

Baden Württemberg Programm Lebensgrundlage Umwelt
und ihre Sicherung (BWPLUS)

Abschlussbericht

**Entwicklung von Katalysatoren zur effizienten NO_x-Minderung
bei tiefen Temperaturen im Abgas von Pkw-Dieselmotoren**

Dipl.-Chem. F.J.P. Schott, Dr. S. Kureti

Universität Karlsruhe (TH)
Institut für Technische Chemie und Polymerchemie
Abteilung Technische Chemie
Kaiserstr. 12
76128 Karlsruhe

Förderkennzeichen: BWI 23002

März 2007

47 Seiten
23 Abbildungen
1 Tabelle
37 Literaturstellen

Entwicklung von Katalysatoren zur effizienten NO_x-Minderung bei tiefen Temperaturen im Abgas von Pkw-Dieselmotoren

S. Kureti, F.J.P. Schott; Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, Universität Karlsruhe (TH)

Zusammenfassung

Die NO_x-Minderung bei tiefen Temperaturen im Abgas von Diesel-Pkw ist eine große wissenschaftlich-technische Herausforderung. Grundsätzlich geeignet ist die Nachbehandlung des Abgases durch Pt-Katalysatoren unter Verwendung des Reduktionsmittels H₂ (H₂-SCR-Technik). Dabei ist jedoch die erhebliche Bildung des Treibhausgases N₂O von großem Nachteil. Das Ziel des Forschungsvorhabens besteht daher in der Entwicklung eines H₂-SCR-Katalysators, der im Tieftemperaturbereich hohe NO_x-Umsätze bei selektiver N₂-Bildung bewirkt. Als aussichtsreichster Katalysator wird ein Pt/W/ZrO₂-System gefunden, das in synthetischem Diesel-Modellabgas sehr hohe NO_x-Umsätze (bis 95%) bei tiefen Temperaturen zeigt, die mit einer hohen integralen N₂-Selektivität (ca. 85%) verbunden sind. Damit ist Pt/W/ZrO₂ der beste derzeit bekannte H₂-SCR-Katalysator. Von Nachteil ist die verbleibenden N₂O-Bildung sowie die relativ geringe Eduktselektivität des Pt/W/ZrO₂-Katalysators.

Development of catalysts for the efficient NO_x reduction at low temperatures in the exhaust of diesel engines

S. Kureti, F.J.P. Schott; Institute of Technical Chemistry and Polymer Chemistry, University of Karlsruhe

Summary

The reduction of nitrogen oxides by hydrogen over Pt catalysts is considered to be a promising procedure for the after treatment of diesel exhaust. In this technique, NO_x conversions are already observed at relatively low temperatures, whereas the NO_x reduction mainly results in the formation of the unwanted N₂O. Therefore the main target of this research project was the development of a catalyst with high H₂-SCR activity and high N₂ selectivity. The most promising material is a Pt/W/ZrO₂ sample that shows NO_x conversions up to 95% in the low temperature range with a high N₂ selectivity. However, the constraint of this material lies in the remaining N₂O production as well as the relatively low selectivity of the reactant H₂.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Ziele des Projekts	3
3	Stand der Technik bei der katalysierte NO_x-Reduktion durch H₂	4
4	Entwicklung der Katalysatoren und Versuchsbedingungen	6
5	Ergebnisse und Diskussion	9
5.1	Definition der Kriterien zur Beurteilung der Katalysatoren	9
5.2	Gasphasenreaktionen	9
5.3	Ergebnisse der effektivsten H ₂ -SCR Katalysatoren	10
5.3.1	Referenzkatalysator Pt/Al ₂ O ₃	11
5.3.2	Katalysator Pt/ZrO ₂	12
5.3.3	Katalysator Pt/W/ZrO ₂	15
5.3.4	Verwendung von CO und C ₃ H ₆ als Reduktionsmittel	22
5.3.3	Übertragung des Pt/W/ZrO ₂ -Katalysators auf ein Wabensystem	23
5.4	Mechanistische Studien zur Wirkungsweise des Wolfram-Promotors bei der H₂-SCR-Reaktion am Katalysator Pt/W/ZrO₂	29
5.4.1	DRIFT-spektroskopische Untersuchungen	29
5.4.2	Kinetische Modellierung der Adsorption und Desorption von O ₂	30
5.4.3	Diskussion der Ergebnisse der mechanistischen Studien	37
5.5	Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	39
6	Ausblick	42
7	Patentierung und bisherige Veröffentlichung der Ergebnisse	43
8	Literatur	44

1 Einleitung

Allein 60% des weltweiten Ausstoßes an Stickstoffoxiden (NO_x) sind auf Personenkraftwagen und Nutzfahrzeuge zurückzuführen. Stickstoffoxide sind in erheblicher Weise ökologisch und gesundheitlich bedenklich, da sie zur Bildung von Saurem Regen und von bodennahem Ozon beitragen. Diese Problematik ist vom Gesetzgeber erkannt worden, was in der Vergangenheit zur ständigen Verschärfung der Abgasemissionsgrenzwerte geführt hat. Beispielsweise wurde seit Einführung der EURO-I-Norm im Jahr 1991 der zulässige ($\text{HC}+\text{NO}_x$)-Ausstoß bei Diesel-Pkw von 1,13 g/km auf heute 0,3 g/km (EURO-IV-Norm) abgesenkt. Mit Inkrafttreten der EURO-V-Norm soll der NO_x -Grenzwert sogar auf 0,08 g/km herabgesetzt werden.

Grundsätzlich ist die Absenkung der NO_x -Emissionen durch innermotorische Maßnahmen denkbar, doch nach dem heutigen Stand der Technik ist im Hinblick auf die geplante EURO-V-Norm eine Nachbehandlung des Abgases dringend erforderlich. Die Technologie des Drei-Wege-Katalysators, der beim Ottomotor bereits seit Jahren im Einsatz ist, kann jedoch nicht ohne weiteres auf den Dieselmotor übertragen werden, da im sauerstoffreichen Dieselabgas keine effiziente NO_x -Reduktion stattfindet.

Die aussichtsreichsten Techniken zur Reduzierung der NO_x -Emissionen beim Kraftfahrzeug-Dieselmotor sind derzeit das SCR-Verfahren (Selective Catalytic Reduction) und die NO_x -Speicher-Katalysator-Technik (NSK). Im Fall des NSK [1] wird zunächst NO an Platin zu NO_2 oxidiert, das dann an den basischen Speicherkomponenten (CeO_2 , Al_2O_3 und $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{BaCO}_3$) als Nitrat chemisorbiert. Durch kurzzeitiges Anfetten des Abgases werden die Speichermedien regeneriert, wobei die freigesetzten Stickstoffoxide am Platin durch die nun im Überschuss vorhandenen Reduktionsmittel H_2 , CO und HC zu Stickstoff umgesetzt werden. Der wesentliche Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass das erforderliche Reduktionsmittel aus dem Kraftstoff generiert werden kann. Allerdings besteht die Gefahr der Vergiftung der Speichermaterialien durch die im Abgas enthaltenen Schwefeloxide.

Beim SCR-Verfahren wird NO_x an einem vanadiumhaltigen Kontakt mittels Ammoniak selektiv zu Stickstoff reduziert [2]. Nachteilig bei diesem Verfahren ist das Mitführen eines zusätzlichen Tanks zur Bereitstellung des Reduktionsmittels. Derzeit wird die Verwendung einer wässrigen Harnstofflösung („Adblue“) favorisiert, die in den Abgasstrom dosiert wird. Durch Hydrolyse des Harnstoffs im Abgasstrom wird

schließlich das Reduktionsmittel Ammoniak generiert. Ein weiterer Nachteil der SCR-Technik ist die toxikologische Bedenklichkeit der Aktivkomponente V_2O_5 .

Ein grundsätzliches Problem sowohl der SCR- als auch der NSK-Technologie besteht jedoch auch darin, dass nennenswerte NO_x -Umsätze erst oberhalb etwa $150^\circ C$ erzielt werden. Allerdings liegen die Temperaturen des Abgases moderner Pkw-Dieselmotoren im Zertifizierungszyklus der Europäischen Union bereits schon heute zu über 60% der Zeit unterhalb von $150^\circ C$, wie aus Abb. 1 eindrucksvoll

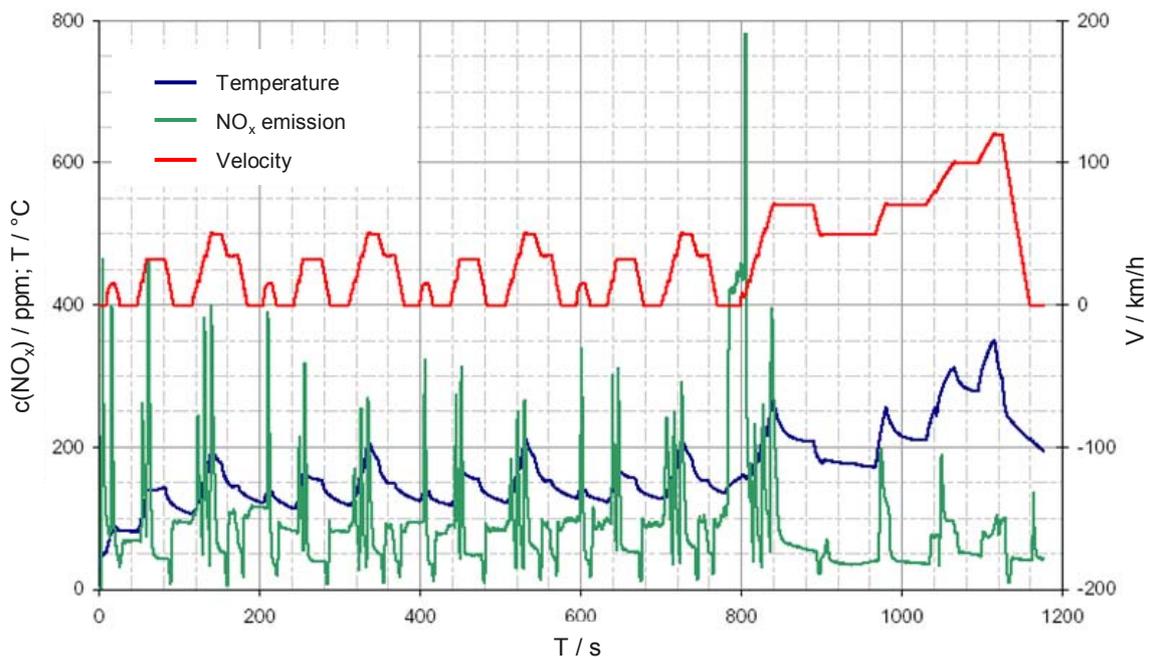


Abb. 1: NO_x -Emission und Abgastemperatur eines 6l-Common-Rail-Diesel-Pkw im MVEG-Zertifizierungszyklus der Europäischen Union (Motorabstimmung für EU-III-Norm).

hervorgeht. Im Zuge der stetigen Erhöhung des Wirkungsgrads der Dieselmotoren, die mit der weiteren Erniedrigung der Abgastemperaturen einhergehen wird, wird in Zukunft ein Katalysatorsystem erforderlich sein, an dem NO_x schon bei sehr tiefen Temperaturen in effizienter Weise konvertiert wird. Hierzu bietet sich die NO_x -Reduktion an Platin-Katalysatoren unter Verwendung von Wasserstoff (H_2) als



Reduktionsmittel an (H_2 -SCR, Gl. 1). Forschungsergebnisse zeigen, dass mit dieser Technik gerade unterhalb 200°C hohe NO_x -Umsetzungen erfolgen können (s. Kapitel 3).

2 Ziele des Projekts

Die obigen Ausführungen legen den Schluss nahe, dass die H_2 -SCR-Technik gerade im Bereich des Diesel-Pkw eine effektive Methode zur Entfernung der Stickstoffoxide bei tiefen Abgastemperaturen ist. Nachteilig an diesem Verfahren ist allerdings die erhebliche Bildung des klimarelevanten Schadgases N_2O , das durch den Einsatz der bislang bekannten, sehr aktiven Pt-Katalysatoren anfällt. Das Ziel des vorliegenden Forschungsvorhabens ist daher die Entwicklung eines modifizierten Pt-basierten Katalysatorsystems, an dem unter Verwendung des Reduktionsmittels H_2 bereits im Tieftemperaturbereich eine effiziente NO_x -Minderung bei selektiver N_2 -Bildung stattfindet. Ein optimaler H_2 -SCR-Katalysator ist durch eine N_2 -Selektivität von mindestens 95%, die in allen Betriebspunkten erreicht wird, sowie durch eine hohe H_2 -SCR-Aktivität unterhalb 250°C definiert. Die Zielsetzung des Projekts ist von hoher wirtschaftlich-technischer (europaweit 7 Mio Diesel-Pkw-Katalysatoren pro Jahr) als auch ökologischer Relevanz, zumal zukünftige Grenzwertverschärfungen die Einführung eines tieftemperaturaktiven DeNO_x -Verfahrens erfordern werden.

Zur Erreichung dieser Projektziele werden in den Entwicklungsarbeiten systematische Iterationsschritte durchlaufen, die definiert sind durch 1. Synthese, 2. physikalisch-chemischer Charakterisierung der Materialien und 3. katalytischer Testung auf Laborebene. Dabei wird insbesondere durch das Evaluieren der Katalysatorpulver in synthetischem Diesel-Modellabgas eine schnelle Aussage über die Wirksamkeit des untersuchten Materials erhalten. Darüber hinaus kommt im Rahmen der Katalysatorentwicklung die statistische Versuchsplanung zum Einsatz, um in systematischer Weise breite Parameterräume der Katalysatorzusammensetzungen abrastern zu können und statistisch fundierte Informationen aus den entsprechenden Experimenten ziehen zu können. Dem schnellen Vorscreening schließt sich die Weiterentwicklung aussichtsreicher Muster an, die dann unter sehr praxisnahen Versuchsbedingungen getestet werden. Zur genauen Beurteilung der Performance des effektivsten Katalysatorsystems wird das Pulvermaterial auf einen industriell rele-

vanten Wabenkörper aufgebracht und im Labor evaluiert. Ferner werden im Hinblick auf eine spätere Optimierung von Design und Formulierung des besten H₂-SCR-Katalysators mechanistische Untersuchungen vorgenommen.

3 Stand der Technik bei der katalysierte NO_x-Reduktion durch H₂

Die katalysierte NO_x-Reduktion durch Wasserstoff spielt in der Drei-Wege- [3] und NO_x-Speicher-Katalysator-Technik [4] eine wichtige Rolle, wo NO_x unter stöchiometrischen bzw. unterstöchiometrischen Betriebsbedingungen sehr wirkungsvoll umgesetzt wird. Es ist jedoch auch seit längerem bekannt, dass selbst unter stark oxidierenden, also dieseltypischen Bedingungen hohe NO_x-Umsätze im Tieftemperaturbereich erreicht werden. Das Aktivitäts-/Selektivitäts-Verhalten des zu diesem Zweck erstmals von Jones et al. [5] beschriebenen Pt/Al₂O₃-Katalysators zeigt einerseits eine hohe Tieftemperaturaktivität, andererseits aber auch, dass das Arbeitsfenster des Katalysators sehr limitiert ist, da oberhalb 150°C keine nennenswerten Konversionen mehr erreicht werden. Ferner wird als Hauptprodukt der H₂-SCR-Reaktion nicht der angestrebte Stickstoff, sondern vielmehr das Schadgas N₂O gebildet; die N₂-Selektivität liegt stets unterhalb 30%. Aus diesen Gründen ist der beschriebene Platin-Katalysator als nicht praxisrelevant einzustufen. Die von Jones vorgestellten Resultate werden von Wildermann [6], Heil [7] und E. Frank et al. [8] bestätigt.

Der Reaktionsmechanismus der H₂-SCR-Reaktion an Pt/Al₂O₃ wird im Detail von Burch et al. [9] untersucht. Demnach wird die Pt-Oberfläche zunächst durch den Wasserstoff reduziert und damit aktiviert. An den reduzierten Pt-Zentren erfolgt dann die dissoziative Adsorption des NO. Zwei benachbarte N-Atome, die aus der NO-Spaltung resultieren, kombinieren schließlich zum Produkt N₂. N₂O entsteht hingegen durch die Umsetzung von gasförmigem NO mit einem am Platin adsorbierten N-Atom. Der bei der NO-Dissoziation gebildete Sauerstoff verbleibt an der Platin-Oberfläche und bewirkt so die Reoxidation des Platins, wodurch der Katalysezyklus geschlossen wird.

Untersuchungen an Pt-Katalysatoren auf der Basis weiterer binärer Oxidträger [10,11] sowie an den Systemen Pt/Mo/Al₂O₃ [12,13], Pt/Mo/Na/SiO₂ [14] und Pt/La_{0,5}Ce_{0,5}MnO₃ [15] führen zu keinen substantiellen Verbesserungen hinsichtlich

Aktivität und Selektivität. Darüber hinaus wird von mehreren Gruppen gezeigt, dass die Edelmetalle Pd, Rh, Ir und Ru eine deutlich geringere H₂-SCR-Aktivität besitzen als Platin [6,16,17,18,19]. Unbefriedigende N₂-Selektivitäten werden auch am Katalysatorsystem Ag/Al₂O₃ gefunden [20,21,22], wobei eine erhebliche Aufweitung des Aktivitätsfensters durch die simultane Dosierung von CO oder Kohlenwasserstoffen erreicht wird. Eine äußerst geringe Wirksamkeit bei der H₂-SCR-Umsetzung wird zudem von reinen Perowskit-Katalysatoren berichtet [23,24].

Ein erster aussichtsreicher Ansatz zur Erhöhung der N₂-Selektivität bei der H₂-SCR-Reaktion wird von B. Frank et al. gefunden [25]. So können am Katalysator Pt/Mo/Co/ α -Al₂O₃ je nach Reaktionsbedingungen Stickstoffselektivitäten von 45 bis 70% erzielt werden. Weitere Fortschritte in Bezug auf die Materialentwicklung stellt der von Costa et al. entwickelte Katalysator Pt/La_{0,7}Sr_{0,2}Ce_{0,1}FeO₃ dar [26,27]. An diesem Material werden im Temperaturbereich zwischen 100 und 250°C NO_x-Umsätze bis 80% erreicht. Darüber hinaus ist das System auch oberhalb 300°C aktiv, wenngleich dort die NO_x-Konversionen deutlich geringer ausfallen (etwa 20 bis 30%). Im gesamten Aktivitätsbereich des Katalysators liegt die N₂-Selektivität zwischen 80 und 90%. Ferner führt die Dosierung von Wasser zu keinem negativen Effekt hinsichtlich der Performance.

Mechanistische Untersuchungen führen Costa et al. überraschenderweise am erheblich weniger aktiven und selektiven Pt/La_{0,5}Sr_{0,2}Ce_{0,5}MnO₃-Katalysator durch [26]. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass der Reaktionsmechanismus dieses Systems deutlich von dem des klassischen, von Burch untersuchten Pt/Al₂O₃-Materials abweicht. Demnach adsorbieren die Stickstoffoxide in erster Linie am Katalysatorträger unter Bildung von NO_x-haltigen Oberflächenspezies (z.B. Nitro- und Nitratokomplexe), während am Platin die dissoziative Adsorption des Wasserstoffs erfolgt. Durch das Überspringen eines Wasserstoffatoms auf das Trägermaterial (Spill-Over) werden schließlich die NO_x-Oberflächenkomplexe unter primärer Bildung von N₂ reduziert.

4 Entwicklung der Katalysatoren und Versuchsbedingungen

Im Rahmen der Entwicklungsarbeiten wurde mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung ein Vorscreening durchgeführt, in dem ca. 400 verschiedene Katalysatorzusammensetzungen systematisch abgerastert wurden. Dabei wurde eine Vielzahl an Promotoren, Trägermaterialien bzw. Support/Promotor-Kombinationen unter Variierung der jeweiligen Massenverhältnisse sowie der Präparationstechniken getestet. Die synthetisierten pulverförmigen Materialien werden zunächst bei geeigneter Temperatur mittels Wasserstoff vorreduziert (i.d. R. bei 300°C), um die Edelmetallkomponente zu aktivieren. Danach werden die Katalysatoren 5 h lang bei 500°C in statischer Luftatmosphäre konditioniert.

Zum Testen der Katalysatoren wird ein einfaches synthetisches Diesel-Modellabgas eingesetzt, das sich aus 500 ppm NO, 2000 ppm H₂ und 6 Vol.-% O₂ zusammensetzt. Dabei dient Argon als Balance, um eine differenzierte Produktgasanalyse vornehmen zu können. Bei der Zusammensetzung des Gasstroms wurde auf weitere relevante Komponenten (etwa H₂O und CO₂) verzichtet, um in möglichst kurzer Zeit eine Aussage über die Performance der jeweiligen Materialien zu erhalten. Der Gasfluss wird auf 500 ml/min (STP) eingestellt, während sich die eingesetzte Katalysatormasse auf 1,5 g beläuft. Die Raumgeschwindigkeit liegt damit –je nach Schüttdichte des Materials– im Bereich von 20.000/h. Bei den Messungen zur Aktivität und Selektivität werden beschichtete Kugeln (d=0,6 mm) oder Granulat mit Durchmessern zwischen 250 und 500 µm verwendet. Die für die katalytischen Tests verwendete Laborapparatur ist in Abb. 2 skizziert.

Die Experimente werden mit Hilfe der zeitsparenden Technik der Temperaturprogrammierter Reaktion (TPR) vorgenommen. Hierbei wird der Kontakt im Bereich von Raumtemperatur bis 300°C bzw. 500°C untersucht, wobei linear mit einer Rate von 1 K/min abgekühlt wird und kontinuierlich die Analyse der relevanten Gasspezies erfolgt.

Die Detektion des gebildeten Stickstoffs wird mittels eines speziell applizierten Gaschromatographen (RGC202, Fa. Siemens) vorgenommen, während Sauerstoff durch einen magnetomechanischen Analysator (Magnos 6G, Fa. Hartmann+Braun) erfasst wird. Die Bestimmung von N₂O erfolgt mittels NDIR-Spektroskopie (Uras 10E, Fa. Hartmann+Braun). Zur Analyse der Stickstoffoxide NO und NO₂ wird ein Chemilumineszenz-Detektor der Fa. Eco Physics (CLD 700 EI ht) verwendet.

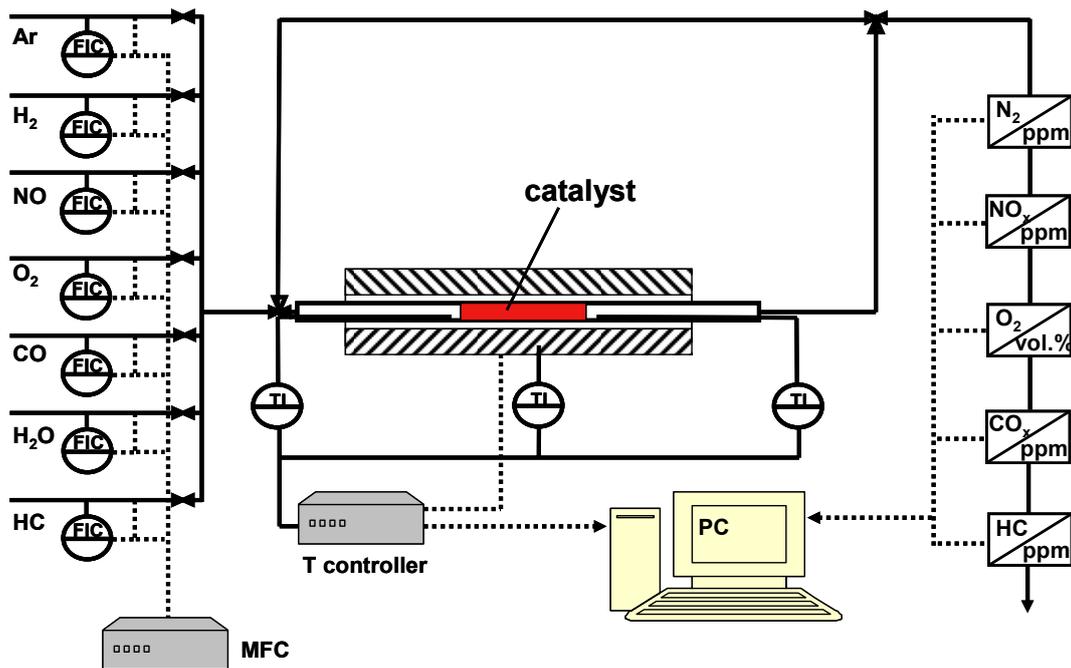


Abb. 2: Laborapparatur zur Durchführung H₂-SCR-Untersuchungen.

Um einen mit dem Katalysatormaterial beschichteten Wabenkörper an der Laboranlage prüfen und als Referenz vermessen zu können, wurden die Anlage sowie der Reaktor an die entsprechenden Anforderungen angepasst. So können alle Gaspezies in den erforderlichen Konzentrationsbereichen bis zu einem Gesamtfluss von 30 l/min (STP) variiert werden. Das eigentliche Beschichten der Wabenkörper erfolgte durch einen Katalysatorhersteller (Fa. Umicore/Hanau), also mit einer industriell relevanten Beschichtungstechnologie.

Die Ermittlung der Pt-Dispersion aussichtsreicher Katalysatormuster wird mittels H₂-TPD (Temperaturprogrammierte Desorption von H₂) bestimmt. Die hierzu erforderliche Apparatur wurde im Rahmen des Projekts aufgebaut und ist in Abb. 3 gezeigt. Dabei wird zunächst eine bestimmte Masse an Katalysator 15 min lang bei 600°C unter Inertgasfluss ausgeheizt. Danach wird 30 min lang bei 300°C in einem Gasstrom (5 Vol.-% H₂ und 95 Vol.-% N₂) reduziert und nach Abkühlen auf 30°C mit der Mischung bis zur H₂-Sättigung behandelt. Anschließend wird mit reinem Stickstoff gespült und linear auf 750°C aufgeheizt. Die Heizrate beträgt dabei ca. 40 K/min. Die Messung des desorbierten H₂ erfolgt mittels eines Wärmeleitfähigkeits-Detektor (Fa. Shimadzu), während gegebenenfalls freigesetztes Wasser in einer vorgeschalteten Kühlfalle bei einer Temperatur von -196°C ausgefroren wird.

Weiterhin werden aussichtsreiche Katalysatormaterialien auf ihre spezifische Oberfläche überprüft. Hierzu kommt eine Apparatur vom Typ Sorptomatic 1990 (Fa. Porotec) zum Einsatz, die nach dem BET-Mehrpunktverfahren arbeitet.

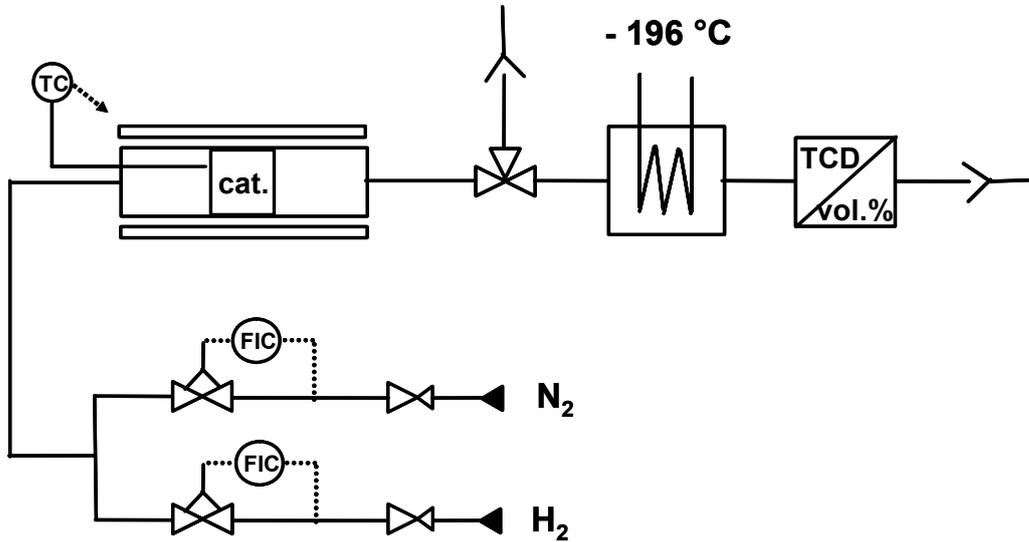


Abb. 3: Laborapparatur zur Bestimmung der Pt-Dispersion.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Definition der Kriterien zur Beurteilung der Katalysatoren

Zur vergleichenden Beurteilung der experimentellen Ergebnisse der verschiedenen Katalysatoren werden der NO_x -Umsatz sowie die integralen Selektivitäten an N_2 ($S_{\text{int}}(\text{N}_2)$) und an N_2O ($S_{\text{int}}(\text{N}_2\text{O})$) verwendet. Die Definition des Umsatzes an NO_x ist Gl. 2 zu entnehmen. Demnach bezieht sich die NO_x -Konversion auf die tatsächliche Reduktion der Stickstoffoxide, wodurch gegebenenfalls auftretende Speichereffekte nicht berücksichtigt werden.

$$X(\text{NO}_x) = \frac{2c(\text{N}_2) + 2c(\text{N}_2\text{O})}{c(\text{NO}_x)_{\text{ein}}} \quad (\text{Gl. 2})$$

In Gl. 3 ist exemplarisch die integrale N_2 -Selektivität definiert, wobei T_1 und T_2 die Temperaturen sind, die durch einen NO_x -Umsatz von 20% gekennzeichnet sind; $S(\text{N}_2)$ ist die bei der jeweiligen Temperatur vorliegende N_2 -Selektivität und wird gemäß Gl. 4 berechnet.

$$S(\text{N}_2)_{\text{int}} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} S(\text{N}_2) dT}{T_2 - T_1} \quad (\text{Gl. 3})$$

$$S(\text{N}_2) = \frac{c(\text{N}_2)}{c(\text{N}_2) + c(\text{N}_2\text{O})} \quad (\text{Gl. 4})$$

5.2 Gasphasenreaktionen

Zur Differenzierung der katalytischen Effekte wurden zunächst reine Gasphasenuntersuchungen (ohne Verwendung eines Katalysators) vorgenommen. Die Analyse des Wasserstoffs erfolgt dabei durch ein zusätzliches GC/WLD-System (Fa. Shimadzu, GC14B). Abb. 4 zeigt, dass bis Temperaturen von 400°C noch eine

nennenswerte Menge an Wasserstoff im Modellabgas vorhanden ist und somit zur NO_x -Reduktion an einem ggf. vorhandenen Katalysator zur Verfügung stehen würde. Erst oberhalb 450°C wird der Wasserstoff durch die Reaktion mit dem Gasphasensauerstoff vollständig bzw. nahezu vollständig verbraucht. Ferner ist ersichtlich, dass ohne den Einsatz eines Katalysators im gesamten Temperaturbereich keine NO_x -Reduktion stattfindet. Die im Folgenden dokumentierten NO_x -Umsätze sind daher ausschließlich auf das jeweils vorhandene Katalysatormaterial zurückzuführen.

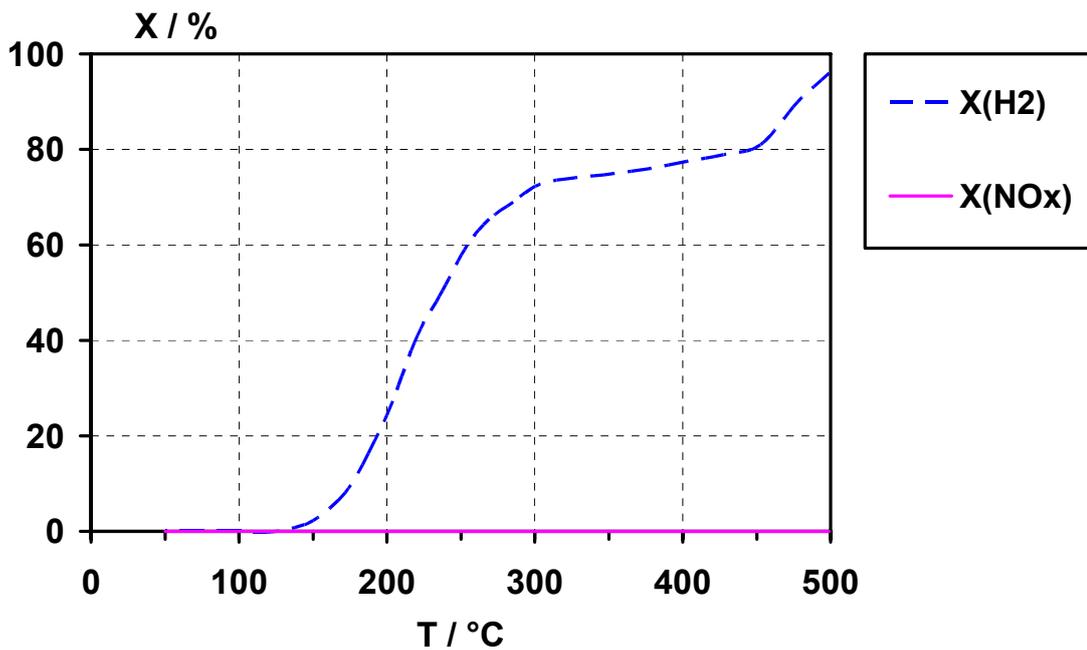


Abb. 4: Umsatz an NO_x und H_2 bei der TPR ohne Verwendung eines Katalysators in Diesel-Modellabgas (500 ppm NO , 2000 ppm H_2 , 6 Vol.-% O_2 , Ar Balance).

5.3 Ergebnisse der effektivsten H_2 -SCR Katalysatoren

Aufgrund der Vielzahl an präparierten und getesteten Katalysatorsystemen, die Anzahl beläuft sich auf etwa 400, wird nachfolgend lediglich auf das effektivste Muster eingegangen, das sich aus den Komponenten Platin (Aktivkomponente), Wolframoxid (Promotor) und Zirkonoxid (Träger) zusammensetzt. Darüber hinaus wird der als Referenz eingesetzte $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator dokumentiert. Es sei an

dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass die Katalysatoren im Vorscreening bzw. im weiteren Screening in Form von Granulat eingesetzt wurden.

5.3.1 Referenzkatalysator Pt/Al₂O₃

Als Referenzkatalysator dient ein klassischer promotorfreier Pt/Al₂O₃-Kontakt, der einen Pt-Gehalt von 0,5%, eine Pt-Dispersion von 5% und eine BET-Oberfläche von 150 m²/g aufweist. Die verwendeten γ -Al₂O₃-Trägerkugeln (d = 0,6 mm) werden von der Fa. Sasol bezogen.

Das in Abb. 5 wiedergegebene TPR-Ergebnis zeigt, dass NO_x an diesem Katalysator zwischen 25 und 175°C wirkungsvoll reduziert wird. Der maximale Umsatz liegt bei 80% (75°C). Allerdings ist das Aktivitätsfenster sehr schmal, und die integrale N₂-Selektivität beläuft sich nur auf etwa 20%; als Hauptprodukt wird das klimarelevante N₂O gebildet. Bei Temperaturen oberhalb 150°C wird der Wasserstoff fast ausschließlich durch den Sauerstoff zu Wasser umgesetzt, weshalb keine merkliche NO_x-Reduktion mehr stattfinden kann.

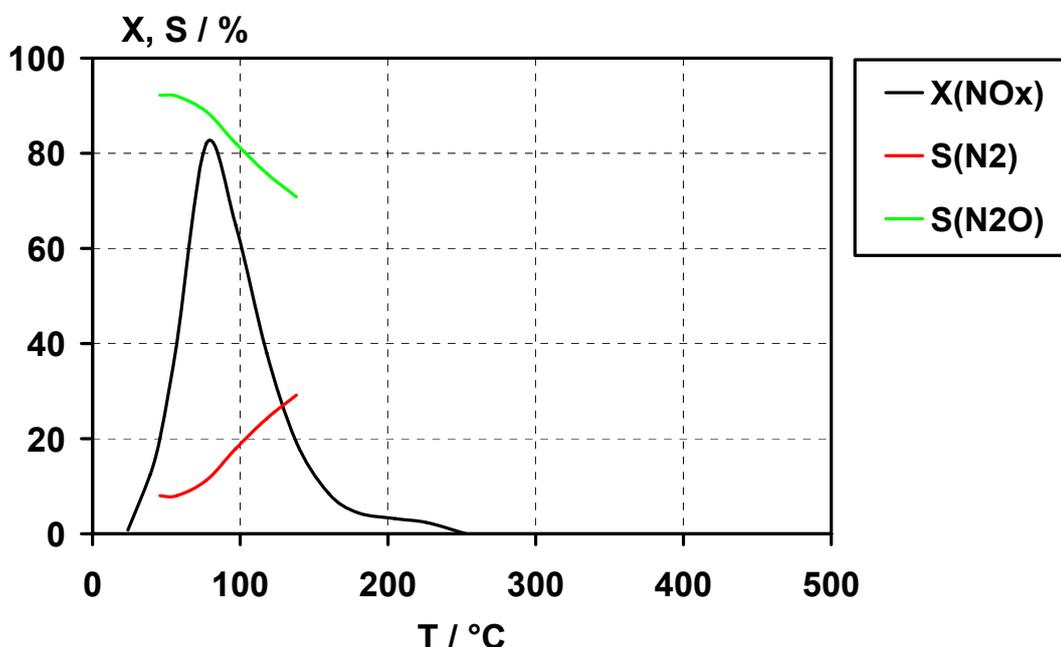


Abb. 5: Ergebnis der TPR am Pt/Al₂O₃-Referenzkatalysator in Diesel-Modellabgas (0,5% Pt, 500 ppm NO, 2000 ppm H₂, 6 Vol.-% O₂, Ar Balance, 22.000/h).

5.3.2 Katalysator Pt/ZrO₂

Die Ergebnisse des Vorscreenings haben ergeben, dass ZrO₂ das aussichtsreichste Trägermaterial für die H₂-SCR-Aktivkomponente Platin ist. Das angewendete Verfahren zur Herstellung des Zirkonoxids stellt eine Erweiterung der so genannten Hydrazin-Methode dar [29,30], wodurch es gelingt, den Träger auf recht reproduzierbare Weise und bei vergleichsweise geringem Zeiteinsatz in Mengen zu produzieren, die für das Erstellen mehrerer Vollteil-Prototypen erforderlich sind. Dies ist insbesondere auch für die Abschnitt 5.3.5 beschriebenen Arbeiten von großer Wichtigkeit. Darüber hinaus erfüllt das mit Hilfe der modifizierten Synthesetechnik gewonnene Trägermaterial die Anforderung an die thermische Belastbarkeit, die für den Einsatz von Automobilbereich essentiell ist.

Bei der im Rahmen des Projekts optimierten Synthese werden in einem 5l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, KPG-Rührer und Tropftrichter 400 ml Hydrazinmonohydrat (N₂H₄·H₂O) in 1,2 l destilliertem Wasser vorgelegt und im Ölbad bis zum Sieden erhitzt. Die Temperatur des Ölbad wird dabei auf 130 °C gehalten. 233,6 g Zirkonylnitrat (ZrO(NO₃)₂, Zirkon-Gehalt an: 27 %) werden in 1,6 l destilliertem Wasser in der Wärme aufgelöst, in den Tropftrichter gegeben und dann innerhalb von 40 min in die siedende Lösung getropft. Danach lässt man das Reaktionsgemisch mindestens 12 h siedend unter Rückfluss rühren.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der weiße Feststoff abgenutscht, zwei Mal mit 200 ml destilliertem Wasser gewaschen und dann über Nacht bei 100 °C im Trockenschrank getempert. Danach wird 6 h bei 750 °C in Luft kalziniert, wobei die Aufheizzeit 11 h beträgt. Man erhält das Zirkondioxid als weißen, pulvrigen Feststoff in einer Menge von ca. 85 g, welches einer Ausbeute von annähernd 100 % entspricht. Das Produkt zeigt eine spezifische Oberfläche von rund 100 m²/g. Die bei Raumtemperatur durchgeführten röntgenographischen Analysen (Siemens 501, Röhrenstrom: 30 mA, Röhrenspannung: 40 kV, Quelle: Ni-gefilterte CuK_{α1/2}-Strahlung, Messzeit pro Schritt: 3 s) zeigen, dass unabhängig von der Rührdauer ZrO₂ als Produkt anfällt (Abb. 6). Allerdings wird durch Herabsetzen der Rührzeit offensichtlich die Bildung der monoklinen Kristallstruktur bevorzugt. Wie weiter unten gezeigt wird, ist aber der Einsatz der tetragonalen Phase für die H₂-SCR-Reaktion von entscheidender Bedeutung, so dass eine Rührzeit von mindestens 12 h unabdingbar ist. Im Anschluss an den Kalziniervorgang wird das Zirkonoxidpulver 2 min mit einem

Druck von 34,25 MPa gepresst und anschließend auf eine Größe von 125 – 250 μm granuliert, um es für die nachfolgenden katalytischen Untersuchungen handhabbar zu machen. Im Fall der Beschichtung von Wabenkörpern entfällt dieser letzte Aufarbeitungsschritt.

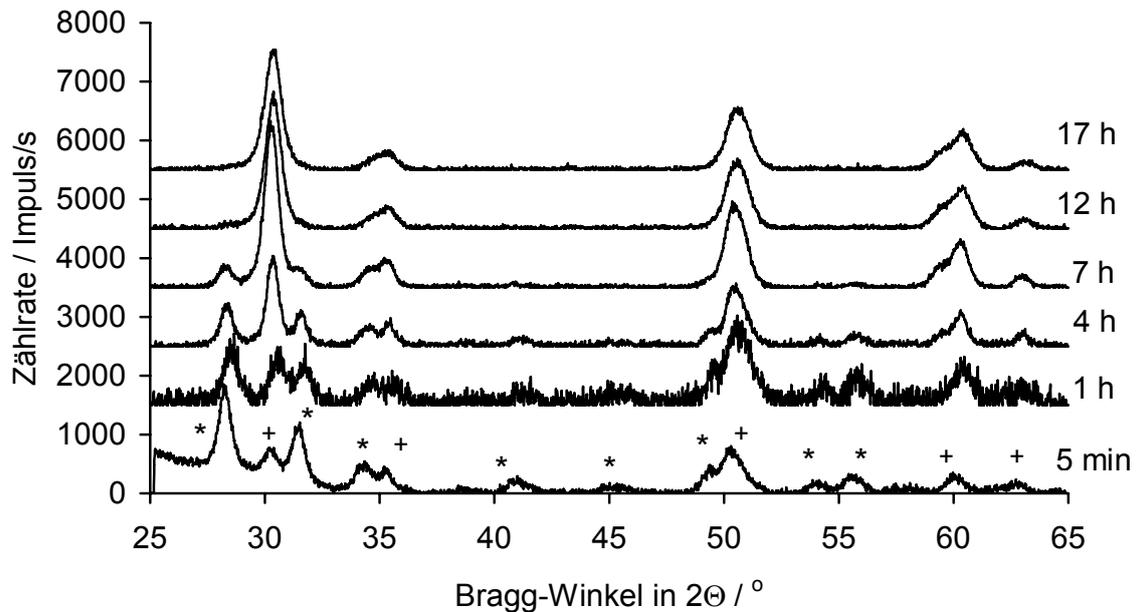


Abb. 6: Röntgendiffraktogramm des präparierten und bei 750°C getemperten ZrO₂ in Abhängigkeit von der Rührzeit. Die Reflexe der monoklinen Phase sind durch „*“ gekennzeichnet, die der tetragonalen Phase durch „+“

Das ZrO₂-Granulat wird schließlich mit Hilfe der so genannten Incipient-Wetness-Methode, also der Tränkung ohne Lösungsmittelüberschuss, mit der Platin-Aktivkomponente beschichtet. Durch diese Technik lässt sich ohne Zuhilfenahme anderer analytischer Methoden (z.B. Atomabsorptionsspektrometrie) die in das System eingebrachte Menge an Platin (bzw. später auch Wolfram) ermitteln. Hierzu wird das Trägersystem vor der Imprägnierung 24 h lang bei 150 °C getrocknet. Danach wird die Wasseraufnahmefähigkeit des ZrO₂ bestimmt, die definiert ist als die Menge an destilliertem Wasser, die der Träger gerade noch aufzunehmen vermag. Im Anschluss daran wird die Imprägnierlösung bereitet, die zum einen aus der gewünschten Menge an Platinnitrat (Platin-Gehalt: 57,21%) besteht, die in das Trägersystem eingeführt werden soll, und zum anderen aus der zuvor bestimmten Menge an Wasser. Die so hergestellte Lösung wird gleichmäßig auf dem Träger-

system verteilt. Danach wird über Nacht bei 100°C getrocknet. Zur Überführung der Platin-Kationen in das Element wird die Substanz in einem Gasgemisch bestehend aus 9 Vol.-% Wasserstoff und 91 Vol.-% Stickstoff (Volumenstrom: 1,00 l/min, STP) mit einer Rate von 100 K/h auf 300°C aufgeheizt und 30 min bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wird der Katalysator 5 h lang bei 500°C an Luft kalziniert, wobei die Heizrate ebenfalls 100 K/h beträgt. Diese abschließende Konditionierung dient dem Zweck, den Katalysator Temperaturen auszusetzen, wie sie auch im späteren katalytischen Test vorzufinden sind. Dadurch werden gegebenenfalls schnell auftretende Alterungsphänomene vorweggenommen und damit reproduzierbare Versuchsbedingungen geschaffen.

Die H₂-SCR-Aktivität des Pt/ZrO₂-Katalysators, der einen Pt-Gehalt von 0,3% und eine Dispersion von 75% aufweist, ist in Abb. 7 wiedergegeben. Daraus geht hervor, dass der Katalysator zwei NO_x-Umsatzmaxima (bei 100 und 210°C) aufweist, wobei sich das zweite Maximum bis zu einer Temperatur von 500°C erstreckt. Somit verfügt der Katalysator – im Gegensatz zur Pt/Al₂O₃-Referenz – nicht nur über eine merkliche Tieftemperaturaktivität, sondern auch über ein zu höheren Temperaturen hin aufgeweitetes Arbeitsfenster. Darüber hinaus weist das Pt/ZrO₂-Muster im Vergleich zum Referenzmaterial eine deutlich verbesserte integrale N₂-Selektivität von 61% auf

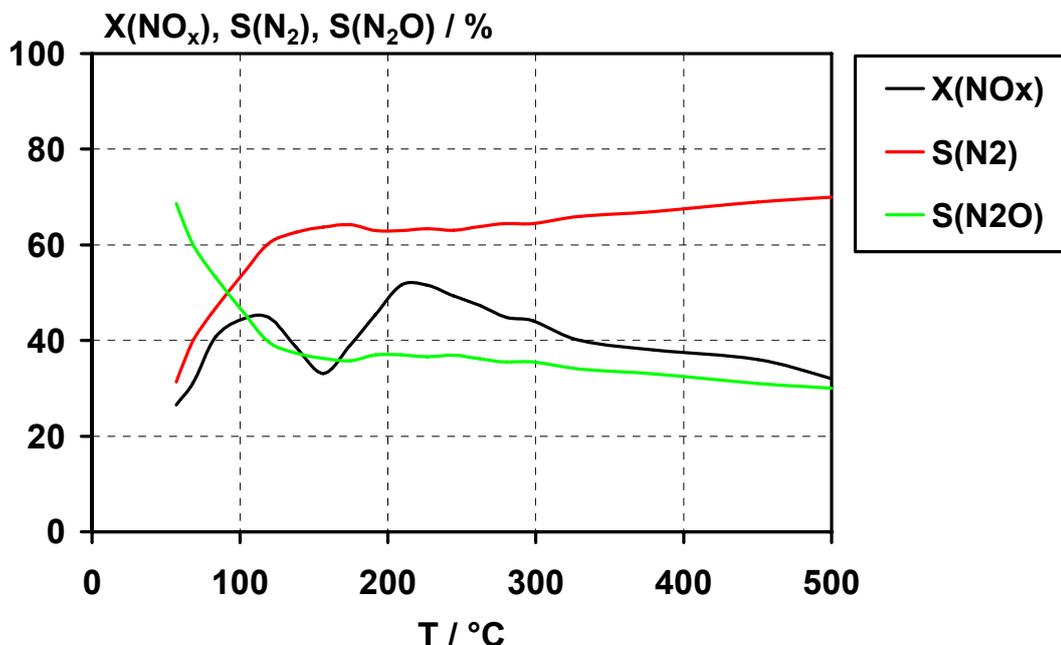


Abb. 7: Ergebnis der TPR am H₂-SCR-Katalysator Pt/ZrO₂ in Diesel-Modellabgas (0,3% Pt, 500 ppm NO, 2000 ppm H₂, 6 Vol.-% O₂, Ar Balance, 22.000/h).

(Vgl. Pt/Al₂O₃: 20%). Nachteilig ist aber, dass die maximal erzielbare NO_x-Konversion von 52% geringer ausfällt als beim Pt/Al₂O₃-Katalysator, an dem ein Höchstwert von 80% erhalten wird. Allerdings kann die maximal zu erreichende Stickstoffoxid-Konvertierung sowohl durch Verringerung als auch Erhöhung des Aktivkomponenten-Gehalts verbessert werden (Abb. 8), doch die H₂-SCR-Aktivität beschränkt sich dann – analog der Pt/Al₂O₃-Referenz – nur auf einen begrenzten Temperaturbereich ($\Delta T=100\text{K}$). Somit besitzt allein das Muster mit einer Pt-Beladung von 0,3% ein Arbeitsfenster, das über das Tieftemperaturregime hinausgeht. Diese Eigenschaft des Katalysators ist für die Praxisanwendung von großem Interesse.

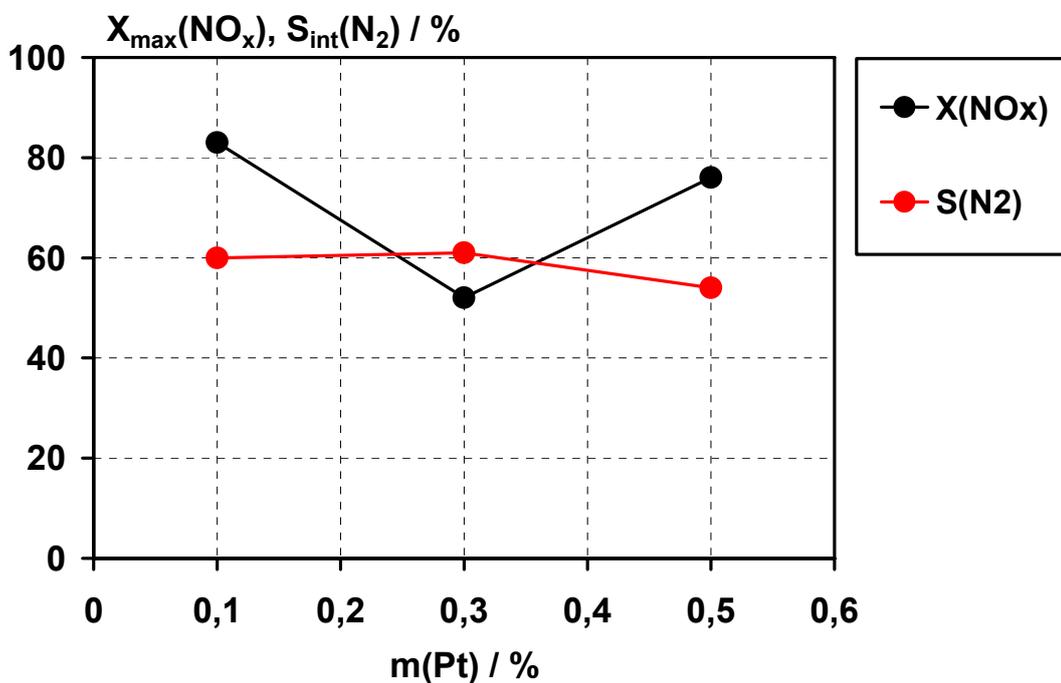


Abb. 8: Einfluss des Pt-Gehalts auf die H₂-SCR-Reaktion am Pt/ZrO₂-Katalysator in Diesel-Modellabgas (500 ppm NO, 2000 ppm H₂, 6 Vol.-% O₂, Ar Balance, 22.000/h).

5.3.3 Katalysator Pt/W/ZrO₂

Die am Pt/ZrO₂-Katalysator vorgenommenen Optimierungsarbeiten zeigen, dass die Modifizierung mit dem Promotor Wolfram einen sehr positiven Effekt in Bezug auf die katalytische Wirksamkeit ergibt. Die Synthese und Konditionierung dieses Pt/W/ZrO₂-Katalysatorsystems erfolgt analog dem in Abschnitt 5.3.2 beschriebenen Verfahren,

wobei zuerst die W- (in Form von Ammoniummetawolframat, WO_3 -Gehalt > 85%) und dann die Pt-Komponente eingeführt wird. Dabei wird die Pt-Beladung aus den in Abschnitt 5.3.2 genannten Gründen bei 0,3% belassen. Zudem ist dieser Gehalt an Platin auch aus ökonomischer Sicht vertretbar; gängige, kommerziell verfügbare Abgaskatalysatoren enthalten sehr ähnliche Edelmetall-Mengen.

Im Vergleich zum W-freien Pt/ZrO_2 -Kontakt werden am Pt/W/ZrO_2 -System deutlich höhere NO_x -Umsätze erzielt (Abb. 9). Darüber hinaus werden praktisch im gesamten

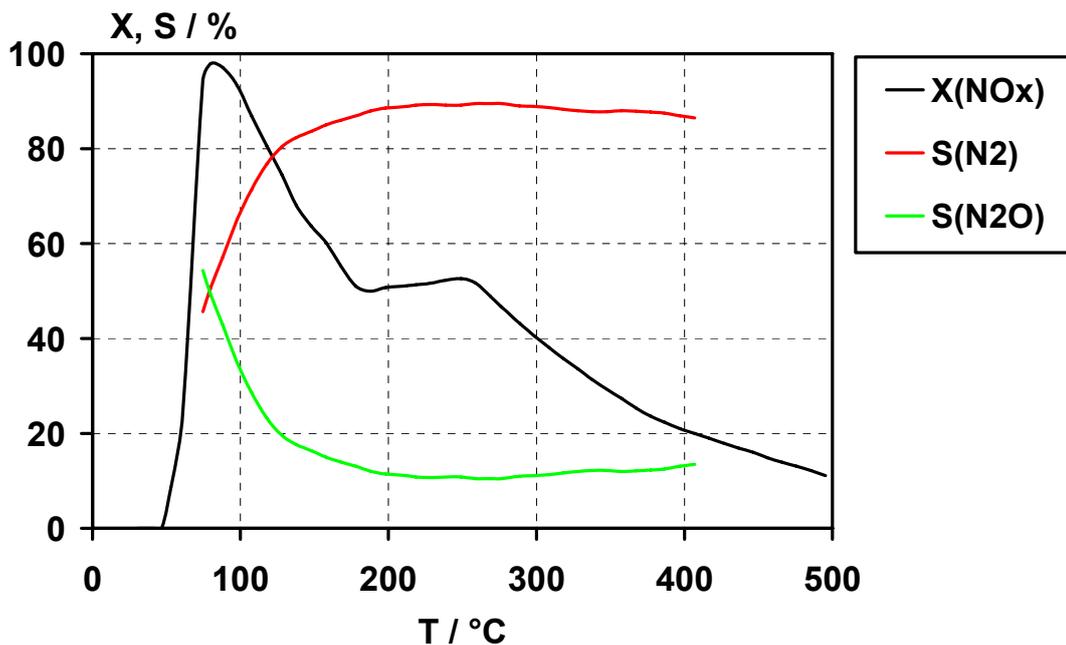


Abb. 9: Ergebnis der TPR am H_2 -SCR-Katalysator Pt/W/ZrO_2 in Diesel-Modellabgas (0,3% Pt, 11% W, 500 ppm NO, 2000 ppm H_2 , 6 Vol.-% O_2 , Ar Balance, 22.000/h).

untersuchten Temperaturbereich signifikante NO_x -Konversionen beobachtet, so dass das sehr breite Aktivitätsfenster des Pt/ZrO_2 -Katalysators erhalten bleibt; lediglich bei Temperaturen oberhalb 350°C fällt die Konvertierung am W-haltigen System etwas geringer aus. Der höchste Stickstoffoxid-Umsatz beträgt 95% und wird bei 90°C , also im Tieftemperaturbereich, gefunden. Besonders bemerkenswert ist vor allem auch die hohe integrale N_2 -Selektivität des Pt/W/ZrO_2 -Katalysators von 85%. Mit diesem breiten Arbeitsbereich und der deutlich verbesserten N_2 -Selektivität repräsentiert das System Pt/W/ZrO_2 den derzeit effektivsten bekannten H_2 -SCR-Katalysator.

Zur weiteren Optimierung des Pt/W/ZrO₂-Katalysators wird die Beladung des Wolfram-Promotors variiert. Abb. 10 zeigt, dass im Vergleich zum promotorfreien System schon die Anwesenheit relativ geringer Mengen an Promotor zu einer deutlichen Steigerung von H₂-SCR-Aktivität und N₂-Selektivität führt. Allerdings ergibt die Erhöhung der Promotorbeladung auf Gehalte größer 3% keine erhebliche Verbesserung des Selektivitätsverhaltens. Das Optimum in Bezug auf die Aktivität und Selektivität ist bei einem W-Anteil von 11% zu finden. Eigene Arbeiten der

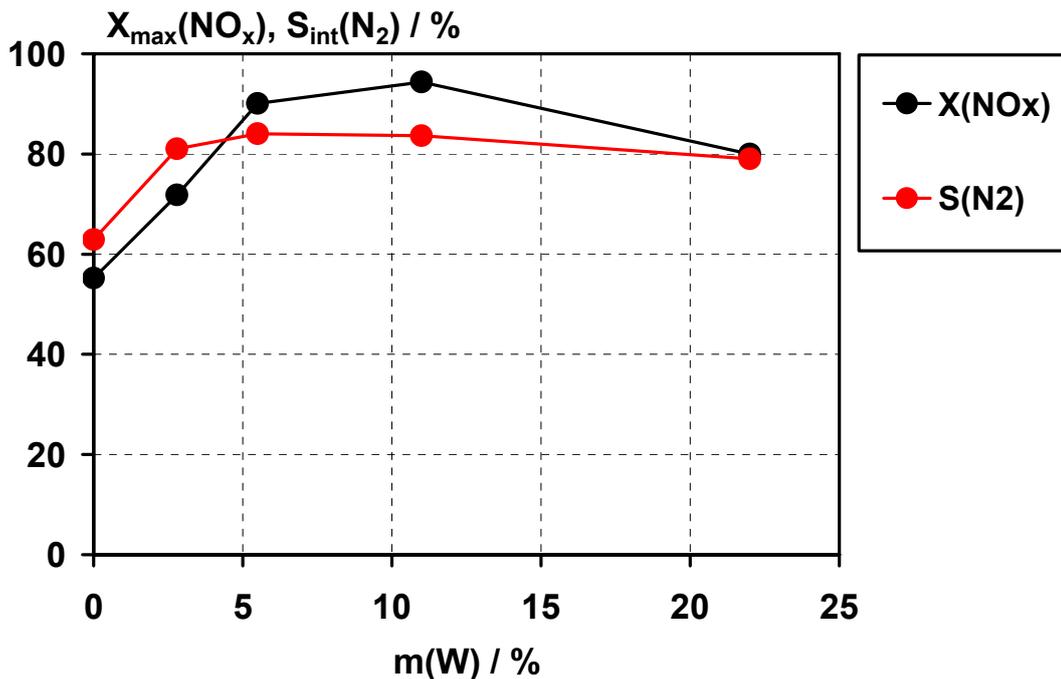


Abb. 10: Einfluss des W-Gehalts auf die H₂-SCR-Reaktion am Pt/W/ZrO₂-Katalysator in Diesel-Modellabgas (0,3% Pt, 500 ppm NO, 2000 ppm H₂, 6 Vol.-% O₂, Ar Balance, 22.000/h).

Autoren im NH₃-SCR-Bereich zeigen, dass der Promotor in Form von Wolframtrioxid (WO₃) vorliegen sollte [30]. Allerdings unterscheidet sich das Röntgendiffraktogramm des optimalen Pt/W/ZrO₂-Katalysators nicht von dem des reinen Trägers, das bereits in Abb. 6 wiedergegeben ist. Da die enthaltene Menge an Promotor (W-Gehalt: 11%) deutlich oberhalb der Erfassungsgrenze des Diffraktometers liegt, ist davon auszugehen, dass das Wolframoxid in amorpher Form vorliegt. Hingegen ist das Ausbleiben der Pt-Reflexe nicht überraschend, da der Massengehalt an Aktivkomponente unterhalb der analytischen Grenze liegt, die im Fall des Platins in der Regel etwa 0,5% beträgt. Der recht hohe Anteil an Wolframoxid führt offensichtlich dazu, dass

der Promotor einen Teil der Poren des ZrO_2 -Trägers verstopft, der dadurch nicht mehr für die Reaktivgase zugänglich ist. Dies macht sich durch die Verringerung der BET-Oberfläche von 100 auf $80 \text{ m}^2/\text{g}$ bemerkbar. Allerdings ist die resultierende Dispersion des Platins mit 80% weiterhin sehr hoch.

Neben dem Gehalt an Wolfram besitzt auch die Art des eingesetzten ZrO_2 -Trägers einen erheblichen Einfluss auf die Performance des Pt/W/ ZrO_2 -Katalysators. Im Rahmen des Screenings wurde neben dem oben beschriebenen tetragonalen ZrO_2 auch ein zweites Zirkonoxid eingesetzt, das mit Hilfe der Hydrazin-Methode hergestellt wird. Allerdings beläuft sich die Rührzeit bei der Synthese dieses Materials auf 5 h, so dass es als Mischung aus tetragonaler und monokliner Phase vorliegt. Zudem kommt ein weiteres selbst präpariertes Zirkonoxid zum Einsatz; dieses wird mittels der so genannten Aktivkohle-Methode synthetisiert [31]. Dabei wird Aktivkohle bis zur Sättigung mit Zirkonylnitrat-Lösung getränkt und danach 5 h lang bei 750°C an Luft getempert, wodurch es zum Abbrennen der Kohle und zur Ausbildung des ZrO_2 kommt. Das so gewonnene ZrO_2 hat eine BET-Oberfläche von lediglich $3 \text{ m}^2/\text{g}$ und liegt als Mischung aus tetragonaler und thermodynamisch stabiler monokliner Phase vor. Darüber hinaus werden zwei kommerziell verfügbare Zirkonoxide eingesetzt, die ebenfalls Gemische aus den beiden genannten Kristallstrukturen darstellen, wobei das Fluka-Produkt (Produktnr. 96594) eine BET-Oberfläche von $1 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist. Das Material von Johnson Matthey (Produktnr. 43815) besitzt hingegen eine deutlich größere BET-Oberfläche, die sich auf $150 \text{ m}^2/\text{g}$ beläuft. Die Ergebnisse der entsprechenden katalytischen Untersuchungen sind in Abb. 11 zusammengefasst. Daraus geht hervor, dass der Katalysator auf Basis des selbst präparierten, tetragonalen Zirkonoxids sowohl in Bezug auf die Aktivität als auch Selektivität die besten Effekte liefert. Insofern ist überraschenderweise nicht in erster Linie die BET-Oberfläche, sondern vor allem die tetragonale Kristallstruktur des Trägers für die optimale Performance des Pt/W/ ZrO_2 -Katalysators von großer Wichtigkeit.

Eine Grundvoraussetzung für den Einsatz von Autoabgaskatalysatoren ist die adäquate Langzeitaktivität der Materialien, wobei insbesondere die Beständigkeit gegenüber hydrothormaler und chemischer Alterung (SO_x) von besonderer Bedeutung ist. Zur Evaluierung dieser Eigenschaften wurde der optimale Pt/W/ ZrO_2 -Katalysator entsprechenden Alterungsprozeduren unterworfen. Im Fall der hydrothormalen Alterung wurde das Katalysatormuster 15 h lang bei 780°C einem Gasstrom

ausgesetzt, der aus 2,5 Vol.-% Wasser und 97,5 Vol.-% Argon besteht. Hingegen wurde das Material bei Durchführung der Schwefel-Alterung bei einer Temperatur von 350°C über einen Zeitraum von 24 h mit einem Gemisch aus synthetischer Luft und 40 ppm SO₂ behandelt; die Alterungsbedingungen wurden hier so gewählt, um die SO₂-Oxidation zu SO₃ zu aktivieren, da insbesondere das SO₃ eine sehr kritische Komponente im Hinblick auf die Standzeit darstellt (potentielle Sulfatierung der Katalysatorkomponenten). Die im Anschluss an die Alterungsprozeduren durchgeführten TPR-Messungen ergeben keine Veränderung der katalytischen Wirksamkeit, so dass der Pt/W/ZrO₂-Katalysator eine sehr hohe Resistenz gegen hydrothermalen und SO_x-Alterung aufweist und somit über eine hervorragende Langzeitstabilität verfügt.

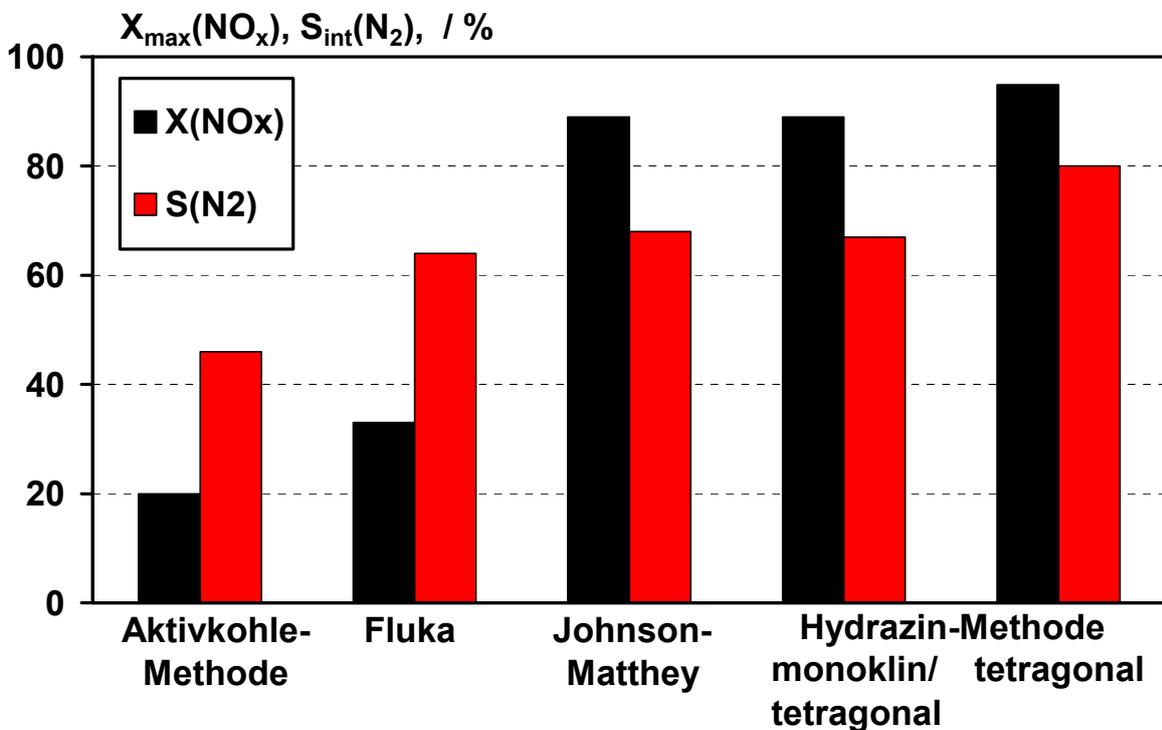


Abb. 11: Einfluss der Art des ZrO₂-Trägers auf die H₂-SCR-Reaktion am Pt/W/ZrO₂-Katalysator in Diesel-Modellabgas (0,3% Pt, 11% W, 500 ppm NO, 2000 ppm H₂, 6 Vol.-% O₂, Ar Balance, 22.000/h).

Zur Evaluierung des Einflusses der realen Abgaskomponenten CO₂, CO und H₂O auf die Wirksamkeit des Katalysatorsystems wurde ein realitätsnahes Diesel-Modellabgas dosiert, dessen Zusammensetzung in der Legende der Abb. 12 genannt ist. In diesem Experiment wurde die Wasserstoff-Konzentration auf 1 Vol.-% eingestellt; die systematische Untersuchung des H₂-Gehalts ist weiter unten

dokumentiert. Es zeigt sich, dass die NO_x -Minderung durch das CO-Light-Off limitiert wird, d.h. die H_2 -SCR Reaktion springt erst dann an, wenn infolge der CO-Oxidation eine ausreichend große Anzahl an aktiven Pt-Zentren verfügbar ist. (Dieses Verhalten ist typisch für Platin und ist in der Literatur eingehend beschrieben [28]) Der begrenzende Einfluss des CO auf die H_2 -SCR-Aktivität des Pt/W/ZrO₂-Katalysators ist in Abb. 13 detailliert dargelegt, wobei das CO hier der bislang dosierten „einfachen“ Modellabgasmischung zugegeben wird. Hierbei zeigt sich, dass das in realistischer Rohabgaskonzentration dosierte CO (400 ppm, Abb. 13(rechts)) zu einem drastischen Einbruch der Performance führt. Allerdings resultiert die Zugabe einer deutlich geringeren CO-Menge (40 ppm, Abb. 13(links)), die repräsentativ für ein Abgas ist, das durch einen Diesel-Oxidationskatalysator (DOC) vorgereinigt ist, zu keiner nennenswerten Abnahme der H_2 -SCR-Aktivität. Aufgrund dieser Resultate ist beim Einsatz des Pt/W/ZrO₂-Katalysators im Diesel-Kfz das Vorschalten eines Oxidationskatalysators zur Entfernung von CO (und HC) geboten. Darüber hinaus zeigt Abb. 12, dass das breite Aktivitätsfenster sowie das Selektivitätsverhalten des Katalysators auf die im realistischen Modellabgas vorhandenen Bedingungen übertragbar sind.

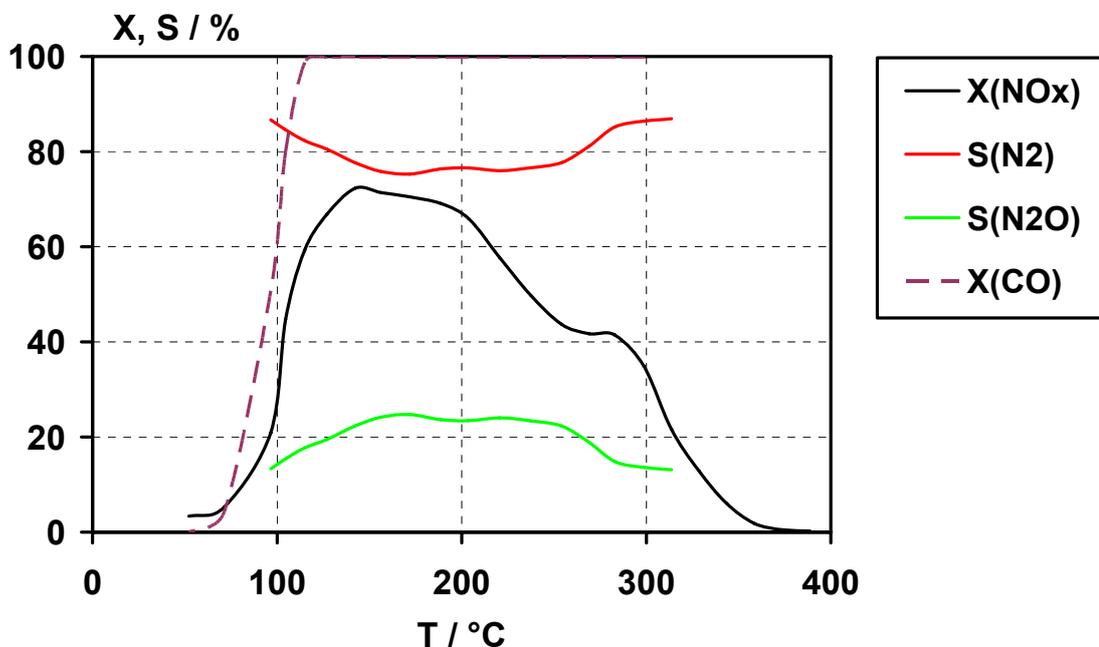


Abb. 12: Ergebnis der TPR am H_2 -SCR-Katalysator Pt/W/ZrO₂ in Diesel-Modellabgas (0,3% Pt, 11% W, 500 ppm NO, 1 Vol.-% H_2 , 6 Vol.-% O_2 , 10 Vol.-% CO_2 , 400 ppm CO, 3 Vol.-% H_2O , Ar Balance, 22.000/h).

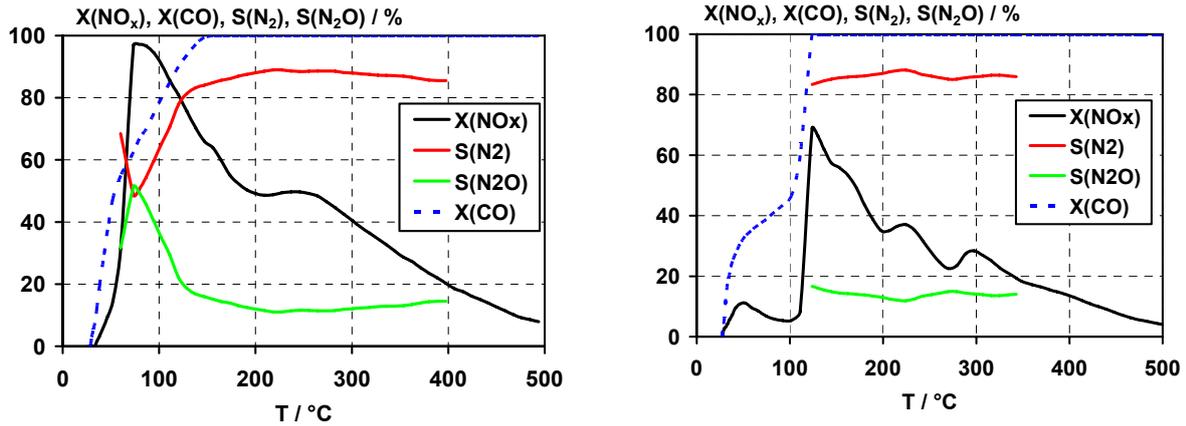


Abb. 13: Einfluss der CO-Konzentration (links: 40 ppm; rechts: 400 ppm) auf die H₂-SCR-Reaktion am Pt/W/ZrO₂-Katalysator in Diesel-Modellabgas (0,3% Pt, 500 ppm NO, 40 bzw. 400 ppm CO, 6 Vol.-% O₂, Ar Balance, 22.000/h).

Zur genauen Untersuchung des Einflusses des Wasserstoffs auf Aktivität und Selektivität wurde der optimale Pt/W/ZrO₂-Katalysator bei 150°C mit dem oben erwähnten realitätsnahen Diesel-Modellabgas unter systematischer Variierung der H₂-Konzentration behandelt. Die Temperatur von 150°C wurde ausgewählt, weil hier

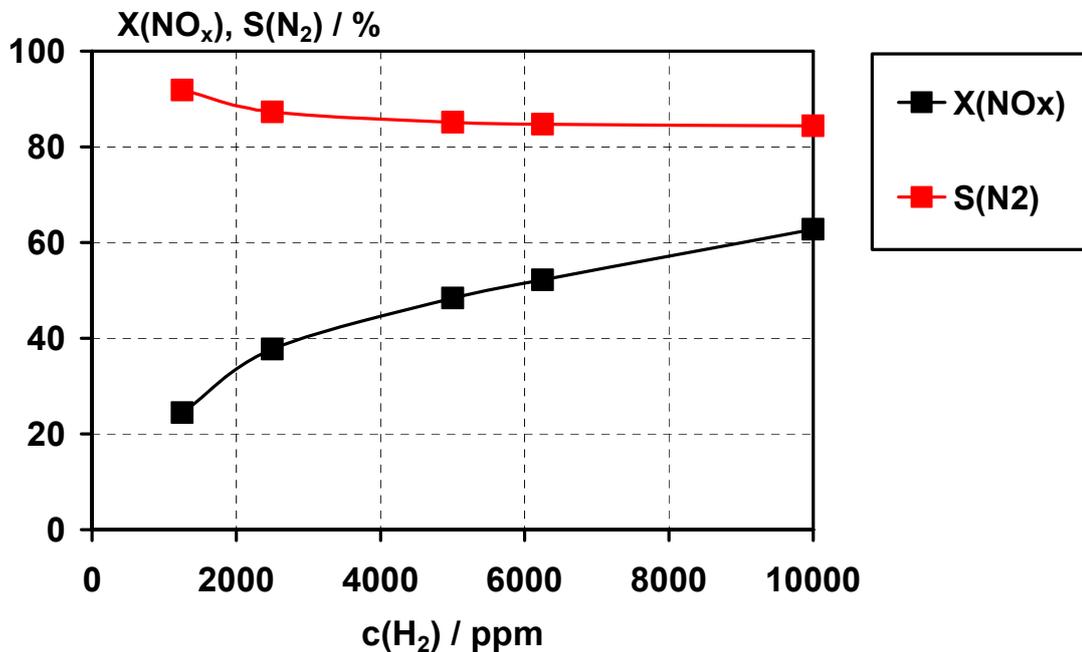


Abb. 14: Einfluss der H₂-Konzentration auf die H₂-SCR-Reaktion am Katalysator Pt/W/ZrO₂ in realitätsnahen Dieselabgas bei 150°C (0,3% Pt, 11% W, 500 ppm NO, 1500...10'000 ppm H₂, 6 Vol.-% O₂, 10 Vol.-% CO₂, 400 ppm CO, 3 Vol.-% H₂O, Ar Balance, 22.000/h).

der maximale NO_x -Umsatz erzielt wird und die Messeffekte daher besonders deutlich ausfallen sollten; die nachfolgend angegebenen Daten beziehen sich auf den eingestellten stationären Zustand. Aus den in Abb. 14 dargestellten Ergebnissen geht hervor, dass die Wasserstoff-Konzentration nur einen recht geringen Einfluss auf die N_2 -Selektivität besitzt. Im Gegensatz dazu hängt der erzielte NO_x -Umsatz – wie zu erwarten war – in erheblicher Weise von der Konzentration des Reduktionsmittels ab. Dabei nimmt der NO_x -Umsatz leider nicht in dem Maße zu wie die Konzentration an Wasserstoff erhöht wird; vielmehr scheint die NO_x -Konversion vom H_2 -Gehalt ähnlich einer hyperbolischen Sättigungsfunktion abzuhängen.

5.3.4 Verwendung von CO und C_3H_6 als Reduktionsmittel

Da der für die H_2 -SCR-Umsetzung erforderliche Wasserstoff prinzipiell durch Aufarbeitung des Diesel-Kraftstoffs erzeugt werden kann und dabei auch gezielt kurzkettige Kohlenwasserstoffe sowie CO als Haupt- bzw. Nebenprodukte generiert werden könnten (vgl. Abschnitt 5.5), wird nachfolgend die Performance des optima-

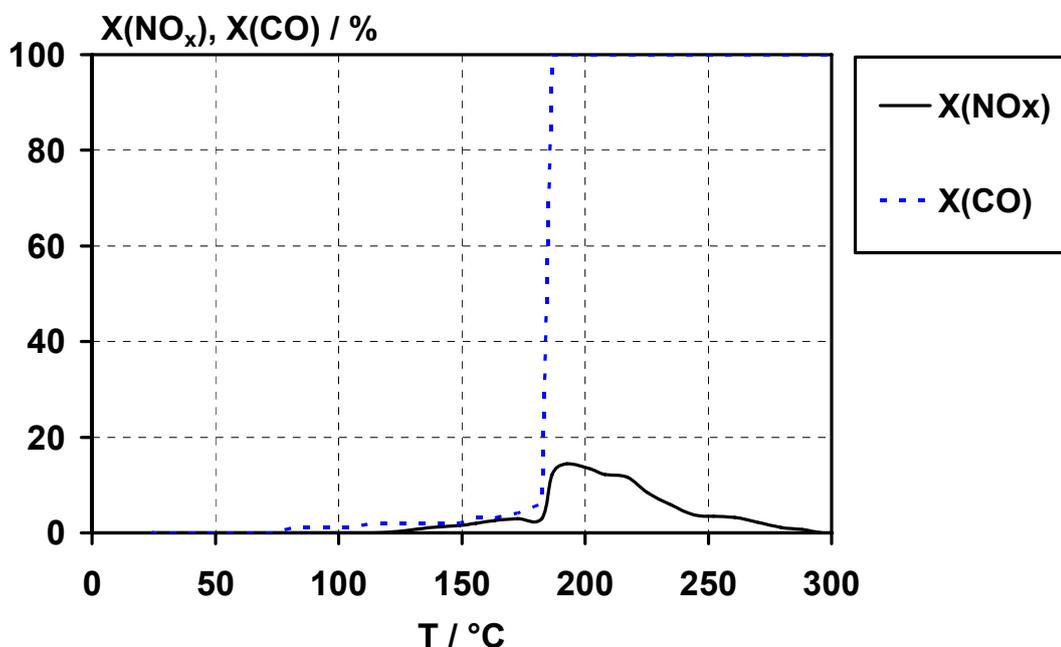


Abb. 15: Ergebnis der TPR bei der CO-SCR-Reaktion am Katalysator Pt/W/ZrO_2 in Dieselabgas (0,3% Pt, 11% W, 500 ppm NO, 9000 ppm CO, 6 Vol.-% O_2 , Ar Balance, 22.000/h).

len Pt/W/ZrO₂-Katalysators unter Verwendung von CO bzw. dem Modell-Kohlenwasserstoff Propen (C₃H₆) untersucht. In diesen Versuchen werden CO- und C₃H₆-Konzentrationen eingestellt, die in Bezug auf die für die NO_x-Reduktion potentiell vorhandenen Elektronen einer Menge von 10'000 ppm H₂ entsprechen. Die Ergebnisse der vorgenommenen TPR-Untersuchungen zeigen, dass beim Einsatz des CO praktisch keine Konversion an NO_x stattfindet (Abb. 15). Im Gegensatz dazu werden bei Dosierung des Propens Stickstoffoxid-Umsätze von bis zu 80% erzielt. Allerdings liegt dabei die N₂-Selektivität stets unterhalb 65%, so dass am vorliegenden Katalysator die Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel nicht praktikabel erscheint.

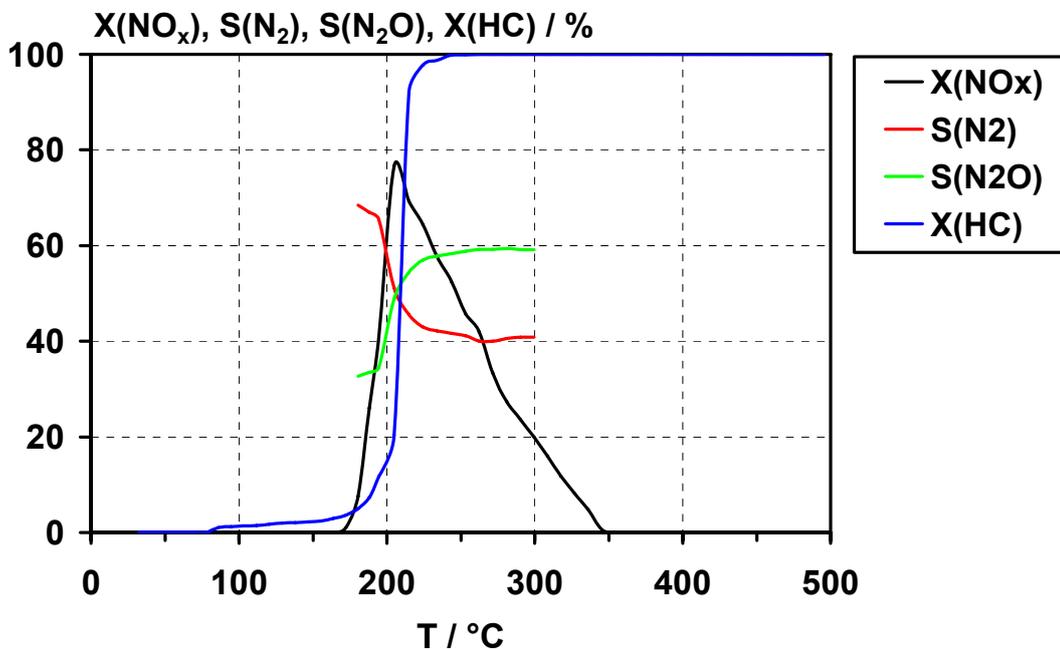


Abb. 16: Ergebnis der TPR bei der C₃H₆-SCR-Reaktion am Katalysator Pt/W/ZrO₂ in Dieselabgas (0,3% Pt, 11% W, 500 ppm NO, 1000 ppm C₃H₆, 6 Vol.-% O₂, Ar Balance, 22.000/h).

5.3.5 Übertragung des Pt/W/ZrO₂-Katalysators auf ein Wabensystem

Im Hinblick auf die praxisnahe Evaluierung des optimalen Pt/W/ZrO₂-Katalysators wird ein technisch relevantes Cordierit-Wabenvollteil (Zelldichte: 400 cpsi) von der Fa. Umicore mit dem pulverförmigen Katalysatormaterial beschichtet. Der Transfer

neuer Katalysatoren von der Pulver- auf die Beschichtungsebene ist stets eine kritische Stufe der Materialentwicklung, da die am Pulver gefundenen katalytischen Eigenschaften oftmals nur sehr bedingt auf das Wabensystem übertragbar sind. Für die Untersuchungen wird aus dem erstellten Vollteil eine zylindrische Probe mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Länge von 25 mm entnommen. Im Rahmen der katalytischen Tests wird das Miniatur-Wabensystem einem realistischen Modellabgas ausgesetzt, wobei die Raumgeschwindigkeit auf 70.000/h (entsprechend einem Fluss von 12,2 l/min (STP)) eingeregelt wird; dieser Wert ist für den Teillastbereich von Pkw-Dieselmotoren typisch. Darüber hinaus werden die Messungen zunächst ohne Dosierung der Abgaskomponenten CO und HC (sowie Ruß) durchgeführt (vgl. Abb. 12 und 13), da anzunehmen ist, dass der Einsatz eines vorgeschalteten Oxidationskatalysators und Diesel-Partikelfilters (DPF) obligatorisch ist bzw. in Zukunft sein wird. Am DOC werden CO und HC in der Regel quantitativ oxidiert, während der Ruß durch das DPF-System vollständig zurückgehalten wird. Abb. 17 zeigt, dass beim Einspeisen von 5000 ppm H₂ in das realistische Modellabgas nahezu das gleiche Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten beobachtet wird wie

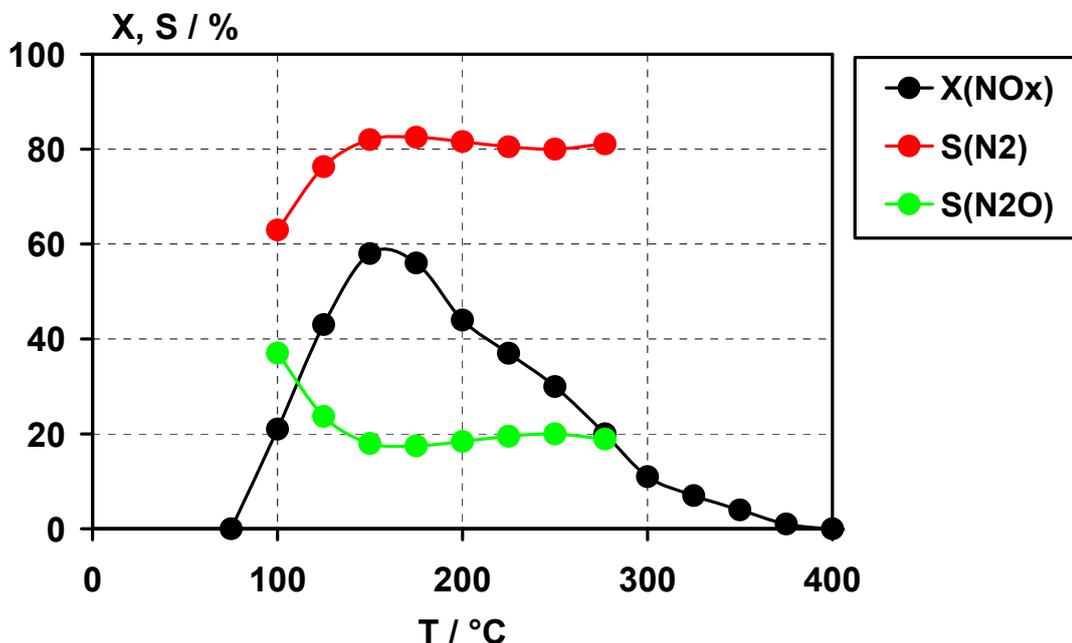


Abb. 17: Ergebnis der TPR am beschichteten Wabenkörper in realitätsnahem Diesel-Modellabgas (500 ppm NO, 0,5 Vol.-% H₂, 5 Vol.-% O₂, 10 Vol.-% CO₂, 10 Vol.-% H₂O, N₂ Balance, 70.000/h).

im Fall der entsprechenden Pulverversuche (vgl. Abb. 14). Das Aktivitätsfenster des beschichteten Wabenkörpers liegt nach wie vor zwischen 100 und 300°C und deckt somit den anvisierten Tieftemperaturbereich ab. Der maximale NO_x-Umsatz beläuft sich auf 60%, während die integrale Stickstoffselektivität praktisch unverändert rund 80% beträgt.

Um den Einfluss des Wasserstoffs auf die katalytische Wirksamkeit des Wabensystems zu untersuchen, wird auch hier die H₂-Konzentration systematisch variiert. Zu diesem Zweck werden abermals stationäre Versuchsbedingungen gewählt; die Temperatur wird auf 150°C eingestellt, da dort der höchste NO_x-Umsatz vorliegt. Abb. 18 zeigt, dass bei Zunahme der H₂-Konzentration der gleiche Effekt gefunden wird wie bei den entsprechenden Messungen am Pulver (Abb. 14), d.h. die N₂-Selektivität unterliegt kaum einer und der NO_x-Umsatz einer eher geringen Änderung. Auffällig ist allerdings, dass die Konversion an Stickstoffoxid bei H₂-Konzentrationen größer 5000 ppm nicht mehr anwächst. Diese überraschende Beobachtung steht mit dem deutlich höheren Volumenstrom in Verbindung, der bei den Messungen am Wabensystem realisiert ist. So entspricht bei den

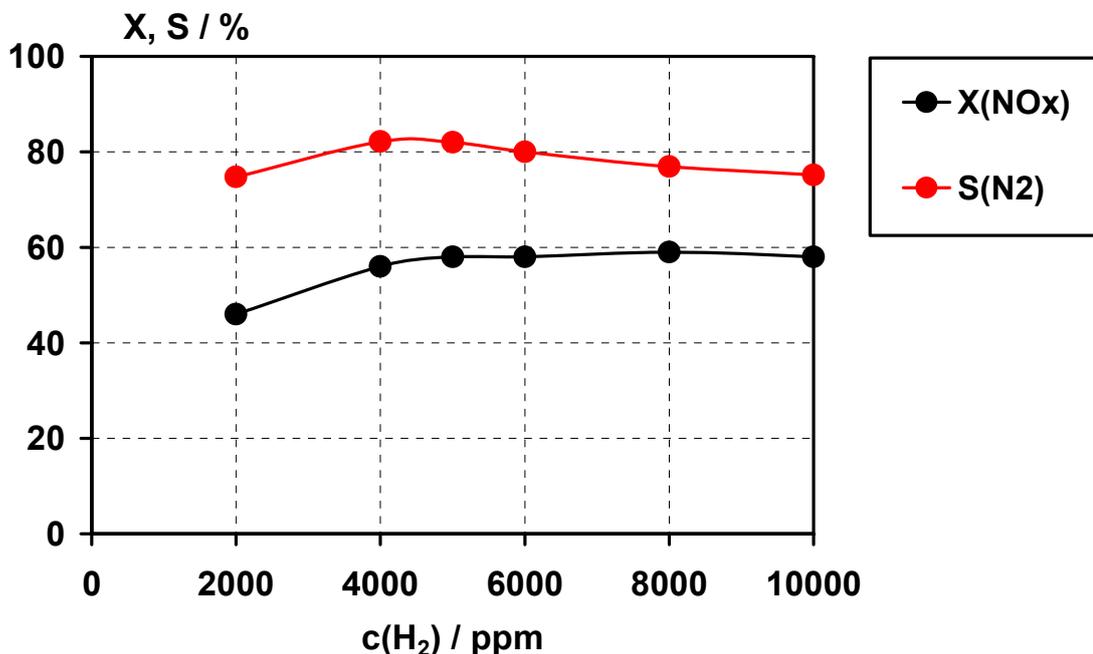


Abb. 18: Einfluss der H₂-Konzentration auf die H₂-SCR-Reaktion am beschichteten Wabenkörper in realitätsnahem Diesel-Modellabgas (500 ppm NO, 0,5 Vol.-% H₂, 5 Vol.-% O₂, 10 Vol.-% CO₂, 10 Vol.-% H₂O, N₂ Balance, 150°C, 70.000/h).

Untersuchungen am Wabenkörper die Konzentration von 5000 ppm einem H_2 -Fluss von 60 ml/min (Gesamtfluss: 12,2 l/min) gegenüber 2,5 ml/min bei den Studien am Pulver (Gesamtfluss: 0,5 l/min). Dieser erhöhte H_2 -Fluss führt insbesondere bei Wasserstoff-Gehalten größer 6000 ppm zu einer erheblichen Wärmetönung, wodurch die direkt hinter dem Katalysatorbett gemessene Gastemperatur gegenüber der Eingangstemperatur um mehr als 100 K erhöht wird. Dies hat zur Folge, dass im Katalysator lokale Temperaturen herrschen, die außerhalb des H_2 -SCR-Aktivitätsbereichs angesiedelt sind. Bei diesen hohen Temperaturen ($> 250^\circ C$) findet verstärkt die Konkurrenzreaktion des Wasserstoffs mit dem im Überschuss vorhandenen Sauerstoff statt, so dass die NO_x -Reduktion hier immer stärker zurückgedrängt wird. Unter den vorliegenden Versuchsbedingungen beträgt die optimale H_2 -Konzentration für den entwickelten Wabenkörper-Prototyp etwa 5000 ppm. Insgesamt legen die am Wabenkörper erhaltenen Untersuchungsergebnisse aber den Schluss nahe, dass die Übertragbarkeit der auf der Pulverebene beobachteten Aktivität und Selektivität auf die Beschichtungsebene sehr gut möglich ist.

Zur Beurteilung des Wabenkörper-Prototyps wird des Weiteren eine Untersuchung in einem simulierten Diesel-Rohabgas, also ohne angenommenen bzw. aktiven DOC-Vorkatalysator, angenommen. Daraus resultieren signifikante Konzentrationen an Kohlenwasserstoffen (C_3H_6 als Modell-HC) und CO, die jeweils auf 500 ppm eingeregelt werden; auf die Dosierung von Ruß wird in diesem Experiment verzichtet. Das in Abb. 19 dargestellte Resultat zeigt, dass die potentiellen Reduktionsmittel CO und C_3H_6 am Wabensystem nicht zur Erhöhung des NO_x -Umsatzes beitragen, sondern – im Gegenteil – die katalytische Wirksamkeit deutlich verringern; die maximale Stickstoffoxid-Konversion beträgt lediglich knapp 20% und ist erst bei $300^\circ C$ zu beobachten. Auch hier ist die Belegung der aktiven Zentren durch CO bzw. HC-Spezies Ursache für die verringerte H_2 -SCR-Aktivität [28]. Das Light-Off der beiden störenden Komponenten ist unter den vorliegenden, realistischen Reaktionsbedingungen zu derart hohen Temperaturen verschoben, dass der noch vorhandene Wasserstoff fast ausschließlich mit dem im Überschuss vorhandenen Sauerstoff abreagiert. Aus diesem Versuchsergebnis geht also deutlich hervor, dass bei einer Applikation im Automobil ein vorgeschaltetes DOC-System unbedingt erforderlich ist, um die Wirksamkeit des H_2 -SCR-Katalysators sicher zu stellen.

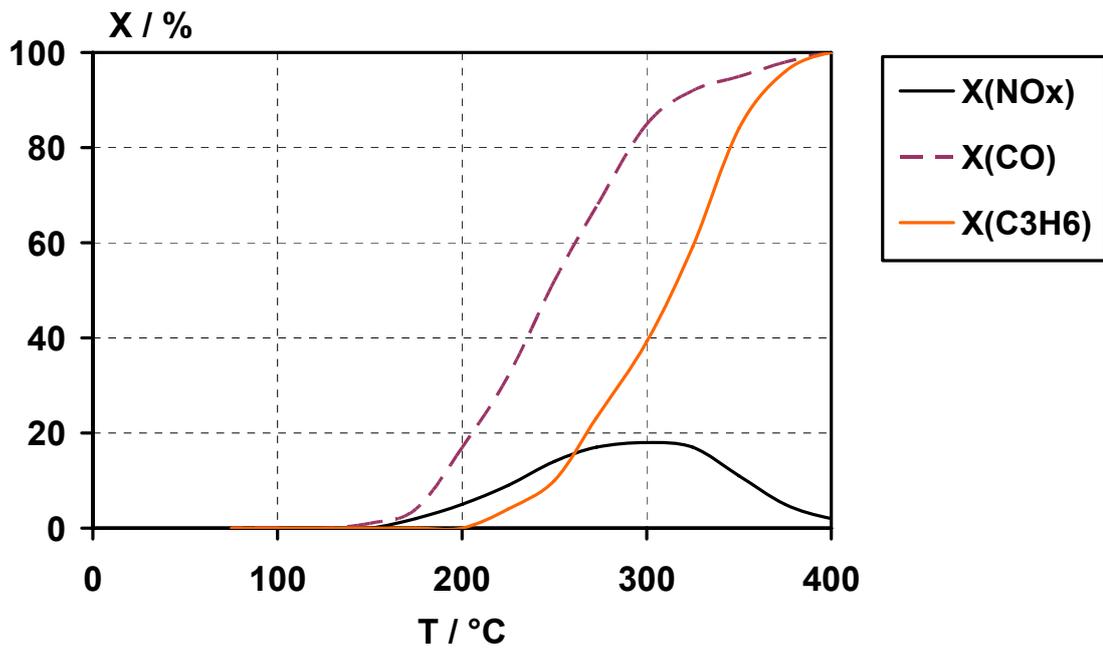


Abb. 19: Ergebnis der TPR am beschichteten Wabenkörper in simuliertem Diesel-Rohabgas (500 ppm NO, 0,5 Vol.-% H₂, 5 Vol.-% O₂, 10 Vol.-% CO₂, 10 Vol.-% H₂O, 500 ppm C₃H₆, 500 ppm CO, N₂ Balance, 70.000/h).

5.4 Mechanistische Studien zur Wirkungsweise des Wolfram-Promotors bei der H₂-SCR-Reaktion am Katalysator Pt/W/ZrO₂

Untersuchungen zur Wirkungsweise des Promotors Wolframoxid bei der H₂-SCR-Reaktion am optimalen Pt/W/ZrO₂-Katalysator erfolgen zum einen mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) unter Verwendung des Sondenmoleküls CO und zum anderen durch die kinetische Modellierung der Temperaturprogrammierten Desorption von O₂. Zum Vergleich werden dabei auch das Referenzsystem Pt/Al₂O₃ und der promotorfreie Katalysator Pt/ZrO₂ eingesetzt.

5.4.1 DRIFT-spektroskopische Untersuchungen

Die DRIFTS-Studien werden an einem FTIR-Spektrometer vom Typ Nicolet 5700 (Fa. Thermo Electron) durchgeführt. Das Gerät ist mit einer beheizbaren Probenkammer, die Messungen in kontrollierbarer Gasatmosphäre erlaubt, und einem Strahlungsselektor ausgestattet (Fa. Thermo Mattson). Die Aufzeichnung der Daten erfolgt mittels eines MCT-Detektors bei einer spektralen Auflösung von 4 cm⁻¹, und 1000 Einzelaufnahmen werden zu einem Spektrum akkumuliert. Als Hintergrund werden die reinen Probensubstanzen verwendet. Die eingesetzten Materialien werden zunächst 30 min lang bei 250°C mit einem Gasstrom konditioniert, der aus 2000 ppm H₂, 6 Vol.-% O₂ und N₂ als Balance besteht. Danach werden die Proben im Stickstoffstrom auf 25°C abgekühlt, und es wird das Hintergrundspektrum aufgenommen. Im Anschluss daran erfolgt die Exposition mit dem Sondenmolekül CO, die 5 min lang mit einer Gasmischung aus 0,05 Vol.% CO und 99,95 Vol.-% N₂ vorgenommen wird. Dann wird die Zelle mit reinem N₂ gespült und das Spektrum der CO-behandelten Probe aufgenommen.

Abb. 20 zeigt die an den drei verschiedenen Katalysatoren erhaltenen DRIFT-Spektren, wobei die registrierten Absorptionsbanden auf die Streckschwingung des am jeweiligen Katalysator adsorbierten CO ($\nu(\text{CO})$) zurückzuführen sind [32]. Besonders markant ist dabei das Signal des CO-Pt/W/ZrO₂-Systems, das gegenüber den promotorfreien Materialien um etwa 30 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen hin verschoben ist. Dieser Shift ist damit zu interpretieren, dass in Anwesenheit des

Wolfram-Promotors die CO-Bindung gestärkt und damit die entsprechende (Pt-C)-Bindung geschwächt wird.

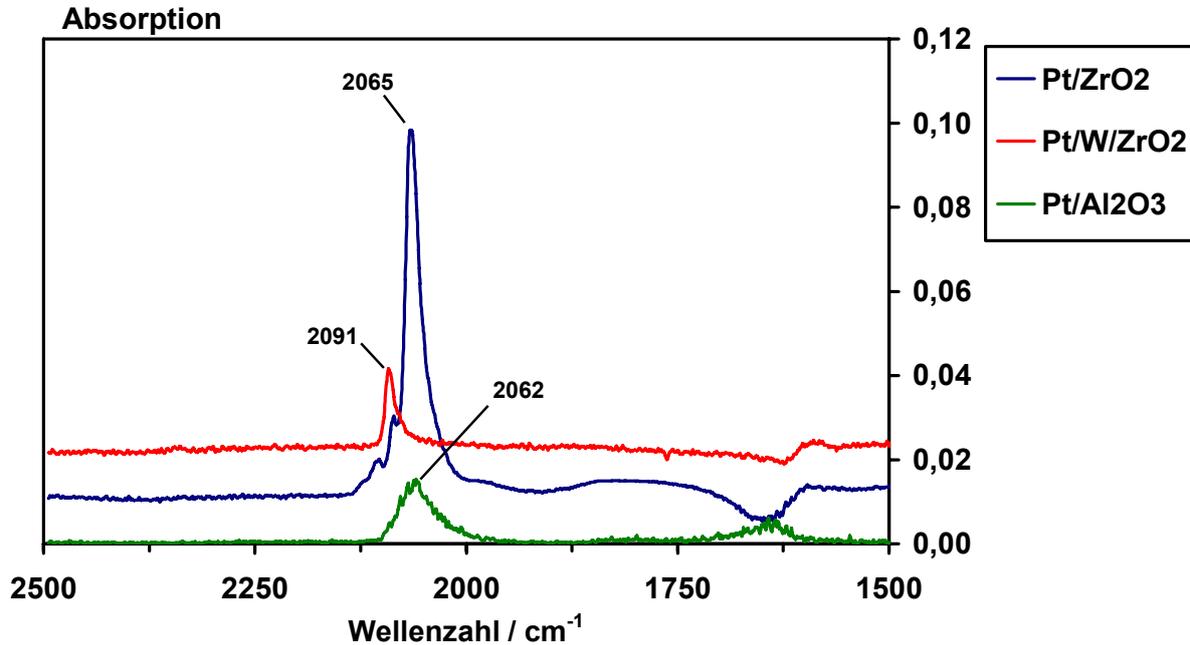


Abb. 20: DRIFT-Spektrum der Katalysatoren Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂ und Pt/W/ZrO₂ nach CO-Exposition.

5.4.2 Kinetische Modellierung der Adsorption und Desorption von O₂

Da der Sauerstoff unter den Bedingungen der H₂-SCR-Reaktion die dominierende Oberflächenspezies an Platin darstellt [28], wird im Folgenden die Adsorption und Desorption des Sauerstoffs experimentell untersucht und schließlich numerisch simuliert, um Rückschlüsse auf den Mechanismus der Wirkungsweise des Wolframoxid-Promotors ziehen zu können. Zur Ermittlung experimenteller Daten wird die Temperaturprogrammierte Desorption von O₂ (O₂-TPD) durchgeführt, analog der H₂-TPD, die in Kapitel 3 zur Bestimmung der Pt-Dispersion herangezogen wird. Die im vorliegenden Abschnitt verwendeten Katalysatoren weisen einen Pt-Gehalt von 2% auf, da hierdurch definierte O₂-Desorptionssignale erhalten werden. Zur Durchführung der O₂-TPD-Experimente wird eine Katalysatormasse von 5,00 g im Argonstrom 15 min bei 750 °C ausgeheizt und nach Abkühlen auf 50 °C mit einem Gastrom aus 2 Vol.-% O₂ und 98 Vol.-% Ar bis zur Sättigung beaufschlagt. Nach Spülen mit Ar

wird die TPD gestartet, wobei mit einer Heizrate von 20 K/min linear auf 750 °C aufgeheizt wird. Der dabei eingestellte Volumenstrom beträgt 500 ml/min (STP); zur Erfassung des O₂ wird ein CIMS-Analysator (Chemisch Ionisierendes Massenspektrometer, Airsense 500, Fa. V&F) verwendet.

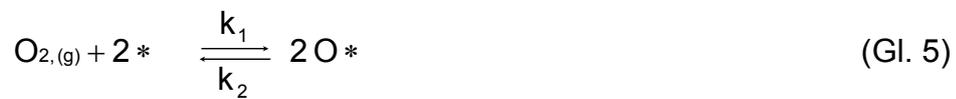
Das Ziel der kinetischen Modellierung der Desorption des O₂ besteht darin, die Aktivierungsenergie der Sauerstoffdesorption ($E_2(0)$) von der Platinoberfläche abzuschätzen, wobei sich aus dem Parameterschätzverfahren ein 95 %iger Vertrauensbereich ergibt. Die kinetische Modellierung erfolgt unter Verwendung von am Institut für Technische Chemie entwickelten Programmsequenzen, die in der Software Matlab der Fa. Mathworks erstellt wurden. In den Programmen werden für die numerische Lösung der erhaltenen Gleichungssysteme sowie für die Parameterschätzung spezielle Matlab-Funktionen verwendet. Die Abschätzung der in den Modellgleichungen auftretenden freien Parameter wie etwa die Aktivierungsenergien der einzelnen Reaktionen oder die präexponentiellen Faktoren der Geschwindigkeitsgesetze erfolgt durch das Verfahren der nichtlinearen Regression. Das Verfahren beruht auf der Minimierung der Summe der Residuenquadrate unter Variation der kinetischen Parameter. Die numerische Lösung des Minimierungsproblems basiert auf dem reflektiven Newton-Verfahren. Zur Berechnung der Bedeckungsgrade der jeweiligen Spezies werden die Stoffbilanzgleichungen für die Gasphasen- und adsorbierten Komponenten gelöst. Zu diesem Zweck wird die Matlab-Funktion `ods15s` verwendet. Hierbei handelt es sich um einen Lösungsalgorithmus nach der Gear-Methode für steife Differentialgleichungen variabler Ordnung.

Zur Abschätzung der Güte der ermittelten kinetischen Parameter wird für jeden gewonnenen Parameter das 95%-Konfidenzintervall berechnet. Dies erfolgt mit der Matlab-Funktion `nlparci`. Hierbei handelt es sich um eine statistische Methode, die auf der asymptotischen Normalverteilung beruht.

In einer Hauptdatei sind die Stoffbilanzen für die Spezies in der Gasphase und die der adsorbierten Komponenten abgelegt. In das Modellgleichungssystem gehen die Anfangsbedeckungsgrade, die Kenngrößen des Katalysators (z.B. Oberflächenplatzdichte und aktive Oberfläche), die Versuchsbedingungen (beispielsweise Gasvolumenstrom, O₂-Konzentration in der Gasphase) sowie die Startparameter der zu bestimmenden kinetischen Konstanten ein. Zunächst werden mit Hilfe der Matlab-Funktion `ods15s` die Bedeckungsgrade der Spezies in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet. Anschließend erfolgt die Parameterschätzung unter Verwen-

derung der ermittelten Bedeckungsgrade. Weiterhin gehen die Startparameter und die experimentell ermittelten Daten (Sauerstoffkonzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur) in die Berechnung ein. Die auf diese Weise berechneten kinetischen Parameter dienen wiederum als neue Startparameter zur Ermittlung verbessert angenäherter Bedeckungsgrade. Dieser Prozess wird solange wiederholt, bis sich das Ergebnis nicht mehr signifikant ändert.

Die am Platin ablaufende Adsorption und Desorption des Sauerstoffs wird durch Gl. 5 beschrieben, wobei die O₂-Adsorption dissoziativ erfolgt [28, 33-35]. Die aktiven Zentren des Platins werden mit * bezeichnet.



Die Kinetik der Adsorption- und Desorption wird durch die jeweilige Reaktionsgeschwindigkeit r_{ij} wiedergegeben. Für die entsprechende Geschwindigkeitskonstante k_j wird allgemein die Arrhenius-Beziehung verwendet (Gl. 6). Dabei bezeichnet $E_{A,j}$ die Aktivierungsenergie der j -ten Reaktion, R die molare Gaskonstante und T die Temperatur.

$$k_j = A_j \exp\left(-\frac{E_{A,j}}{RT}\right) \quad (\text{Gl. 6})$$

Der präexponentielle Faktor A_{ads} für die Adsorption einer beliebigen Spezies i an einer Festkörperoberfläche lässt sich mit Hilfe der kinetischen Gastheorie berechnen (Gl. 7).

$$A_{\text{ads}} = \frac{N_A R T}{(2\pi M_i R T)} a_m \Gamma_{\text{kat}} S^0 \quad (\text{Gl. 7})$$

Dabei bezeichnet Γ_{kat} die Oberflächenplatzdichte, a_m den Oberflächenbedarf eines Platinatoms, S^0 den dimensionslosen Haftkoeffizient, N_A die Avogadro-Konstante und M_i die Molmasse der Spezies i .

Aus der Literatur [33-35] geht hervor, dass die Aktivierungsenergie der Desorption für O aufgrund der repulsiven Wechselwirkungen der adsorbierten Spezies mit

steigender Oberflächenbedeckung linear abnimmt. In der vorliegenden Simulation wird diesem Effekt durch Gl. 8 Rechnung getragen, wobei α die lineare Konstante bezüglich der Sauerstoffwechselwirkung und θ_0 den dimensionslosen Bedeckungsgrad der Sauerstoffspezies darstellt.

$$E_2(\theta_0) = E_2(0)(1 - \alpha\theta_0) \quad (\text{Gl. 8})$$

Unter Voraussetzung der Mean-Field-Approximation, die die Äquivalenz der aktiven Zentren annimmt, wird die Adsorption und Desorption des Sauerstoffs durch Gl. 9 und 10 ausgedrückt.

$$r_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) c_{\text{O}_2,(\text{g})} \theta_*^2 \quad (\text{Gl. 9})$$

$$r_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_2(0) - \alpha\theta_0}{RT}\right) \theta_0^2 \quad (\text{Gl. 10})$$

Zur Simulation der Adsorption und Desorption werden die Stoffbilanzgleichungen für die Sauerstoff-Spezies in der Gasphase sowie in der adsorbierten Form aufgestellt. Die Bilanzgleichungen sind nachfolgend wiedergegeben.

Stoffbilanzgleichung der Spezies i ($i = \text{Sauerstoff}$) in der Gasphase:

$$\dot{V}c_{i,\text{ein}} - \dot{V}c_{i,\text{aus}} + A_{\text{kat}} \sum_j^{N_j} v_{ij} r_{ij} = 0 \quad (\text{Gl. 11})$$

Stoffbilanzgleichung für die adsorbierte Spezies ($i = \text{Sauerstoff}$):

$$A_{\text{akt}} \Gamma_{\text{kat}} \beta \frac{d\theta}{dT} = A_{\text{akt}} \sum_j^{N_j} v_{ij} r_{ij} \quad (\text{Gl. 12})$$

Hierbei sind $c_{i,\text{ein}}$ und $c_{i,\text{aus}}$ die Konzentrationen der Sauerstoff-Spezies am Reaktoreingang bzw. am Reaktorausgang, \dot{V} der Volumenstrom der Spezies i , A_{kat}

die aktive Oberfläche des Platins, ν_{ij} der stöchiometrische Koeffizient der Spezies i der j -ten Reaktion und β die lineare Heizrate.

Die Bilanzierung der Sauerstoffspezies in der Gasphase und in adsorbierter Form führt zu einem System aus einer algebraischen (Gl. 13) und einer nichtlinearen Differentialgleichung (Gl. 14).

$$c_{\text{O}_2,(\text{g})} = \frac{A_{\text{act}} A_2 \exp\left(-\frac{E_2(0)(1-\alpha\theta_0)}{RT}\right) \theta_0^2}{\dot{V} + A_{\text{act}} A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) (1-\theta_0)^2} \quad (\text{Gl. 13})$$

$$A_{\text{act}} \Gamma_{\text{cat}} \beta \frac{d\theta}{dT} = 2A_{\text{act}} A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) c_{\text{O}_2,(\text{g})} (1-\theta_0)^2 - 2A_{\text{act}} A_2 \exp\left(-\frac{E_2(0)(1-\alpha\theta_0)}{RT}\right) \theta_0^2 \quad (\text{Gl. 14})$$

Für die Platindispersion und den O_2 -Bedeckungsgrad werden die aus den H_2 - bzw. O_2 -TPD-Untersuchungen errechneten integralen Werte verwendet. Ferner wird der präexponentielle Faktor für die Sauerstoffadsorption (A_1) nach Gleichung 7 zu $8,1 \text{ m}^3/\text{sm}^2$ berechnet, während der präexponentielle Faktor der Sauerstoffdesorption ($A_2(0)$) zu $2,05 \cdot 10^{10} \text{ mol/s m}^2$ und die Oberflächenplatzdichte zu $2,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ aus der Literatur übernommen werden [28, 33, 34]. Die O_2 -Desorption wird in Übereinstimmung mit Literaturdaten [28, 34] als praktisch unaktiviert angesehen, so dass hier die Näherung $E_1=0$ eingeht. Diese Größen werden im Rahmen der numerischen Simulation konstant gehalten, während der Anfangsbedeckungsgrad (θ_0), die Aktivierungsenergie der Sauerstoffdesorption ($E_2(0)$) und die Konstante α abgeschätzt werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefasst, wohingegen in den Abbildungen 21-23 die modellierten O_2 -TPD-Spektren den experimentellen Werten direkt gegenübergestellt sind. Die Resultate belegen, dass mit Hilfe des verwendeten kinetischen Modells die in den TPD-Versuchen ermittelten Daten sehr gut beschrieben werden. Weiterhin ist auffällig, dass die Aktivierungsenergie der Sauerstoffdesorption in der Reihe $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt}/\text{ZrO}_2 > \text{Pt}/\text{W}/\text{ZrO}_2$ eindeutig abnimmt. Daraus ist unmittelbar ein entsprechender Trend hinsichtlich der Bindungsstärke zwischen dem atomar adsorbierten Sauerstoff und dem Platin

abzuleiten, d.h. die Stärke der (Pt–O)-Bindung fällt am promotorhaltigen Katalysator-system am schwächsten aus.

Tab. 1: Ergebnisse der durch numerische Simulation der O₂-TPD abgeschätzten freien Parameter θ_0 , E_2 , und α einschließlich des 95%-Konfidenzintervalls

freier Parameter	Pt/Al ₂ O ₃	Pt/ZrO ₂	Pt/W/ZrO ₂
$\theta_0 / \%$	82	73	38
$E_2 / \text{kJ/mol}$	217±1	196±2	172±1
α	0,23±0,01	0,01±0,02	0,24±0,03

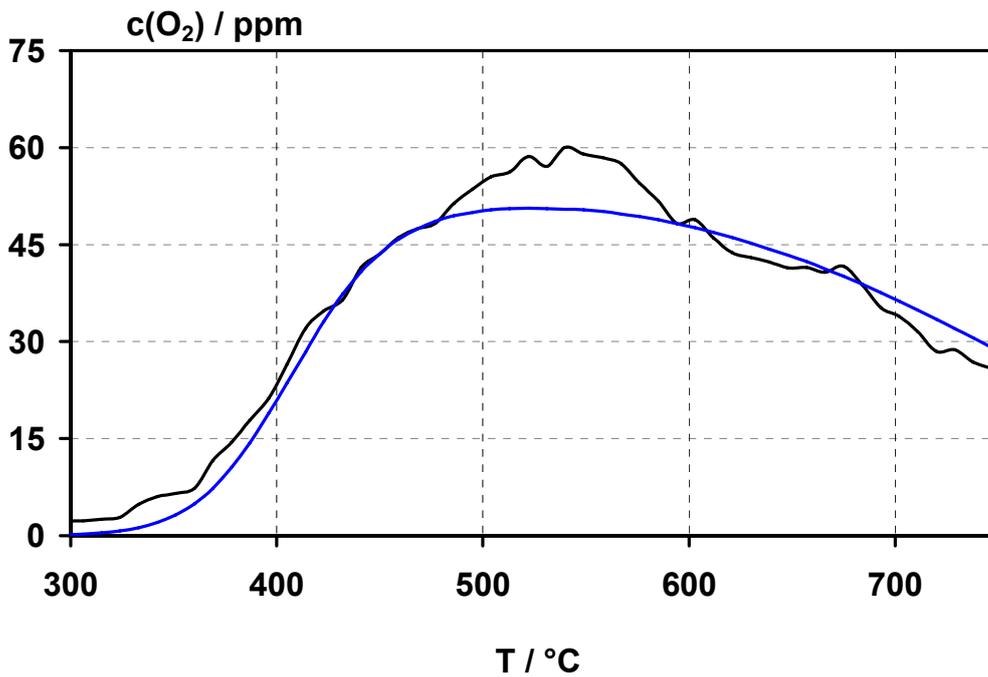


Abb. 21: Experimentell (—) und durch numerische Simulation (—) ermitteltes O₂-TPD-Spektrum des Pt/Al₂O₃-Referenzkatalysators (Masse=5,00 g, Pt-Dispersion: 9%, Heizrate: 20 K/min, Fluss: 500 ml/min (STP)).

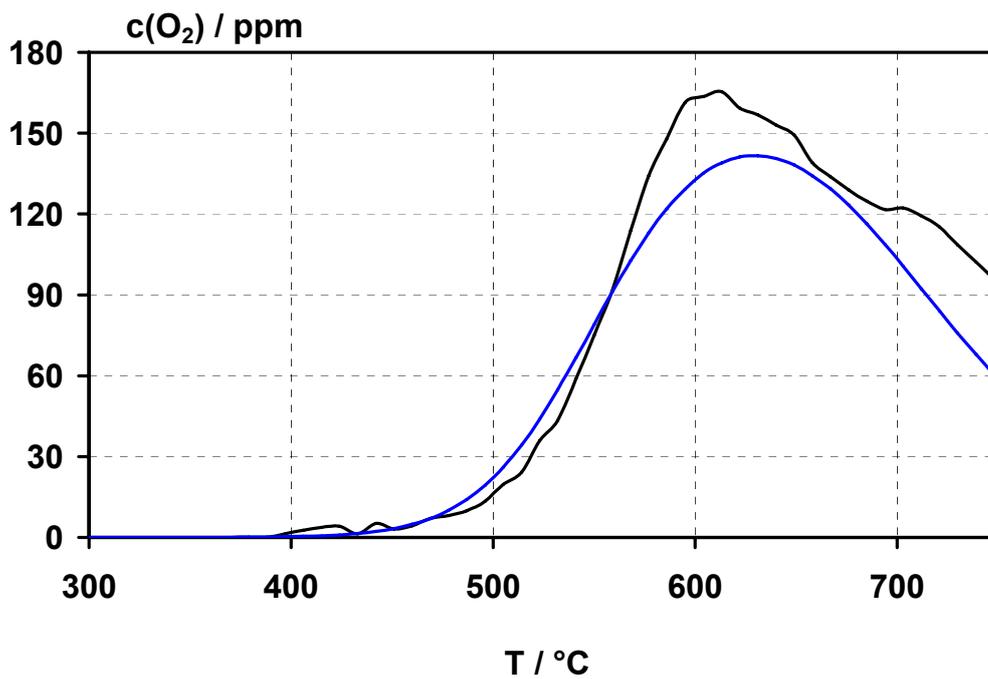


Abb. 22: Experimentell (—) und durch numerische Simulation (—) ermitteltes O_2 -TPD-Spektrum des Pt/ZrO₂-Katalysators (Masse=5,00 g, Pt-Dispersion: 16%, Heizrate: 20 K/min, Fluss: 500 ml/min (STP)).

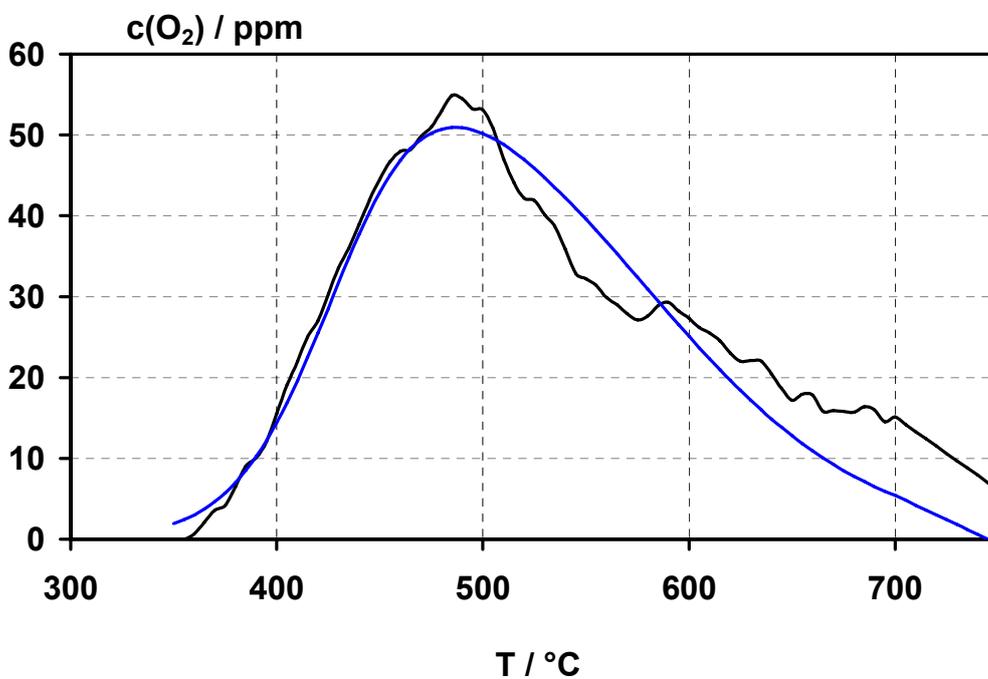


Abb. 23: Experimentell (—) und durch numerische Simulation (—) ermitteltes O_2 -TPD-Spektrum des Pt/W/ZrO₂-Katalysators (Masse=5,00 g, Pt-Dispersion: 9%, Heizrate: 20 K/min, Fluss: 500 ml/min (STP)).

5.4.3 Diskussion der Ergebnisse der mechanistischen Studien

Der allgemein akzeptierte Mechanismus der HC- bzw. H₂-SCR-Reaktion an Platin wurde von Burch und Mitarbeitern [9] entwickelt und ist in Abb. 23 schematisch dargestellt. Demnach besteht die Aufgabe des Reduktionsmittels (Kohlenwasserstoffe oder Wasserstoff) darin, die unter mageren Abgasbedingungen an der Pt-Oberfläche dominierenden Sauerstoffoberflächenkomplexe zu reduzieren und damit aktive Pt-Atome zu generieren [9, 28, 33, 35]. An diesen aktiven Platin-Stellen adsorbiert das NO zunächst, kann im Folgenden jedoch auch dissoziieren, wenn ein zweites freies Pt-Zentrum benachbart ist. Der weitere Reaktionsverlauf hängt dann entscheidend von der lokalen Oberflächenstatistik des Platins ab. Sind nämlich in unmittelbarer Nachbarschaft zwei weitere Pt-Zentren verfügbar, so kann dort ein zweites NO-Molekül adsorbieren und dissoziieren. Zur Bildung des Reaktionsprodukts N₂ kommt es schließlich durch Rekombination von zwei benachbarten

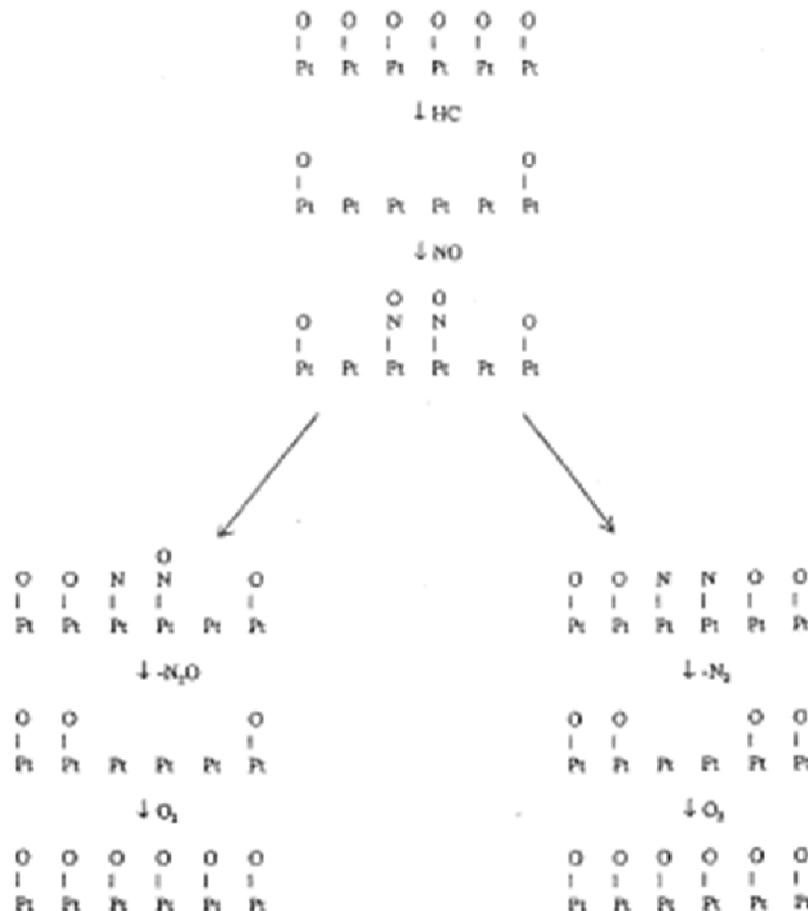


Abb. 23: Reaktionsschema nach Burch et al. zur HC- bzw. H₂-SCR-Reaktion an Platin [9].

(Pt–N)-Gruppen (Abb. 23, rechter Reaktionspfad). Kann das zweite NO-Molekül jedoch aufgrund eines fehlenden Pt-Aktivzentrums nicht dissoziieren, so ist es in der Lage, molekular mit einem benachbarten N-Atom zu N_2O kombinieren (Abb. 23, linker Reaktionspfad). Der aus der NO-Zersetzung resultierende Sauerstoff verbleibt stets an der Oberfläche und blockiert somit die Pt-Atome. Die Regeneration dieser Stellen kann unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen nur mit Hilfe des Reduktionsmittels erfolgen.

Die Ergebnisse der in den Abschnitten 5.4.1 und 5.4.2 durchgeführten mechanistischen Untersuchungen belegen in konsistenter Weise, dass die Wolfram-Komponente des Pt/W/ZrO₂-Katalysators die Bindung zwischen aktiven Pt-Zentren und adsorbierten Spezies schwächt. Diese Einflussnahme des Promotors kann durch elektronische Wechselwirkung mit der Pt-Aktivkomponente erfolgen, wodurch die Elektronendichte am Platin erhöht wird. Infolgedessen kommt es zur gefundenen Abnahme der Bindungsstärke adsorbierter Molekeln. Weiterhin bestätigen die DRIFT-spektroskopischen Experimente die Stärkung der (C–O)-Bindung des adsorbierten Sondenmoleküls CO, die aufgrund der abgeschwächten Anbindung an das Platin auch zu erwarten ist. Damit ist eindeutig übertragbar, dass auch im Fall des Stickstoffmonoxids die Stärke der (N–O)-Bindung zunimmt. Die Erhöhung der H₂-SCR-Aktivität und N₂-Selektivität des Pt/W/ZrO₂-Systems kann daher auf keinen Fall auf die beschleunigte Dissoziation des molekularen NO zurückgeführt werden; die Stärkung der Bindung zwischen N und O sollte eher zu einer Verringerung der Dissoziationsgeschwindigkeit führen. Aus diesem Grund ist offensichtlich die in Abschnitt 5.4.2 gefundene Schwächung der (Pt–O)-Bindung von entscheidender Bedeutung für die verbesserte Performance des Pt/W/ZrO₂-Katalysators. Aus der geringeren Stärke der Bindung zwischen Platin und Sauerstoff sollte unmittelbar die Beschleunigung des Regenerationsschrittes, also das Abreagieren der (Pt–O)-Gruppen mit dem Wasserstoff, resultieren. Dadurch kommt es zur verstärkten Rückbildung aktiver Pt-Zentren, die für die NO-Spaltung verantwortlich sind. Das in Abb. 23 gezeigte Reaktionsschema zeigt eindeutig, dass für die Bildung des angestrebten Produkts N₂ vier aktive Pt-Zentren erforderlich sind, während bei der Entstehung des N₂O lediglich drei Aktivzentren involviert sind. Daher erscheint es evident, dass die Erhöhung der Anzahl der freien Pt-Atome sowohl zur Steigerung der DeNO_x-Aktivität als auch der N₂-Selektivität führt. Dieses Modell beschreibt somit qualitativ den

Wirkmechanismus des Wolfram-Promotors und begründet die Eignung des Basismaterials Pt/ZrO₂ gegenüber dem Referenzmaterial Pt/Al₂O₃.

5.5 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Die in Kapitel 5 dargelegten Ergebnisse zeigen, dass das entwickelte Katalysatorsystem Pt/W/ZrO₂ zwischen 50 und 300°C eine hohe H₂-SCR-Aktivität in Diesel-Modellabgas aufweist und damit die gestellte Aufgabe nach einer hohen Tieftemperaturaktivität erfüllt. Die NO_x-Konvertierung bei tiefen Abgastemperaturen wird insbesondere für Pkw-Dieselmotoren in Zukunft von großer Bedeutung sein, da gerade in diesem Bereich relevante Emissionen entstehen (vgl. Kapitel 1). Ferner ergibt der Vergleich mit den in Kapitel 3 zusammengefassten Literaturdaten, dass der Pt/W/ZrO₂-Katalysator die derzeit effektivste H₂-SCR-Materialkombination darstellt. Zudem genügt der Katalysator den Diesel-spezifischen Anforderungen an hydrothermale Langzeitstabilität und Resistenz gegenüber dem im Abgas enthaltenen SO_x. Aus diesen Gründen wurde eine patentrechtliche Absicherung dieses Katalysatormusters in die Wege geleitet. Die anvisierte Evaluierung des Katalysators an einem Motorprüfstand konnte leider nicht vorgenommen werden, da das Unternehmen, das zu Projektbeginn entsprechend Bereitschaft erklärt hatte, seine Zusage aufgrund akuter Kapazitätsprobleme zurückziehen musste.

Darüber hinaus wäre die Erweiterung der Aktivität des Katalysators auch auf den Hochtemperaturbereich wünschenswert, weil dadurch die derzeit favorisierten Abgasmachbehandlungsverfahren, nämlich die NO_x-Speicher-Katalysator-Technik und das NH₃-SCR-Verfahren, gegebenenfalls vollständig durch die H₂-SCR-Technologie substituiert werden könnten. Allerdings muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass unter Verwendung des Pt/W/ZrO₂-Katalysators diese Erweiterung nur sehr eingeschränkt möglich ist, da oberhalb 300°C das Reduktionsmittel Wasserstoff an der Pt-Aktivkomponente verstärkt durch den im Überschuss vorhandenen Sauerstoff oxidiert wird und daher nicht mehr in erforderlichen Ausmaß für die NO_x-Reduktion zur Verfügung steht. Zur Abdeckung des Hochtemperaturbereichs bietet sich daher die weitere Entwicklung eines H₂-SCR-Katalysators an, der im Vergleich zu Platin eine deutlich geringere Oxidationsaktivität besitzt. Hierfür kommen beispielsweise Palladium oder Spinelle bzw. Perowskite in Frage, von denen bereits

eine gewisse H₂-SCR-Aktivität berichtet wurde (vgl. Kapitel 3). Eine entsprechende Konzeption, die ausschließlich auf den Einsatz des Reduktionsmittels H₂ basiert, könnte derart aufgebaut sein, dass der Hochtemperatur- dem Tieftemperatur-H₂-SCR-Katalysator vorgeschaltet ist, wodurch bei hohen Temperaturen immer noch eine ausreichende H₂-Konzentration am Pt-freien Teil des Katalysators vorliegt. Die Entwicklung eines hochtemperaturaktiven H₂-SCR-Katalysators war jedoch nicht Gegenstand des Projekts, vielmehr fokussierten die Aktivitäten auf der Entwicklung eines Katalysatormaterials, das gerade bei tiefen Abgastemperaturen aktiv ist, da die angestrebte Tieftemperaturaktivität essentielle Voraussetzung für die Anwendung der H₂-SCR-Technik ist. Unabhängig von dieser möglichen Konfiguration stellt die H₂-SCR auch als additives Verfahren eine viel versprechende Variante dar, die mit den o.g. bekannten DeNO_x-Technologien kombiniert werden kann, um im relevanten Tieftemperatursektor hohe NO_x-Konvertierungen zu erzielen. Allerdings zeigen die vorliegenden Ergebnisse, dass die Abgaskomponenten HC und CO den Pt/W/ZrO₂-Katalysator deaktivieren können, weshalb für den Einsatz in der Praxis ein vorgeschaltetes DOC-System dringend erforderlich ist. Solche Katalysatoren werden bereits seit einigen Jahren im Segment der Diesel-Kraftfahrzeuge serienmäßig verbaut (zur motornahen Oxidation von HC, CO und NO), so dass das Hintereinanderschalten von DOC- und H₂-SCR-Einheit keine technische Schwierigkeit darstellt. Darüber hinaus sollte die kombinierte Ruß/NO_x-Entfernung durch das Vorschalten eines Diesel-Partikelfilters (vorzugsweise nach dem Wall-Flow-System arbeitend) keine grundsätzliche Schwierigkeit darstellen. Dadurch wäre der H₂-SCR-Katalysator zudem vor möglicherweise deaktivierenden Rußablagerungen geschützt. Eine im Hinblick auf den Umweltschutz optimale Nachbehandlung des Dieselabgases würde also die nachfolgenden Verfahrensstufen beinhalten: (1.) DOC (zur HC- und CO-Oxidation), (2.) DPF (zur Partikel-Minderung), (3.) H₂-SCR (zur NO_x-Reduktion bei tiefen Temperaturen) und (4.) NH₃-SCR (zur NO_x-Reduktion bei höheren Temperaturen).

Wie in diesem Abschnitt bereits erwähnt, erfüllt der Pt/W/ZrO₂-Katalysator die Anforderungen an eine hohe DeNO_x-Aktivität bei tiefen Temperaturen. Zudem geht auch das Selektivitätsverhalten des Katalysators deutlich über den Stand der Technik hinaus, d.h. N₂ ist das Hauptprodukt der H₂-SCR-Reaktion (integrale Selektivität: ca. 85%). Die vorgenommenen mechanistischen Untersuchungen legen den Schluss nahe, dass die Zunahme von Aktivität und N₂-Selektivität sehr wahrscheinlich aus

der elektronischen Wechselwirkung des Wolfram-Promotors mit der Pt-Aktivkomponente resultiert. Dadurch kommt es zur Beschleunigung der Regeneration der aktiven Zentren und damit zur Erhöhung der Anzahl der zur Verfügung stehenden reaktiven Pt-Stellen.

Allerdings muss kritisch bemerkt werden, dass trotz dieser Weiterentwicklung immer noch eine merkliche Menge an N_2O gebildet wird (integrale Selektivität: ca. 15%). Die N_2O -Emission ist aufgrund des Beitrags des Lachgases zum Treibhauseffekt unbedingt zu minimieren; Lachgas ist schon in sehr geringen Konzentrationen aufgrund seines hohen Treibhausfaktors von 310 (relativ zu CO_2) als außerordentlich klimaschädlich einzuordnen. Ausgehend von einer maximalen NO_x -Rohemission von 500 ppm und einer typischen CO_2 -Konzentration von 10 Vol.-% würde die H_2 -SCR-Reaktion bei einem angenommenen quantitativen NO_x -Umsatz und einer N_2O -Selektivität von 15% zu einem Ausstoß von 38 ppm N_2O führen. Unter Berücksichtigung des Treibhausfaktors würde daraus eine Erhöhung des CO_2 -Ausstoßes um 1,2 Vol.-% (bzw. 12%) resultieren. Diese potentielle Zunahme an treibhausrelevanter Emission ist aus ökologischer Sicht als sehr problematisch zu bewerten. Daher muss das Ziel weiterer Entwicklungsarbeiten im Bereich der H_2 -SCR-Technik unbedingt in der Verbesserung des N_2 -Selektivitätsverhaltens liegen. Anzustreben ist eine N_2 -Selektivität von 95%, die in allen Betriebspunkten erreicht wird. Zwar werden am pulverförmigen Pt/W/ZrO₂-Katalysator oberhalb 200°C N_2 -Selektivitäten von 90% erzielt, doch nimmt die Selektivität an N_2O beim Absenken der Temperatur in erheblicher Weise zu und beträgt bei 75°C schon 50%. Es ist daher offensichtlich, dass weitere Arbeiten an der Optimierung der Performance bei Temperaturen unterhalb 150°C ansetzen müssen, um die Bildung des kinetischen Produkts N_2O zu vermeiden.

Die Massenbilanzen, die sowohl aus den Messungen am Pt/W/ZrO₂-Pulver als auch am Wabenkörper-Prototyp erhalten werden, zeigen, dass der abreagierte Wasserstoff gemäß Gl. 1 nur zu etwa 10-15% für die NO_x -Reduktion genutzt wird. Der überwiegende Anteil des H_2 wird hingegen mit dem in deutlich höheren Konzentrationen vorliegenden Sauerstoff umgesetzt (500 ppm NO_x vs. 60'000 ppm O_2). Damit unterliegt das Reduktionsmittel einer vergleichsweise geringen Eduktselektivität. Im Hinblick auf die Effizienz ist allerdings zu berücksichtigen, dass der Wasserstoff in der Praxis nicht ständig in das Abgas eindosiert werden muss, da nur beim Beschleunigen signifikante NO_x -Emissionen auftreten. Zudem ist vorstellbar, dass

der erforderliche Wasserstoff auf elektrolytischem Weg aus kondensiertem Abgas gewonnen wird, so dass die recht geringe Eduktselektivität kein ausschließendes Kriterium darstellen würde. Eine weitere Möglichkeit der On-Board-Erzeugung von H_2 ist die Aufarbeitung des Kraftstoffs durch katalytische Reformierung oder Partielle Oxidation [36]. Basierend auf der Verwendung des typischen Diesel-Bestandteils Dodekan und einem angenommenen Reformerwirkungsgrad von 80% wird ein Kraftstoffmeherverbrauch von etwa 3 % abgeschätzt, der sich auf einen ständigen Bedarf von 2000 ppm H_2 im MVEG-Testzyklus bezieht. Der erforderliche Mehrverbrauch an Kraftstoff erscheint somit nicht unrealistisch für die Anwendung im Diesel-Pkw.

Die obigen Ausführungen legen zudem den Schluss nahe, dass der Einsatz der H_2 -SCR-Technik nicht nur mit einer Wasserstoff-Produktionseinheit, sondern auch mit einer optimierten Regelungs- und Dosiereinheit eng verbunden sein muss. Es ist aus ökonomischer und ökologischer Sicht zweifellos nur dann sinnvoll, das Reduktionsmittel zu dosieren, wenn signifikante NO_x -Emissionen, also im Wesentlichen beim Beschleunigen, entstehen und wenn die Abgastemperatur dem Arbeitsbereich des Katalysators entspricht. Darüber hinaus sieht der Stand der Technik im verwandten Bereich des NH_3 -SCR-Verfahrens den Einsatz von Mischern vor, um das zudosierte Reduktionsmittel vor Eintritt in die Katalysatoreinheit möglichst homogen im Gasstrom zu verteilen [37]. Es ist daher zu erwarten, dass eine derartige Mischvorrichtung auch im Fall der H_2 -basierten SCR-Technologie von großem Vorteil sein wird. Insofern stellt die Weiterentwicklung des H_2 -SCR-Verfahrens nicht nur eine große Herausforderung an eine verbesserte Katalysatortechnik, sondern vor allem auch in Bezug auf das Zusammenspiel zwischen Katalysator, H_2 -Erzeugung, Strategie- und Regelung der H_2 -Dosierung sowie Homogenisierung im Abgasstrom dar.

6 Ausblick

Die dargelegten Ergebnisse zeigen, dass im Rahmen dieses Entwicklungsprojekts ein Pt/W/ZrO₂-Katalysatorsystem erstellt wurde, das unter Verwendung des Reduktionsmittels Wasserstoff in sauerstoffreichem Diesel-Modellabgas hohe NO_x-Umsätze bei tiefen Temperaturen bewirkt. Zudem weist der Katalysator gegenüber den derzeit bekannten Materialien ein deutlich verbessertes Selektivitätsverhalten auf. Allerdings kommt es immer noch zu einer signifikanten Bildung von N₂O, das als Nebenprodukt anfällt und aufgrund seines Beitrags zum Treibhauseffekt als klimarelevant einzustufen ist. Zwar liefern die vorgenommenen mechanistischen Untersuchungen ein qualitatives Verständnis für die Wirkungsweise des eingesetzten Wolfram-Promotors, der sowohl für die Steigerung der Katalysatoraktivität als auch die Erhöhung der N₂-Selektivität verantwortlich ist, doch konnte bislang kein Material gefunden werden, an dem die N₂O-Bildung vollständig unterdrückt ist. Aus diesem Grund sollte in weiteren Arbeiten versucht werden, die Katalysatorentwicklung auf wissenschaftlichem Weg voranzutreiben. Dabei sollte ein möglichst detailliertes, also elementarkinetisches Modell zum Mechanismus der H₂-Reaktion am Pt/W/ZrO₂-Katalysator erarbeitet werden. Bei Kenntnis der einzelnen Elementarschritte und insbesondere der exakten kinetischen Argumente der N₂- bzw. N₂O-Bildung sollte es nämlich möglich sein, die Wirksamkeit des Katalysators gezielter zu verbessern oder auch ein erweitertes Katalysatormuster zu erstellen.

Die Resultate des vorliegenden Projekts haben ferner gezeigt, dass an die Umsetzung des H₂-SCR-Verfahrens in die Praxis hohe Anforderungen in Bezug auf die Generierung, Dosierung, Regelung sowie Homogenisierung des Wasserstoffs im Abgasstrom gestellt sein werden. Jeder dieser Aspekte bedarf eines spezifischen Entwicklungsstadiums, wobei die Effizienz der H₂-Erzeugung – neben der Performance des DeNO_x-Katalysators – sicherlich ein essentielles Kriterium zur Beurteilung der Gesamttechnologie darstellt. Insofern sollten weiterführende Arbeiten auch an der Generierung des Wasserstoffs anknüpfen. Zum einen könnte hierbei untersucht werden, inwieweit der Diesel-Kraftstoff durch Wasserdampfreformierung oder Partielle Oxidation Ziel führend aufgearbeitet werden kann. Zum anderen wären alternative Überlegungen zur Wasserstoff-Erzeugung interessant, wie etwa das Auskondensieren und elektrochemische Spalten des im Abgas enthaltenen Wassers.

7 Patentierung und bisherige Veröffentlichung der Ergebnisse

Patentanmeldung:

- 1 S. Kureti, F.J.P. Schott, Katalysator zur Verwendung bei einer selektiven NO_x-Reduktion in NO_x-haltigen Abgasen, PCT/EP 2006/006219.

Veröffentlichungen in Tagungsbänden von Fachkonferenzen:

- 2 S. Kureti, F. Schott, Reduction of NO_x by H₂ on Pt containing catalysts in diesel exhaust, 38. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 16.-18.03.2005, p. 221.
- 3 S. Kureti, F. Schott, Reduction of NO_x by H₂ on Pt containing catalysts in diesel exhaust, 4. International conference on environmental catalysis (ICEC), Heidelberg, 05.-08.06.2005, p. 104.
- 4 S. Kureti, F. Schott, H₂-SCR – Eine alternative DeNO_x-Technologie?, 3. Konferenz des Förderkreises Abgasnachbehandlungstechnologien für Dieselmotoren (FAD), Dresden, 09.-10.11.2005, p. 59-65.
- 5 S. Kureti, F. Schott, Reduktion von NO_x mittels H₂ an Pt-Katalysatoren in Dieselabgas, 39. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 15.-17.03.2006, p. 422-423.
- 6 S. Kureti, F.J.P. Schott, Reduction of NO_x by H₂ on Pt containing catalysts in diesel exhaust, Preprints of the 7. international congress on catalysis and automotive pollution control (CAPOC), Brussels, Belgium, 30.08.-01.09.2006, Vol. 2, p. 323-326.
- 7 F.J.P. Schott, S. Kureti, Selektive katalysierte NO_x-Minderung durch H₂ in Pkw-Dieselabgas. Chem. Ing. Tech. 78/9 (2006) 1252.
- 8 F.J.P. Schott, S. Kureti, H₂-SCR: NO_x reduction at low temperatures, 1. MiNO_x conference, Berlin, 01.02.-02.02.2007, 10 pages.

Vorträge bei Fachtagungen:

- 9 H₂-SCR – Eine alternative DeNO_x-Technologie?, 3. Konferenz des Förderkreises Abgasnachbehandlungstechnologien für Dieselmotoren (FAD), Dresden, 09.11.2005.

- 10 H₂-SCR: NO_x reduction at low temperatures, 1. MiNO_x conference, Berlin, 01.02.-02.02.2007.

8 Literatur

- [1] N. Fekete, R. Kemmler, D. Voigtländer, B. Krutzsch, E. Zimmer, G. Wenninger, W. Strehlau, J.A.A. van den Tillaart, J. Leyrer, E.S. Lox, W. Müller, SAE Paper 960133 (1996).
- [2] J.A. Dumesic, N.Y. Topsoe, H. Topsoe, Y. Chen, T. Slabiak, J. Catal. 163 (1996) 409.
- [3] A. Miyamoto, B. Inoue, Y. Murakami, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Div. 18 (1979) 104.
- [4] H. Abdulhamid, E. Fridell, M. Skoglundh, Top. Catal. 30/31 (2004) 161.
- [5] J.H. Jones, J.T. Kummer, K. Otto, M. Shelef, E.E. Weaver, Environ. Sci. Technol. 9 (1971) 791.
- [6] A. Wildermann, Dissertation, Universität Erlangen, 1994.
- [7] G. Heil, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1995.
- [8] Frank, H. Oguz, W. Weisweiler, Chem. Eng. Technol. 26 (2003) 6.
- [9] R. Burch, P.J. Millington, A.P. Walker, Appl. Catal. B 4 (1994) 65.
- [10] M. Machida, S. Ikeda, D. Kurogi, T. Kijima, Appl. Catal. B 35 (2001) 107.
- [11] R. Burch, M.D. Coleman, Appl. Catal. B 23 (1999) 115.
- [12] L. Olsson, B. Westerberg, H. Persson, E. Fridell, M. Skoglundh, B. Andersson, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 10433.
- [13] B. Frank, R. Lübke, G. Emig, A. Renken, Chem. Eng. Technol. 21 (1998) 6.
- [14] K. Yokota, M. Fukui, T. Tanaka, Appl. Surf. Sci. 121/122 (1997) 273.
- [15] C.N. Costa, V.N. Stathopoulos, V.C. Belessi, A.M. Efstathiou, J. Catal. 197 (2001) 350.
- [16] A. Ueda, T. Nakao, M. Azuma, T. Kobayashi, Catal. Today 45 (1998) 135.
- [17] N. Macleod, R.M. Lambert, Appl. Catal. B 46 (2003) 483.
- [18] G. Qi, R.T. Yang, L.T. Thompson, Appl. Catal. A 259 (2004) 261.
- [19] Y.W. Lee, E. Gulari, Catal. Commun. 5 (2004) 499.

- [20] B. Wichterlova, P. Sazama, J.P. Breen, R. Burch, C.J. Hill, L. Capek, Z. Sobalik, *J. Catal.* 235 (2005) 195.
- [21] J.P. Breen, R. Burch, *J. Phys. Chem B* 109 (2005) 4805.
- [22] P. Sazama, B. Wichterlova, *Chem. Commun.* 38 (2005) 4810.
- [23] A. Lindstedt, D. Strömberg, M.A. Milh, *Appl. Catal. B* 116 (1994) 109.
- [24] D. Ferri, L. Forni, M.A.P. Dekkers, B.E. Nieuwenhuys, *Appl. Catal. B* 16 (1998) 339.
- [25] B. Frank, G. Emig, A. Renken, *Appl. Catal. B* 19 (1998) 45.
- [26] C.N. Costa, P.G. Savva, C. Andronikou, P.S. Lambrou, K. Polychronopoulou, V.C. Belessi, V.N. Stathopoulos, P.J. Pomonis, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 209 (2002) 456.
- [27] A.M. Efstathiou, C.N. Costa, G. Fierro, EP 1475149A1.
- [28] D. Chatterjee, O. Deutschmann, J. Warnatz, *Faraday Discuss.* 119 (2001) 371.
- [29] D. Ciuparu, A. Ensuque, G. Shafeev, F. Bozen-Verduraz, *J. Mater. Sci. Lett.* 19 (2000) 931.
- [30] N. Apostolescu, B. Geiger, K. Hizbullah, M.T. Jan, S. Kureti, D. Reichert, F. Schott, W. Weisweiler, *Appl. Catal. B* 62 (2006) 104.
- [31] M. Schwickardi, T. Johann, W. Schmidt, F. Schueth, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3913.
- [32] A.A. Davydov, *Infrared spectroscopy of adsorbed species on the surface of transition metal oxides*, John Wiley, 1990.
- [33] M. Crocoll, S. Kureti, W. Weisweiler, *J. Catal.* 229 (2005) 480.
- [34] W.H. Weinberg, R.M. Lambert, C.M. Comrie, J.W. Linnett, *Surf. Sci.* 30 (1972) 299.
- [35] L. Olsson, H. Persson, E. Fridell, M. Skoglundh, B. Andersson, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 6895.
- [36] I. Aartun, H.J. Venvik, P. Pfeifer, O. Görke, K. Schubert, *Catal. Today* 110 (2005) 98.
- [37] J. Halbei, *Proceeding of the 1. MiNO_x conference*, Berlin, 01.02.-02.02.2007.