

PEF – Projekt „Europäisches Forschungszentrum
für Maßnahmen zur Luftreinhaltung“

Forschungsbericht FZKA-PEF

Lachgas-Zersetzung bei der durch Platinmetalle katalysierten Stickoxid-
Reduktion aus sauerstoffhaltigen Pkw-Motorabgasen

von

W. Weisweiler, S. Kureti, A. Kindtner

Institut für Chemische Technik
der Universität Karlsruhe (TH)

Die Arbeiten des Projektes „Europäisches Forschungszentrum
für Maßnahmen zur Luftreinhaltung“ werden mit Mitteln des Landes Baden-Württemberg
gefördert

Förderkennzeichen: 3 96 005

57 Seiten
15 Abbildungen
48 Literaturstellen

Juli 1998

Lachgas-Zersetzung bei der durch Platinmetalle katalysierten Stickoxid-Reduktion aus sauerstoffhaltigen Pkw-Motorabgasen

W. Weisweiler, S. Kureti, A. Kindtner

Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe (TH)

Zusammenfassung

Bei der durch Platinmetalle katalysierten Reduktion von Stickoxiden aus sauerstoffreichen Motorabgasen wird in hohem Maße Distickstoffmonoxid als unerwünschtes Nebenprodukt gebildet. Zur Zerstörung des entstandenen N_2O bietet sich beim Kraftfahrzeug die katalysierte Spaltung an. Die Zersetzung des Lachgases erfolgt zunächst in Stickstoffatmosphäre und wird an selbst präparierten Katalysatoren durchgeführt, welche verschiedene Übergangsmetall-ausgetauschte Zeolithe des ZSM5- und Y-Typs als Aktivkomponenten enthalten. Dabei weist ein Ru-ZSM5-Zeolith die höchste Spaltaktivität auf, wobei eine wirkungsvolle N_2O -Zersetzung ($U > 0,4$) erst bei Temperaturen oberhalb von 600 °C gelingt. In weiteren Versuchsreihen wird darüber hinaus gezeigt, daß unter Verwendung eines Ru/ Al_2O_3 -Katalysators sogar quantitative Umsätze an Lachgas bei weit tieferen Temperaturen erzielt werden können ($U = 1,0$ bei 415 °C). Bei Dosierung von Sauerstoff und Wasser wird die Aktivität der Ru/ Al_2O_3 -Katalysatoren jedoch stark vermindert.

Removal of nitrous oxide in platinum metal catalyzed reduction of nitrogen oxides under leanburn exhaust conditions

W. Weisweiler, S. Kureti, A. Kindtner

Summary

Huge amounts of nitrous oxide are formed during the platinum metal catalyzed reduction process of nitrogen oxides in oxygen rich atmosphere. One possibility to reduce emission of nitrous oxide is the decomposition into its elements, because N_2O is a strong greenhouse gas which contributes to stratospheric ozone destruction. The decomposition of laughing gas in nitrogen atmosphere takes place by the catalysts which comprised different transition metal exchanged zeolites of ZSM5- and Y-type as active components. The results show the highest decomposition activity of Ru-ZSM5, but only at elevated temperatures. Further experiments with a Ru/ Al_2O_3 catalyst system exhibit even total conversion of N_2O at lower temperatures ($X = 1$ at 415 °C). The activity of the Ru/ Al_2O_3 catalyst is significantly reduced in presence of oxygen and water.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung	4
3 Literaturübersicht	5
4 Theoretische Grundlagen	7
4.1 Distickstoffmonoxid (N ₂ O)	7
4.2 Mechanistische und kinetische Aspekte der katalysierten N ₂ O-Zersetzung	7
4.3 Zeolithe	9
4.3.1 Struktur und Eigenschaften	9
4.3.2 Aktive Zentren der Zeolithe	12
4.3.3 Herstellung ionenausgetauschter Zeolithe	14
4.4 Konzept des Trägerkatalysators	15
4.4.1 Beschichtung des Grundkörpers mit Hilfe der Suspensionsmethode	16
4.4.2 Aufbringung von Aktivkomponenten	16
4.4.3 Aktivierung der Katalysatorvorläufer	17
4.5 Verwendete Analysenmethoden	17
4.5.1 Atomabsorptionsspektroskopie	17
4.5.2 N ₂ -Sorptometrie	18
4.5.3 Thermogravimetrie	20
4.5.4 Röntgendiffraktometrie	20
4.6 Versuchsapparatur zur Bestimmung der Katalysatoraktivität	21
4.6.1 Anlagenschema	21
4.6.2 Methoden zur Bestimmung der einzelnen Gaskomponenten	24
4.6.2.1 Erfassung von Lachgas mittels NDIR-Spektroskopie	24
4.6.2.2 Erfassung von Sauerstoff mittels Magnetomechanik	25

5 Experimenteller Teil	26
5.1 Herstellung und Charakterisierung der N ₂ O-Spaltkatalysatoren	26
5.1.1 Durchführung des Ionenaustauschs an den ZSM5- und Y-Zeolithen	26
5.1.2 Bestimmung des Ionenaustauschgrades der ZSM5- und Y-Zeolithe	27
5.1.3 Herstellung der Trägerkatalysatoren	29
5.1.4 Bestimmung der BET-Oberfläche der Trägerkatalysatoren	31
5.1.5 Bestimmung der Aktivkomponentenbeladung der Trägerkatalysatoren	31
5.1.6 Übersicht zu ausgewählten physikalisch-chemischen Eigenschaften der Trägerkatalysatoren	32
5.2 Ermittlung der Aktivität der N ₂ O-Spaltkatalysatoren	34
5.2.1 Definition des Umsatzes	34
5.2.2 Versuchsbedingungen	34
5.2.3 Fehlerbetrachtung	35
5.2.4 Übergangsmetallausgetauschte ZSM5-Zeolithe	36
5.2.5 Übergangsmetallausgetauschte Y-Zeolithe	38
5.2.6 Variierung des Ionenaustauschgrades am Ru-ZSM5-Zeolithen	39
5.2.7 Ru/Al ₂ O ₃ -Katalysatoren	40
5.2.8 Spezielle Untersuchungen am Ru/Al ₂ O ₃ -Katalysator (0,05 Ma.-% Ru)	41
5.2.8.1 Einfluß von Sauerstoff auf die Spaltaktivität	41
5.2.8.2 Einfluß von Wasserdampf auf die Spaltaktivität	42
5.2.8.3 Einfluß der Raumgeschwindigkeit auf die Spaltaktivität	43
5.2.8.4 Röntgenographische und gravimetrische Untersuchungen	45
6 Diskussion der Ergebnisse	46
7 Exkurs: Katalysierte Reduktion von Lachgas mittels Wasserstoff	51
8 Ausblick	53
9 Literatur	54

1 Einleitung

Die weltweit zunehmende Belastung der Umwelt mit Luftschadstoffen aus Industrie, Haushalt und Verkehr führt zu immer höheren Schadstoff-Konzentrationen in der Erdatmosphäre. Als gasförmige Luftschadstoffe sind Schwefeloxide (SO_x), flüchtige organische Verbindungen (VOC), Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC) und Stickoxide (im wesentlichen NO und NO_2 , kurz als NO_x zusammengefaßt) von großer Bedeutung.

Aber auch Distickstoffmonoxid (N_2O), welches unter dem Trivialnamen Lachgas bekannt ist, wird mittlerweile einvernehmlich als Schadstoff betrachtet. Diese langlebige Stickstoffverbindung (Lebensdauer in der Atmosphäre: ca. 150 Jahre) wird überwiegend durch die Aktivitäten von nitrifizierenden und denitrifizierenden Mikroorganismen in Böden sowie im Meerwasser und in Seen gebildet. Distickstoffmonoxid unterliegt in der Troposphäre praktisch keinerlei Abbaureaktionen. Nennenswerte Mengen an N_2O können allerdings in der höher gelegenen Stratosphäre reagieren, wo das Schadgas prinzipiell über drei verschiedene photochemische Mechanismen abgebaut wird. N_2O kann dabei einerseits mit angeregtem atomarem Sauerstoff O^* zu NO (Gl. 1-1) oder zu N_2 und O_2 (Gl. 1-2) umgesetzt werden. Andererseits kann eine photolytisch induzierte Spaltung des Moleküls in N_2 und O^* stattfinden (Gl. 1-3).



Die Zunahme des Anteils an N_2O in der Atmosphäre hat weitreichende Folgen für Mensch und Umwelt. Zum einen beeinflusst N_2O durch die Bildung von Stickoxiden in der Stratosphäre (vgl. Gl. 1-1) mittelbar den Abbau von Ozon. Beispielsweise haben Modellrechnungen ergeben, daß eine Verdoppelung des N_2O -Gehalts wegen der Bildung von NO_x in der Atmosphäre eine Verminderung der Ozon-Konzentration um rund 10 % zur Folge haben kann. Zum anderen spielt das Lachgas eine wichtige Rolle im Strahlungshaushalt der Erde. Das Schadgas hat nämlich einen Anteil von ca. 5 % am sogenannten Treibhauseffekt.

Tabelle 1-1 gibt eine Übersicht zu den verschiedenen Quellen und Senken von

Distickstoffmonoxid [1].

Tab. 1-1: Quellen und Senken von Distickstoffmonoxid [1]

Quellen, Senken	Globale Flüsse [10^6 t/a]
<i>Natürliche Quellen</i>	
Ozeane, Seen	2,0 - 4,0
Natürliche Böden	4,5 - 8,5
<i>Anthropogene Quellen</i>	
Verbrennung fossiler Brennstoffe	0,2 - 0,5
Verbrennung von Biomasse	0,2 - 2,5
Einsatz von Düngemitteln	1,0 - 3,5
Herstellung von Adipinsäure	0,3 - 0,5
<i>Senken</i>	
photochemischer Abbau	bis ca. 20,5

Lachgas kann potentiell allerdings auch als Nebenprodukt beim sogenannten Alternativ-SCR-Verfahren (SCR = Selective Catalytic Reduction) zur Minderung von NO_x aus sauerstoffreichen Pkw-Motorabgasen (Dieselmotor bzw. Mager-Mix-Ottomotor) entstehen. Mit Hilfe dieses Verfahrens, welches sich zur Zeit noch im Entwicklungsstadium befindet, sollen die Stickoxide an Edelmetallkatalysatoren (z.B. Platin) unter Verwendung von im Kraftstoff enthaltenen Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel zu luftzeitigem Stickstoff umgesetzt werden. Dabei werden die Stickoxide aber auch in hohem Maße zum unerwünschten Lachgas reduziert [2,3].

Zur Verringerung des Stickoxid-Ausstoßes sind neben der erwähnten katalysierten Abgasnachbehandlung generell auch motorseitige Maßnahmen denkbar. Mit Hilfe solcher Primärmaßnahmen sind allerdings beim derzeitigen Stand der Technik die auf EU-Ebene mit Beginn des Jahres 2000 verbindlichen Abgasemissionsgrenzwerte für Diesel-Pkw kaum zu erfüllen. Die sogenannte EURO-III-Norm [4] sieht nämlich eine Reduzierung des Summengrenzwertes ($\text{HC} + \text{NO}_x$) für dieselbetriebene Pkw von derzeit rund 0,9 auf immerhin ca. 0,5 g NO_x/km vor. Eine effektive Minderung der Emission an Kohlenwasserstoffen (und

übrigens auch an CO) kann dabei relativ problemlos durch die Verwendung eines Oxidationskatalysators erfolgen. Im Falle der Stickoxide erscheint dies jedoch schwieriger. Beim Dieselmotor kann die Abgasnachbehandlung nämlich aufgrund des hohen Sauerstoff-Überschusses (Luftzahl¹ $\lambda > 1$) nicht wie beim Ottomotor mit dem konventionellen Drei-Wege-Katalysator ($\lambda = 0,998...1,002$) erfolgen, weil die im Dieselaabgas vorhandenen potentiellen Reduktionsmittel in einem erheblichen Ausmaß oxidiert werden und somit zu einer wirkungsvollen katalysierten Reduktion der Stickoxide nicht mehr zur Verfügung stehen.

Zur Minderung der potentiellen Distickstoffmonoxid-Emissionen im Diesel-Kraftfahrzeug bietet sich prinzipiell die katalysierte Spaltung des Lachgases in die Elemente Stickstoff und Sauerstoff an (Gl. 1-4).



Durch Kombination eines SCR-Kontakts und eines N_2O -Spaltkatalysators im Abgasstrang des Automobils sollte es dann möglich sein, den Ausstoß an Stickoxiden und Distickstoffmonoxid sehr wirkungsvoll zu reduzieren. Wird dieses erreicht, kann die Adaption der kombinierten Abgasreinigungstechnologie an den dieselbetriebenen Pkw² sicherlich zu einer spürbaren Entlastung der Umwelt führen.

¹ Die Luftzahl λ beschreibt das Verhältnis zwischen der dem Verbrennungsraum des Motors tatsächlich zugeführten und der zur vollständigen Verbrennung des Kraftstoffs benötigten Luftmenge.

² Entsprechendes gilt prinzipiell auch für den Mager-Mix-Ottomotor.

2 Aufgabenstellung

Zur Einhaltung künftiger Abgasemissionsgrenzwerte für Diesel-Pkw (EURO-III-Norm im Jahre 2000) ist es erforderlich, neue Technologien der Abgasnachbehandlung zu entwickeln bzw. bereits bekannte Verfahren zu modifizieren.

Zur Minderung der NO_x -Emissionen bietet sich für das sauerstoffreiche Abgas aus Dieselmotoren das sogenannte Alternativ-SCR-Verfahren an, bei dem kraftstoffeigene Kohlenwasserstoffe als reduzierendes Agens verwendet werden. Diese modifizierte SCR-Technologie findet aber bislang in der Praxis keine Anwendung, da bei der katalysierten Reduktion der Stickoxide an den in Frage kommenden edelmetallhaltigen Katalysator-systemen nicht nur Stickstoff, sondern auch in erhöhtem Maße unerwünschtes Lachgas produziert wird. Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht nun darin, Katalysatoren zu entwickeln, mit deren Hilfe das bei der Alternativ-SCR-Technologie entstehende Lachgas zersetzt werden kann. Dazu werden folgende Schwerpunkte gesetzt:

- Präparation und Charakterisierung von Trägerkatalysatoren auf der Basis von Cordierit-Wabenkörpern. Als Aktivkomponente werden dabei verschiedene ionenausgetauschte Zeolithe des ZSM5- und Y-Typs sowie das Edelmetall Ruthenium eingesetzt.
- Untersuchung der Aktivität der hergestellten Katalysatoren bezüglich der Spaltung von N_2O . Dabei sollen verschiedene Einflußgrößen variiert werden, wie etwa Temperatur, Aktivkomponentenbeladung, Ionenaustauschgrad der Zeolithe, Konzentration an Sauerstoff bzw. Wasser im Modellabgas sowie Raumgeschwindigkeit.
- Im Rahmen eines kurzen Exkurses soll ferner untersucht werden, inwieweit nach Vorbild des SCR-Verfahrens auch N_2O an einem Katalysator unter zusätzlicher Dosierung eines Reduktionsmittels (hier: Wasserstoff) eliminiert werden kann.

3 Literaturübersicht

Von ersten systematischen Untersuchungen zur Verwendung von metallausgetauschten Zeolithen als N_2O -Zersetzungskatalysatoren berichten Li und Armor im Jahre 1992 [5]. Hierbei werden besonders Cu- und Co-ausgetauschte Alumosilikate vom ZSM5-Typ hervorgehoben. Allerdings wird die Spaltaktivität einiger Aktivkomponenten durch die Dosierung von Sauerstoff (2,5 Vol.-%) merklich verringert.

Mit dem Einfluß von verschiedenen Abgaskomponenten auf die Aktivität eines Al_2O_3 -getragenen Rh-Katalysators befassen sich Dann et al. [6]. Während CO_2 , SO_2 und NO nahezu keine Verringerung der Katalysatoraktivität bewirken, führt dagegen die Zugabe von 4000 ppm CO zu einer signifikanten Abnahme der Lachgas-Zersetzungsgeschwindigkeit. Die Beeinflussung der katalytischen Wirksamkeit von Cu-ZSM5-Zeolithen durch Wasserdampf wird von Centi et al. [7] untersucht. Es wird deutlich, daß sich Wasser zwar zunächst inhibierend auf die Spaltreaktion auswirkt, jedoch scheint der Effekt komplett reversibel zu sein.

Ein völlig neuartiges Katalysatorsystem wird von Armor et al. vorgestellt [8]. Danach sollen kalzinierte Hydrotalzite vergleichsweise effektive Kontakte darstellen, deren Aktivität allerdings bei Anwesenheit von Wasserdampf und Sauerstoff abnimmt.

Von einem negativen Einfluß des Wasserdampfes berichten auch Pang et al. bei der Vorstellung eines $PbO-ZrO_2/Al_2O_3$ -Katalysators [9].

Mit der Kinetik der N_2O -Zersetzung an Manganoxiden befassen sich Yamashita und Vannice [10]. Die erhaltenen Daten lassen auf einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus schließen.

Weisweiler et al. verwenden verschiedene Edelmetalle und Übergangsmetalloxide auf der Basis von Al_2O_3 -getragenen Wabenkörpern als Spaltkatalysatoren [11]. Dabei stellen sich vor allem Iridium und CuO als vergleichsweise wirksame Aktivkomponenten heraus.

Zeng et al. berichten von der Untersuchung des Katalysatorsystems Ruthenium/Aluminiumoxid [12]. Dabei stellen sie eine Abnahme der spezifischen Oberfläche des Kontakts mit zunehmender Ru-Beladung fest. Als nur wenig inhibierend bzgl. der N_2O -Zersetzungsreaktion erweist sich Sauerstoff, während die Dosierung von Wasserdampf offenbar eine stärkere Abnahme der Konversionsrate mit sich bringt.

Drago et al. [13] vergleichen bestimmte Kombinationen von Metalloxiden mit unterschiedlichen Trägersubstanzen (SiO_2 , MgO , CaO und Hydrotalzite). Dabei weist der MgO-getragene CoO-Kontakt die höchste N_2O -Spaltaktivität auf.

Auch Oi et al. verwenden Hydrotalzite als Aktivkomponenten, welche hier allerdings dotiert sind mit unterschiedlichen Anteilen an ZnO , Al_2O_3 sowie Rhodium [14]. Es zeigt sich, daß am Katalysator mit einem Ru-Gehalt von 1,4 Ma.-% eine optimale N_2O -Umsetzung stattfindet.

Neue Wege bei der Katalysatorpräparation gehen Yao et al. [15]. Durch die Beschichtungstechnik des „Grafting“ werden unterschiedliche Schichtdicken und Bedeckungsgrade der katalytisch aktiven Komponente CuO erhalten. Beobachtet wird eine Zunahme der Aktivität mit ansteigendem Gehalt an CuO.

Wang et al. bestimmen kinetische Daten für die N_2O -Zersetzung an einem Ru/ Al_2O_3 -Katalysator (0,2 Ma.-% Ru) [16]. Danach verläuft die Reaktion nach 1.Ordnung bzgl. des Partialdruckes an Distickstoffmonoxid. Die mittlere scheinbare Aktivierungsenergie beträgt hier rund 140 kJ/mol.

Ein Standardwerk zur katalysierten N_2O -Zersetzung stellt schließlich der Übersichtsartikel von Kapteijn et al. dar [17].

4 Theoretische Grundlagen

4.1 Distickstoffmonoxid (N₂O)

Distickstoffmonoxid ist ein farbloses, diamagnetisches, süßlich riechendes Gas, das bei -88 °C kondensiert und bei -91 °C erstarrt [18].

Nach der Inhalation ruft es lebhafte Halluzinationen und starke Träume hervor. Dabei kann das Gas zu einer erhöhten Lachbereitschaft führen [19]. Dieser Eigenschaft verdankt das Gas auch den Trivialnamen Lachgas. N₂O ist in geringen Mengen gesundheitlich nahezu unbedenklich. Es wurde noch vor kurzer Zeit in der Medizin als Narkotikum eingesetzt. Der MAK-Wert von Distickstoffmonoxid beträgt 100 ppm [20].

Im asymmetrischen N₂O-Molekül beträgt die (N-N)-Bindungsordnung 2,7 und die der (N-O)-Bindung 1,6, so daß bei einer thermischen Spaltung zuerst die schwächere (N-O)-Bindung brechen sollte. Die Aktivierungsenergie für die thermische Spaltung der (N-O)-Bindung liegt bei ca. 260 kJ/mol und steht damit erst bei einer Temperatur von über 900 K zur Verfügung [17].

4.2 Mechanistische und kinetische Aspekte der katalysierten N₂O-Zersetzung

Distickstoffmonoxid ist ein verhältnismäßig reaktionsträges Gas, das bei niedrigen Temperaturen recht beständig ist. Thermodynamisch gesehen ist es jedoch metastabil:



$$\Delta H_{\text{B}}(298 \text{ K}) = + 82,0 \text{ kJ/mol,}$$

$$\Delta G_{\text{B}}(298 \text{ K}) = + 104,2 \text{ kJ/mol}$$

Die katalysierte Zersetzung des Lachgases verläuft über einen komplexen Reaktionsmechanismus [21, 22], der prinzipiell nach Gl. 4-2 bis 4-5 beschrieben wird. Das Symbol „*“ steht dabei für ein aktives Zentrum des Katalysators. Im 2. Reaktionsschritt (Gl. 4-3) tritt im allgemeinen ein „verbotener“ Singulett-Triplett-Übergang auf, bei dem der Elektronenspin nicht erhalten bleibt. Durch die Änderung der Spinnmultiplizität ist deshalb eine recht hohe Aktivierungsenergie (im allgemeinen: $E_A \approx 250 \text{ kJ/mol}$) erforderlich, um N_2O in die Elemente aufzuspalten. Im N_2O -Molekül (isoelektronisch zu CO_2) sind alle bindenden Molekülorbitale besetzt. Die prinzipielle Wirkungsweise des Katalysators bei der katalysierten Zersetzung von N_2O beruht auf einer Ladungsübertragung in antibindende Molekülorbitale, so daß die (N-O)-Bindungsordnung verkleinert bzw. die Bindungslänge vergrößert wird. Daraus resultiert eine Verringerung der Bindungsenergie und somit eine Absenkung der Aktivierungsenergie bzw. der Reaktionstemperatur der N_2O -Zersetzung.



oder



Kinetische Aussagen hinsichtlich der katalysierten Zersetzung von Distickstoffmonoxid können wie folgt getroffen werden: Ist allein die Desorption des Sauerstoffs geschwindigkeitsbestimmend, gilt für die Zerfallsgeschwindigkeit

$$\frac{-dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = \frac{k p_{\text{N}_2\text{O}}}{p^{1/2}_{\text{O}_2}} \quad (\text{Gl. 4-6})$$

Dies bedeutet, daß bei gleichbleibender Temperatur mit fortschreitender Reaktion und mit steigendem Sauerstoffpartialdruck ein immer größerer Teil der Kontaktfläche von Sauerstoff besetzt und folglich die Zersetzungsgeschwindigkeit kontinuierlich herabgesetzt wird. Man spricht deshalb auch von einer Selbsthemmung der Reaktion. Ein weiterer Sonderfall der hier betrachteten Reaktion ergibt sich, wenn alle beteiligten Gase nur schwach adsorbiert werden. Dann verläuft der N_2O -Zerfall nach dem Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{-dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = k' p_{\text{N}_2\text{O}} \quad (\text{Gl. 4-7})$$

und damit nach 1. Ordnung ($k' = k b_{\text{N}_2\text{O}}$ mit $b = \text{Adsorptionskoeffizient}$). Dieser Fall liegt beispielsweise an einer Goldoberfläche vor.

Für Silber, Platin und einige Metalloxide weist die Reaktion eine etwas kompliziertere Konzentrationsabhängigkeit auf

$$\frac{-dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = \frac{k b_{\text{N}_2\text{O}} p_{\text{N}_2\text{O}}}{1 + b_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (\text{Gl. 4-8})$$

Gleichung 4-8 ist gültig, wenn Sauerstoff „mittelstark“, Distickstoffmonoxid und Stickstoff hingegen nur schwach adsorbiert werden. Katalysatoren, an denen sich die N_2O -Zersetzung gemäß Gleichung 4-7 bzw. 4-8 verhält, sollten durch die Zugabe eines sauerstoffentfernenden Reduktionsmittels (z.B. H_2 oder CO) an Aktivität zulegen.

4.3 Zeolithe

4.3.1 Struktur und Eigenschaften

Zeolithe sind kristalline, hydratisierte Alumosilikate mit Gerüststruktur. Sie enthalten Alkalimetall-, Erdalkalimetall- bzw. organische Ammoniumkationen. Es sind inzwischen fast 40 in der Natur vorkommende Zeolithtypen bekannt, die allerdings in der Technik bisher wenig Einsatz finden. Für die meisten praktischen Anwendungen werden nur synthetische Zeolithe verwendet, etwa als Sorbens bei der adsorptiven Abgasreinigung oder als Aktivkomponente beim katalysierten Cracken in der Petrochemie.

Die allgemeine Formel der Zeolithe lautet $\text{M}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x \geq 2$, $n = \text{Oxidationszahl des Kations}$, $y = \text{Anzahl der gebundenen Wassermoleküle}$). Neben den Zeolithen selbst gibt es künstlich hergestellte zeolithähnliche Materialien, bei denen Si- und Al-Atome durch Haupt- und Nebengruppenelemente substituiert sein können. Vertreter dieser Substanzklasse sind die Alumophosphate (AlPO_4) und Silicoalumophosphate (SAPO) [23].

Die elementare Struktureinheit der Zeolithe ist das Tetraeder, wobei um das Zentralatom, das entweder ein Si^{4+} - oder Al^{3+} -Kation sein kann, vier Sauerstoffatome angeordnet sind. Durch die dreidimensionale Eckenverknüpfung der Tetraeder baut sich die Gerüststruktur der Zeolithe auf. Da AlO_4 -Tetraeder nicht direkt miteinander verknüpft sind (Loewensteinsche Regel), kann eine Elementarzelle nie mehr Al- als Si-Atome enthalten [24].

Bei einigen Zeolithen sind die Tetraedereinheiten zu einem Kuboktaeder, dem sogenannten β -Käfig, verbunden (Abb. 4-1).

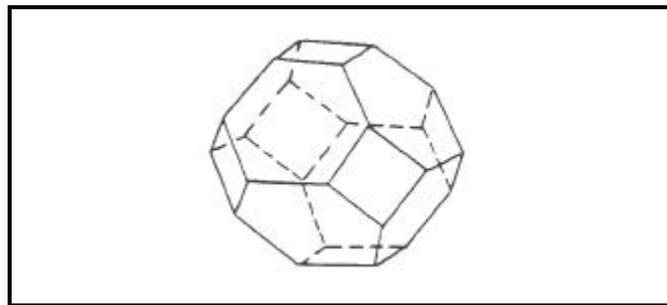


Abb. 4-1: β -Käfig [25]

Durch unterschiedliche Verknüpfungen dieser Kuboktaeder lassen sich verschiedene Strukturen aufbauen. Verbindet man beispielsweise die quadratischen Flächen über Würfel miteinander, so wird die Struktur des Zeolithen A erhalten (Abb. 4-2). Eine solche Achtergruppe aus Kuboktaedern umschließt einen Hohlraum (α -Käfig), der ein größeres Volumen als das Kuboktaeder (β -Käfig) aufweist. Die α -Käfige sind untereinander verbunden und bilden somit ein dreidimensionales Porensystem.

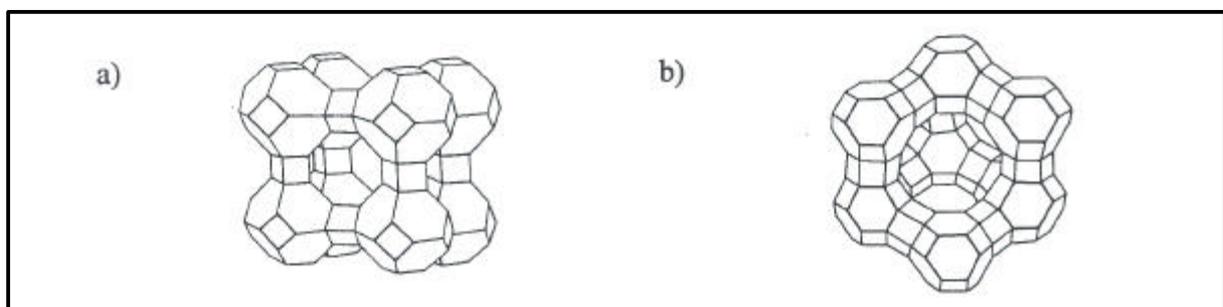


Abb. 4-2: Struktur der Zeolithe A (a) und Y (b) [24]

Beim Zeolith Y (Faujasit-Typ) sind die Kuboktaeder über hexagonale Prismen miteinander verbunden (Abb. 4-2). Der dadurch gebildete Hohlraum ist noch größer als der α -Käfig des Zeolithen A.

Entsprechend den zuvor genannten Alumosilikaten ist der ebenfalls synthetische Zeolith ZSM5 aus Fünfringpolyedern aufgebaut. Hier liegt ein zweidimensionales Porensystem vor, bei dem lineare Kanäle von zick-zack-förmigen Kanälen gekreuzt werden (Abb. 4-3).

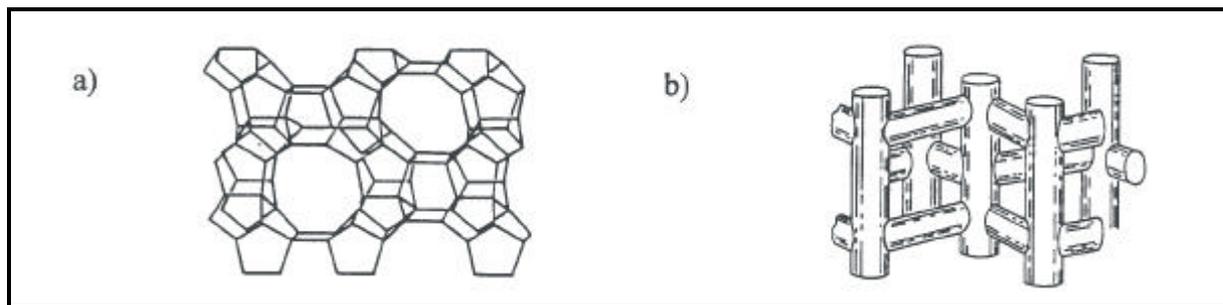


Abb. 4-3: Struktur des Zeolithen ZSM5: Verknüpfung von Fünfringpolyedern (a) und Kanalstruktur (b) [4]

Die genau definierten Porengrößen der einzelnen Zeolithtypen sind verantwortlich für die Formselektivität bei Adsorption und bei chemischer Reaktion. Nach dieser geometrischen Vorstellung können nur Moleküle an die innere Oberfläche gelangen, deren gaskinetische Durchmesser kleiner als die Porenöffnungen ausfallen. Die Porenöffnungen der Zeolithe, deren Größen exemplarisch in Tab. 4-1 zu finden sind, können als Ringe aneinandergereihter O-Atome aufgefaßt werden. Danach unterscheidet man engporige Zeolithe mit Poren aus

Tab. 4-1: Porengröße verschiedener Zeolithtypen [4]

Zeolithtyp	Porengröße [pm]
Zeolith A	410
Zeolith Y	740
Mordenit	670 × 700
ZSM5	540 × 550; 510 × 550

achtgliedrigen Ringen (z.B. Zeolith A), mittelporige Zeolithe mit Poren aus zehngliedrigen Ringen (z.B. ZSM5) und weitporige Zeolithe mit Poren aus zwölfgliedrigen Ringen (z.B. Zeolith Y, Mordenit).

Aufgrund der Hohlraumstruktur verfügen Zeolithe über eine innerkristalline Oberfläche von mehreren 100 m²/g. Diese Oberfläche ist polar und adsorbiert deshalb auch bevorzugt polare Moleküle, wie etwa N₂O. Durch das bei den meisten Zeolithen vorhandene starke elektrostatische Feld im Inneren der Hohlräume [26] wird die Adsorptionsfähigkeit von polaren bzw. polarisierbaren Molekülen weiter verstärkt. Die in den Zeolithen enthaltenen Alkali- oder Erdalkalitionen sind je nach Si/Al-Modul – darunter versteht man das molare Si/Al-Verhältnis – unterschiedlich zahlreich vorhanden und dienen zur Kompensation des durch den Ersatz eines Si⁴⁺-Ions durch ein Al³⁺-Ion im Gitter resultierenden Ladungsdefizits. Diese Kationen können relativ leicht durch Übergangsmetallkationen ausgetauscht werden. Quantitativ wird dies durch den sogenannten Ionenaustauschgrad α (Gl. 4-9) beschrieben.

$$\alpha = \frac{(\text{Wertigkeit des Kations})(\text{Zahl der ausgetauschten Kationen})}{(\text{Zahl der Al - Ionen im Zeolith})} \quad (\text{Gl. 4-9})$$

Da mit einer Änderung in der Kationenbesetzung auch eine Verschiebung in der Ladungsverteilung innerhalb der zeolithischen Hohlräume verbunden ist, beeinflussen Art und Lage der Kationen das Adsorptionsverhalten und besonders die katalytische Aktivität des Zeolithen [27].

4.3.2 Aktive Zentren der Zeolithe

Für die katalytische Aktivität der Zeolithe sind vor allem deren Lewis- und Brønsted-Säurezentren auf der inneren Oberfläche sowie das elektrostatische Feld im Innern der Hohlräume und Kanäle verantwortlich.

Zeolithische Brønsted-Säurezentren liegen als azide Silanolgruppen vor, die sowohl in protonierter als auch in deprotonierter Form vorhanden sein können (Abb. 4-4). Diese Zentren sind vor allem in H-ausgetauschten Zeolithen anzutreffen. Aufgrund der Elektroneutralität des Zeolithen nimmt die Anzahl der Brønsted-Säurezentren mit abnehmendem Si/Al-Verhältnis zu.

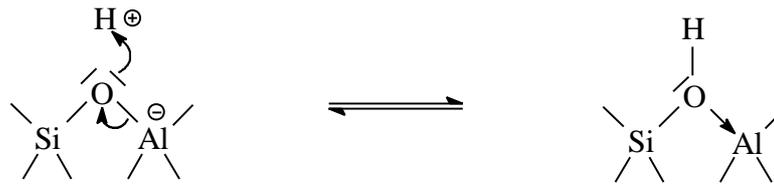


Abb. 4-4: Protoniertes und deprotoniertes zeolithisches Brønsted-Säurezentrum [28]

Die H-Formen der Zeolithe lassen sich durch Austausch mit Metallen der Seltenen Erden oder Übergangsmetallen modifizieren. Durch einen Ionenaustausch mit unterschiedlich geladenen Kationen kann das elektrostatische Feld im Inneren der Hohlräume nachhaltig beeinflusst

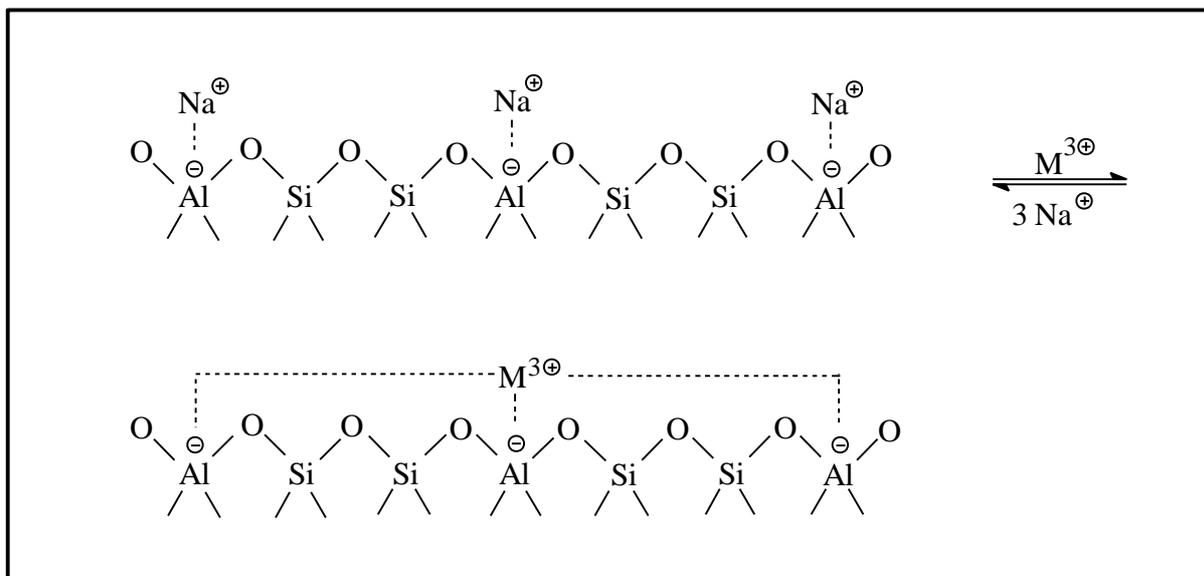


Abb. 4-5: Elektrostatische Felder beim Austausch von Na^{\oplus} -Ionen gegen dreiwertige Kationen der Übergangsmetalle bzw. Lanthanoiden; stark schematisch

werden. Nach Einbringen beispielsweise von dreiwertigen Kationen müssen die positiven Ladungen der eingetauschten Metalle mehrere auseinanderliegende negative Ladungen des Anionengerüsts absättigen, wodurch starke elektrostatische Felder im Inneren der Hohlräume aufgebaut werden (siehe Abb. 4-5) [27].

Dieser Effekt läßt sich durch Absenken des Aluminiumgehalts verstärken, weil dann die negativen Ladungen der AlO_4 -Tetraeder im Mittel noch weiter auseinanderrücken. Die

besondere Wirksamkeit von ionenausgetauschten Zeolithen, etwa bei der katalysierten Zersetzung von N_2O , kann durch die Polarisierung der Bindungen im elektrostatischen Feld des Zeolithen erklärt werden [29].

4.3.3 Herstellung ionenausgetauschter Zeolithe

Der Ionenaustausch bei Zeolithen wird im allgemeinen in wässriger Lösung vorgenommen und ist von verschiedenen Parametern abhängig [17]. Hierzu gehören neben dem Si/Al-Modul und der ionischen Ausgangsform des Zeolithen auch die Konzentration, der pH-Wert und die Temperatur der Tränklösung. Anzustreben ist primär ein hoher Ionenaustauschgrad.

Der Ionenaustauschgrad nimmt für jedes der eingeführten Kationen mit wachsendem Si/Al-Verhältnis ab und ist auf die abnehmende Anzahl an austauschbaren H^+ -Ionen zurückzuführen. Ein weiterer wichtiger Faktor für den Ionenaustausch ist die Ausgangsform des Zeolithen. Die thermodynamische Affinität des Zeolithen ZSM5 gegenüber einwertigen Kationen nimmt in der folgenden Reihe ab: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ = \text{NH}_4^+ = \text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Die Na-Form eignet sich somit besser als die H-Form des Zeolithen, da hier eine schwächere Bindung der auszutauschenden Kationen vorliegt und der Ionenaustausch thermodynamisch begünstigt ist.

Im selben Maße wie die Ausgangsform des Zeolithen den Ionenaustauschgrad beeinflusst, nimmt auch der pH-Wert der Tränklösung Einfluß auf den Ionenaustauschgrad [30]. Im Falle des Austausches von Kupfer- und Kobaltkationen in einem Na-ZSM5-Zeolith steigt der Austauschgrad mit zunehmendem pH-Wert stetig an und bleibt bei pH-Werten > 9 näherungsweise konstant.

Den größten Einfluß auf den Ionenaustauschgrad besitzt allerdings die Konzentration der Tränklösung. Der Ionenaustauschgrad steigt mit zunehmender Konzentration der Tränklösung spezifisch an und kann formal Werte über 100 % annehmen. Diesen Überaustausch bezeichnet man als "Overexchange" [3].

4.4 Konzept des Trägerkatalysators

Bei der katalysierten Abgasreinigung hat sich im Kraftfahrzeugbereich die Verwendung von Trägerkatalysatoren durchgesetzt. Diese bestehen aus drei funktionalen Einheiten, nämlich:

1. dem Grundkörper,
2. der Zwischenschicht, auch Washcoat genannt, und
3. der Aktivkomponente.

1. Als Grundkörper werden bevorzugt monolithische Keramiken aus Cordierit in der Form von Wabenkörpern benutzt. Cordierit stellt ein Magnesium-Aluminium-Silikat der Zusammensetzung $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ dar. Neben der relativ hohen mechanischen Stabilität zeichnet sich dieses Material durch seine hervorragende Wärmebeständigkeit bis zu einer Temperatur von $1300\text{ }^\circ\text{C}$ aus. Die Wabenkörper besitzen parallel zur Anströmungsrichtung durchgehende Kanäle und verursachen auch bei hohem Gasdurchsatz nur einen geringfügigen Druckverlust.

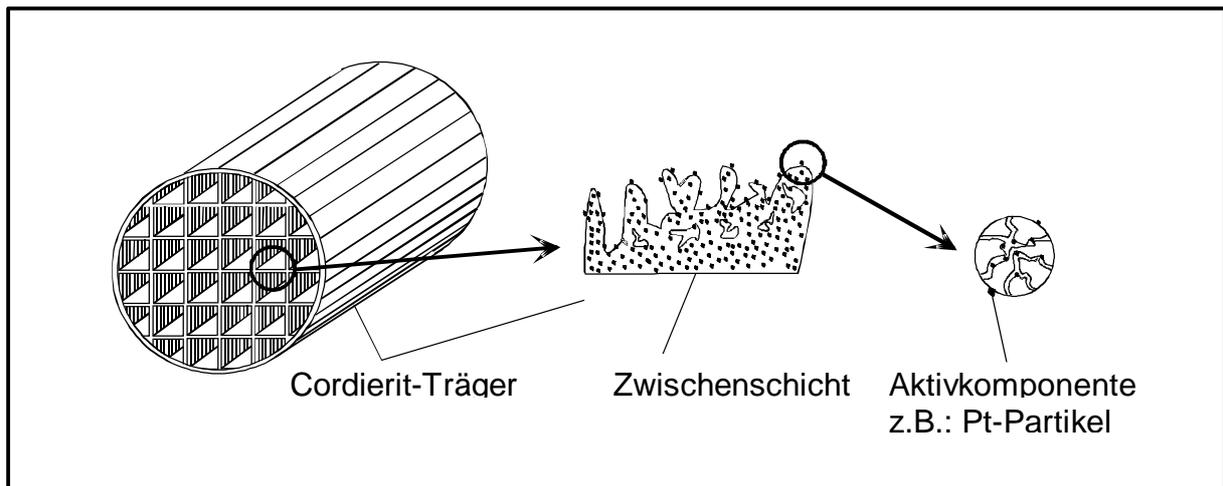


Abb. 4-6: Typischer Aufbau eines Trägerkatalysators [3]

2. Da die spezifische Oberfläche des keramischen Grundkörpers (ca. $1\text{ m}^2/\text{g}$) sehr gering ist, sollte diese aufgrund reaktionstechnischer Überlegungen durch Aufbringung einer Zwischenschicht („Washcoat“) vergrößert werden. Der Washcoat besteht zumeist aus Aluminiumoxid und kann entweder unter Verwendung der Sol/Gel-Technik oder mit Hilfe der sogenannten Suspensionsmethode auf die Wabenkörper aufgebracht werden. Zusätzlich können im „Washcoat“ bestimmte Additive, wie etwa metallausgetauschte Zeolithe eingebunden sein.

3. Die Aktivkomponenten stellen die eigentlichen katalytisch aktiven Substanzen dar und werden durch Tränkung des beschichteten Trägers mit einer gewünschten Salzlösung

aufgebracht. Durch eine anschließende Nachbehandlung, wie beispielsweise der Reduktion im H_2 -Strom, werden die Aktivkomponenten schließlich aktiviert.

In Abb. 4-6 ist der typische Aufbau eines Trägerkatalysators schematisch dargestellt.

4.4.1 Beschichtung des Grundkörpers mit Hilfe der Suspensionsmethode

Die Beschichtung des wabenförmigen Katalysatorgrundkörpers kann – wie weiter oben bereits erwähnt – mit Hilfe der sogenannten Suspensionsmethode erfolgen. Dabei wird eine wäßrige Suspension, in welcher der aufzubringende Festkörper (z. B. ZrO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 oder etwa Zeolithe) fein dispergiert vorliegt, als Beschichtungsmedium („Slurry“) herangezogen.

Der Vorteil der Suspensionsmethode liegt vor allem darin, daß auch geometrisch schwer zugängliche Systeme, wie etwa Wabenkörper, beschichtet werden können. Durch mehrmalige Tränkung des Wabenkörpers mit der hergestellten Suspension kann außerdem eine verhältnismäßig homogene Beschichtung bei gleichzeitig hoher Massenbeladung erfolgen [31, 32].

4.4.2 Aufbringung von Aktivkomponenten

Die Träger können prinzipiell nach verschiedenen Verfahren mit den Aktivkomponenten versehen werden. Ein weit verbreitetes Verfahren stellt dabei die Tränkung der Wabenkörper mit Salzlösungen der Aktivkomponente dar. Bei der Auswahl einer in die Aktivkomponente zu überführenden Vorstufe („Precursor“) muß berücksichtigt werden, daß keine unerwünschten Zersetzungsprodukte auf dem Katalysator zurückbleiben. Die Menge an aktiver Komponente, die auf den Katalysatorträger aufgebracht wird, kann über die Konzentration der Tränklösung und über die Anzahl der Imprägnierschritte variiert werden.

Der Tränkvorgang selbst kann auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen: Zum einen durch Imprägnierung ohne Lösungsmittelüberschuß und zum anderen durch Tränkung mit Lösungsmittelüberschuß.

4.4.3 Aktivierung der Katalysatorvorläufer

Nach der erfolgten Tränkung werden die Katalysatoren einer Aktivierung unterzogen. Hierbei werden die Schritte Trocknung, Kalzinierung und Reduktion unterschieden.

Bei der Trocknung wird lediglich intrapartikuläres Wasser und eventuell vorhandenes Hydratwasser entfernt. Je nach Wahl der Aufheizgeschwindigkeit und der Trocknungstemperatur kann dabei die Dispersion der Aktivkomponenten beeinflusst werden.

Die Kalzinierung hat einen noch größeren Einfluß auf die Aktivität als die Trocknung des Katalysators, da es beim Erhitzen zu einer Änderung der Phasenzusammensetzung im Katalysator kommen kann.

Zur Reduktion werden bevorzugt gasförmige Reduktionsmittel (z.B. Wasserstoff oder Kohlenmonoxid) verwendet. Die Auswahl des Reduktionsmittels und der Reaktionsbedingungen (Konzentration und Temperatur) erfolgt in der Regel im Hinblick auf eine möglichst feine Verteilung der Aktivkomponente auf dem Katalysator.

4.5 Verwendete Analysemethoden

4.5.1 Atomabsorptionsspektroskopie

Mittels der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) können Elemente in Lösung sowohl qualitativ als auch quantitativ bestimmt werden. Die Grundlage der AAS besteht darin, daß ein Lichtquant, welches von einem angeregten Atom emittiert wird, von einem nicht angeregten Atom des gleichen Elements absorbiert werden kann. Deshalb muß die flüssige Analysenprobe in einer Flamme zunächst verdampft werden. Durch diesen Dampf wird dann die Lichtstrahlung des zu bestimmenden Elements geschickt. Dabei kommt es zur teilweisen Absorption der Strahlung durch die dampfförmigen Atome. Die meßbare Extinktion ist entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gl. 4-10) proportional zur Konzentration der freien Teilchen und damit auch zur Konzentration dieses Elements in der Lösung [33, 34].

$$E = \lg(I_0 / I) = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{Gl. 4-10})$$

mit: E = Extinktion
 I_0 = Intensität des eingestrahlten Lichts
 I = Intensität des Lichts nach Durchlaufen der Probe
 ε = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
 c = Konzentration der zu bestimmenden Lösung
 d = Schichtdicke

Zur Messung der verschiedenen Elemente muß stets eine Kalibrierung vorgenommen werden, bei der die Extinktion von Kalibrierlösungen bekannter Konzentration gemessen wird.

Die Bestimmungen werden an einem Atomabsorptionsspektrometer vom Typ SP9 der Fa. Philips/Kassel vorgenommen.

4.5.2 N₂-Sorptometrie

Zur Oberflächenbestimmung poröser Feststoffe nutzt man ihre Fähigkeit, Gasmoleküle zu adsorbieren (i.d.R. wird Stickstoff verwendet, daher auch der Name N₂-Sorptometrie). Dazu wird die Anzahl der Gasteilchen ermittelt, die zur Ausbildung einer vollständigen, monomolekularen Bedeckung des Adsorbens notwendig sind. Ist der Platzbedarf eines adsorbierten Moleküls bekannt, kann somit die Größe der Oberfläche bestimmt werden.

Die Bestimmung der Adsorbatmenge bei vollständiger Bedeckung erfolgt indirekt, zumeist über die Aufnahme der Adsorptionsisothermen. Die am häufigsten verwendete Isotherme, welche auch die Mehrschichtenadsorption berücksichtigt, wird nach **Brunnauer**, **Emmet** und **Teller** benannt. Die sogenannte **BET**-Isotherme gibt die Anzahl der adsorbierten Gasmoleküle als Funktion des Druckes bei konstanter Temperatur an. Zur Aufnahme der BET-Isothermen ist für verschiedene Adsorptivdrücke die jeweilige spezifische Oberflächenbeladung zu messen. Eine wesentliche Vereinfachung gegenüber dieser Mehrpunktmethode bietet das sogenannte Einpunkt-Differenzverfahren nach Haul und Dümbgen [35].

Hierbei handelt es sich um ein vergleichendes Verfahren, bei dem zwei Adsorptionsgefäße mit gleichem Volumen und gleicher Oberfläche zum Einsatz kommen, wobei das eine mit der Probesubstanz gefüllt ist, während das andere leer bleibt und als Referenz dient. Damit beide Gefäße die gleiche Gasmenge enthalten, werden sie bei gleicher Temperatur und gleichem

Druck mit Stickstoff gefüllt. Beim Abkühlen der beiden Gefäße auf -196 °C bewirkt die Adsorption des Stickstoffs an der Probe einen Druckunterschied zwischen Adsorptions- und Vergleichsgefäß. Der Druckunterschied wird mit einem Differentialmanometer gemessen. Aus der Druckdifferenz und dem Atmosphärendruck kann die spezifische Oberfläche nach BET gemäß Gl. 4-11 und 4-12 berechnet werden [36].

$$p = C_1 \cdot p_B \cdot C_2 \cdot \Delta h \quad (\text{Gl. 4-11})$$

$$S_g = 0,0021 \frac{(785 - p)\Delta h}{m} (K_1 + K_2 \cdot p) \quad (\text{Gl. 4-12})$$

p = Gleichgewichtsdruck

m = Probenmasse

Δh = Druckdifferenz am Manometer

p_B = Einfülldruck \equiv Atmosphärendruck

S_g = spezifische Oberfläche nach BET

C_1, C_2, K_1, K_2 sind Apparatekonstanten.

Zur Bestimmung der BET-Oberfläche nach der Einpunktmethode wird in der vorliegenden Arbeit eine Adsorptionsapparatur vom Typ Area-Meter II der Firma Ströhlein-Instruments/Kaarst verwendet.

4.5.3 Thermogravimetrie

Bei der Thermogravimetrie (TG) wird mit Hilfe einer Thermowaage (hier: Typ STA 409 der Fa. Netzsch/Selb) die Masse oder die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit gemessen. Während der Messung wird die Probe einem zuvor festgelegten Temperaturprogramm unterworfen und die damit verbundene Massenänderung simultan erfaßt. Beispielsweise kann ein Massenverlust aufgrund von Zersetzungsreaktionen eintreten, in deren Verlauf flüchtige Komponenten an die Umgebung abgegeben werden.

Ferner kann die Probe durch Aufnahme eines Reaktionspartners aus der sie umgebenden Atmosphäre eine Massenzunahme erfahren, wie etwa bei einer Oxidation.

Die Aufheizung der Probe erfolgt in einem senkrecht angeordneten Rohrofen, der sich durch ein äußerst homogenes Temperaturprofil im Ofeninneren auszeichnet. Um zu verhindern, daß die Probe während der Messung ihre Position innerhalb des Ofens verändert, wodurch sie in einen Bereich inhomogener Temperaturverteilung gelangen könnte, arbeitet die Waage mit elektromagnetischer Kompensation. Hierbei werden die durch Massenänderung hervorgerufenen Kräfte mit Hilfe von elektromagnetischen Kräften ausgeglichen. Der Betrag der Massenänderung kann direkt aus der zur Kompensation notwendigen elektrischen Größe (Strom oder Spannung) bestimmt werden. Durch die Anordnung des Ofens oberhalb der Waage werden Beeinträchtigungen durch Konvektion durch aufsteigende heiße Gase vermieden. Die Temperatur wird mit Thermoelementen gemessen, auf die der aus Al_2O_3 bestehende Tiegel aufgesteckt ist. Die Steuerung der Thermowaage sowie die Datenerfassung übernimmt ein entsprechend ausgestatteter Rechner [33].

4.5.4 Röntgendiffraktometrie

Bei der Röntgendiffraktometrie werden Röntgenstrahlen an kristallinen Pulvern gebeugt. Durch dieses Verfahren können Festkörper strukturell identifiziert werden, da jedes kristalline Material ein charakteristisches Diffraktogramm aufweist. Die Grundlage der Beschreibung der Röntgenbeugung stellt die Bragg-Gleichung dar (Gl. 4-13), nach der es zur positiven Interferenz der reflektierten bzw. gebeugten Strahlen kommt, wenn λ ein ganzzahliges Vielfaches von $2 \cdot d \cdot \sin\Theta$ beträgt [37]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\Theta \quad (\text{Gl. 4-13})$$

λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlen

d = Netzebenenabstand

Θ = Beugungswinkel

$n = 1, 2, \dots$

Die Analysen werden mit einem Diffraktometer vom Typ 501 der Fa. Siemens/Karlsruhe mit gekoppeltem $2\Theta/\Theta$ -Antrieb durchgeführt. Die technischen Daten der Messungen sind im weiteren aufgeführt. Verwendete Röntgenstrahlung: Cu- K_{α} mit $\lambda = 1,5405$ nm, Röhrenspannung: 40 kV, Röhrenstrom: 30 mA, Anfangswinkel (in 2Θ): 20° , Endwinkel (in 2Θ): 80° , Schrittweite (in 2Θ): $0,05^{\circ}$, Meßzeit pro Schritt: 1 s.

Die Identifizierung der untersuchten Materialien erfolgt mit Hilfe der ASTM-Datei.

4.6 Versuchsanlage zur Bestimmung der Katalysatoraktivität

4.6.1 Anlagenschema

Die Versuchsanlage zur Bestimmung der Katalysatoraktivität gliedert sich im wesentlichen in drei Funktionseinheiten:

1. Gasdosierung,
2. Reaktor,
3. Analytik.

1. In der Gasdosiereinheit wird ein Modellabgas aufbereitet, das sich aus N_2 , N_2O und ggf. O_2 , H_2O bzw. H_2 zusammensetzt. Die Dosierung der einzelnen Gase (H_2O -Dosierung über Wasserdampfsättiger) erfolgt mit Hilfe von thermischen Massendurchflußreglern der Firma MKS Instruments/München. In der Dosiereinheit ist ein System von Mischkammern für eine möglichst homogene Durchmischung des synthetischen Modellabgases enthalten. Zur Messung der Eingangskonzentrationen wird das Modellabgas über einen Bypass am Reaktor vorbeigeleitet.

2. Zentrales Element der Anlage stellt der Integralreaktor dar. Dieser besteht aus einem beheizten Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 21 mm. Der Wabenkörper wird mit Quarzwolle umwickelt und so im Quarzrohr fixiert. Diese Anordnung verhindert Totzonen zwischen Reaktorwand und dem Katalysatorkörper. Am vorderen und hinteren Glasaufsatz des

Quarzrohres befindet sich je ein NiCr-Ni-Thermoelement, welches die Temperatur unmittelbar vor bzw. hinter dem Katalysator erfaßt.

3. Die Gasanalytik setzt sich aus Analysengeräten für O_2 sowie N_2O zusammen, auf die in Abschnitt 4.6.2 näher eingegangen wird.

Das Leitungssystem der Versuchsanlage besteht aus Edelstahlrohren, die mit Heizbändern auf einer Temperatur von ca. 140 °C gehalten werden, um die Abscheidung von Kondenswasser zu verhindern.

Die in den entsprechenden Gasanalysatoren gemessenen Volumenanteile der Gasspezies werden in ein Strom-/Spannungssignal umgewandelt, kontinuierlich von einem 30-Kanal-Schreiber registriert und in einem Auswertungsprogramm weiterverarbeitet.

Abb. 4-7 enthält das Fließschema der Anlage.

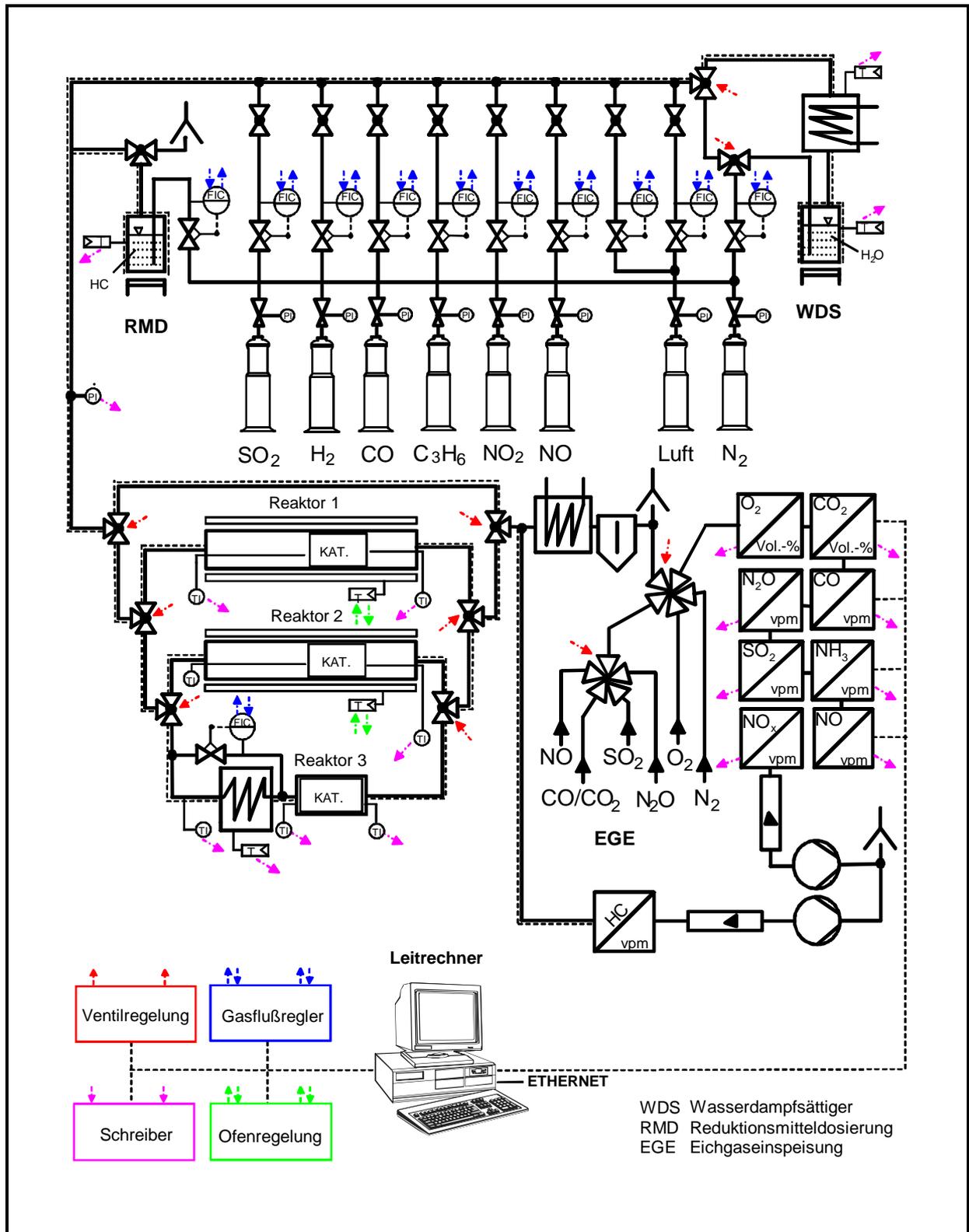


Abb. 4-7: Fließschema der Versuchsanlage [3]

4.6.2 Analysenmethoden zur Bestimmung der einzelnen Gaskomponenten

4.6.2.1 Erfassung von Lachgas mittels NDIR-Spektroskopie

Moleküle mit permanentem Dipolmoment besitzen die Eigenschaft, Infrarotstrahlung zu absorbieren. Die Aufnahme der Strahlungsenergie erfolgt für jede Molekülart charakteristisch in diskreten Energiestufen und entspricht der Anhebung des Moleküls vom Grundzustand in höhere Rotations- und/oder Schwingungszustände. Zur Absorption kommt es dann, wenn die eingestrahlte Energie der Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und einem angeregten Zustand entspricht. Somit kann über die eingestrahlte Frequenz eine Identifizierung und über die Extinktion eine quantitative Bestimmung erfolgen.

Im Unterschied zu der beschriebenen Vorgehensweise arbeitet das verwendete NDIR-Spektrometer vom Typ Ultramat 5E der Firma Siemens/München nach einem Verfahren, das keine Wellenlängenselektion benötigt. Es wird daher als **Nicht-Dispersive-InfraRot-Spektroskopie** bezeichnet.

Als Strahlungsquelle dient eine Heizwendel, die den gesamten zu untersuchenden IR-Bereich emittiert. Die Strahlung wird in zwei Bündel gleicher Intensität geteilt. Zur meßtechnischen Eliminierung der Absorption durch das Küvettenmaterial wird das Strahlungsbündel abwechselnd durch die gefüllte Probenküvette und eine Vergleichsküvette geschickt. Aus der Differenz der Intensität von Vergleichs- und Probenseite wird über das Lambert-Beer'sche Gesetz (vgl. Gl. 4-10) die Konzentration der entsprechenden Komponente berechnet.

Die Identifizierung der Molekülart erfolgt hier simultan zur Extinktionsmessung in einem pneumatischen Strahlungsdetektor, der die zu bestimmende Gaskomponente als Reinstoff enthält. Das Gas im Detektor erwärmt sich proportional zur Strahlungsintensität verschieden stark, dehnt sich aus und strömt durch einen Strömungsfühler in eine Ausgleichskammer. Naturgemäß tragen nur die für das Detektorgas charakteristischen Wellenlängen zur Erwärmung bei.

4.6.2.2 Erfassung von Sauerstoff mittels Magnetomechanik

Die magnetomechanische Erfassung von Sauerstoff beruht darauf, daß die paramagnetischen Sauerstoffmoleküle im inhomogenen Magnetfeld zur Stelle höchster Induktion gezogen werden und dabei Kräfte auf einen beweglichen Hohlkörper ausüben. Sauerstoff kann aufgrund seiner vergleichsweise hohen magnetischen Suszeptibilität auch in Anwesenheit anderer paramagnetischer Gase noch selektiv bestimmt werden.

Der verwendete Sauerstoffanalysator vom Typ Magnos 6G der Firma Hartmann & Braun/Frankfurt a. M. enthält einen hantelförmigen Quarz-Hohlkörper, der wie eine Drehwaage an Spannbändern gelagert ist. Gelangen Sauerstoffmoleküle mit dem zu analysierenden Gasgemisch in die Meßzelle, erfährt der Hohlkörper eine Auslenkung, die mittels optischer Sensoren registriert und elektronisch ausgewertet wird.

5 Experimenteller Teil

Zur Minderung der beim Alternativ-SCR-Verfahren entstehenden Lachgas-Emissionen werden im folgenden sogenannte Spaltkatalysatoren präpariert, welche eine effektive Zersetzung des N_2O bewirken sollen. Zu diesem Zwecke werden unterschiedliche, ionenausgetauschte ZSM5- und Y-Zeolithe sowie elementares Ruthenium eingesetzt. Dabei werden vorzugsweise Übergangsmetalle in die Zeolithe eingeführt, da diese allgemein eine recht hohe katalytische Aktivität aufweisen.

In den nachfolgenden Abschnitten sind sowohl die Herstellung und Charakterisierung der zu untersuchenden Trägerkatalysatoren sowie die im Rahmen der Aktivitätsmessungen erzielten Ergebnisse wiedergegeben.

5.1 Herstellung und Charakterisierung der N_2O -Spaltkatalysatoren

5.1.1 Durchführung des Ionenaustausches an den ZSM5- und Y-Zeolithen

Es werden 25 g des Zeolithen H-ZSM5 bzw. H-Y mit 75 ml einer einmolaren wässrigen NaCl-Lösung gemischt und anschließend solange mit verdünnter Natronlauge versetzt bis sich ein pH-Wert von 13 einstellt. Diese Lösung wird dann 12 h bei 60 °C belassen, um möglichst eine vollständige Überführung der Zeolithe in ihre Na-Form zu erreichen. Nachfolgend wird die überschüssige NaCl-Lösung entfernt und der Rückstand zweimal mit deionisiertem Wasser ausgewaschen.

Anschließend erfolgt der eigentliche Ionenaustausch. Hierbei werden 10 g des Zeolithen Na-ZSM5 bzw. Na-Y über einen Zeitraum von 12 h in 100 ml der entsprechenden wässrigen Metallsalz-Lösung (s. Tab. 5-1) bei 60 °C getempert. Nach Entfernen der überschüssigen Tränklösung und wiederholtem Auswaschen mit destilliertem Wasser werden die Pulver 5 h bei 70 °C und danach 2 h bei 200 °C getrocknet [3].

5.1.2 Bestimmung des Ionenaustauschgrades der ZSM5- und Y-Zeolithe

Die Ermittlung des jeweils erzielten Ionenaustauschgrades wird mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie vorgenommen. Da Zeolithe die Eigenschaft besitzen, Wasser in sehr hohem Ausmaß zu adsorbieren, muß zunächst der Wassergehalt der Probensubstanz mittels TG bestimmt werden. Die am Zeolith sorbierte Menge an Wasser ist dann bei der Einwaage für die AAS-Analyse zu berücksichtigen.

Bei der Durchführung der thermogravimetrischen Analysen werden ca. 15 mg der zu untersuchenden Zeolith-Probe mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C/min auf eine Endtemperatur von 600 °C in einem Stickstoffstrom von 50 ml/min erhitzt. Der dabei eintretende Massenverlust wird der Verdampfung des am Zeolithen sorbierten Wassers zugeschrieben.

Im Falle der Durchführung der Atomabsorptionsspektroskopie ist aufgrund der Schwerlöslichkeit der Zeolithe zur Probenvorbereitung ein Säureaufschluß unter erhöhtem Druck notwendig. Für diese Druckaufschlüsse werden sogenannte Tölg-Bomben verwendet. Bei den Zeolithaufschlüssen werden zwischen 0,5 und 1 g der Proben in den Tefloneinsatz der Tölg-Bomben eingewogen und mit 20 ml einer Flußsäure/Salpetersäure-Mischung (Stoffmengenverhältnis 3:1) versetzt.

Der Tefloneinsatz wird im Druckautoklaven verschlossen und 6 h bei 200 °C belassen. Nach erfolgtem Aufschluß wird der Metallgehalt mittels AAS bestimmt.

Die Metallkonzentrationen in den Probelösungen werden dabei nach dem sogenannten Standard-Kalibrationsverfahren ermittelt. Zur Erstellung einer Kalibriergeraden werden zunächst die Extinktionen einer Verdünnungsreihe von Metall-Standardlösungen mit definierten Konzentrationen gemessen. Anschließend wird mit Hilfe der linearen Regression eine Bezugsfunktion berechnet, die den Zusammenhang von Konzentration und Extinktion beschreibt. Durch die erstellte Regressionsgerade können die unbekanntes Probenkonzentrationen ermittelt werden. Der relative Fehler bei den AAS-Bestimmungen beläuft sich bei den vorliegenden Messungen auf ca. 5 %.

Unter Berücksichtigung der in den Alumosilikaten jeweils enthaltenen Wassermengen und der entsprechenden Molmassen der verwendeten Zeolithtypen [38] kann schließlich der

Tab. 5-1: Eingehaltene Parameter bei der Herstellung ionenausgetauschter ZSM5- und Y-Zeolithe und die daraus resultierenden Ionenaustauschgrade

Ionenausgetauschter ZSM5- bzw. Y-Zeolith	verwendetes Metallsalz	Konzentration der Metallsalz-Lsg. [mol/l]	Ionenaustauschgrad für ZSM5- bzw. Y-Zeolith [%]
Cr-ZSM5	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	0,05	104
Cr-Y	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	0,05	112
Mn-ZSM5	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	0,05	98
Mn-Y	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	0,05	113
Fe-ZSM5	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	0,05	109
Fe-Y	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	0,05	105
Co-ZSM5	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,05	96
Co-Y	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,05	103
Ni-ZSM5	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,05	116
Ni-Y	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,05	96
Cu-ZSM5	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	0,05	85
Cu-Y	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	0,05	92
Zn-ZSM5	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,05	113
Zn-Y	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,05	98
Rh-ZSM5	RhCl_3	0,05	92
Rh-Y	RhCl_3	0,05	87
Ru-ZSM5 I	RuCl_3	0,05	115
Ru-Y	RuCl_3	0,05	89
Ru-ZSM5 II	RuCl_3	0,01	80
Ru-ZSM5 III	RuCl_3	0,005	20

Ionenaustauschgrad berechnet werden als Quotient des mittels TG und AAS bestimmten Massenanteils an ausgetauschtem Metall bezogen auf den theoretischen Massenanteil an ausgetauschtem Metall bei $\alpha=1$.

Eine Zusammenfassung der beim Ionenaustausch eingestellten Parameter und die daraus resultierenden Ionenaustauschgrade der jeweiligen Katalysatormaterialien ist in Tab. 5-1 gegeben.

Wie aus Tab. 5-1 zu ersehen ist, erfolgt bei einigen Präparaten ein sogenannter Überaustausch³ ($\alpha_{\text{Austausch}} > 100 \%$). Dies bedeutet, daß auf der Zeolithoberfläche die Metalle vermutlich noch in anderer Form, vorzugsweise als Oxide vorliegen. Ansonsten belaufen sich die erzielten Austauschgrade auf rund 90 bis 100 %. Damit sollte eine vergleichende Betrachtung der Wirksamkeit dieser Substanzen bei der katalysierten N_2O -Zersetzung möglich sein.

Im Vorgriff auf die in Abschn. 5.2.4 und 5.2.5 vorgestellten Ergebnisse wird außerdem die Herstellung von Ru-ZSM5-Zeolithen mit unterschiedlichen Ionenaustauschgraden vorgenommen (s. Tab. 5-1, Ru-ZSM5 I-III).

5.1.3 Herstellung der Trägerkatalysatoren

Die zeolithhaltigen sowie Ru-Trägerkatalysatoren werden ausschließlich auf der Basis von Cordierit-Wabekörpern hergestellt. Dabei dient Aluminiumoxid bei den erstgenannten Katalysatorsystemen als Binderphase, während es bei den Ru/ Al_2O_3 -Kontakten als oberflächenvergrößernde Zwischenschicht fungiert.

Zur Differenzierung der Aktivität der verschiedenen Aktivkomponenten vom reinen Trägersystem, wird ebenfalls ein ausschließlich mit Aluminiumoxid beschichteter Wabekörper hergestellt.

Die einzelnen Verfahrensschritte bei der Präparation der Trägerkatalysatoren werden nun im folgenden näher beschrieben.

³ Streng genommen handelt es sich hierbei um keinen Ionenaustausch. In der Literatur [4] werden aber auch überausgetauschte Proben durch den Ionenaustauschgrad charakterisiert.

Ein 2,7 cm langer zylindrischer Wabenkörper⁴ (62 Zellen/cm²) mit einem Durchmesser von 1,8 cm wird ca. 5 min lang in einer Suspension aus rund 10 g metallausgetauschtem Zeolith-Pulver und 30 ml einer gesättigten wäßrigen Al(NO₃)₃-Lösung getränkt. Im Falle der Ru/Al₂O₃-Katalysatoren wird anstelle des Zeolithen die gleiche Menge an γ -Aluminiumoxid verwendet. Das hierbei verwendete kristalline Aluminiumoxid wird aus einem Precursor, welcher den Handelsnamen „Pural SB“ trägt (Fa. Condea Chemie/Hamburg) und im wesentlichen aus Böhmit AlO(OH) besteht, durch zweistündiges Kalzinieren bei 600 °C gewonnen.

Nach dem Tränkvorgang werden die Kanäle mit Druckluft freigeblasen, wonach der beschichtete Wabenkörper über einen Zeitraum von 3 h bei 600 °C getempert wird. Das durch Tränkung aufgebrachte Al(NO₃)₃ wird dabei vollständig in Al₂O₃ überführt, wie Untersuchungen mittels Thermogravimetrie und Röntgendiffraktometrie zeigen.

Insgesamt werden die Cordierit-Grundkörper dreimal dem zuvor erwähnten Beschichtungsprozeß unterworfen. Die daraus resultierenden Massengehalte an Al₂O₃ bzw. zeolithischer Aktivkomponente und die hierzu korrespondierenden BET-Oberflächen sind in Tab. 5-2 bzw. 5-3 wiedergegeben.

Bei der Herstellung der Ru/Al₂O₃-Katalysatoren erfolgt zusätzlich noch eine Tränkung der Al₂O₃-beschichteten Wabenkörper mit einer wäßrigen RuCl₃-Lösung. Die Metallsalzlösung wird dabei im Überschuß zugegeben, sodaß der Träger vollständig in das Imprägniermedium eintaucht. Nach Beendigung des beschriebenen Tränkprozesses, der im allgemeinen 12 h andauert, wird der Wabenkörper wechselseitig mit Druckluft ausgeblasen bis alle Strömungskanäle von überschüssiger Rutheniumlösung befreit sind.

Im Anschluß daran wird das imprägnierte Material 3 h bei 110 °C getrocknet und schließlich zur Überführung des aufgebrachten Rutheniumsalzes in das Element einem verdünnten Wasserstoffstrom (10 Vol.-% H₂ / 90 Vol.-% N₂) ausgesetzt (30 min bei 300 °C, $\Delta T/\Delta t = 100$ °C/h).

Die verwendeten Konzentrationen der Ru-Lösungen und die daraus resultierenden Massenbeladungen an elementarem Ruthenium sind ebenfalls in Tab. 5-3 enthalten.

⁴ Das Verhältnis von Länge und Durchmesser entspricht etwa dem eines in der Praxis eingesetzten zylindrischen Wabenkörpers.

5.1.4 Bestimmung der BET-Oberfläche der Trägerkatalysatoren

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen mit Hilfe der BET-Einpunktmethode nach Haul und Dümbgen [39] erfolgt nach DIN 66132. Dazu werden zwischen 0,1 und 1,2 g des 12 h bei 150 °C vorgetrockneten Probenmaterials in ein Adsorptionsgefäß eingewogen und 1 h bei 300 °C mit Stickstoff gespült. Die Probe wird dann im verschlossenen Adsorptionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend werden Adsorptions- und Vergleichsgefäß 15 min mit Stickstoff gespült und danach 10 min mit flüssigem Stickstoff ($T = -196$ °C) gekühlt. Die sich dabei einstellende Druckdifferenz wird am Manometer abgelesen und die BET-Oberfläche mit den Gleichungen 4-11 und 4-12 bestimmt.

Zur Fehlerabschätzung des Einpunkt-Differenzverfahrens wurden zusätzlich zu Literaturdaten eigene Messungen mit Substanzen bekannter BET-Oberfläche herangezogen. Während in der Literatur relative Abweichungen gegenüber der Mehrpunktadsorption bis zu 5 % angegeben werden, liegen die Abweichungen des hier benutzten Gerätes bei drei verschiedenen Substanzen und je drei Messungen im Bereich zwischen 0,8 und 1,6 %, wobei es sich durchweg um negative Abweichungen gegenüber dem Sollwert handelt. Als entscheidender Verfahrensschritt wird die Probenvorbereitung (Desorption von Fremdmolekülen, insbesondere von Wasser) erkannt. Für einzelne Proben wird stichprobenartig aus je drei Messungen der relative Fehler der Oberfläche bestimmt. Dieser liegt bei maximal 4 %.

Die ermittelten BET-Oberflächen sind in Tab. 5-2 und 5-3 zusammengefaßt.

5.1.5 Bestimmung der Aktivkomponentenbeladung der Trägerkatalysatoren

Die Ermittlung der Beladung an zeolithischer Aktivkomponente sowie an Ruthenium erfolgt mit Hilfe der AAS entsprechend der in Abschn. 5.1.2 beschriebenen Vorgehensweise. Der Gehalt an Aluminiumoxid wird ebenfalls nach dem gleichen Analysenverfahren bestimmt, jedoch muß hierbei berücksichtigt werden, daß beim Säureaufschluß (hier lediglich mit halbkonzentrierter Salzsäure) auch zusätzlich das im Cordierit-Grundkörper enthaltene Al_2O_3 herausgelöst wird. Die genaue Bestimmung der Al_2O_3 -Massenbeladung wird daher durch Subtraktion der im Falle des Aufschlusses von reinem Cordierit herausgelösten Al-Menge vorgenommen.

Die gefundenen Massenbeladungen sind in Tab. 5-2 und 5-3 aufgeführt.

5.1.6 Übersicht zu ausgewählten physikalisch-chemischen Eigenschaften der Trägerkatalysatoren

In Tab. 5-2 und 5-3 sind die ermittelten BET-Oberflächen und Massenbeladungen der präparierten zeolithhaltigen bzw. Ru/Al₂O₃-Katalysatoren zusammengefaßt. Der lediglich mit Aluminiumoxid beschichtete Kontakt weist eine Al₂O₃-Beladung von 18 Ma.-% und eine BET-Oberfläche von 30 m²/g auf.

Der Gehalt an Al₂O₃ beträgt im Falle der zeolithbeschichteten Kontakte dagegen lediglich rund 3 Ma.-%. Die Zeolith-Beladungen liegen dabei stets zwischen 15 und 16 Ma.-%, während die jeweiligen BET-Oberflächen 30 bis 40 m²/g betragen (Tab. 5-2).

Zur Unterscheidung der mit verschiedenen Ru-Tränklösungen behandelten Kontakte sind die in Tab. 5-3 genannten Ru/Al₂O₃-Katalysatoren mit römischen Zahlen gekennzeichnet. Die Tabelle zeigt, daß die Beladung an Ruthenium mit ansteigender Konzentration der Tränklösung zunimmt. So resultieren aus der variablen Tränkkonzentration Ru-Gehalte von 0,05, 0,09 und 0,15 Ma.-%. Die BET-Oberflächen liegen bei rund 40 m²/g, während die Al₂O₃-Massenbeladungen 18 bzw. 19 Ma.-% betragen.

Tab. 5-2: BET-Oberfläche und Zeolith-Massenbeladung der zeolithhaltigen Trägerkatalysatoren

Aktivkomponente	BET-Oberfläche [m ² /g]	Zeolith-Massenbeladung [Ma.-%]
Cr-ZSM5	34	15
Cr-Y	31	15
Mn-ZSM5	31	15
Mn-Y	31	15
Fe-ZSM5	31	15
Fe-Y	33	15
Co-ZSM5	36	16
Co-Y	33	15
Ni-ZSM5	37	15
Ni-Y	36	15
Cu-ZSM5	40	15
Cu-Y	38	16
Zn-ZSM5	37	15
Zn-Y	38	15
Rh-ZSM5	37	16
Rh-Y	34	15
Ru-ZSM5 I	38	15
Ru-Y	38	16
Ru-ZSM5 II	39	16
Ru-ZSM5 III	37	15

Tab. 5-3: Konzentration der RuCl₃-Tränklösung; BET-Oberfläche sowie Massenbeladung an Aluminiumoxid und Ruthenium der Ru/Al₂O₃-Katalysatoren

Katalysator	Konz. d. Tränklösung [mol/l]	BET-Oberfläche [m ² /g]	Al ₂ O ₃ -Beladung [Ma.-%]	Ru-Beladung [Ma.-%]
Ru/Al ₂ O ₃ I	0,1	40	19,1	0,15
Ru/Al ₂ O ₃ II	0,05	38	17,9	0,09
Ru/Al ₂ O ₃ III	0,01	39	18,7	0,05

5.2 Ermittlung der Aktivität der N₂O-Spaltkatalysatoren

5.2.1 Definition des Umsatzes

Zur Beschreibung der Katalysatoraktivität wird im wesentlichen der N₂O-Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur herangezogen. Der Umsatz an N₂O ($U(N_2O)$) ist dabei definiert als [40]

$$U(N_2O) = \frac{c(N_2O)_{\text{ein}} - c(N_2O)_{\text{aus}}}{c(N_2O)_{\text{ein}}}$$

$c(N_2O)_{\text{ein}}$ = Konzentration an N₂O vor dem Katalysator

$c(N_2O)_{\text{aus}}$ = Konzentration an N₂O nach dem Katalysator

5.2.2 Versuchsbedingungen

Zur experimentellen Bestimmung der Spaltaktivität der hergestellten Katalysatoren werden die Materialien im Temperaturbereich zwischen 150 und 650 °C einem synthetischen Modellabgas ausgesetzt, welches lediglich Distickstoffmonoxid und Stickstoff enthält. Damit soll zunächst der Einfluß weiterer realer Abgaskomponenten auf die Katalysatoraktivität ausgeschlossen werden. Die Konzentration an N₂O (Eingang) beträgt 500 ppm, während die

Raumgeschwindigkeit auf 20.000 h^{-1} eingestellt wird. Die Untersuchungen werden unter quasistationären Reaktionsbedingungen mit einer Heizrate des Ofens von 100 °C/h durchgeführt.

Am Katalysator, welcher die höchste N_2O -Zersetzungsaktivität aufweist, werden darüber hinaus die Sauerstoff- und Wasser-Konzentration im Modellabgas (jeweils zwischen 0 und 20 Vol.-%) sowie die Raumgeschwindigkeit variiert, um das Umsatzverhalten des Kontaktes auch unter realitätsnäheren Bedingungen zu überprüfen.

Tab. 5-4 gibt eine Zusammenfassung der bei den Experimenten zur katalysierten N_2O -Zersetzung eingehaltenen Versuchsparameter.

Tab. 5-4: Zusammenfassung der Versuchsbedingungen bei der katalysierten N_2O -Zersetzung

N ₂ O-Konzentration	500 ppm
O ₂ -Konzentration	0, 5, 10, 20 Vol.-%
H ₂ O-Konzentration	0, 10, 20 Vol.-%
Raumgeschwindigkeit	20.000, 40.000, 60.000 h ⁻¹
Temperaturbereich	150 - 650 °C
Aufheizgeschwindigkeit des Reaktors	100 °C/h

5.2.3 Fehlerbetrachtung

In den folgenden Abschnitten wird der Umsatz an Lachgas als Beurteilungskriterium für die Aktivität der Spaltkatalysatoren herangezogen. Mit Hilfe der Fehlerfortpflanzungsrechnung läßt sich der jeweilige prozentuale Fehler berechnen. Der maximal mögliche Fehler für den N_2O -Umsatz beläuft sich auf weniger als 10 %, wenn der Umsatz an Lachgas mehr als 19 % beträgt. Die in den nachfolgenden Umsatzdiagrammen dargestellten Meßwerte stellen Mittelwerte aus drei Messungen dar, deren Standardabweichungen stets kleiner als 5 % sind.

5.2.4 Übergangsmetallausgetauschte ZSM5-Zeolithe

In Abb. 5-1 und 5-2 ist das Umsatzverhalten der ionenausgetauschten ZSM5-Zeolithe ⁵ bzw. des lediglich mit Al₂O₃ beschichteten Katalysators dargestellt. Abb. 5-1 zeigt, daß das Trägersystem Cordierit/Al₂O₃ keinerlei Aktivität bezüglich der N₂O-Zersetzung aufweist, sodaß die beobachteten Umsätze an den übrigen Kontakten allein auf die zeolithischen Aktivkomponenten zurückzuführen sind.

Weiterhin ist ersichtlich, daß an allen verwendeten ZSM5-Zeolithen der Umsatz stets mit steigender Temperatur zunimmt. Die Ru- und Co-ZSM5-Zeolithe besitzen dabei die höchste Spaltaktivität. An beiden Kontakten wird nämlich bei 650 °C ein Umsatz von knapp 0,7 erreicht. Allerdings weist der Ru-ZSM5-Katalysator bei Temperaturen unterhalb von 500 °C durchweg höhere N₂O-Umsätze als der Co-haltige Kontakt auf, dessen Anspringtemperatur bei ca. 380 °C zu finden ist. Am Ru-ZSM5-Alumosilikat können dagegen erste Umsätze bereits bei rund 280 °C beobachtet werden.

Deutlich geringere Umsetzungen werden beim Einsatz der Rh-, Cu- und Fe-ZSM5-Zeolithe gefunden, wobei am letztgenannten Kontakt noch die höchsten Umsatzwerte erzielt werden. An den Mn-, Cr-, Ni- und Zn-ZSM5-Zeolithen sind dagegen selbst bei 650 °C kaum nennenswerte N₂O-Umsätze zu erhalten.

⁵ Hier wird der Ru-ZSM5-Katalysator mit einem Ionenaustauschgrad von 115 % verwendet.

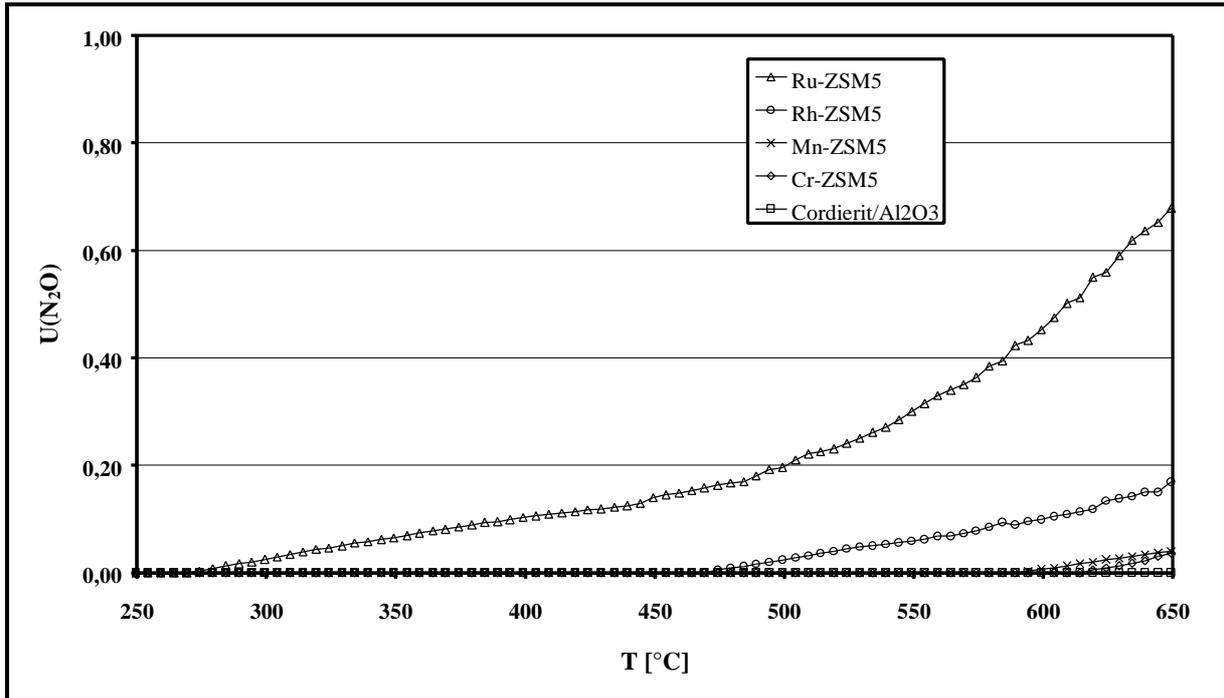


Abb. 5-1: Katalysierter N₂O-Umsatz an Ru (a=115%)-, Rh-, Mn-, Cr-ZSM5-Zeolithen und am Cordierit/Al₂O₃-Kontakt in Abhängigkeit von der Gaseintrittstemperatur
 c(N₂O) = 500 ppm, Rest: N₂, Raumgeschwindigkeit = 20.000 h⁻¹

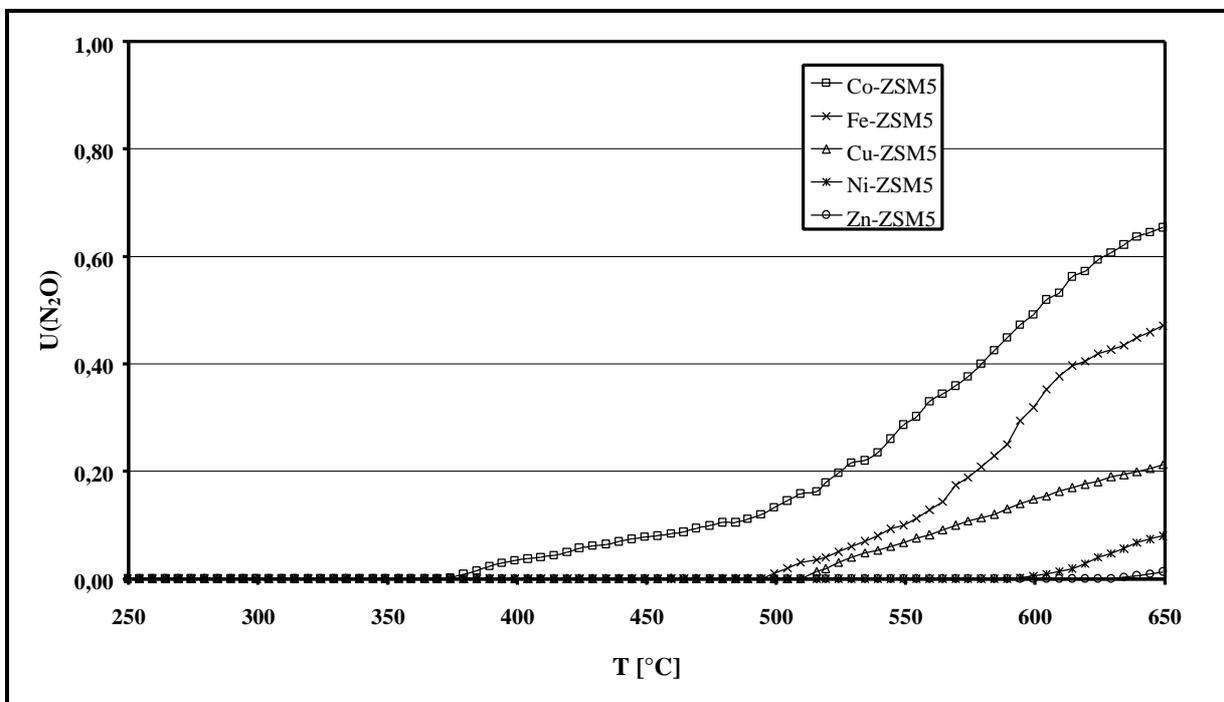


Abb. 5-2: Katalysierter N₂O-Umsatz an Co-, Fe-, Cu-, Ni- und Zn-ZSM5-Zeolithen in Abhängigkeit von der Gaseintrittstemperatur
 c(N₂O) = 500 ppm, Rest: N₂, Raumgeschwindigkeit = 20.000 h⁻¹

5.2.5 Übergangsmetallausgetauschte Y-Zeolithe

Abb. 5-3 zeigt die N_2O -Umsätze, welche beim Einsatz der Ru-, Rh-, Cu- und Co-Y-Zeolithe erreicht werden. Auf die Darstellung der Ergebnisse der übrigen Materialien (Cr-, Mn-, Ni- und Zn-Y-Zeolith) wird dagegen verzichtet, weil an diesen selbst bei 650 °C kaum merkliche Umsätze zu erzielen sind.

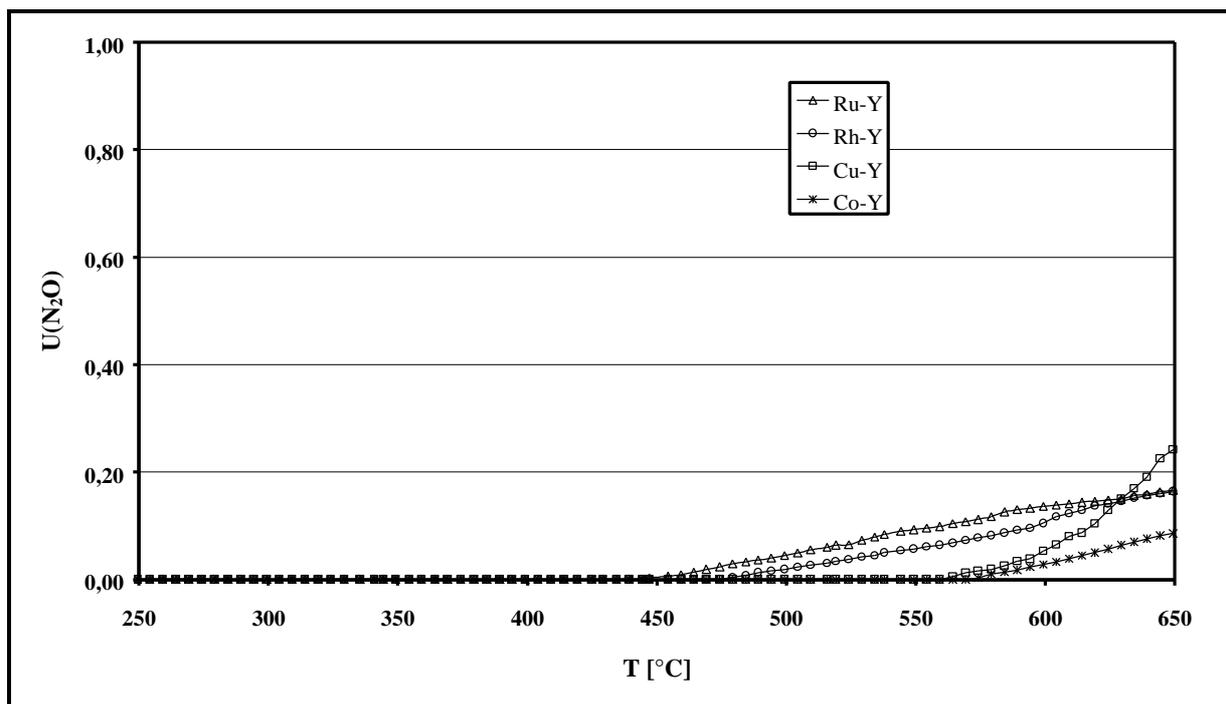


Abb. 5-3: Katalysierter N_2O -Umsatz an Ru-, Rh-, Cu- und Co-Y-Zeolithen in Abhängigkeit von der Gaseintrittstemperatur
 $c(N_2O) = 500$ ppm, Rest: N_2 , Raumgeschwindigkeit = 20.000 h⁻¹

Analog den Beobachtungen an den ZSM5-Zeolithen steigt die Aktivität der ionenausgetauschten Y-Zeolithe mit zunehmender Temperatur an. Der höchste unter Beteiligung von Y-Zeolithen gefundene Umsatz weist der Cu-haltige Katalysator auf. Hier werden bei 650 °C immerhin 25 % des Lachgases umgesetzt. Die Spaltung des N_2O setzt in diesem Fall allerdings erst bei ca. 565 °C ein.

Dagegen führen die Ru- und Rh-Y-Zeolithe bereits oberhalb von etwa 450 °C zu Umsätzen, welche aber nur auf 0,18 bei 650 °C ansteigen.

Die Aktivität des kobaltausgetauschten Y-Zeolithen ist äußerst gering, denn selbst bei 650 °C wird gerade eine N_2O -Konversion von 0,1 erreicht.

5.2.6 Variierung des Ionenaustauschgrades am Ru-ZSM5-Zeolithen

Wie in Abschn. 5.2.4.1 gezeigt, erweist sich der Ru-ZSM5-Zeolith als der Katalysator mit der höchsten N_2O -Spaltaktivität. Um nun den Einfluß des Ionenaustauschgrades auf die katalytische Wirksamkeit zu untersuchen, werden neben dem bereits untersuchten Kontakt ($\alpha=115\%$) auch Ru-ZSM5-Zeolithe mit Ionenaustauschgraden von 20 und 80 % verwendet (Abb. 5-4).

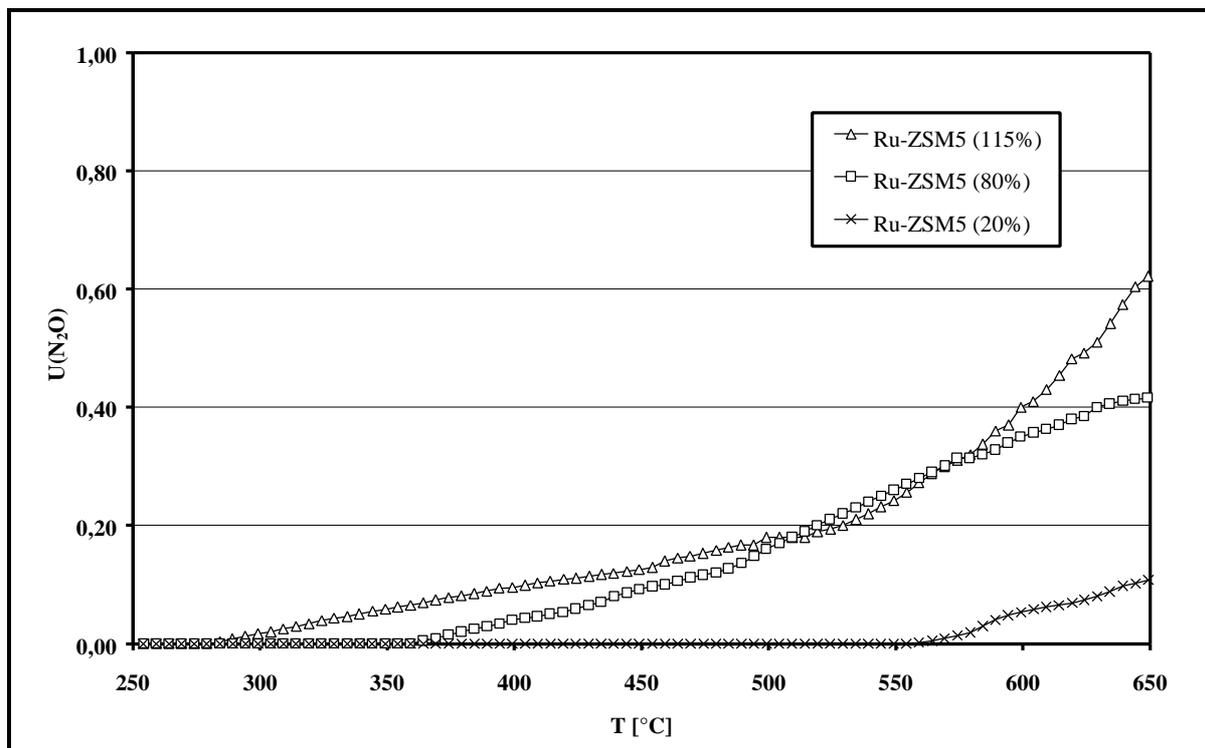


Abb. 5-4: Katalysierter N_2O -Umsatz an Ru-ZSM5-Zeolithen mit verschiedenen Ionenaustauschgraden (20, 80 und 115 %) in Abhängigkeit von der Gaseintrittstemperatur
 $c(\text{N}_2\text{O}) = 500 \text{ ppm}$, Rest: N_2 , Raumgeschwindigkeit = 20.000 h^{-1}

Aus der Abb. 5-4 ist ersichtlich, daß die Aktivität der Ru-ZSM5-Alumosilikate mit steigendem Ionenaustauschgrad zunimmt. Am Katalysator mit dem Austauschgrad von 115 % wird bei 650 $^\circ\text{C}$ fast 70 % der N_2O -Menge umgesetzt, während bei dieser Temperatur am Ru-ZSM5-Zeolith mit $\alpha = 20$ bzw. 80 % lediglich 10 bzw. 40 % der Menge an N_2O zersetzt werden.

5.2.7 Ru/Al₂O₃-Katalysatoren

Da Ruthenium hinsichtlich der N₂O-Spaltung eine sehr wirksame Aktivkomponente darstellt (vgl. Abschn. 5.2.4 und 5.2.6), wird im folgenden die Aktivität von elementarem Ru untersucht. Hierbei werden die präparierten Ru/Al₂O₃-Katalysatoren (siehe Abschnitt 5.1) mit Massenbeladungen an Ruthenium von 0,05, 0,09 und 0,15 Ma.-% verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse im Hinblick auf die N₂O-Zersetzung sind aus Abb. 5-5 zu ersehen.

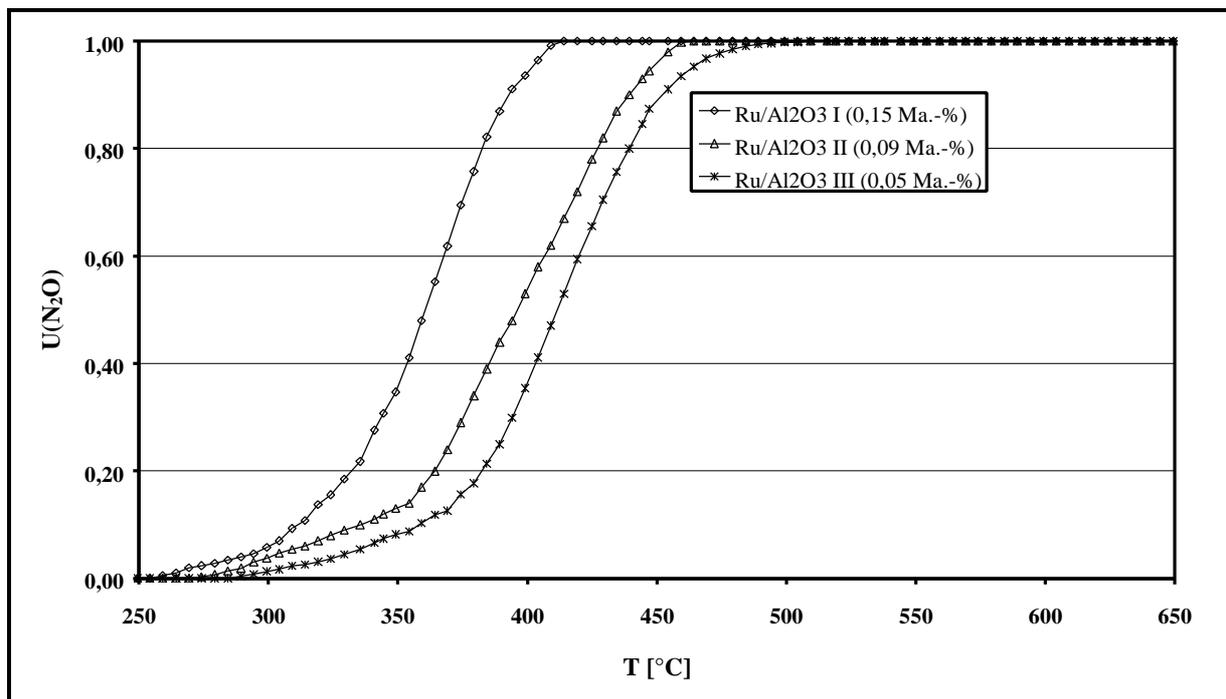


Abb. 5-5: Katalysierter N₂O-Umsatz an Ru/Al₂O₃-Katalysatoren mit verschiedenen Ru-Beladungen (0,05, 0,09 und 0,15 Ma.-%) in Abhängigkeit von der Gaseintrittstemperatur

c(N₂O) = 500 ppm, Rest: N₂, Raumgeschwindigkeit = 20.000 h⁻¹

Abb. 5-5 verdeutlicht zunächst, daß im untersuchten Temperaturbereich an allen drei eingesetzten Ru-Katalysatoren ein quantitativer N₂O-Umsatz erreicht wird. Dabei nimmt die Aktivität der Kontakte mit ansteigender Beladung an Aktivkomponente zu. So sind am Ru/Al₂O₃-Kontakt (0,15 Ma.-% Ru) Umsätze bereits ab ca. 260 °C zu erkennen, während am Katalysator mit der geringsten Ru-Massenbeladung (0,05 Ma.-% Ru) die Zersetzungsreaktion erst bei 280 °C anspringt.

Darüber hinaus stellt sich der quantitative Umsatz am Katalysator, welcher den höchsten Ru-Gehalt aufweist, bereits bei rund 415 °C ein. Dagegen bewirkt der Kontakt mit nur 0,05 Ma.-% Ruthenium erst bei einer Temperatur von ca. 485 °C einen vollständigen Umsatz an Distickstoffmonoxid.

5.2.8 Spezielle Untersuchungen am Ru/Al₂O₃-Katalysator (0,05 Ma.-%)

Wie Abb. 5-5 zeigt, weisen die Ru/Al₂O₃-Katalysatoren eine wesentlich höhere N₂O-Spaltaktivität als die untersuchten zeolithhaltigen Materialien auf. Aus diesem Grund wird im folgenden der Einfluß von Sauerstoff, Wasserdampf und der Raumgeschwindigkeit auf die Aktivität der Edelmetallkatalysatoren ermittelt. Damit soll die Abgasmatrix sukzessive an die im Kraftfahrzeug vorherrschenden Bedingungen angepaßt werden. Exemplarisch wird jeweils der Ru/Al₂O₃-Kontakt mit einer Ru-Beladung von 0,05 Ma.-% verwendet.

5.2.8.1 Einfluß von Sauerstoff auf die Spaltaktivität

Zur Untersuchung des Einflusses von Sauerstoff auf die Aktivität des Ru-haltigen Katalysators wird der O₂-Gehalt zwischen 0, 5, 10 und 20 Vol.-%⁶ variiert. Ansonsten entspricht das Modellabgas der in Tab. 5-4 genannten Zusammensetzung. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 5-6 wiedergegeben.

Aus der genannten Abbildung ist ersichtlich, daß die Aktivität des getesteten Katalysators mit zunehmendem Gehalt an Sauerstoff im Modellabgas merklich abnimmt.

Bereits bei Anwesenheit von lediglich 5 Vol.-% Sauerstoff erhöht sich die Anspringtemperatur des Katalysators gegenüber dem Experiment ohne O₂-Dosierung um ca. 80 °C auf 370 °C. Auch wird in Gegenwart von Sauerstoff selbst bei einer Temperatur von 650 °C kein vollständiger Umsatz mehr erzielt. Mit weiterer Erhöhung der Sauerstoff-Konzentration auf 10 bzw. 20 Vol.-% werden sowohl die Anspringtemperatur als auch der N₂O-Umsatz bei 650 °C nochmals deutlich verringert.

⁶ Der Sauerstoffgehalt im Abgas von Dieselmotoren beträgt je nach vorliegendem Lastzustand tatsächlich

etwa 5-20 Vol.-%.

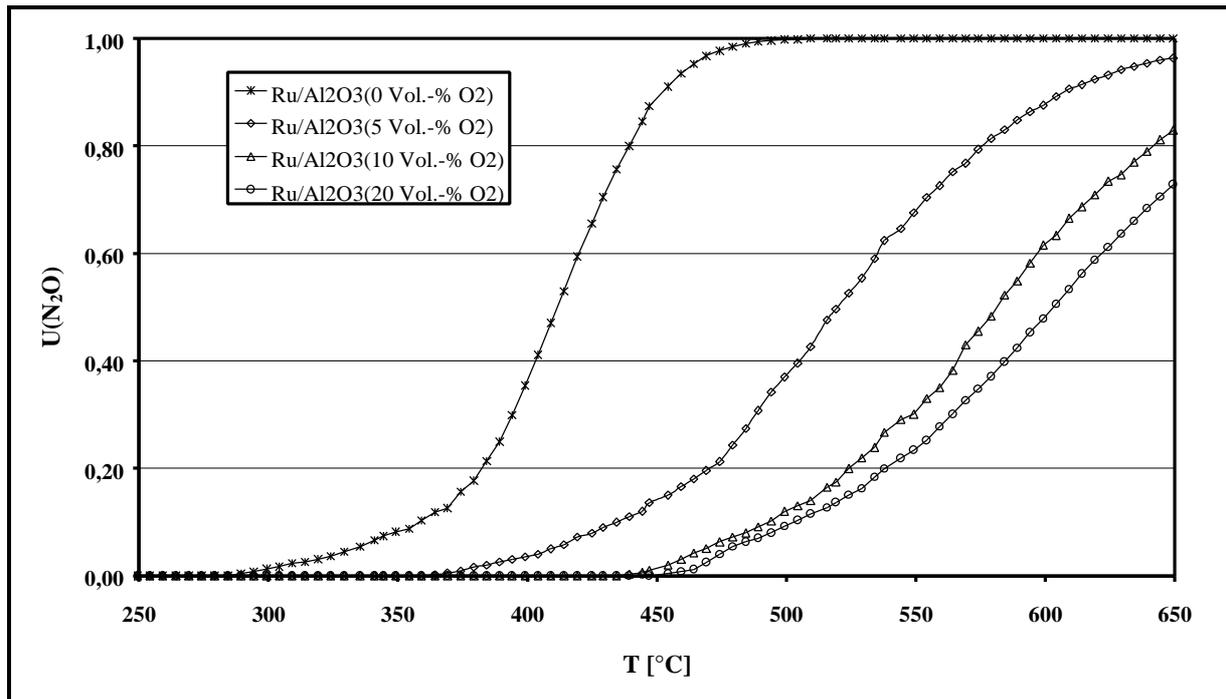


Abb. 5-6: Katalysierter N₂O-Umsatz am Ru/Al₂O₃-Katalysator mit einer Ru-Beladung von 0,05 Ma.-% in Abhängigkeit von der Sauerstoff-Konzentration und von der Gaseintrittstemperatur

$c(\text{N}_2\text{O}) = 500 \text{ ppm}$, $c(\text{O}_2) = 0, 5, 10, 20 \text{ Vol.-%}$, Rest: N₂, Raumgeschwindigkeit = 20.000 h^{-1}

5.2.8.2 Einfluß von Wasserdampf auf die Spaltaktivität

Zur Ermittlung des Einflusses von Wasserdampf auf die Spaltaktivität des Ru/Al₂O₃-Katalysators (0,05 Ma.-%) wird der Gehalt an H₂O zwischen 0, 10 und 20 Vol.-% verändert (Abb. 5-7). Die dabei verwendete Zusammensetzung des Simulatabgases kann wieder Tab. 5-4 entnommen werden.

In Abb. 5-7 ist die sinkende Aktivität des Ru/Al₂O₃-Katalysators mit zunehmendem Wasserdampfgehalt des Modellabgases deutlich zu erkennen. Während nämlich in Abwesenheit von Wasser ein quantitativer N₂O-Umsatz noch bei ca. 485 °C erreicht wird, kann am Ru/Al₂O₃-Kontakt bei Dosieren von H₂O selbst bei 650 °C keine vollständige Zersetzung des Distickstoffmonoxids mehr erfolgen.

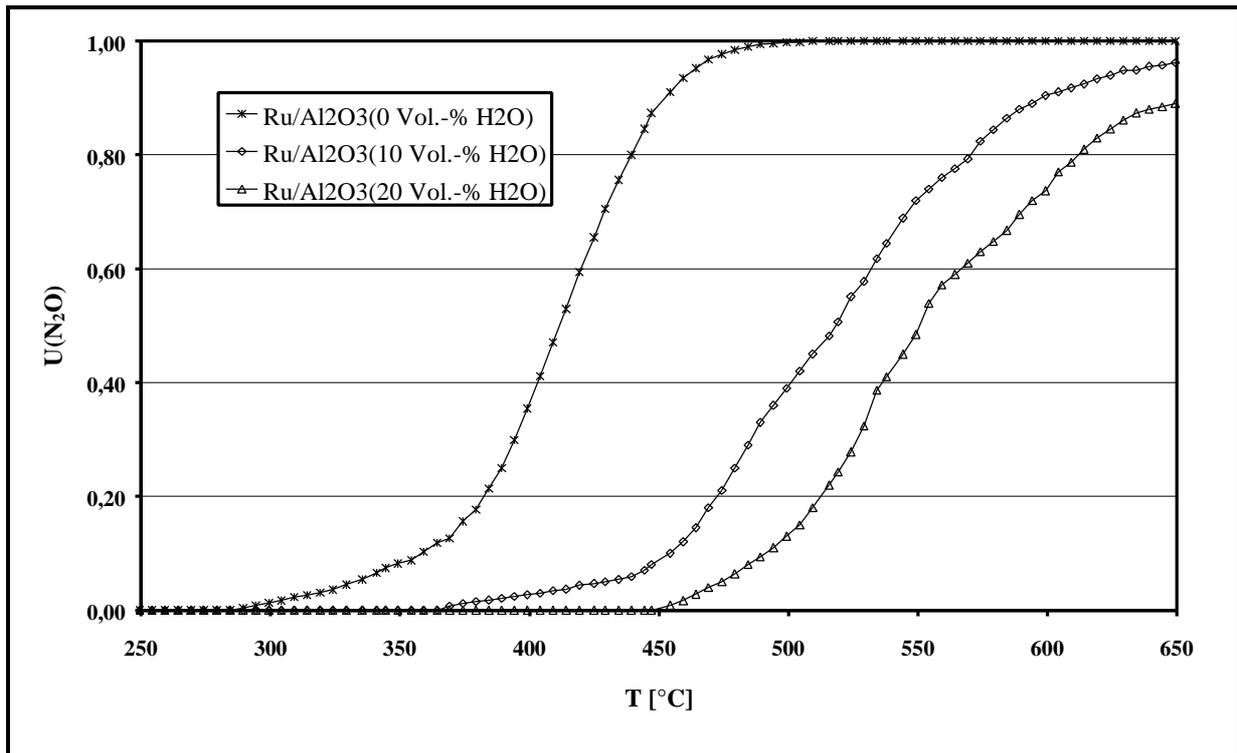


Abb. 5-7: Katalysierter N₂O-Umsatz am Ru/Al₂O₃-Katalysator mit einer Ru-Beladung von 0,05 Ma.-% in Abhängigkeit von der Wasser-Konzentration und von der Gaseintrittstemperatur

$c(\text{N}_2\text{O}) = 500 \text{ ppm}$, $c(\text{H}_2\text{O}) = 0, 10, 20 \text{ Vol.-%}$, Rest: N₂,
Raumgeschwindigkeit = 20.000 h⁻¹

Die mit zunehmender Wasser-Konzentration absinkende Katalysatoraktivität wird auch durch den Verlauf der Anspringtemperatur des Katalysators verdeutlicht. So ist unter Ausschluß von Wasserdampf ein Anspringen des Kontakts bereits bei rund 300 °C zu beobachten, während beim Zudosieren von 10 bzw. 20 Vol.-% H₂O die Anspringtemperatur auf etwa 350 bzw. 460 °C zurückgedrängt wird.

5.2.8.3 Einfluß der Raumgeschwindigkeit auf die Spaltaktivität

Zur Simulation der Raumgeschwindigkeit eines Diesel-Pkw im Teillastbetrieb wird die Raumgeschwindigkeit nicht nur auf 20.000 (Leerlauf), sondern auch auf 40.000 und

60.000 h⁻¹ eingestellt. Bei diesen Experimenten wird abermals die in Tab. 5-4 erwähnte Abgasmatrix verwendet.

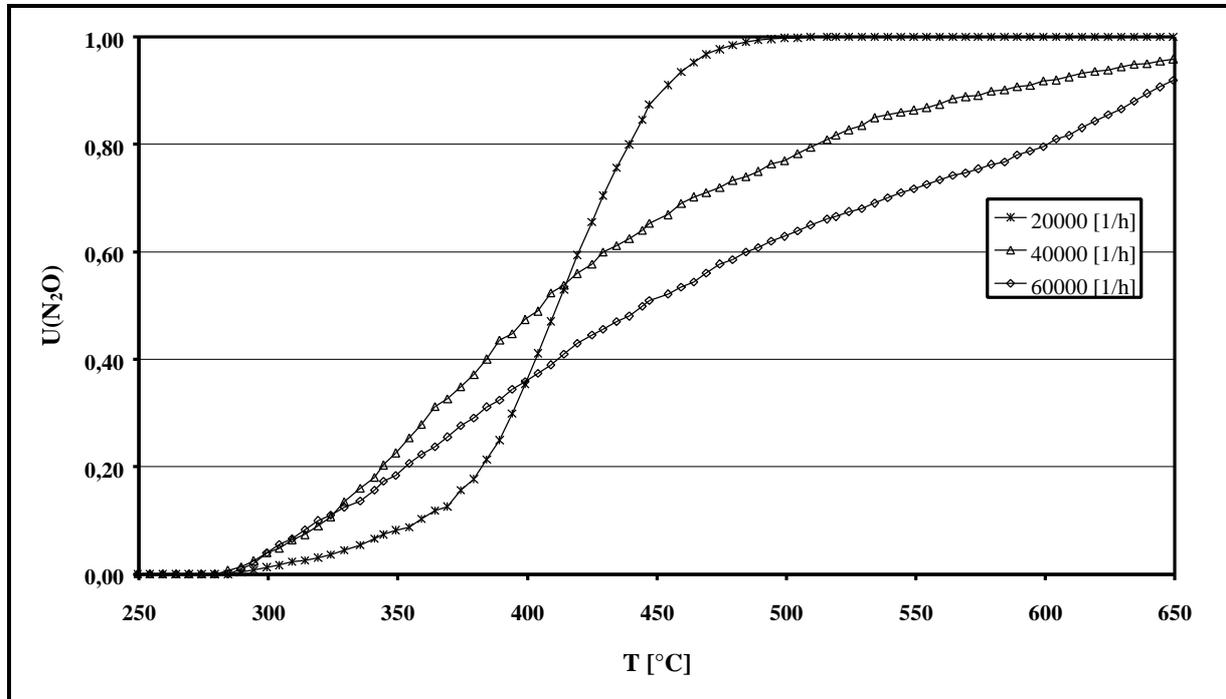


Abb. 5-8: Katalysierter N₂O-Umsatz am Ru/Al₂O₃-Katalysator mit einer Ru-Beladung von 0,05 Ma.-% in Abhängigkeit von Raumgeschwindigkeit und von der Gaseintrittstemperatur

c(N₂O) = 500 ppm, Rest: N₂, Raumgeschwindigkeit = 20.000, 40.000 und 60.000 h⁻¹

Aus Abbildung 5-8 wird deutlich, daß oberhalb von 400 °C die Aktivität des Ru/Al₂O₃-Katalysators mit zunehmender Raumgeschwindigkeit abnimmt. Bei einer Raumgeschwindigkeit von 20.000 h⁻¹ wird oberhalb 500 °C ein Umsatzwert von 1 erzielt. Durch Verdopplung bzw. Verdreifachung der Raumgeschwindigkeit werden dagegen selbst bei 650 °C keine quantitativen Umsätze mehr erreicht.

Unterhalb 420 °C weist allerdings der Ru/Al₂O₃-Katalysator bei einer Raumgeschwindigkeit von 40.000 h⁻¹ die höchste Aktivität auf.

5.2.8.4 Röntgenographische und gravimetrische Untersuchungen

Der im sauerstoffhaltigen Modellabgas (5 Vol.-%) verwendete Ru/Al₂O₃-Trägerkatalysator (0,05 Ma.-% Ruthenium) wird nach Durchführung der Aktivitätsmessungen einer Untersuchung mittels Röntgendiffraktometrie unterzogen. Hierbei zeigt sich, daß das enthaltene Ruthenium im Verlauf der Umsatzbestimmung nahezu quantitativ zu Rutheniumdioxid oxidiert wird.

Zur Überprüfung der Flüchtigkeit des gebildeten Edelmetalloxids wird eine Teilmenge des Katalysators, welche im wesentlichen aus „Washcoat-Material“ besteht, 20 Stunden bei einer Temperatur von 600 °C in Luft-Atmosphäre getempert. Eine vergleichende gravimetrische Bestimmung der Probensubstanz (vor und nach dem Tempervorgang) ergibt, daß unter den genannten Bedingungen kein flüchtiges Produkt gebildet wird!

6 Diskussion der Ergebnisse

Beim Vergleich der katalytischen Aktivität der mit Übergangsmetallen modifizierten ZSM5- und Y-Zeolithe (Abschnitt 5.2.4 und 5.2.5) wird deutlich, daß die erstgenannten Aluminosilikate durchweg signifikant höhere Umsätze aufweisen (Ausnahme: solche mit Cu und Rh ausgetauscht). Zum Beispiel wird am kobaltausgetauschten ZSM5-Zeolith ein um 0,57, am Ru-ZSM5-Zeolith ($\alpha=115\%$) ein um 0,51 und am Fe-ZSM5-Zeolith ein um 0,47 erhöhter Umsatz festgestellt.

Die Ursache für die höhere Aktivität der ZSM5- gegenüber den Y-Zeolithen läßt sich auf die unterschiedliche Porenstruktur der beiden Zeolithtypen zurückführen. Der ZSM5-Zeolith besitzt Porendurchmesser von 540 x 550 bzw. 510 x 550 pm, während die Porenöffnungen des Y-Zeolithen mit 740 pm größer ausfallen (s. Tab. 4-1). Aus diesen verschiedenen Porengeometrien resultieren beim erstgenannten Zeolithtyp generell kleinere Diffusionskoeffizienten (vgl. [41,42]). Deshalb ist die Verweilzeit der N₂O-Moleküle im Porensystem der ZSM5-Aluminosilikate höher. Dies führt zu einer zunehmenden Adsorptionswahrscheinlichkeit an den aktiven Zentren und damit auch zu einer gesteigerten Reaktionswahrscheinlichkeit, was sich durch die erhöhten N₂O-Umsätze äußert.

Bei den ZSM5-Zeolithen erweist sich der mit Ruthenium modifizierte Katalysator als derjenige Kontakt, welcher die höchste katalytische Wirksamkeit aufweist. Durch Vergleich der in den Abb. 5-1 und 5-2 dargelegten Ergebnisse läßt sich für die getesteten Ionen-ausgetauschten ZSM5-Aluminosilikate nachstehende Aktivitätsreihe erstellen:



Für die ausgetauschten Y-Zeolithe stellt Ruthenium ebenfalls eines der Übergangsmetalle mit der höchsten N₂O-Spaltaktivität dar. Der Cu-Y-Zeolith erbringt hier allerdings die höchsten N₂O-Umsätze. Die aus Abb. 5-3 abgeleitete Aktivitätsreihe ergibt sich wie folgt:



Abb. 5-4 verdeutlicht, daß die Aktivität des Ru-ZSM5-Zeolithen mit steigendem Ionen-austauschgrad deutlich zunimmt. Dies kann zum einen damit begründet werden, daß mit einer Zunahme des Austauschgrades auch ein Anstieg des Gehalts an katalytisch aktiven Ru-Ionen verbunden ist. Zum anderen wird vermutet, daß dabei gleichfalls die Stärke der

elektrostatischen Felder zunimmt, welche sich im Inneren des Zeolithen befinden und im allgemeinen in der Größenordnung von $10^1 - 10^2 \text{ Vnm}^{-1}$ liegen [43, 44, 45]. Die Erhöhung der elektrischen Feldstärke ist allerdings nicht allein auf die Anwesenheit der Ru-Kationen zurückzuführen. Es ist nämlich allgemein festzustellen, daß die Säurestärke der aziden Silanolgruppen mit zunehmendem Ionenaustauschgrad ansteigt [46]⁷. Infolge der erhöhten Azidität wird auch die elektrische Feldstärke in den Hohlräumen der Zeolithe verstärkt [43].

Das in das Porensystem des Zeolithen diffundierte Distickstoffmonoxid sollte in diesen elektrischen Feldern stärker polarisiert werden, sodaß die Spaltung der im Vergleich zur (N-N)-Bindung instabileren (N-O)-Bindung erleichtert wird (vgl. Abschn. 4.1). Über eine Polarisierung wesentlich unpolarer Bindungen, nämlich den (C-H)-Bindungen, wird in der Literatur berichtet [43]. Aus diesem Grund erscheint die oben vorgestellte Argumentation durchaus berechtigt.

Die vergleichsweise hohe katalytische Aktivität des Ru-ZSM5-Zeolithen ($\alpha = 115 \%$) kann außerdem mit Hilfe des sogenannten Überaustausches erklärt werden. Aufgrund des Austauschgrades von über 100 % beinhaltet der Zeolith vermutlich auch elementares Ruthenium⁸, welches deutlich zur Steigerung der Katalysatoraktivität beiträgt. Die herausragende katalytische Wirksamkeit des elementarem Rutheniums verdeutlicht insbesondere Abb. 5-5. Selbst ein Kontakt, welcher lediglich 0,05 Ma.-% an Ruthenium enthält, befindet sich in der Lage, das Lachgas quantitativ zu eliminieren. Mit Zunahme des Ru-Gehalts nimmt dann die Aktivität des Katalysators derart zu, daß unter Verwendung eines 0,15 Ma.-% Ruthenium-enthaltenden Kontaktes sogar bereits bei 415 °C ein vollständiger N₂O-Umsatz erfolgt. Diese Steigerung der Katalysatoraktivität ist zweifellos mit der erhöhten Anzahl an aktiven Ru-Zentren zu begründen. Die Anzahl an aktiven Zentren korreliert dabei direkt mit der Ruthenium-Massenbeladung.

Wird der Modellgasmischung allerdings Sauerstoff zugegeben, sinkt die Spaltaktivität des ausgewählten Ru/Al₂O₃-Katalysators (0,05 Ma.-% Ru) mit zunehmender Konzentration an

⁷ Diese Abhängigkeit der Brønsted-Azidität vom Ionenaustauschgrad ist in [46] zwar nur für den Fall des

Fe-ZSM5-Zeolithen beschrieben, sollte sich jedoch grundsätzlich auch auf andere zeolithische Systeme übertragen lassen.

⁸ Rutheniumoxid kann sich hier nicht bilden, da die genannten Experimente in Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt werden.

Sauerstoff (Abb. 5-6). Dabei kommt es auch zur Oxidation des Rutheniums bzw. zur Bildung von Rutheniumdioxid, welches offenbar in der Al_2O_3 -Matrix der Katalysatorzwischen-schicht nicht flüchtig ist. Auf dieses Verhalten des Edelmetalloxids wird auch in der jüngeren Literatur hingewiesen [12, 47, 48]. Die Verringerung der Zersetzungsaktivität kann hier mit der konkurrierenden Adsorption des Sauerstoffs an den aktiven Zentren erklärt werden. Infolge der steigenden O_2 -Konzentration werden nämlich die Sorptionsplätze für N_2O durch den Sauerstoff zunehmend blockiert. Diese Überlegung steht in Einklang sowohl mit mechanistischen als auch mit kinetischen Vorstellungen, wonach die Zersetzungsgeschwindigkeit von Distickstoffmonoxid an Ru- bzw. RuO_2 -haltigen Katalysatoren im allgemeinen proportional zu $p(\text{O}_2)^{-(0,5-1,0)}$ ist ($p(\text{O}_2)$ = Partialdruck des Sauerstoffs; vgl. auch Gl. 4-6 und [12]). Darüber hinaus werden in der Literatur [12] die Oxidation des Rutheniums und die anschließende Reduktion ins Element als mechanistische Schlüsselreaktionen angesehen, wobei die Aktivkomponente dort zunächst in reduzierter Form vorhanden ist. Liegt die aktive Komponente jedoch hauptsächlich in oxidiertem Form vor, wie dies im vorliegenden Fall gegeben ist, könnte sich dies nachteilig auf die katalytische Wirksamkeit der Substanz auswirken. Auch damit könnte die verminderte Katalysatoraktivität bei Anwesenheit von Sauerstoff erklärt werden.

Bei der Betrachtung des Umsatz/Temperatur-Verhaltens des oben genannten Ru/ Al_2O_3 -Trägerkontakts ist außerdem auffällig (Abb. 5-6), daß die Differenz zwischen den in verschiedenen O_2 -haltigen Gasmischungen erzielten N_2O -Konversionen bei jeder Temperatur nahezu gleich ausfällt. Dies ist jedoch nicht der Fall, wenn die Aktivität bei einer Sauerstoff-Konzentration von 0 und beispielsweise 5 Vol.-% verglichen wird. Hierbei ist erkennbar, daß in Abwesenheit von Sauerstoff im Temperaturbereich zwischen 400 und rund 550 °C wesentlich höhere N_2O -Umsätze erfolgen ($\Delta U = \text{ca. } 0,60$). Dieser offensichtliche Aktivitätsunterschied im „mittleren“ Temperaturbereich kann zunächst mit der konkurrierenden Adsorption durch Sauerstoff begründet werden. Werden die Konvertierungen an Lachgas allerdings bei höheren Temperaturen miteinander verglichen, so ist zu bemerken, daß hier die Differenz der erzielten N_2O -Umsätze nur noch sehr gering ausfällt ($\Delta U = \text{ca. } 0,03$). Dies bedeutet, daß oberhalb 550 °C die Blockade der katalytisch aktiven Zentren durch den Sauerstoff keinen signifikanten Einfluß mehr auf das Fortschreiten der Spaltreaktion besitzt, was sehr wahrscheinlich auf die hohe Reaktionsgeschwindigkeit der N_2O -Zersetzung zurückzuführen ist.

Einen erheblichen Einfluß auf die Aktivität des Ru/Al₂O₃-Katalysators (0,05 Ma.-% Ruthenium) weist ebenfalls die Menge an dosiertem Wasserdampf auf (Abb. 5-7). Vor allem im Temperaturintervall von 375 bis 550 °C ist ein deutlicher Rückgang der Katalysatoraktivität zu verzeichnen. Dies kann wiederum auf eine Blockierung der Aktivkomponente infolge einer Konkurrenzadsorption des Wassers zurückgeführt werden.

Oberhalb etwa 550 °C gleichen sich allerdings die bei Dosierung von 0, 5 und 10 Vol.-% H₂O erhaltenen N₂O-Umsätze wieder stark an. Hier kann ebenfalls mit einer starken Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit argumentiert werden, welche den inhibierenden Einfluß der konkurrierenden Wassersorption auf die Umsetzung des Lachgases in den Hintergrund treten läßt. Wahrscheinlich ist die beschriebene Angleichung der N₂O-Zersetzungsgeschwindigkeit sogar auf eine reversible H₂O-Sorption zurückzuführen. Demnach würde Wasserdampf bis etwa 575 °C adsorbiert und bei höherer Temperatur in verstärktem Ausmaß wieder desorbiert werden.

Bezüglich des in Abb. 5-8 dargestellten Einflusses der Raumgeschwindigkeit auf die Aktivität des Ru/Al₂O₃-Katalysators ist zu bemerken, daß bei Temperaturen oberhalb 400 °C der Umsatz erwartungsgemäß mit Zunahme der Raumgeschwindigkeit absinkt. Dies kann mit der Abnahme der Verweilzeit des Gasstroms am Katalysator begründet werden, da die Raumgeschwindigkeit mit zunehmendem Volumenstrom des Gases ansteigt⁹.

Im Temperaturfenster von rund 300 bis 400 °C weist der Katalysator allerdings bei einer Raumgeschwindigkeit von 60.000 h⁻¹ eine etwas höhere Aktivität auf als dies bei 40.000 und 20.000 h⁻¹ der Fall ist. Dieses Phänomen deutet auf eine Diffusionskontrolle (Filmdiffusion) der Gesamtreaktion hin, welche mit zunehmendem Volumenstrom bzw. ansteigender Raumgeschwindigkeit wieder zurückgedrängt wird.

Beim Vergleich der Aktivität des ausgewählten Ru/Al₂O₃-Trägerkontakts mit in der Literatur beschriebenen N₂O-Spaltkatalysatoren (z.B. Iridium oder Kupferoxid [11]) wird deutlich, daß der besagte Katalysator trotz des nachteiligen Einflusses von Sauerstoff und Wasserdampf eine relativ hohe katalytische Wirksamkeit aufweist. Dennoch muß erwähnt werden, daß zwischen der Entstehungstemperatur von Lachgas bei der SCR-Reaktion (rund 50 - 500 °C) und der Temperatur, bei der die Zersetzung des Distickstoffmonoxids am Ru/Al₂O₃-Katalysator schließlich einsetzt (T > 450 °C), ein erheblicher Unterschied besteht. Dieses für den

⁹ Dies ist nur dann so, wenn das Volumen des Katalysators konstant bleibt, was im vorliegenden Fall allerdings erfüllt ist.

praktischen Einsatz im Kraftfahrzeug erforderliche Temperaturprofil des N₂O-Spaltkatalysators wird nach dem derzeitigen Stand der Technik allerdings auch von keinem anderen Katalysatormaterial erfüllt. Weiterer Forschungsbedarf ist damit unübersehbar.

6 Exkurs: Katalysierte Reduktion von Lachgas mittels Wasserstoff

Im Rahmen eines Exkurses soll versucht werden, Distickstoffmonoxid an einem Katalysator auch auf reduktivem Wege, d.h. unter Dosierung eines zusätzlichen Reduktionsmittels (hier: Wasserstoff), aus dem Modellabgas zu entfernen. Dazu werden analog der Präparation der Ru/Al₂O₃-Kontakte (vgl. Abschn. 5.1.3) drei Pt/Al₂O₃-Katalysatoren mit unterschiedlichen Pt-Gehalten (0,04, 0,10 und 0,23 Ma.-%) hergestellt, an denen die katalysierte N₂O-Reduktion erfolgen soll. Um zunächst die prinzipielle Eignung der präparierten Wabenkörper-Katalysatoren zu testen, werden die ersten Untersuchungen wieder in Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt (darin 500 ppm N₂O und 2000 ppm H₂, Reaktionsbedingungen: siehe Abb. 7-1 und vgl. Tab. 5-4). Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 7-1 dargestellt. Hieraus ist ersichtlich, daß unter Verwendung der erwähnten Katalysator/Reduktionsmittel-Kombination tatsächlich äußerst effektive N₂O-Umsätze in N₂-Atmosphäre zu erzielen sind. So erfolgt am Katalysator, welcher mit 0,23 Ma.-% die höchste Pt-Beladung aufweist, ein quantitativer Lachgas-Umsatz bereits bei einer Temperatur von 170 °C. Die Aktivität der drei Kontakte steigt erwartungsgemäß mit zunehmendem Pt-Gehalt an.

Bei der Zugabe von lediglich 1 Vol.-% Sauerstoff kann allerdings selbst am oben genannten Katalysator mit einer Pt-Massenbeladung von 0,23 Ma.-% überhaupt keine N₂O-Konversion mehr gefunden werden (Abb. 7-1). Dies ist wahrscheinlich damit zu erklären, daß durch die Anwesenheit von Sauerstoff die aktiven Pt-Zentren für die Wasserstoff- bzw. N₂O-Sorption blockiert werden. Darüber hinaus ist davon auszugehen, daß am Pt-haltigen Katalysator oberhalb von rund 150 °C nennenswerte Mengen des Reduktionsmittels Wasserstoff mit dem in der Modellgasmischung enthaltenen Sauerstoff abreagieren und nicht mehr der N₂O-Reduktion zur Verfügung stehen. Für den Einsatz im Automobil erscheint dieses Verfahren deshalb weniger geeignet.

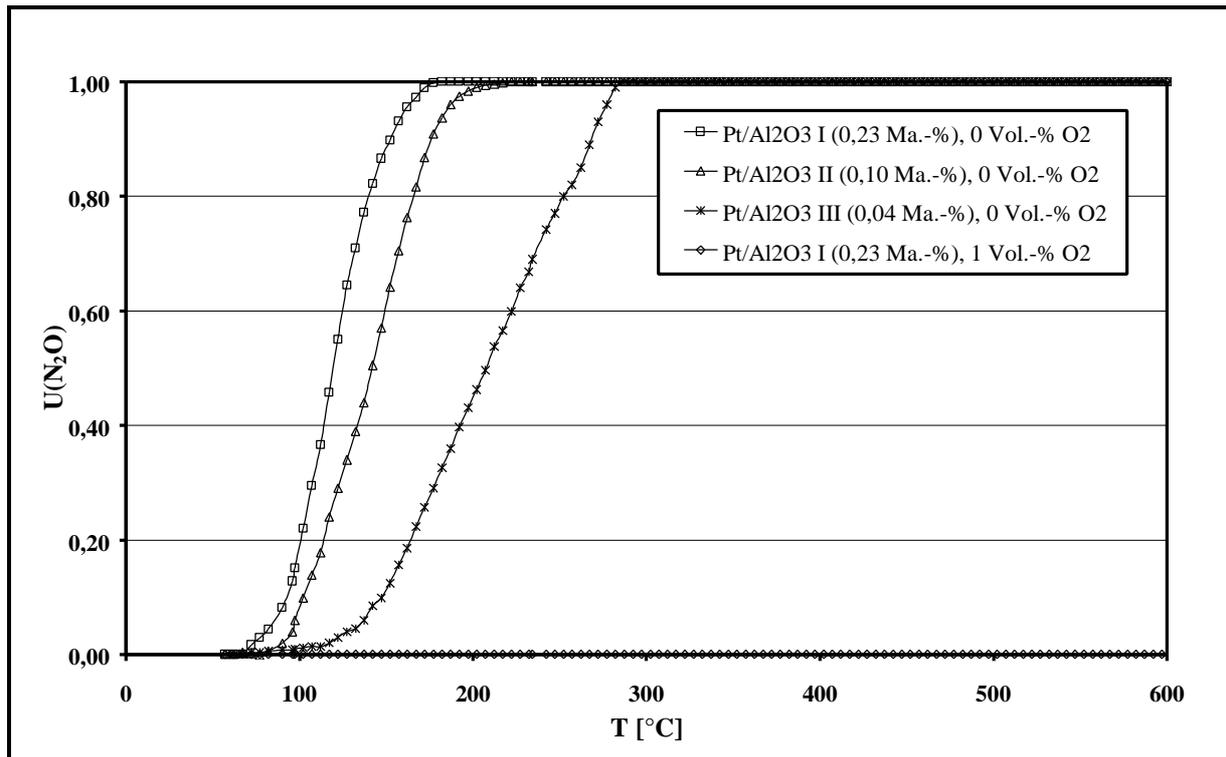


Abb. 7-1: Katalysierter N₂O-Umsatz an verschiedenen Pt/Al₂O₃-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Gaseintrittstemperatur

$c(\text{N}_2\text{O}) = 500 \text{ ppm}$, $c(\text{H}_2) = 500 \text{ ppm}$, $c(\text{O}_2) = 0$ bzw. 1 Vol.-% , Rest: N₂,
Raumgeschwindigkeit = 20.000 h^{-1}

8 Ausblick

Die im Rahmen des vorliegenden Projektes dargestellten experimentellen Ergebnisse zeigen, daß derzeit weder an den verwendeten Übergangsmetallausgetauschten Zeolith-Katalysatoren noch an Ru/Al₂O₃-Kontakten eine effektive Zersetzung von N₂O im für Pkw-Motorabgase typischen Temperaturfenster möglich sind. Eine Adaptierung des Alternativ-SCR-Systems an den Dieselmotor oder Mager-Mix-Ottomotor erscheint aufgrund der bislang noch ungelösten Lachgas-Problematik weiterhin problematisch. Daher sollte versucht werden, andere Substanzklassen als wirksame Katalysatoren für die N₂O-Zersetzung zu erschließen. Als mögliche Verbindungsklassen kämen beispielsweise Perowskite oder Spinelle in Frage. Eine bereits mehrfach in der Literatur angeführte interessante Substanzklasse stellen auch die sogenannten Hydrotalzite dar.

Wegen der noch ungelösten Lachgas-Problematik sollten jedoch verstärkt Alternativen zum modifizierten SCR-Verfahren entwickelt werden. Eine sicherlich recht hoffnungsvolle Variante stellt dabei die Entfernung der Stickoxide mit Hilfe von Speicherkomponenten dar (sogenannte NO_x-Adsorber). Diese Technologie hätte zum einen den Vorteil, daß auf die Mitführung bzw. Herstellung von Reduktionsmitteln „on board“ verzichtet werden kann. Zum anderen könnten mit diesem Verfahren sehr effiziente NO_x-Konversionen gerade im Tieftemperaturbereich (T < 150 °C) zu realisieren sein.

9 Literatur

- [1] Bliefert, C.; Umweltchemie; Verlag Chemie, Weinheim (1994)
- [2] Wahl, T., Jakob, E., Weisweiler, W.; NO_x-Minderung bei Dieselmotoren. Teil 1: Modellabgasuntersuchungen mit stickstofffreien Reduktionsmitteln; MTZ, 57 (1996) 506
- [3] Wunsch, R.; Entwicklung eines Katalysator-Reduktionsmittel-Systems zur Stickoxidminderung in Abgasen aus Dieselmotoren; Dissertation, Universität Karlsruhe (1996)
- [4] Mündler, H.; Bisherige Erfolge fahrzeugtechnischer Maßnahmen zur Luftreinhaltung am Beispiel der Personenkraftwagen; VDI-Berichte 1110 (1994)
- [5] Li, Y., Armor, J. N.; Catalytic decomposition of nitrous oxide on metal exchanged zeolites; Appl. Catal. B 1 (1992) L21
- [6] Dann, T. W., Schulz, K. H., Mann, M., Collings, M.; Supported rhodium catalysts for nitrous oxide decomposition in the presence of NO, CO₂, SO₂ and CO; Appl. Catal. B 6 (1995) 1
- [7] Centi, G., Galli, A., Montanari, B., Perathoner, S., Vaccari, A.; Catalytic decomposition of N₂O over noble and transition metal containing oxides and zeolites; Catal. Today 35 (1997) 113
- [8] Armor, J. N., Braymer, T. A., Farris, T. S., Li, Y., Petrocelli, F. P., Weist, E. L., Kannan, S., Swamy, C. S.; Calcined hydrotalcites for the catalytic decomposition of N₂O in simulated process streams; Appl. Catal. B 7 (1996) 397
- [9] Pang, X. Y., Zeng, H. C., Wu, J. C., Li, K.; Catalytic decomposition of nitrous oxide: A study for p-block-element lead in PbO₂-ZrO₂/Al₂O₃ systems; Appl. Catal. B 9 (1996) 149
- [10] Yamashita, T., Vannice, A.; N₂O decomposition over Cu-ZSM-5; Appl. Catal. B 9 (1996) 254
- [11] Weisweiler, W., Lörch, H.; N₂O-Entfernung bei der edelmetallkatalysierten NO_x-Reduktion aus sauerstoffhaltigen Motorabgasen (1997); PEF-Förder-Nr. 394008

-
- [12] Zeng, H. C., Pang, X. Y.; Catalytic decomposition of nitrous oxide on alumina-supported ruthenium catalysts Ru/Al₂O₃; Appl. Catal. B 13/2 (1997) 113
- [13] Drago, R. S., Jurczyk, K., Kob, N.; Catalyzed decomposition of N₂O on metal oxide supports; Appl. Catal. B 13/1 (1997) 69
- [14] Oi, J., Obuchi, A., Ogata, A., Bamwenda, G. R.; Zn, Al, Rh- mixed oxides derived from hydrotalcites-like compound and their catalytic properties for N₂O decomposition; Appl. Catal. B 13/3-4 (1997) 197
- [15] Yao, K.-W., Jaenicke, S., Lin, J.Y., Tan, K. L.; Catalytic decomposition of nitrous oxide on grafted CuO/γ-Al₂O₃ catalysts; Appl. Catal. B 16 (1998) 291
- [16] Wang, X. F., Zeng, H. C.; Decomposition of water-containing nitrous oxide gas using Ru/Al₂O₃ catalysts; Appl. Catal. B 17 (1998) 89
- [17] Kapteijn, F., Mirasol, J. R., Moulijn, J. A.; Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide; Appl. Catal. B 9 (1996) 25
- [18] Holleman, A. F., Wiberg, N.; Lehrbuch der Anorganischen Chemie; Walter de Gruyter, Berlin (1985)
- [19] Neumüller, O. A.; Römpps Chemie-Lexikon; Bd. 3 und 5, Franckh Verlag, Stuttgart (1987)
- [20] Köcher, M.; Gefahrstoffe 1994/95; Universum Verlag, Wiesbaden (1994)
- [21] Kirchner, K.; Praktikum der Technischen Chemie; Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1986)
- [22] Kapteijn, F., Marbán, G., Rodriguez-Mirasol, J., Moulijn, J. A.; Kinetic analysis of the decomposition of nitrous oxide over ZSM5 catalysts; J. Catal. 167 (1997) 256
- [23] Kerr, G. T.; Synthetische Zeolithe: Kristalle mit Löchern nach Maß; Spektrum der Wissenschaft 9 (1989) 94
- [24] Puppe, L.; Zeolithe – Eigenschaften und technische Anwendungen; Chem. in unserer Zeit 4 (1986) 117-127
- [25] Müller, U.; Anorganische Strukturchemie; Teubner Verlag, Stuttgart (1992)

- [26] Rabo, J. A.; Gajda, G. J.; Acid functions in zeolites, recent progress; Catal. Rev.-Sci. Eng. 31 (1990) 385
- [27] Schochow, F., Puppe, L.; Zeolithe – Herstellung, Struktur, Anwendung; Angew. Chem. 18 (1975) 659
- [28] Kühl, G. H.; The coordination of aluminium and silicon in zeolites as studied by x-ray spectrometry; J. Phys. Chem. Solids 38 (1977) 1259
- [29] Rabo, J. A., Angell, C. L., Kasai, P. H., Shomaker, V.; Faraday Society 41 (1966) 328
- [30] Iwamoto, M., Yahiro, H., Torikai, Y., Yoshioka, T., Mizuno, N.; Novel preparation method of highly copper ion-exchanged ZSM5 zeolites and their catalytic activities for NO decomposition; Chem. Letters (1990) 1967
- [31] Feger, M.; Herstellung und Untersuchung eines NO_x-Speicher-Reduktions-Katalysators zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen von Mager-Mix-Motoren; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1997)
- [32] Weisweiler, W., Kureti, S.; Herstellung und Charakterisierung von Al₂O₃-beschichteten Cordierit-Wabenkörpern (im Druck)
- [33] Schwedt, G.; Analytische Chemie; Thieme-Verlag, Stuttgart (1995)
- [34] Welz, B.; Atomabsorptionsspektometrie; Verlag Chemie, Weinheim (1983)
- [35] Naumer, H., Heller, W.; Untersuchungsmethoden in der Chemie; Thieme Verlag, Stuttgart (1990)
- [36] Apparatebeschreibung AREA-METER 2 der Fa. Ströhlein Instruments, Kaarst (1991)
- [37] West, A. R.; Grundlagen der Festkörperchemie; Verlag Chemie, Weinheim (1992)
- [38] Meyer, W. M., Olson, D. H., Baerlocher, C.; Atlas of zeolite structure types; Zeolites 17/1,2 (1996)
- [39] DIN 66132; Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Stickstoffadsorption (1975)
- [40] Fitzer, E., Fritz, W.; Technische Chemie; Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1989)

-
- [41] Corma, A.; Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions; Chem. Rev. 95 (1995) 559
- [42] Kureti, S.; Katalysiertes Cracken von n-Heptan, n-Dodekan und Dieselkraftstoff an zeolithbeschichteten Wabenkörpern; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1995)
- [43] Mortier, W. J., Schoonheydt, R. A.; Surface and solid state chemistry of zeolites; Prog. Solid State Chem. 16 (1985) 1
- [44] Van Santen, R. A., Kramer, G. J.; Reactivity theory of zeolitic bronsted acidic sites; Chem. Rev. 95 (1995) 637
- [45] Jacobs, P. A.; Properties of zeolites in relation to their electronegativity; Inorg. Nucl. Chem. 40 (1978) 1919
- [46] Pophal, C., Yogo, T., Yamada, K., Segawa, K.; Selective catalytic reduction of nitrous oxide over Fe-MFI in the presence of propene as reductant; Appl. Catal. B 16 (1998) 177
- [47] Wells, A. F.; Structural Inorganic Chemistry; Clarendon Press, Oxford (1984)
- [48] Tressler, J. F.; Watanabe, K., Tanaka, M.; J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 525