als Reduktionsmittel. Die Autoren deuten ihre Beobachtungen damit, daß die Oxidation von Propen am Manganoxid und die Polymerisation von Propen am Zeolith in Gegenwart von Wasserdampf nur in sehr geringem Maße ablaufen. Da diese Nebenreaktionen das Reduktionsmittel verbrauchen, wird die Selektivität von Propen für die Stickoxidminderung an dem Katalysator durch Wasserdampf gesteigert [3, 4]. Da die Beobachtungen von Misono et al. sich deutlich von den hier vorliegenden Untersuchungen unterscheiden, wurde der Mn₂O₃ / Sn-ZSM-5-Katalysator nach den Literaturangaben hergestellt und untersucht. In wasserfreiem synthetischem Abgas wurde mit dem dargestellten Katalysator auch der beschriebene NO_x-Umsatz erreicht. In der Realabgasuntersuchung zeigte der Katalysator aber den üblichen Rückgang in der katalytischen Aktivität. Der maximale Stickoxid-Umsatz in motorischem Abgas wird bei 325 °C mit einer 19 %igen Minderung der Stickoxidkonzentration erreicht, der NO_x-Umsatz

in synthetischem Abgas lag dagegen über 40 %. Der beschriebene günstige Einfluß von Wasserdampf konnte also in motorischem Abgas nicht beobachtet werden.

Da die innige Mischung zweier Feststoffe die Möglichkeit für Festkörperreaktionen bietet, wurden die Mischungen mit verschiedenen Methoden untersucht. Aus der Fachliteratur geht hervor, daß saure Zeolithe mit geeigneten Metalloxiden bevorzugt bei hoher Temperatur einen Ionenaustausch eingehen. Andererseits gehen Yan et al. bei Untersuchung eines Katalysators aus kobaltimprägniertem Aluminiumoxid und protoniertem ZSM-5-Zeolith davon aus, daß in der Mischung kein Ionenaustausch stattfindet [5]. Als Grund für diese Aussage führen die Autoren die geringe Beladung des Aluminiumoxids mit Kobalt, die Bildung von Kobaltaluminat sowie die geringe Oberflächenkonzentration von Kobalt an. Nach diesen Überlegungen ist lediglich der Entropiegewinn als treibende Kraft vorhanden, der für kleine Kobaltkonzentrationen verschwindend gering ist. Die Kobaltaluminat / H-Zeolith-Mischung zeigte in der CH₄-SCR eine bessere Aktivität, als die Einzelkomponenten erwarten lassen. Den Effekt erklären Yan et al. mit der Kombination von zwei aktiven Zentren. Kobalt ist für die Oxidation von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid wichtig, und für die Reaktion von Stickstoffdioxid mit dem Kohlenwasserstoff wirken die sauren Zentren im Zeolith als Katalysator. Ein enger Kontakt der Zentren ist sehr wichtig, da so das am Zeolith zu Stickstoffmonoxid reduzierte Stickstoffdioxid durch Oxidation wieder für die CH₄-NO_x-Reaktion aktiviert wird [5].

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie konnte hier gezeigt werden, daß die Intensität der charakteristischen Hydroxylschwingungsbande in den Mischungen von Kupferspinell mit saurem Zeolith durch einen Aktivitätstest in synthetischem Abgas deutlich abgeschwächt wurde. Diese Beobachtung kann entweder durch einen Festkörperionenaustausch oder durch Schädigung der Zeolithstruktur erklärt werden. Das Röntgenbeugungsdiagramm der im Test gealterten Probe zeigte aber im Vergleich zur frischen Mischung keine Schädigung des Zeolithgerüsts. Untersucht man den reinen Zeolith in frischem Zustand und nach dem Aktivitätstest, so ist ein Intensitätsverlust der Hydroxylbande zwar nachweisbar, aber dennoch wesentlich geringer als bei der Mischung. Diese Materialcharakterisierungen zeigen einen Ionenaustausch in der Mischung. Ein weiteres Indiz für die Bildung von kupferausgetauschtem Zeolith lieferte die unten diskutierte Untersuchung der Materialien im Abgas. Entgegen den Ausführungen von Yan et al. [5] weisen die Intensitätsunterschiede der

FTIR-Hydroxylbanden in dieser Arbeit am H-Y (2,5) / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$ -Komposit einen hohen Austauschgrad nach.

In ihrer Aktivität bei der Minderung der Stickoxide in dieselmotorischem Abgas gleichen sich das H-ZSM-5 (32) / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$ -Komposit und der Cu-ZSM-5-Katalysator (Bild 24, Seite 78). Die Katalysatoren zeigten eine gute Übereinstimmung in der DeNO_x-Wirkung, erst bei 400 °C erkannte man einen etwas höheren NO_x-Umsatz bei dem Komposit. Diese geringfügige Abweichung im Verhalten der beiden Katalysatoren könnte bereits durch die Gegenwart des Spinells im Komposit verursacht werden.

An der Mischung aus H-ZSM-5 und Kupfer(II)oxid wurde von Wichterlova et al. der Eintausch von Kupferionen in den Zeolith bei Temperaturen über 200 °C festgestellt [6]. Die Autoren beobachteten in ihren Untersuchungen außerdem, daß der Ionenaustausch durch die Gegenwart von Ammoniak und Wasserdampf begünstigt wird. Somit kann der Wasserdampf im Abgas den Ionenaustausch an dieser Mischung noch begünstigen. Die Untersuchung der Mischung H-ZSM-5 / CuO wurde analog zu den anderen Tests ausgeführt, dabei zeigte dieses Material dasselbe Verhalten, das auch die Kupferspinell-Komposite in den Untersuchungen zeigten. Für den direkten Vergleich wurde die Mischung aus dem Kupferspinell mit Zeolith aus derselben Synthese als Referenz gegenübergestellt (Kapitel 7.1.5, Seite 74f). Von den beiden Mischungen zeigte in den Aktivitätstests der H-ZSM-5 (27) / Kupferoxid-Katalysator mit 45 % Stickoxid-Umsatz in motorischem Abgas eine noch bessere Wirkung als das H-ZSM-5 (27) / Kupferspinell-Gemisch. Diese Beobachtung legt den Schluß nahe, daß ein kupferausgetauschter Zeolith im Kompositkatalysator gebildet wird. Begünstigt durch den größeren Anteil an Kupferoxid in der Mischung sollte im H-ZSM-5 / CuO-Komposit ein hoher Austauschgrad der Kupferionen im Zeolith erreicht werden. Da die Aktivität von kupferausgetauschten Zeolithen mit dem Austauschgrad anstieg, bietet die vermutete Bildung eines kupferausgetauschten Zeoliths eine Erklärung für die vorliegenden Untersuchungsergebnisse.

Die ähnliche Charakteristik der genannten Materialien in der HC-SCR-Reaktion weist auf den Kupferionenaustausch zwischen Kupferspinell und Zeolith hin, kann aber diese Reaktion nicht beweisen. Zusammen mit den Ergebnissen der FTIR-Untersuchung, die den Ionenaustausch am Zeolith beweisen, ist der Eintausch von Kupferionen aus der Spinellphase in den Zeolith sehr wahrscheinlich. Die Bildung eines kupferausgetauschten Zeoliths im

Komposit kann die „Synergie“ der beiden Komponenten und somit die Aktivität der Mischung erklären. Das Komposit sollte daher in vielen Fällen mit den bekannten kupferausgetauschten Zeolithkatalysatoren vergleichbar sein.

Das kupferhaltige Komposit kann sich möglicherweise bei der Alterung vom kupferausgetauschten Zeolithkatalysator unterscheiden, da das Komposit die Tendenz zeigt, Kupferionen in den Zeolith einzubringen, während für die Desaktivierung von kupferausgetauschtem Zeolith im Abgas die Bildung von Kupferoxid-Kristallen entscheidend ist und damit die Migration von Kupfer aus dem Zeolith. Eine schnelle Alterung des Katalysators, wie sie von Kharas et al. am Cu-ZSM-5-Katalysator bereits nach wenigen Stunden in synthetischem Abgas beobachtet wurde [21], konnte an dem H-ZSM-5 (12) / $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$ -Komposit nicht nachgewiesen werden. Weder nach 26 Stunden in synthetischem Abgas noch nach 25 Stunden in motorischem Abgas konnten mit der Röntgen-Pulverdiffraktometrie Kupferoxide erkannt werden. Auch die Aktivität der Katalysatoren war in dieser Zeit nicht merklich zurückgegangen.

Das Potential des Kompositkatalysators für die Reinigung von sauerstoffhaltigem Abgas wird in Kapitel 7.2 (Seite 80) berechnet. Im neuen europäischen Fahrzyklus ist mit dem Katalysator eine Verminderung der Stickoxidemission um maximal 11 % zu erwarten. Der Kompositkatalysator ist hier für die Reduktion der Stickoxide im EUDC-Teil wichtig, da die Abgastemperatur in diesem Zyklusteil für edelmetallhaltige DeNO_x-Katalysatoren zu hoch ist. Ein Katalysatorsystem aus einem motornah eingebauten Kompositkatalysator und einem Edelmetall-DeNO_x-Katalysator sollte im EUDC 20 % der Stickoxide reduzieren, da der motornahe Katalysator kaum durch den folgenden Katalysator beeinflusst wird. Der Edelmetallkatalysator wird wegen der Wärmekapazität des vorgeschalteten Katalysators langsamer erwärmt, wodurch die Abgastemperatur am zweiten Katalysator nicht so schnell die Anspringtemperatur erreicht. Der zweite Katalysator wird also durch den vorgeschalteten Katalysator in seiner Wirkung beeinträchtigt. Eine andere Anordnung der Katalysatoren im Abgasstrang ist aber nicht sinnvoll, da der Edelmetallkatalysator bereits unter 300 °C über 90 % der Kohlenwasserstoffe im Abgas oxidiert. Ein nachgeschalteter HC-SCR-Katalysator wird daher unzureichend mit dem Reduktionsmittel versorgt. Das Potential eines applizierten Katalysatorsystems aus motornahem Kompositkatalysator und einem nachgeschalteten Edelmetallkatalysator sollte demnach im NEFZ bei etwa 30 % Stickoxidminderung liegen.

Der Kraftstoffmehrverbrauch für die Bereitstellung des Reduktionsmittels liegt nach den vorliegenden Untersuchungen im Fahrzyklus unter 3% [7].

Gegenüber Edelmetallkatalysatoren bietet der Kompositkatalysator aber große Vorteile durch die geringe Lachgasemission. Lachgas ist ein unerwünschtes Produkt der unvollständigen Stickoxid-Reduktion an Edelmetallkatalysatoren. Lachgas selbst ist nicht toxisch und hat keinen unmittelbar negativen Einfluß auf die Umwelt in der Troposphäre. Die anthropogene Emission von Lachgas ist dennoch kritisch zu beurteilen, da Lachgas ein Treibhausgas ist. Zusätzlich beeinflußt Lachgas auch die Ozonkonzentration in der Stratosphäre.

9 Literaturverzeichnis

- [1] R. Burch, P.J. Millington, A.P. Walker: „Mechanism of the Selective Reduction of Nitrogen Monoxide on Platinum-based Catalysts in the Presence of Excess Oxygen“, *Appl. Catal. B: Environmental* **4** (1994) 65.
- [2] R.H.H. Smits, Y. Iwasawa: „Reaction Mechanisms for the Reduction of Nitric Oxide by Hydrocarbons on Cu-ZSM-5 and Related Catalysts“, *Appl. Catal. B: Environmental* **6** (1995) L201.
- [3] Y. Hirao, C. Yokoyama, M. Misono: „Enhancement by Water Vapour of Catalytic Reduction of NO by Propene over Mechanically Mixed Mn₂O₃ and Sn-ZSM-5“, *Chem. Commun.* (1996) 597.
- [4] M. Misono, Y. Hirao, C. Yokoyama: „Reduction of Nitrogen Oxides with Hydrocarbons Catalyzed by Bifunctional Catalysts“, *Catal. Today* **38** (1997) 157.
- [5] J.Y. Yan, H. H. Kung, W. M. H. Sachtler, M. C. Kung: „Synergistic Effect in Lean NO_x Reduction by CH₄ over Co/Al₂O₃ and H-Zeolite Catalysts“, *J. Catal* **175** (1998) 294.
- [6] B. Wichterlowa, Z. Sobalik, M. Petras, I. Jirka, V. Bosacek: „Transfer of Metal Ions Between Metal Oxides and Zeolites. Preparation of Highly Active Cu-zeolite Based Catalysts for Reduction of NO_x at Low Temperature“, in: L. Gucci, F. Solymosi, P. Tétényi (Hrsg.), *New Frontiers in Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 75*, Elsevier, Amsterdam, (1993) 1649.
- [7] N. Räge: „Optimierung der Nachspritzstrategie zur Reduktion der Stickoxide eines Dieselmotors mit Common-Rail-Einspritztechnik und DENOX-Katalysator auf einem Rollenprüfstand“, *Diplomarbeit, FH Bremen* (1996).
- [8] Shell AG, Abteilung TRW: „Fakten und Argumente“, *Deutsche Shell AG* (1997).
- [9] G. Lammel, P.W. Wiesen: „Stickstoffverbindungen in der Troposphäre“, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **44** (1989) 477.
- [10] O.-A. Neumüller: „Römpps Chemie-Lexikon“, Bd. 3, S. 2152, 8. Aufl., Franckh Verlag, Stuttgart, (1987).
- [11] J. Zeldovich: „The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions“, *Acta Physicochimica, U.R.S.S.* **21** (1946) 577.
- [12] C.P. Fenimore: „Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames“, in: *The Combustion Institute Pittsburgh (Eds.), 13th Int. Symp. Combustion, University of Utah, Utah*, (1971) 373.
- [13] P. Jansohn: „Bildung und Abbau N-haltiger Verbindungen, insbesondere von HCN, NH₃ und NO, in turbulenten Diffusionsflammen“, *Dissertation, Universität Karlsruhe* (1991).
- [14] M. Shelef: „Selective Catalytic Reduction of NO_x with N-Free Reductants“, *Chem.*

- Rev. **95** (1995) 209.
- [15] M. Shelef: „On the Mechanism of Nitric Oxide Decomposition over Cu-ZSM-5“, *Catal. Lett.* **15** (1992) 305.
- [16] A. König, W. Held, T. Richter, L. Puppe: „Katalytische Stickoxidminderung bei Dieselmotoren“, *VDI Bericht* **714** (1988) 309.
- [17] H. Lüders, R. Backes, G. Hüthwohl, D.A. Ketcher, R.W. Horrocks, R.G. Hurley R.H. Hammerle: „An Urea Lean NO_x Catalyst System for Light Duty Diesel Vehicles“, *SAE Technical Paper Series* 952493 (1995).
- [18] W. Held, A. König, T. Richter, L. Puppe: „Catalytic NO_x Reduction in Net Oxidizing Exhaust Gas“, *SAE Technical Paper Series* 900496 (1990).
- [19] M. Iwamoto in: „Proceedings of the Meeting on Catalytic Techniques for Removal of Nitrogen Monoxide“, M. Misono (Hrsg.), University of Tokyo, Tokyo, (1990) 17.
- [20] C. Goerigk: „Katalysierte Stickstoffoxidreduktion durch Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff im Diesellabgas“, *Diplomarbeit*, FH Aalen (1996).
- [21] K.C.C. Kharas, H.J. Robota, D.J. Lu: „Deactivation in Cu-ZSM-5 Lean Burn Catalysts“, *Appl. Catal. B: Environmental* **2** (1993) 225.
- [22] T. Wahl, E. Jacob, W. Weisweiler: „NO_x-Verminderung bei Dieselmotoren“, *Motortechnische Zeitschrift* **57** (1996) 506.
- [23] T. Inui, S. Iwamoto, S. Kon, T. Sakimon, K. Kagawa: „Evidently Advantageous Features of Metallosilicates as the Catalysts for Elimination of NO in the Exhaust Gases Containing a Large Excess of O₂ and H₂O“, *Catal. Today* **38** (1997) 169.
- [24] D.R. Monroe, C.L. DiMaggio, D.D. Beck, F. A. Matekunas: „Evaluation of a Cu/Zeolite Catalyst to Remove NO_x from Lean Exhaust“, *SAE Technical Paper Series* 930737 (1993).
- [25] J.O. Petunchi, W.K. Hall: „Effects of Selective Reduction of Nitric Oxide on Zeolite Structure“, *Appl. Catal. B: Environmental* **3** (1994) 239.
- [26] A. Fritz, V. Pitchon: „The Current State of Research on Automotive Lean NO_x Catalysis“, *Appl. Catal. B: Environmental* **13** (1997) 1.
- [27] Y. Traa, B. Burger, J. Weitkamp: „Zeolite-based Materials for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with Hydrocarbons“, *Micropor. Mesopor. Mater.* **30** (1999) 3.
- [28] O. Will: „Lachgas aus Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor-Literaturstudie zu Emission und Wirkung“, *Studienarbeit*, Universität Kaiserslautern (1996).
- [29] C. Rottländer, R. Andorf, C. Plog, B. Krutzsch, M. Baerns: „Selective NO Reduction by Propane and Propene over a Pt/ZSM-5 Catalyst: a Transient Study of the Reaction Mechanism“, *Appl. Catal. B: Environmental* **11** (1996) 49.
- [30] B.H. Engler, J. Leyrer, E.S. Lox, K. Ostgathe: „Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides in Diesel Exhaust Gas“, in: A. Frennet, J.-M. Bastin (Eds.), *Catalysis and*

- Automotive Pollution Control III, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 96, Elsevier, Amsterdam, (1995) 529.
- [31] A. Obuchi, A. Ogata, K. Mizuno, A. Ohi, M. Nakamura, H. Ohuchi: „Mechanism of Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Monoxide by Organic Compounds“, *J.Chem. Soc., Chem Commun.* (1992) 247.
- [32] R. Burch, S. Scire; „Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ethane and Methane on Some Metal Exchanged ZSM-5 Zeolites“, *Appl. Catal. B: Environmental* **3** (1994) 295.
- [33] B. Adelman, T. Beutel, G. Lei, W.M.H. Sachtler: „On the Mechanism of Selective NO_x Reduction with Alkanes over Cu-ZSM-5“, *Appl.Catal. B: Environmental* **11** (1996) L1.
- [34] S. Kurze, Dissertation, Universität Karlsruhe (1999).
- [35] J.A. Rabo, L. Poutsma, G.W. Skeels in: J.W. Hightower (Ed.), *Proc. 5th Int. Congr. Catal., Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, (1973) 1353.
- [36] J.A. Rabo: „Salt Occlusion in Zeolite Crystals“ in: J.A. Rabo (Ed.), *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ACS Monograph 171, American Chemical Society, Washington DC, (1973) 332.
- [37] A. Clearfield, C.H. Saldariagga, R.C. Buckley in: J.B. Uytterhoeven (Ed.), *Proc. 3rd Int. Conf. Molecular Sieves, Recent Progress Reports*, University of Leuven Press, Leuven (1973) 241.
- [38] B. Sulikowski, J. Find, H.G. Karge, D. Herein: „Solid-State Ion Exchange in Zeolites: Part 8. Interaction of Lanthanum(III)Chloride with Zeolites under Anhydrous Conditions“, *Zeolites* **19** (1997) 395.
- [39] K. Lázár, G. Pál-Borbély, H.K. Beyer, H.G. Karge: „Solid-State Ion Exchange in Zeolites: Part 5. NH₄-Y-Iron(II)Chloride“, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90** (1994) 1329.
- [40] H.G. Karge, G. Pál-Borbély, H.K. Beyer: „Solid-State Ion Exchange in Zeolites: Part 6. System LaCl₃/NaY Zeolite“, *Zeolites* **14** (1994) 512.
- [41] G. Borbély, H.K. Beyer, L. Radics, P. Sándor, H.G. Karge: „Solid-State Ion Exchange in Zeolites: Part IV. Evidence for Contact-Induced Ion Exchange Between Hydrated NaY Zeolite and Metal Chlorides“, *Zeolites* **9** (1989) 428.
- [42] H.G. Karge, G. Borbély, H.K. Beyer G. Onyestyak: „Solid-State Ion Exchange in Zeolites: Part III. Preparation and Test of Lanthanum Zeolite Catalysts“, in: M.J. Phillips, M. Ternan (Eds.), *Proc. 9th Int. Congr. Catal., Vol. 1, Chem. Inst. Can. Ottawa, Ontario*, (1988) 396.
- [43] H.G. Karge, H.K. Beyer, K. Hermann, G. Borbély: „Solid-State Ion Exchange in Zeolites: Part II. Alkaline Earth Chlorides/Mordenite“, *Catal. Today* **3** (1988) 41.
- [44] A.E. Hirschler: „The Measurement of Catalytic Acidity Using Indicators Forming Stable Surface Carbonium Ions“, *J. Catal.* **2** (1963) 428.

- [45] C.J. Plank, Diskussionsbeitrag in: W.M.H. Sachtler, G.C.A. Schuit und P. Zwietering, (Eds.), Proc. 3rd Int. Congress on Catalysis, Vol. 1, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, (1965) 727.
- [46] G.H. Kühl: „A Study of Aluminium Coordination in Zeolites using the K_{β} Line“, in: J. B. Uytterhoeven (Ed.), Proc. 3rd Intern. Conf. on Molecular Sieves, University Press Leuven, (1973) 227.
- [47] W.J. Mortier, E. Van den Bossche, J.B. Uytterhoeven: „Influence of the temperature and water adsorption on the cation location in Na-Y zeolites“ Zeolites **4** (1984) 41.
- [48] M.A. Makarova, K. Karim, J. Dwyer: „Limitation in the Application of Pyridine for Quantitative Studies of Brönsted Acidity in Relatively Aluminous Zeolites“, Micropor. Mater. **4** (1995) 243.
- [49] F. Cavani, F. Trifirò: „Classification of Industrial Catalysts for Petrochemical Industry“, Catal. Today **34** (1997) 269.
- [50] D. Sanfilippo: „Catalysis: Through Cultural Synergism to the Target“, Catal. Today **34** (1997) 261.
- [51] Forschung der Daimler-Chrysler AG, Bisher unveröffentlichte Ergebnisse.
- [52] C. Kienle: „Sauerstoffspinelle in der NO_x -Zersetzung“, Diplomarbeit, Universität Tübingen (1995).
- [53] W. Kleber: „Einführung in die Kristallographie“, 15. Aufl., VEB Verlag Technik, Berlin, (1983) 131.
- [54] T. Bock: „Herstellung und Charakterisierung von Übergangsmetallbeladenen, durch Ionenaustausch im festen Zustand hergestellten Zeolith-Katalysatoren“, Dissertation, Universität Stuttgart (1995).
- [55] S. Wellach: „Katalytische Umsetzung von 1-Ethyl-naphthalin und 2-Ethyl-naphthalin an Zeolithen mit unterschiedlichen effektiven Porenweiten“, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1995).
- [56] M. Selle: „Immobilisierung von Übergangsmetallhaltigen Komplexen des Phthalocyanin- und des Salen-Typs in mesoporösen Molekularsieben des Typs MCM-41“, Dissertation, Universität Stuttgart (2000).
- [57] Deutsches Patent A1 401 470, 21. 2. 1993, BASF AG (Erf.: T. Fetzer, W. Buechele, H. Wistuba, O. Bernhard, G. Buerger, P. Pijl).
- [58] J. Seifert: „Untersuchung der heterogen katalysierten NO-Oxidation in einer rechnergesteuerten, echtzeitkontrollierten Versuchsanlage“, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1989).
- [59] J.R. Macdonald: „Impedance Spectroscopy“, S. 8, Wiley & Sons, New York (1987).

- [60] R. Burch, T.C. Watling: „The Effect of Sulfur on the Reduction of NO by C₃H₆ and C₃H₈ over Pt/Al₂O₃ under Lean Burn Conditions“, Appl. Catal. B: Environmental **17** (1998) 131.
- [61] A.R. Collier, B. Wedekind: „The Effect of Hydrocarbon Composition on Lean NO_x Catalysis“, SAE Technical Paper Series 973000 (1997).
- [62] A.V. Kucherov, A.A. Slinkin: „Introduction of Transition Metal Ions in Cationic Positions of High-Silica Zeolites by a Solid State Reaction. Interaction of Copper Compounds with H-Mordenite or H-ZSM-5“, Zeolites **6** (1986) 175.
- [63] H.K. Beyer, H.G. Karge, G. Borbély: „Solid-State Ion Exchange in Zeolites: Part I. Alkaline Chlorides/ZSM-5“, Zeolites **8** (1988) 79.
- [64] N. Wiberg: „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 91.-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin (1985) 1005.
- [65] H. Hirabayashi, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto: „High Catalytic Activity of Platinum-ZSM-5 Zeolite below 500 K in Water Vapor for Reduction of Nitrogen Monoxide“, Chem. Lett. (1992) 2235.
- [66] M. Konno, T. Chikahisa, T. Murayama, M. Iwamoto: „Catalytic Reduction of NO_x in Actual Diesel Engine Exhaust“, SAE Technical Paper Series 920091, (1992).
- [67] B.H. Engler, J. Leyrer, E.S. Lox, K. Ostgathe: „Catalytic Reduction of NO_x with Hydrocarbons Under Lean Diesel Exhaust Gas Conditions“, SAE Technical Paper Series 930735, (1993).