

DISS. ETH Nr. 13401

**Beschichtung von Cordierit-Wabenkörpern für die
selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden**

Abhandlung
zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von
PETER MICHAEL KLEEMANN
Dipl. Chem. ETH
geboren am 26.9.1968
von Deutschland

Angenommen auf Antrag von:
Prof. Dr. A. Wokaun, Referent
Prof. Dr. A. Baiker, Korreferent

1999

Danksagung

Mein ganz besonders herzlicher Dank gilt Dr. Manfred Koebel für die Betreuung meiner Arbeit. Sein aussergewöhnliches Engagement und seine fruchtbaren Diskussionen haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Martin Elsener sei für seine grosse Unterstützung beim Aufbau und der Durchführung vieler experimenteller Arbeiten gedankt. Durch seine Tatkraft und sein Geschick sind viele Experimente überhaupt erst möglich geworden.

Danken möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Wokaun für die Übernahme der Leitung dieser Arbeit, für sein stets gezeigtes Interesse und seine Anregungen. Herrn Prof. Dr. Baiker danke ich für die Übernahme des Korreferates und die damit für ihn verbundene zusätzliche Arbeit.

Ein besonderer Dank sei auch all denen ausgesprochen, die diese Arbeit durch ihr grosses Engagement ebenfalls unterstützt haben: Friederike Geiger (BET-Messungen), Franziska Holzer (Hg-Porosimetrie), Dr. Jan-Christoph Panitz (Raman-Mikroskopie), Rolf Keil (ICP-AES) und Renato Restani (EPMA-Analysen).

Allen Kolleginnen und Kollegen, mit denen ich während meiner Dissertation hier am Paul Scherrer Institut zusammenarbeiten durfte, sei an dieser Stelle herzlich gedankt für das angenehme Arbeitsklima und die gute Kameradschaft, die ich während vieler Stunden in- und ausserhalb des PSI erleben durfte.

Dem Bundesamt für Energie danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

ZUSAMMENFASSUNG.....	1
SUMMARY.....	5
KAPITEL 1: EINFÜHRUNG IN DAS THEMENGEBIET	
1.1 Die Stickoxide.....	7
1.1.1 Grundlagen	7
1.1.2 Bildung der Stickoxide	8
1.1.3 Toxizität der Stickoxide.....	10
1.1.4 Schädigungspotential der Stickoxide.....	11
1.1.5 NO _x -Emissionen in der Schweiz.....	11
1.1.6 NO _x -Grenzwerte für schwere Nutzfahrzeuge	13
1.1.7 Techniken zur Emissionsreduktion.....	14
1.2 SCR-Reaktion und SCR-Katalysatoren	17
1.2.1 Die Chemie der SCR-Reaktion.....	17
1.2.2 SCR-Katalysatoren	19
1.3 Ziel der Arbeit.....	22
KAPITEL 2: KATALYSATORPRÄPARATION	
2.1 Einleitung und Grundlagen	25
2.2 Verfahren zur Immobilisierung von V₂O₅	26
2.2.1 Nichtwässrige Imprägnierverfahren	27
2.2.2 Wässrige Imprägnierverfahren	28
2.2.3 Diskussion der vorgestellten Verfahren	29
2.3 Grundlagen der Gleichgewichtsadsorption	29
2.4 Präparation der Katalysatoren	33
2.4.1 Beschichtung der monolithischen Katalysatormodule	33
2.4.2 Präparation der agglomerierten Katalysatorpulver.....	36
2.4.3 Präparation spezieller Versuchsträger für die Hg-Porosimetrie	38
2.5 Charakterisierung der Katalysatoren	38

KAPITEL 3: EXPERIMENTELLE AUFBAUTEN UND BERECHNUNGSGRUNDLAGEN

3.1 Laborapparatur	45
3.2 HNCO-Generator: Depolymerisation von Cyanursäure	49
3.3 FTIR-Gasanalyse	51
3.3.1 FTIR-Spektrometer	51
3.3.2 Gaszelle	51
3.3.3 Aufnahme der Spektren	52
3.4 Berechnungsgrundlagen für die Experimente	54
3.4.1 Raumgeschwindigkeit	54
3.4.2 Flächengeschwindigkeit	55
3.4.3 NO _x -Umsatz	55
3.4.4 Stöchiometrisches Verhältnis α	56

KAPITEL 4: UNTERSUCHUNG DER INTRINSISCHEN KINETIK

4.1 Einleitung	57
4.1.1 Kinetik und Mechanismus der SCR-Reaktion	57
4.1.2 Kinetik der HNCO-Hydrolyse	59
4.1.3 Zielsetzungen	59
4.2 Experimenteller Teil	60
4.3 Resultate	64
4.3.1 SCR-Reaktion	64
4.3.2 HNCO-Hydrolyse	67
4.4 Diskussion	71
4.4.1 SCR-Reaktion	71
4.4.2 HNCO-Hydrolyse	72

KAPITEL 5: LABORVERSUCHE AN MONOLITHISCHEN KATALYSATOREN

5.1 Einleitung	75
5.1.1 NO-Umsatz auf monolithischen Katalysatoren	75
5.1.2 Nebenreaktionen	77
5.2 Experimenteller Teil	77
5.2.1 SCR-Reaktion	78
5.2.2 NH ₃ -Oxidation	79
5.3 Resultate	80

5.3.1 SCR-Aktivität	80
5.3.1.1 Referenzkatalysator K51	80
5.3.1.2 Einfluss der Beschichtungsstärke	82
5.3.1.3 SCR-Reaktion mit HNCO als Reduktionsmittel	83
5.3.1.4 SCR-Reaktion mit NO/NO ₂ -Gemischen	85
5.3.1.5 Weitere Katalysatoren	87
5.3.2 Nebenreaktionen	93
5.4 Diskussion und Schlussfolgerungen	96
5.4.1 SCR-Reaktion	96
5.4.2 HNCO-Hydrolyse	99
5.4.3 NH ₃ -Oxidation	100

KAPITEL 6: NH₃-ADSORPTION AUF MONOLITHISCHEN SCR-KATALYSATOREN

6.1 Einleitung	101
6.2 Experimenteller Teil	102
6.3 Resultate	104
6.3.1 Totales NH ₃ -Speichervermögen	104
6.3.2 Verlauf der NH ₃ -Desorption	105
6.3.3 NH ₃ -Adsorption unter SCR-Bedingungen	106
6.3.4 Einfluss des WO ₃ auf das Verhältnis von stark und schwach gebundenem NH ₃	111
6.4 Diskussion	113
6.5 Schlussfolgerungen	115

KAPITEL 7: THERMISCHE STABILISIERUNG VON SCR-KATALYSATOREN

7.1 Einleitung	117
7.1.1 Sintern des TiO ₂	117
7.1.2 Metalloxide mit destabilisierender Wirkung	118
7.1.3 Metalloxide mit stabilisierender Wirkung	118
7.2 Experimenteller Teil	119
7.2.1 Übersicht über die präparierten Katalysatormuster	119
7.2.2 Thermische Alterung der Katalysatoren	120
7.2.3 Experimente mit Pulverkatalysatoren	121
7.2.4 Experimente mit monolithischen Katalysatoren	121

7.3 Resultate	122
7.3.1 Pulverkatalysatoren.....	122
7.3.1.1 Katalysatoren Ti8W3V und Ti0W4V (ohne La ₂ O ₃).....	122
7.3.1.2 La ₂ O ₃ -haltige Proben im Neuzustand	124
7.3.1.3 Thermisch gealterte La ₂ O ₃ -haltige Proben	126
7.3.2 Entstickungsleistung der monolithischen Katalysatoren.....	130
7.4 Diskussion	132
7.4.1 Pulverkatalysatoren.....	132
7.4.2 monolithische Katalysatoren	133
7.5 Schlussfolgerungen und Ausblick	134

KAPITEL 8: VERSUCHE AM DIESELMOTORENPRÜFSTAND

8.1 Einleitung	135
8.2 Experimenteller Teil	137
8.2.1 Präparation des Katalysators K53	137
8.2.2 Dieselmotorenprüfstand HARDI.....	139
8.2.3 Abgasanalytik	141
8.3 Resultate	142
8.3.1 Einfahren des Katalysators vor Messbeginn	142
8.3.2 Rohemissionen des Dieselmotors vor und nach Katalysator.....	142
8.3.3 Entstickungsleistung des Katalysators im Neuzustand.....	143
8.3.4 Vergleich verschiedener Reduktionsmittel.....	146
8.3.5 Lastwechselversuche	148
8.3.6 Alterung des Katalysators.....	151
8.3.7 Regenerationsversuche	152
8.3.8 Analyse der aktiven Schicht	153
8.4 Diskussion	154
8.4.1 Resultate im Neuzustand	154
8.4.2 Lastwechselversuche	155
8.4.3 Resultate nach 1000 h Alterung.....	156
8.5 Schlussfolgerungen und Ausblick	157

LITERATURVERZEICHNIS	159
-----------------------------------	-----

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Präparation von Beschichtungskatalysatoren auf der Basis V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 für die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden (SCR). Diese wurden sowohl im Labor mit synthetischem Modellgas als auch unter realen Bedingungen am Dieselmotoren-Prüfstand untersucht. Bei der Auswahl der Imprägniermethode zur Immobilisierung der katalytisch aktiven Komponenten auf dem Trägeroxid wurde insbesondere auf eine mögliche grosstechnische Anwendung geachtet. Zu diesem Zweck wurde ein Imprägnierverfahren entwickelt, das auf dem Prinzip der Gleichgewichtsadsorption beruht. Unter geeigneten Bedingungen wird mit diesem Verfahren die Bildung von hochaktiven Polyvanadaten unterstützt. Die Charakterisierung mittels Raman-Mikroskopie zeigte ausserdem, dass auf diese Weise eine hochdisperse Verteilung des V_2O_5 auf dem Trägeroxid erreicht werden kann, die für eine hohe SCR-Aktivität und -Selektivität essentiell ist.

Die intrinsische Kinetik der SCR-Reaktion wurde an pulverisierten Katalysatorproben in einem Mikroreaktor untersucht. Durch die Berücksichtigung des abnehmenden Katalysator-Nutzungsgrades mit steigender Temperatur konnte der auswertbare Temperaturbereich bis etwa 350°C erweitert werden. Der Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten zwischen einem Katalysator mit 3 Gew.-% V_2O_5 und einem Katalysator mit 1 Gew.-% V_2O_5 ist deutlich höher, als es allein aufgrund der V_2O_5 -Beladung zu erwarten wäre. Dies kann mit der Bildung einer höheren Anzahl von Polyvanadaten bei steigender V_2O_5 -Beladung erklärt werden. Die Geschwindigkeitskonstanten von WO_3 -haltigen und WO_3 -freien Katalysatoren unterscheiden sich hingegen praktisch nicht.

Zusätzlich wurde die Kinetik der Hydrolyse von Isocyansäure (HNCO) untersucht, die durch Depolymerisation von Cyanursäure erzeugt wurde. Die Geschwindigkeitskonstante der HNCO-Hydrolyse ist deutlich weniger temperaturabhängig als die der SCR-Reaktion. Sie ist bei 200°C etwa zwei Grössenordnungen höher als diejenige der SCR-Reaktion. Bei 400°C hingegen sind die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionen sehr ähnlich.

Zur Charakterisierung der Leistungsfähigkeit der monolithischen Katalysatoren wurde bei einer konstanten NO-Konzentration die NH_3 -Konzentration schrittweise erhöht und somit das Stöchiometrieverhältnis $\text{NH}_3:\text{NO}$ bei jeder gemessenen Temperatur über einen Bereich von etwa 0.2 bis 1.4 variiert. Eine Verringerung des WO_3 -Gehalts führt zu einem Anstieg des Reduktionsmittel-Schlupfs bereits bei tiefen NO-Umsätzen, die maximal erreichbaren NO-Umsätze ändern sich hingegen kaum. Falls H₂CO anstatt NH_3 als Reduktionsmittel verwendet wird, steigt der Reduktionsmittel-Schlupf ebenfalls an.

Mit einem 1:1-Gemisch von NO und NO_2 werden vor allem bei Temperaturen unter 300°C wesentlich höhere Umsätze erreicht als mit reinem NO. Falls der NO_2 -Anteil allerdings 50% übersteigt, verringert sich sowohl die Aktivität als auch die Selektivität im Vergleich zu reinem NO.

Das NH_3 -Speicherverhalten wurde an einem WO_3 -haltigen und einem WO_3 -freien Beschichtungskatalysator sowie an einem kommerziellen WO_3 -haltigen Vollkatalysator untersucht. Die höhere Azidität der WO_3 -haltigen Katalysatoren führt zu einer signifikant höheren NH_3 -Oberflächenbelegung als beim WO_3 -freien Katalysator. Die spezifische NH_3 -Adsorptionskapazität eines Vollkatalysators ist ähnlich hoch wie die eines Beschichtungskatalysators. Allerdings adsorbiert ein Vollkatalysator unter SCR-Bedingungen bei Temperaturen bis 350°C wesentlich mehr NH_3 , weil dann die im Vergleich zu einem Beschichtungskatalysator deutlich höhere Wandstärke auch tatsächlich für die NH_3 -Adsorption genutzt werden kann.

Die zusätzliche Imprägnierung mit La_2O_3 führt nur bei WO_3 -freien Katalysatoren zu einer verbesserten thermischen Stabilität. Bei WO_3 -haltigen Katalysatoren wird jedoch keine Verbesserung mehr erreicht. Zudem beeinflusst das La_2O_3 durch seine basischen Eigenschaften die Kinetik der SCR-Reaktion negativ.

Für den Test der Beschichtungskatalysatoren am Dieselmotoren-Prüfstand wurde ein Katalysatormodul mit einem Volumen von 6.5 l hergestellt. Im Vergleich mit den Labormodulen beobachtet man bei Temperaturen unter 300°C aufgrund der Adsorption von Kohlenwasserstoffen eine verminderte Aktivität. Bei der höchsten Katalysatortemperatur (460°C), entsprechend der höchsten Raumgeschwindigkeit von $58'500 \text{ h}^{-1}$, ist der Einfluss des verwendeten Reduktionsmittels auf die SCR-Performance gross. Die

Verwendung von Harnstoff-Lösung anstelle von gasförmigem NH_3 führt zu einem deutlich höheren Reduktionsmittel-Schlupf schon bei geringen NO_x -Umsätzen.

Ein Dauerversuch über 1000 h führte zu einem deutlichen Rückgang der Leistungsfähigkeit. Dieses Verhalten kann auf die Belegung des Katalysator-Oberfläche mit anorganischen Metalloxiden (vorwiegend Zn, P, Ca, Mg) zurückgeführt werden, die aus mitverbranntem Motorenöl stammen.

Seite Leer /
Blank leaf

Summary

The goal of the present work was the preparation of coated catalysts containing V_2O_5 - WO_3/TiO_2 for the selective catalytic reduction of nitric oxides. The catalysts were investigated under laboratory conditions with synthetic exhaust gas as well as under actual working conditions on a diesel test stand. Particularly, the possible application in large scale production was taken into consideration when developing the impregnation technique. For this reason an impregnation method was chosen based on the principle of equilibrium adsorption. Under appropriate conditions, this procedure supports the generation of highly active polyvanadates. Furthermore, the characterization using Raman microscopy showed that a high dispersion of V_2O_5 on the supporting oxide can be achieved by this method. This is essential for high SCR activity and selectivity.

The intrinsic kinetics of the SCR reaction were investigated using powdered catalyst samples in a microreactor. The decreasing internal effectiveness of the catalyst with increasing temperature was taken into consideration in the evaluation of the rate constants so that the temperature range for their determination could be extended up to 350°C . The difference of the rate constants between a catalyst containing 3% and a catalyst containing 1% V_2O_5 by weight is significantly higher than expected considering only the V_2O_5 content. This effect can be explained by the generation of a higher number of polyvanadates with increasing V_2O_5 loading. However, no difference between the rate constants of catalysts with and without WO_3 could be detected.

Furthermore, the kinetics of hydrolysis of isocyanic acid was investigated. In these experiments isocyanic acid was generated by depolymerisation of cyanuric acid. The rate constant of HNCO hydrolysis shows a much weaker temperature dependence than the rate constant of the SCR reaction. At 200°C the rate constant of HNCO hydrolysis is about two orders of magnitude higher than the rate constant of the SCR reaction, whereas at 400°C , the rate constants of the two reactions are quite similar.

In order to evaluate the performance of the monolithic catalysts the NO concentration was kept constant while the ammonia concentration was increased in a stepwise manner. Thus, the $NH_3:NO$ ratio was varied in a range from 0.2 up to 1.4. A decrease of the WO_3

content leads to an increase of the slip of the reducing agent already at low NO conversions, but has no significant effect on the maximum NO conversion. If HNCO is used as reducing agent instead of ammonia, the slip of reducing agent also increases.

A 1:1 mixture of NO and NO₂ leads to much higher conversions compared with pure NO especially at temperatures lower than 300°C. However, if the NO₂ fraction exceeds 50%, the activity as well as the selectivity decrease compared with pure NO feed.

The ammonia adsorption behavior of a catalyst with and without WO₃ and a commercially available, WO₃ containing extruded catalyst were investigated. The higher acidity of catalysts with WO₃ leads to a significantly higher surface coverage with ammonia compared to WO₃-free catalysts. The specific ammonia adsorption capacity of an extruded catalyst is similar to a coated catalyst. However, under SCR conditions, an extruded catalyst adsorbs significantly more ammonia at temperatures up to 350°C, because under these conditions the greater wall thickness compared to a coated catalyst is available for ammonia adsorption.

An additional impregnation with La₂O₃ leads to an improved thermal stability only for WO₃-free catalysts. For WO₃ containing catalysts, no improvement in thermal stability was achieved. Moreover, La₂O₃ has a negative impact on the kinetics of the SCR reaction due to its basic properties.

In order to investigate the properties of the coated catalysts on the diesel test stand a catalyst module with a volume of 6.5 l was prepared. Compared with the laboratory catalysts a diminished activity was observed at temperatures below 300°C that we ascribe to the adsorption of hydrocarbons. At the highest catalyst temperature of 460°C, corresponding to the highest space velocity of 58'500 h⁻¹, a strong influence of the reducing agent on the SCR performance was observed. Using urea instead of gaseous ammonia leads to a clearly higher slip of reducing agent even at low NO_x conversions.

A long term test for 1000 h leads to a significant decrease of the catalyst performance. This behavior can be attributed to a poisoning of the catalyst surface by inorganic components (mainly Zn, P, Ca, Mg) which originate from burnt engine oil.

1

Einführung in das Themengebiet

1.1 Die Stickoxide

1.1.1 Grundlagen

Die Oxidationszahl des Stickstoffs in den Verbindungen von Stickstoff und Sauerstoff kann zwischen +I und +VI betragen. Sämtliche Stickoxide sind im Hinblick auf den Zerfall in N_2 und O_2 thermodynamisch instabil. In Tabelle 1-1 sind alle Stickoxide zusammengestellt.

Die Verbindungen N_2O , NO und NO_2 wurden bereits um 1770 durch J. Priestley entdeckt. Sie gehörten damit zu den allerersten gasförmigen Verbindungen, die isoliert und identifiziert werden konnten.

Heutzutage gilt das Interesse vor allem den Verbindungen NO und NO_2 , deren Summe üblicherweise auch als NO_x bezeichnet wird. Diesen beiden Verbindungen wird etwa seit Anfang der siebziger Jahre erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt, da sie zu einem wesentlichen Teil zur Luftverschmutzung beitragen. In letzter Zeit findet auch vermehrt das N_2O Beachtung, das ein vergleichsweise hohes Potential als Treibhausgas sowie als Zerstörer von stratosphärischem Ozon besitzt [1].

Formel	Name	Beschreibung
N ₂ O	Distickstoffmonoxid	Farbloses Gas (Sdp. -88.5°C) (vgl. isoelektronisches CO ₂ , NO ₂ ⁺ , N ₃ ⁻)
NO	Stickstoffmonoxid	Farbloses, paramagnetisches Gas (Sdp. -151.8°C), auch flüssige und feste Form sind in reinem Zustand farblos
N ₂ O ₃	Distickstofftrioxid	Als Feststoff blau (Smp. -100.7°C), dissoziiert in der Gasphase reversibel zu NO und NO ₂
NO ₂	Stickstoffdioxid	Braunes paramagnetisches Gas, dimerisiert reversibel zu N ₂ O ₄
N ₂ O ₄	Distickstofftetroxid	Farblose Flüssigkeit (Smp. -11.2°C), dissoziiert in der Gasphase reversibel zu NO ₂
N ₂ O ₅	Distickstoffpentoxid	Farbloser, ionischer Feststoff, sublimiert bei 32.4°C zu instabilem molekularem Gas (N⇌O⇌N " 180°)
NO ₃	Stickstofftrioxid	Instabiles, paramagnetisches Radikal
N ₂ O ₆	Distickstoffhexaoxid	Instabil

Tabelle 1-1: Die Oxide des Stickstoffs, Nachdruck aus [2]

1.1.2 Bildung der Stickoxide

Der weitaus grösste Teil der Stickoxide entsteht bei Verbrennungsprozessen in der Form von NO, NO₂ und N₂O. Waren vor dem Zeitalter der Industrialisierung vorwiegend natürliche Ereignisse, wie z.B. Waldbrände und Gewitter, für die NO_x-Bildung verantwortlich, so sind es heute hauptsächlich (zu 60%) anthropogene Tätigkeiten.

Grundsätzlich können folgende Mechanismen der Stickoxid-Bildung bei Verbrennungsvorgängen unterschieden werden:

a) Bildung von thermischem NO

Thermisches NO nach dem erweiterten Zeldovich-Mechanismus [3] entsteht nur bei sehr hohen Temperaturen oberhalb etwa 1400°C, da die Aktivierungsenergie der Startreaktion (Gleichung 1.1) mit 318 kJ/mol sehr hoch ist. Dabei erfolgt ein Angriff von atomarem Sauerstoff auf das N₂-Molekül:



In brennstoffreichen Flammen findet zusätzlich folgende Reaktion statt [4,5]:



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist das Aufbrechen der sehr stabilen N≡N-Bindung (Bindungsenergie: 945 kJ/mol). Für die gebildete Menge an thermischem NO ist vor allem die Verweilzeit der Gasmoleküle bei hohen Temperaturen sowie die Konzentration an Sauerstoff-Radikalen wesentlich.

b) Bildung von NO induziert durch Kohlenwasserstoffe (Fenimore-Mechanismus)

Dieser Mechanismus ist vor allem in brennstoffreichen Flammen wesentlich und läuft bevorzugt in der Flammenfront ab. Dabei erfolgt ein Angriff eines CH-Radikals auf molekularen Stickstoff:



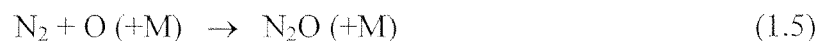
HCN reagiert über mehrere Schritte weiter zu Zwischenprodukten, aus denen schließlich NO entsteht [6,7]. Die Aktivierungsenergie der Reaktion (1.4) ist mit 92 kJ/mol deutlich geringer. Sie trägt schon ab Temperaturen von 750°C zur NO-Bildung bei.

c) Bildung von Brennstoff-NO

Im Brennstoff gebundener Stickstoff kann ebenfalls zur NO-Bildung beitragen. Dies gilt vor allem für Brennstoffe, die einen hohen Stickstoffanteil zwischen ca. 0.5 und 2 Gew.-% aufweisen, wie z.B. Kohle, Holz oder Schweröl. Unter Verbrennungsbedingungen wird dieser schnell zu NH_3 und HCN umgesetzt. Die Weiterreaktion dieser Verbindungen erfolgt im wesentlichen über dieselben Schritte wie beim Fenimore-Mechanismus [8].

d) N_2O -Mechanismus

Ein weiterer Mechanismus führt von N_2 über das Zwischenprodukt N_2O zur Bildung von NO. Wie beim Zeldovich-Mechanismus erfolgt ein Angriff eines O-Radikals auf molekularen Stickstoff:



M = inerte Stosspartner

Das N_2O reagiert dann entweder zu NO weiter oder wird wieder zu N_2 abgebaut. Dieser Mechanismus ist vor allem bei tiefen Verbrennungstemperaturen und hohen Drücken relevant [9].

e) Bildung von NO_2

Die Bildung von NO_2 erfolgt durch Oxidation des zuvor gebildeten NO mit Sauerstoff. In einem typischen dieselmotorischen Abgas beträgt der NO_2 -Anteil an den Stickoxiden etwa 5-10%.

1.1.3 Toxizität der Stickoxide

NO wird an der Luft rasch zu NO_2 oxidiert, das wegen seiner schlechten Wasserlöslichkeit alle Teile des Atmungssystems erreicht. Es diffundiert durch die Alveolen und die benachbarten Kapillargefäße der Lungen und beschädigt die Alveolar-Strukturen

[10,11]. N_2O ist in Verbindung mit genügend Sauerstoff praktisch ungiftig. Die physiologische Wirkung von N_2O als Narkotikum ist bereits seit Beginn des 19. Jahrhunderts bekannt. Es wird auch heute noch als Basisnarkotikum eingesetzt.

1.1.4 Schädigungspotential der Stickoxide

Der Stickoxid-Abbau trägt zur Bildung von photochemischem Smog bei, der ein wesentlich höheres Schädigungspotential als die Stickoxide selbst aufweist. Kurzwellige Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda < 420 \text{ nm}$ führt zur Photolyse von NO_2 zu $\text{NO} + \text{O}$. Das dabei gebildete O-Radikal kann nun mit einem O_2 -Molekül zu Ozon reagieren, das bekanntermassen ein hohes Schädigungspotential besitzt. Die Ozonbildung wird durch das gleichzeitige Vorhandensein von Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenwasserstoff-Radikalen begünstigt. Olefine können durch Ozon ausserdem zu Aldehyden und Ketonen oxidiert werden, die in Anwesenheit von NO_2 zu PAN (Peroxyacetylnitrat) reagieren.

Ein weiteres Problem ist die Bildung von salpetriger Säure bzw. Salpetersäure in atmosphärischem Wasser, deren relativer Anteil am sauren Regen etwa 30% beträgt. Dieser steigt allerdings tendenziell, da vor allem die SO_2 -Emissionen in den letzten Jahren drastisch verringert worden sind.

N_2O ist bekannt als Treibhausgas, trägt aber nur ca. 6% zur globalen Erwärmung bei. Alarmierend ist hingegen die Tatsache, dass N_2O wesentlich zum stratosphärischen Ozonabbau beiträgt [12]. Die Lebensdauer von N_2O in der Troposphäre ist mit 150 Jahren vergleichsweise lang, so dass ein grosser Anteil bis in die Stratosphäre gelangt und dort zu NO abgebaut wird, das zu etwa 60 bis 70% an der Zerstörung der Ozonschicht beteiligt ist.

1.1.5 NO_x -Emissionen in der Schweiz

Wie in Abb. 1-1 zu sehen ist, verursachten bis etwa Mitte der fünfziger Jahre die Industrie und das Gewerbe in der Schweiz den grössten Anteil an den NO_x -Emissionen. In der Periode von 1950 bis 1985 stiegen dann die NO_x -Emissionen des Strassenverkehrs um mehr als das Zehnfache an. Das Maximum der Totalkonzentration wurde 1985 mit

179'000 Tonnen pro Jahr erreicht. Danach brachte die Einführung der Katalysatortechnik bei Personenwagen eine deutliche Reduktion. Das Ziel des Luftreinhalte-Konzeptes des Bundesrates, die NO_x -Emissionen bis 1995 auf den Stand von 1960 zu reduzieren, wurde allerdings verfehlt.

Ohne eine weitere Verschärfung der NO_x -Grenzwerte dürften die NO_x -Emissionen ab dem Jahr 2005 wieder ansteigen, was vor allem auf das überproportionale Wachstum des Güterverkehrs auf der Strasse zurückzuführen ist. Bereits heute übertreffen die NO_x -Emissionen des Schwerververkehrs diejenigen des Personenwagen-Verkehrs. Bei der Reduktion der NO_x -Emissionen des Schwerververkehrs besteht aus diesem Grund der grösste Handlungsbedarf.

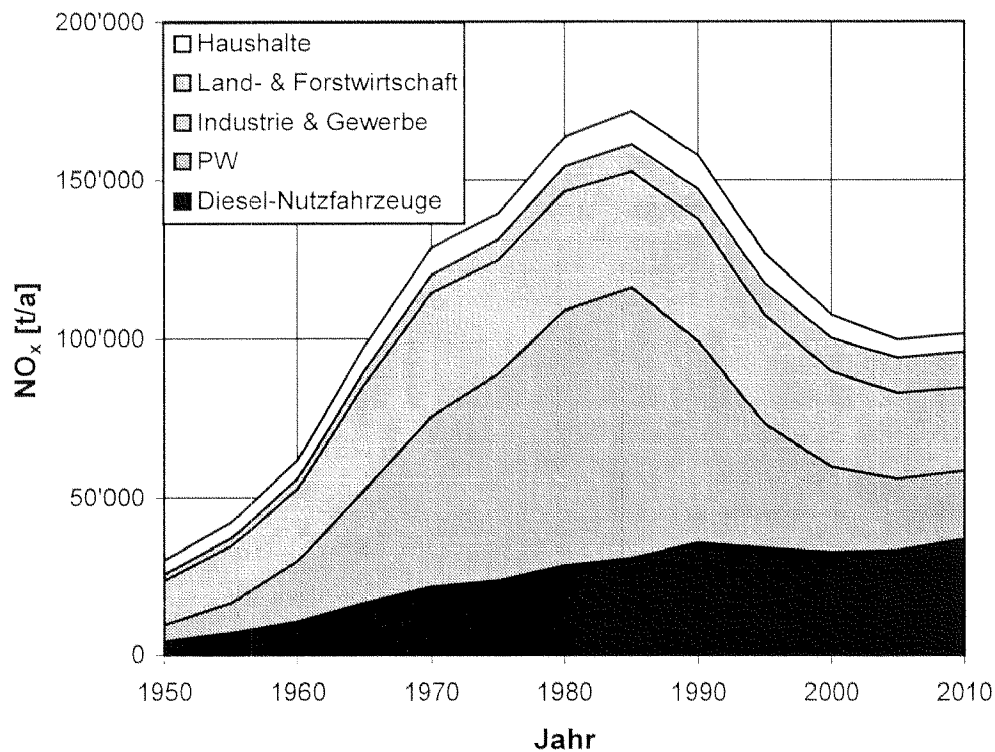


Abb. 1-1: Entwicklung der Stickoxid-Emissionen in der Schweiz von 1950 bis 2010 [13]

N₂O-Emissionen in der Schweiz [14]

Bis etwa 1985 stammte der grösste Teil der N₂O-Emissionen aus biologischen Abbauprozessen von stickstoffhaltigen Düngern auf landwirtschaftlichen Nutzflächen. Seit der Einführung der Dreiwegekatalysatoren steigt der Anteil des Verkehrs an der N₂O-Bildung stetig, da vor allem in der Aufwärmphase des Katalysators ein Teil der Stickoxide nur bis zum N₂O reduziert wird.

1.1.6 NO_x-Grenzwerte für schwere Nutzfahrzeuge

Eine besondere Herausforderung bei Dieselmotoren stellt die gleichzeitige Reduktion der Russpartikel und der Stickoxid-Emissionen dar [15]. Die zur Zeit gültigen EURO II-Grenzwerte für schwere Nutzfahrzeuge können noch mit rein innermotorischen Massnahmen eingehalten werden. Durch die Einführung neuer Einspritztechnologien wie Common-Rail-Systeme bzw. Pumpe-Düse-Einheiten wird für die ab dem Jahr 2000 geltenden EURO III-Grenzwerte ebenfalls keine aktive Abgasnachbehandlung erforderlich sein. Die für das Jahr 2005 geplanten EURO IV-Grenzwerte werden hingegen nach dem jetzigen Wissensstand nicht ohne Abgasnachbehandlung zur Reduktion der NO_x-Emissionen eingehalten werden können. Es wird auch damit gerechnet, dass wegen der geplanten drastischen Reduktion der Partikelemissionen zusätzlich Systeme zur Partikelfilterung eingeführt werden müssen. Die aktuellen und geplanten Grenzwerte für die Stickoxid- und Partikel-Emissionen für schwere Nutzfahrzeuge sind in Abb. 1-2 gezeigt, welche auch die technisch erreichbaren Rohemissionen enthält.

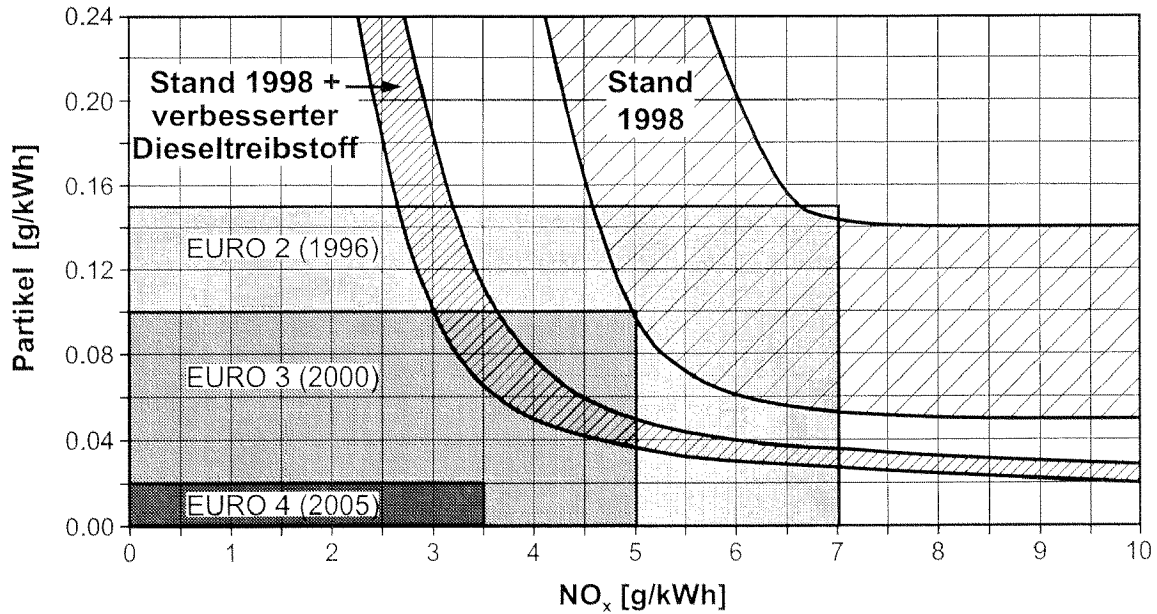


Abb. 1-2: Geplante und technisch erreichbare Emissionsgrenzwerte für schwere Nutzfahrzeuge in Europa [16]

1.1.7 Techniken zur Emissionsreduktion

a) Primäre Massnahmen: Optimierung der Verbrennung

Das beim Verbrennungsprozess des Dieselmotors emittierte NO wird praktisch ausschliesslich über den Zeldovich-Mechanismus (thermisches NO) gebildet. Die Bildung von thermischem NO kann mit den in Tabelle 1-2 aufgeführten Massnahmen verringert werden:

Absenkung der Prozess-Spitzentemperaturen	Vermeidung von lokalem Sauerstoffmangel	Langsame Verbrennung
<ul style="list-style-type: none"> - späte Einspritzung - Abgasrückführung (EGR) warm/kalt - Wassereinspritzung - Ladeluftkühlung 	<ul style="list-style-type: none"> - Absenkung der Drallzahl - Zentraler, muldenförmiger Brennraum - Zentrale Einspritzdüse - Reduzierung des Zündverzugs (Common Rail) - Erhöhung der Cetanzahl - Ladelufttemperatur-Regelung 	<ul style="list-style-type: none"> - lange Einspritzdauer - Einspritzmengenregelung - kleiner Düsenlochdurchmesser - Einsatz von Common Rail - Erhöhung der Cetanzahl

Tabelle 1-2: Innermotorische Massnahmen zur NO_x-Reduktion. Nachdruck aus [17]

b) Sekundäre Massnahmen: Abgasnachbehandlung

Dieselmotoren werden im Gegensatz zu lambdageregelten Ottomotoren mit Luftüberschuss betrieben, so dass deren Abgas überschüssigen Sauerstoff enthält. Auf einem Dreiwegekatalysator würden die reduzierenden Komponenten im Abgas (Kohlenwasserstoffe und reduzierende Folgeprodukte) bevorzugt mit dem Sauerstoff reagieren. Die Reduktion der Stickoxide ist daher nur in Gegenwart eines selektiv wirkenden, in der Regel stickstoffhaltigen Reduktionsmittels möglich.

Die selektive katalytische Reduktion (SCR)

Beim sogenannten SCR-Verfahren (SCR = **S**elective **C**atalytic **R**eduction) können die in sauerstoffhaltigem Abgas vorhandenen Stickoxide selektiv reduziert werden. Zu diesem Zweck wird ein stickstoffhaltiges Reduktionsmittel in den Abgasstrom eingeleitet, welches anschliessend auf einem geeigneten Katalysator selektiv mit den Stickoxiden reagiert. Das SCR-Verfahren wurde etwa ab 1975 in Japan grosstechnisch eingesetzt. Etwa seit Anfang der achtziger Jahre etablierte sich dieses Verfahren auch in Europa, vorwiegend zur Entstickung von Kohlekraftwerken. Aus sicherheitstechnischen Überlegungen und auch aus Kostengründen wurde mittlerweile NH_3 als Reduktionsmittel in vielen kleineren Anlagen durch ungiftigen Harnstoff ersetzt. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt gilt die Anpassung des SCR-Verfahrens an die Anforderungen des mobilen Betriebs als das aussichtsreichste Verfahren, um die geforderten NO_x -Grenzwerte gemäss EURO IV bei schweren Nutzfahrzeugen zu erfüllen.

Die selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR)

Die selektive nichtkatalytische Reduktion beruht auf demselben Prinzip wie das SCR-Verfahren, allerdings wird dabei aus Kostengründen auf einen Katalysator verzichtet. Die Reaktion läuft nur in einem engen Temperaturfenster zwischen 900 und 1000°C ab. Weitere Nachteile dieses Verfahrens sind der deutlich geringere erreichbare Entstickungsgrad von nur ca. 50% und der erhöhte Reduktionsmittelverbrauch, beides die Folgen einer geringeren Selektivität.

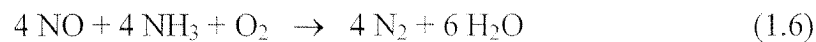
Alternativ-SCR

Bei diesem Verfahren werden Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel verwendet. Bei Dieselfahrzeugen wäre damit eine vergleichsweise einfache Lösung durch die Verwendung von Dieselkraftstoff als Reduktionsmittel möglich, ausserdem würde ein Zusatztank für das Reduktionsmittel überflüssig [18]. Allerdings wird mit diesem Verfahren nur eine geringe NO_x -Minderung erzielt, die zudem von hoher N_2O -Bildung begleitet ist. Die Selektivität der Reduktion ist ebenfalls ungenügend, entsprechend einem mehrfachen Reduktionsmittel-Überschuss.

1.2 SCR-Reaktion und SCR-Katalysatoren

1.2.1 Die Chemie der SCR-Reaktion

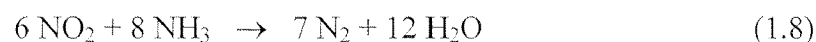
Wie schon im vorherigen Abschnitt erwähnt, werden zur Reduktion der Stickoxide Ammoniak oder andere geeignete stickstoffhaltige Reduktionsmittel (Harnstoff-Lösung, fester Harnstoff, Ammoniumcarbamat) [19] eingesetzt. In Anwesenheit von Sauerstoff und unter Verwendung von Ammoniak als Reduktionsmittel gilt folgende Reaktionsgleichung:



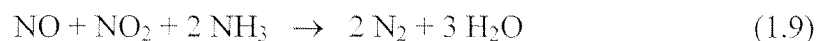
Die Reaktion ohne Sauerstoff verläuft deutlich langsamer, so dass sie in sauerstoffhaltigem Abgas vernachlässigt werden darf:



Zur Reduktion von NO_2 wird formal kein zusätzlicher Sauerstoff benötigt. Diese Reaktion ist deutlich langsamer als Reaktion (1.5):



Eine stöchiometrische Mischung von NO und NO_2 kann formal ebenfalls ohne zusätzlichen Sauerstoff reduziert werden [20]. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante dieser Reaktion ist etwa eine Größenordnung höher als die der Reaktion (1.6):



Verwendung von Harnstoff

Harnstoff reagiert nicht direkt mit den Stickoxiden, sondern erst nach seiner Zersetzung zu Ammoniak, die im heissen Abgasstrom erfolgt. Die Harnstoffzersetzung erfolgt in

zwei Schritten. Im ersten Schritt entsteht aus einem Molekül Harnstoff ein Molekül Ammoniak und ein Molekül Isocyan Säure (HNCO):



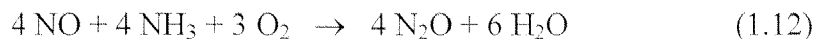
In einem zweiten Schritt wird die Isocyan Säure zu einem Molekül NH_3 und einem Molekül CO_2 hydrolysiert:



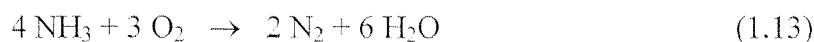
Weitere Einzelheiten zur Harnstoffzersetzung unter realen Bedingungen sind in Kapitel 8 beschrieben.

Unerwünschte Nebenreaktionen

Je nach Zusammensetzung des Katalysators und Betriebsbedingungen können unerwünschte Nebenreaktionen auftreten. Eine Möglichkeit ist die unvollständige Reduktion von NO zu N_2O gemäss folgender Gleichung:

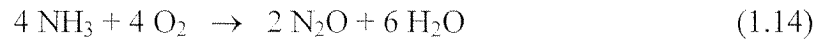


Eine weitere Nebenreaktion ist die direkte Oxidation des Ammoniaks zu Stickstoff, die zu einem erhöhten Reduktionsmittel-Verbrauch führt:



Diese Reaktion kann unter Umständen sogar erwünscht sein, da gegenwärtig der Einsatz eines dem SCR-Katalysator nachgeschalteten selektiven Oxidationskatalysator diskutiert wird. Dieser soll unreaktierten Ammoniak gemäss obiger Gleichung selektiv zu Stickstoff oxidieren. Auf diese Weise kann die Konzentration an unreaktiertem Ammoniak am Katalysatoraustritt (sog. "Ammoniakschlupf") verringert werden.

Unerwünscht ist in jedem Fall die Oxidation des Ammoniaks zu N_2O bzw. zu NO :



1.2.2 SCR-Katalysatoren

Im mobilen Betrieb werden nochmals deutlich höhere Anforderungen an den SCR-Katalysator gestellt als im stationären Betrieb. Ein besonders kritischer Punkt ist die angestrebte Reduktion des Katalysatorvolumens, da der zur Verfügung stehende Platz im Fahrzeug stark eingeschränkt ist. Dies bedingt eine deutliche Erhöhung der volumetrischen Aktivität des SCR-Katalysators möglichst ohne Einbussen bezüglich der Selektivität.

Anforderungen an das Katalysatormodul

In der Regel werden die SCR-Katalysatoren in der Form monolithischer Wabenkörper mit quadratischen Kanälen eingesetzt, die eine hohe Oberfläche pro Volumeneinheit aufweisen. Ausserdem bleibt wegen der laminaren Strömung in den Katalysatorkanälen der Druckabfall über den Katalysator gering. Eine Möglichkeit zur Reduktion des Katalysatorvolumens besteht darin, durch Erhöhung der Zelldichte des Wabenkörpers die Katalysatoroberfläche pro Volumeneinheit zu erhöhen. Allerdings muss parallel zur Erhöhung der Zelldichte auch die Wandstärke zwischen den einzelnen Kanälen reduziert werden, da ansonsten der freie Querschnitt zu klein und der Druckabfall über den Katalysator zu gross wird. Bei Vollkatalysatoren besteht die gesamte Katalysatormatrix aus Aktivmaterial, wodurch speziell einer Reduktion der Wandstärke aus Gründen der mechanischen Stabilität Grenzen gesetzt sind.

Die Zelldichte kann weiter erhöht werden, indem man dünnwandige keramische Wabenkörper aus Cordierit oder Metallträger mit aktiver Katalysatormasse beschichtet, anstatt extrudierte Vollkatalysatoren einzusetzen. Ein Punkt, der für den Einsatz von Beschichtungskatalysatoren spricht, ist deren deutlich geringerer Gehalt an Aktivmasse. Dadurch kann die auf dem Katalysator gespeicherte NH_3 -Menge wesentlich verringert

werden, womit ein schnelleres Ansprechen auf Last- bzw. Temperaturänderungen erreicht wird. In Abb. 1-3 ist gezeigt, wie die innere Oberfläche eines Wabenkörpers mit steigender Zelldichte bzw. sinkender Wandstärke zunimmt.

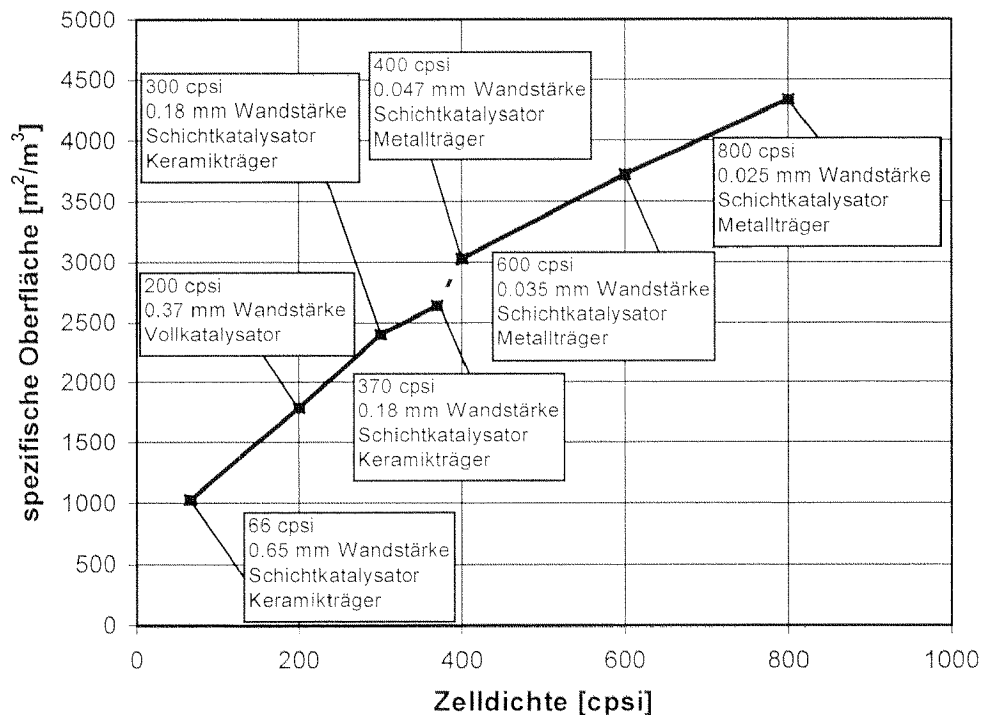


Abb. 1-3: Abhängigkeit der geometrischen Oberfläche von der Zelldichte bzw. Wandstärke eines Wabenkörpers (berechnet aus den Angaben verschiedener Hersteller)

Anforderungen an die aktive Schicht

Im stationären Betrieb sind Temperaturschwankungen bzw. Schwankungen der Raumgeschwindigkeit gering, so dass die Katalysatoren auf einen recht engen Temperaturbereich hin optimiert werden können. Bei instationärem Betrieb hingegen, speziell bei schweren Nutzfahrzeugen, muss der Katalysator in einem breiten Temperaturbereich (typischerweise 200-500°C) eine möglichst hohe Aktivität und Selektivität aufweisen. Da zudem bei Spitzenbelastungen Temperaturen bis zu 600°C auftreten können, muss auch der thermischen Stabilität der Beschichtung eine erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt werden.

In praktischen Anwendungen werden SCR-Katalysatoren mit unterstöchiometrischer Reduktionsmittelzugabe betrieben, d.h. im Falle von NH_3 als Reduktionsmittel ist das Verhältnis $\alpha = [\text{NH}_3]:[\text{NO}_x]$ kleiner als 1. Dabei sollten möglichst hohe NO_x -Umsätze in Kombination mit einem geringen Reduktionsmittel-Schlupf am Katalysatoraustritt erreicht werden. Katalysatoren, mit denen unter diesen Bedingungen zwar hohe NO_x -Umsätze erreicht werden, bei denen aber der Reduktionsmittel-Schlupf ebenfalls hoch ist, können in praktischen Anwendungen nicht toleriert werden.

Ein wesentlicher Punkt bei Beschichtungskatalysatoren ist eine genügend hohe chemische und mechanische Langzeitstabilität der Beschichtung. Wegen der gegenüber Vollkatalysatoren deutlich verringerten Masse an Aktivmaterial sind Beschichtungskatalysatoren wesentlich anfälliger gegen Vergiftung und mechanischen Abrieb.

Auswahl des geeigneten Trägeroxids

Das Trägeroxid selbst besitzt kaum Redox-Aktivität, sondern dient zur Bereitstellung einer möglichst hohen Oberfläche für die Chemisorption von Reaktanden. Üblicherweise wird für SCR-Katalysatoren als Trägeroxid TiO_2 in der Anatas-Modifikation verwendet, das gegenüber der Rutil-Modifikation (ca. $8\text{-}10\text{ m}^2/\text{g}$) eine deutlich höhere spezifische Oberfläche ($40\text{-}300\text{ m}^2/\text{g}$) aufweist. Es wandelt sich allerdings bei höheren Temperaturen in die thermodynamisch stabilere Rutil-Modifikation um (vgl. Kapitel 7).

Weitere, weniger häufig für die SCR-Reaktion verwendete Trägeroxide sind SiO_2 und Al_2O_3 . Das SiO_2 besitzt im Vergleich zu TiO_2 eine höhere Porosität und eine höhere spezifische Oberfläche, aber nur eine schwache Wechselwirkung mit dem üblicherweise als Aktivkomponente verwendeten V_2O_5 . Die Wechselwirkung zwischen V_2O_5 und Al_2O_3 ist zwar stärker als zwischen V_2O_5 und SiO_2 , aber nicht so stark wie zwischen V_2O_5 und TiO_2 , was eine geringere katalytische Aktivität zur Folge hat [20,21]. Ausserdem kommt es unterhalb etwa 250°C in Anwesenheit von SO_2 zur Bildung von $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Dadurch werden die Mikroporen des Katalysators verstopft, was zu einem irreversiblen Verlust der katalytischen Aktivität führt [22].

Die Verwendung von Metall-ausgetauschten Zeolithen als SCR-Katalysatoren ist ebenfalls in der Literatur beschrieben [23,24]. Problematisch ist vor allem deren ver-

gleichsweise kurze Lebensdauer gegenüber dem unempfindlichen V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 -System.

Aktivkomponenten

In der Literatur sind zahlreiche SCR-aktive Metalloxide beschrieben. Bisher wurden vor allem V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , Pt oder Kombinationen davon untersucht [24]. Cr_2O_3 , Fe_2O_3 und Mn_2O_3 haben generell den Nachteil, dass sowohl die Aktivität als auch die Selektivität für die SCR-Reaktion nicht besonders gut ist. Engweiler et al. [25] konnten allerdings in jüngster Zeit die Selektivität von Cr_2O_3 deutlich verbessern.

Bei tiefen Temperaturen zeigt grundsätzlich Platin die höchste Aktivität, die Selektivität verschlechtert sich aber schon ab etwa $250^\circ C$ deutlich, und die Stickoxide werden vorwiegend zu N_2O reduziert. Oberhalb $350^\circ C$ wird bereits ein Grossteil des eingesetzten Reduktionsmittels zu NO oxidiert.

V_2O_5 ist das bisher am häufigsten verwendete Metalloxid und verspricht die besten Erfolgsaussichten. Speziell in Kombination mit WO_3 wird eine hohe SCR-Aktivität und Selektivität über einen breiten Temperaturbereich erreicht, was für den Einsatz in mobilen Anwendungen besonders wichtig ist.

1.3 Ziel der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit war die Präparation von hochaktiven SCR-Beschichtungskatalysatoren auf der Basis V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 . Dazu wurde speziell nach Möglichkeiten zur Optimierung der Imprägnierung des Trägeroxids mit den aktiven Komponenten gesucht. Ausserdem wurde ein geeignetes Verfahren entwickelt, um die keramischen Wabenkörper mit den SCR-aktiven Komponenten zu beschichten. In Laborversuchen wurden unter Verwendung von synthetischem Abgas verschieden präparierte Katalysatoren getestet und auf ihre Eignung für den Einsatz am Dieselmotorenprüfstand untersucht. Ergänzt

wurden diese Versuche auch durch die Bestimmung der intrinsischen Kinetik an pulverisierten Katalysatorproben in einem Mikroreaktor.

Ein weiteres Ziel im Hinblick auf die Verwendung von Harnstoff-Lösung als Reduktionsmittel war die Untersuchung der Hydrolyse von Isocyanat (HNCO) auf verschiedenen SCR-Katalysatoren. Über die Kinetik und den Mechanismus der HNCO-Hydrolyse ist nur wenig bekannt.

Schliesslich sollten die Eigenschaften der selbst entwickelten Beschichtungskatalysatoren am Dieselmotoren-Prüfstand unter realen Bedingungen untersucht werden. Dazu wurden ein Katalysatormodul mit einem Volumen von 6.5 l mit derselben Beschichtungstechnik wie die Labormuster hergestellt. Mit einem dieser Katalysatoren wurde ausserdem ein Dauerversuch über 1000 h durchgeführt.

Seite Leer /
Blank leaf

2

Katalysatorpräparation

2.1 Einleitung und Grundlagen

Die für die SCR-Aktivität entscheidende Aktivkomponente ist V_2O_5 . WO_3 dient vorwiegend zur thermischen Stabilisierung und zur Erzeugung von sauren Zentren auf der Katalysatoroberfläche, beeinflusst die Aktivität der V_2O_5 -Zentren jedoch nicht grundlegend (siehe Kapitel 6 und 7). Das Hauptinteresse galt somit der Imprägnierung des Trägeroxids mit einem geeigneten V_2O_5 -Precursor.

Mit der ausgewählten Imprägniermethode sollte eine möglichst hohe SCR-Aktivität bei gleichzeitig guter Selektivität erzielt werden. Eine wesentliche Bedingung war ausserdem, dass nicht nur pulverförmige Katalysatoren, sondern auch monolithische Wabenkörper imprägniert werden können. Nicht zuletzt wurde auch auf die Entwicklung eines möglichst kostengünstigen Verfahrens im Hinblick auf eine spätere grosstechnische Anwendung geachtet.

Die Natur der V_2O_5 -Spezies auf dem Trägeroxid beeinflusst die Aktivität und die Selektivität des Katalysators in der SCR-Reaktion in entscheidender Weise. Aus der Literatur ist bekannt, dass V_2O_5 in verschiedenen Modifikationen auf dem Trägeroxid existieren kann [26]. Bei einer geringen Beladung des Trägeroxids mit V_2O_5 wird hauptsächlich die Bildung von isolierten, tetraedrisch koordiniertem V^{5+} -Zentren beobachtet [27-30]. Diese reagieren in der SCR-Reaktion zwar sehr selektiv, zeigen aber keine ausgesprochen hohe Aktivität [31]. Bei einer Erhöhung des V_2O_5 -Gehaltes beobachtet man

unter geeigneten Bedingungen eine verstärkte Bildung von Polyvanadaten. Dabei handelt es sich um untereinander vernetzte, oktaedrisch koordinierte V^{5+} -Zentren [27,29,32], die als besonders aktiv und selektiv für die SCR-Reaktion gelten [33,34]. Bei der Anwendung ungeeigneter Imprägniermethoden oder einer schlechten Wechselwirkung des V_2O_5 mit dem Trägeroxid kommt es zur Ausbildung von kristallinen V_2O_5 -Clustern, die weder besonders aktiv noch besonders selektiv für die SCR-Reaktion sind [35] und weniger leicht zu V^{4+} reduziert werden können [36]. Zur Ausbildung von kristallinem V_2O_5 kommt es ebenfalls, wenn die Beladung des Trägeroxids mit V_2O_5 so hoch ist, dass eine theoretische Monolage um ein Mehrfaches überschritten wird [27-30,37-38].

Neben einer möglichst hohen Dispersion des V_2O_5 auf dem Trägeroxid soll eine geeignete Imprägniermethode auch die Bildung von Polyvanadaten unterstützen. Wesentlich für eine hohe SCR-Aktivität speziell bei tiefen Temperaturen ist auch eine homogene Verteilung des V_2O_5 durch die gesamte Dicke der Schicht [39], da bei tiefen Temperaturen die gesamte aktive Schicht für die SCR-Reaktion genutzt wird (vgl. Kapitel 5).

Im folgenden Abschnitt werden nun die meistverbreiteten Verfahren zur Imprägnierung des Trägeroxids mit V_2O_5 vorgestellt und miteinander verglichen, um das geeignetste Verfahren zu evaluieren.

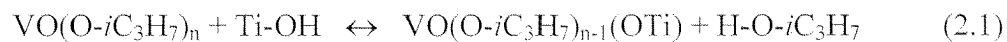
2.2 Verfahren zur Immobilisierung von V_2O_5

Die Vielzahl an Imprägniermethoden, die bis heute publiziert wurden, können grundsätzlich in zwei Gruppen unterteilt werden: Imprägnierungen, die in einer wässrigen Lösung des Metalloxid-Precursors durchgeführt werden, sowie Verfahren in nichtwässrigem Medium, bei denen in der Regel ein organischer Precursor verwendet wird. Nachfolgend werden zunächst die nichtwässrigen Imprägniermethoden beschrieben.

2.2.1 Nichtwässrige Imprägnierverfahren

Ein mögliches Verfahren, eine Wechselwirkung zwischen Trägeroxid und aktivem Metalloxid zu erhalten, ist das sogenannte "solid-solid-wetting". Dazu werden das Trägeroxid und das V_2O_5 mechanisch intensiv miteinander vermischt und anschliessend erhitzt, wie in [40-42] beschrieben. Die Wechselwirkung zwischen den beiden Oxiden kommt in diesem Fall durch Festkörperdiffusion zustande.

Eine weitere Möglichkeit zur Immobilisierung eines aktiven Metalloxids auf einem Trägeroxid besteht darin, einen organischen Metalloxid-Precursor (üblicherweise ein Metallalkoholat) selektiv mit oberflächlichen Hydroxylgruppen des Trägeroxids reagieren zu lassen (sog. Pfropfungs- oder Graftingprozess). Für die Immobilisierung von V_2O_5 auf TiO_2 wird oft Vanadyl-triisopropoxid $VO(O-iC_3H_7)_3$ als Precursor verwendet [43]. Die Reaktionsgleichung kann schematisch wie folgt formuliert werden:



Dieser Pfropfungsprozess kann mehrmals wiederholt werden, bis die gewünschte Beladung des Trägeroxids erreicht ist. Die leichtflüchtigen organischen Anteile lassen sich beim anschliessenden Erhitzen leicht entfernen. Mit dieser Methode kann eine hochdisperse Verteilung der Vanadium-Spezies auf dem Trägeroxid erreicht werden, was für hohe Aktivität und Selektivität in der SCR-Reaktion essentiell ist.

Ein weiteres Verfahren, bei dem organische V_2O_5 -Precursoren eingesetzt werden, ist das Sol-Gel-Verfahren, das bereits von Handy et al. [44] für die Präparation von SCR-Katalysatoren untersucht wurde. Bei diesem Verfahren werden organische Precursoren des Trägeroxids und des aktiven Metalloxids gemischt und anschliessend hydrolysiert. Die darauffolgende Trocknung des Gels stellt einen kritischen Verfahrensschritt dar, da es zu Rissbildungen kommen kann [45]. Um dieses Problem zu umgehen, kann die Trocknung beispielsweise in einem Autoklaven unter superkritischen Bedingungen durchgeführt werden [46-48]. Die auf diese Weise erhaltenen Aerogele besitzen ein besonders hohes Porenvolumen und sind speziell für die SCR-Reaktion bei tiefen Temperaturen geeignet. Eine weitere Variante dieses Verfahrens besteht darin, dass man nur das Trägeroxid bzw. eine molekulare Mischung verschiedener Trägeroxide über die Sol-

Gel-Route präpariert und anschliessend den Metalloxid-Precursor über den Grafting-Prozess immobilisiert, wie von Baiker et al. in [49] beschrieben.

Die Abscheidung eines Metalloxid-Precursors aus der Gasphase (chemical vapour deposition, CVD) ist ein relativ selten angewendetes Verfahren. Mögliche V_2O_5 -Precursoren sind das schon zuvor beschriebene Vanadyl-triisopropoxid $VO(O-iC_3H_7)_3$ [50], $VOCl_3$ [51,52] oder $V_2O_3(OH)_4$ [26].

2.2.2 Wässrige Imprägniertechniken

Bei der sogenannten Copräzipitation wird der pH-Wert einer stark sauren Lösung geeigneter Precursor-Substanzen des Trägeroxids und der Aktivkomponente durch Basenzugabe bis zum Neutralpunkt erhöht, wobei das Trägeroxid zusammen mit der Aktivkomponente ausfällt [53,54]. Dieses Verfahren eignet sich auch für die Präparation von gemischten Trägeroxiden wie beispielsweise TiO_2-SiO_2 oder $TiO_2-Al_2O_3$.

Die Imprägnierung in wässriger Lösung ist das am häufigsten angewendete Verfahren zur Immobilisierung aktiver Komponenten auf dem Trägeroxid. Dazu wird das Trägeroxid in einer wässrigen Lösung des Precursors suspendiert und das Lösungsmittel anschliessend durch Einengen entfernt.

Beim incipient wetness-Verfahren entspricht das Volumen der Precursor-Lösung genau dem Porenvolumen des Trägeroxids. In beiden Fällen kann die Beladung des Trägeroxids mit Aktivkomponenten recht gut kontrolliert werden, wobei aber beim incipient-wetness-Verfahren zum Teil hochkonzentrierte Precursor-Lösungen notwendig sind, um die gewünschte Beladung des Trägeroxids zu erreichen. Für die Präparation von SCR-Katalysatoren werden in der Regel NH_4VO_3 sowie Vanadyloxalate als Precursoren eingesetzt [55,56]; die Verwendung von $VOCl_3$ ist ebenfalls beschrieben worden [57].

Eine Variante der zuvor beschriebenen wässrigen Imprägnierung ist das von Ciambelli et al. in [27] beschriebene Verfahren der Gleichgewichtsadsorption. Bei diesem Verfahren wird das Trägeroxid mit einem Überschuss der Precursor-Lösung gemischt, bis sich das Gleichgewicht zwischen adsorbierter und gelöster Spezies eingestellt hat. Dabei werden Wechselwirkungen elektrostatischer Natur zwischen dem Trägeroxid und der

Precursor-Lösung ausgenutzt. Im Gegensatz zur gewöhnlichen Imprägnierung wird am Ende des Imprägniervorgangs die überschüssige Precursor-Lösung entfernt.

2.2.3 Diskussion der vorgestellten Verfahren

Die nichtwässrigen Methoden eröffnen vielversprechende Alternativen zur konventionellen Immobilisierung von V_2O_5 auf TiO_2 in wässriger Lösung. Bei Aerogelen wird zum Beispiel ein wesentlich höheres Porenvolumen erreicht als bei konventionell präpariertem TiO_2 . Der entscheidende Nachteil aller Methoden, die den Einsatz organischer Precursor-Substanzen voraussetzen, ist deren aus Kostengründen nur eingeschränkt mögliche Anwendbarkeit im technischen Massstab.

Im Hinblick auf die Präparation von Katalysatormodulen für den Dieselmotorenprüfstand mit einem Volumen von 6.5 Litern wurden daher nur die wässrigen Imprägniermethoden in Betracht gezogen. Das Hauptproblem bei der Copräzipitation ist, dass das Porenvolumen bzw. die Porenverteilung nur schwer kontrollierbar ist. Die in vielen Fällen durchgeführte konventionelle Imprägnierung sowie die "incipient-wetness"-Variante erlauben zwar eine recht genaue Steuerung der Beladung des Katalysators mit Aktivkomponenten, allerdings werden meistens keine spezifischen Wechselwirkungen mit dem Trägeroxid berücksichtigt. Bei der Verwendung von Vanadyl-Oxalat als V_2O_5 -Precursor beobachten Kang und Bao [58] beispielsweise schon bei einer geringen V_2O_5 -Beladung von 2 Gew.-% die Bildung von kristallinen Domänen.

Bei der Gleichgewichtsadsorption werden hingegen spezifische Wechselwirkungen des Precursors genutzt. Somit ist eine hohe Dispersion des V_2O_5 auf dem TiO_2 zu erwarten. Gleichzeitig lässt sich dieses Verfahren auch im grösseren Massstab relativ einfach anwenden. Es wurde daher in der vorliegenden Arbeit für die Präparation sämtlicher Katalysatoren angewendet. Ein Nachteil ist allerdings, dass sich der Beladungsgrad des Trägeroxids mit den Aktivkomponenten nur schwer kontrollieren lässt. Die Grundlagen der Gleichgewichtsadsorption sowie die Adaption des Verfahrens zur Beschichtung von V_2O_5 mit TiO_2 werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

2.3 Grundlagen der Gleichgewichtsadsorption

Die Gleichgewichtsadsorption basiert auf dem Prinzip, dass die Oberfläche des Trägeroxids je nach pH-Wert positiv oder negativ geladen ist. Entgegengesetzt geladene Ionen des Precursors können dann durch elektrostatische Anziehung mit dem Trägeroxid in Wechselwirkung treten. Die für die Wechselwirkung zwischen Trägeroxid und Precursor-Ion wesentlichen Parameter sind der isoelektrische Punkt des Trägeroxids, der pH-Wert der wässrigen Lösung und die Art des Precursor-Ions.

In Abb. 2-1 sind die Wechselwirkungen zwischen Precursor-Lösung und Trägeroxid gezeigt. Falls der pH-Wert der wässrigen Lösung tiefer ist als der isoelektrische Punkt des Trägeroxids, so wird dessen Oberfläche positiv polarisiert. Um nun eine gute Wechselwirkung zu erreichen, muss ein Precursor-Ion eingesetzt werden, welches unter diesen Bedingungen eine negative Ladung aufweist.

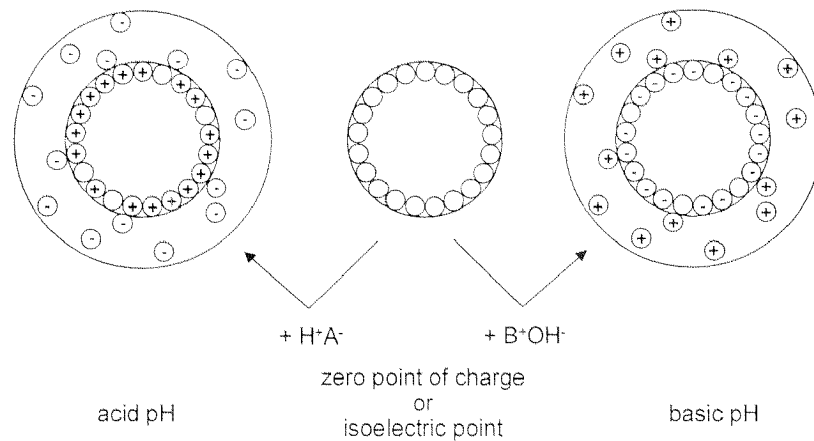


Abb. 2-1: Prinzip der Gleichgewichtsadsorption (Nachdruck aus [59])

Wie aus Tabelle 2-1 entnommen werden kann, liegt der isoelektrische Punkt von TiO_2 bei einem pH-Wert von ungefähr 6. Um nun eine anziehende elektrostatische Wechselwirkung zu erzielen, muss die Imprägnierung entweder bei einem pH-Wert < 6 mit einem negativ geladenen V_2O_5 -Precursor oder bei einem pH-Wert > 6 mit einem positiv geladenen V_2O_5 -Precursor erfolgen.

Der am besten geeignete V_2O_5 -Precursor ist das Ammoniumvanadat (NH_4VO_3), das allerdings nur eine beschränkte Löslichkeit in Wasser aufweist, die zudem stark temperaturabhängig ist [60]. Wenn NH_4VO_3 in wässrigem Medium gelöst wird, treten je nach pH-Wert und Vanadium-Gesamtkonzentration unterschiedliche Vanadat- bzw. Polyvanadat-Spezies auf, wie in Abb. 2-2 gezeigt ist.

Oxid	Isoelektrischer Punkt	Adsorption
Sb_2O_5	< 0.4	KATIONEN
WO_3 hydratisiert	< 0.5	
V_2O_5	1.4	
SiO_2 hydratisiert	1.0-2.0	
U_3O_8	~ 4	KATIONEN oder ANIONEN
MnO_2	3.9 - 4.5	
SnO_2	~ 5.5	
TiO_2 Rutil Anatas	~ 6	
UO_2	5.7-6.7	
$\gamma\text{-}Fe_2O_3$	6.5-6.9	
ZrO_2 hydratisiert	~ 6.7	
CeO_2 hydratisiert	~ 6.75	
Cr_2O_3 hydratisiert	6.5-7.5	
$\alpha\text{-}, \gamma\text{-}Al_2O_3$	7.0-9.0	
Y_2O_3	~ 8.9	ANIONEN
$\alpha\text{-}Fe_2O_3$	8.4 - 9.0	
ZnO	8.7 - 9.7	
La_2O_3 hydratisiert	~ 10.4	
MgO	12.1 - 12.7	

Tabelle 2-1: Isoelektrische Punkte verschiedener Metalloxide
Nachdruck aus [61]

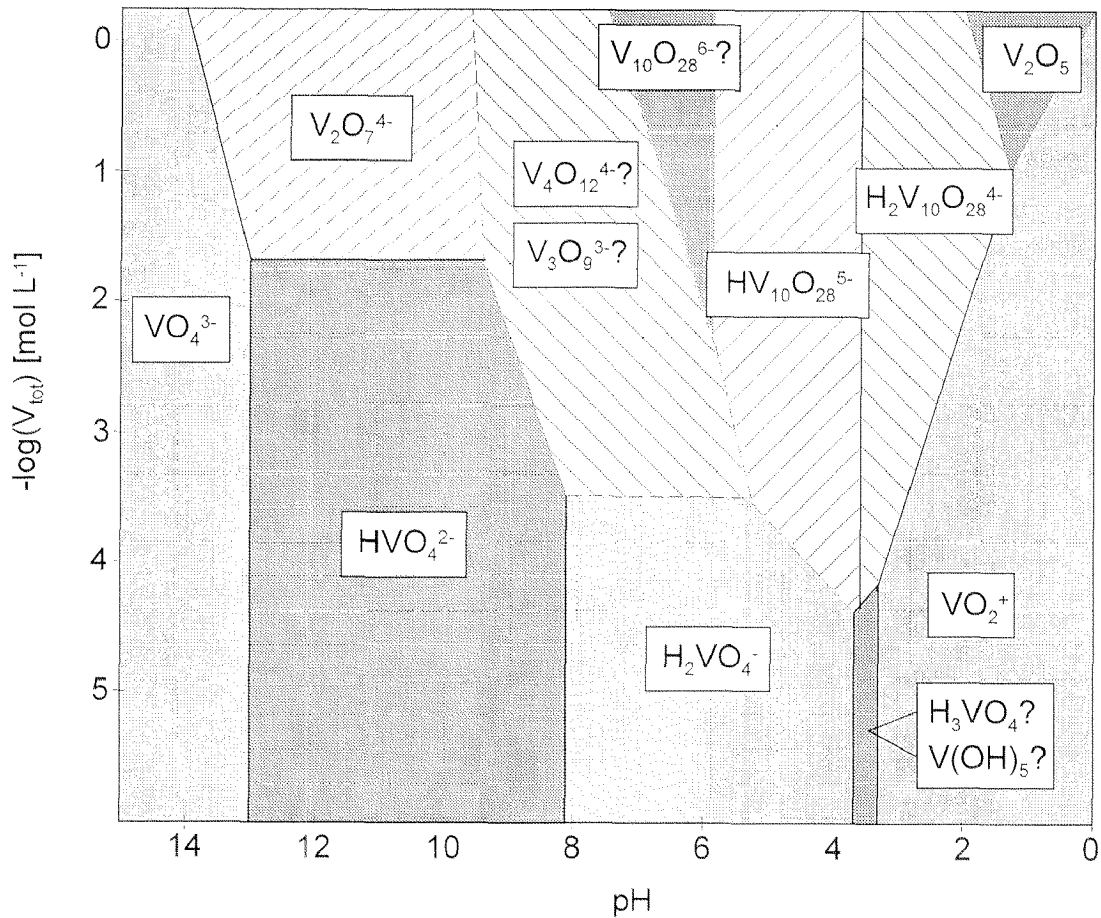


Abb. 2-2: Auftreten verschiedener Vanadat- und Polyvanadat-Spezies in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Vanadium-Gesamtkonzentration
Nachdruck aus [62]

Bei einem pH-Wert < 5.5 und einer Vanadium-Gesamtkonzentration von mehr als 10^{-3} mol·L⁻¹ erfolgt die Bildung des einfach protonierten Dekavadat-Ions $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$. Dieses ist für die Gleichgewichtsadsorption auf TiO_2 bei einem pH-Wert von kleiner 6 besonders geeignet, da einerseits eine anziehende Wechselwirkung mit dem TiO_2 erzielt wird und andererseits die Ausbildung von Polyvanadaten auf der TiO_2 -Oberfläche begünstigt wird.

2.4 Präparation der Katalysatoren

2.4.1 Beschichtung der monolithischen Katalysatormodule

Zur Präparation von Beschichtungskatalysatoren muss die schlechte mechanische Stabilität des TiO_2 -Trägeroxids deutlich verbessert werden. Ausserdem spielt auch die Haftung der Schicht auf dem Katalysatorträger eine wesentliche Rolle, die vor allem im Hinblick auf eine mögliche Anwendung im Nutzfahrzeug über eine lange Zeit gewährleistet sein muss. Dies bedingt den Einsatz von zusätzlichen Hilfsmitteln zur Stabilisierung der Beschichtung, die aber möglichst wenig Einfluss auf die katalytische Aktivität ausüben sollen.

Im folgenden ist nun die Beschichtung der einzelnen Katalysatormodule beschrieben. Der Katalysator K51 dient dabei als Referenz, da dieser Katalysator den erreichten Entwicklungsstand in der Beschichtungstechnik repräsentiert.

Katalysatoren K51 (Referenzkatalysator) und K51/2

Zur Vereinfachung der Präparation wurde von bereits mit WO_3 vorbeschichtetem TiO_2 ausgegangen (Rhône-Poulenc DT52, 9 Gew.-% WO_3 , $90 \text{ m}^2/\text{g}$). Im ersten Schritt wurden die Cordierit-Wabenkörper mit dem Trägeroxid DT52 beschichtet. Dies erfolgte durch mehrmaliges Eintauchen in eine Suspension von DT52, bis die gewünschte Beladung erreicht war. Das Katalysatormodul wurde dabei nach jedem Eintauchen bei 100°C getrocknet. Danach erfolgte eine Kalzinierung bei 500°C während 3 h.

In einem zweiten Schritt erfolgte die Imprägnierung mit V_2O_5 nach dem in Abschnitt 2.3 beschriebenen Verfahren der Gleichgewichtsadsorption. Dazu wurde eine 0.15 M NH_4VO_3 -Lösung als V_2O_5 -Precursor verwendet, die auf einen pH-Wert von 4.8 eingestellt wurde, um das Dekavanadat-Ion $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ zu generieren. Das mit dem Trägeroxid vorbeschichtete Katalysatormodul wurde nun während 24 h in die Imprägnierlösung eingetaucht. Danach wurde die überschüssige Imprägnierlösung durch Ausblasen der Katalysatorkanäle entfernt, das Katalysatormodul bei 70°C getrocknet und anschliessend bei 500°C während 3 h kalziniert.

Die Umwandlung von NH_4VO_3 zu V_2O_5 findet in drei Stufen statt. In der ersten Stufe bildet sich endotherm das gelbe $(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$, bei 340°C beobachtet man die Bildung eines Produktes der ungefähren Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot \text{V}_2\text{O}_4\cdot \text{V}_2\text{O}_5$. Bei 420 bis 440°C ist die Bildung von V_2O_5 abgeschlossen [60].

Die beiden Katalysatoren K51 und K51/2 unterscheiden sich nur in der Beschichtungsstärke. Katalysator K51 wurde mit insgesamt 1.4 g Aktivsubstanz beschichtet, Katalysator K51/2 hingegen nur mit halb soviel Aktivsubstanz (siehe Tabelle 2-2).

Katalysator K61

Die Präparation des Katalysators K61 erfolgte analog der des Referenzkatalysators K51. Das $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (DT52) wurde zuvor allerdings nach dem incipient-wetness-Verfahren mit 0.5 Gew.-% La_2O_3 imprägniert, um auf diese Weise die thermische Stabilität der Aktivmasse zu verbessern (vgl. Kapitel 7).

Katalysator K64

Der WO_3 -freie Katalysator K64 wurde wie zuvor beschrieben präpariert, allerdings wurde das WO_3 -freie TiO_2 -Trägeroxid Rhône-Poulenc DT51 benutzt, das bis auf das fehlende WO_3 dieselben Eigenschaften besitzt wie DT52.

Katalysatoren K56 und K57

Bei diesen beiden Katalysatormustern wurden Oxalatkomplexe des Vanadiums in den Oxidationsstufen V^{5+} und V^{4+} anstatt des sonst verwendeten NH_4VO_3 zur Imprägnierung des $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (DT52) verwendet. Durch die wesentlich bessere Löslichkeit dieser Komplexe kann eine deutlich höhere Vanadiumkonzentration als mit dem schwerlöslichen NH_4VO_3 erreicht werden.

Wenn man NH_4VO_3 in einem Überschuss an Oxalsäure löst und anschliessend auf etwa 80°C erhitzt, erfolgt die Reduktion des V^{5+} zu V^{4+} und die Oxidation eines Teils der Oxalsäure zu CO_2 . Mit der überschüssigen Oxalsäure werden Oxalatovanadyl-Ionen $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ gebildet ($\log \beta_2 = 9.8$). In der durch die Oxalsäure stark sauren Lösung (pH ca. 1.5) wird die TiO_2 -Oberfläche positiv polarisiert und man erhält eine gute

Wechselwirkung mit den zweifach negativ geladenen Oxalatovanadyl-Anionen. Der Katalysator K56 wurde in einer 1 M Lösung dieses Komplexes imprägniert.

Bei der Imprägnierung des Katalysator K57 wurde prinzipiell gleich vorgegangen, wie beim zuvor beschriebenen Muster K56. Allerdings wurde die Imprägnierlösung nicht erhitzt, so dass keine Reduktion zu V^{4+} stattfand. Dabei erfolgt die Bildung von Oxalato-dioxovanadium-Ionen $[VO_2(C_2O_4)_2]^{3-}$ ($\log \beta_2 = 15.4$) und man erhält ebenfalls eine gute Wechselwirkung mit dem TiO_2 .

Katalysatoren K58 und K59 (reduzierter WO_3 -Gehalt)

Zur Präparation von Katalysatoren mit einem reduzierten WO_3 -Gehalt wurde unbeschichtetes TiO_2 (Rhône-Poulenc DT51) mit einem geeigneten WO_3 -Precursor (Ammoniumparawolframat, $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot aq$) mittels Gleichgewichtsadsorption bei einem pH-Wert von 5 imprägniert. Dabei erfolgt die Bildung von $[HW_6O_{21}]^{5-}$, wodurch ebenfalls eine gute Wechselwirkung mit dem TiO_2 erzielt wird. Die Konzentration wurde so gewählt, dass unter Annahme einer vollständigen Adsorption das Trägeroxid mit 2 bzw. 4 Gew.-% WO_3 beladen wurde. Anschliessend erfolgte die Imprägnierung mit NH_4VO_3 -Lösung nach dem bereits zuvor beschriebenen Verfahren.

Katalysatoren K37 und K38

Für die Präparation dieser beiden Katalysatoren wurde ein selbst hergestelltes TiO_2 - SiO_2 -Mischoxid als Trägeroxid verwendet. Wie schon in Abschnitt 2.2.2 (S.28) gezeigt, werden in der Literatur verschiedene Methoden zur Darstellung von Mischoxiden beschrieben. In diesem Fall wurde SiO_2 durch den Einsatz eines löslichen TiO_2 -Precursors beschichtet. Im Gegensatz zur Copräzipitation werden dabei vorteilhafte Produkteigenschaften wie hohe spezifische Oberfläche oder grosse Porenvolumina im wesentlichen durch das eingesetzte SiO_2 mitbestimmt. Dazu wird das SiO_2 sowie der lösliche TiO_2 -Precursor in stark saurem Medium vorgelegt [63]. Durch Zutropfen einer Base (üblicherweise NH_3) wird anschliessend das TiO_2 auf der SiO_2 -Oberfläche ausgefällt. Die Basenzugabe erfolgt so lange, bis ein pH-Wert in der Nähe des Neutralpunktes erreicht ist. Die Base muss dabei sehr langsam und bei starkem Rühren zudosiert werden,

um eine hohe lokale Basenkonzentration zu vermeiden und somit eine homogene Verteilung des TiO_2 auf dem SiO_2 zu erreichen.

Um das Problem lokal hoher pH-Werte zu umgehen, wurde statt NH_3 eine Harnstofflösung verwendet, die beim Erwärmen auf 90 bis 95°C NH_3 freisetzt [64]. Somit konnten hohe lokale Konzentrationsgradienten vermieden werden. Damit genügend NH_3 gebildet wird, ist allerdings ein deutlicher Überschuss an Harnstoff notwendig. Nach diesem Verfahren wurde dann das SiO_2 (Fluka Cab-O-Sil M5) mit TiO_2 beschichtet, wobei TiCl_4 als Precursor-Substanz eingesetzt wurde. Das Produkt wurde salzfrei gewaschen, getrocknet und während 3 h bei 500°C in Luft kalziniert. Die Menge TiCl_4 war so gewählt, dass eine Beladung von 25 Gew.-% TiO_2 auf SiO_2 resultierte.

Die für Katalysator K37 verwendete Fraktion dieses Trägeroxids wurde mit WO_3 imprägniert, wie bereits im vorigen Abschnitt beschrieben. Die für Katalysator K38 verwendete Fraktion wurde hingegen nicht mit WO_3 imprägniert. Anschliessend wurden die beiden Katalysatormodule mit einer Suspension des jeweiligen Trägeroxids beschichtet und danach mit NH_4VO_3 -Lösung imprägniert.

In Tabelle 2-2 sind die wesentlichen Daten der für die SCR-Messungen verwendeten Katalysatormonolithen zusammengefasst.

2.4.2 Präparation der agglomerierten Katalysatorpulver

Katalysatorpulver zur Bestimmung der intrinsischen Kinetik

Die Bestimmung der intrinsischen Kinetik der SCR-Reaktion und der HNCO-Hydrolyse erfolgte an pulverisierten Katalysatormustern in einem Mikroreaktor. Dazu konnten allerdings die für die Beschichtung der monolithischen Wabenkörper eingesetzten TiO_2 -Pulver DT51 und DT52 nicht direkt verwendet werden. Deren mittlere Korngrösse von 1 μm ist zu gering, wodurch ein zu hoher Druckabfall über das Katalysatorbett resultieren würde. Daher wurde das TiO_2 vor der Imprägnierung agglomeriert und eine geeignete Korngrössenfraktion (160-200 μm) ausgesiebt.

Das agglomerierte TiO_2 wurde anschliessend entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 2.4.1 (S.33) mit einer NH_4VO_3 -Lösung imprägniert, bei 80°C getrocknet und

während 3 h bei 500°C calciniert. Schliesslich wurde nochmals die Fraktion mit einer Korngrösse von 160-200 µm ausgesiebt. Nach diesem Verfahren wurden WO₃-haltige Katalysatoren mit einem V₂O₅-Gehalt von 0, 1 und 3 Gew.-% sowie WO₃-freie Katalysatoren mit einem V₂O₅-Gehalt von 0 und 4 Gew.-% präpariert.

Katalysatorpulver zur Untersuchung der thermischen Stabilität

Bei diesen Proben wurden das agglomerierte TiO₂ mit La₂O₃ im incipient wetness-Verfahren imprägniert, bevor die Imprägnierung mit NH₄VO₃-Lösung erfolgte. Als La₂O₃-Vorläufer wurde La₂(NO₃)₃ eingesetzt. Die La-Konzentration wurde entsprechend dem Porenvolumen des TiO₂-Trägeroxids (0.95 cm³/g) und der gewünschten Beladungsmenge eingestellt. Das TiO₂ wurde in einem leichten Überschuss dieser Lösung suspendiert, der anschliessend abfiltriert wurde. Danach erfolgte die Trocknung (ca. 4 h, 80°C, Luft) und die Calcinierung (500°C, 3h, Luft). Die auf diese Weise erhaltenen La₂O₃-Beladungsmengen entsprachen recht gut den auf Grund des Porenvolumens theoretisch berechneten Mengen.

Wabenkörper	Cordierit (2 MgO·2 Al ₂ O ₃ ·5 SiO ₂)
Zelldichte	400 cpsi, quadratische Kanäle
Pitch	1.32 mm
Wandstärke	7 mil (0.18 mm)
Länge	30 mm
Breite x Höhe	17.2 x 13.2 mm
Anzahl offener Zellen	130 (13 x 10)
Volumen	6.8 cm ³
freier offener Querschnitt	62%
Menge Aktivmaterial ¹	1.4 g (200 g/l)
mittlere Beschichtungsstärke ¹	50 µm
spez. Oberfläche	2400 m ² /m ³

¹Ausnahme: K51/2: 0.7 g (100 g/l), 25 µm

Tabelle 2-2: Daten der für die SCR-Messungen verwendeten Katalysatormodule

2.4.3 Präparation spezieller Versuchsträger für die Hg-Porosimetrie

Pulverisierte Katalysatorproben eignen sich nicht zur Bestimmung des Makroporenvolumens, da dann hauptsächlich die Totvolumina zwischen den einzelnen Katalysatorpartikeln gemessen werden. Daher wurde aus TiO_2 (DT52) eine Suspension hergestellt, deren lösliche Anteile anschliessend abfiltriert wurden. Der verbleibende Filterkuchen wurde kalziniert und einige Fragmente davon für die Hg-Porosimetrie verwendet. Eine Imprägnierung mit NH_4VO_3 wurde nicht durchgeführt, da dadurch das Makroporenvolumen nicht beeinflusst wird.

2.5 Charakterisierung der Katalysatoren

Elementaranalyse

Die Elementaranalyse der Katalysatoren erfolgte mittels ICP (inductively coupled plasma) nach vorherigem Aufschluss in einer KHSO_4 -Schmelze. Die Resultate sind in den Tabellen 2-3 (monolithische Katalysatoren) und 2-4 (agglomerierte Katalysatorpulver) zusammengefasst. Die Bezeichnung der Katalysatoren gibt dabei Aufschluss über deren Zusammensetzung, die zur besseren Übersichtlichkeit auf ganze Prozent gerundet ist. Die Bezeichnung Ti8W3V1La bedeutet beispielsweise, dass TiO_2 als Trägeroxid verwendet wurde und dass der entsprechende Katalysator 8 Gew.-% WO_3 , 3 Gew.-% V_2O_5 sowie 1 Gew.-% La_2O_3 enthält. Katalysatoren mit der Bezeichnung Vox wurden mit Oxalatkomplexen des Vanadiums imprägniert.

Durch die Gleichgewichtsadsorption wurde auf dem WO_3 -haltigen TiO_2 -Trägeroxid DT52 eine Beladung mit 3.2 Gew.-% V_2O_5 erhalten. Zusammen mit der bereits vorhandenen WO_3 -Beschichtung entspricht dies etwa einer Monolagen-Bedeckung des TiO_2 [27]. Auf dem WO_3 -freien TiO_2 (DT51) wurden hingegen nur eine Beladung von 4 Gew.-% V_2O_5 erreicht, was deutlich weniger als eine vollständige Monolagen-Bedeckung ist. Eine wesentlich höhere V_2O_5 -Beladung des Trägeroxids wurde durch die Imprägnierung mit Oxalatkomplexen des Vanadiums erhalten. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass aufgrund der besseren Löslichkeit der Oxalat-Komplexe

eine 1 M Lösung bezüglich Vanadiumkonzentration verwendet wurde anstelle einer 0.15 M NH_4VO_3 -Lösung (vgl. Abschnitt 2.4.1, S.33).

Auf dem TiO_2 - SiO_2 -Mischoxid wurden mit 3.7 bzw. 3.3 Gew.-% V_2O_5 ähnliche V_2O_5 -Mengen immobilisiert wie auf den TiO_2 -Trägeroxiden DT51 bzw. DT52.

Modul	Bezeichnung	Trägeroxid	WO_3	V_2O_5 -	V_2O_5
			[Gew.-%]	Precursor	[Gew.-%]
K51	Ti8W3V	DT52	8	$\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$	3.2
K61 ¹	Ti8W3V1La	DT52	8	$\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$	3.2
K64	Ti0W4V	DT51	ohne WO_3	$\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$	4.0
K56	Ti8W5Vox	DT52	8	$[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$	4.8
K57	Ti8W6Vox	DT52	8	$[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$	5.9
K58	Ti4W4V	DT51	4	$\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$	3.4
K59	Ti2W3V	DT51	2	$\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$	3.6
K37	TiSi4W3V	TiO_2 - SiO_2	4	$\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$	3.3
K38	TiSi0W4V	TiO_2 - SiO_2	ohne WO_3	$\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$	3.7

¹zusätzlich mit 0.5 Gew.-% La_2O_3 nach dem incipient-wetness-Verfahren imprägniert.

Tabelle 2-3: Zusammensetzung der monolithischen Katalysatoren

Bezeichnung	Trägeroxid	La ₂ O ₃ [Gew.-%]	WO ₃ [Gew.-%]	V ₂ O ₅ [Gew.-%]
Ti0W0V	DT51	ohne La ₂ O ₃	ohne WO ₃	ohne V ₂ O ₅
Ti0W4V	DT51	ohne La ₂ O ₃	ohne WO ₃	4.3
Ti8W0V	DT52	ohne La ₂ O ₃	8	ohne V ₂ O ₅
Ti8W1V	DT52	ohne La ₂ O ₃	8	0.9
Ti8W3V	DT52	ohne La ₂ O ₃	8	3.2
Ti0W5V1La	DT51	1	ohne WO ₃	4.7
Ti8W4V1La	DT52	0.8	8	3.6
Ti0W5V5La	DT51	4.5	ohne WO ₃	4.5
Ti8W4V4La	DT52	4	8	3.8

Tabelle 2-4: Zusammensetzung der agglomerierten Katalysatorpulver

BET-Oberfläche und Porenvolumen

Von einigen Katalysatormustern bzw. Trägeroxiden wurde auch die spezifische Oberfläche nach BET sowie das Porenvolumen (zwischen 1.7 und 300 nm) durch N₂-Adsorption bestimmt. Für das WO₃-freie TiO₂ (DT51) wurde eine spezifische Oberfläche von 95 m²/g ermittelt, für das WO₃-haltige TiO₂ (DT52) ein Wert von 90 m²/g. Beide Werte stimmen mit den Herstellerangaben gut überein (DT51: 75-95 m²/g; DT52: 78-98 m²/g). Als mittlere Porendurchmesser wurden 13.3 bzw 13.2 nm (DT51 bzw. DT52) bestimmt.

Eine weitere Versuchsreihe wurde mit dem selbst hergestellten TiO₂-SiO₂-Trägeroxid durchgeführt, das für die Präparation der Katalysatoren K37 und K38 verwendet wurde. Sowohl die spezifische Oberfläche als auch das Mikroporenvolumen wurde nach jedem Präparationsschritt bestimmt. Das unbeschichtete TiO₂-SiO₂ wies eine BET-Oberfläche von 190 m²/g bzw. ein Porenvolumen von 1.15 cm³/g auf. Im Vergleich zu DT52 war der mittlere Porendurchmesser mit 24.6 nm vergleichsweise gross.

Nach der Imprägnierung mit WO_3 und anschliessender Kalzinierung nahmen vor allem das Porenvolumen (auf $0.34 \text{ cm}^3/\text{g}$) und der mittlere Porendurchmesser (auf 8.3 nm) deutlich ab, die spezifische Oberfläche ($168 \text{ m}^2/\text{g}$) blieb hingegen weitgehend erhalten. Die starke Abnahme des Porenvolumens und des mittleren Porendurchmessers wurde möglicherweise durch Sintervorgänge verursacht.

Nach der Imprägnierung mit V_2O_5 und erneuter Kalzinierung wurde eine deutliche Abnahme der spezifischen Oberfläche beobachtet, das Porenvolumen ($0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$) sowie der mittlere Porendurchmesser (9.2 nm) blieben hingegen weitgehend unverändert. Offenbar wurde ein grosser Anteil sehr kleiner Mikroporen im Bereich zwischen 0.5 und 5 nm durch das bei der Imprägnierung eingesetzte $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ (Durchmesser: ca. 1 nm) blockiert.

Hg-Porosimetrie an agglomeriertem TiO_2 (DT52)

Im Gegensatz zur N_2 -Adsorption ermöglicht die Hg-Porosimetrie die Bestimmung des Makroporenvolumens bis zu Porenradien von einigen hundert μm . Das Makroporenvolumen wurde an einem speziell zu diesem Zweck präparierten Muster bestimmt (siehe Abschnitt 2.4.3). In Abb. 2-3 ist die Makroporenverteilung dieses Musters gezeigt. Man findet ein ausgeprägtes Maximum bei einem Porendurchmesser von $0.3 \mu\text{m}$.

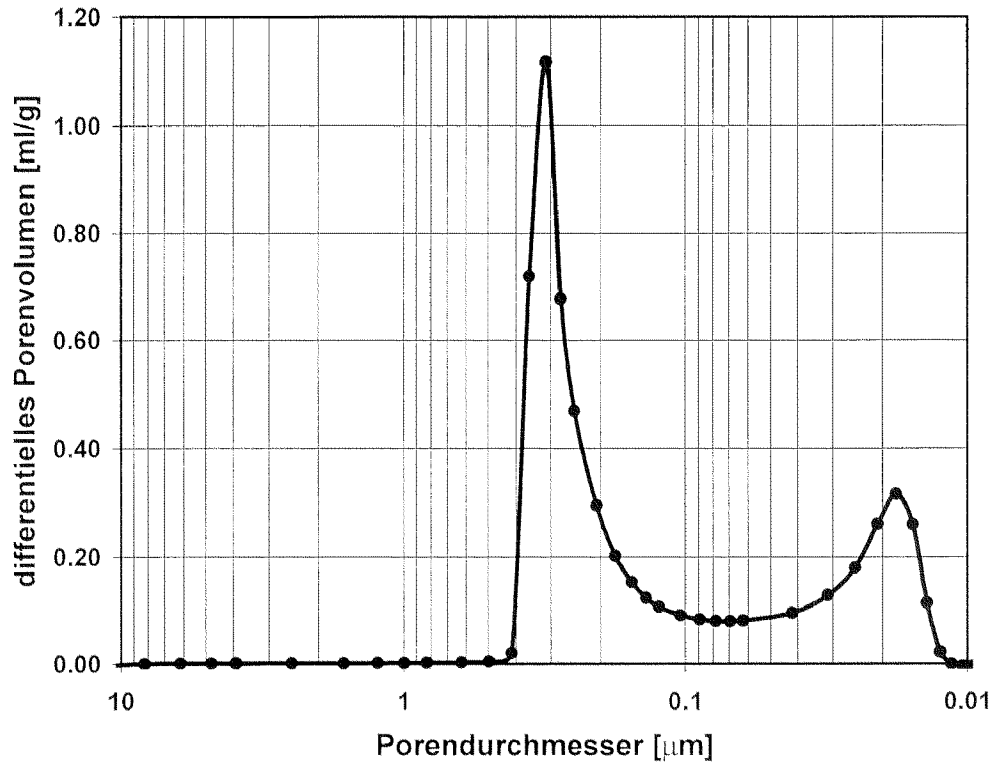


Abb. 2-3: Porenvolumenverteilung des agglomerierten Trägeroxids DT52

Aus den Resultaten der Hg- porosimetrie und der N_2 -Adsorption wurde die Bulk-Dichte des Katalysators mit 1.29 g/cm^3 berechnet. Dieses Resultat stimmt gut mit dem bereits zuvor an einer Katalysatorprobe mit bekanntem Volumen abgeschätzten Wert (1.3 g/cm^3) überein. Zur Ermittlung der Bulk-Dichte aus dem Porenvolumen wird in einem ersten Schritt der Porenanteil P wie folgt berechnet:

$$P = \frac{V_p}{V_p + \frac{1}{\rho_{Bulk}}} \quad (2.1)$$

P : dimensionsloser Porenanteil [-]

V_p : Porenvolumen [cm^3/g]

ρ_{Bulk} : Bulk-Dichte von Anatas: $3.6 \text{ cm}^3/\text{g}$

Daraus kann nun die Bulk-Dichte ρ_{Kat} des Katalysators berechnet werden:

$$\rho_{Kat} = \rho_{Bulk} \cdot (1 - P) \quad (2.2)$$

RAMAN-Spektroskopie

Abb. 2-4 zeigt das Raman-Spektrum des Katalysators K51. Die auf dem Bild sichtbaren Banden bei 638, 515 und 396 cm^{-1} können eindeutig dem TiO_2 -Trägeroxid in der Anatas-Modifikation zugeordnet werden [65]. Für das Vorhandensein von kristallinem V_2O_5 (Bande bei 997 cm^{-1} [66]) existieren keine Anhaltspunkte, woraus auf eine gute Dispersion des V_2O_5 auf der TiO_2 -Oberfläche geschlossen werden kann. Das hier gezeigte Spektrum repräsentiert einen Mittelwert von 25 Spektren über eine Fläche von $50 \times 50 \mu\text{m}$. Die Spektren wurden mit einer Anregungsleistung des Lasers (Coherent Innova 302, 530.901 nm) von 1.4 mW an der Probe aufgenommen. Die Einzelspektren unterscheiden sich nur wenig, woraus auf eine gute Homogenität der Probe geschlossen werden kann.

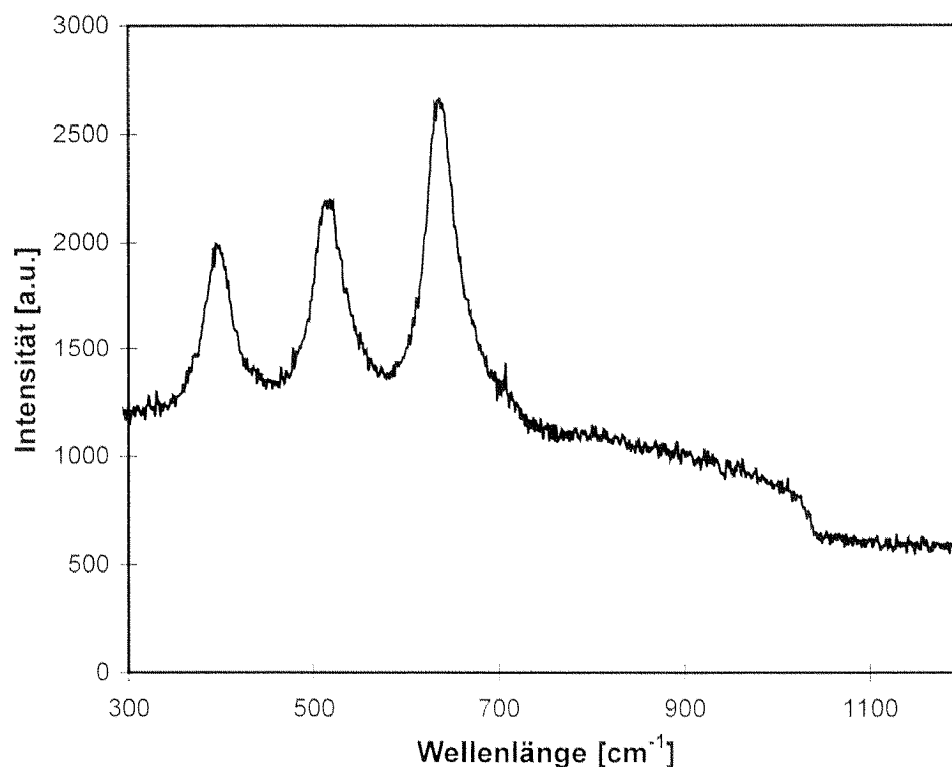


Abb. 2-4: Raman-Spektrum des Katalysators K51

Analyse durch Elektronenstrahl-Mikrosonde (EPMA)

In Abb. 2-5 ist ein Schnitt durch den Wabenkörper des Katalysators K51 gezeigt, der mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde (EPMA) aufgenommen wurde. Es ist deutlich sichtbar, dass bei der Beschichtung des Katalysatorträgers in den Ecken der Kanäle deutlich mehr Aktivmasse abgeschieden wurden. In der Mitte der Katalysatorwand hingegen ist die Beschichtung wesentlich dünner. Dies kann teilweise durch Anpassung der Viskosität der Suspension vermindert werden, lässt sich aber niemals ganz vermeiden. In einem Linescan wurde auch die Vanadiumkonzentration durch die Schicht in einer Ecke eines Katalysatorkanals bestimmt. Dabei wurde festgestellt, dass das V_2O_5 homogen in der gesamten Schicht verteilt ist.

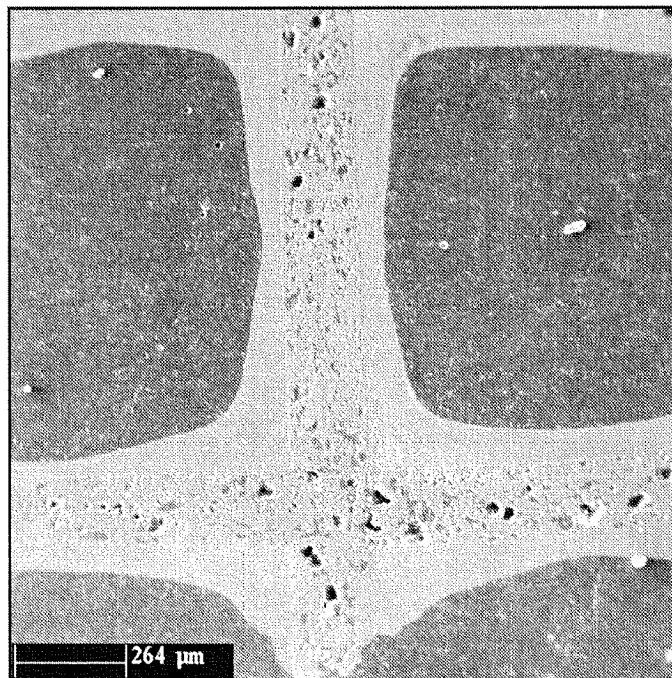


Abb. 2-5: Schnitt durch Katalysator K51 (mittlere Schichtdicke: 50 µm)
Aufnahme mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde (EPMA)

3

Experimentelle Aufbauten und Berechnungsgrundlagen

3.1 Laborapparatur

Der experimentelle Aufbau zur Untersuchung der Katalysatorproben ist in Abb. 3-1 gezeigt. Zur Steuerung der einzelnen Gasflüsse werden Massenflussregler (Brooks 5850S, Genauigkeit: $\pm 0.75\%$ vom Messwert plus $\pm 0.25\%$ vom Endwert) verwendet. Die zur Erzeugung des Modellgases verwendeten Gase (alle von CarbaGas) sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst. Die Dosierung des Wassers erfolgt mit einem Massenflussregler für Flüssigkeiten (Brooks 5881, Genauigkeit $\pm 0.2\%$ vom Endwert). Das Wasser wird anschliessend durch eine Mikrokapillare in einen elektrisch beheizten Verdampfer geleitet, der vom Trägergas N_2 durchströmt wird. Auf die Erzeugung von Isocyanensäure (HNCO) wird in Abschnitt 3.2 näher eingegangen. Die Massenflussregler werden mit einem selbst erstellten Programm (Microsoft QBasic) analog über eine AD-Wandlerkarte mit einem handelsüblichen PC angesteuert.

Das Gasgemisch wird durch eine auf 170°C beheizte Leitung in den Reaktor geleitet. Nach dem Reaktor wird ein Teilstrom von ca. 250 l/h mit einer beheizten Membranpumpe abgesaugt und über beheizte Leitungen und ein beheiztes PTFE-Membranfilter (Porendurchmesser: $5 \mu\text{m}$) in die Gaszelle des FTIR geleitet, die auf eine Temperatur von 175°C thermostatisiert ist.

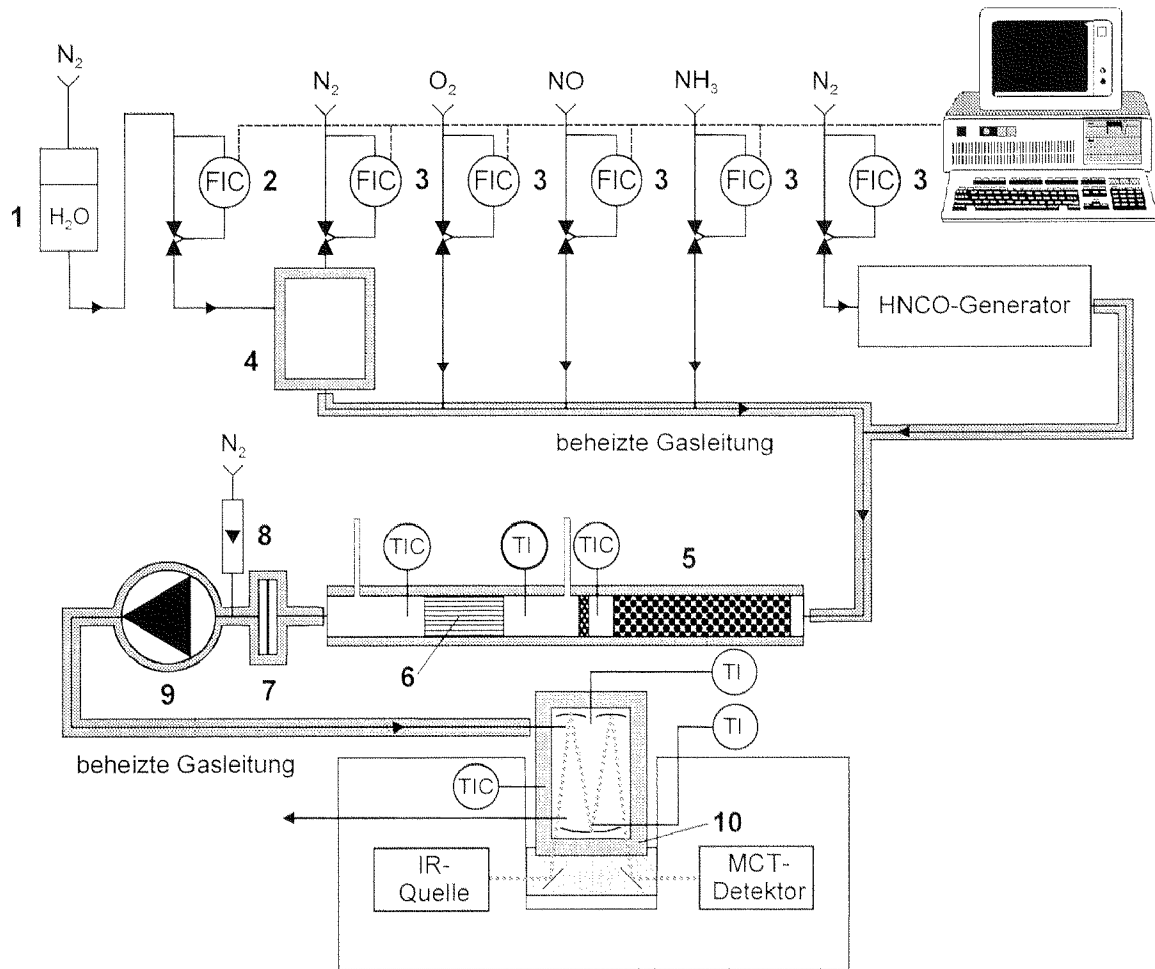


Abb. 3-1: Aufbau der Apparatur für Laborversuche

- 1 Vorratsbehälter für H₂O, 2 Massenflussregler für H₂O (flüssig),
 3 Massenflussregler, 4 Verdampfer, 5 Reaktor, 6 Katalysator-muster,
 7 Teflonfilter, 8 Rotameter, 9 beheizte Membranpumpe, 10 Gaszelle

Komponente	Konzentration	Reinheit	Konzentration im Modellgas
N ₂	100%	99.999%	Trägergas
O ₂	100%	99.5%	0-10%
NO	5% in N ₂	99.9% ¹	0-1500 ppm
NO ₂	0.5% in synth. Luft	99%	0-1000 ppm
NH ₃	5% in N ₂	99.999%	0-1500 ppm
N ₂ O	200 ppm in N ₂	99.999%	0-200 ppm
CO	5% in N ₂	99.999%	0-1000 ppm
SO ₂	1% in N ₂	99.999%	0-300 ppm

¹als Verunreinigung wurde 0.2% N₂O bzgl. NO-Gehalt gefunden

Tabelle 3-1: Verwendete Gase zur Erzeugung des Modellgases

Glasreaktor zum Test der monolithischen Katalysatormuster

Der Glasreaktor ist Teil des in Abb. 3-1 gezeigten experimentellen Aufbaus. Er besteht aus einem Glasrohr mit 28 mm Innendurchmesser. Dieses ist unterteilt in eine Vorwärmzone, die mit Steatitperlen gefüllt ist, und in eine zweite Zone, die das monolithische Katalysatormuster enthält. Beide Zonen werden unabhängig voneinander mit zwei separaten Heizschnüren beheizt. Die Temperatur wird durch zwei Thermoelemente geregelt, die nach der Vorheizzone und am Katalysatoraustritt angebracht sind. Ein drittes Thermoelement dient zur Temperaturüberwachung direkt vor Katalysatoreintritt.

Mikroreaktor zur Bestimmung der intrinsischen Kinetik an Pulverkatalysatoren

Der Mikroreaktor diente zur Bestimmung der intrinsischen Kinetik von agglomerierten Katalysatorpulvern (vgl. Kapitel 2 und 4) und ist in Abb. 3-2 schematisch dargestellt. Er wurde anstelle des zuvor beschriebenen Glasreaktors in den experimentellen Aufbau (vgl. Abb. 3-1) eingesetzt. Der Reaktor besteht aus einem Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 6.5 mm. Der Reaktorauslass ist mit einem aufgerollten Maschendrahtnetz und etwa 3-4 mm Quarzwolle verstopft. Ein in die Quarzwolleschicht ein-

geführtes Thermoelement dient zur Temperaturmessung direkt am Austritt des Katalysatorbetts. Die Vorheizzone besteht aus einem spiralförmig gebogenen Stahlrohr mit einer Länge von etwa 70 cm. Der gesamte Mikroreaktor ist in einen beheizbaren Stahlzylinder eingeschlossen. Zwei Ventile ermöglichen es, den Reaktor zu umgehen und auf diese Weise die Zusammensetzung des Modellgases vor Katalysatoreintritt zu messen. Vor Beginn der Experimente wurde in einem Blindversuch mit leerem Reaktor verifiziert, dass keine Umwandlung von NO und NH₃ stattfindet, d.h. der Reaktor selbst keine katalytischen Eigenschaften aufweist.

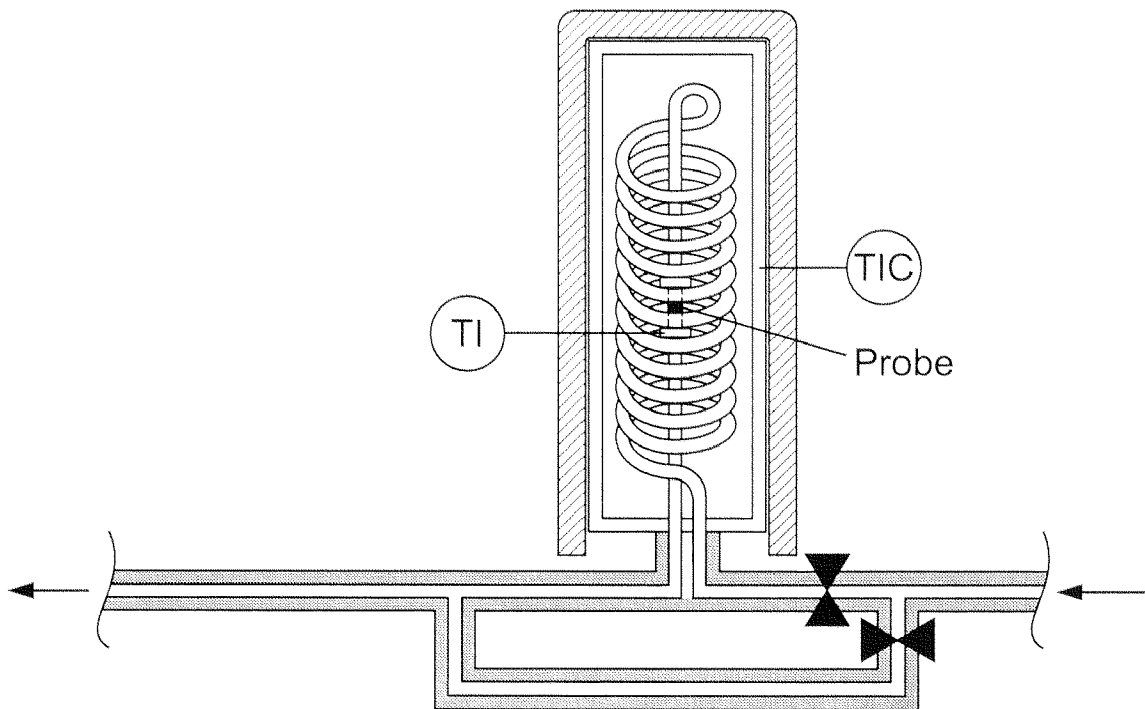
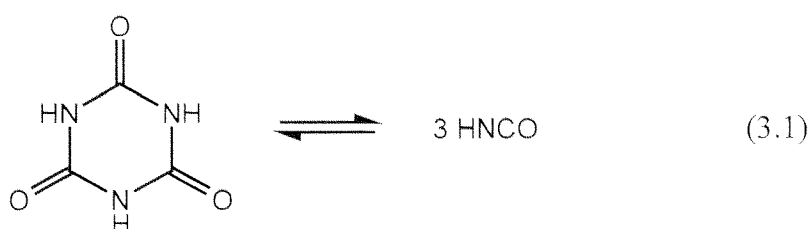


Abb. 3-2: Schematische Darstellung des Mikroreaktors

3.2 HNCO-Generator: Depolymerisation von Cyanursäure

In der Literatur werden verschiedene Methoden zur Erzeugung von Isocyanensäure beschrieben [67-69]. Die Depolymerisation von Cyanursäure entsprechend Literatur [67] wurde dabei als die am besten geeignete Methode für unsere Experimente angesehen und ist in Gleichung (3.1) dargestellt:



Dazu wurde ein zylindrischer Edelstahlreaktor von 60 cm Länge und 27 mm innerem Durchmesser verwendet, dessen schematischer Aufbau in Abb. 3-3 gezeigt ist.

Durch diesen Reaktor wird ein N₂-Gasstrom (14 l_N/h) geleitet, der durch einen Massenflussregler (Brooks 5850S) konstant gehalten wird. Der erste Teil des Reaktors dient als Vorwärmzone und ist mit Stahlmuttern gefüllt, um den Wärmetransport zu verbessern. Der nachfolgende Teil ist mit einer Mischung aus Cyanursäure und Stahlmuttern gefüllt und wird mit einem Heizband auf eine konstante Temperatur zwischen 300 und 330°C geheizt. Durch Ändern der Temperatur zwischen diesen Werten kann die HNCO-Konzentration im Trägergasstrom im Bereich von 100 bis etwa 1000 ppm angepasst und konstant gehalten werden. Der restliche Teil des Reaktors wird auf 480°C geheizt, um so eine vollständige Depolymerisation der sublimierten Cyanursäure zu gewährleisten.

Auf diese Weise konnte ein konstanter HNCO-Gasstrom erzeugt werden, allerdings mit CO sowie NH₃ (Hydrolyse) als Verunreinigungen. Das Modellgas enthielt schliesslich etwa 100 ppm CO und das Verhältnis HNCO:NH₃ betrug etwa 10:1. Deshalb wurde in einem Vorversuch auch der Einfluss von CO auf den NO-Umsatz von verschiedenen SCR-Katalysatoren untersucht. Dabei konnte kein Einfluss von CO auf die SCR-Aktivität nachgewiesen werden.

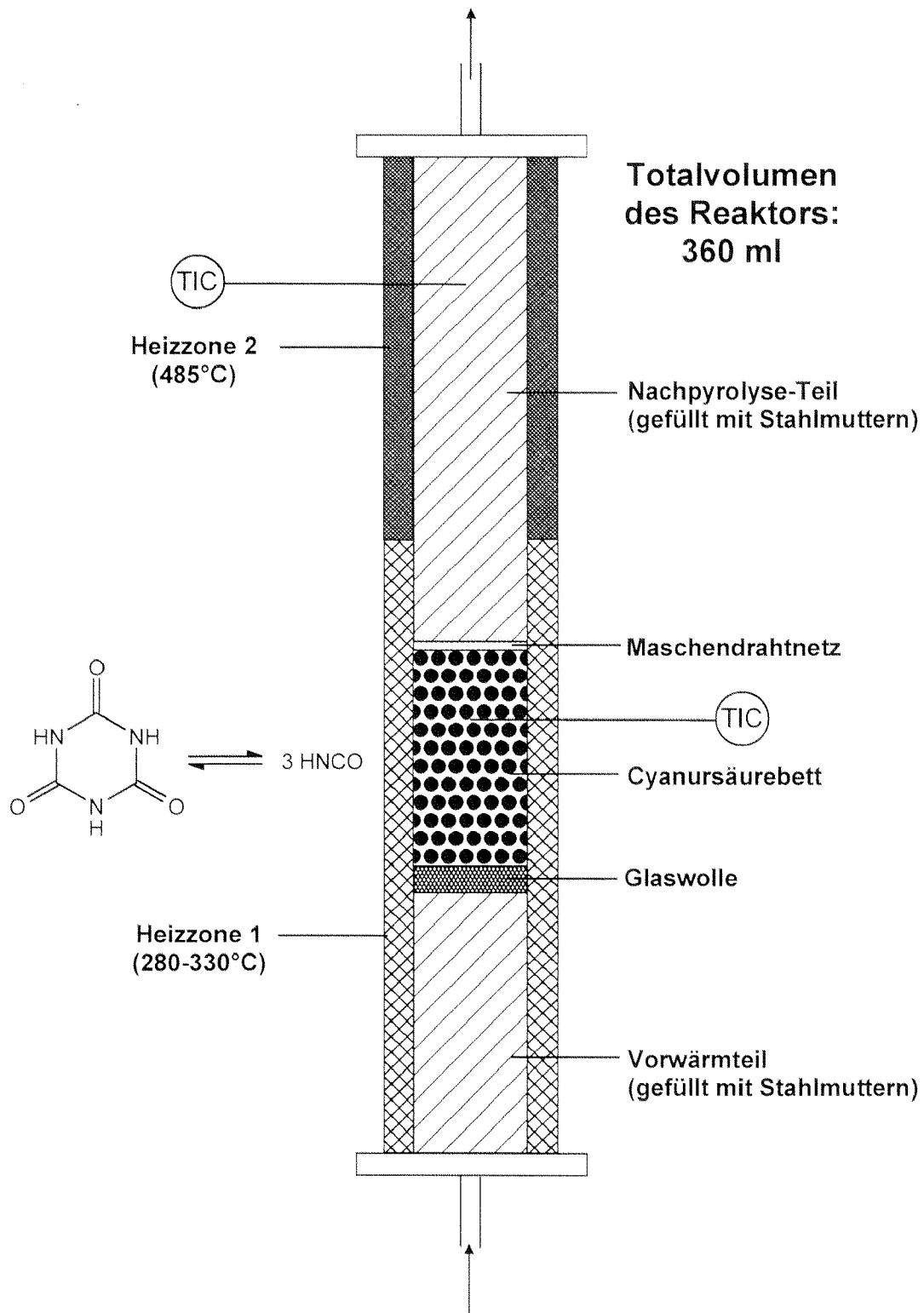


Abb. 3-3: Schematischer Aufbau des HNCO-Generators

3.3 FTIR-Gasanalyse

3.3.1 FTIR-Spektrometer

Zur Quantifizierung der Konzentrationen der für die SCR-Reaktion wesentlichen gasförmigen Komponenten wurde ein FTIR-Spektrometer (Nicolet Magna 560 mit MCT-Detektor) verwendet. Der Vorteil der Gasanalyse mittels FTIR besteht in der Möglichkeit zur schnellen, simultanen Quantifizierung mehrerer gasförmiger Komponenten. Bei der Verwendung im Labor ist der zu analysierende Gasstrom frei von Partikeln, so dass die Problematik einer aufwendigen und fehlerbehafteten Gasaufbereitung bzw. Filterung entfällt. Der feuchte Gasstrom kann direkt durch die beheizte Gaszelle geleitet werden.

Ein Nachteil der FTIR-Spektrometrie besteht darin, dass die erreichbaren Nachweisgrenzen bzw. die Messgenauigkeit in Gegenwart von Wasser insbesondere für NO und NO₂ verschlechtert werden. Wasser absorbiert ebenfalls im Bereich der Absorptionsbanden von NO und NO₂ und ist in vergleichsweise hoher Konzentration im Modellgas vorhanden. Unter diesen Bedingungen liefert die Analyse der Stickoxide nach dem Chemilumineszenz-Verfahren etwas genauere Resultate.

3.3.2 Gaszelle

Die Gaszelle (Graseby Specac G-2-4-H-BA-AU) arbeitet nach dem Mehrfach-Reflexionsprinzip und kann bis 200°C beheizt werden. Die Weglänge ist variabel und kann bei einem voreingestellten Spiegelabstand von 10 cm durch Verändern der Anzahl der Reflexionen zwischen 0.4 und 2.8 m eingestellt werden. In unserem Fall wurden 2 m Weglänge gewählt. Diese Weglänge hat sich für unsere Anforderungen (Genauigkeit der Messkomponenten vs. Einfluss der Störkomponente H₂O) als optimal erwiesen. Das Volumen der Gaszelle beträgt 275 cm³. Bei typischen Volumenströmen von 200-350 l/h findet ein völliger Austausch des Gases in der Zelle innerhalb von ca. 2-4 Sekunden statt. Somit ist die Messgeschwindigkeit nicht durch die Gaszelle, sondern durch das FTIR limitiert, welches in Abhängigkeit von der gewünschten Messgenauigkeit zwischen 5 und 10 s für eine Quantifizierung aller Komponenten benötigt.

3.3.3 Aufnahme der Spektren

Spektrencharakteristika

Über die Abhängigkeit der infrarotaktiven Schwingungsbanden von der Molekülstruktur existiert eine umfangreiche Literatur [70,71]. Homonukleare zweiatomige Moleküle wie O_2 oder N_2 absorbieren nicht. Zweiatomige Moleküle wie NO und CO besitzen eine einzelne Hauptbande, deren Rotationsfeinstruktur aus einer Reihe einzelner Linien mit jeweils etwa 0.2 cm^{-1} Linienbreite besteht. Lineare mehratomige Moleküle wie CO_2 und N_2O zeigen mehrere Banden unterschiedlicher Intensität, deren Rotationsfeinstruktur ebenfalls gut aufgelöst ist. Die Absorptionsbanden von nichtlinearen mehratomigen Molekülen wie NH_3 und H_2O setzen sich aus vielen kleinen Linienbündeln zusammen, deren Breite von 0.2 cm^{-1} bis zu vielen cm^{-1} variieren kann. Bei noch grösseren mehratomigen Molekülen überlagern sich bei Normaldruck die Rotationsbanden ganz oder teilweise, so dass bis auf einzelne Spikes nur noch deren Envelope als Kontur der Schwingungs-Absorptionsbande sichtbar ist.

Die spektralen Interferenzen sind im mittleren Infrarot insgesamt recht klein, da die charakteristischen Banden einer Komponente, die für die Quantifizierung gebraucht werden, gegenüber dem Gesamtspektrum klein sind. Die wichtigste Interferenz ist Wasser, da es praktisch im gesamten infraroten Bereich absorbiert und dessen Konzentration gegenüber den anderen Komponenten vergleichsweise gross ist.

Spektrale Auflösung

Ein entscheidender Punkt ist die Wahl einer geeigneten spektralen Auflösung. Prinzipiell ist eine möglichst hohe Auflösung erwünscht, um einerseits die spektralen Interferenzen einiger Komponenten (vor allem NO) mit Wasser zu verringern und andererseits auch die Rotationsfeinstrukturen einzelner Komponenten noch auflösen zu können. Die gewünschte Durchführung schneller Messungen in Intervallen von 5-10 s bedingt aufgrund des dadurch schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses einen Verlust an Analysengenauigkeit.

Als insgesamt am geeignetsten erwies sich eine Auflösung von 0.5 cm^{-1} . Wie schon im vorigen Abschnitt beschrieben, beträgt speziell bei den zwei- und dreiatomigen linearen

Molekülen die Linienbreite etwa 0.2 cm^{-1} . Die Auflösung des Geräts ist somit schlechter als die spektrale Linienbreite. Durch diesen Artefakt wird eine scheinbare Abweichung vom idealen Absorptionsverhalten nach Lambert-Beer beobachtet, die umso grösser ausfällt, je grösser die Differenz zwischen spektraler Auflösung und Geräteauflösung ist.

Zur Quantifizierung der Konzentrationen der einzelnen Komponenten wurde die Software QuantPad[®] Version 2.1 verwendet. Diese Software arbeitet nach dem CLS-Verfahren (classical least squares fit) und erlaubt unter anderem sowohl die Korrektur der spektralen Interferenzen als auch des nichtlinearen Absorptionsverhaltens einzelner Komponenten.

Aufnahme der Eichspektren

Es wurde eine Methode entwickelt, die die simultane Quantifizierung von NO, NO₂, N₂O, NH₃, H₂O, CO, SO₂ und HNCO ermöglichte. Für die Auswertung wurden charakteristische Absorptionsbanden der jeweiligen Komponente verwendet. In Tabelle 3-2 ist für jede quantifizierte Komponente der verwendete Auswertebereich sowie die erreichte Nachweisgrenze angegeben. Diese Nachweisgrenzen beziehen sich auf die Auswertung eines Spektrums mit 8 Scans und einer Auflösung von 0.5 cm^{-1} , was einer Messzeit von ungefähr 10 s entspricht.

Komponente	Auswertebereich	Nachweisgrenze	Nachweisgrenze
	[cm ⁻¹]	ohne H ₂ O	mit 5% H ₂ O
NO	1850-1940	3 ppm	5 ppm
NO ₂	1634-1578	1 ppm	3 ppm
N ₂ O	2134-2266	0.5 ppm	0.5 ppm
NH ₃	831-1147	1 ppm	1 ppm
CO	2080-2125	1 ppm	1 ppm
SO ₂	1322-1354	1 ppm	3 ppm
HNCO < 200 ppm	2210-2240	2 ppm	2 ppm
HNCO > 200 ppm	781-866	15 ppm	15 ppm
H ₂ O	2953-3017	300 ppm	————

Tabelle 3-2: Nachweisgrenzen der einzelnen Komponenten in wasserfreiem Modellgas bzw. in Modellgas mit 5 % Wasser unter den im Text spezifizierten Bedingungen

3.4 Berechnungsgrundlagen für die Experimente

3.4.1 Raumgeschwindigkeit

Die Raumgeschwindigkeit (space velocity, SV) dient als Maß für die Katalysatorbelastung und ist definiert als das Verhältnis von Abgasvolumenstrom zum makroskopischen Katalysatorvolumen, unabhängig von der Form bzw. inneren Struktur des Katalysators. Unterschiedliche Zelldichten oder unterschiedliche Arten von Katalysatoren (z.B. Pulver- oder Wabenkatalysatoren) werden nicht berücksichtigt. Über die Raum-

geschwindigkeit lassen sich daher nur Katalysatoren mit ähnlicher Geometrie bzw. Zelldichte sinnvoll vergleichen.

$$SV = \frac{V^*}{V_{Kat}} \quad (3.1)$$

SV:	Raumgeschwindigkeit bei Normbedingungen	[h ⁻¹]
V*:	Abgasvolumenstrom bei Normbedingungen	[m ³ ·h ⁻¹]
V _{Kat} :	Katalysatorvolumen	[m ³]
Normbedingungen: p _N = 1013 mbar, T _N = 273.15 K		

3.4.2 Flächengeschwindigkeit

Die Flächengeschwindigkeit (area velocity, AV) bezieht sich nicht auf das Katalysatorvolumen, sondern auf die geometrische innere Oberfläche des Katalysators. Sie gestattet daher in erster Näherung den Vergleich zwischen Katalysatoren unterschiedlicher Zelldichte, die jedoch möglichst dieselbe Schichtdicke aufweisen sollten.

$$AV = \frac{V^*}{V_{Kat} \cdot A_{Kat}} \quad (3.2)$$

AV:	Flächengeschwindigkeit bei Normbedingungen	[m ³ /(m ² ·h)]
V*:	Abgasvolumenstrom bei Normbedingungen	[m ³ ·h ⁻¹]
V _{Kat} :	Katalysatorvolumen	[m ³]
A _{Kat} :	geometrische innere Oberfläche des Katalysatormoduls	[m ² /m ³]

3.4.3 NO_x-Umsatz

Der NO_x-Umsatz (U(NO_x) oder DeNO_x) ist wie folgt definiert:

$$U(\text{NO}_x) = \frac{[\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}}}{[\text{NO}_x]_{\text{in}}} \cdot 100\% \quad (3.3)$$

3.4.4 Stöchiometrisches Verhältnis α

Das stöchiometrische Verhältnis α ist definiert durch das Verhältnis von Reduktionsmittel und den zu reduzierenden Stickoxiden. Ein stöchiometrisches Verhältnis von $\alpha = 1$ bedeutet somit, dass genau soviel Reduktionsmittel dosiert wird wie Stickoxide im Abgas enthalten sind. Im Fall von NH_3 als Reduktionsmittel wird das stöchiometrische Verhältnis α wie folgt berechnet:

$$\alpha = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{in}}}{[\text{NO}_x]_{\text{in}}} \quad [-] \quad (3.5)$$

Harnstoff enthält im Gegensatz zu NH_3 zwei reduzierende Stickstoff-Atome. Somit lautet die entsprechende Gleichung für Harnstoff als Reduktionsmittel:

$$\alpha = \frac{2[(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_{\text{in}}]}{[\text{NO}_x]_{\text{in}}} \quad [-] \quad (3.6)$$

4

Untersuchung der intrinsischen Kinetik

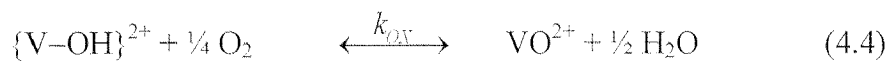
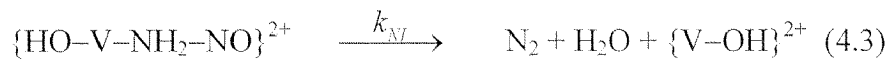
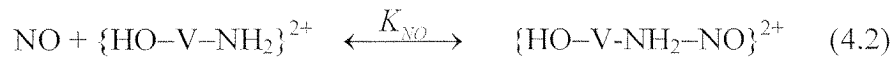
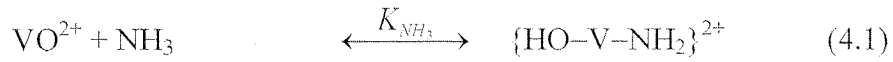
4.1 Einleitung

4.1.1 Kinetik und Mechanismus der SCR- Reaktion

Trotz intensiver Untersuchungen in den vergangenen Jahren ist der detaillierte Mechanismus der SCR-Reaktion noch nicht vollständig geklärt. Von Bauerle et al. [72] wurde bereits 1978 ein Langmuir-Hinshelwood Mechanismus vorgeschlagen. Dabei wird angenommen, dass sowohl NH_3 als auch NO auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren. Im Gegensatz zu Bauerle et al. postulieren heute viele Autoren wie Miyamoto et al. [73, 74] einen Eley-Rideal-Mechanismus, wobei NO aus der Gasphase mit adsorbiertem NH_3 reagiert. Unter der Annahme einer vollständigen Belegung der Katalysatoroberfläche mit NH_3 erhält man eine Reaktionsordnung von 1 für NO und von 0 für NH_3 .

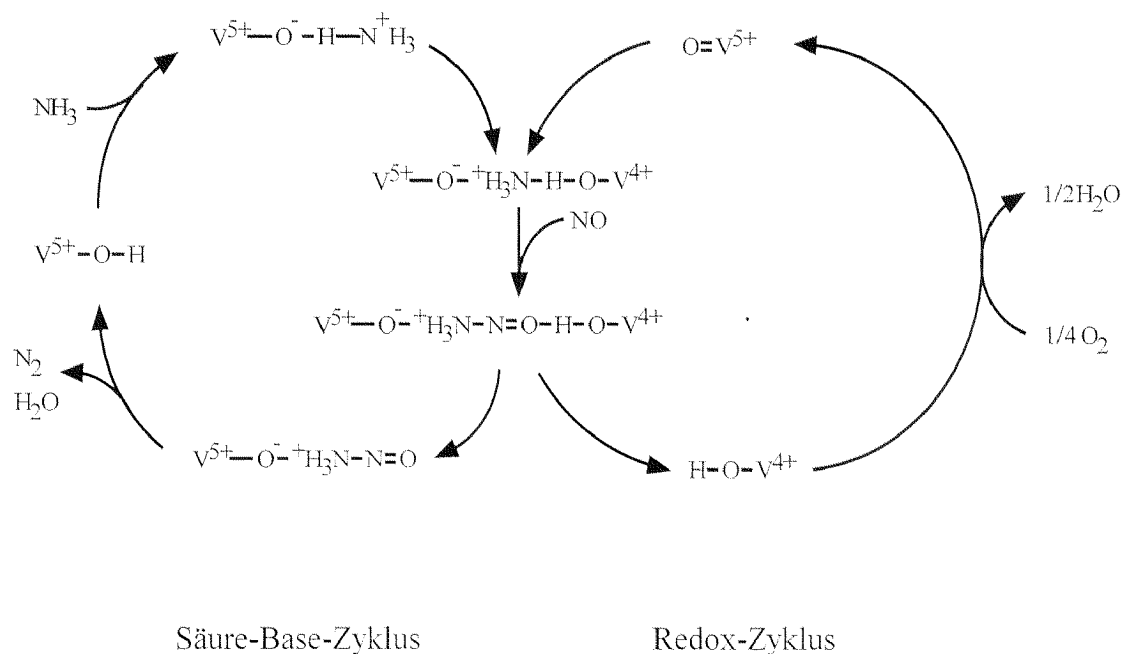
In neueren Arbeiten wird allerdings wieder die Möglichkeit einer schwachen NO -Adsorption diskutiert [75-79]. Darauf deuten entsprechende Experimente hin, in denen mit sinkender Temperatur die Reaktionsordnung bezüglich NO kleiner als 1 wird. Tufano und Turco [80] zeigten, dass die Reaktionsordnung für NO bei einer Temperaturerniedrigung von 300 auf 200°C von 1 auf 0.85 abnimmt. Lintz und Turek [81] fanden bei 350°C eine Reaktionsordnung von 0.7 bezüglich NO , die auf 0.59 zurückgeht, wenn die Temperatur auf 250°C abgesenkt wird.

Ramis et al. [82] postulierten einen Mechanismus, welcher unter anderem die Bildung eines nitrosamidischen Zwischenprodukts (NI) an einem Lewis-Säurezentrum beinhaltet:



NO adsorbiert dabei nicht direkt auf der Katalysatoroberfläche, sondern auf bereits adsorbiertem NH_3 . Tatsächlich wurde die Bildung eines nitrosamidischen Zwischenprodukts auf einem V_2O_5 -Katalysator von Farber und Harris [83] beobachtet.

Ein weiterer Mechanismus, in welchem Säure-Base- und Redox-Reaktionen gekoppelt sind, wurde von Topsøe et al. [84] vorgeschlagen:



Im Gegensatz zum vorherigen Mechanismus wird hier davon ausgegangen, dass Brønsted-Säurezentren (V^{5+} -O-H-Zentren) für die SCR-Aktivität essentiell sind. $V^{5+}=O$ -Zentren sind ebenfalls an der Reaktion beteiligt und dienen zur Aktivierung des adsorbierten NH_3 (Oxidation von N(-III) zu N(-II)).

Die Abhängigkeit der SCR-Reaktion von der O_2 -Konzentration ist nur bei tiefen O_2 -Partialdrücken relevant und kann bei O_2 -Konzentrationen $> 1\%$ vernachlässigt werden [75]. Es besteht auch weitgehend Übereinstimmung darin, dass O_2 in die Reoxidation der katalytisch aktiven Zentren involviert ist. Von einigen Autoren [85,86] wird dieser Schritt sogar als geschwindigkeitsbestimmend angesehen.

Wasser beeinflusst die Aktivität und Selektivität der SCR-Reaktion in erheblichem Mass, speziell in den technisch relevanten Konzentrationen oberhalb 5% [35,87]. Die Selektivität der SCR-Reaktion wird durch Wasser beträchtlich verbessert, da unerwünschte Nebenreaktionen stärker als die SCR-Reaktion selbst unterdrückt werden [88]. Einerseits ist dies durch die konkurrierende Adsorption mit NH_3 auf der Katalysatoroberfläche bedingt, andererseits wird auch eine strukturelle Änderung der katalytisch aktiven Zentren diskutiert [75,89].

4.1.2 Kinetik der HNCO-Hydrolyse

Über die Kinetik der HNCO-Hydrolyse ist bis jetzt nur wenig bekannt, obwohl diese unter realen Bedingungen einen wesentlichen Schritt bei der Zersetzung von Harnstoff zu NH_3 darstellt (vgl. Abschnitt 1.2.1, S.17). Bisher wurde davon ausgegangen, dass die HNCO-Hydrolyse immer deutlich rascher als die SCR-Reaktion abläuft und somit die SCR-Reaktion praktisch nicht beeinflusst.

4.1.3 Zielsetzungen

Das Ziel der folgenden Experimente war es, den Einfluss verschiedener Zusammensetzungen des Aktivmaterials auf die Kinetik der SCR-Reaktion zu untersuchen. Ausserdem sollten erste grundlegende Erkenntnisse über die Kinetik der HNCO-Hydrolyse gewonnen werden und mit der Kinetik der SCR-Reaktion verglichen werden. Die Isocyan-säure kann als Modellsubstanz für den in der Praxis eingesetzten Harnstoff betrachtet

werden. Bei den üblichen Abgastemperaturen eines Dieselmotors ($> 150^{\circ}\text{C}$) wird Harnstoff zu HNCO und NH_3 zersetzt (vgl. Gleichung 1.10 in Kapitel 1).

Die Arrhenius-Parameter sollten dabei über den gesamten technisch relevanten Temperaturbereich (200 bis 475°C) bestimmt werden. Dies bedingt, dass bei hohen Temperaturen sowohl Einflüsse der feststoffseitigen Diffusionshemmung als auch der abnehmenden NH_3 -Adsorption berücksichtigt werden müssen.

4.2 Experimenteller Teil

Es wurden sowohl WO_3 -haltige Katalysatoren mit einem V_2O_5 -Gehalt von 0, 1 und 3 Gew.-% (nachfolgend mit Ti8W0V, Ti8W1V und Ti8W3V bezeichnet) als auch WO_3 -freie Katalysatoren mit 0 und 4 Gew.-% V_2O_5 (nachfolgend mit Ti0W0V und Ti0W4V bezeichnet) untersucht. Die Präparation der Katalysatoren ist in Abschnitt 2.4 beschrieben. Die V_2O_5 -freien Muster Ti0W0V sowie Ti8W0V besitzen nur eine geringe katalytische Aktivität für die SCR-Reaktion und wurden daher nur auf ihre Eigenschaften in der HNCO-Hydrolyse untersucht. Tabelle 4-1 gibt einen Überblick über die getesteten Katalysatorproben.

Probe	Trägeroxid	WO ₃ -Gehalt	V ₂ O ₅ -Gehalt
		[Gew.-%]	[Gew.-%]
Ti0W0V	DT51	ohne WO ₃	ohne V ₂ O ₅
Ti0W4V	DT51	ohne WO ₃	4.0
Ti8W0V	DT52	8	ohne V ₂ O ₅
Ti8W1V	DT52	8	0.9
Ti8W3V	DT52	8	3.2

Tabelle 4-1: Übersicht über die für die Kinetikversuche eingesetzten Katalysatorproben

Von allen Katalysatoren wurde eine Fraktion von 160-200 μm verwendet, die im Mikroreaktor (siehe Abschnitt 3.1, S.47) untersucht wurde. Das Modellgas wurde einem realen Dieselabgas angepasst und enthielt daher unter anderem 10% O_2 sowie 5% H_2O . Als Trägergas wurde N_2 verwendet. Auf die Dosierung von CO_2 konnte verzichtet werden, da es keinen Einfluss auf die SCR-Aktivität der Katalysatoren ausübt und ausserdem die Gasanalyse mittels FTIR erschweren würde. Die eingewogene Katalysatormenge betrug jeweils etwa 120 mg, so dass Raumgeschwindigkeiten von bis zu 10^6 h^{-1} erreicht wurden. Die Bedingungen für ideale Propfströmung wurden dabei eingehalten, ebenso wie die Bedingung einer isothermen Reaktionsführung [90]. Resultate aus früheren Experimenten haben gezeigt, dass die Temperaturdifferenz zwischen Reaktoreintritt und -austritt auch im ungünstigsten Fall unter 2 K liegt.

Bedingt durch die hohen Raumgeschwindigkeiten resultierte ein maximaler Druckabfall von 0.3 bar über das Katalysatorbett. Daher wurde folgender mittlerer Druck $p_{av.}$ über das Katalysatorbett angenommen:

$$p_{av.} = p_{atm} + \Delta p_{layer}/2 \quad (4.5)$$

Die Bestimmung der massenbezogenen Geschwindigkeitskonstanten erfolgte mit einem Kinetikansatz 1. Ordnung bezüglich NO gemäss folgender Gleichung:

$$k_m = -\frac{V^*}{W} \ln(1 - X_{NO}) \quad (4.6)$$

k_m = massenbezogene Geschwindigkeitskonstante [$\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{s}$]

V^* : = Volumenstrom bei T, p [cm^3/s]

W : = Katalysatormasse [g]

X_{NO} : = NO-Umsatz [-]

Diese Annahme stellt zwar eine starke Vereinfachung gegenüber der Realität dar, hat sich aber als ausreichend genau für die Auswertung der experimentell erhaltenen Daten ab 200°C erwiesen, wie in [76] gezeigt wurde.

Für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_m wird dabei eine vollständige NH_3 -Bedeckung der Katalysatoroberfläche angenommen, entsprechend unendlich hohem NH_3 -Partialdruck in der Gasphase. Bei geringem NH_3 -Partialdruck bzw. bei hohen Temperaturen ist jedoch die Katalysatoroberfläche nicht vollständig mit NH_3 belegt und man misst eine reduzierte Geschwindigkeitskonstante k'_m :

$$k'_m = k_m \cdot \phi_{\text{NH}_3} \quad (4.7)$$

$$\phi_{\text{NH}_3} = \text{relative NH}_3\text{-Bedeckung [-]}$$

Dabei entspricht $\phi_{\text{NH}_3} = 1$ einer vollständigen Belegung der Katalysatoroberfläche mit Ammoniak.

In der Literatur sind mehrere Adsorptionsisothermen beschrieben [91]. Wenn man für die NH_3 -Adsorption auf SCR-Katalysatoren eine Adsorptionsisotherme nach Langmuir annimmt, ergibt sich für den NH_3 -Bedeckungsgrad ϕ_{NH_3} :

$$\phi_{\text{NH}_3} = \frac{K_{\text{NH}_3} \cdot c_{\text{NH}_3}}{1 + K_{\text{NH}_3} \cdot c_{\text{NH}_3}} \quad (4.8)$$

$$\phi_{\text{NH}_3} = \text{relative NH}_3\text{-Belegung [-]}$$

$$K_{\text{NH}_3} = \text{Gleichgewichtskonstante der NH}_3\text{-Adsorption [1/ppm]}$$

$$c_{\text{NH}_3} = \text{NH}_3\text{-Konzentration [ppm]}$$

Die Gleichgewichtskonstante der NH_3 -Adsorption ist exponentiell von der Temperatur abhängig:

$$K_{\text{NH}_3} = K_{\text{NH}_3}^0 \cdot \exp\left\{\frac{-\Delta H_{\text{ads}}}{RT}\right\} \quad (4.9)$$

Die Bestimmung der Arrhenius-Parameter erfolgte über einen Temperaturbereich von 200 bis 475°C für die SCR-Reaktion und 140 bis 475°C für die HNCO-Hydrolyse. Dabei besteht das Problem, dass bei aktiven Katalysatoren ab etwa 300°C Abweichungen vom idealen Arrhenius-Verhalten beobachtet werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Nutzungsgrad der Katalysatorpartikel mit steigender Temperatur aufgrund der Hemmung durch die katalysatorseitige Feststoffdiffusion abnimmt. Dieser Nutzungsgrad kann jedoch durch die Bestimmung des Thiele-Modulus für jede Katalysatortemperatur berechnet werden, womit der Auswertebereich zu höheren Temperaturen erweitert werden kann. Der Thiele-Modulus ist wie folgt definiert:

$$Th = r_{Kugel} \cdot \left(\frac{k_m \cdot \rho}{D_{eff.}} \right)^{0.5} \quad (4.10)$$

r_{Kugel} = Partikeldurchmesser [cm]

ρ = Bulkdichte [g/cm³]

$D_{eff.}$ = eff. Diffusionskoeffizient von NO im Katalysator [cm²/s]

Für den effektiven Diffusionskoeffizienten von NO wurde ein Wert verwendet, der an einem Katalysator mit identischem Porenvolumen und einer sehr ähnlichen Porenradien-Verteilung bestimmt worden war [76].

Der Nutzungsgrad η_{Kat} für kugelförmige Katalysatorpartikel kann nun wie folgt berechnet werden:

$$\eta_{Kat} = \frac{3}{Th} \cdot \left(\frac{1}{\tanh(Th)} - \frac{1}{Th} \right) \quad (4.11)$$

$$\eta_{Kat} = \frac{k_{m,roh}}{k_m} \quad (4.12)$$

Dabei bedeutet $k_{m,roh}$ die gemessene Geschwindigkeitskonstante, die infolge der feststoffseitigen Diffusionshemmung als zu klein vorgetäuscht wird. Zur experimentellen Auswertung wurde k_m so lange angepasst, bis nach den Gleichungen 4.11 und 4.12 derselben Wert für η_{Kat} erhalten wurde.

4.3 Resultate

4.3.1 SCR-Reaktion

Abb. 4-1 zeigt die unkorrigierten und die um η_{Kat} korrigierten Resultate des WO_3 -haltigen Katalysators Ti8W3V.

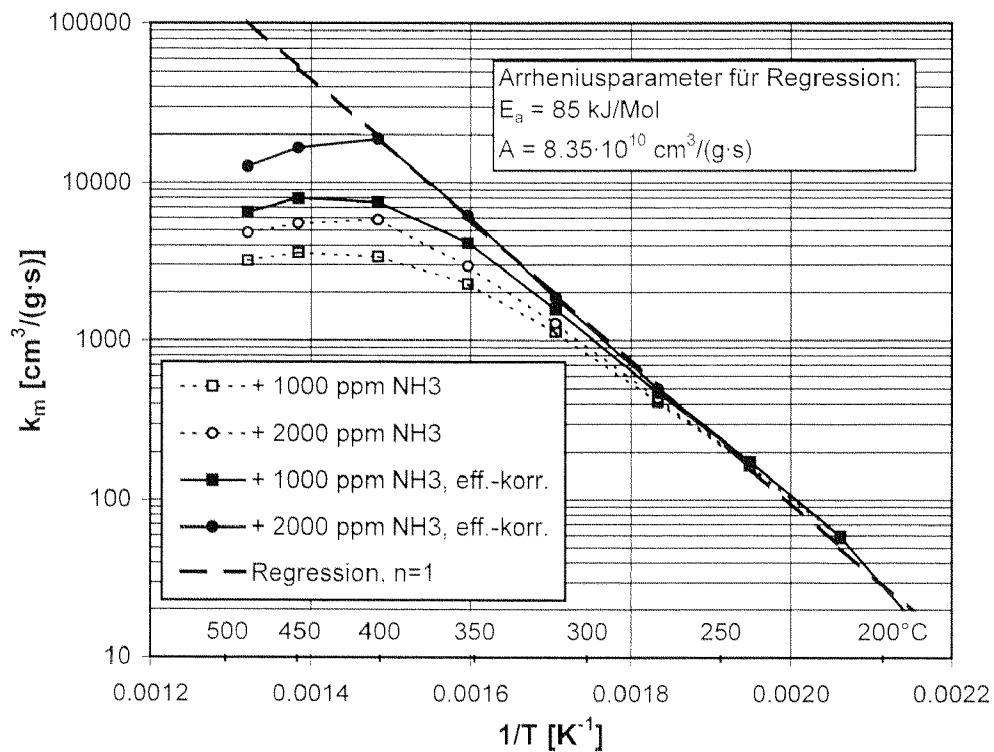


Abb. 4-1: Katalysator Ti8W3V: Temperaturabhängigkeit von k_m , $SV = 1.1 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$
 Modellgas: 10% O_2 , 5% H_2O , 1000 ppm NO , 1000-2000 ppm NH_3 ,
 N_2 als Trägergas

Bei den unkorrigierten Messwerten beobachtet man ab etwa 300°C aufgrund des abnehmenden Katalysatornutzungsgrades ein Abweichen vom idealen Arrhenius-Verhalten.

Ab ca. 320°C und einer NH₃-Konzentration von 1000 ppm zeigen auch die um η_{Kat} korrigierten Geschwindigkeitskonstanten aufgrund der abnehmenden NH₃-Belegung der Katalysatoroberfläche kein ideales Arrhenius-Verhalten mehr. Mit einer auf 2000 ppm erhöhten NH₃-Konzentration wird das Gleichgewicht für die NH₃-Adsorption auf die Seite des adsorbierten Ammoniaks verschoben, so dass bis zu einer Temperatur von 400°C ein ideales Arrhenius-Verhalten beobachtet wird.

Mit dem WO₃-freien Katalysator Ti0W4V (Abb. 4-2) werden dieselben Resultate erhalten wie mit dem WO₃-haltigen Katalysator Ti8W3V. Der WO₃-Gehalt beeinflusst somit die Aktivität der aktiven Zentren nicht oder nur unwesentlich. In beiden Fällen sind die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten wie auch das Verhalten bei unterschiedlichen NH₃-Konzentrationen sehr ähnlich.

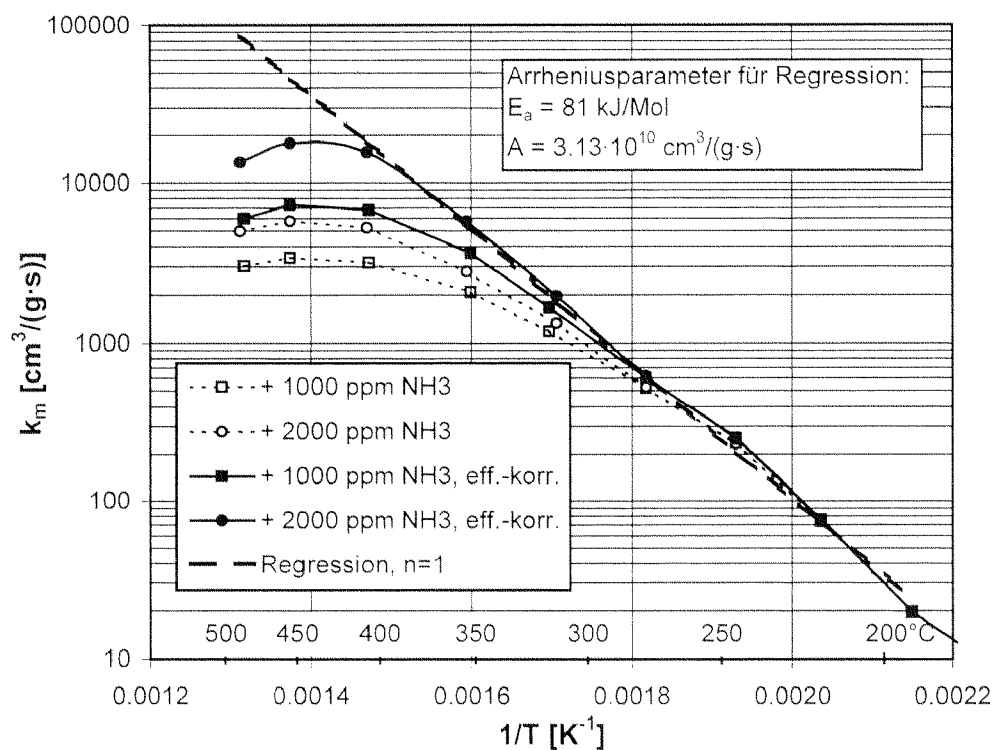


Abb. 4-2: Katalysator Ti0W4V: Temperaturabhängigkeit von k_m , $SV = 1.1 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$
 Modellgas: 10% O₂, 5% H₂O, 1000 ppm NO, 1000-2000 ppm NH₃
 N₂ als Trägergas

Beim Katalysator Ti8W1V (Abb. 4-3) sind die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten etwa um eine Größenordnung kleiner als beim Katalysator Ti8W3V. Aufgrund der

deutlich kleineren NO-Umsätze konnten die Geschwindigkeitskonstanten erst ab einer Temperatur von 300°C bestimmt werden, da die NO-Umsätze unterhalb dieser Temperatur zu gering für eine genaue Auswertung waren. Durch die wesentlich kleineren Geschwindigkeitskonstanten nimmt auch der Katalysatornutzungsgrad oberhalb von 300°C nur wenig ab, wodurch der Unterschied zwischen den unkorrigierten und den nutzungsgradkorrigierten Geschwindigkeitskonstanten sehr gering bleibt. Der Einfluss der abnehmenden NH₃-Adsorption bei hohen Temperaturen ist geringer als bei den Katalysatoren Ti8W3V und Ti0W4V, da aufgrund der wesentlich geringeren NO-Umsätze (25% bei 400°C) ein kleinerer NH₃-Konzentrationsgradient über die Länge des Katalysatorbetts resultiert.

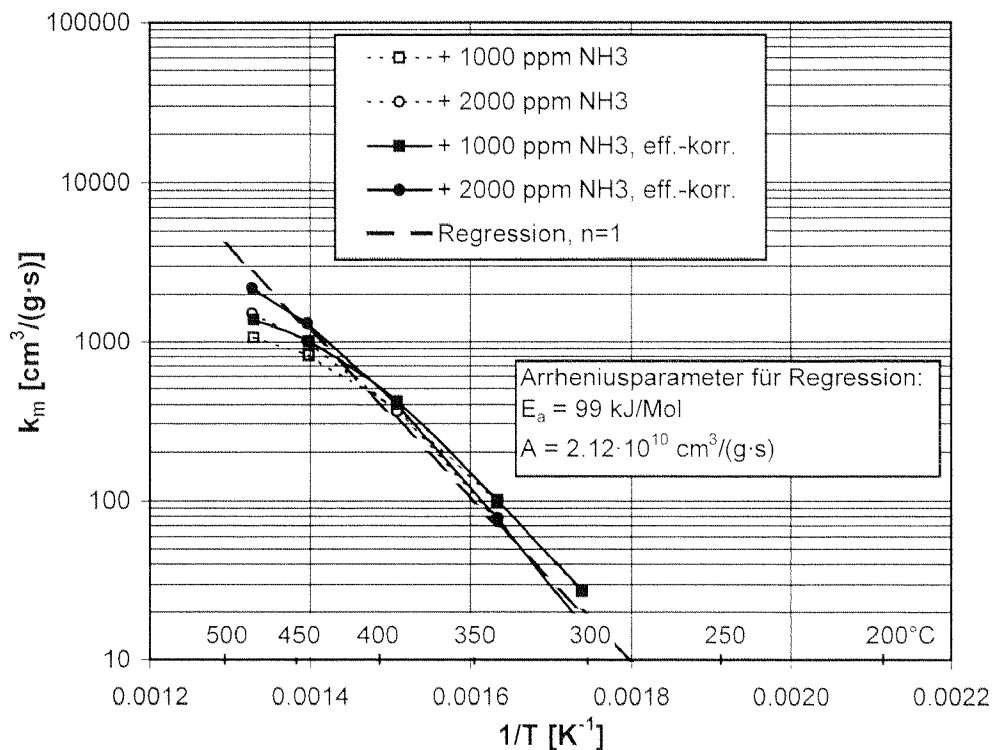


Abb. 4-3: Katalysator Ti8W1V: Temperaturabhängigkeit von k_m , $SV = 1.1 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$
 Modellgas: 10% O₂, 5% H₂O, 1000 ppm NO, 1000-2000 ppm NH₃,
 N₂ als Trägergas

4.3.2 HNCO-Hydrolyse

Die verglichen mit der SCR-Reaktion nochmals deutlich höheren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der HNCO-Hydrolyse führen zu sehr kleinen Werten für η_{Kat} und damit unsicheren Korrekturen. Aus diesem Grund wurde auf eine Bestimmung der Arrhenius-Parameter verzichtet.

In Abb. 4-4 ist der HNCO-Umsatz der WO_3 -freien Katalysatoren Ti0W0V und Ti0W4V dargestellt. Der Katalysator Ti0W0V zeigt praktisch vollständigen HNCO-Umsatz über den ganzen Temperaturbereich. Der Katalysator Ti0W4V zeigt einen signifikant geringeren HNCO-Umsatz, zusammen mit einem starken Abfall des Umsatzes bei Temperaturen unter 180°C .

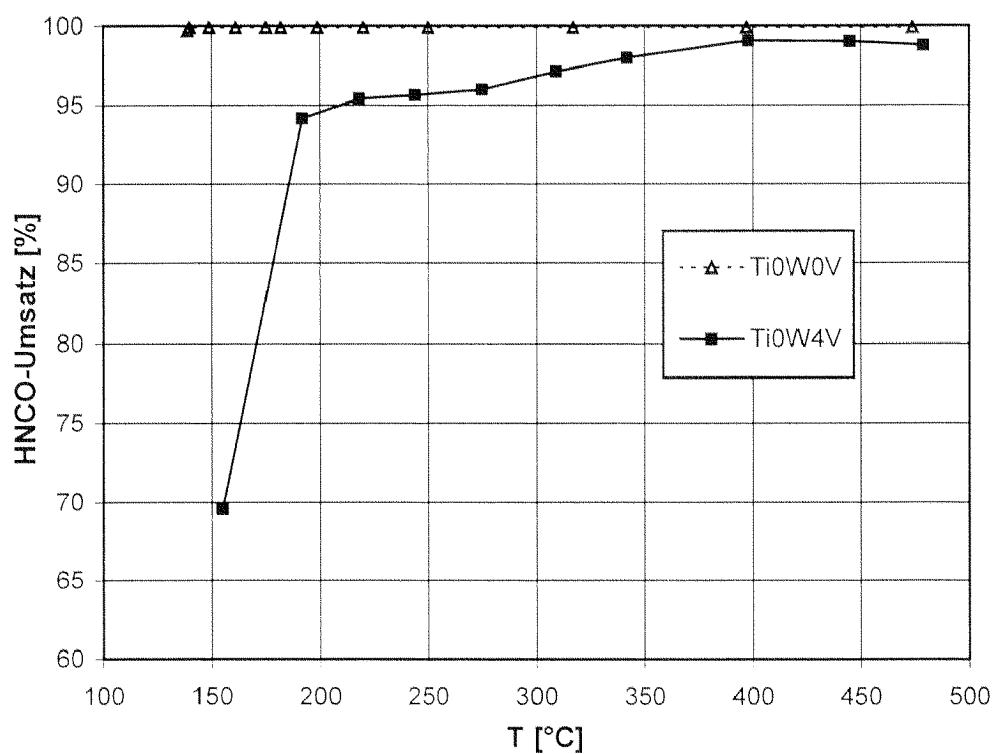


Abb. 4-4: Katalysatoren Ti0W0V und Ti0W4V: HNCO-Umsatz als Funktion der Temperatur, $SV = 1.1 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$
 Modellgas: 10% O_2 , 5% H_2O , 1000 ppm HNCO, N_2 als Trägergas

Abb. 4-5 zeigt die Resultate der WO_3 -haltigen Katalysatoren Ti8W0V, Ti8W1V und Ti8W3V. Ähnlich wie bei den WO_3 -freien Katalysatoren nimmt die HNCO-Hydrolyseaktivität mit steigendem V_2O_5 -Gehalt leicht ab. Mit dem V_2O_5 -freien Katalysator Ti8W0V wird wie beim Katalysator Ti0W0V ein vollständiger HNCO-Umsatz über den gesamten Temperaturbereich mit Ausnahme von Temperaturen unter 180°C erreicht. Der Katalysator Ti8W1V mit einem geringen V_2O_5 -Gehalt von 1 Gew.-% zeigt ebenfalls einen beinahe vollständigen HNCO-Umsatz, nur bei tiefen Temperaturen ist der Aktivitätsabfall etwas ausgeprägter als beim Katalysator Ti8W0V. Der Katalysator Ti8W3V zeigt ein ähnliches Verhalten wie der WO_3 -freie Katalysator Ti0W4V in Abbildung 4-4.

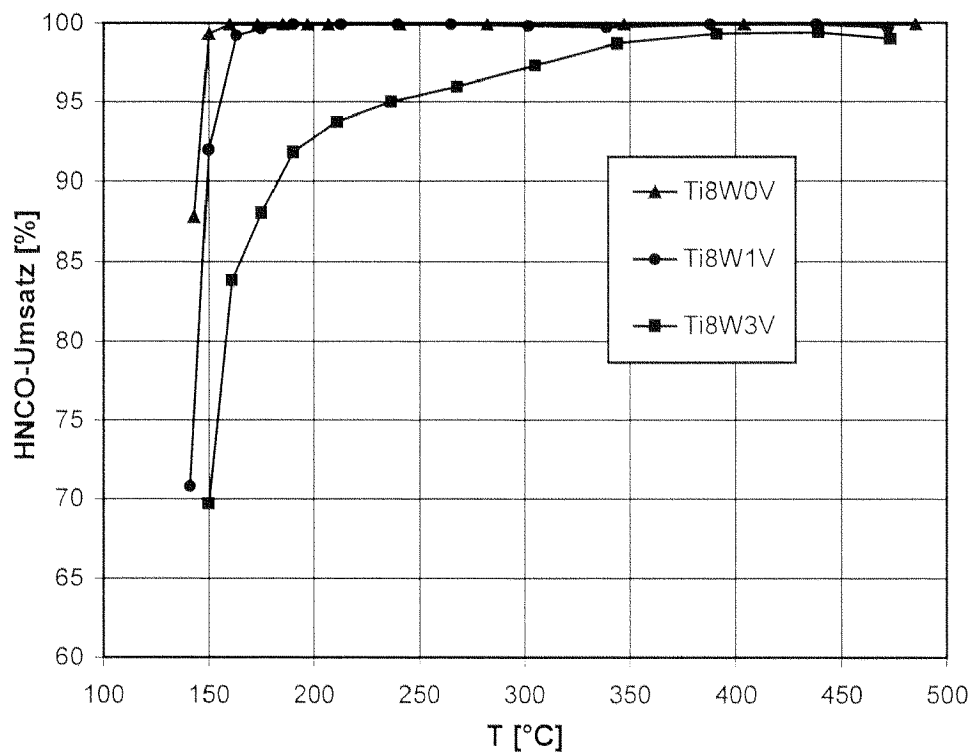


Abb. 4-5: Katalysatoren Ti8W0V, Ti8W1V und Ti8W3V: HNCO-Umsatz als Funktion der Temperatur, $\text{SV} = 1.1 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$
 Modellgas: 10% O_2 , 5% H_2O , 1000 ppm HNCO, N_2 als Trägergas

Vergleich der Hydrolyseaktivität unter verschiedenen Bedingungen

Der HNCO-Umsatz des Katalysators Ti8W3V wurde unter folgenden Bedingungen untersucht (jeweils mit 10% O₂, 5% H₂O, Trägergas N₂):

- ohne NO, ohne NH₃
- 1000 ppm NH₃
- 1000 ppm NO

Wie in Abb. 4-6 gezeigt, sind die HNCO-Umsätze am höchsten, wenn nur NO dosiert wird. Ohne die Dosierung von NH₃ und NO sind die Umsätze etwas tiefer und nehmen nochmals leicht ab, wenn nur NH₃ zudosiert wird.

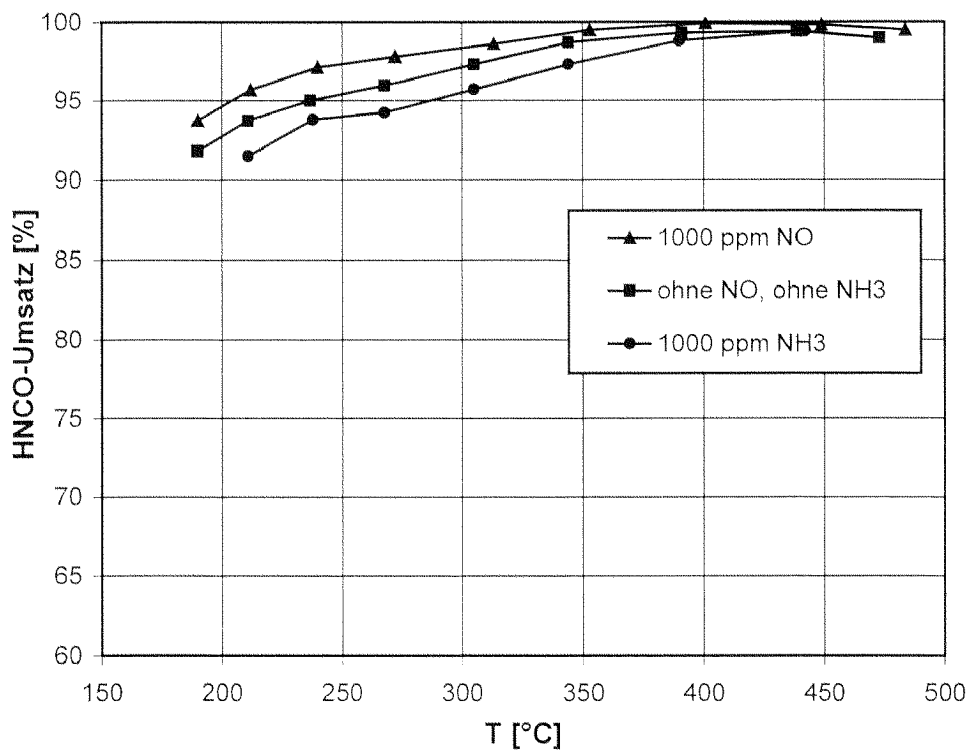


Abb. 4-6: Katalysator Ti8W3V: HNCO-Umsatz als Funktion der Temperatur, SV = $1.1 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$
 Modellgas: 10% O₂, 5% H₂O, 1000 ppm HNCO, 0-1000 ppm NO, 0-1000 ppm NH₃, N₂ als Trägergas

Dieses Verhalten ist bedingt durch die kompetitive Adsorption von NH_3 und entweder H₂CO oder H_2O auf der Katalysatoroberfläche. Wenn NH_3 im Überschuss vorhanden ist, ist die Katalysatoroberfläche bereits mit NH_3 belegt und somit wird die Adsorption von zusätzlichen Komponenten erschwert. Wenn jedoch auch NO vorhanden ist, kann das NH_3 , welches durch die H₂CO-Hydrolyse gebildet wird, abreagieren, was zu einer Abnahme der NH_3 -Oberflächenkonzentration führt. Somit wird die Adsorption von H₂CO oder H_2O erleichtert, was zu höheren H₂CO-Umsatzraten führt.

Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten der H₂CO-Hydrolyse und Vergleich mit den Geschwindigkeitskonstanten der SCR-Reaktion

Die kinetischen Parameter der H₂CO-Hydrolyse konnten nur für den Katalysator Ti8W3V abgeschätzt werden, da alle anderen Katalysatoren bei höheren Temperaturen praktisch vollständigen H₂CO-Umsatz zeigten, wodurch die Bestimmung einer Geschwindigkeitskonstanten nicht möglich war. Wie bereits in Abschnitt 4.3.1 wurde die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung der H₂CO-Hydrolyse aus den gemessenen H₂CO-Umsätzen gemäss Gleichung 4.6 bestimmt, wobei in diesem Fall X für den H₂CO-Umsatz steht. Der Nutzungsgrad der Katalysatorpartikel wurde diesmal im Gegensatz zur Auswertung der SCR-Reaktion nicht korrigiert, so dass die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten nur für einen relativen Vergleich der SCR-Reaktion und der H₂CO-Hydrolyse verwendet werden können.

In Abbildung 4-7 sind die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der beiden Geschwindigkeitskonstanten deutlich zu sehen: Bei tiefen Temperaturen unterscheiden sich die Geschwindigkeitskonstanten der SCR-Reaktion und der H₂CO-Hydrolyse beinahe um zwei Grössenordnungen, wogegen die Geschwindigkeitskonstanten bei hohen Temperaturen ähnlich sind.

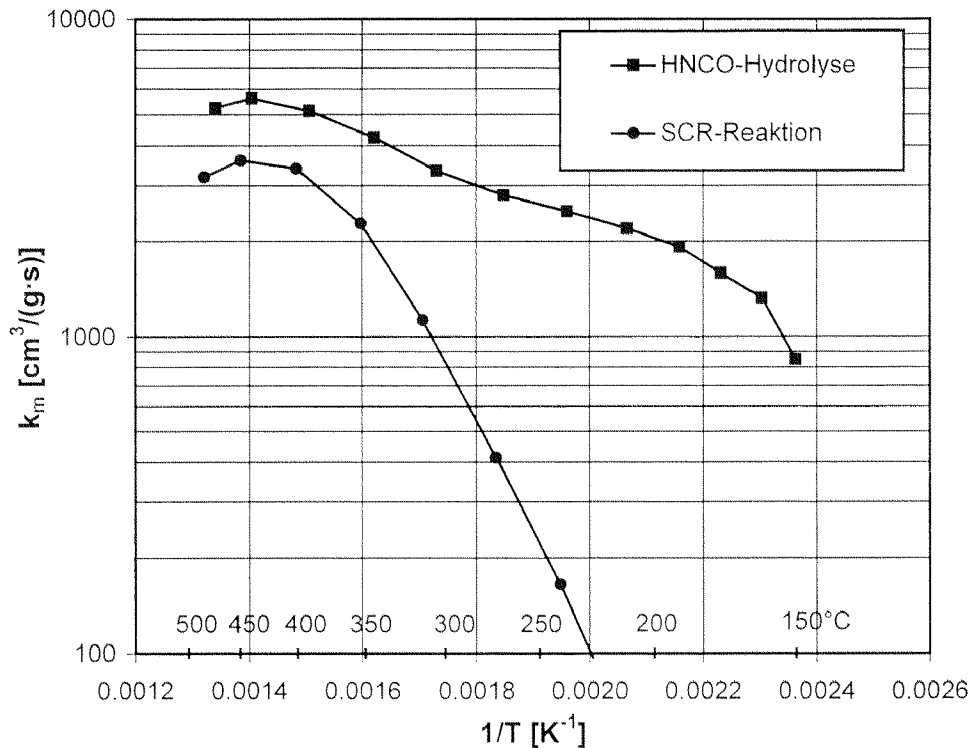


Abb. 4-7: Katalysator Ti8W3V: Temperaturabhängigkeit der unkorrigierten Geschwindigkeitskonstanten für die SCR-Reaktion und die H₂CO-Hydrolyse, $SV = 1.1 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$
 Modellgas: 10% O₂, 5% H₂O, 1000 ppm NO, 1000 ppm H₂CO bzw. NH₃, N₂ als Trägergas

4.4 Diskussion

4.4.1 SCR-Reaktion

Der Aktivitätsunterschied zwischen den beiden Katalysatoren Ti8W3V und Ti8W1V ist wesentlich ausgeprägter, als es allein aufgrund der höheren V₂O₅-Beladung des Katalysators Ti8W3V zu erwarten wäre. Dies ist ein Hinweis darauf, dass durch die Erhöhung der V₂O₅-Beladung statt isolierter Vanadium-Zentren eine höhere Anzahl von Polyvanadaten generiert wird, wie bereits in Kapitel 2 beschrieben.

Die Resultate zeigen auch, dass sich die Geschwindigkeitskonstanten der WO₃-haltigen und WO₃-freien Katalysatoren praktisch nicht unterscheiden. Offenbar übt das WO₃ nur

einen geringen oder gar keinen direkten Einfluss auf die Reaktivität der V_2O_5 -Zentren aus. Anzumerken ist allerdings, dass die Versuche zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten unter praxisfremden Bedingungen durchgeführt wurden ($\alpha \geq 1$). Durch das WO_3 mit seinen ausgeprägt sauren Eigenschaften (isoelektrischer Punkt: < 0.5) wird die Oberflächenbelegung des Katalysators mit NH_3 vor allem bei tiefen NH_3 -Partialdrücken deutlich erhöht, wie in Kapitel 6 gezeigt wird.

Die Einführung der Nutzungsgradkorrektur erlaubt mit einem vergleichsweise einfachen Ansatz die Erweiterung des auswertbaren Temperaturbereichs bis zu Temperaturen von etwa $350^\circ C$. Oberhalb dieser Temperatur werden zunehmend Einflüsse der abnehmenden NH_3 -Adsorption spürbar, vor allem bei einer NH_3 -Eintrittskonzentration von ≤ 1000 ppm. Die bei diesen Temperaturen erreichbaren hohen NO-Umsätze führen zu einem NH_3 -Konzentrationsgradienten über das Katalysatorbett, was zu einem abnehmenden NH_3 -Partialdruck und somit zu einer unvollständigen NH_3 -Belegung am Ende des Katalysatorbetts führt. Im Temperaturbereich von 200 bis $300^\circ C$ ist hingegen die Geschwindigkeitskonstante unabhängig von der NH_3 -Konzentration.

Eine reduzierte Selektivität der SCR-Reaktion durch NH_3 -Verbrennung wurde nicht beobachtet und ist auch nicht zu erwarten. Die Geschwindigkeitskonstante der NH_3 -Oxidation ist mindestens um einen Faktor 500 kleiner als die der SCR-Reaktion, wie in [76] gezeigt wurde. Dies bedeutet, dass in Anwesenheit von NO die SCR-Reaktion deutlich rascher abläuft.

4.4.2 HNCO-Hydrolyse

Bisher wurde angenommen, dass die Geschwindigkeitskonstanten für die HNCO-Hydrolyse immer deutlich höher sind als diejenigen der SCR-Reaktion. Die hier durchgeführten Experimente zeigen jedoch, dass diese Aussage nur bei tiefen Temperaturen korrekt ist, bei denen die Geschwindigkeitskonstante der HNCO-Hydrolyse bis zu zwei Größenordnungen höher ist als diejenige der SCR-Reaktion. Bei hohen Temperaturen werden die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionen hingegen sehr ähnlich und die HNCO-Hydrolyse kann die Gesamt-Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen.

Es muss auch damit gerechnet werden, dass ein gewisser Teil der HNCO erst gegen Ende des Katalysators hydrolysiert wird und somit nicht mehr für die SCR-Reaktion zugänglich ist, was zu einem erhöhten NH_3 -Schlupf führt.

Wie schon zuvor erwähnt, ist die Berechnung der intrinsischen Kinetikparameter der HNCO-Hydrolyse in diesem Fall nicht möglich, da die Reaktionsgeschwindigkeiten sehr hoch sind und zu stark durch interne und externe Stofftransportwiderstände beeinflusst werden. Abb. 4-7 zeigt eine abfallende Steigung bei höheren Reaktionstemperaturen. Dies ist zu erwarten, wenn die Einflüsse der Stofftransportwiderstände erheblich werden. Bei den höchsten untersuchten Temperaturen ($> 400^\circ\text{C}$) nehmen die Geschwindigkeitskonstanten der HNCO-Hydrolyse sogar wieder ab. Dies kann nicht mehr alleine auf Stofftransportwiderstände zurückgeführt werden, sondern weist auf eine tatsächlich abnehmende Geschwindigkeitskonstante hin. Vermutlich ist dieser Effekt auf die Abnahme eines der auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten reaktiven Zwischenprodukts zurückzuführen. Grundsätzlich erscheinen zwei Reaktionsmechanismen denkbar:

a) Ein Eley-Rideal-Mechanismus, wobei adsorbiertes Wasser mit HNCO aus der Gasphase reagiert:

Die mit steigender Temperatur abnehmende Wasseradsorption reduziert die Geschwindigkeit der HNCO-Hydrolyse. Die Notwendigkeit von adsorbiertem Wasser wird ausserdem durch die experimentelle Beobachtung untermauert, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der HNCO-Hydrolyse in Anwesenheit von NO ansteigt (siehe Abb. 4-6). Die Dosierung von NO führt zu einer erhöhten Anzahl freier Adsorptionsstellen, da das während der HNCO-Hydrolyse produzierte NH_3 in der SCR-Reaktion verbraucht wird. Eine zusätzliche NH_3 -Dosierung hingegen hatte einen negativen Effekt auf die Geschwindigkeit der HNCO-Hydrolyse. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass vermutlich NH_3 und Wasser kompetitiv auf denselben Adsorptionsstellen adsorbieren.

b) Ein Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, wobei sowohl Wasser als auch HNCO aus einem adsorbierten Zustand reagieren:

In diesem Fall wäre hauptsächlich die abnehmende HNCO-Adsorption bei hohen Temperaturen für die abnehmende Geschwindigkeitskonstante verantwortlich. Dieser Mechanismus wird durch die Tatsache unterstützt, dass V_2O_5 - bzw. WO_3 -haltige Kataly-

satoren weniger aktiv sind als unbeschichtetes TiO_2 . HNCO scheint bevorzugt auf schwach sauren Zentren wie TiO_2 (isoelektrischer Punkt: 6.0) und nicht auf stark sauren Zentren wie WO_3 oder V_2O_5 (isoelektrische Punkte: 0.5 bzw. 1.4) zu adsorbieren.

Die experimentellen Daten liefern allerdings keine Anhaltspunkte darüber, welcher der beiden Mechanismen wahrscheinlicher ist.

5

Laborversuche an monolithischen Katalysatoren

5.1 Einleitung

5.1.1 NO-Umsatz auf monolithischen Katalysatoren

Bei monolithischen Katalysatoren wird der NO-Umsatz nicht nur durch die Aktivität der aktiven Katalysatormasse, sondern auch durch Strömungs- und Stofftransportvorgänge beeinflusst. In Abb. 5-1 sind die möglichen geschwindigkeitsbestimmenden Größen als Widerstände veranschaulicht:

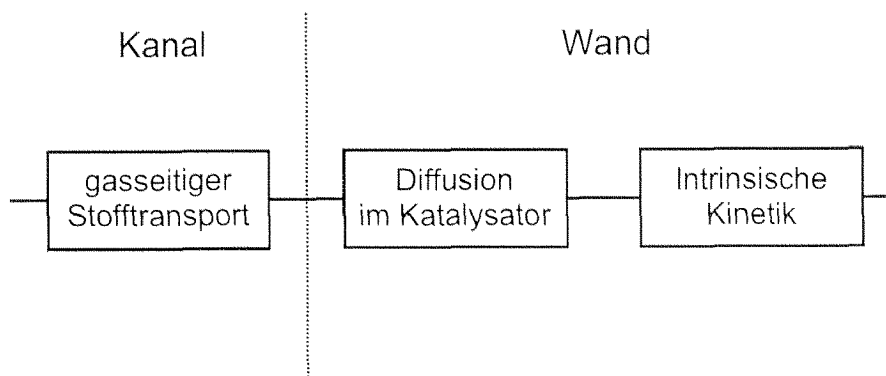


Abb. 5.1: Schema der geschwindigkeitsbestimmenden Größen in monolithischen Katalysatoren

Gasseitiger Stofftransport

Der Stofftransport in der Gasphase wird im wesentlichen durch die im Katalysator kanal herrschenden Strömungsbedingungen bestimmt. Dabei kann von einer laminaren Strömung ausgegangen werden, sofern man von möglicher Turbulenz unmittelbar am Katalysatoreintritt absieht. Dies bedeutet, dass die axiale Dispersion der Reaktanden vernachlässigt werden kann. Weitere Einflussgrößen auf den gasseitigen Stofftransport sind die Zellgeometrie des Wabenkörpers, die Gasgeschwindigkeit in der Zelle, die kinematische Viskosität der Gasmatrix sowie die Diffusionskoeffizienten der Reaktanden NO und NH₃. Eine gewisse Limitierung durch den gasseitigen Stofftransport wird bei typischen SCR-Katalysatoren nur bei hohen Temperaturen beobachtet.

Stofftransport in der Katalysatormatrix

Der Stofftransport in der Katalysatormatrix wird sowohl durch die effektiven Diffusionskoeffizienten der Reaktanden (NO bzw. NH₃) als auch durch die Geschwindigkeit der SCR-Reaktion selbst bestimmt. Auf welche Art der Stofftransport limitiert ist, hängt vor allem von der Reaktionstemperatur ab.

Bei tiefen Temperaturen (z.B. 200°C) ist die SCR-Reaktion (intrinsische Kinetik) geschwindigkeitsbestimmend. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist klein gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit. Somit wird die gesamte aktive Schicht für die SCR-Reaktion genutzt. Unter diesen Bedingungen ist der NO-Umsatz bei gegebener Katalysatorgeometrie stark von der Schichtdicke der Aktivmasse abhängig.

Mit steigender Temperatur steigt die Reaktionsgeschwindigkeit viel schneller als die Diffusionsgeschwindigkeit. Dies führt zu einer Abnahme des Nutzungsgrades der aktiven Schicht, ähnlich wie bei den in Kapitel 4 beschriebenen Katalysatorpartikeln. Für die hier untersuchten aktiven SCR-Katalysatoren bedeutet dies, dass eine höhere Schichtdicke als ca. 50 µm oberhalb etwa 300°C keine weitere Verbesserung des NO-Umsatzes mehr bringt. Unter diesen Bedingungen werden auf einem aktiven Beschichtungskatalysator mit einer Schichtdicke von 50 µm dieselben NO-Umsätze erreicht wie auf einem gleich aktiven Vollkatalysator mit einer halben Wandstärke von 200 µm.

Für die Berechnung des NO-Umsatzes in monolithischen Wabenkörpern wurden verschiedene Modelle entwickelt. In einem einfachen Modell von Buzanowski und Yang [92] wird der NO-Umsatz als eine explizite Funktion der Raumgeschwindigkeit sowie weiteren Parametern berechnet. Dieses Modell berücksichtigt jedoch nicht die bei hohen Temperaturen bzw. geringen NH_3 -Partialdrücken abnehmende NH_3 -Adsorption wie das Modell von Koebel et al. in [39]. Ein weiteres dreidimensionales Modell, welches auf einer Finite-Elemente-Methode basiert, wurde von Roduit entwickelt [93-95].

5.1.2 Nebenreaktionen

Wie bereits in Abschnitt 1.2 (S.18) gezeigt, können als Nebenreaktionen die unvollständige Reduktion des NO zu N_2O sowie die direkte NH_3 -Oxidation mittels O_2 zu N_2 , N_2O oder NO auftreten. Diese Nebenreaktionen spielen üblicherweise nur bei hohen Temperaturen ($\geq 400^\circ\text{C}$) eine Rolle. Ozkan et al. [96] haben mit isotopenmarkiertem NO gezeigt, dass unter typischen SCR-Bedingungen die unvollständige Reduktion des NO zu N_2O die wichtigste Nebenreaktion darstellt.

Über den Mechanismus der direkten NH_3 -Oxidation auf SCR-Katalysatoren ist noch relativ wenig bekannt. Die Tatsache, dass die direkte NH_3 -Oxidation unter typischen SCR-Bedingungen stark unterdrückt wird, spricht für andere geschwindigkeitsbestimmende Schritte als bei der SCR-Reaktion. Wie bereits in Abschnitt 2.1 (S.25) beschrieben, wird das Auftreten von Nebenreaktionen ausserdem stark durch die Struktur und die Verteilung der aktiven V_2O_5 -Zentren auf dem Trägeroxid beeinflusst.

5.2 Experimenteller Teil

Der experimentelle Aufbau zum Test der monolithischen Wabenkörper ist in Kapitel 3 beschrieben. In den Tabellen 5-1 und 5-2 sind die wesentlichen Eigenschaften aller getesteten monolithischen Katalysatormodule nochmals zusammengefasst.

Wabenkörper	Cordierit, extrudiert
Zelldichte	370 cpsi, quadratische Kanäle
Volumen	6.8 cm ³
spezifische innere Oberfläche	2400 m ² /m ³
Menge Aktivmaterial ¹	1.4 g (200 g/l)

¹Ausnahme: K51/2: 0.7 g (100 g/l), 25 µm

Tabelle 5-1: Eigenschaften der beschichteten Katalysatormodule

Modul	Bezeichnung	Trägeroxid	WO ₃ [Gew.-%]	V ₂ O ₅ ⁻ Precursor	V ₂ O ₅ [Gew.-%]
K51 Referenz	Ti8W3V	DT52	8	HV ₁₀ O ₂₈ ⁵⁻	3.2
K64	Ti0W4V	DT51	ohne WO ₃	HV ₁₀ O ₂₈ ⁵⁻	4.0
K56	Ti8W5Vox	DT52	8	[VO(C ₂ O ₄) ₂] ²⁻	4.8
K57	Ti8W6Vox	DT52	8	[VO ₂ (C ₂ O ₄) ₂] ³⁻	5.9
K58	Ti4W4V	DT51	4	HV ₁₀ O ₂₈ ⁵⁻	3.4
K59	Ti2W3V	DT51	2	HV ₁₀ O ₂₈ ⁵⁻	3.6
K37	TiSi4W3V	TiO ₂ -SiO ₂	4	HV ₁₀ O ₂₈ ⁵⁻	3.3
K38	TiSi0W4V	TiO ₂ -SiO ₂	ohne WO ₃	HV ₁₀ O ₂₈ ⁵⁻	3.7

Tabelle 5-2: Übersicht über die getesteten monolithischen Katalysatoren

5.2.1 SCR-Reaktion

Die maximal erreichbare NO-Konvertierung ist in praktischen Anwendungen nicht massgebend, da diese nur mit einem Überschuss an Reduktionsmittel ($\alpha > 1$) erreicht wird. Unter diesen Bedingungen ist auch die Konzentration an unreaktiertem Re-

duktionsmittel (HNCO bzw. NH_3) am Katalysatoraustritt hoch, was nicht toleriert werden kann. Praktisch relevant ist die NO-Konvertierung, die bei tiefem Reduktionsmittelschlupf (max. 10-20 ppm) erreicht werden kann. Der NO_x -Umsatz wird daher oft bei einem konstanten α ermittelt, das zwischen 0.8 und 1.0 liegt. Mit diesem Vorgehen wird ein SCR-Katalysator jedoch nur unvollständig charakterisiert.

Wesentlich besser eignet sich folgendes Verfahren zum Vergleich der Leistungsfähigkeit unterschiedlicher SCR-Katalysatoren: Bei einer konstanten NO-Konzentration (üblicherweise 1000 ppm) wird schrittweise die NH_3 -Konzentration erhöht, so dass das Stöchiometrieverhältnis α bei jeder gemessenen Temperatur über einen Bereich von etwa 0.2 bis 1.4 variiert. Dabei wird der Reduktionsmittelschlupf als Funktion des Entstickungsgrades (DeNO_x) aufgezeichnet. Im Gegensatz zur Bestimmung des NO_x -Umsatzes bei konstantem α erlaubt diese Vorgehensweise eine wesentlich detailliertere Charakterisierung der Eigenschaften eines SCR-Katalysators.

Das dazu verwendete Modellgas wurde einem typischen dieselmotorischen Abgas angepasst und enthielt daher neben 1000 ppm NO sowohl 5% H_2O als auch 10% O_2 . N_2 wurde als Trägergas verwendet. Der Volumenstrom wurde auf 350 $\text{l}_\text{N}/\text{h}$ eingestellt, was bei einem Katalysatorvolumen von 6.8 cm^3 einer Raumgeschwindigkeit von 52'000 h^{-1} bzw. einer Flächengeschwindigkeit von 21 $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ entspricht.

Die NH_3 -Konzentration wurde schrittweise zwischen 0 und 1400 ppm variiert. In einem Versuch wurde HNCO statt NH_3 als Reduktionsmittel verwendet, dessen Erzeugung in Abschnitt 3.2 (S.49) beschrieben ist. Da die HNCO-Konzentration nicht wie beim NH_3 mittels Massenflussregler variiert werden konnte, wurde eine konstante Konzentration von ca. 700 ppm HNCO eingestellt und die Gesamtkonzentration von ($\text{NH}_3 + \text{HNCO}$) durch zusätzliche Dosierung von NH_3 variiert.

5.2.2 NH_3 -Oxidation

Von allen Katalysatoren wurde die NH_3 -Oxidationsaktivität bei 400 und 450°C bestimmt. Das Modellgas enthielt wiederum N_2 als Trägergas sowie 5% H_2O und 10% O_2 . Allerdings wurden diesmal 1000 ppm NH_3 in Abwesenheit von NO dosiert. Diese Versuche wurden ebenfalls bei einer Raumgeschwindigkeit von 52'000 h^{-1} durchgeführt.

Aus der Menge an umgesetztem NH_3 sowie der Selektivität der NH_3 -Oxidation (Bildung von N_2 bzw. N_2O und NO) konnten Rückschlüsse auf die Art und die Dispersion des auf dem TiO_2 immobilisierten V_2O_5 gewonnen werden.

5.3 Resultate

5.3.1 SCR-Aktivität

5.3.1.1 Referenzkatalysator K51 (Ti8W3V)

Wie bereits in Abschnitt 2.4.1 erwähnt, repräsentiert der Katalysator K51 den bezüglich SCR-Aktivität und Selektivität erreichten Stand der Beschichtungstechnik. Abb. 5-2 zeigt den NO -Umsatz als Funktion des Stöchiometrieverhältnisses α .

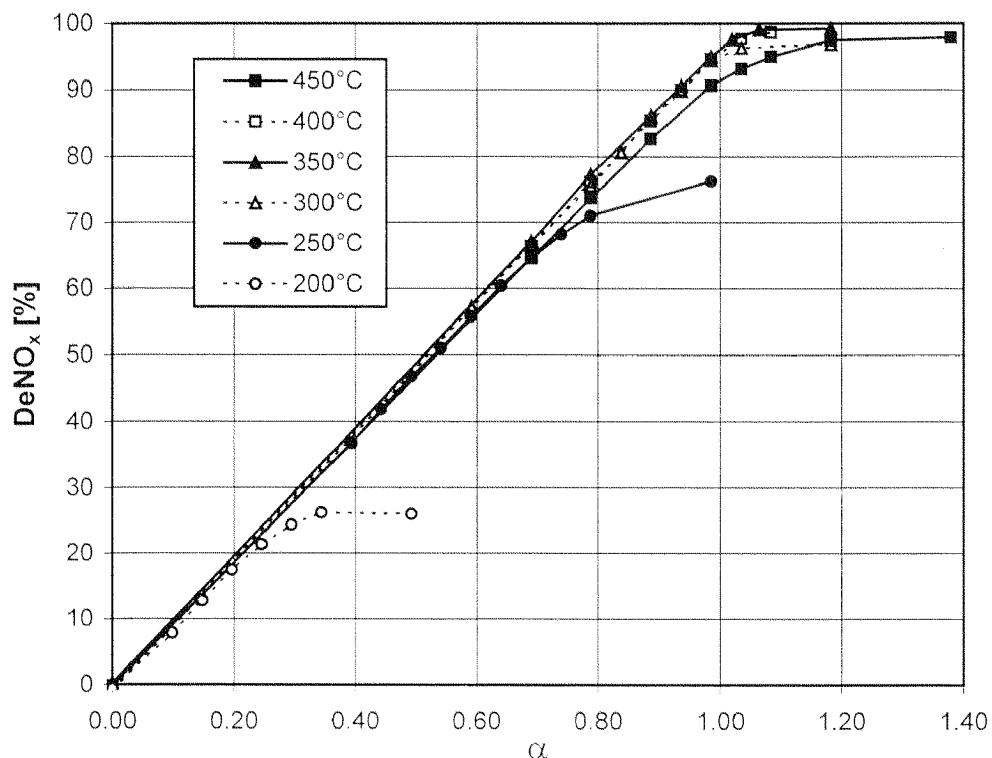


Abb. 5-2: Entstickungsgrad als Funktion des Stöchiometrieverhältnisses α
 Katalysator K51 (Ti8W3V), $\text{SV} = 52'000 \text{ h}^{-1}$, $\text{AV} = 21 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
 Modellgas: 1000 ppm NO , 0-1400 ppm NH_3 , 10% O_2 , 5% H_2O ,
 N_2 als Trägergas

Bei Temperaturen zwischen 300 und 400°C ist deutlich zu sehen, dass eine 1:1-Stöchiometrie der Reaktanden entsprechend Gleichung 1.6 in Abschnitt 1.2.1 befolgt wird. Bei tieferen Temperaturen ist das Abweichen von der 1:1-Stöchiometrie durch die eingeschränkte Aktivität des Katalysators bedingt. Eine geringfügige Abweichung wird auch bei 450°C beobachtet, die durch den Einfluss beginnender NH₃-Oxidation verursacht wird, was einen leicht erhöhten Reduktionsmittel-Verbrauch zu Folge hat.

Abb. 5-3 zeigt den NH₃-Schlupf als Funktion der entsprechenden NO-Konvertierung bei Temperaturen zwischen 200 und 450°C. Bei Temperaturen über 350°C werden NO-Umsätze von mehr als 95% bei einem sehr geringen NH₃-Schlupf von unter 10 ppm erreicht. Unterhalb 300°C wird der NO-Umsatz durch die Schichtdicke der Aktivmasse (50 µm) limitiert. Es ist ein charakteristisches Merkmal von Beschichtungskatalysatoren, dass der NH₃-Schlupf bis zu einem gewissen NO-Umsatz relativ gering bleibt und dann steil ansteigt, wie es z.B. bei einer Temperatur von 200°C deutlich sichtbar ist. An diesem Punkt wird die gesamte Schichtdicke für die SCR-Reaktion benötigt und für einen höheren NO-Umsatz wäre eine grössere Schichtdicke bzw. mehr Aktivmaterial notwendig.

Bei 450°C ist der maximal erreichbare NO-Umsatz etwas geringer als bei 350 und 400°C. Ausserdem wird ein geringfügig früheres Ansteigen des NH₃-Schlupfs beobachtet. Wie schon in Kapitel 4 gezeigt, ist dies auf die abnehmende NH₃-Belegung der Katalysatoroberfläche bei hohen Temperaturen zurückzuführen.

Der Einfluss von SO₂ auf die katalytische Aktivität wurde untersucht, indem der Versuch mit einer zusätzlichen Dosierung von 300 ppm SO₂ wiederholt wurde. Dabei konnte über den gesamten Temperaturbereich keine Änderung der Aktivität festgestellt werden.

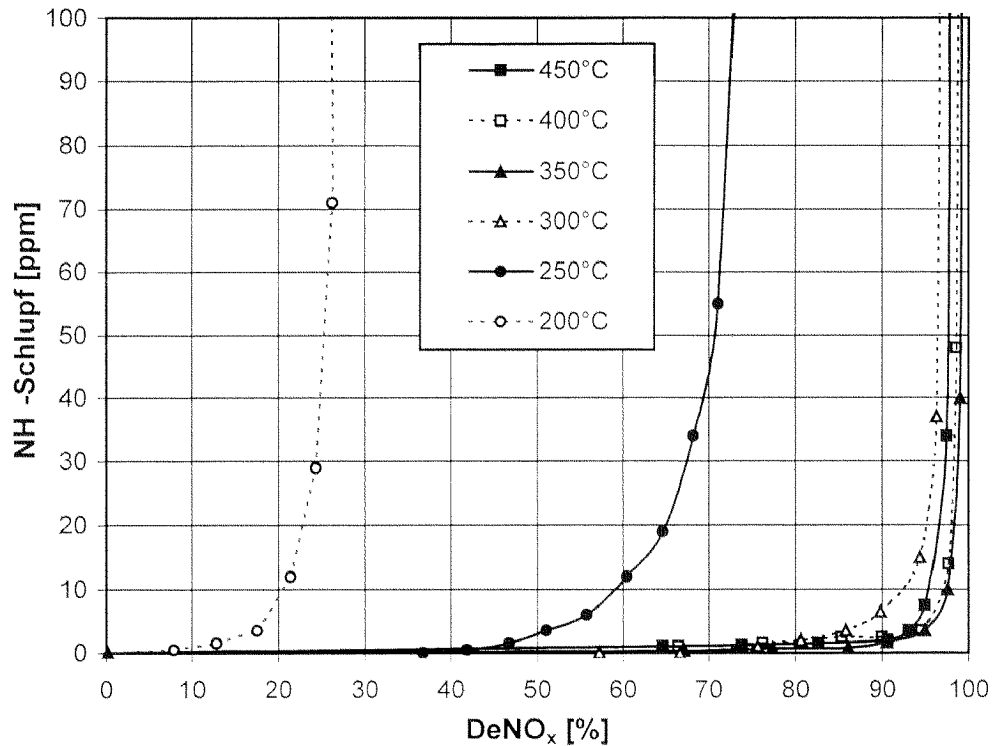


Abb. 5-3: NH₃-Schlupf als Funktion des Entstickungsgrades
 Katalysator K51 (Ti8W3V), SV = 52'000 h⁻¹, AV = 21 m³/(m²·h)
 Modellgas: 1000 ppm NO, 0-1400 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O,
 N₂ als Trägergas

5.3.1.2 Einfluss der Beschichtungsstärke

In Abb. 5-4 sind die NO-Umsätze des Katalysators K51/2 gezeigt, dessen Schichtstärke mit 25 µm nur halb so gross ist wie die des Katalysators K51. Bei Temperaturen oberhalb von 350°C ist der Unterschied im NO_x-Umsatz erwartungsgemäss gering, da aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auch die reduzierte Schichtdicke noch für hohe NO_x-Umsätze genügt. Mit sinkender Temperatur wird der limitierende Einfluss der geringen Schichtdicke immer deutlicher. Bei 200°C wird noch genau halb soviel NO umgesetzt wie auf Katalysator K51. Dies bedeutet, dass bei dieser Temperatur aufgrund der tiefen Reaktionsgeschwindigkeit die vorhandene Katalysatormasse den möglichen NO-Umsatz bestimmt.

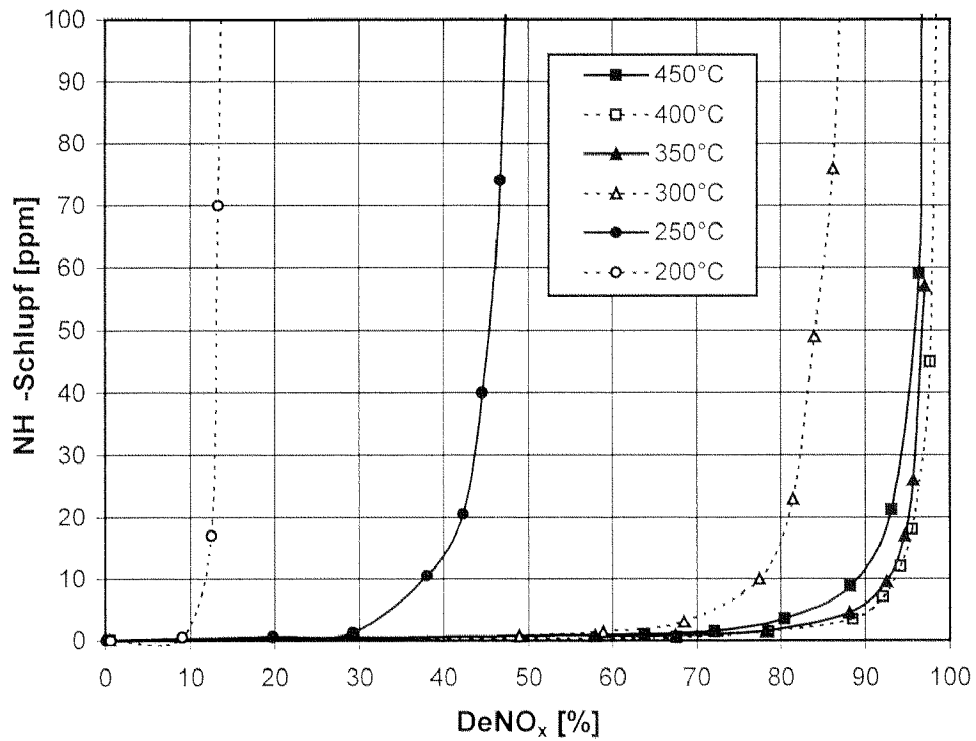


Abb. 5-4: NH₃-Schlupf als Funktion des Entstickungsgrades
 Katalysator K51/2 (Ti8W3V), SV = 52'000 h⁻¹, AV = 21 m³/(m²·h)
 Modellgas: 1000 ppm NO, 0-1400 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O,
 N₂ als Trägergas

5.3.1.3 SCR-Reaktion mit HNCO als Reduktionsmittel

Das Verhalten des Referenzkatalysators K51 wurde auch mit HNCO anstelle von NH₃ als Reduktionsmittel untersucht. Abb. 5-5 zeigt den Reduktionsmittelschlupf als Funktion der entsprechenden NO-Konvertierung des Katalysators K51 bei Temperaturen zwischen 250 und 450°C.

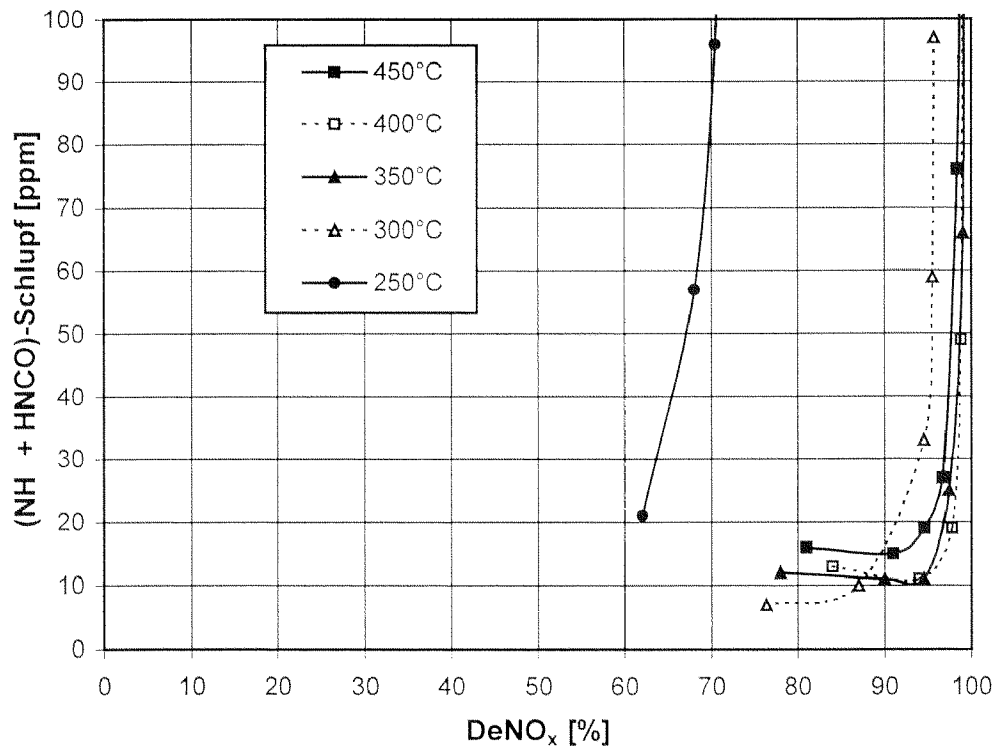


Abb. 5-5: (NH₃ + HNCO)-Schlupf als Funktion des Entstickungsgrades
 Katalysator K51 (Ti8W3V), SV = 52'000 h⁻¹, AV = 21 m³/(m²·h)
 Modellgas: 1000 ppm NO, 700 ppm HNCO, 0-700 ppm NH₃, 10% O₂,
 5% H₂O, N₂ als Trägergas

Wie in Abb. 5-3 dargestellt, wird mit NH₃ als Reduktionsmittel bei Temperaturen über 300°C ein NO-Umsatz von über 90% bei einem NH₃-Schlupf von maximal 10 ppm erreicht. Wenn jedoch HNCO statt NH₃ verwendet wird, beobachtet man einen deutlich höheren Schlupf an (NH₃ + HNCO), speziell bei hohen Katalysatortemperaturen: Bei 450°C wird mit NH₃ als Reduktionsmittel bei einem NO-Umsatz von 90% ein NH₃-Schlupf von 5 ppm gemessen. Mit HNCO als Reduktionsmittel beträgt der (NH₃+HNCO)-Schlupf bei gleichem NO-Umsatz annähernd 15 ppm. Ausserdem steigt bei 450°C der HNCO-Anteil am Gesamtschlupf an. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Geschwindigkeitskonstanten der HNCO-Hydrolyse und der SCR-Reaktion bei hohen Temperaturen konvergieren, wie bereits in Abschnitt 4.3.2 (S.70) gezeigt.

5.3.1.4 SCR mit NO/NO₂-Gemischen

In [82,97-98] wurde gezeigt, dass mit einem 1:1-Gemisch von NO:NO₂ wesentlich höhere Umsätze erreicht werden können als mit reinem NO. Dies konnte auch in einem Experiment bestätigt werden, in dem statt 1000 ppm NO je 500 ppm NO bzw. NO₂ dosiert wurden. Abb. 5-6 zeigt, dass bereits bei Temperaturen von 200°C die gleichen Umsätze erhalten werden wie ohne NO₂-Dosierung bei 300°C. Bei allen höheren Temperaturen werden stets sehr hohe NO_x-Umsätze > 95% erreicht.

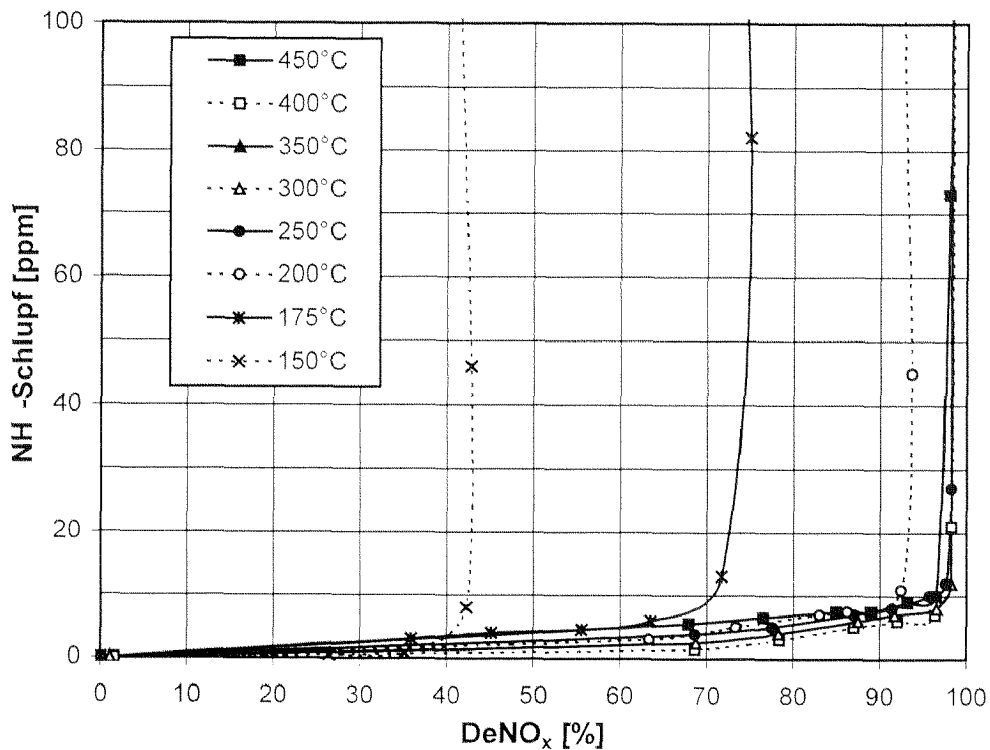


Abb. 5-6: NH₃-Schlupf als Funktion des Entstickungsgrades

Katalysator K51 (Ti8W3V), SV = 52'000 h⁻¹, AV = 21 m³/(m²·h)

Modellgas: 500 ppm NO, 500 ppm NO₂, 0-1400 ppm NH₃, 10% O₂,

5% H₂O, N₂ als Trägergas

Der NO_2 -Anteil sollte allerdings 50% nicht überschreiten, da ansonsten deutlich geringere Umsätze als mit reinem NO erreicht werden. Die Selektivität der SCR-Reaktion zu N_2 nimmt dann ebenfalls ab, wie in Abb. 5-7 zu sehen ist. Die N_2O -Bildung könnte z.B. durch folgende Stöchiometrie beschrieben werden:

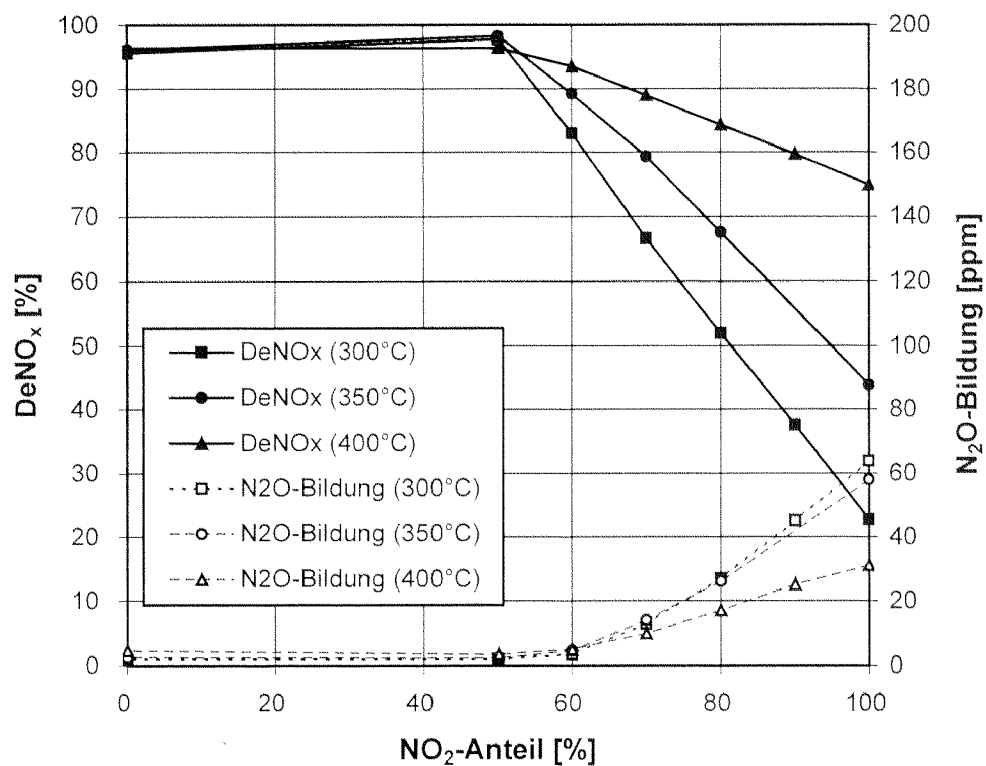
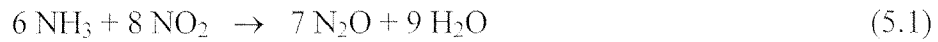


Abb. 5-7: Entstickungsgrad als Funktion des NO_2 -Anteils
 Katalysator K51 (Ti8W3V), $\text{SV} = 52'000 \text{ h}^{-1}$, $\text{AV} = 21 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
 Modellgas: 0-1000 ppm NO , 0-1000 ppm NO_2 , 1000 ppm NH_3 , 10% O_2 ,
 5% H_2O , N_2 als Trägergas

5.3.1.5 Weitere Katalysatoren

Katalysatoren K56 (Ti8W5Vox) und K57 (Ti8W6Vox)

Die V_2O_5 -Beladung der mit Oxalat-Komplexen des Vanadiums imprägnierten Katalysatoren K56 und K57 ist mit 4,8 bzw. 5,9 Gew.-% V_2O_5 deutlich höher als beim konventionell imprägnierten Referenzkatalysator K51 (3,2 Gew.-% V_2O_5). Trotzdem beobachtet man über den gesamten Temperaturbereich keine signifikant höhere DeNO_x-Aktivität als beim Referenzkatalysator K51, wie in den Abb. 5-8 und 5-9 zu sehen ist. Eine höhere DeNO_x-Aktivität würde sich vor allem bei den tiefen Reaktionstemperaturen unterhalb 250°C in höheren NO-Umsätzen bemerkbar machen.

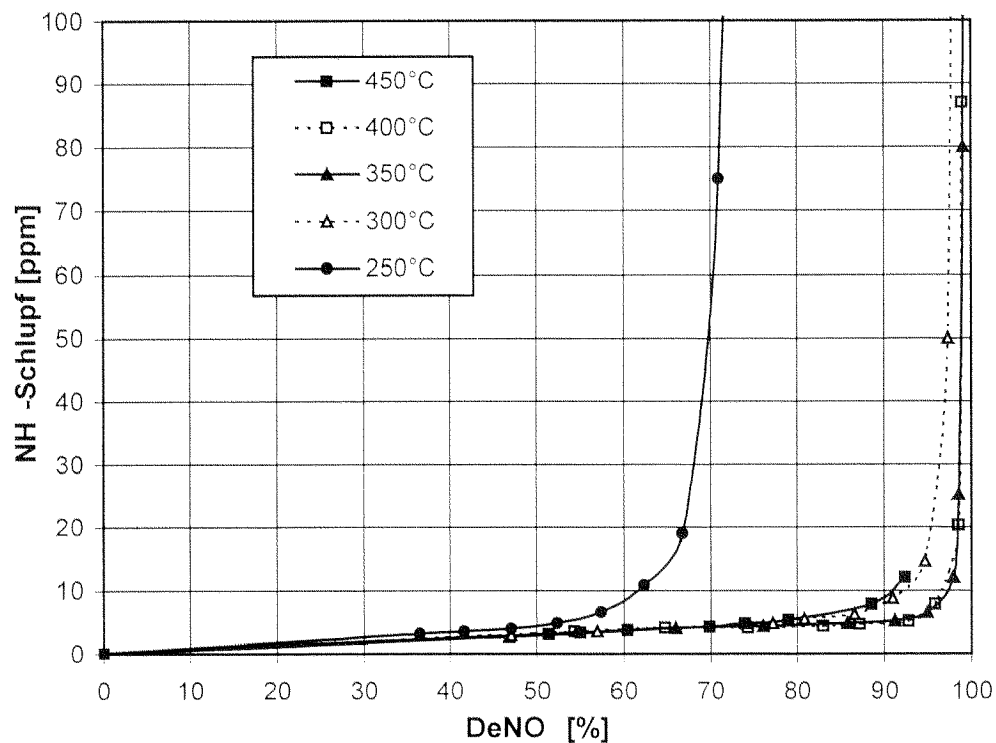


Abb. 5-8: NH₃-Schlupf als Funktion des Entstickungsgrades
 Katalysator K56 (Ti8W5Vox), SV = 52'000 h⁻¹, AV = 21 m³/(m²·h)
 Modellgas: 1000 ppm NO, 0-1400 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O,
 N₂ als Trägergas

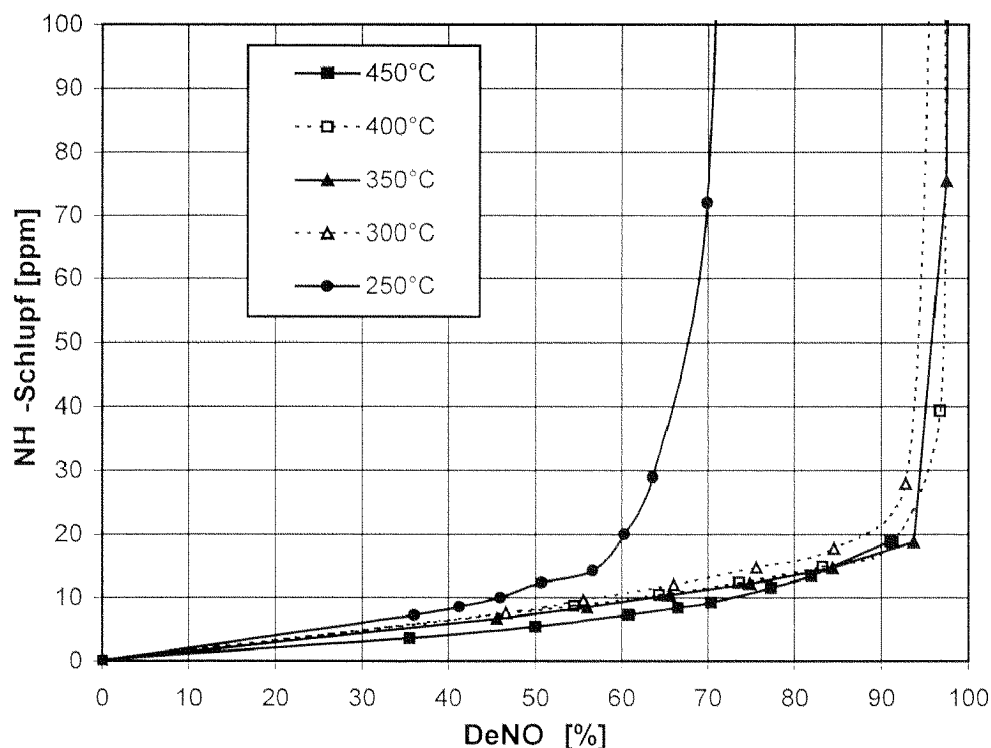


Abb. 5-9: NH_3 -Schlupf als Funktion des Entstickungsgrades
 Katalysator K57 (Ti8W6Vox), $\text{SV} = 52'000 \text{ h}^{-1}$, $\text{AV} = 21 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
 Modellgas: 1000 ppm NO, 0-1400 ppm NH_3 , 10% O_2 , 5% H_2O ,
 N_2 als Trägergas

Die beiden Katalysatoren unterscheiden sich vor allem im NH_3 -Schlupf bei tiefen NO-Umsätzen. Beim Katalysator K56 ist der NH_3 -Schlupf bis zu hohen Entstickungsgraden nur geringfügig höher als beim Referenzkatalysator K51, bei Katalysator K57 wird hingegen bereits bei tiefen Entstickungsgraden ein deutlicher NH_3 -Schlupf beobachtet. Die bei hohem NH_3 -Schlupf erreichbaren maximalen NO-Umsätze sind beim Katalysator K56 geringfügig höher als beim Katalysator K57.

Katalysatoren K58 (Ti4W3V) und K59 (Ti2W4V)

Die Abb. 5-10 und 5-11 zeigen den NH_3 -Schlupf als Funktion des NO-Umsatzes der Katalysatoren K58 und K59. Die beiden Katalysatoren unterscheiden sich vom Referenzkatalysator K51 nur in ihrem WO_3 -Gehalt von 4 (K58) bzw. 2% (K59). Beide Katalysatoren zeigen eine ähnlich hohe DeNO_x -Aktivität wie der Referenzkatalysator K51. Der reduzierte WO_3 -Anteil im Vergleich mit Katalysator K51 (8 Gew.-% WO_3) bewirkt

ein etwas früheres Ansteigen des NH_3 -Schlupfs bereits bei tiefen NO -Umsätzen. Ein weiterer Unterschied zum Katalysator K51 besteht darin, dass das maximal erreichbare DeNO_x bei 450°C bei beiden Katalysatoren etwas geringer ist, was vor allem bei Katalysator K58 deutlich zu sehen ist. Der NO_x -Umsatz bei 250°C ist hingegen etwas höher als beim Referenzkatalysator K51. Dies liegt nicht an einer höheren Aktivität dieses Katalysators, sondern ist eine Folge der unterschiedlichen Beladung der einzelnen Katalysatormuster mit Aktivmaterial, die herstellungsbedingt etwa 5% vom Sollwert (1.4 g) abweichen kann.

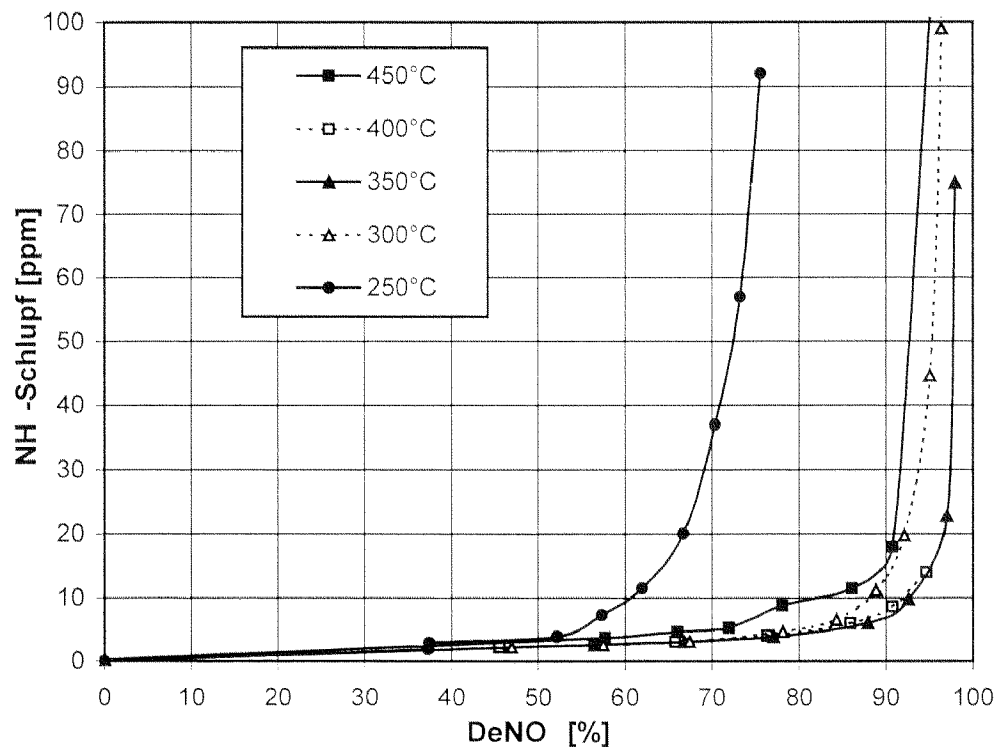


Abb. 5-10: NH_3 -Schlupf als Funktion des Entstickungsgrades

Katalysator K58 (Ti4W3V), $\text{SV} = 52'000 \text{ h}^{-1}$, $\text{AV} = 21 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

Modellgas: 1000 ppm NO , 0-1400 ppm NH_3 , 10% O_2 , 5% H_2O ,

N_2 als Trägergas

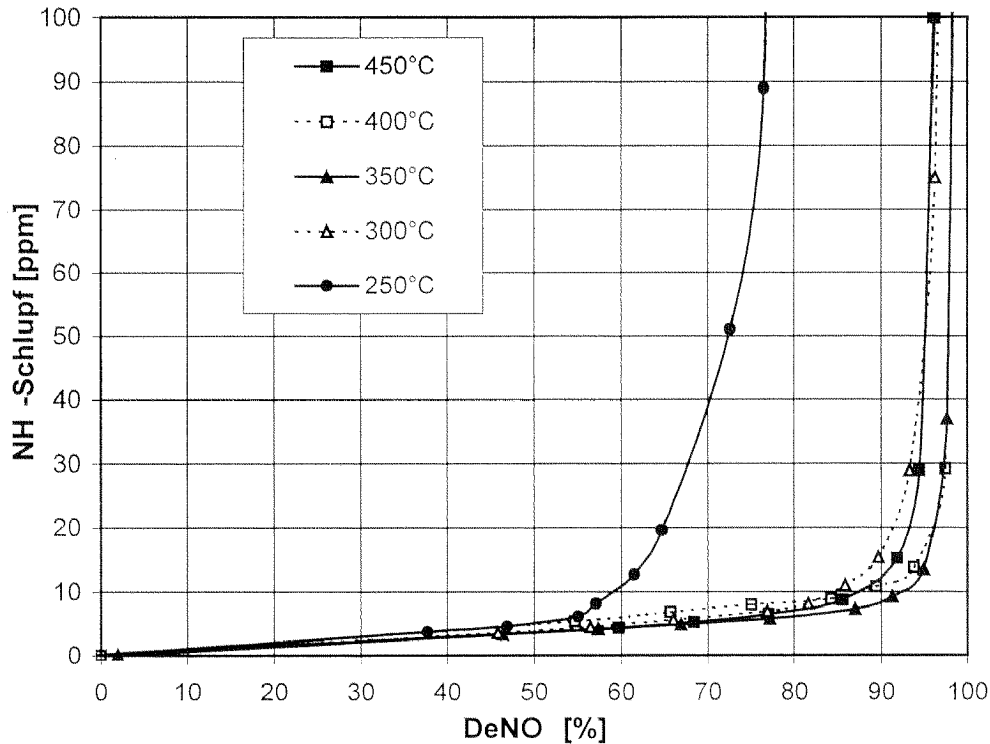


Abb. 5-11: NH_3 -Schlupf als Funktion des Entstickungsgrades

Katalysator K59 ($\text{Ti}_2\text{W}_4\text{V}$), $\text{SV} = 52'000 \text{ h}^{-1}$, $\text{AV} = 21 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

Modellgas: 1000 ppm NO , 0-1400 ppm NH_3 , 10% O_2 , 5% H_2O ,

N_2 als Trägergas

Katalysator K64 ($\text{Ti}_0\text{W}_4\text{V}$)

Beim WO_3 -freien Katalysator K64 ist der frühe Anstieg des NH_3 -Schlupfs nochmals ausgeprägter als bei den beiden zuvor beschriebenen Katalysatoren K58 und K59 mit 2 bzw. 4 Gew.-% WO_3 (siehe Abb. 5-12). Die maximalen erreichbaren NO -Umsätze sind hingegen wiederum sehr ähnlich wie diejenigen des Referenzkatalysators K51. Die im Vergleich zu K51 etwas höhere V_2O_5 -Beladung dieses Katalysators (4 Gew.-% V_2O_5 gegenüber 3.2 Gew.-% V_2O_5 bei Katalysator K51) führt wie bereits bei den zuvor beschriebenen Katalysatoren K56 und K57 nicht zu einer signifikant erhöhten SCR-Aktivität. Der maximale NO -Umsatz ist ebenfalls etwas geringer als beim Katalysator K51.

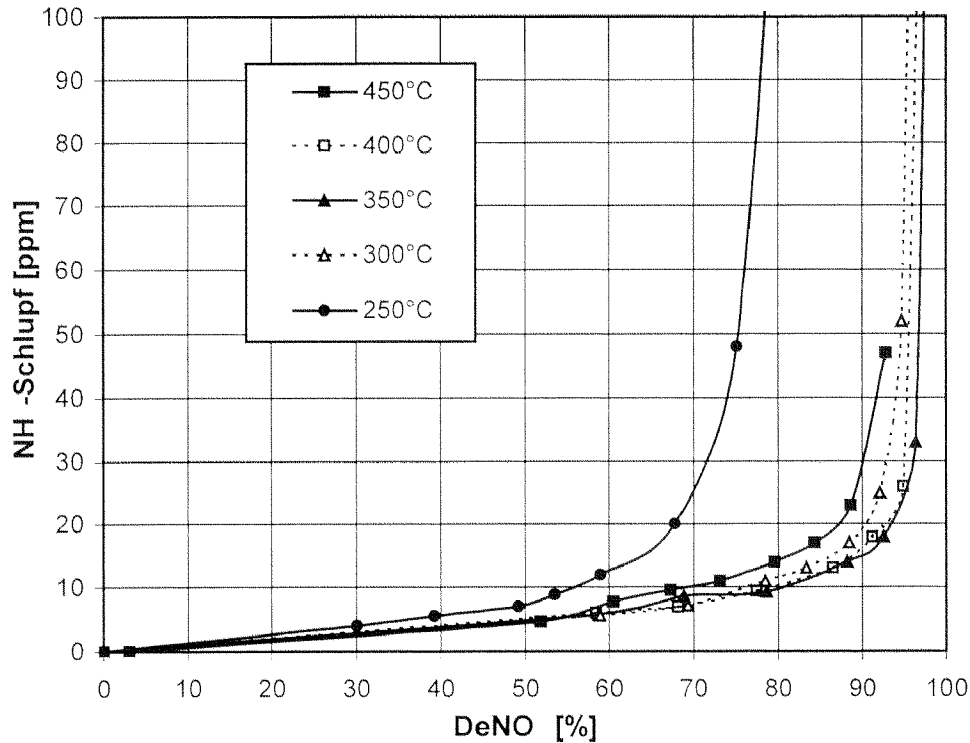


Abb. 5-12: NH₃-Schlupf als Funktion des Entstickungsgrades
 Katalysator K64 (TiO₂W₄V), SV = 52'000 h⁻¹, AV = 21 m³/(m²·h)
 Modellgas: 1000 ppm NO, 0-1400 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O,
 N₂ als Trägergas

Katalysatoren K37 (SiTi₄W₃V) und K38 (SiTi₀W₄V)

Mit TiO₂-SiO₂ als Trägeroxid sollten die positiven Eigenschaften des SiO₂ (hohe spezifische Oberfläche, grosses Porenvolumen) und des TiO₂ (gute Interaktion mit V₂O₅) miteinander kombiniert werden. Wie allerdings in den Abb. 5-13 und 5-14 zu sehen ist, zeigen die beiden Katalysatoren, bei denen das TiO₂-SiO₂-Mischoxid als Trägeroxid verwendet wurde, eine vergleichsweise schlechte DeNO_x-Aktivität. Im direkten Vergleich werden mit dem WO₃-haltigen Katalysator K37 etwas höhere NO-Umsätze erzielt als mit dem Katalysator K38.

Bei sehr hohem NH_3 -Überschuss ($\alpha > 1$) werden zwar einigermaßen hohe NO-Umsätze erzielt. Unter Berücksichtigung des Kriteriums, dass maximal 10 ppm NH_3 -Schlupf tolerierbar sind, werden mit beiden Katalysatoren nur unbedeutende NO-Umsätze erzielt. Da der V_2O_5 -Gehalt beider Katalysatoren ähnlich hoch ist wie im Referenzkatalysator K51, deutet dies vor allem auf eine schlechte Diffusion der Reaktanden in die Katalysatormatrix hin, d.h. die aktiven Zentren sind weniger gut zugänglich.

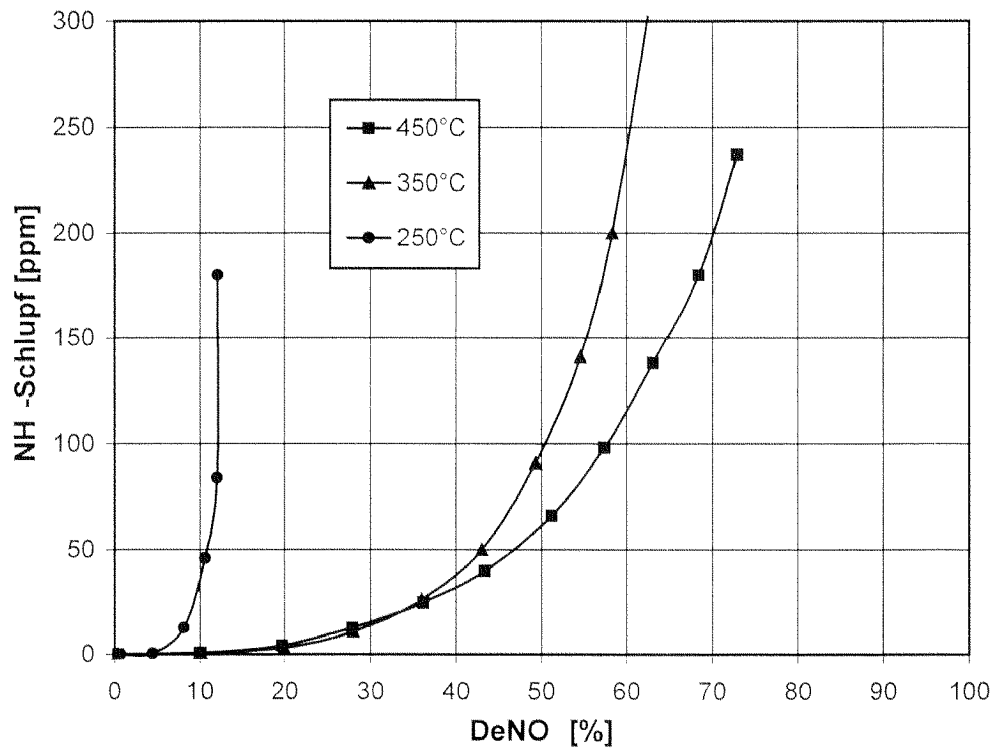


Abb. 5-13: NH_3 -Schlupf als Funktion des Entstickungsgrades
 Katalysator K37 (SiTi4W3V), $\text{SV} = 52'000 \text{ h}^{-1}$, $\text{AV} = 21 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
 Modellgas: 1000 ppm NO, 0-1400 ppm NH_3 , 10% O_2 , 5% H_2O ,
 N_2 als Trägergas

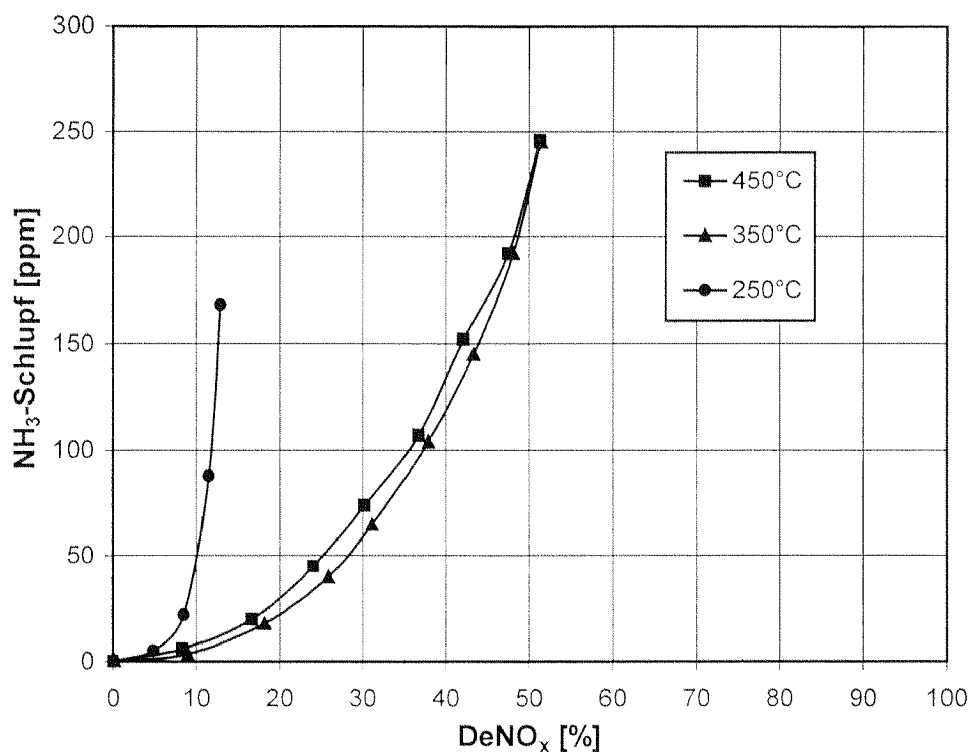
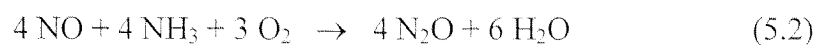


Abb. 5-14: NH₃-Schlupf als Funktion des Entstickungsgrades
 Katalysator K38 (SiTiO₄W₄V), SV = 52'000 h⁻¹, AV = 21 m³/(m²·h)
 Modellgas: 1000 ppm NO, 0-1400 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O,
 N₂ als Trägergas

5.3.2 Nebenreaktionen

Unvollständige NO-Reduktion zu N₂O

Wie bereits in Abschnitt 5.1.2 erwähnt, ist unter typischen SCR-Bedingungen vor allem die unvollständige NO-Reduktion für die N₂O-Bildung verantwortlich:



Ausgehend von der Stöchiometrie dieser Reaktion kann der gebildete N_2O -Anteil A_{N_2O} wie folgt berechnet werden:

$$A_{N_2O} = \frac{[N_2O]_{out} - [N_2O]_{in}}{[NO]_{in} - [NO]_{out}} \cdot 100\% \quad (5.3)$$

A_{N_2O} : Anteil gebildetes N_2O bezogen auf umgesetztes NO [%]

In Tabelle 5-2 ist die N_2O -Bildung der einzelnen Katalysatoren bei 400 und 450°C sowie der gebildete N_2O -Anteil A_{N_2O} bezogen auf das umgesetzte NO gemäss Gleichung (5.3) dargestellt.

Proben- bezeichnung	DeNO _x 400°C	N ₂ O _{out} 400°C	A _{N₂O} 400°C	DeNO _x 450°C	N ₂ O _{out} 450°C	A _{N₂O} 450°C
	[%]	[ppm]	[%]	[%]	[ppm]	[%]
K51 (Ti8W3V)	98	4	0.5	93	21	2.5
K56 (Ti8W5Vox)	96	23	2.5	70	92	13.0
K57 (Ti8W6Vox)	91	13	1.5	67	36	5.5
K58 (Ti4W3V)	95	13	1.5	78	49	6.5
K59 (Ti2W4V)	94	10	1.0	86	47	5.5
K64 (Ti0W4V)	95	13	1.5	80	48	6.0
K37 (SiTi4W3V)	n.b. ¹	n.b.	n.b.	73	4	0.5
K38 (SiTi0W4V)	n.b.	n.b.	n.b.	51	6	1.0

¹n.b.: nicht bestimmt

Tabelle 5-2: N_2O -Bildung unter SCR-Bedingungen bei 400 und 450°C

SV = 52'000 h⁻¹, AV = 21 m³/(m²·h)

Modellgas: 1000 ppm NO, 1000 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O,

N₂ als Trägergas

Bis zu einer Temperatur von 400°C produzieren alle Katalysatoren mit Ausnahme des Katalysators K56 nur geringe Mengen N₂O. Bei 450°C hingegen sind die Unterschiede in der N₂O-Bildung zwischen den einzelnen Katalysatoren etwas deutlicher. Der Referenzkatalysator K51 zeigt zusammen mit den nur schwachaktiven Katalysatoren K37 und K38 die geringste N₂O-Bildung. Alle anderen Katalysatoren reduzieren einen deutlich grösseren NO-Anteil zu N₂O. Die höchste N₂O-Menge bildet der Katalysator K56, der 13% des umgesetzten NO zu N₂O reduziert. Alle anderen Katalysatoren reduzieren unter diesen Bedingungen maximal halb soviel NO zu N₂O.

Direkte NH₃-Oxidation

Wenn nur NH₃ und kein NO dosiert wird, werden bei 450°C auf dem Referenzkatalysator K51 etwas mehr als 50% des NH₃ oxidiert, wie in Tabelle 5-3 gezeigt. Diese Oxidation verläuft sehr selektiv zu N₂, d.h. es werden nur geringe Mengen der Nebenprodukte N₂O und NO gebildet.

Die mit Oxalatkomplexen des Vanadiums imprägnierten Katalysatoren K56 und K57 oxidieren NH₃ fast vollständig. Die Selektivität zu N₂ ist trotzdem ähnlich gut wie beim Katalysator K51. Auffällig ist die geringe Menge N₂O, die beim Katalysator K57 gebildet wird.

Die NH₃-Oxidationsaktivität steigt mit sinkender WO₃-Beladung der Katalysatoren. Der Katalysator K59 (4 Gew.-% WO₃) oxidiert etwa gleich viel NH₃ wie der Referenzkatalysator K51. Auf Katalysator K58 (2 Gew.-% WO₃) werden annähernd 70% des zugeführten NH₃ oxidiert, auf dem WO₃-freien Katalysator K64 sind es über 80%. Mit Ausnahme der beiden Katalysatoren K37 und K38 zeigen alle Katalysatoren eine relativ ähnliche, geringfügig schlechtere Selektivität in der NH₃-Oxidation als der Referenzkatalysator K51. Die beiden Katalysatoren K37 und K38 oxidieren aufgrund ihrer geringen SCR-Aktivität erwartungsgemäss nur sehr wenig NH₃.

Katalysator	NH ₃ (out) [ppm]	NH ₃ -Umsatz [%]	N ₂ O (out) [ppm]	NO _x (out) [ppm]
K51 (Ti8W3V)	470	53	12	18
K56 (Ti8W5Vox)	30	97	30	14
K57 (Ti8W6Vox)	10	99	6	24
K58 (Ti4W3V)	310	69	30	29
K59 (Ti2W4V)	450	55	34	28
K64 (Ti0W4V)	180	82	26	32
K37 (SiTi4W3V)	930	7	0.8	4
K38 (SiTi0W4V)	930	7	0.7	9

Tabelle 5-3: NH₃-Oxidation, N₂O- und NO-Bildung bei 450°C

SV = 52'000 h⁻¹, AV = 21 m³/(m²·h)

Modellgas: 1000 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O,

N₂ als Trägergas

5.4 Diskussion und Schlussfolgerungen

5.4.1 SCR-Reaktion

In Tabelle 5-4 sind die maximal erreichten NO-Umsätze sowie die NO-Umsätze bei maximal 10 ppm NH₃-Schlupf von allen getesteten Katalysatoren nochmals zusammengefasst.

Referenzkatalysator K51

Trotz einer vergleichsweise hohen Raumgeschwindigkeit von $52'000 \text{ h}^{-1}$ werden zumindest bei Temperaturen oberhalb von 300°C sehr hohe NO -Umsätze erreicht. Gleichzeitig wird bei unterstöchiometrischer Reduktionsmitteldosierung nur ein sehr geringer NH_3 -Schlupf festgestellt. Dieses Verhalten wurde aufgrund von Modellrechnungen erwartet, die in [39] publiziert sind. Die in diesem Modell verwendeten Parameter sind denen des Katalysators K51 sehr ähnlich. Es wird gezeigt, dass mit Beschichtungskatalysatoren (Schichtdicke = $35 \mu\text{m}$) ab etwa 300°C dieselben NO -Umsätze erzielt werden wie mit Vollkatalysatoren (Schichtdicke = $200 \mu\text{m}$).

Katalysator	DeNO _x (10 ppm) 250°C	DeNO _x max. 250°C	DeNO _x (10 ppm) 350°C	DeNO _x max. 350°C	DeNO _x (10 ppm) 450°C	DeNO _x max. 450°C
K51 (Ti8W3V)	59	71	98	99	95	98
K56 (Ti8W5Vox)	62	75	98	99	91	92
K57 (Ti8W6Vox)	46	74	65	98	72	91
K58 (Ti4W3V)	60	75	93	99	81	95
K59 (Ti2W4V)	59	78	92	99	87	96
K64 (Ti0W4V)	56	82	80	98	70	93
K37 (SiTi4W3V)	8	12	28	64	28	73
K38 (SiTi0W4V)	5	13	18	51	17	51

Tabelle 5-4: DeNO_x bei max. 10 ppm NH₃-Schlupf und maximales DeNO_x
 SV = $52'000 \text{ h}^{-1}$, AV = $21 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
 Modellgas: 1000 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, N₂ als Trägergas

Unter SCR-Bedingungen ($\alpha = 1$) ist die direkte NH₃-Oxidation bei 450°C sehr gering, bei alleiniger Dosierung von NH₃ wird hingegen fast die Hälfte des zugeführten NH₃ oxidiert. Dieses Resultat verdeutlicht, dass die NH₃-Oxidation in Gegenwart von NO

stark unterdrückt wird (vgl. Abschnitt 4.4.1, S.72).

Der Mechanismus der SCR-Reaktion mit einem 1:1-Gemisch von NO und NO₂ ist noch nicht im Detail untersucht [98]. Eine mögliche Erklärung für die höhere Aktivität ist, dass der Stickstoff in einem 1:1-Gemisch von NO und NO₂ formal die Oxidationsstufe +III besitzt. Da der Stickstoff in NH₃ formal die Oxidationsstufe -III besitzt, entfällt die Reoxidation von V⁴⁺ zu V⁵⁺, die möglicherweise den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt [85,86].

Imprägnierung mit Oxalatkomplexen des Vanadiums: Katalysatoren K56 und K57

Beide Katalysatoren zeigen eine etwa gleich hohe Entstickungsleistung wie der Referenzkatalysator K51, besitzen aber auch eine deutlich höhere V₂O₅-Beladung als dieser. Offenbar führt die Verwendung von Oxalatkomplexen des Vanadiums als V₂O₅-Vorläufer zur Ausbildung einer grösseren Anzahl isolierter Vanadate, deren SCR-Aktivität geringer ist als die der Polyvanadate.

Verringerung des WO₃-Gehalts: Katalysatoren K58, K59 und K64 (4, 2 und 0 Gew.-% WO₃)

Die Anwesenheit von WO₃ ist notwendig, um einen tiefen NH₃-Schlupf bei unterstöchiometrischer Dosierung von NH₃ zu erhalten. Die maximal erreichten DeNO_x-Werte zeigen jedoch, dass sich die Aktivität dieser Katalysatoren kaum von derjenigen des Referenzkatalysators K51 (8 Gew.-% WO₃) unterscheidet. Die Aktivität der V₂O₅-Zentren wird durch das Vorhandensein von WO₃ offenbar überhaupt nicht oder nur geringfügig beeinflusst. Dies wurde auch schon bei der Bestimmung der intrinsischen Kinetik an pulverisierten Katalysatoren festgestellt (vgl. Kapitel 4). Die wesentliche Rolle des WO₃ besteht darin, dass die NH₃-Adsorption auf der Katalysatoroberfläche durch die Erhöhung der Oberflächen-Azidität deutlich verbessert wird, was in Kapitel 6 ausführlich diskutiert werden wird.

TiO₂-beschichtetes SiO₂ als Trägeroxid: Katalysatoren K37 und K38

Für die geringe DeNO_x-Aktivität dieser beiden Katalysatoren sind mehrere Gründe denkbar. Es ist möglich, dass das V₂O₅ trotz einer theoretisch mehrlagigen Bedeckung des SiO₂ mit dem TiO₂ nicht so gut auf dem Trägeroxid dispergiert wird, wie das bei reinem TiO₂ der Fall ist. Vogt et al. [99] stellten bei einem TiO₂-Gehalt von weniger als 20-25 Gew.-% eine verminderte SCR-Aktivität fest. Diese Hypothese wird durch die Tatsache unterstützt, dass die V₂O₅-Beladung dieser Katalysatoren mit 3.3 Gew.-% (Katalysator K37) bzw. 3.7 Gew.-% (Katalysator K38) etwa gleich hoch ist wie beim Referenzkatalysator K51, der eine deutlich höhere SCR-Aktivität aufweist. Eine Untersuchung der beiden Katalysatoren mittels Röntgendiffraktion (XRD) brachte keine Hinweise auf das Vorhandensein von kristallinem V₂O₅. Allerdings können mit dieser Methode nur Kristallite detektiert werden, die grösser als etwa 3 nm sind.

Eine unzureichende Zugänglichkeit der Mikroporen und eine daraus resultierende schlechte Diffusion der Reaktanden zu den aktiven Zentren könnte ebenfalls mitverantwortlich für die schlechte Aktivität sein. Wie schon in Abschnitt 2.5 gezeigt, wurde mittels N₂-Adsorption ein mittlerer Mikroporendurchmesser von 9.2 nm ermittelt, der etwas geringer ist als beim Referenzkatalysator K51 (13.2 nm). Eine ungünstige Geometrie der Poren (Flaschenhals) oder sogar die Blockierung einzelner Poren durch die Dekavanadat-Ionen während der Imprägnierung (vgl. Kapitel 2) würden eine schlechte Diffusion der Reaktanden weiter begünstigen.

Als eher unwahrscheinlich wird angesehen, dass sich TiO₂-Cluster auf dem SiO₂ bilden und ein Teil des V₂O₅ direkt auf der SiO₂-Oberfläche immobilisiert wurde. Aufgrund des tiefen isoelektrischen Punkts von SiO₂ würde unter den Bedingungen der Gleichgewichtsadsorption keine elektrostatische Wechselwirkung der negativ geladenen Dekavanadat-Ionen mit der negativ geladenen SiO₂-Oberfläche zustande kommen.

5.4.2 HNCO-Hydrolyse

Grundsätzlich werden hohe HNCO-Umsätze bei Temperaturen zwischen 150 und 450°C erreicht. Allerdings führt die Verwendung von HNCO statt NH₃ generell zu einer Erhöhung des Reduktionsmittelschlupfs. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt bei hohen Raumgeschwindigkeiten und gleichzeitig hohen Katalysatortemperaturen. Dies

zeigt, dass unter diesen Bedingungen der Reduktionsmittel-Aufbereitung im SCR-Katalysator vermehrt Beachtung geschenkt werden muss. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang auch, dass über die Toxizität von Isocyanensäure noch relativ wenig bekannt ist. Weitere Einzelheiten zur Problematik der Reduktionsmittel-Aufbereitung werden in Kapitel 8 diskutiert.

5.4.3 NH₃-Oxidation

Grundsätzlich steigt die NH₃-Oxidationsaktivität mit steigender V₂O₅-Beladung an. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass sich die aktiven Zentren aufgrund der unterschiedlichen V₂O₅-Spezies zwar in der SCR-Aktivität unterscheiden, in der NH₃-Oxidation hingegen eine ähnliche Aktivität zeigen. Möglicherweise besteht auch ein Zusammenhang mit der unterschiedlich starken Reduzierbarkeit der verschiedenen V₂O₅-Zentren, die auch durch WO₃ beeinflusst werden kann [65].

Mit abnehmendem WO₃-Gehalt steigt einerseits die NH₃-Oxidationsaktivität an, andererseits nimmt die Selektivität der NH₃-Oxidation zu N₂ tendenziell ab, d.h. ein etwas grösserer Anteil NH₃ wird zu N₂O bzw. NO oxidiert. Diese Beobachtung steht im Einklang mit bereits früher veröffentlichten Resultaten [65,86]. Die bessere Selektivität mit steigendem WO₃-Gehalt kommt vermutlich dadurch zustande, dass WO₃ als guter Separator zwischen den einzelnen V₂O₅-Domänen wirkt. Bei der Imprägnierung mittels Gleichgewichtsadsorption werden die Dekavanadat-Ionen bevorzugt auf dem TiO₂ (positive Oberflächenladung) und nicht auf dem bereits vorimprägnierten WO₃ (negative Oberflächenladung) immobilisiert. Die Separation einzelner V₂O₅-Domänen trägt ausserdem zu einer verbesserten thermischen Stabilität WO₃-haltiger SCR-Katalysatoren bei, wie in Kapitel 7 ausführlich beschrieben.

6

NH₃-Adsorption auf monolithischen SCR-Katalysatoren

6.1 Einleitung

Die Oberfläche von SCR-Katalysatoren besitzt ausgesprochen saure Eigenschaften und kann daher beträchtliche Mengen NH₃ speichern, speziell bei tiefen Abgastemperaturen [76]. Wie bereits in [100] gezeigt wurde, existieren verschiedene Möglichkeiten der NH₃-Speicherung auf der Katalysatoroberfläche, wobei grundsätzlich zwischen stark und schwach gebundenem NH₃ unterschieden werden kann. Es gibt experimentelle Anhaltspunkte dafür, dass nur stark gebundenes NH₃ aktiv an der SCR-Reaktion beteiligt ist [76]. Die meisten Autoren stimmen darin überein, dass NH₃ sowohl auf Lewis- als auch auf Brønsted-Säurezentren adsorbiert wird [101]. Die Diskussion über das an der SCR-Reaktion direkt beteiligte adsorbierte NH₃ wird allerdings immer noch kontrovers geführt. [85,102]. Ein weiteres Diskussionsthema ist auch, inwiefern das Verhältnis zwischen Lewis- und Brønsted-Säurezentren durch die Zusammensetzung des Katalysators beeinflusst wird [65,103].

Die NH₃-Belegung monolithischer Wabenkörper unter typischen SCR-Bedingungen wurde bereits in verschiedenen Modellen berechnet [39,93]. Experimentelle Untersuchungen der NH₃-Adsorption wurden bisher jedoch hauptsächlich an pulverisierten Katalysatorproben und nicht an monolithischen Katalysatoren durchgeführt [104-106], de-

ren NH_3 -Belegung auch durch Transportwiderstände vom Gasstrom in die Katalysatorwand beeinflusst wird (vgl. Kapitel 5).

Im Zusammenhang mit der Anpassung des SCR-Verfahrens an mobile Anwendungen ist auch der Ersatz der bisher verwendeten extrudierten Vollkatalysatoren durch beschichtete Katalysatorträger geplant. Vollkatalysatoren werden meistens zur NO_x -Reduktion stationärer Emittenten wie z.B. Müllverbrennungsanlagen und Blockheizkraftwerken eingesetzt. Ein Beschichtungskatalysator mit einer Schichtdicke von etwa $50\ \mu\text{m}$ und einer Zelldichte von 300 bis 400 cpsi enthält etwa viermal weniger Aktivmaterial als ein gleich grosser Vollkatalysator mit einer Zelldichte von 300 cpsi und einer Wandstärke von $\approx 0.4\ \text{mm}$. Daher ist das NH_3 -Speichervermögen von Beschichtungskatalysatoren viel geringer und die Ansprechzeit auf sich ändernde Reaktionsbedingungen (z.B. Lastwechsel) sollte wesentlich schneller sein. Insbesondere äussert sich dies in deutlich kleineren NH_3 -Peaks während eines Lastwechsels von tiefer zu hoher Motorlast, entsprechend einem Temperaturanstieg auf dem Katalysator.

In den folgenden Experimenten wurde das NH_3 -Speicherverhalten von Beschichtungskatalysatoren im direkten Vergleich mit Vollkatalysatoren unter Bedingungen untersucht, die typisch für reale Anwendungen sind. Dies bedeutet unter anderem die Zudosierung von Wasser zum Modellgas, welches sowohl die Aktivität als auch die Selektivität der SCR-Reaktion stark beeinflusst [89,107], wie bereits in Abschnitt 4.1.1 (S.59) erwähnt. Das Ziel dieser Experimente ist es, die daraus gewonnenen Erkenntnisse zur Optimierung der Reduktionsmitteldosierung für mobile Anwendungen anzuwenden.

6.2 Experimenteller Teil

Als Beschichtungskatalysatoren wurden der Referenzkatalysator K51 und der WO_3 -freie Katalysator K64 verwendet. Die Präparation beider Katalysatoren ist in Kapitel 2 beschrieben. Zum Vergleich diente ein kommerziell erhältlicher Vollkatalysator mit gleichem Volumen wie die Beschichtungskatalysatoren und einer Zelldichte von 300 cpsi, der nachfolgend als D41 bezeichnet ist. Die wichtigsten Eigenschaften der drei untersuchten Katalysatoren sind in Tabelle 6-1 nochmals zusammengefasst:

Eigenschaft	Einheiten	K51	K64	D41
		beschichtet	beschichtet	Vollkatalysator
Zelldichte	[Zellen/inch ²]	370	370	300
Volumen	[cm ³]	6.8	6.8	6.8
spezif. innere Oberfläche	[m ² /m ³]	2400	2400	2200
Aktivmasse	[g]	1.25	1.42	6.69
WO ₃	[Gew.-%]	8	ohne WO ₃	10 ¹
V ₂ O ₅	[Gew.-%]	3.2	4.0	3.0 ¹

¹Herstellerangaben

Tabelle 6-1: Eigenschaften der untersuchten Katalysatoren

Nähere Angaben zum experimentellen Aufbau und zur Gasanalyse mittels FTIR-Spektroskopie sind in Kapitel 3 zu finden. Alle Experimente wurden mit 0-1000 ppm NO, 0-1000 ppm NH₃, 10% O₂, 5 % H₂O sowie N₂ als Trägergas durchgeführt. Der Volumenstrom wurde auf 350 l_N/h eingestellt, so dass eine Raumgeschwindigkeit von 52'000 h⁻¹ über die Katalysatoren resultierte.

6.3 Resultate

6.3.1 Totales NH₃-Speichervermögen

Das totale NH₃-Speichervermögen wird bestimmt, indem eine Kombination aus Desorption und "Titration" von voradsorbiertem NH₃ mit NO durchgeführt wird. Dazu wird der Katalysator zuerst mit NH₃ beladen, indem solange 1000 ppm NH₃ dosiert werden, bis die Eintrittskonzentration auch am Katalysatoraustritt erreicht ist. Danach wird die Desorption begonnen, indem der NH₃-Zufluss gestoppt und gleichzeitig die Dosierung von 1000 ppm NO gestartet wird. Die desorbierte NH₃-Menge setzt sich somit aus zwei

Fractionen zusammen: a) unreaktiertes NH_3 am Katalysatoraustritt sowie b) NH_3 , welches indirekt durch die Reduktion der NO -Konzentration gemessen wird. Diese Vorgehensweise ist deshalb notwendig, weil ohne die zusätzliche Dosierung von NO vor allem bei tiefen Katalysatortemperaturen keine vollständige NH_3 -Desorption von der Katalysatoroberfläche erreicht werden kann. Die Messungen wurden bei sechs verschiedenen Temperaturen zwischen 200 und 450°C durchgeführt.

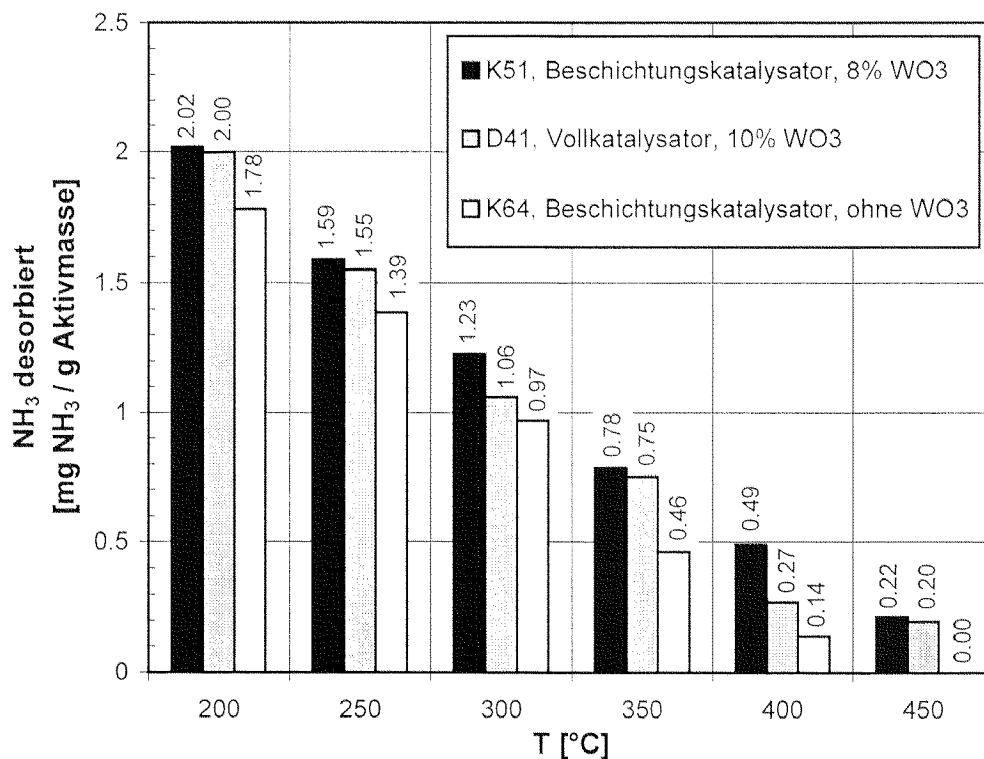


Abb. 6-1: NH_3 -Speichervermögen der Katalysatoren K51, K64 und D41 nach Beladung mit 1000 ppm NH_3
 $\text{SV} = 52'000 \text{ h}^{-1}$, $\text{AV} = 21 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

In Abb. 6-1 sind die *spezifischen* NH_3 -Adsorptionskapazitäten der untersuchten Katalysatoren in mg pro g Aktivmasse dargestellt, die mit dem zuvor beschriebenen Verfahren bestimmt wurden. Die verschiedenen Katalysatoren zeigen deutliche Unterschiede in der NH_3 -Adsorption: Im gesamten untersuchten Temperaturbereich wird das meiste NH_3 von Katalysator K51 adsorbiert, gefolgt von ebenfalls WO_3 -haltigen Vollkatalysator D41. Diese beiden Katalysatoren adsorbieren selbst bei den beiden höchsten untersuchten Temperaturen (400 bzw. 450°C) noch geringe NH_3 -Mengen, auf dem WO_3 -

freien Katalysator K64 jedoch konnte bei diesen Temperaturen kein adsorbiertes NH_3 mehr nachgewiesen werden. Dieses Resultat deutet darauf hin, dass durch WO_3 -Zugabe die Menge an stark gebundenem NH_3 erhöht wird.

6.3.2 Verlauf der NH_3 -Desorption

Zusätzlich zur Bestimmung des totalen NH_3 -Adsorptionsvermögens wurde der Verlauf der NH_3 -Desorption untersucht, um Erkenntnisse über die Unterschiede im Desorptionsverhalten zwischen dem Vollkatalysator D41 und den Beschichtungskatalysatoren K51 und K64 zu gewinnen.

NH_3 wird dabei entweder von der Katalysatoroberfläche desorbiert und verlässt den Katalysator als unreaktierter NH_3 -Schlupf oder wird für die SCR-Reaktion verbraucht, was zu einer Reduktion der NO-Konzentration führt.

In Abb. 6-2 ist das Verhalten der beiden Katalysatoren K51 und D41 während der Desorptionsphase bei 200°C dargestellt. Deutliche Unterschiede zeigen sich vor allem in der zeitlichen Entwicklung der NO-Konzentration. Während beim Katalysator K51 90% der ursprünglichen NO-Eintrittskonzentration bereits wieder nach zwei Minuten erreicht werden, dauert derselbe Vorgang beim Vollkatalysator D41 sieben Minuten, was durch dessen grössere Aktivmasse und die entsprechend höhere adsorbierte NH_3 -Menge bedingt ist.

Der Katalysator K64 verhielt sich während der NH_3 -Desorption praktisch gleich wie der Katalysator K51, daher wird auf diesen Katalysator im folgenden nicht näher eingegangen.

Im Gegensatz zu den ausgeprägten Unterschieden in der zeitlichen Entwicklung der NO-Konzentration sind die Unterschiede zwischen den beiden Katalysatoren bei der Desorption von unreaktiertem NH_3 vergleichsweise gering. Deshalb wurde das Verhältnis zwischen dem unreaktierten NH_3 -Anteil und dem für die SCR-Reaktion verbrauchten NH_3 -Anteil für beide Katalysatoren berechnet. Auf dem Vollkatalysator D41 werden 88% des gesamthaft adsorbierten NH_3 in der SCR-Reaktion verbraucht und 12%, entsprechend 1.54 mg, werden als NH_3 -Schlupf gemessen. Hingegen werden auf dem Beschichtungskatalysator K51 nur 70% NH_3 für die SCR-Reaktion verbraucht und 30%

werden nicht umgesetzt. Dies bedeutet, dass der Vollkatalysator in der Lage ist, einen grösseren Anteil des adsorbierten NH_3 für die SCR-Reaktion zu nutzen. Der NH_3 -Schlupf fällt somit geringer aus, als aufgrund der höheren Menge an Aktivmasse zu erwarten wäre.

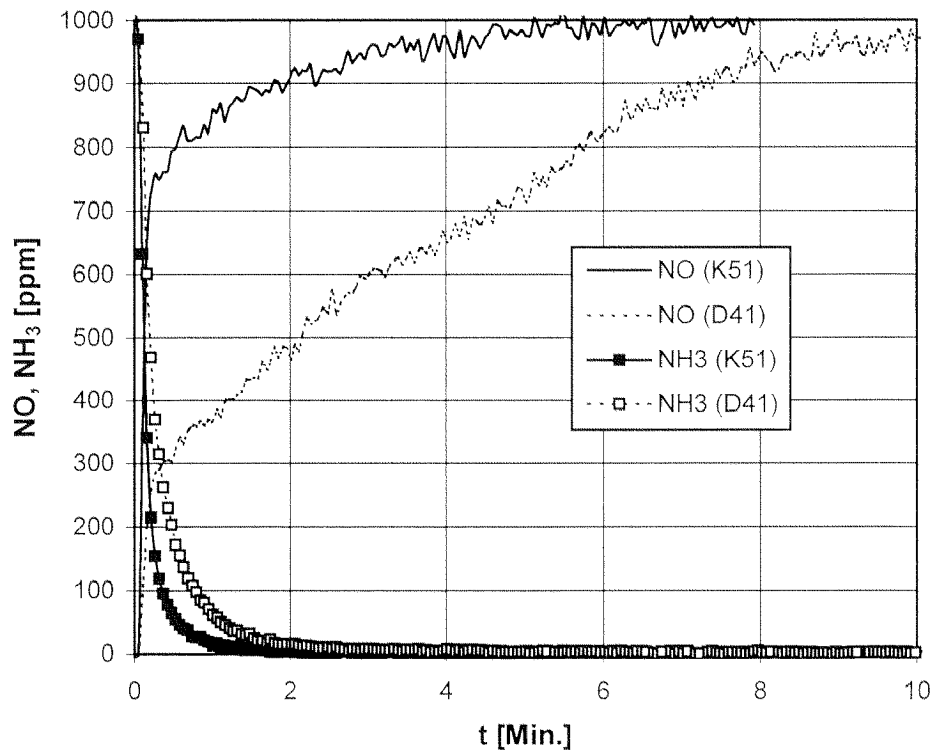


Abb. 6-2: Zeitliche Entwicklung der NH_3 - und der NO -Konzentration nach Katalysator während der Desorption von voradsorbiertem NH_3
 $\text{SV} = 52'000 \text{ h}^{-1}$, $\text{AV} = 21 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, $T = 200^\circ\text{C}$

6.3.3 NH_3 -Adsorption unter SCR-Bedingungen

In diesem Experiment wurden sowohl die NH_3 -Adsorption als auch die NH_3 -Desorption unter einem kontinuierlichen Fluss von 1000 ppm NO durchgeführt. Unter diesen Bedingungen wird ein Teil des adsorbierten NH_3 für die SCR-Reaktion verbraucht. Somit kommt es zur Ausbildung von NH_3 -Konzentrationsgradienten sowohl entlang der Längsachse des Katalysators als auch in der aktiven Schicht, wie in [39] gezeigt. Auf

diese Weise kann die dynamische Gleichgewichtsbelegung der Katalysatoren mit NH_3 unter typischen SCR-Bedingungen bestimmt werden.

Vergleich der Katalysatoren K51 und K64

Die NH_3 -Adsorption auf den beiden Beschichtungskatalysatoren K51 und K64 unter SCR-Bedingungen ($\alpha = 1$) ist in Abb. 6-3 gezeigt. Auf dem WO_3 -haltigen Katalysator K51 wird aufgrund seiner höheren Azidität signifikant mehr NH_3 gespeichert. Dieser Effekt ist besonders bei hohen Temperaturen ausgeprägt: Bei 400 und 450°C wird auf dem WO_3 -freien Katalysator K64 praktisch kein NH_3 gespeichert, während auf dem WO_3 -haltigen Katalysator K51 unter diesen Bedingungen immer noch kleine Mengen an adsorbiertem NH_3 nachgewiesen wurden.

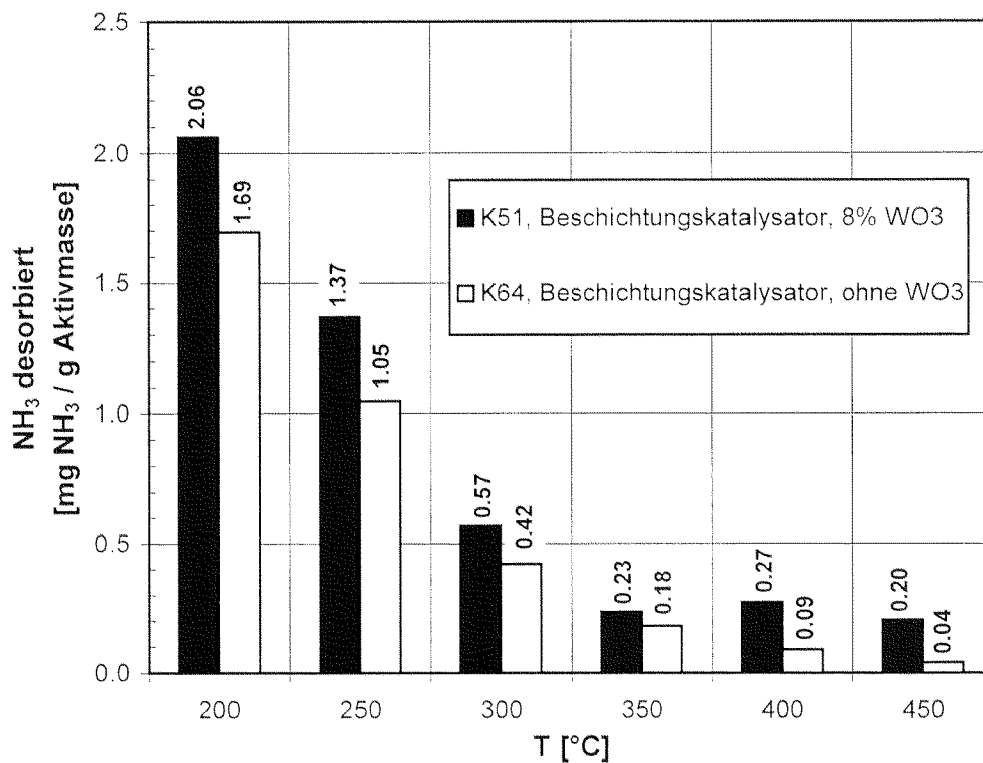


Abb. 6-3: NH_3 -Speichervermögen der Katalysatoren K51 und K64 nach Beladung unter SCR-Bedingungen ($\text{NH}_{3,\text{in}} = 1000$ ppm, $\text{NO}_{\text{in}} = 1000$ ppm)
 $\text{SV} = 52'000 \text{ h}^{-1}$, $\text{AV} = 21 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

Adsorptionsverhalten bei unterschiedlichen NH_3 -Konzentrationen

Zur genaueren Untersuchung der Unterschiede zwischen dem WO_3 -haltigen Katalysator K51 und dem WO_3 -freien Katalysator K64 wurde das zuvor beschriebene Experiment bei 200 und 250°C mit unterschiedlichen NH_3 -Konzentrationen wiederholt. Das Adsorptionsverhalten der beiden Katalysatoren bei 200°C ist in Abb. 6-4 dargestellt. Bei NH_3 -Eintrittskonzentrationen von 500 und 1000 ppm adsorbiert der Katalysator K64 etwa 20% weniger NH_3 als K51, der NH_3 -Schlupf ist aber wegen der geringen Katalysatoraktivität bei dieser Temperatur sehr hoch. Wenn nun aber die NH_3 -Eintrittskonzentration auf 230 ppm gesenkt wird, was bei beiden Katalysatoren einem NH_3 -Schlupf von ungefähr 20 ppm entspricht, ist die NH_3 -Belegung des WO_3 -freien Katalysators K64 deutlich tiefer.

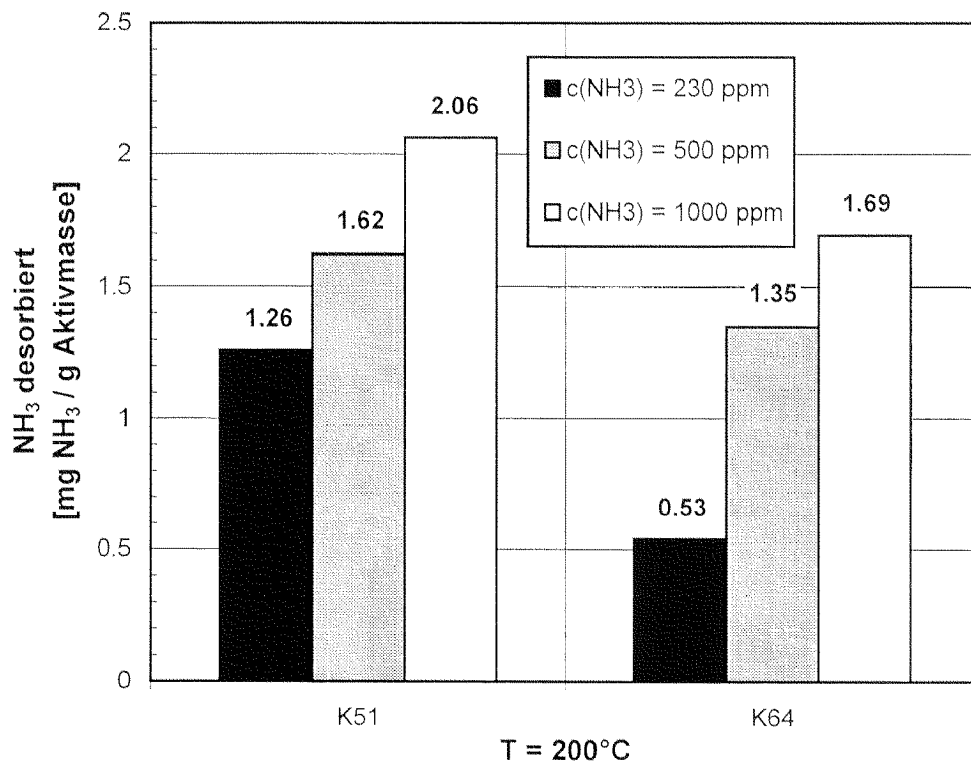


Abb.6-4: NH_3 -Speichervermögen der Katalysatoren K51 und K64 nach Beladung mit verschiedenen NH_3 -Konzentrationen ($\text{NO}_{\text{in}} = 1000 \text{ ppm}$)
 $\text{SV} = 52'000 \text{ h}^{-1}$, $\text{AV} = 21 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, $T = 200^\circ\text{C}$

Dasselbe Verhalten wird bei 250°C beobachtet, wie in Abb. 6-5 gezeigt. Auf K64 ist die NH₃-Adsorption bei NH₃-Eintrittskonzentrationen von 1000 und 1500 ppm etwa 20% tiefer. Bei einer Eintrittskonzentration von 600 ppm NH₃ hingegen, was wiederum einem NH₃-Schlupf von 20 ppm entspricht, wird auf K64 wiederum eine wesentlich tiefere NH₃-Belegung beobachtet.

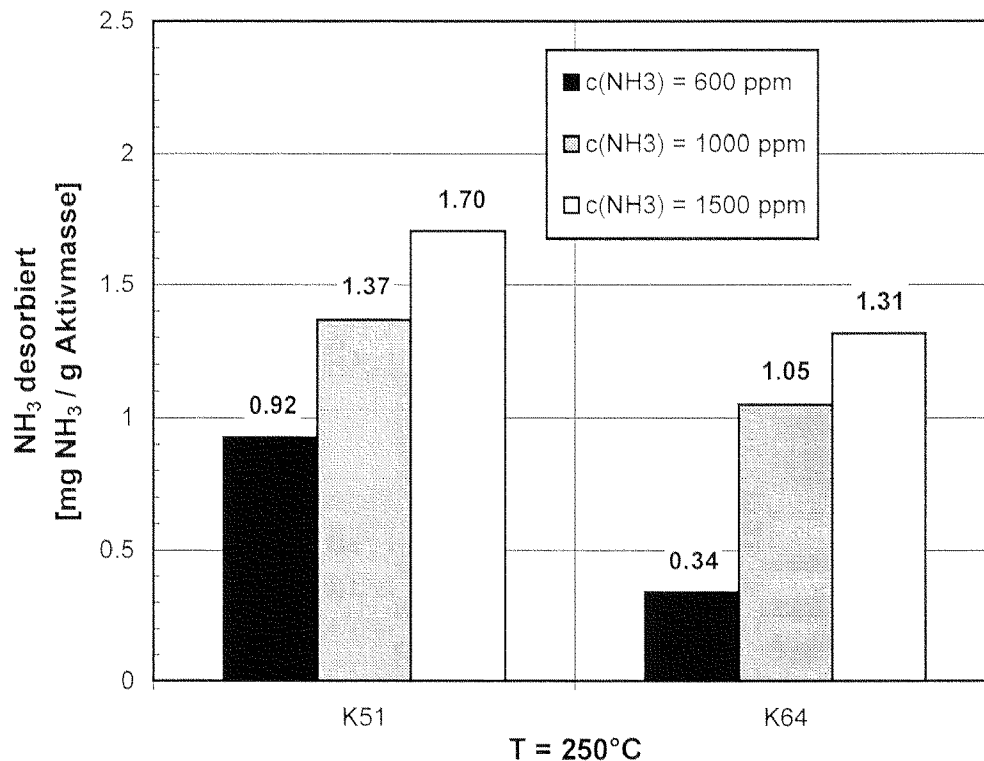


Abb. 6-5: NH₃-Speichervermögen der Katalysatoren K51 und K64 nach Beladung mit verschiedenen NH₃-Konzentrationen (NO_{in} = 1000 ppm)
SV = 52'000 h⁻¹, AV = 21 m³/(m²·h), T = 250°C

Vergleich des Beschichtungskatalysators K51 mit dem Vollkatalysator D41

Der Vergleich des Beschichtungskatalysators K51 mit dem Vollkatalysator D41 unter SCR-Bedingungen ist nur sinnvoll, wenn man die gesamthaft adsorbierten NH₃-Mengen anstatt der relativen Mengen in mg pro g Aktivmasse miteinander vergleicht. Dies ist notwendig, da sich die Schichtdicken beider Katalysatoren deutlich unterscheiden (K51: 50 µm, D41: 200 µm). In [39] wurde gezeigt, dass bei tiefen Temperaturen die gesamte Wandstärke zur SCR-Reaktion benutzt wird. Bei hohen Temperaturen hingegen trägt nur der äussere Teil der Katalysatorschicht zur SCR-Reaktion bei, somit wird der Voll-

katalysator unter diesen Bedingungen viel weniger effektiv genutzt als der Beschichtungskatalysator.

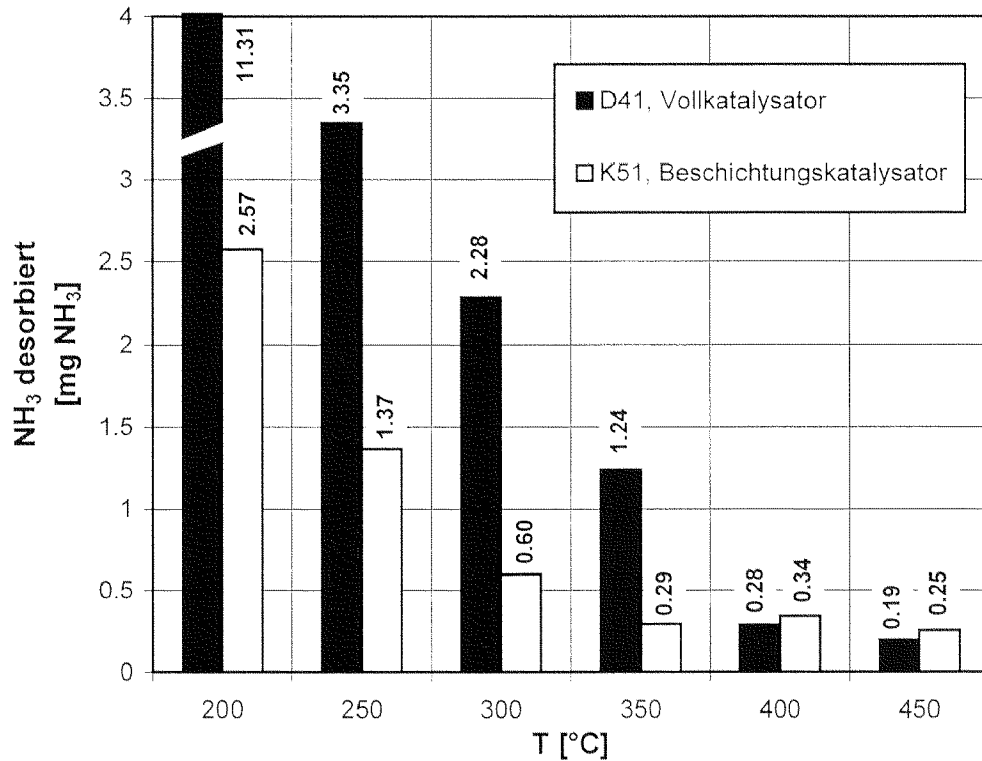


Abb. 6-6: Vergleich des totalen NH₃-Speichervermögens des Beschichtungskatalysators K51 und des Vollkatalysators D41 nach Beladung unter SCR-Bedingungen (NH_{3,in} = 1000 ppm, NO_{in} = 1000 ppm)

Die unter SCR-Bedingungen ($\alpha = 1$) auf den beiden Katalysatoren gesamthaft adsorbierten NH₃-Mengen sind in Abb. 6-6 miteinander verglichen. Bei Temperaturen bis zu 350°C wird auf dem Vollkatalysator D41 wesentlich mehr NH₃ gespeichert. Bei noch höheren Temperaturen wird jedoch nur noch ein sehr kleiner Teil der aktiven Schicht zur NH₃-Speicherung verwendet, wodurch auf beiden Katalysatoren etwa gleich viel NH₃ gespeichert wird.

6.3.4 Einfluss des WO_3 auf das Verhältnis von stark und schwach gebundenem NH_3

NH_3 adsorbiert nicht nur auf den aktiven V_2O_5 -Zentren, sondern auch auf WO_3 -, TiO_2 - und SO_3 -Säurezentren [103,108]. Daher wird in TPD-Experimenten ein breiter NH_3 -Desorptionspeak gefunden [101], entsprechend einer grossen Anzahl verschiedener Adsorptionswärmen.

In diesem Experiment wurde nun der Einfluss des WO_3 auf das Verhältnis von stark und schwach gebundenem NH_3 untersucht. Zu diesem Zweck wurde eine Technik ähnlich der konventioneller TPD-Experimente angewendet. Zuerst wurde der Katalysator mit NH_3 beladen, indem 1000 ppm NH_3 dosiert wurden. Danach wurde der NH_3 -Zufluss gestoppt und schwach gebundener NH_3 während 30 Min. desorbiert. Nun wurde der Reaktor mit einer Heizrate von etwa $15^\circ\text{C}/\text{Min.}$ auf 300°C aufgeheizt. Nach einer Equilibrierungsphase von 10 Min. wurde die Temperatur mit derselben Heizrate von 300 auf 400°C erhöht. Die Resultate, die mit den beiden Katalysatoren K51 und K64 erhalten wurden, sind in den Abb. 6-7 und 6-8 gezeigt.

Während der Desorptionsphase bei 200°C verhalten sich beide Katalysatoren gleich. In beiden Fällen sinkt die NH_3 -Konzentration innerhalb von 10 Min. auf unter 10 ppm und bleibt während der nächsten 20 Min. konstant bei ca. 3-4 ppm. Beide Katalysatoren zeigen einen NH_3 -Desorptionspeak während der ersten Aufheizphase von 200 auf 300°C , wobei die Peakfläche des WO_3 -freien Katalysators K64 etwas kleiner ist. Während der zweiten Aufheizphase von 300 auf 400°C wird von K64 kein NH_3 mehr desorbiert, von Katalysator K51 wird hingegen noch eine geringe Menge stark adsorbiertes NH_3 desorbiert. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass NH_3 auf dem WO_3 -freien Muster weniger stark gebunden ist.

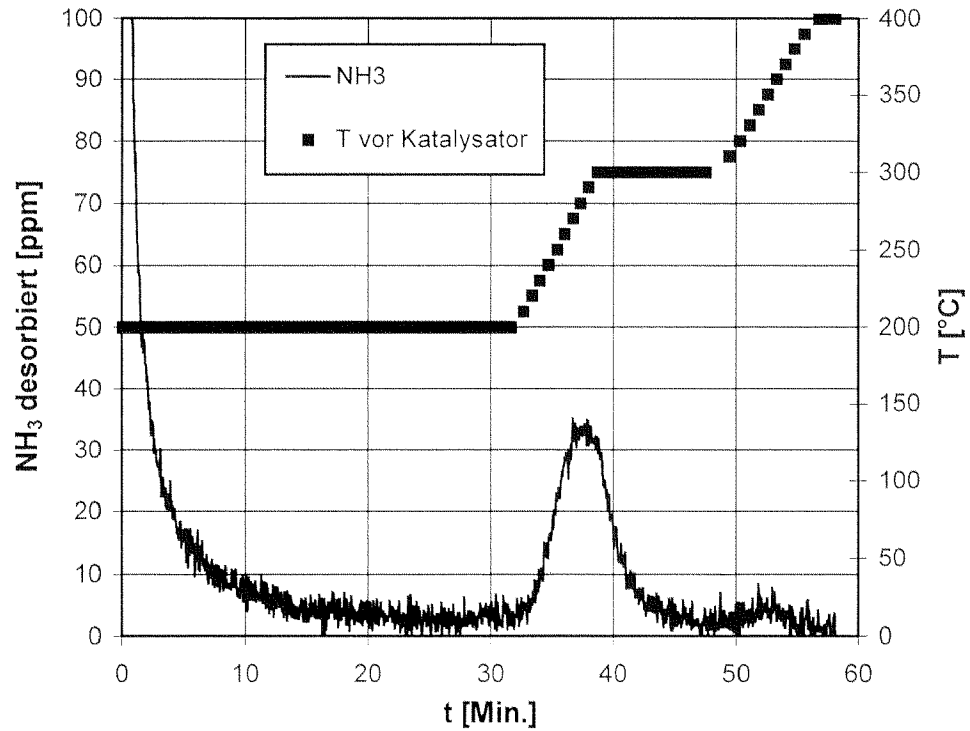


Abb. 6-7: NH₃-Desorption des Katalysators K51 unter TPD-Bedingungen nach Beladung mit 1000 ppm NH₃

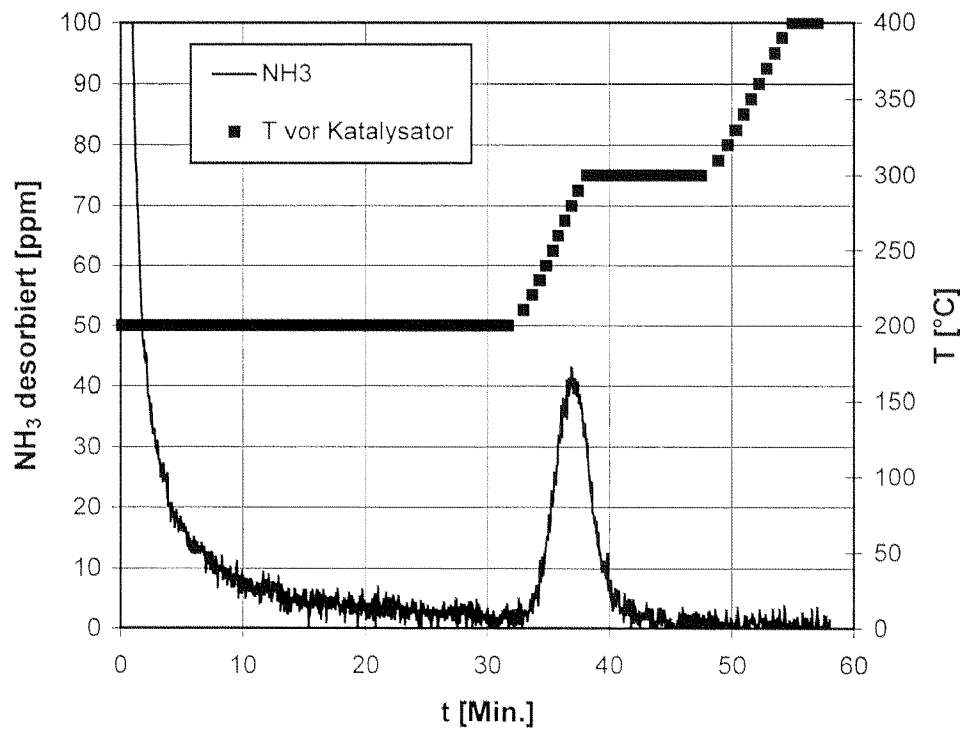


Abb. 6-8: NH₃-Desorption des Katalysators K64 unter TPD-Bedingungen nach Beladung mit 1000 ppm NH₃

Die während der verschiedenen Desorptionsphasen gemessenen NH_3 -Konzentrationen wurden aufsummiert und sind in Tabelle 6-2 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das WO_3 -haltige Muster K51 nicht nur mehr NH_3 adsorbiert (2.26 mg vs. 1.98 mg/g Aktivmasse), sondern auch einen höheren Anteil an stark gebundenem NH_3 aufweist. Wie in Tabelle 6-2 gezeigt, werden vom Katalysator K51 während der Desorptionsphase bei 200°C 73% des gesamthaft adsorbierten NH_3 desorbiert, vom Katalysator K64 hingegen bereits 81%. Auf dem WO_3 -freien Katalysator K64 sind ausserdem die relativen NH_3 -Mengen, die während den beiden folgenden Aufheizphasen desorbiert werden, wesentlich geringer.

Katalysator	NH_3 -Desorption 200°C [mg/g _{Kat.}]	NH_3 -Desorption 200 → 300°C [mg/g _{Kat.}]	NH_3 -Desorption 300 → 400°C [mg/g _{Kat.}]	Totale NH_3 - Desorption [mg/g _{Kat.}]
K51	1.66 (73%)	0.57 (25%)	0.10 (1%)	2.26 (100%)
K64	1.60 (81%)	0.38 (19%)	0.02 (0%)	1.98 (100%)

Tabelle 6-2: NH_3 -Desorption während der verschiedenen Desorptionsschritte
Anmerkung: mg /g_{Kat.} bezieht sich auf die Menge Aktivmasse und nicht auf die gesamte Katalysatormasse.

6.4 Diskussion

Bedeutung des WO_3 in der SCR-Reaktion

Der grösste Teil des NH_3 , das auf den verschiedenen Adsorptionsstellen auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert wird, ist nicht direkt an der SCR-Reaktion beteiligt, sondern dient als NH_3 -Reservoir. Die Tatsache, dass während der Desorption der grösste Teil des zuvor adsorbierten NH_3 an der SCR-Reaktion teilnimmt, spricht für eine hohe Mobilität des NH_3 . Dies wurde bereits durch Lietti et al. in [106] gezeigt, die annehmen, dass der Transport des NH_3 möglicherweise in der Gasphase durch Desorption und Readsorption stattfindet. Die unterschiedlichen Resultate für den WO_3 -haltigen und den

WO₃-freien Katalysator deuten jedoch darauf hin, dass ein bestimmter Teil des NH₃ durch Oberflächendiffusion auf der Katalysatoroberfläche direkt zu den aktiven V₂O₅-Zentren wandert. Dieser Mechanismus könnte dadurch begünstigt werden, dass bereits eine gewisse Wechselwirkung zwischen WO₃- und V₂O₅-Zentren besteht, wie in [103] gezeigt wurde. In einem ersten Schritt wird dabei NH₃ auf denjenigen WO₃-Adsorptionsstellen stark adsorbiert, die mit den aktiven V₂O₅-Zentren in Wechselwirkung stehen und auf diese Weise ein NH₃-Reservoir bilden. Im zweiten Schritt erfolgt dann die Migration des NH₃ zum V₂O₅-Zentrum durch Oberflächendiffusion viel schneller als durch Desorption und Readsorption. Dies ist eine mögliche Erklärung für die Tatsache, dass unter typischen SCR-Bedingungen (stöchiometrisches Verhältnis $\alpha < 1$) der NH₃-Schlupf des WO₃-haltigen Katalysators K51 bei allen Temperaturen deutlich geringer ausfällt.

Die starke Azidität der WO₃-Zentren führt auch zu einer erhöhten NH₃-Belegung unter typischen SCR-Bedingungen. Dieser Effekt ist besonders bei hohen Temperaturen ausgeprägt. Unter diesen Bedingungen kann nur auf dem WO₃-haltigen Muster K51 eine NH₃-Belegung nachgewiesen werden. Dieses Verhalten impliziert wiederum, dass WO₃ keinen direkten Einfluss auf die Reaktivität der V₂O₅-Zentren ausübt, sondern den NH₃-Transport zu den aktiven Zentren erleichtert. Diese Annahme wird ausserdem durch die Resultate unterstützt, die bei einem NH₃-Überschuss erhalten wurden (entsprechend hohem NH₃-Schlupf am Katalysatoraustritt). Unter diesen Bedingungen, die für die praktische Anwendung irrelevant sind, wurde keine höhere Aktivität des WO₃-haltigen Katalysators festgestellt. Ein weiterer positiver Effekt des WO₃ ist schliesslich, dass die thermische Stabilität der SCR-Katalysatoren deutlich verbessert wird [109].

Unterschiedliches Verhalten des Voll- und des Beschichtungskatalysators

Falls die NH₃-Adsorption ohne NO im Gasstrom durchgeführt wird, ist die adsorbierte NH₃-Menge pro g Aktivmasse auf beiden Katalysatorarten sehr ähnlich. Dies deutet auch auf eine gleichmässige NH₃-Belegung beider Katalysatoren in der aktiven Schicht hin. Die für die Produktion eines Vollkatalysators notwendigen Zusatzkomponenten (z.B. Binder) sind möglicherweise für die leicht geringere NH₃-Adsorption auf diesem Katalysatorartyp verantwortlich.

Falls die NH_3 -Adsorption jedoch unter typischen SCR-Bedingungen durchgeführt wird, was bedeutet, dass sowohl NO als auch NH_3 im Gasstrom enthalten sind, wird nur bei der tiefsten Temperatur von 200°C die gesamte Wandstärke für die NH_3 -Adsorption verwendet. Bei höheren Temperaturen wird NH_3 nur noch in einem Teil der vorhandenen Aktivmasse adsorbiert, die NH_3 -Belegung eines Vollkatalysators ist jedoch bis zu einer Temperatur von 350°C noch deutlich höher als die eines Beschichtungskatalysators. Die Resultate, die bei der Analyse der NH_3 -Desorption erhalten wurden (siehe Abschnitt 6.3.1), zeigen ausserdem, dass der NH_3 -Anteil, der unreaktiert vom Vollkatalysator desorbiert, geringer ist als erwartet. Ein Vollkatalysator ist somit in der Lage, einen grösseren Anteil des adsorbierten NH_3 für die SCR-Reaktion zu benutzen als ein Beschichtungskatalysator. Die hohen NH_3 -Mengen, die auf einem Vollkatalysator gespeichert sind, erhöhen jedoch die Ansprechzeit auf wechselnde Bedingungen und führen zu nicht unerheblichen Problemen in der Entwicklung einer geeigneten Strategie für die Reduktionsmitteldosierung.

6.5 Schlussfolgerungen

Die Untersuchung der drei Katalysatoren hat einige grundlegende Unterschiede in deren NH_3 -Adsorptionsverhalten aufgezeigt. Die herausragenden Eigenschaften von WO_3 -haltigen Katalysatoren kommt durch die Kombination verschiedener positiver Effekte des WO_3 zustande. Unter typischen SCR-Bedingungen ist die Oberflächenbelegung des Katalysators mit NH_3 auf einem WO_3 -haltigen Katalysator signifikant höher. Die hohe Azidität des WO_3 führt auch zu einer Erhöhung der Menge an stark gebundenem NH_3 , wodurch die katalytische Aktivität speziell bei tiefen NH_3 -Partialdrücken verbessert wird. Dies zeigt sich in einem deutlich tieferen NH_3 -Schlupf bei unterstöchiometrischer NH_3 -Dosierung, wie bereits in Abschnitt 5.3.1 gezeigt. Schliesslich wird angenommen, dass der Transport des NH_3 zu den aktiven Zentren durch eine enge Wechselwirkung des WO_3 mit V_2O_5 beschleunigt wird.

Es wurde gezeigt, dass die spezifische NH_3 -Adsorptionskapazität eines Vollkatalysators ähnlich hoch wie die eines Beschichtungskatalysators ist. Dies wurde erwartet, da die

Zusammensetzung des Aktivmaterials der beiden untersuchten Katalysatormuster sehr ähnlich ist (siehe Tabelle 6-1). Unter SCR-Bedingungen und Temperaturen unter 400°C adsorbiert ein Vollkatalysator deutlich mehr NH_3 .

Ausserdem konnte gezeigt werden, dass auf einem Vollkatalysator während der NH_3 -Desorption unter SCR-Bedingungen ein grösserer Anteil des adsorbierten NH_3 für die SCR-Reaktion verbraucht wird. Dies führt zu einem wesentlich kleineren NH_3 -Schlupf, als aufgrund der wesentlich grösseren Aktivmasse des Vollkatalysators eigentlich zu erwarten wäre.

7

Thermische Stabilisierung von SCR-Katalysatoren

7.1 Einleitung

Im Hinblick auf einen zukünftigen Einsatz von SCR-Systemen in schweren Nutzfahrzeugen wurde untersucht, inwieweit die thermische Stabilität der SCR-Katalysatoren verbessert werden kann. Dies ist notwendig, da die Abgastemperatur eines Nutzfahrzeug-Motors bei Vollast bis zu 700°C betragen kann. Allerdings liegt die massgebliche Temperatur am Katalysatoreintritt in der Regel um 50-100°C tiefer.

Das Trägeroxid der zur Zeit am meisten verwendeten SCR-Katalysatoren besteht aus TiO_2 in der Anatas-Modifikation, das mit den Aktivkomponenten V_2O_5 und WO_3 beschichtet ist. Aus der Literatur [110-114] ist bekannt, dass beim TiO_2 bei Temperaturen ab ca. 450°C die spezifische Oberfläche abnimmt. Bei noch höheren Temperaturen ab ca. 550°C erfolgt die Umwandlung der Anatas-Modifikation in die thermodynamisch stabilere Rutil-Modifikation.

7.1.1 Sintern des TiO_2

Bei der thermischen Alterung von TiO_2 in der Anatas-Modifikation können zwei Vorgänge unterschieden werden [110]: Zum einen wird der eigentliche Sintervorgang beobachtet, bei dem durch Kristallitwachstum die spezifische Oberfläche abnimmt. Dieser

Sinterprozess läuft thermodynamisch spontan ab und wird durch Diffusionsmechanismen auf der Oberfläche dominiert.

Die Sintergeschwindigkeit ist proportional zur spezifischen Oberflächenenergie der Kristallite. Durch Beschichtung der Oberfläche mit einem Oxid mit geringerer Sinterrate (d.h. höherer Phasenumwandlungstemperatur oder höherem Schmelzpunkt) wird die Oberflächenenergie der Partikel verringert und so die Sintergeschwindigkeit des Materials reduziert.

Andererseits läuft beim TiO_2 auch eine Phasentransformation von der Anatas- in die thermodynamisch stabilere Rutil-Modifikation unter gleichzeitigem Verlust an spezifischer Oberfläche ab. Dieser Prozess verläuft über den Mechanismus einer Keimbildung auf der Kornoberfläche oder an der Korngrenze bei gleichzeitigem Kristallwachstum. Die Geschwindigkeit der Phasentransformation ist proportional zur Anzahl Keimbildungsstellen auf der Kornoberfläche und der Aktivierungsenergie für die Keimbildung.

Auch die Phasentransformation kann durch Beschichtung mit einem zweiten Oxid verzögert werden. Dieses bedeckt die Kornoberfläche und somit die Keimbildungsstellen. Dadurch wird die Aktivierungsenergie für die Keimbildung erhöht. Die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil erfolgt je nach Reinheit bzw. Dotierung des Ausgangsmaterials bei Temperaturen zwischen 450 und 700°C [109].

7.1.2 Metalloxide mit destabilisierender Wirkung

Die für die SCR-Aktivität essentielle Komponente V_2O_5 begünstigt aufgrund seiner tiefen Schmelztemperatur von 690°C das Sintern bzw. die Phasenumwandlung des TiO_2 . Dies gilt in ähnlicher Form auch für MoO_3 , dessen Schmelzpunkt bei 795°C liegt. Ausserdem gehen durch den Sintervorgang die für die SCR-Reaktion wichtigen Polyvanadate teilweise in kristallines V_2O_5 über, wodurch die ursprüngliche SCR-Aktivität und -Selektivität abnimmt.

7.1.3 Metalloxide mit stabilisierender Wirkung

Eine Stabilisierung des TiO_2 wird vor allem durch WO_3 (Smp: 1473°C), SiO_2 (Smp. 1470-1700°C) sowie La_2O_3 (Smp: 2315°C) erreicht. SiO_2 (isoelektr. Punkt: 1.0-2.0) und

WO_3 (isoelekt. Punkt: < 0.5) [109] besitzen ausserdem ausgeprägt saure Eigenschaften, welche die NH_3 -Adsorption auf der Katalysatoroberfläche begünstigen (vgl. Kapitel 6). Der Schmelzpunkt von La_2O_3 ist zwar am höchsten, seine basischen Eigenschaften (isoelekt. Punkt: ca. 10.4) wirken sich allerdings negativ auf die NH_3 -Adsorption aus.

In den folgenden Experimenten wurde untersucht, ob die V_2O_5 - WO_3/TiO_2 Katalysatoren mit La_2O_3 zusätzlich thermisch stabilisiert werden können. Ausserdem wurden auch einige Experimente durchgeführt, in denen der stabilisierende Einfluss von WO_3 genauer untersucht wurde.

Die thermische Stabilität wurde durch die Bestimmung der intrinsichen Kinetik (SCR-Aktivität) an Katalysatoren in einem Mikroreaktor untersucht (vgl. Kapitel 4). Die Proben wurden dazu unterschiedlich lange (3 und 15 h) auf 650°C erhitzt. Mit der Rezeptur einer erfolgversprechenden Probe wurde ein Katalysatormodul präpariert. Die thermische Beständigkeit dieses beschichteten Wabenkörpers wurde durch die Messung des NO-Umsatzes als Funktion des NH_3 -Schlupfs bestimmt (vgl. Kapitel 5).

7.2 Experimenteller Teil

7.2.1 Übersicht über die präparierten Katalysatormuster

Die Präparation der Katalysatoren ist in Abschnitt 2.4 (S.37) beschrieben. In Tabelle 7-1 sind alle für die Kinetikversuche präparierten Katalysatorproben nochmals zusammengefasst. Tabelle 7-2 gibt eine Übersicht über die verwendeten monolithischen Katalysatormodule.

Probe	Trägeroxid	La ₂ O ₃ [Gew.-%]	WO ₃ [Gew.-%]	V ₂ O ₅ [Gew.-%]
Ti8W3V	DT52	ohne La ₂ O ₃	8	3.2
Ti0W4V	DT51	ohne La ₂ O ₃	ohne WO ₃	4.0
Ti0W5V1La	DT51	1	ohne WO ₃	4.7
Ti8W4V1La	DT52	0.8	8	3.6
Ti0W5V5La	DT51	4.5	ohne WO ₃	4.5
Ti8W4V4La	DT52	4	8	3.8

Tabelle 7-1: Übersicht über die für die Alterungsversuche verwendeten agglomerierten Katalysatorpulver

Modul	Bezeichnung	Trägeroxid	La ₂ O ₃ -Gehalt [Gew.-%]	WO ₃ [Gew.-%]	V ₂ O ₅ [Gew.-%]
K51	Ti8W3V	DT52	ohne La ₂ O ₃	8	3.2
K61	Ti8W3V1La	DT52	0.5	8	3.2

Tabelle 7-2: Übersicht über die für die Alterungsversuche verwendeten monolithischen Katalysatormodule

7.2.2 Thermische Alterung der Katalysatoren

Die Katalysatoren wurden bei 600 und 650°C während jeweils drei Stunden und bei 650°C während 15 Stunden in einem Muffelofen in Umgebungsluft gealtert. Der Einfluss von Wasserdampf auf das Alterungsverhalten wurde untersucht, indem die Katalysatoren in einer Atmosphäre mit ca. 10% Wasserdampfanteil bei 650°C während 3 und 15 Stunden thermisch gealtert wurden. Dies wurde mit Hilfe einer auf 50°C thermostatisierten, mit Wasser gefüllten Waschflasche bewerkstelligt, durch die ein Luftstrom

von etwa $40 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ strömte. Der auf diese Weise erzeugte feuchte Luftstrom wurde über beheizte Leitungen in den Ofen eingeleitet.

7.2.3 Experimente mit Pulverkatalysatoren

Von allen Katalysatoren wurde eine Fraktion von $160\text{-}200 \mu\text{m}$ in einem Mikroreaktor (siehe Abschnitt 3.1, S.47) im Temperaturbereich von 200 bis maximal 500°C getestet. Das Modellgas wurde einem realen Dieselabgas angepasst und enthielt 10% O_2 , 5% H_2O , 1000 ppm NO und 1000 ppm NH_3 . Als Trägergas wurde N_2 verwendet. Die eingewogene Katalysatormenge betrug jeweils etwa 120 mg .

Die Auswertung der Resultate erfolgte unter Annahme einer Kinetik 1. Ordnung in NO , wie bereits in Kapitel 4 gezeigt. Eine Korrektur für den Nutzungsgrad der Katalysatorpartikel wurde nicht durchgeführt, da nur Katalysatoren mit gleicher Korngrößenverteilung, den gleichen effektiven Diffusionskoeffizienten und ähnlichen Geschwindigkeitskonstanten untereinander verglichen wurden. Die Nutzungsgradkorrektur würde ausserdem bei sehr hohen Reaktionstemperaturen keine genauen Resultate mehr liefern, da die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten unter diesen Bedingungen zusätzlich durch die abnehmende NH_3 -Adsorption beeinflusst werden. Die Überlagerung dieser beiden Effekte kann im Arrheniusdiagramm ab etwa 300°C ($1/T \approx 0.0017 \text{ K}^{-1}$) als Abflachen der Arrheniusgeraden vom linearen Verlauf hin zu niedrigeren k_m -Werten beobachtet werden (vgl. Kapitel 4).

7.2.4 Experimente mit monolithischen Katalysatoren

Die monolithischen Katalysatoren wurden, wie in Kapitel 5 beschrieben, bei einer Raumgeschwindigkeit von $52'000 \text{ h}^{-1}$, entsprechend einer Flächengeschwindigkeit von $21 \text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ getestet. Das Modellgas enthielt 10% O_2 , 5% H_2O , 1000 ppm NO sowie N_2 als Trägergas. Die NH_3 -Konzentration wurde schrittweise zwischen 0 und 1400 ppm variiert.

7.3 Resultate

7.3.1 Pulverkatalysatoren

7.3.1.1 Katalysatoren Ti8W3V und Ti0W4V (ohne La_2O_3)

Im Neuzustand ist bei beiden Katalysatoren (Ti8W3V und Ti0W4V) die Steigung und somit auch die Aktivierungsenergie in etwa gleich, wie in den Abb. 7-1 und 7-2 gezeigt. Nach einer thermischen Alterung von 3 Stunden bei 650°C nehmen die gemessenen k_m -Werte über den gesamten Temperaturbereich geringfügig ab.

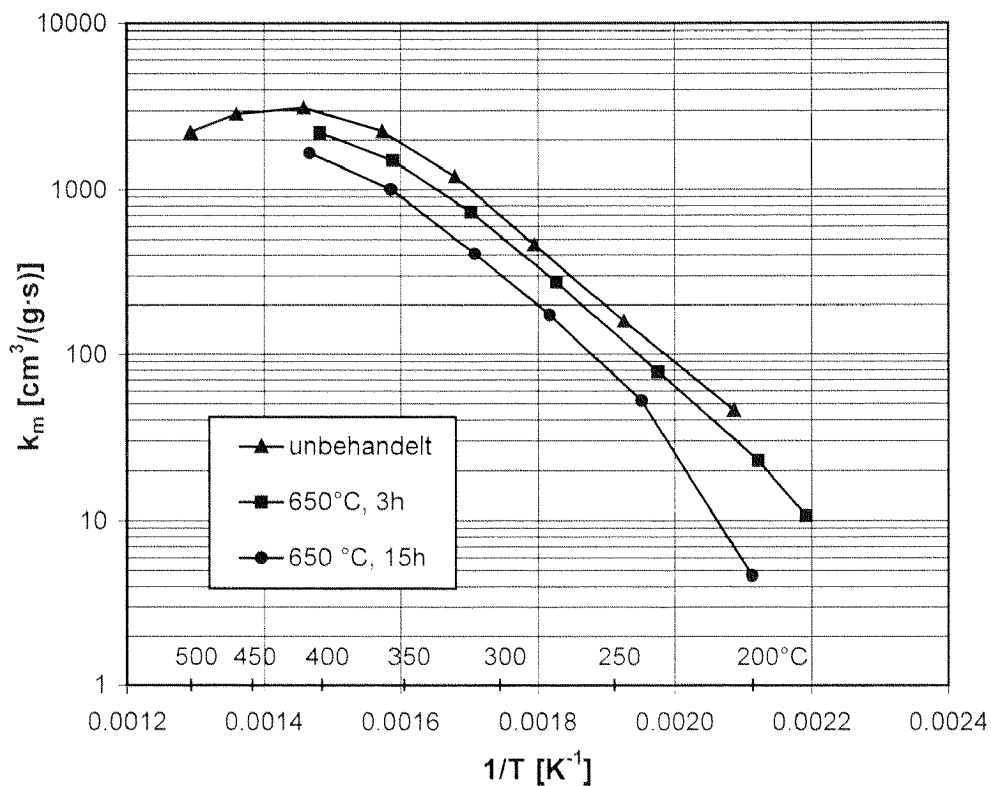


Abb. 7-1: Katalysator Ti8W3V vor und nach thermischer Alterung

Temperaturabhängigkeit von k_m

Modellgas: 10% O_2 , 5% H_2O , $\text{NO} = 1000$ ppm, $\text{NH}_3 = 1000$ ppm,

N_2 als Trägergas

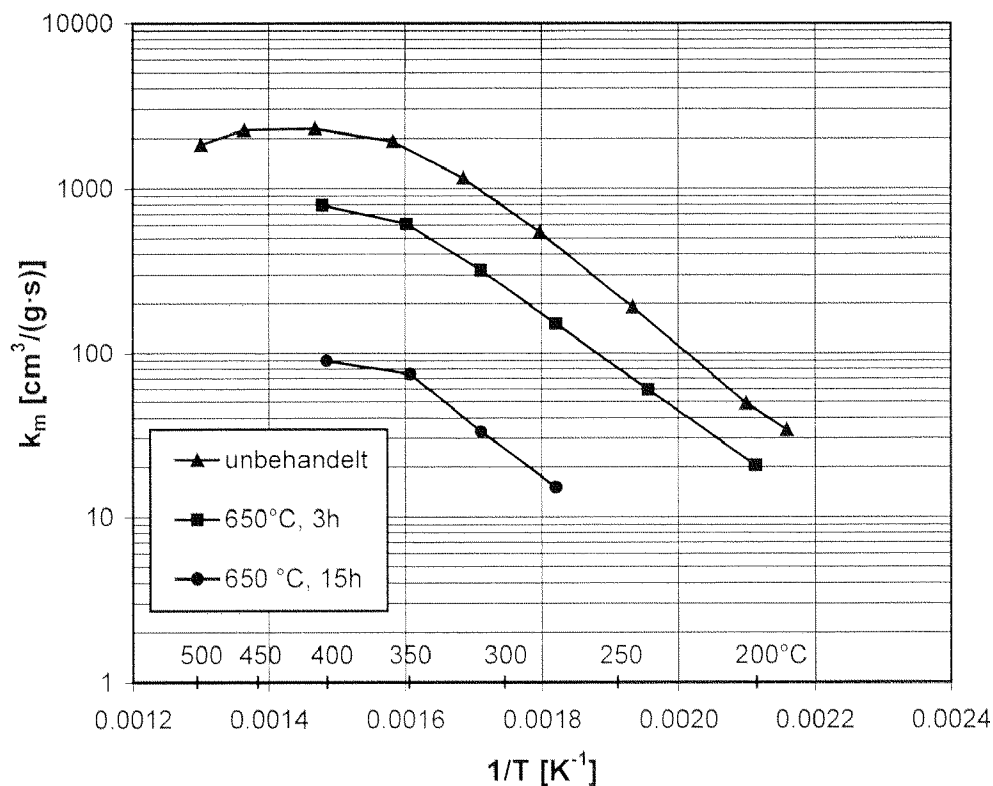


Abb. 7-2: Katalysator Ti0W4V vor und nach thermischer Alterung
 Temperaturabhängigkeit von k_m
 Modellgas: 10% O₂, 5% H₂O, NO = 1000 ppm, NH₃ = 1000 ppm,
 N₂ als Trägergas

Eine thermische Exposition von 15 h bei 650°C bewirkt bei der WO₃-haltigen Probe Ti8W3V eine deutliche Verschlechterung der Aktivität. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten liegen danach etwa um einen Faktor zwei unter derjenigen im Neuzustand. Drastisch fällt hingegen der Aktivitätsverlust bei der WO₃-freien Probe Ti0W4V aus, deren Geschwindigkeitskonstanten nun über den gesamten Temperaturbereich gegenüber dem Neuzustand etwa um einen Faktor 20 kleiner sind.

7.3.1.2 La_2O_3 -haltige Proben im Neuzustand

Proben mit geringem La_2O_3 -Gehalt (0.8 und 1 Gew.-% La_2O_3)

Im Neuzustand sind die Umsätze der La_2O_3 -haltigen Katalysatoren generell etwas niedriger als die der La_2O_3 -freien Katalysatoren Ti0W4V und Ti8W3V, wie in Abb. 7-3 gezeigt. WO_3 beeinflusst die Aktivität der Katalysatoren kaum. Die WO_3 -haltige Probe Ti8W4V1La ist etwas aktiver als die WO_3 -freie Probe Ti0W5V1La.

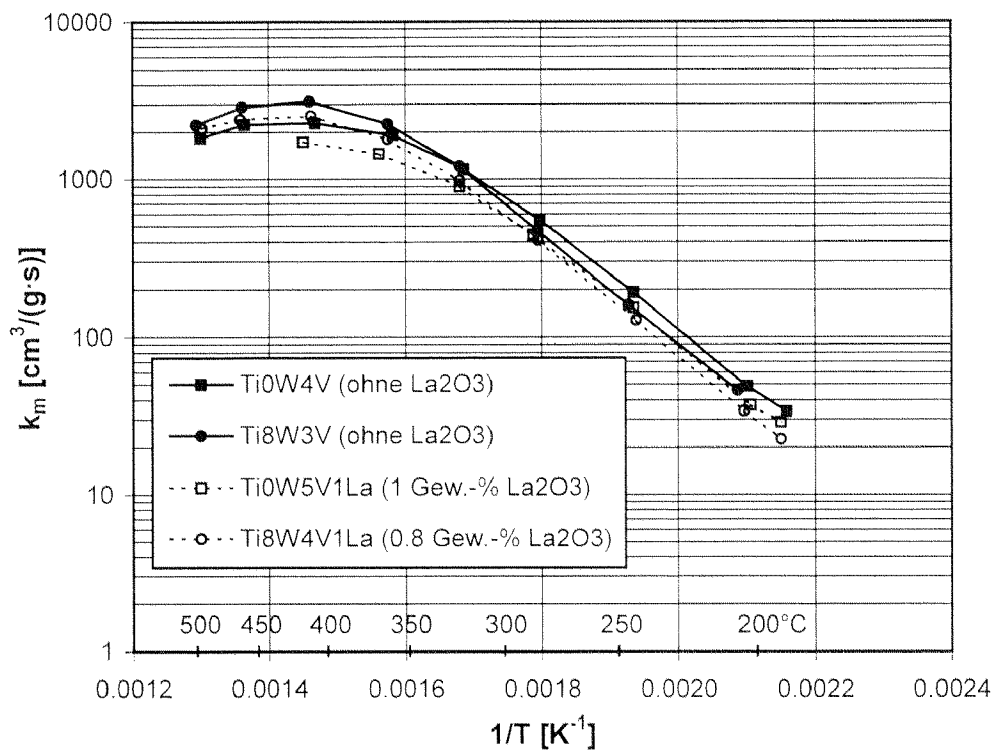


Abb. 7-3: Katalysatoren mit geringem La_2O_3 -Gehalt, Neuzustand

Temperaturabhängigkeit von k_m

Modellgas: 10% O_2 , 5% H_2O , $\text{NO} = 1000$ ppm, $\text{NH}_3 = 1000$ ppm,
 N_2 als Trägergas

Proben mit hohem La_2O_3 -Gehalt (4 und 4.5 Gew.-% La_2O_3)

In Abb. 7-4 ist zu sehen, dass bei einem La_2O_3 -Gehalt ab 4 Gew.-% die Aktivitätsunterschiede zu den entsprechenden La_2O_3 -freien Katalysatoren Ti0W4V und Ti8W3V wesentlich ausgeprägter sind. Vor allem bei der WO_3 -freien Probe Ti0W5V5La nimmt die Aktivität mit steigender Temperatur weniger stark zu als bei den übrigen Katalysatoren.

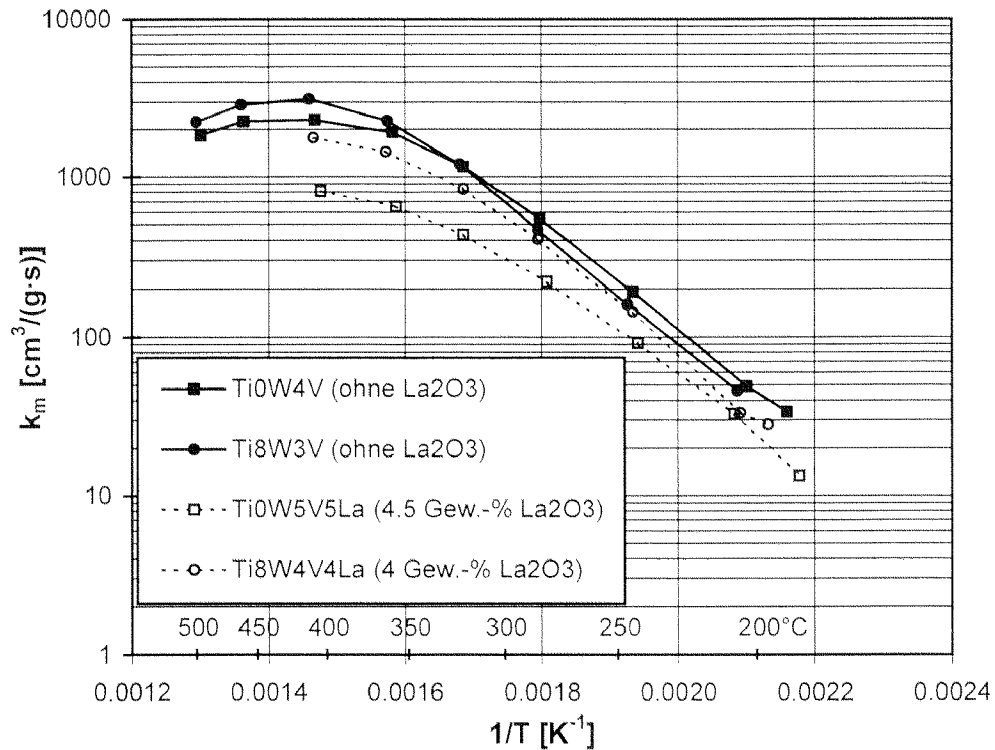


Abb. 7-4: Katalysatoren mit hohem La_2O_3 -Gehalt, Neuzustand

Temperaturabhängigkeit von k_m

Modellgas: 10% O_2 , 5% H_2O , $\text{NO} = 1000 \text{ ppm}$, $\text{NH}_3 = 1000 \text{ ppm}$,

N_2 als Trägergas

7.3.1.3 Thermisch gealterte La_2O_3 -haltige Proben

WO_3 -freier Katalysator mit geringem La_2O_3 -Gehalt: Ti0W5V1La

Nach einer thermischen Alterung während 3h bei 650°C zeigt der Katalysator Ti0W5V1La (Abb. 7-5) nur einen geringen Aktivitätsverlust, der bei weitem weniger ausgeprägt ist als beim La_2O_3 -freien Katalysator Ti0W4V.

Nach einer thermischen Alterung während 15h bei 650°C beobachtet man hingegen einen drastischen Aktivitätsverlust. Ein Unterschied zum La_2O_3 -freien Katalysator Ti0W4V ist in beiden Fällen kaum noch sichtbar.

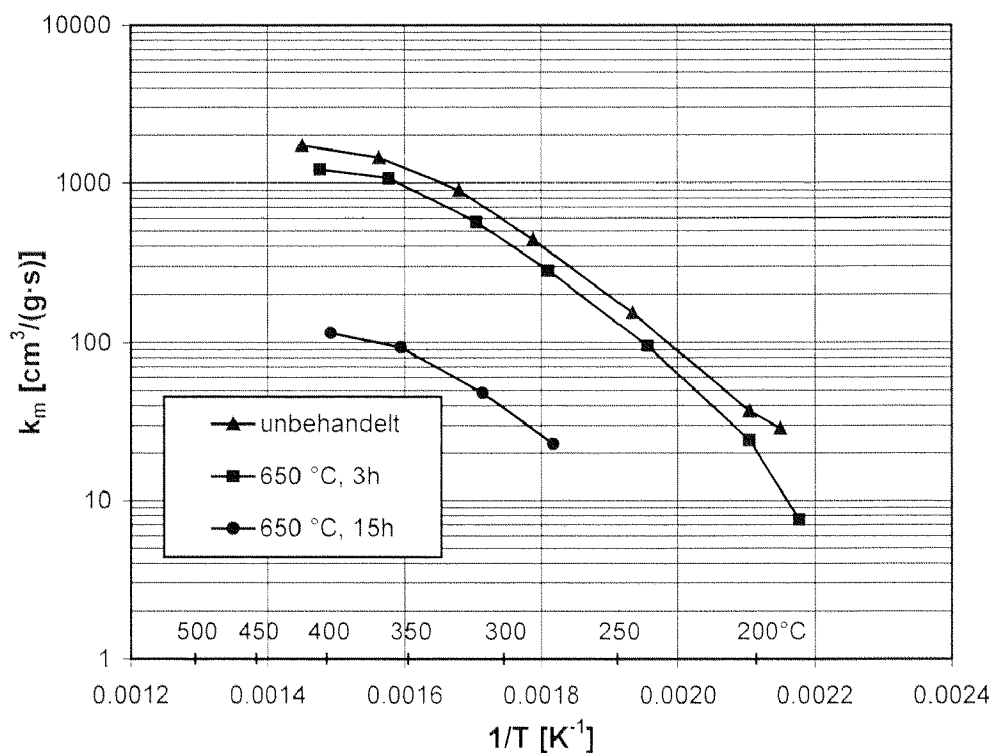


Abb. 7-5: Katalysator Ti0W5V1La
 Temperaturabhängigkeit von k_m
 Modellgas: 10% O_2 , 5% H_2O , $\text{NO} = 1000$ ppm, $\text{NH}_3 = 1000$ ppm,
 N_2 als Trägergas

WO₃-freier Katalysator mit hohem La₂O₃-Gehalt: Ti0W5V5La

Wie in Abb. 7-6 zu sehen ist, zeigt dieser Katalysator nach einer thermischen Alterung während 3 h bei 650°C in etwa dieselbe Aktivität wie im Neuzustand. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Aktivität dieses Katalysators aufgrund des hohen La₂O₃-Gehalts bereits im ungealterten Zustand etwa zwei- bis dreimal tiefer ist als beim La₂O₃-freien Katalysator Ti0W4V (Abb. 7-2).

Nach der thermischen Alterung während 15h bei 650°C verringert sich die Aktivität der Probe Ti0W5V5La mit einem La₂O₃-Gehalt von 4.5 Gew.-% nur etwa um einen Faktor zwei gegenüber dem Neuzustand. Somit besitzt dieser Katalysator die höchste thermische Stabilität aller WO₃-freien Proben.

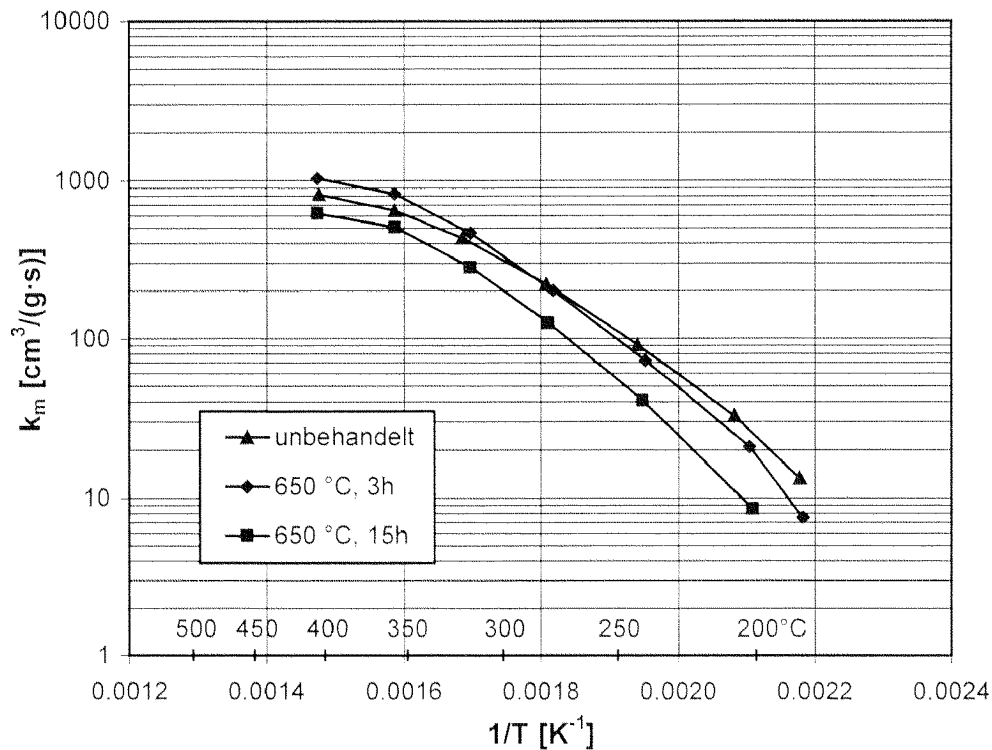


Abb. 7-6: Katalysator Ti0W5V5La
 Temperaturabhängigkeit von k_m
 Modellgas: 10% O₂, 5% H₂O, NO = 1000 ppm, NH₃ = 1000 ppm,
 N₂ als Trägergas

WO₃-haltiger Katalysator mit geringem La₂O₃-Gehalt: Ti8W4V1La

Nach einer Alterung während 3h bei 650°C ist die Probe Ti8W4V1La praktisch gleich aktiv wie im ungealterten Zustand (siehe Abb. 7-7). Nach 15 h Alterung bei 650°C findet man um etwa einen Faktor zwei tiefere Geschwindigkeitskonstanten. Der Aktivitätsabfall ist somit etwa gleich gross wie bei der entsprechenden La₂O₃-freien Probe Ti8W3V.

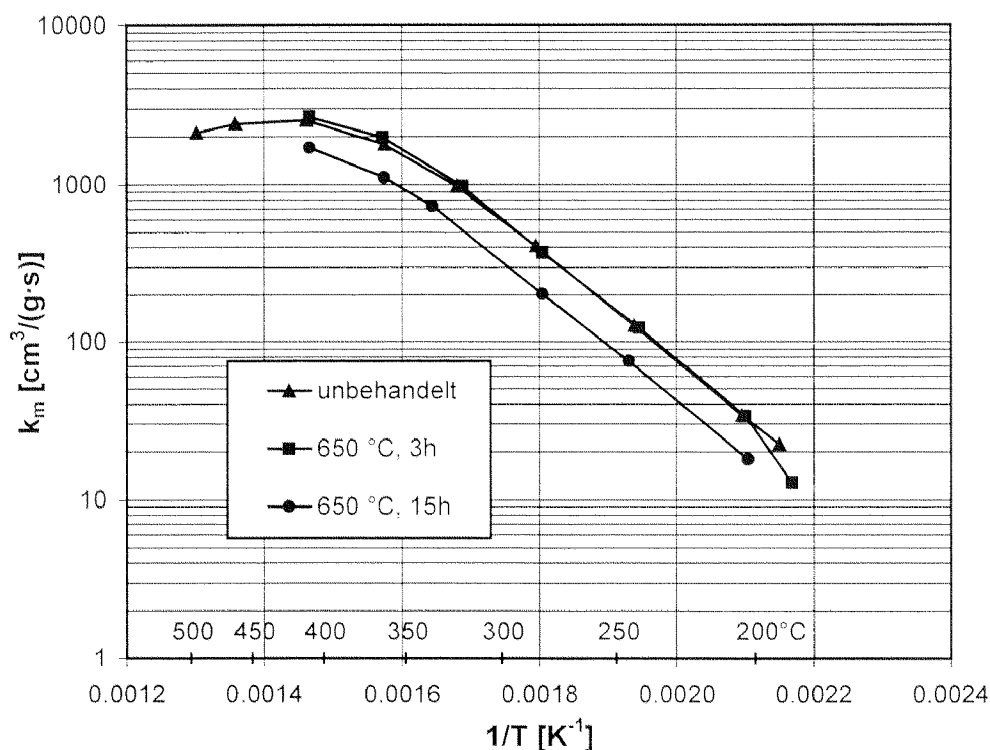


Abb. 7-7: Katalysator Ti8W4V1La

Temperaturabhängigkeit von k_m

Modellgas: 10% O₂, 5% H₂O, NO = 1000 ppm, NH₃ = 1000 ppm,

N₂ als Trägergas

WO₃-haltiger Katalysator mit hohem La₂O₃-Gehalt: Ti8W4V4La

Wie in Abb. 7-8 dargestellt, zeigt der Katalysator Ti8W4V4La nach einer thermischen Exposition über 3h bei 650°C fast die gleiche Aktivität wie im Neuzustand. Allerdings ist diese Probe schon im Neuzustand weniger aktiv als die La₂O₃-freie Referenzprobe Ti8W3V (vgl. Abb. 7-1).

Interessanterweise ist die Aktivität nach einer thermischen Alterung während 15 h bei 650°C geringer als beim Katalysator Ti8W4V1La (geringer La₂O₃-Gehalt, vgl. Abb. 7-7).

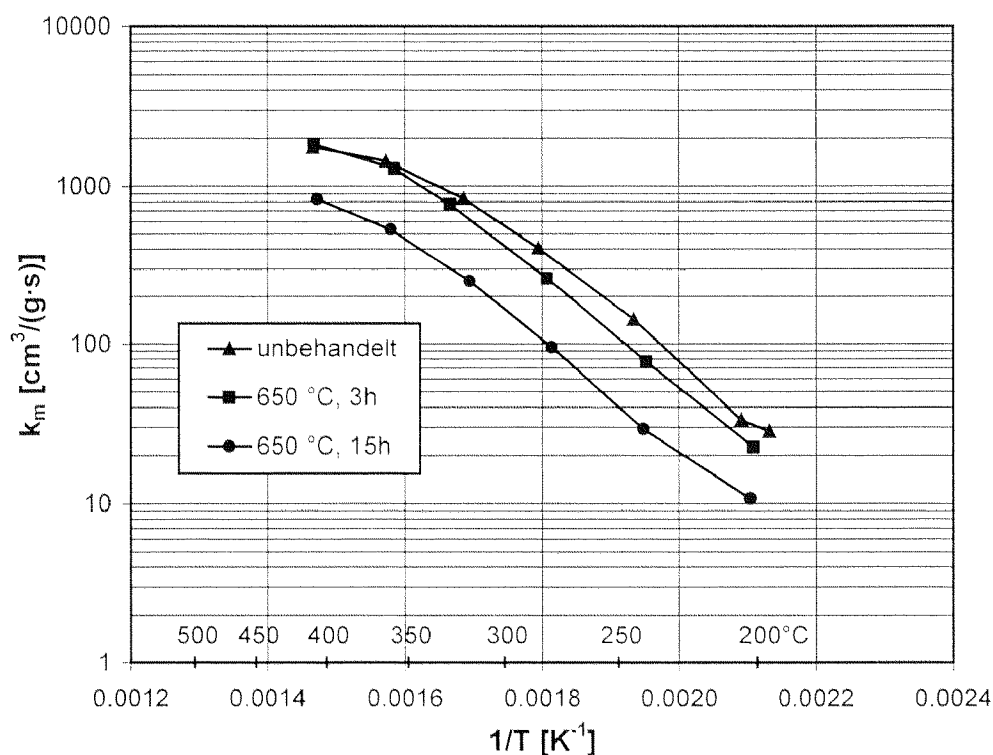


Abb. 7-8: Katalysator Ti8W4V4La
 Temperaturabhängigkeit von k_m
 Modellgas: 10% O₂, 5% H₂O, NO = 1000 ppm, NH₃ = 1000 ppm,
 N₂ als Trägergas

Thermische Alterung in H₂O-Atmosphäre

Die unter erhöhtem H₂O-Partialdruck (ca. 10% H₂O) thermisch gealterten Katalysatoren zeigten dasselbe Alterungsverhalten wie die in Umgebungsluft gealterten Katalysatormuster, was unter anderem auch für die Reproduzierbarkeit der Experimente spricht. Eine von Chang et al. in [115] an ähnlichen Mustern beobachtete beschleunigte Alterung in H₂O-Atmosphäre konnte nicht nachgewiesen werden.

7.3.2 Entstickungsleistung der monolithischen Katalysatoren

Referenzkatalysator K51, gealtert während 3 h bei 650°C

Nach einer Alterung während 3 h bei 650°C findet man eine deutliche Abnahme der Entstickungsleistung (Bild 7-9), vor allem bei Temperaturen von 300°C und tiefer. Bei Temperaturen zwischen 350 und 450°C wird bei einem NH₃-Schlupf von 10 ppm noch eine Entstickungsleistung von etwa 80% erreicht, verglichen mit mehr als 95% im Neuzustand.

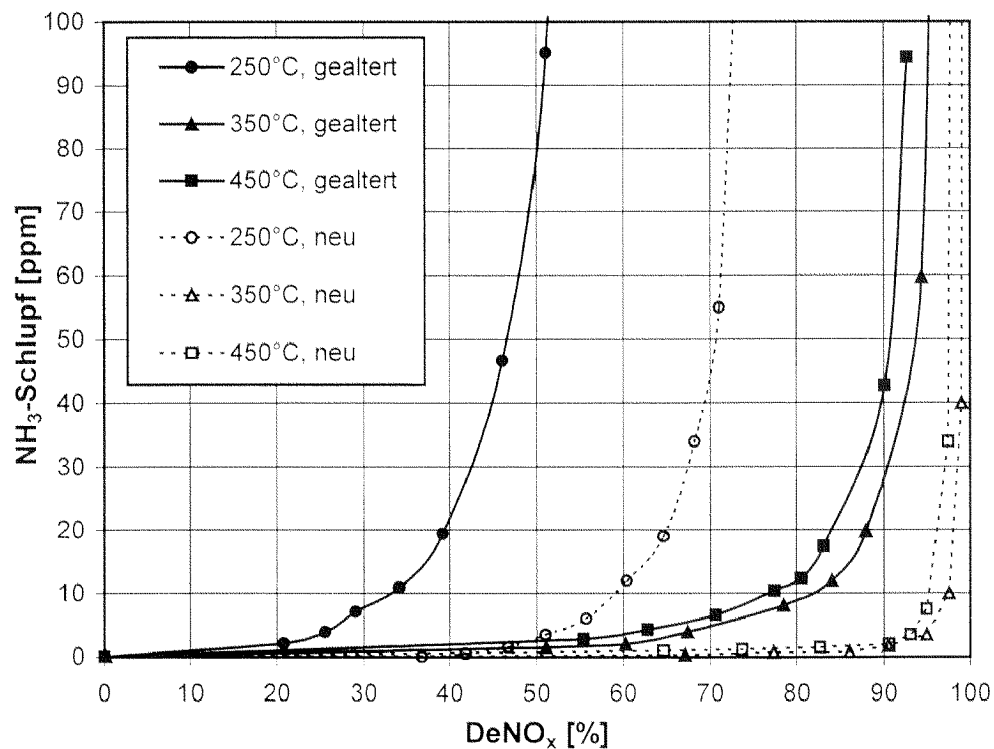


Abb. 7-9: NH₃-Schlupf als Funktion des Entstickungsgrades
 Katalysator K51 (Ti8W3V), gealtert während 3 h bei 650°C
 SV = 52'000 h⁻¹, AV = 21 m³/(m²·h)
 Modellgas: 1000 ppm NO, 0-1400 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O,
 N₂ als Trägergas

Katalysator K61, gealtert während 3 h bei 650°C

Nach einer Alterung während 3h bei 650°C sinkt die Aktivität etwa auf dasselbe Niveau wie beim La_2O_3 -freien Referenzmuster K51, wie in Bild 7-10 dargestellt ist. Eine Verbesserung der thermischen Stabilität durch die Vorimprägnierung mit La_2O_3 wird nicht beobachtet.

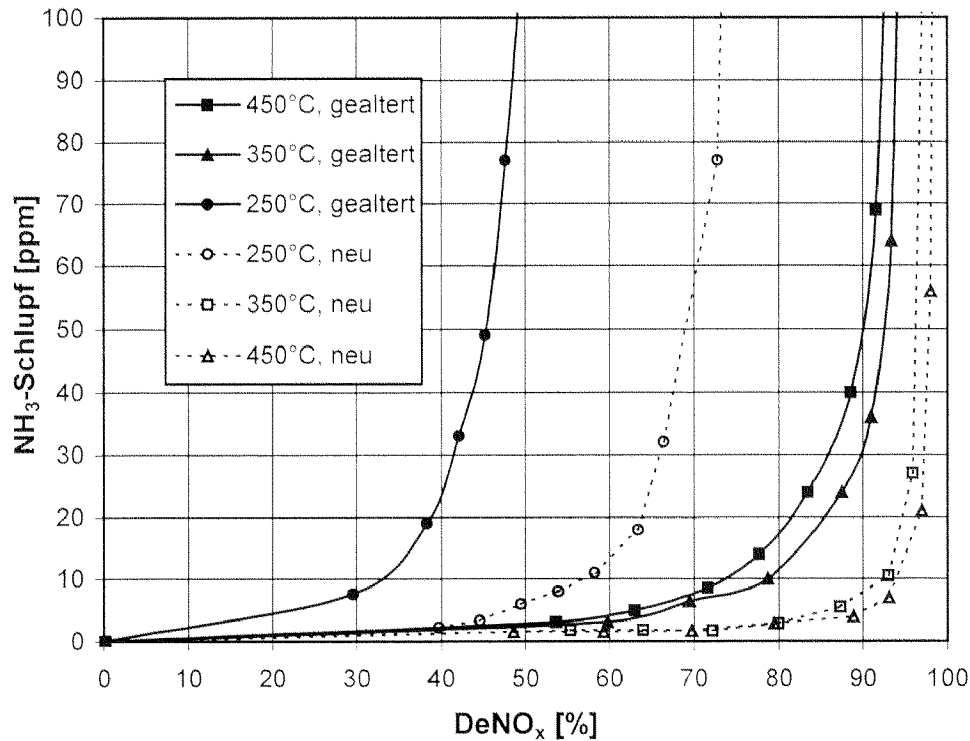


Abb. 7-10: NH₃-Schlupf in Funktion des Entstickungsgrades
 Katalysator K61 (Ti8W3V1La), gealtert während 3 h bei 650°C
 SV = 52'000 h⁻¹, AV = 21 m³/(m²·h)
 Modellgas: 1000 ppm NO, 0-1400 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O,
 N₂ als Trägergas

Aktivität und Selektivität des Katalysators K51 in der NH₃-Oxidation

Grundsätzlich wird bei allen Modulen nach einer thermischen Alterung eine Verringerung der Selektivität der NH₃-Oxidation zu N₂ bei hohen Temperaturen beobachtet, was sich in einer Erhöhung der NO- und der N₂O-Bildung äussert. Die NH₃-Oxidationsaktivität kann hingegen nicht einheitlich beurteilt werden. Der La_2O_3 -freie Katalysator K51 zeigt nach einer dreistündigen Alterung eine höhere NH₃-Oxidation bei 450°C Kataly-

satortemperatur, nach 15h Alterung hingegen ist die NH_3 -Oxidationsaktivität wieder geringer.

Alterung	NO (out)	N_2O (out)	NH_3 (out)	NO (out)	N_2O (out)	NH_3 (out)
	400°C [ppm]	400°C [ppm]	400°C [ppm]	450°C [ppm]	450°C [ppm]	450°C [ppm]
unbehandelt	< 4	1	930	18	12	470
650°C, 3h	< 4	1	900	24	21	370
650°C, 15h	< 4	1	960	40	19	540

Tabelle 7-3: NH_3 -Oxidation, N_2O - und NO-Bildung des Katalysators K51 bei 400 und 450°C $\text{RG} = 52'000 \text{ h}^{-1}$, 10 % O_2 , 5 % H_2O , $\text{NH}_3(\text{in}) = 1000 \text{ ppm}$, N_2 als Trägergas

7.4 Diskussion

7.4.1 Pulverkatalysatoren

WO_3 -freie Proben

Ohne zusätzliche Stabilisierung durch La_2O_3 oder WO_3 fällt die Aktivität bereits nach einer kurzen thermischen Exposition deutlich ab, wie bei der Referenzprobe Ti0W4V zu sehen ist.

Mit bereits kleinen Mengen La_2O_3 wird bereits eine deutliche Stabilisierung erreicht, sofern die thermische Exposition nur von kurzer Dauer ist. Eine deutliche Stabilisierung bei längerer thermischer Exposition kann nur mit einem hohen La_2O_3 -Gehalt von 4.5 Gew.-% erzielt werden. Allerdings führt diese Beladung bereits im Neuzustand des Katalysators zu einer deutlichen Verschlechterung der SCR-Aktivität.

WO₃-haltige Proben

Bei den WO₃-haltigen Katalysatormustern wird durch eine zusätzliche Imprägnierung mit La₂O₃ kaum noch eine Verbesserung der thermischen Stabilität erreicht. Offenbar ist die stabilisierende Wirkung durch SiO₂ und WO₃ bereits so stark, dass der Einfluss des La₂O₃ nicht mehr nachweisbar ist. Bei hohem La₂O₃-Gehalt verschlechterte sich sogar die thermische Stabilität. Eine minimale Verbesserung konnte allenfalls mit einer geringen La₂O₃-Beladung von 0.8 Gew.-% erzielt werden. Bei einer solchen geringen Beladung wird auch im Neuzustand die SCR-Aktivität durch das La₂O₃ nicht negativ beeinflusst.

7.4.2 Monolithische Katalysatoren

Thermische Stabilität

Das Referenzmuster K51 ohne La₂O₃ zeigt bereits eine recht gute thermische Stabilität. Bei den Kinetikversuchen ($\alpha = 1$) wird mit einer zusätzlichen La₂O₃-Beschichtung von 0.8 Gew.-% keine bessere thermische Stabilität als beim La₂O₃-freien Katalysator Ti8W3V beobachtet. Im realen Betrieb mit monolithischen Katalysatormodulen hingegen ($\alpha < 1$) wird durch die zusätzliche Beschichtung mit La₂O₃ die verminderte NH₃-Adsorptionfähigkeit spürbar und führt zu einem höheren NH₃-Schlupf. Gesamthaft werden somit die Eigenschaften eines monolithischen Katalysatormoduls durch eine zusätzliche La₂O₃-Beschichtung nicht verbessert.

NH₃-Oxidation

Bei der Bestimmung der NH₃-Oxidationsaktivität des Katalysators K51 wurde nach einer dreistündigen thermischen Exposition bei 650°C eine erhöhte NH₃-Oxidationsaktivität festgestellt, nach 15 h Alterung jedoch ein Rückgang. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt ist folgende:

Während der dreistündigen thermischen Exposition kommt es zu einem geringfügigen Kristallitwachstum des V₂O₅, wogegen sich das TiO₂ selbst praktisch nicht verändert. Dabei bleibt die spezifische Oberfläche und die Porenvolumenverteilung gleich. Durch

das Wachstum vom V_2O_5 -Kristalliten wird jedoch die Aktivität der NH_3 -Oxidation erhöht, ausserdem wird die Selektivität der Oxidation des NH_3 zu N_2 leicht vermindert.

Eine längere thermische Exposition führt jedoch auch zu Sintervorgängen in der TiO_2 -Matrix, wobei das Porenvolumen und die spezifische Oberfläche der Aktivmasse abnehmen. Die aktiven Zentren werden dadurch für die Reaktanden schlechter erreichbar, was zu einem Rückgang in der NH_3 -Oxidationsaktivität führt. Unterstützt wird diese Annahme dadurch, dass die Selektivität der NH_3 -Oxidation zu N_2 nochmals leicht abnimmt und das NH_3 verstärkt zu NO oxidiert wird.

7.5 Schlussfolgerungen und Ausblick

Mit La_2O_3 kann die thermische Stabilität von TiO_2 grundsätzlich verbessert werden, es beeinflusst jedoch durch seine basischen Eigenschaften die Kinetik der SCR-Reaktion negativ. Für SCR-Katalysatoren ist daher der Einsatz von SiO_2 bzw. WO_3 vorteilhaft, da diese beiden Oxide nicht nur das TiO_2 thermisch stabilisieren, sondern aufgrund ihrer sauren Eigenschaften im Gegensatz zum La_2O_3 auch die NH_3 -Adsorption begünstigen. Das Hauptproblem bei der thermischen Stabilisierung von SCR-Katalysatoren ist allerdings der tiefe Schmelzpunkt des V_2O_5 ($690^\circ C$), womit einer deutlich verbesserten thermischen Stabilisierung Grenzen gesetzt sind. Durch den Einsatz der obengenannten Oxide kann bei Temperaturen über $600^\circ C$ eine thermische Alterung verzögert werden, speziell wenn die thermische Exposition nur von kurzer Dauer ist.

8

Versuche am Dieselmotoren-Prüfstand

8.1 Einleitung

Die meisten in der Literatur beschriebenen Experimente mit SCR-Katalysatoren wurden unter Laborbedingungen mit synthetischem Abgas durchgeführt. Experimente unter realen Bedingungen an Dieselmotoren-Prüfständen wurden bisher allerdings nur wenige publiziert [116-118].

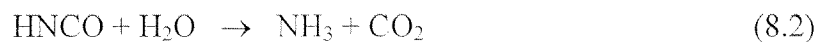
Laborexperimente mit synthetischem Abgas sind für die Weiterentwicklung und das Verständnis der Reaktivität der SCR-Katalysatoren notwendig, entsprechen der Realität aber nur unvollständig. Zur Ergänzung sind daher auch Tests am Dieselmotoren-Prüfstand mit Harnstoff als Reduktionsmittel notwendig.

Anstatt NH_3 wird heute vor allem in kleineren Anlagen, z.B. Blockheizkraftwerken, Harnstoff als Reduktionsmittel eingesetzt, da er eine Reihe von Vorteilen aufweist: Harnstoff ist ungiftig und benötigt daher keine speziellen Sicherheitsvorkehrungen zur Lagerung und Handhabung. Aus diesen Gründen wird bei mobilen SCR-Systemen auch der Einsatz von Harnstoff diskutiert. In der Regel wird Harnstoff als wässrige Lösung (30-40%) in den Abgasstrom eingedüst. Unmittelbar nach der Eindüsung der Harnstoff-Lösung in den heißen Abgasstrom werden die Aerosol-Tröpfchen aufgeheizt, wobei das Wasser verdampft.

Danach erfolgt die thermische Zersetzung des Harnstoffs in NH_3 und HNCO :



Anschliessend erfolgt die Hydrolyse der in Gleichung (8.1) gebildeten HNCO , wobei ein zweites Molekül NH_3 sowie CO_2 gebildet werden:



Die in Reaktion (8.1) gebildete HNCO ist in Gasphase relativ stabil, so dass die Hydrolyse-Reaktion (8.2) in homogener Gasphase praktisch nicht stattfindet. Andererseits wird HNCO auf vielen oxidischen Oberflächen leicht hydrolysiert, unter anderem auch auf SCR-Katalysatoren (vgl. Kapitel 4 und 5).

Problematisch ist die Tatsache, dass bei mobilen Anwendungen die Mischstrecke zwischen dem Ort der Harnstoff-Eindüsung und dem Katalysatoreintritt aus Platzgründen sehr kurz wird. Frühere Experimente an unserem Dieselmotoren-Prüfstand haben gezeigt, dass die Verweilzeit des Harnstoffs trotz einer vergleichsweise langen Mischstrecke von ca. 3.5 m nur etwa 0.1 s beträgt [116]. Unter diesen Bedingungen gelangt je nach Abgastemperatur der Hauptteil des Harnstoffs unzersetzt auf den Katalysator, wie in Abb. 8-1 gezeigt.

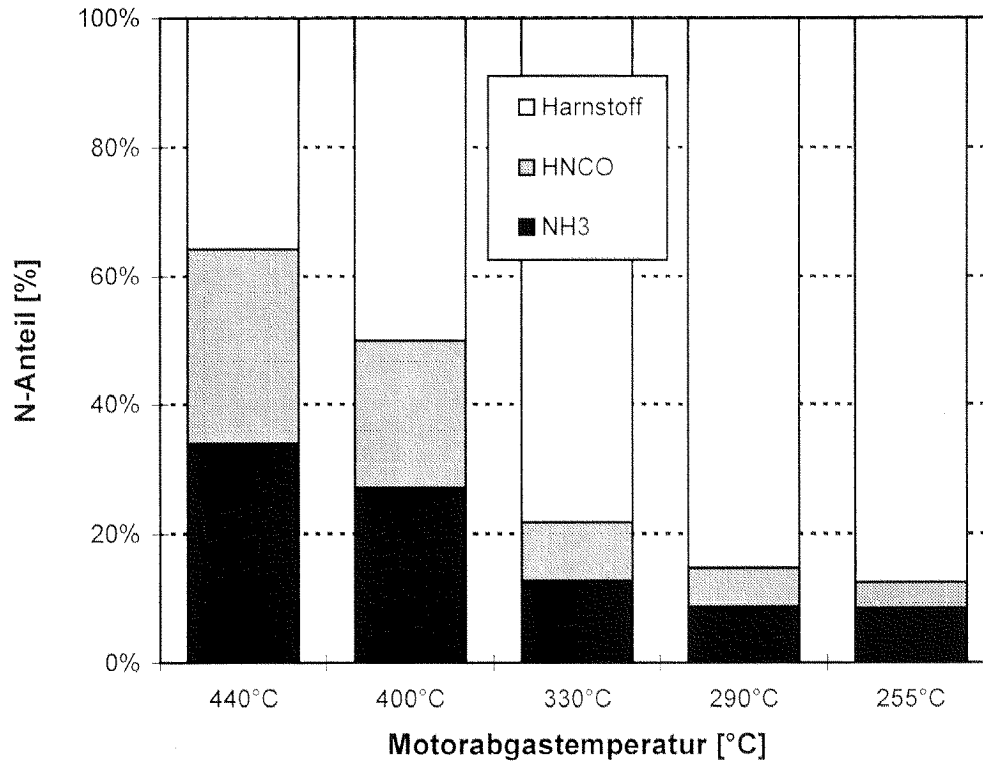


Abb. 8-1: NH₃, HNCO und Harnstoff am Katalysator-Eintritt bei verschiedenen Temperaturen [116]

8.2 Experimenteller Teil

8.2.1 Präparation des Katalysators K53

Die SCR-Versuche am Dieselmotoren-Prüfstand sollten mit ähnlichen Raum- bzw. Flächengeschwindigkeiten wie die in Kapitel 5 beschriebenen Laborexperimente durchgeführt werden, um die direkte Vergleichbarkeit zu gewähren. Dies erforderte die Präparation eines Katalysators mit einem Volumen von rund 6.5 l, was gegenüber den für die Laborversuche präparierten Katalysatormodulen (vgl. Kapitel 2) eine Vergrößerung des Katalysatorvolumens um den Faktor 1000 darstellt. Ausserdem sollte dieser Katalysator dieselbe SCR-Aktivität aufweisen wie der Referenzkatalysator K51.

Der Katalysator für den Dieselmotoren-Prüfstand, nachfolgend mit K53 bezeichnet, wurde deshalb nach demselben Verfahren wie der Referenzkatalysator K51 präpariert (vgl. Abschnitt 2.4.1, S.33). Wiederum waren mehrere Beschichtungsvorgänge notwen-

dig, um die gewünschte Beladung mit Aktivmasse (180 g/l) zu erreichen. Im Vergleich zum Referenzkatalysator K51 musste bei der Präparation besonders auf eine möglichst homogene Beschichtung der Katalysatorkanäle geachtet werden. Eine inhomogene Beschichtung des Wabenkörpers würde zu einer ungleichmässigen Durchströmung des Katalysators führen, wodurch dessen Leistungsfähigkeit herabgesetzt würde.

Abb. 8-2 zeigt den bereits im Abgasrohr fixierten Katalysator K53 vor dessen Einbau in den Abgasstrang. Tabelle 8-1 gibt einen Überblick über die Spezifikationen dieses Katalysators.

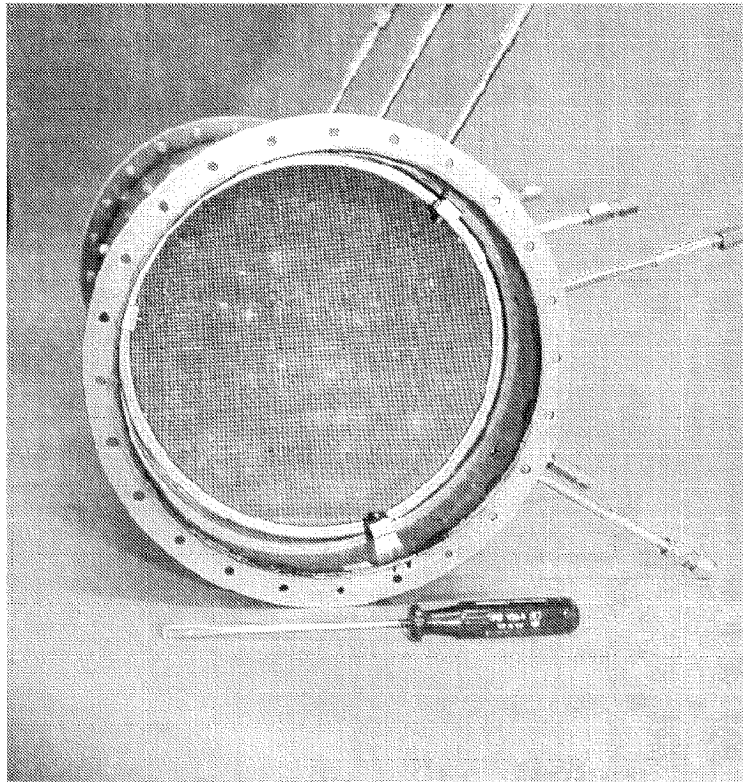


Abb. 8-2: Katalysator K53

Interne Bezeichnung	K53
Typ:	Beschichtungskatalysator
Wabenkörper:	Cordierit
Beschichtung:	V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂
Zellgeometrie:	
Zelldichte: [cpsi]	300
Öffnung: [mm]	1.3
Steg (ohne Beschichtung): [mm]	0.17
Schichtdicke: [µm]	≈ 50
Abmessungen:	
Durchmesser: [mm]	241
Länge: [mm]	151
Durchströmtes Volumen: [l]	6.55
geometrische Oberfläche: [m ²]	15.5
Aktive Masse: [g]	1200

Tabelle 8-1: Spezifikationen des Katalysators K53

8.2.2 Dieselmotoren-Prüfstand HARDI

Der Aufbau des Dieselmotoren-Prüfstands HARDI (= **HAR**nstoff-**DI**esel) ist in Abb. 8-3 schematisch dargestellt. Die technischen Daten des verwendeten Dieselmotors sind:

Motor:	MAN, D 0826 LE
Bauart:	4-Takt, Direkteinspritzung, Turbolader mit Ladeluftkühlung
Hubvolumen:	6.596 l
Nenndrehzahl:	1'500 min ⁻¹
max. Leistung bei Nenndrehzahl:	116 kW

Dieser Motor erfüllt noch nicht die heute gültigen EURO-II-Grenzwerte, d.h. die Rohemissionen für NO_x sind vergleichsweise hoch (vgl. Abb. 8-4). Die Leistungsabgabe erfolgt bei fixer Drehzahl (1500 min^{-1}) an einen Asynchrongenerator (Schorch 280 M, max. Leistung 132 kW). Weitere Details zur Anlage sind in [119] dokumentiert. In Tabelle 8-2 sind die allgemeinen Versuchsbedingungen zusammengefasst.

Die Eindüsung des Reduktionsmittels (Harnstoff-Lösung 40 und 15% oder NH_3 -Lösung 24 und 10%) erfolgt mit einer luftgestützten Zweistoffdüse kurz nach dem Turbolader, ca. 3.5 m vor dem Eintritt in den SCR-Katalysator.

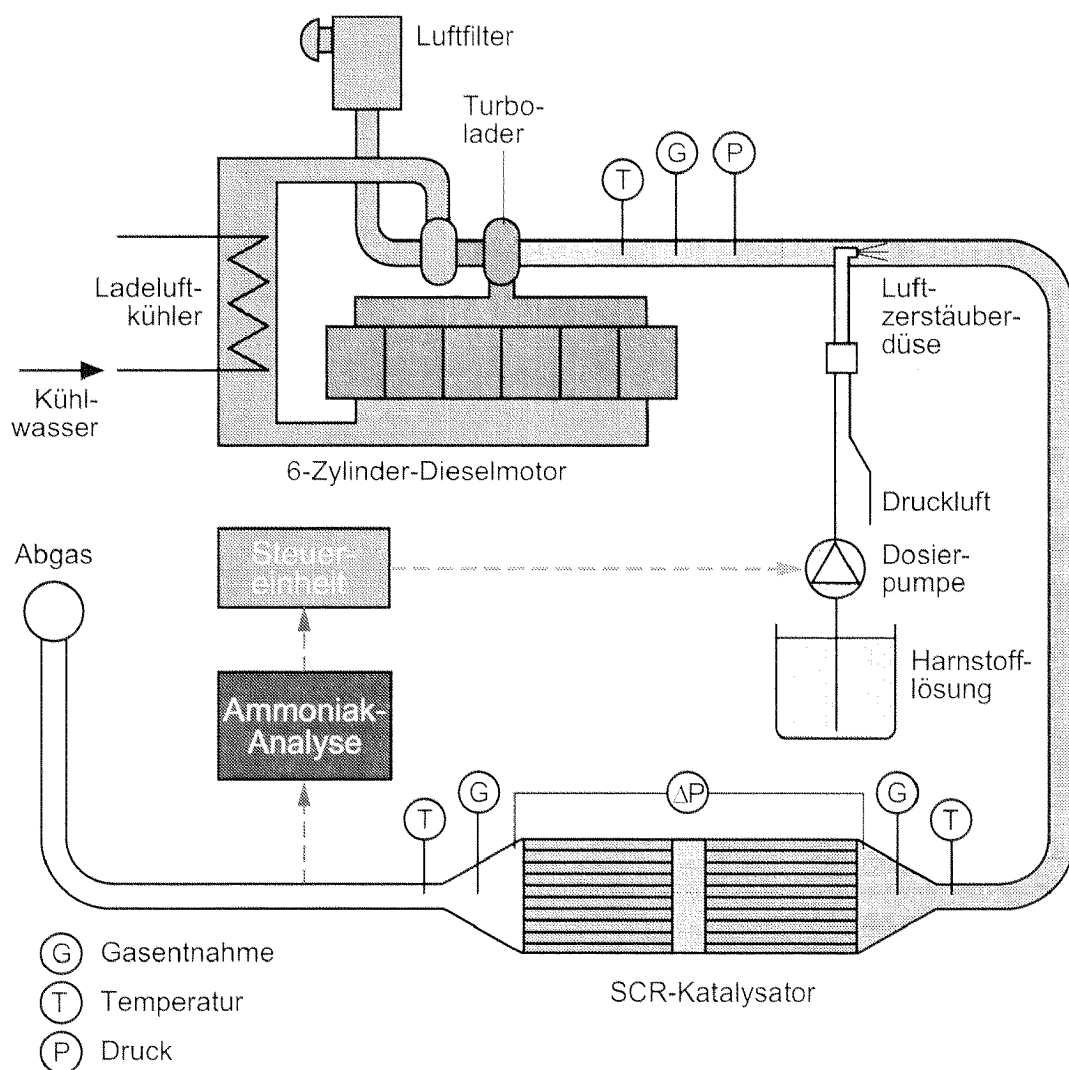


Abb. 8-3: Schematischer Aufbau des Dieselmotoren-Prüfstands HARDI

Last elektr. [kW]	T Lade- luft [°C]	T Motor- austritt [°C]	T vor Kat. [°C]	T nach Kat. [°C]	Δp Kat. K53 [mbar]	Abgasvolumen- strom		SV Kat. K53 [h ⁻¹]
						trocken [m _N ³ · h ⁻¹]	feucht [m _N ³ · h ⁻¹]	
92	55	480	445	468	12.0	354	382	58'500
73	45	425	395	415	10.0	322	346	52'800
50	38	345	320	340	6.8	280	298	45'500
40	35	305	285	305	6.0	266	281	42'900
30	30	262	250	260	5.0	254	267	40'800
25	30	240	230	235	4.5	247	259	39'500

Tabelle 8-2: Abgastemperaturen, Druckabfall, Abgasvolumenstrom sowie Raumgeschwindigkeit des Katalysators K53 bei den untersuchten Lastpunkten.

8.2.3 Abgasanalytik

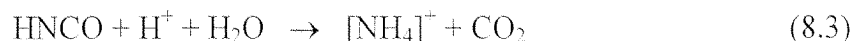
Analyse der konventionellen Abgaskomponenten

Die Abgaskomponenten CO, CO₂ und N₂O wurden mit einem Mehrkomponenten-Prozessspektrometer (Perkin Elmer MCS 100) gemessen. Die NO- und NO₂-Bestimmung erfolgte vor dem Katalysator elektrochemisch (AEG 4000 S) und nach dem Katalysator mittels Chemilumineszenz-Detektor (Tecan CLD 502). Die O₂-Konzentration wurde mit einem Messgerät auf Basis Paramagnetismus (Helantec OX2) bestimmt, und die unvollständig verbrannten Kohlenwasserstoffe wurden mit einem Flammenionisationsdetektor (J.U.M. VE7) gemessen.

Analyse von NH₃ und HNCO

NH₃ und HNCO nach Katalysator wurden mit einem am PSI entwickelten kontinuierlich messenden Analysator erfasst. Dazu wird ein konstanter Gasstrom aus dem Messgas entnommen und NH₃ sowie HNCO in einem konstanten Strom einer Absorptionslösung

absorbiert. Ein Teilstrom dieser Lösung wird alkalisiert und die NH_3 -Konzentration direkt mit einer NH_3 -sensitiven Elektrode gemessen. Der zweite Teilstrom wird zuerst sauer gestellt, wobei HNCO gemäss Gleichung 8.3 zu NH_4^+ -Ionen und CO_2 hydrolysiert wird:



Anschliessend wird die Lösung wieder alkalisch gestellt und mit einer zweiten NH_3 -sensitiven Elektrode die Summe von $(\text{NH}_3 + \text{HNCO})$ bestimmt. In [120] ist diese Messmethode ausführlich beschrieben.

8.3 Resultate

8.3.1 Einfahren des Katalysators vor Messbeginn

Vor Messbeginn wurde der Katalysator während 100 h unter DeNO_x -Bedingungen (Reduktionsmittel: Harnstoff-Lösung 40%) eingefahren, mehrheitlich bei 405°C , entsprechend einer elektrischen Last von 72 kW.

8.3.2 Rohemissionen des Dieselmotors vor und nach Katalysator

Abb. 8-4 zeigt die NO_x , CO- und HC-Emissionen des Dieselmotors vor und nach dem Katalysator ohne Reduktionsmittel-Dosierung. Es ist zu sehen, dass die Kohlenwasserstoff-Emissionen nach dem Katalysator etwa 70 bis 80% geringer sind. Hingegen beobachtet man einen deutlichen Anstieg der CO-Konzentration nach Katalysator. Dieses Verhalten ist charakteristisch für V_2O_5 -haltige SCR-Katalysatoren, die einen Grossteil der Kohlenwasserstoffe nur bis zum CO oxidieren. Die NO_x -Emissionen sind Richtwerte und schwanken je nach Witterungseinflüssen (v.a. Luftfeuchtigkeit) und Betriebszeit des Motors innerhalb etwa 10-15%.

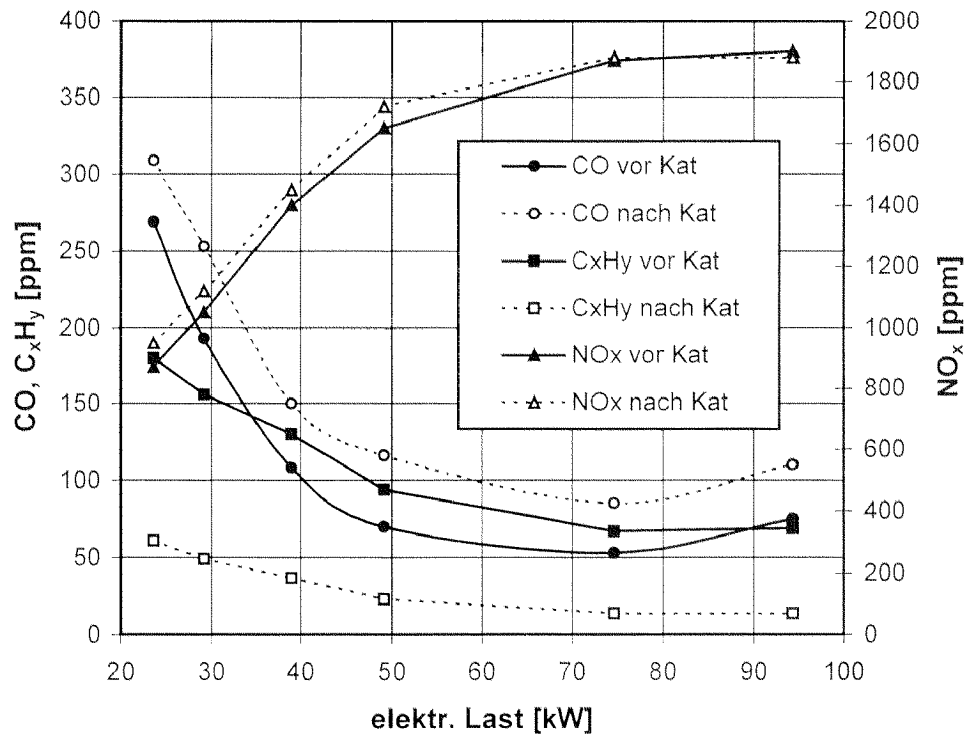


Abb. 8-4: Rohemissionen des Dieselmotors vor und nach dem SCR-Katalysator, ohne Reduktionsmittel-Dosierung

8.3.3 Entstickungsleistung des Katalysators im Neuzustand

Die Entstickungsversuche wurden bei sechs verschiedenen Katalysatortemperaturen bzw. Motorlasten mit 40% Harnstoff-Lösung und 24% NH_3 -Lösung als Reduktionsmittel durchgeführt. Bei den beiden tiefsten Lasten mit nur geringen NO_x -Umsätzen wurden 15% Harnstoff-Lösung bzw. 10% NH_3 -Lösung als Reduktionsmittel verwendet, um die Dosierraten besser anpassen zu können.

Die Abb. 8-5 und 8-6 zeigen den Entstickungsgrad in Funktion des Reduktionsmittel-Schlupfs mit Harnstoff-Lösung bzw. NH_3 als Reduktionsmittel. In Tabelle 8-3 sind die Entstickungsgrade bei einem Reduktionsmittel-Schlupf von max. 10 ppm sowie die maximalen Entstickungsgrade, entsprechend einem Reduktionsmittel-Schlupf von 100-200 ppm, nochmals zusammengefasst.

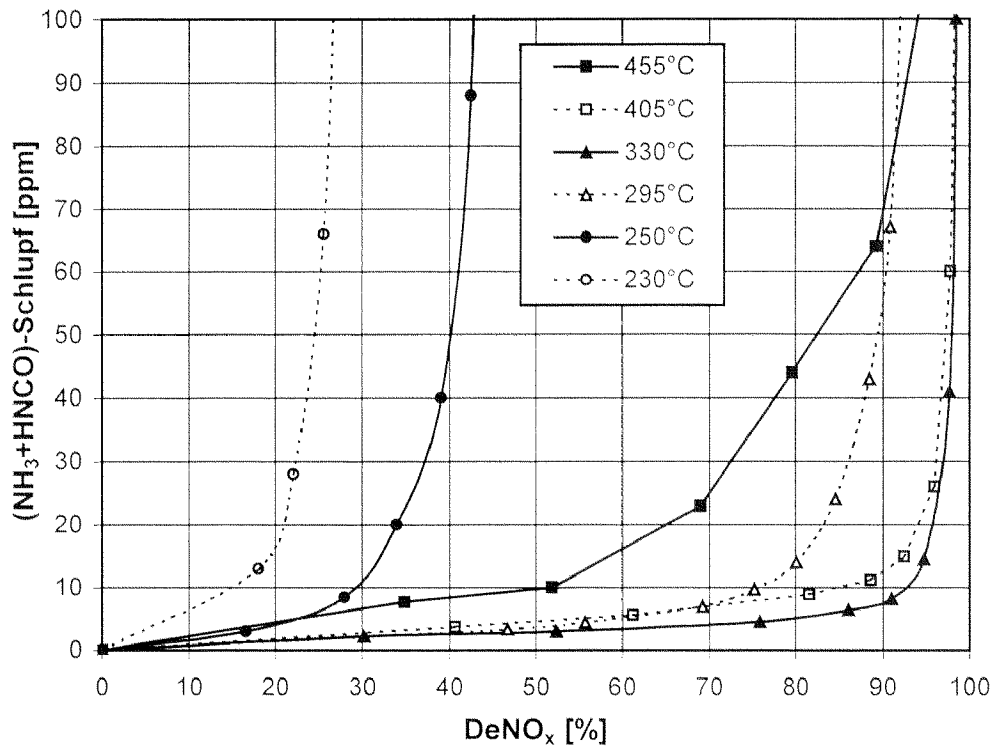


Abb. 8-5: (NH₃ + HNCO)-Schlupf in Funktion des Entstickungsgrades
 Katalysator K53 nach 100 Betriebsstunden
 Reduktionsmittel: Harnstofflösung 40% und 15%
 SV = 39'600-58'300 h⁻¹, AV = 16.5-24.3 m³/(m²·h)

Betrachtet man die maximal möglichen Entstickungsgrade bei hohem NH₃-Schlupf, so sind die Resultate im Temperaturbereich von 295°C bis 455°C mit beiden Reduktionsmitteln identisch. Praktisch relevant ist allerdings die Betrachtung des möglichen Entstickungsgrades bei einem geringen Reduktionsmittel-Schlupf von maximal 10 ppm. Vergleicht man die Resultate der beiden Reduktionsmittel unter diesem Aspekt, so werden mit Harnstoff-Lösung schlechtere Entstickungsgrade als mit NH₃-Lösung erreicht. Dies ist im wesentlichen bedingt durch die der SCR-Reaktion vorgeschalteten Schritte der Reduktionsmittel-Aufbereitung (vgl. Abschnitt 8.1, S.135).

Bei 455°C ist die Entstickungsleistung bei maximal 10 ppm Reduktionsmittel-Schlupf sowohl mit Harnstoff-Lösung als auch mit NH₃-Lösung unerwartet tief. Dieses Ergebnis kann nicht alleine mit der bei dieser Temperatur hohen Raumgeschwindigkeit von 58'500 h⁻¹ erklärt werden. Entsprechend den Laborversuchen (vgl. Kapitel 5) sollte der NO_x-Umsatz unter diesen Bedingungen etwa 85 bis 90% betragen.

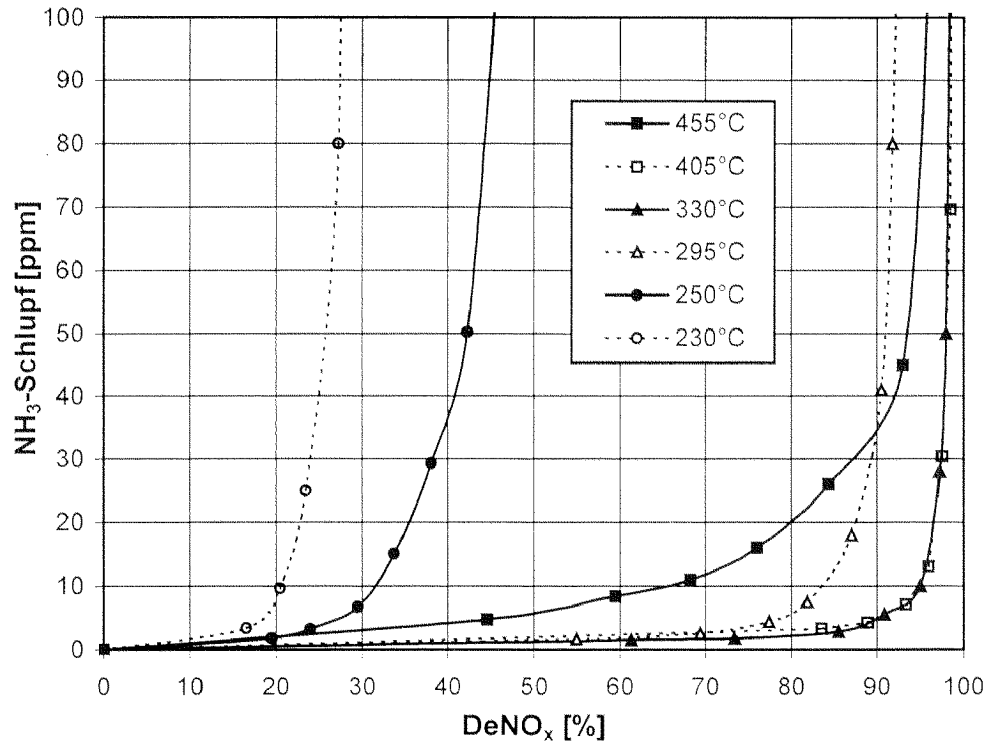


Abb. 8-6: NH₃-Schlupf als Funktion des Entstickungsgrades
 Katalysator K53 nach 100 Betriebsstunden
 Reduktionsmittel: NH₃-Lösung 24% und 10%
 SV = 39'600-58'300 h⁻¹, AV = 16.5-24.3 m³/(m²·h)

Die N₂O-Bildung bei den beiden höchsten Temperaturen bzw. Motorlasten ist gering, bei 455°C Katalysatortemperatur und $\alpha = 1$ werden 15 ppm N₂O gebildet, bei 405°C sind es noch 5 ppm. Der Einfluss der NH₃-Oxidation war auch bei der höchsten Katalysatortemperatur vernachlässigbar, da keine erhöhte Reduktionsmittel-Dosierung notwendig war.

Bei den tiefsten Katalysatortemperaturen (255°C und 235°C) werden mit beiden Reduktionsmitteln nur Umsätze von 20 bis 30 % erreicht. Diese sind im Vergleich zum Labormuster K51 trotz tieferer Raumgeschwindigkeiten deutlich geringer. In diesem Temperaturbereich wird die SCR-Aktivität des Katalysators durch Adsorption der im realen Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe stark verringert.

Katalysator K53		Harnstoff-Lösung		NH ₃ -Lösung	
T _{Kat.} [°C]	SV [h ⁻¹]	DeNO _x 10 ppm [%]	DeNO _x max. [%]	DeNO _x 10 ppm [%]	DeNO _x max. [%]
455	58'500	52	96	64	97
405	52'800	84	98.2	95	98.9
330	45'500	93.5	98.5	95	98.8
295	42'900	76	92.0	84	92.6
255	40'800	30	42	31	48
230	39'500	15	27	21	27

Tabelle 8-3: DeNO_x bei max. 10 ppm Reduktionsmittel-Schlupf und maximales DeNO_x

8.3.4 Vergleich verschiedener Reduktionsmittel

Bei der Verwendung von Harnstoff-Lösung als Reduktionsmittel können die schlechten Resultate bei 455°C Katalysatortemperatur zum Teil durch die der SCR-Reaktion vorgelagerten Schritte der Reduktionsmittel-Aufbereitung erklärt werden. Mit NH₃-Lösung als Reduktionsmittel treten diese Schritte jedoch nicht auf, in diesem Fall muss nur die NH₃-Lösung verdampfen. Um den Einfluss der Reduktionsmittel-Aufbereitung genauer zu untersuchen, wurden zusätzliche Versuche mit gasförmigem NH₃ sowie mit einer Harnstoff-Schmelze bei 455 und 405°C Katalysatortemperatur durchgeführt, die in den Abb. 8-7 und 8-8 dargestellt sind.

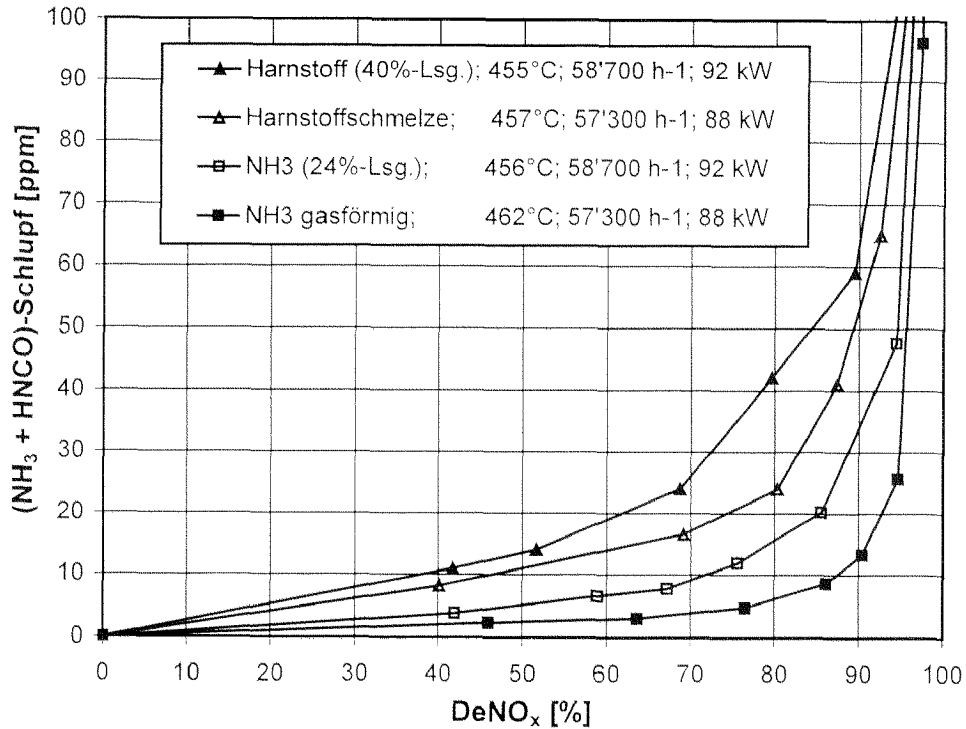


Abb. 8-7: Vergleich verschiedener Reduktionsmittel bei 455°C Katalysator-temperatur

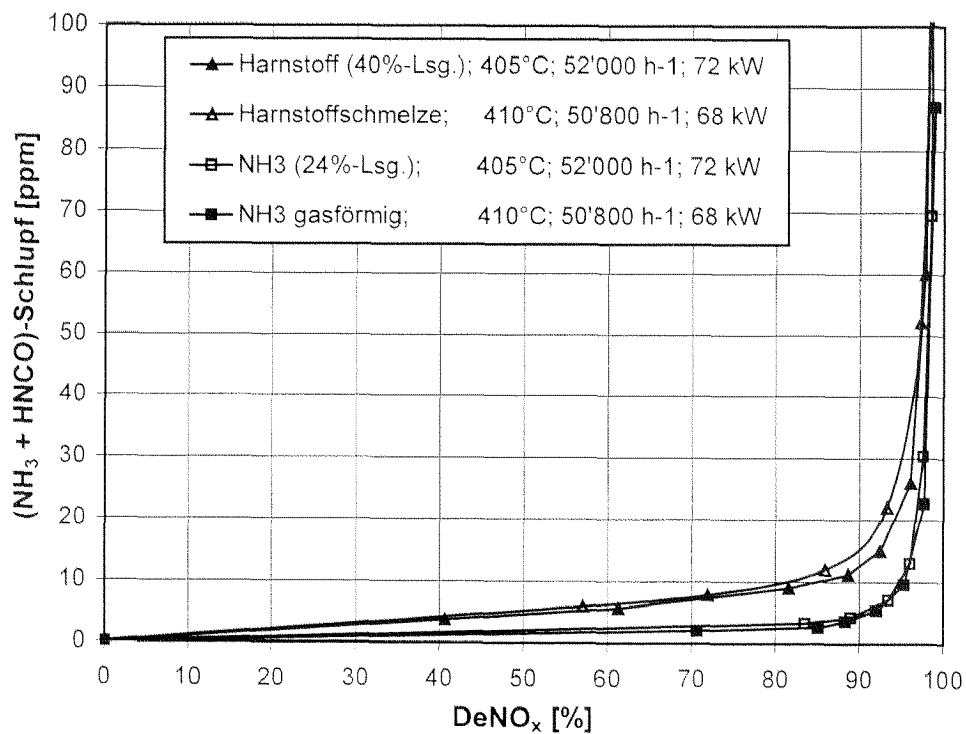


Abb. 8-8: Vergleich verschiedener Reduktionsmittel bei 405°C Katalysator-temperatur

Bei 455°C Katalysatortemperatur sind die Unterschiede zwischen den Reduktionsmitteln besonders ausgeprägt. Mit gasförmigem NH_3 wird bei 10 ppm Schlupf noch ein NO_x -Umsatz von 87% erzielt, was aufgrund der Labormessungen an Katalysator K51 (vgl. Abschnitt 5.3.1, S.80) auch erwartet wurde. Mit NH_3 -Lösung erreicht man unter denselben Bedingungen noch einen NO_x -Umsatz von 72%. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Verdampfung des NH_3 /Wasser-Aerosols am Katalysatoreintritt wegen der kurzen Verweilzeit noch nicht völlig abgeschlossen ist.

Mit der Harnstoff-Schmelze und der Harnstoff-Lösung werden wesentlich schlechtere Resultate erzielt. Dafür sind die vorgelagerten Schritte der Harnstoff-Pyrolyse bzw. der HNCO-Hydrolyse sowie die Verdampfung des Aerosols im Falle der Harnstoff-Lösung verantwortlich.

Die Unterschiede zwischen gasförmigem NH_3 und NH_3 -Lösung sowie zwischen geschmolzenem Harnstoff und Harnstoff-Lösung sind bei Katalysatortemperaturen von 405°C oder tiefer nicht mehr nennenswert. Offenbar spielt die Verdampfung des im Aerosol enthaltenen Wassers nur noch eine untergeordnete Rolle. Der Einfluss des Harnstoff-Aufbereitung bleibt hingegen noch deutlich sichtbar.

8.3.5 Lastwechselversuche

Die Lastwechselversuche wurden von 235°C / 25 kW auf 405°C / 72 kW durchgeführt. Nach Erreichen stationärer Katalysatorbedingungen (Temperaturen, DeNO_x und Reduktionsmittel-Schlupf) wurde die Last auf den neuen Wert eingestellt und gleichzeitig die Harnstoff-Dosierstratege entsprechend einer der nachstehend aufgeführten Dosierstrategien angepasst:

a) Dosierung als Funktion der Last

Entsprechend den unter stationären Bedingungen ermittelten optimalen Dosierraten ($\text{NH}_3 + \text{HNCO}$ -Schlupf < 20 ppm) für die verschiedenen Lastpunkte wird die Dosierung der aktuellen Last nachgefahren. Bei diesem Verfahren wird nicht berücksichtigt, dass sich die Katalysatortemperatur und somit die Katalysatoraktivität nach einem Lastwechsel nur langsam ändert. Somit wird beispielsweise in der ersten Phase eines Lastwechsels von tiefer zu hoher Last zuviel Reduktionsmittel dosiert.

b) Dosierung als Funktion der Last und der Katalysatortemperatur

Die Dosierrate wird neben der Last zusätzlich der aktuellen Katalysatortemperatur angepasst. Somit wird die aktuelle Katalysatoraktivität bei einer bestimmten Temperatur mitberücksichtigt. Dies bedeutet beispielsweise, dass bei hoher Last und noch tiefer Katalysatortemperatur weniger Reduktionsmittel dosiert wird.

c) Geregelte Dosierung als Funktion der Last und der Katalysatortemperatur

Die Dosierrate wird primär entsprechend der Last und der aktuellen Katalysatortemperatur angepasst. Ein NH_3 -Sensor misst zusätzlich den NH_3 -Schlupf nach Katalysator und korrigiert die Dosierrate entsprechend.

In den Abb. 8-9 und 8-10 sind die Entstickungsgrade und der NH_3 -Schlupf bei Lastsprüngen von $235^\circ\text{C} / 25 \text{ kW}$ auf $405^\circ\text{C} / 72 \text{ kW}$ mit den drei zuvor beschriebenen Dosierstrategien dargestellt. Bei einer Reduktionsmittel-Dosierung nur in Funktion der Last wird nach dem Lastwechsel sofort eine Spitze von ca. 600 ppm NH_3 erreicht. Danach nimmt der NH_3 -Schlupf mit zunehmenden Katalysatortemperatur bzw. -aktivität ab, bis nach ca. 8 Min. der Stationärwert erreicht ist.

Ein wesentlich kleinerer NH_3 -Peak wird beobachtet, wenn die Dosierung zusätzlich als Funktion der Katalysatortemperatur angepasst wird. Der NH_3 -Schlupf steigt deutlich langsamer an, erreicht nach ca. 2 Min. ein Maximum von 150 ppm und sinkt danach bis zum Endwert ab.

Das beste Resultat wird mit der geregelten NH_3 -Dosierung erzielt: Der NH_3 -Schlupf steigt nur kurz auf 110 ppm an und sinkt rasch bis auf ca. 20 ppm ab. Allerdings beobachtet man einen kurzfristigen Einbruch in der Entstickungsleistung.

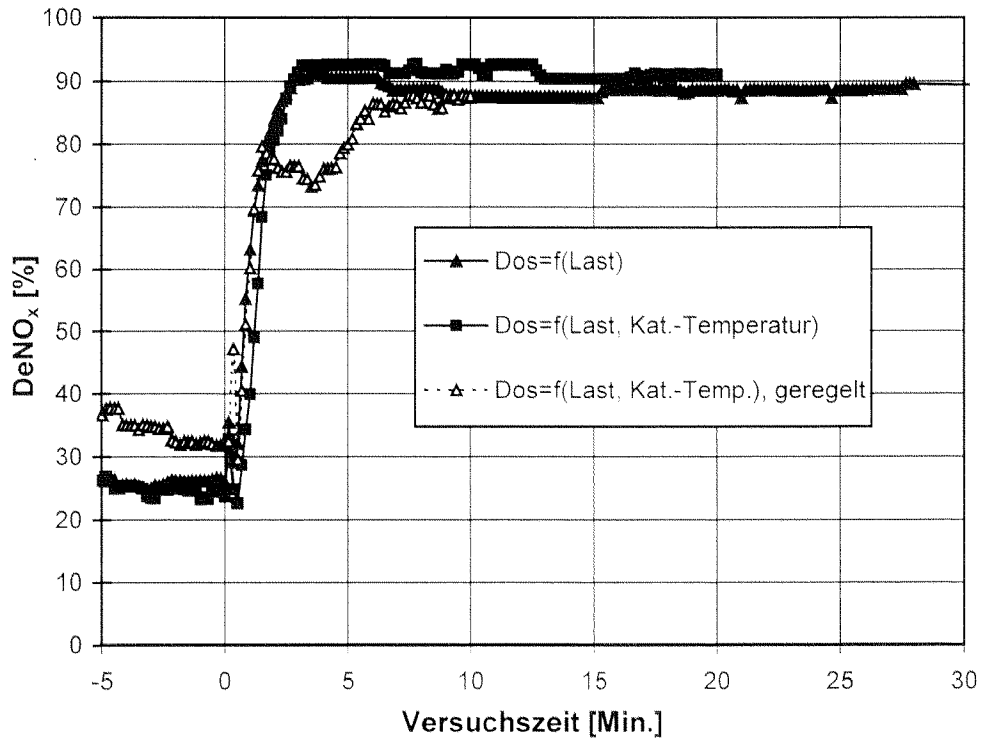


Abb. 8-9: Entstickungsleistung bei Lastwechsel von 235°C / 25 kW auf 405°C / 72 kW

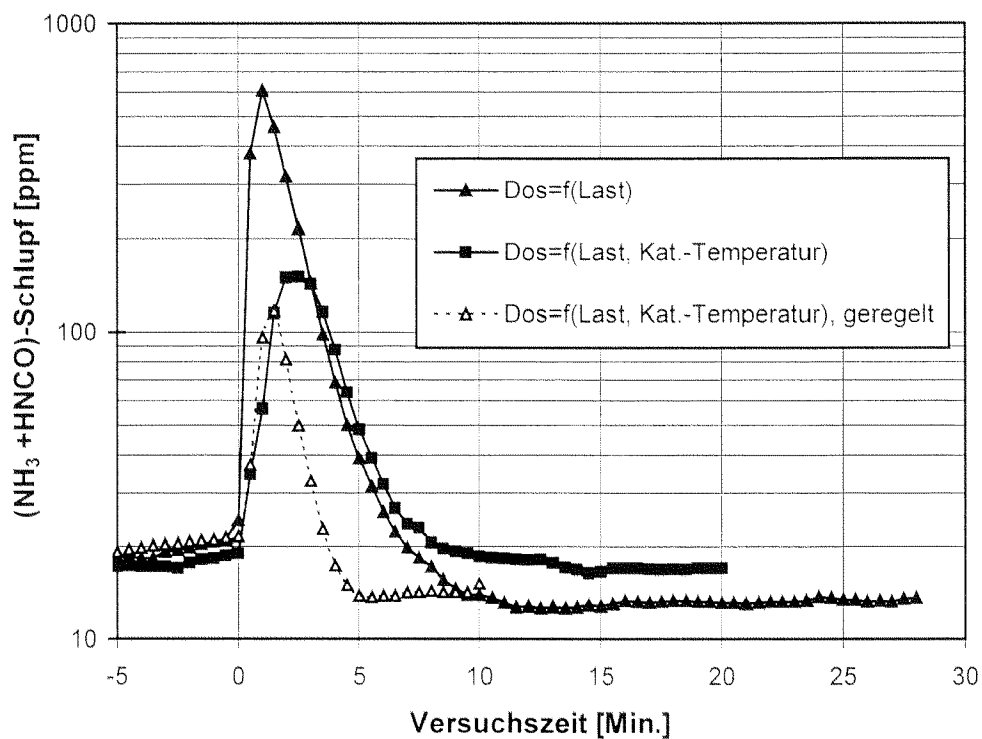


Abb. 8-10: (NH₃ + HNCO)-Schlupf bei Lastwechsel von 235°C / 25 kW auf 405°C / 72 kW

8.3.6 Alterung des Katalysators

Der Katalysator K53 wurde bei 72 kW / 405°C unter Harnstoff-SCR-Bedingungen gealtert. Nach einer Betriebsdauer von insgesamt 1000 h erfolgte eine erneute Untersuchung der Leistungsfähigkeit dieses Katalysators. Die Abb. 8-11 und 8-12 zeigen den Entstickungsgrad als Funktion des Reduktionsmittel-Schlupfs mit Harnstoff- und NH₃-Lösung als Reduktionsmittel.

Mit Harnstoff als Reduktionsmittel tritt nach der Alterung bereits bei kleinen Dosierraten ein deutlicher (NH₃ + H₂CO)-Schlupf auf, so dass bei maximal 10 ppm Schlupf wesentlich geringere NO_x-Umsätze erreicht werden als im Neuzustand (vgl. Abb. 8-5). Besonders deutlich ist der Rückgang der Leistungsfähigkeit des Katalysators bei den beiden höchsten Temperaturen. Gegenüber dem Neuzustand des Katalysators ist auch mit NH₃-Lösung als Reduktionsmittel ebenfalls ein deutlicher, wenn auch weniger ausgeprägter Aktivitätsrückgang sichtbar (vgl. Abb. 8-6).

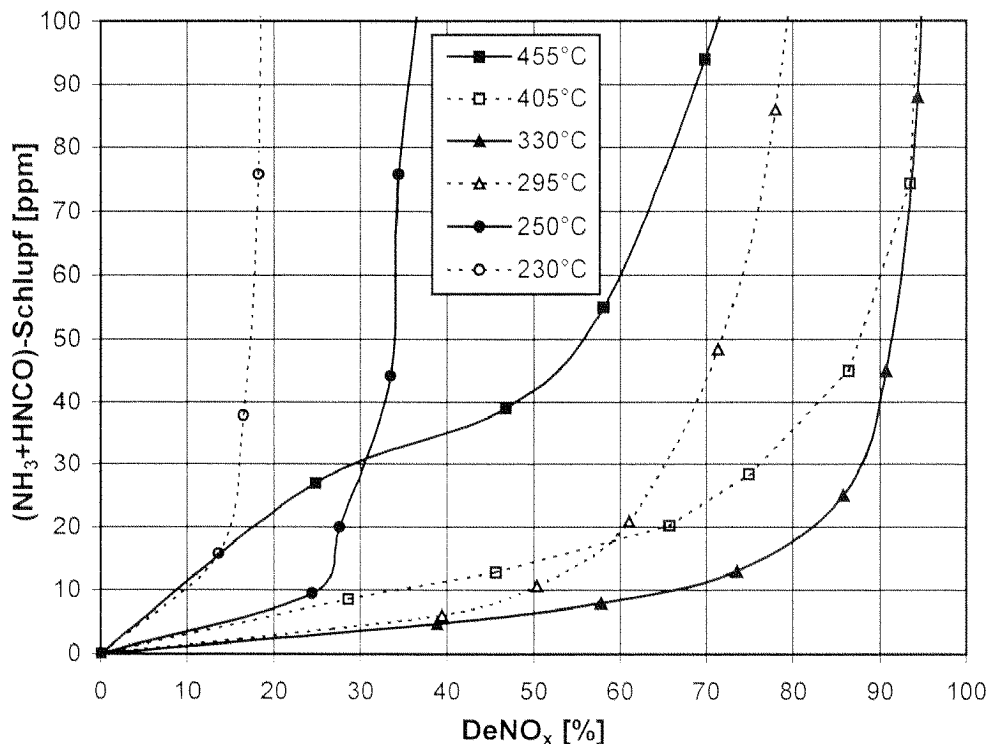


Abb. 8-11: (NH₃ + H₂CO)-Schlupf in Funktion des Entstickungsgrades
Katalysator K53 nach 1000 Betriebsstunden
Reduktionsmittel: Harnstofflösung 40% und 15%
SV = 39'600-58'300 h⁻¹, AV = 16.5-24.3 m³/(m²·h)

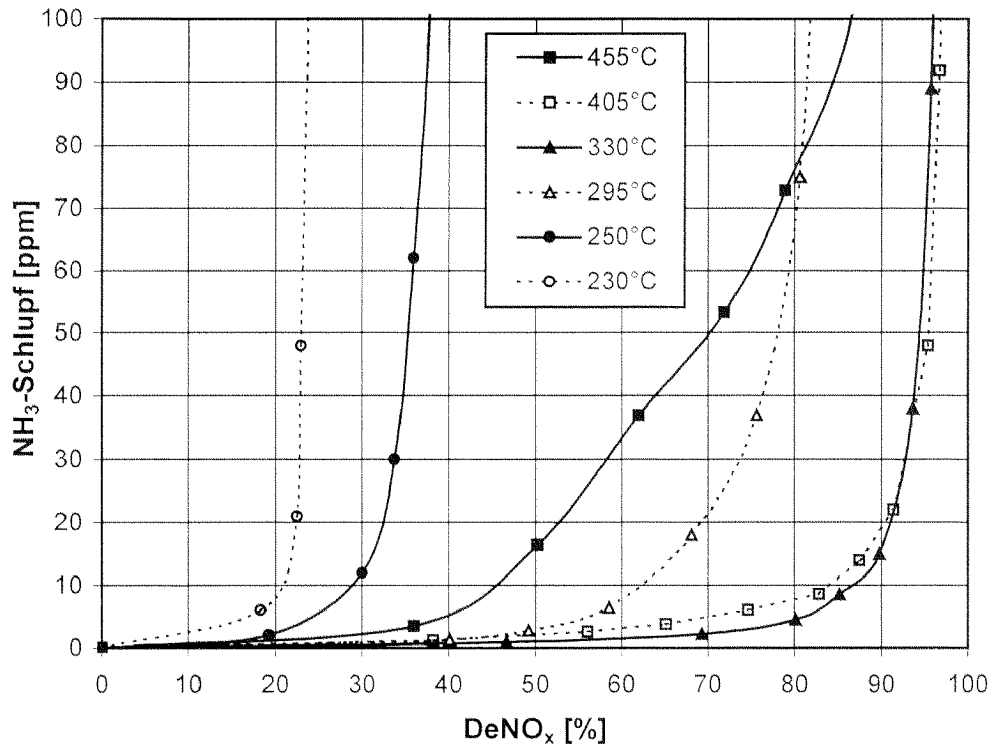


Abb. 8-12: NH₃-Schlupf in Funktion des Entstickungsgrades
 Katalysator K53 nach 1000 Betriebsstunden
 Reduktionsmittel: NH₃-Lösung 24% und 10%
 SV = 39'600-58'300 h⁻¹, AV = 16.5-24.3 m³/(m²·h)

8.3.7 Regenerationsversuche

Eine thermische Alterung des Katalysators kann praktisch ausgeschlossen werden. Wie bereits in Kapitel 7 erwähnt, übersteigen die maximalen Betriebstemperaturen am Dieselmotoren-Prüfstand 480°C nicht. Für eine thermische Desaktivierung sind wesentlich höhere Temperaturen von bis zu 650°C notwendig. Als mögliche Ursachen für die Desaktivierung werden daher vermutet:

- Belegung des Katalysators mit Russ und schwerflüchtigen, thermisch sehr stabilen organischen Verbindungen, die beispielsweise durch Reaktion mit dem Reduktionsmittel entstehen können, z.B. Phthalimid.
- Belegung des Katalysators mit anorganischen Bestandteilen des Rauchgases. Mögliche Quellen sind Schmierölzusätze (Zn, P, Ca, Mg), Feinstaub in der Verbren-

nungsluft sowie Verunreinigungen im Harnstoff selbst, da für die Herstellung der Harnstoff-Lösung deionisiertes Wasser verwendet wurde.

- mangelhafte Abriebfestigkeit der katalytisch aktiven Schicht

In einem ersten Regenerationsversuch wurde der Katalysator während 24 h bei 460°C / 95 kW ohne Reduktionsmittel-Dosierung ausgeheizt. Bei dieser Temperatur werden Russ und Kohlenwasserstoffe auf der Katalysatoroberfläche wegoxidiert, ausserdem werden dadurch eventuell vorhandene N-haltige Verbindungen von der Katalysatoroberfläche entfernt. Vergleichsmessungen im Anschluss an diesen Versuch zeigten jedoch keine Verbesserungen der Aktivität.

Anschliessend an diesen Versuch wurde der Katalysator ausgebaut. Die Eintrittsseite des Katalysators war mit einer dünnen Russschicht bedeckt, welche mit Druckluft ausgeblasen wurde. Anschliessend wurde der Katalysator während 4 h bei 520°C im Muffelofen kalziniert. Nach der Kalzinierung waren sämtliche restlichen Russspuren verschwunden und der Katalysator hatte dasselbe Aussehen wie im Neuzustand. Das Katalysatorgewicht wurde ebenfalls überprüft und entsprach demjenigen im Neuzustand. Diese Erkenntnisse zeigen, dass die Abriebfestigkeit der Aktivmasse sehr gut ist und der Aktivitätsrückgang nicht auf einen Verlust an Aktivmasse zurückgeführt werden kann. Die darauffolgenden Aktivitätsmessungen zeigten jedoch, dass auch durch die Kalzinierung keine Aktivitätsverbesserung erreicht wurde.

8.3.8 Analyse der aktiven Schicht

Verschiedene Proben des Katalysators K53 wurden entweder in einer KHSO_4 -Schmelze oder in einer $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ -Schmelze aufgeschlossen. Neben der Bestimmung von V, W und Ti wurde auch nach Ca, Mg, Zn und P gesucht. Die Analyse der aufgeschlossenen Proben erfolgte mittels ICP (inductively coupled plasma).

Wie in Tabelle 8-4 gezeigt, wurden sowohl am Katalysatoreintritt als auch am Katalysatoraustritt deutliche Mengen an Ca, Mg und P gefunden. Interessanterweise wurden nur sehr kleine Mengen an Zn gefunden, es scheint nicht bevorzugt auf der Katalysatoroberfläche abgeschieden zu werden. Ca ist relativ homogen über die gesamte Katalysatorlänge verteilt, wogegen die Mg- und P-Konzentrationen am Katalysatoreintritt etwa

dreimal höher als am Katalysatoraustritt sind. Ca und Mg stammen dabei nicht aus der Harnstoff-Lösung, da für deren Herstellung deionisiertes Wasser verwendet wurde.

Probe	Zn [Gew.-%]	P [Gew.-%]	Ca [Gew.-%]	Mg [Gew.-%]
K51 (Referenz)	0.01	0.08	0.06	0.07
K53 Eintritt Probe 1	0.03	0.34	0.13	0.14
K53 Eintritt Probe 2	0.04	0.36	0.13	0.11
K53 Austritt	0.02	0.15	0.13	0.05

Tabelle 8-4: Analyseresultate verschiedener Proben des Katalysators K53 und Vergleich mit Referenzkatalysator K51

8.4 Diskussion

8.4.1 Resultate im Neuzustand

Die Aktivität des Referenzkatalysators K51 (vgl. Abschnitt 5.3.1 S. 80) konnte mit dem Katalysator K53 gut reproduziert werden. Dies zeigen die Resultate, die am Prüfstand bei 330 und 405°C mit NH₃-Lösung als Reduktionsmittel erhalten wurden. Bei diesen Temperaturen sind die Raumgeschwindigkeit bzw. die Flächengeschwindigkeit des Katalysators K53 und des Referenzkatalysators K51 sehr ähnlich und die erreichten Entstickungsgrade sind sowohl im Labor als auch am Dieselmotoren-Prüfstand gleich hoch.

Bei Temperaturen unterhalb 300°C ist die Entstickungsleistung am Prüfstand deutlich schlechter als bei vergleichbaren Laborexperimenten. Dies ist, wie schon zuvor erwähnt, durch die reversible Adsorption von im Dieslabgas enthaltenen Kohlenwasserstoffen bedingt, wobei möglicherweise bevorzugt N-haltige Kohlenwasserstoffe adsorbiert werden. Speziell nach einem Kaltstart und den damit verbundenen extrem hohen

Kohlenwasserstoff-Emissionen ist daher die Aktivität des SCR-Katalysators nachhaltig vermindert.

Bei tiefen Abgastemperaturen wird ausserdem ein geringer Teil der Kohlenwasserstoffe auf dem SCR-Katalysator zu höheren Carbonsäuren wie Buttersäure und Valeriansäure oxidiert, die sich oft schon am charakteristischen Geruch des Abgases feststellen lassen. Eine detaillierte Untersuchung der Oxidation von Kohlenwasserstoffen auf einem SCR-Katalysator ist in [121] publiziert.

Bei Raumgeschwindigkeiten oberhalb etwa $50'000 \text{ h}^{-1}$ kommt der Aufbereitung des Reduktionsmittels eine grosse Bedeutung zu. Das zur Verfügung stehende Katalysatorvolumen reicht dann für eine vollständige Aufbereitung des Reduktionsmittels nicht mehr aus. Dadurch kommt es zu einer deutlichen Verschlechterung der Entstickungsleistung, wenn gleichzeitig ein tiefer Reduktionsmittel-Schlupf gefordert ist.

Zur Vermeidung der Probleme mit der Harnstoff-Aufbereitung wurde der Einsatz eines zusätzlichen Hydrolyse-Katalysators vorgeschlagen, beispielsweise im VHRO-System [97]. Unsere Experimente haben hingegen gezeigt (vgl. Kapitel 4 und 5), dass auch SCR-Katalysatoren eine hohe HNCO-Hydrolyseaktivität besitzen. Daher wird möglicherweise eine insgesamt bessere Performance eines SCR-Systems erreicht, wenn statt eines Hydrolysekatalysators ein zusätzlicher SCR-Katalysator mit gleichem Volumen eingesetzt wird.

8.4.2 Lastwechselfersuche

Grundsätzlich beobachtet man beim Katalysator K53 ein schnelles Ansprechen auf Lastwechsel. Der Reduktionsmittel-Schlupf ist jedoch stark von der Dosierstrategie des Reduktionsmittels während des Lastwechsels abhängig. Durch die etwa fünfmal geringere Aktivmasse des Katalysators K53 im Vergleich zu früher getesteten Vollkatalysatoren können zu hohe Reduktionsmittel-Konzentrationen während des Lastwechsels weniger gut aufgefangen werden. Dies führt bei einer ungeeigneten Reduktionsmittel-Dosierstrategie (z.B. Dosierung nur in Funktion der Last) zu kurzzeitig sehr hohen NH_3 -Spitzenkonzentrationen nach dem SCR-Katalysator. Unter solchen Bedingungen wirkt sich zusätzlich die Tatsache negativ aus, dass mit dem Katalysator K53 bei tiefen Temperaturen nur geringe Entstickungsgrade möglich sind. Mit günstigeren Strategien

für die Reduktionsmittel-Dosierung ist es hingegen möglich, den NH_3 -Schlupf während des Lastwechsels deutlich zu verringern.

8.4.3 Resultate nach 1000 h Alterung

Der Hauptgrund für die Verringerung der katalytischen Aktivität ist die Auslagerung von anorganischen Verunreinigungen (v.a. Ca, Mg, Zn und P), die grösstenteils aus mitverbranntem Motorenöl stammen. Gemäss Herstellerangaben enthält das von uns verwendete Motorenöl unter anderem folgende Komponenten als Additive:

Zn:	0.1 Gew.-%
Ca:	0.2 – 0.3 Gew.-%
Mg:	0.08 Gew.-%
P:	0.1 Gew.-%

Ca- und Mg-Sulfonate werden dem Motorenöl als basische Detergentien zur Neutralisation von Säuren und zum Korrosionsschutz zugefügt. Zn und P (als Zinkdithiophosphat) verhindern Öloxidation und Öleindickung sowie Verschleiss.

Überraschend ist die Tatsache, dass Phosphor offenbar bevorzugt auf dem Katalysator ausgelagert wird, wie die Analyseresultate gezeigt haben. Die inhibierende Wirkung von Phosphor auf die SCR-Aktivität ist bereits bekannt. Blanco et al. [122] beobachteten an Katalysatorpellets, für deren Herstellung ein H_3PO_4 -haltiger Binder eingesetzt wurde, ebenfalls einen Abfall der SCR-Aktivität. Allerdings lag der Phosphorgehalt dieser Katalysatoren im Bereich von 10 bis 20 Gew.-%.

Ca und Mg neutralisieren als basische Oxide bevorzugt die stark sauren WO_3 -Zentren, die für die NH_3 -Adsorption wesentlich sind. Obwohl Zn in ähnlicher Konzentration im Motorenöl vorhanden ist, wird nur wenig auf dem Katalysator ausgelagert.

Diese Resultate müssen im Zusammenhang mit der Tatsache gesehen werden, dass der Ölverbrauch unseres Dieselmotors in Anbetracht der bisherigen Laufleistung mit 1.5 bis 2 l pro 100 Betriebsstunden als relativ gering angesehen werden kann. Der vom Motorenherstellen noch tolerierte maximale Ölverbrauch liegt etwa um den Faktor 8 höher.

Für die Entwicklung eines mobilen SCR-Systems ist daher eine genauere Untersuchung dieses Problems in Zusammenarbeit mit Motorenherstellern und Schmierstoff-Produzenten notwendig.

8.5 Schlussfolgerungen und Ausblick

Es konnten Beschichtungskatalysatoren mit hoher Aktivität und Selektivität präpariert werden. Die erreichbaren Entstickungsgrade nehmen aufgrund der geringen Menge an Aktivmaterial unterhalb etwa 300°C deutlich ab. Unter realen Bedingungen wird dieses Problem durch die Adsorption von Kohlenwasserstoffen noch zusätzlich verschärft.

Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Tieftemperaturaktivität besteht im Einsatz eines hochaktiven, d.h. platinmetallhaltigen Oxidationskatalysators vor dem SCR-Katalysator. Bei Vorhandensein von schwefelarmem Dieselkraftstoff ist auch der zusätzliche Einbau von NO_x-speichernden Komponenten in einen solchen Katalysator vorstellbar.

Wie bereits in Abschnitt 5.3.1 (S.85) gezeigt, werden mit NO/NO₂-Gemischen deutlich höhere Entstickungsgrade als mit reinem NO erzielt. Einerseits muss ein solcher Voroxidations-Katalysator in der Lage sein, bereits ab etwa 200°C Abgastemperatur nennenswerte NO₂-Mengen zu produzieren. Andererseits sollten bei Abgastemperaturen zwischen 300 und 350°C nicht mehr als 50% des NO zu NO₂ umgesetzt werden, da ansonsten sowohl die Aktivität als auch die Selektivität deutlich unter das Niveau abfällt, das mit reinem NO erreicht wird. Oberhalb 400°C besteht dieses Problem nicht mehr, da sich dann das thermodynamische Gleichgewicht der NO₂-Bildung zunehmend auf die Seite von NO verschiebt, wie in Abb. 8-13 für verschiedene O₂-Partialdrücke dargestellt.

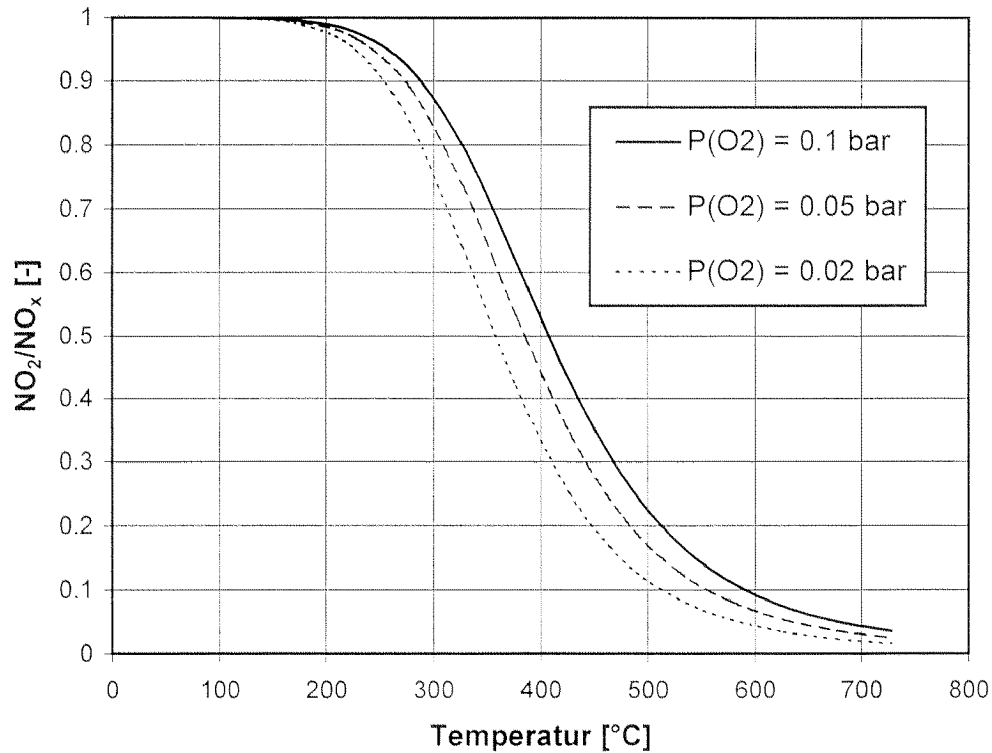


Abb. 8-13: Thermodynamisches Gleichgewicht der NO₂-Bildung in Abhängigkeit von der Temperatur und dem O₂-Partialdruck

Ein solcher Oxidationskatalysator oxidiert ausserdem die Kohlenwasserstoffe schon bei tiefen Temperaturen grösstenteils zu CO₂. Durch den Wegfall der Kohlenwasserstoff-Adsorption wird die Aktivität des SCR-Katalysators bei tiefen Temperaturen zusätzlich erhöht. Ausserdem ist damit das Problem der Geruchsbelästigung durch auf dem SCR-Katalysator gebildete Carbonsäuren weitgehend gelöst.

Beim Einsatz eines solchen Oxidationskatalysators muss jedoch die Reduktionsmittel-Zufuhr nach dem Oxidationskatalysator erfolgen. Dadurch wird die ohnehin schon kurze Mischstrecke zwischen Reduktionsmittel-Zufuhr und -Eintritt in den SCR-Katalysator weiter verkürzt, was sich negativ auf die Reduktionsmittel-Aufbereitung auswirkt. Deshalb sind zur Zeit vermehrt Arbeiten in Planung, in denen die Möglichkeiten einer externen Harnstoff-Aufbereitung untersucht werden sollen.

Literaturverzeichnis

- [1] J.H. Seinfeld, *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*", Wiley Interscience, New York, Chichester, Brisbane, Toronto (1985)
- [2] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1990), p. 567
- [3] J. Zeldovich, *Compt. Rend. Acad. Sci. U.S.S.R.* **51** (1946), 217
- [4] G.A. Lavoie, J.B. Heywood und J.C. Keck, *Combust. Sci. Technol.* **1** (1970), 313
- [5] G.G. de Soete, *Gas Wärme Intern.* **30** (1981), 15
- [6] C.P. Fenimore, *13th Int. Symp. on Combustion*, Pittsburgh, The Combustion Institute, Pittsburgh (1971), p.373
- [7] A.N. Hayhurst und H.A.G. McLean, *Nature* **251** (1974), 303
- [8] C.P. Fenimore, *Combust. Flame* **19** (1972), 289
- [9] A.N. Hayhurst und A.D. Lawrence, *Prog. Energy Combust. Sci.* **18** (1992), 529
- [10] P.K. Müller und M. Hitchcock, *J. Air Pollut. Control Assoc.* **79** (1969), 670
- [11] M.C. Henry, R. Ehrlich und W.H. Blair, *Arch. Environ. Health* **18** (1969), 580
- [12] G. De Soete, *Nitric and Nitrous Oxides Formation/Destruction Related to Fossil Fuel Combustion*, Institute Français du Pétrole (1991)
- [13] Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), *Schriftenreihe Umwelt: Luftschadstoffemissionen des Strassenverkehrs 1950-2010*, Nr. 255, BUWAL, Bern, Schweiz (1995)
- [14] Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), *Schriftenreihe Umwelt: Vom Menschen verursachte Luftschadstoffemissionen in der Schweiz von 1900 bis 2010*, Nr. 256, BUWAL, Bern, Schweiz (1995)
- [15] P. Zelenka, W. Cartiellieri und P. Herzog, *Appl. Catal. B* **10** (1996), 3
- [16] G. Emmerling und F.I. Zuther, in: A. Leipertz (Editor), *Motorische Verbrennung - aktuelle Probleme und moderne Lösungsansätze*, Berichte zur Energie- und Verfahrenstechnik, Schriftenreihe Heft 99.1, Erlangen (1999), 581

- [17] W. Kind, *Beitrag zur NO_x-Verminderung im Abgas von Dieselmotoren durch selektive katalytische Reduktion mit Harnstoff*, Fortschritts-Berichte VDI, Reihe 12, Nr. 355, VDI-Verlag, Düsseldorf (1998)
- [18] T. Wahl, E. Jacob und W. Weisweiler, *NO_x-Verminderung bei Dieselmotoren, Teil 1: Modellgasuntersuchungen mit stickstofffreien Reduktionsmitteln*, Motortechnische Zeitschrift **57** (1996), 506
- [19] M. Koebel, *Vor- und Nachteile stickstoffhaltiger Reduktionsmittel beim Einsatz in mobilen SCR-Systemen*, 3. Dresdener Motorenkolloquium, 20.-21. Mai 1999, 76
- [20] W.C. Wong und K. Nobe, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **25** (1986), 179
- [21] G. Centi, S. Militerno, S. Perathoner, A. Riva und G. Brambilla, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1991), 88
- [22] T. Shikada, K. Fujimoto, T. Kunugi und H. Tominaga, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **20** (1981), 91
- [23] J.A. Sullivan, J. Cunningham, M.A. Morris und K. Keneavey, *Appl. Catal. B* **7** (1995) 137
- [24] H. Choi, S.W. Ham, I.S. Nam und Y.G. Kim, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996), 106
- [25] J. Engweiler, J. Nickl, A. Baiker, K. Köhler, C.W. Schlöpfer und A. von Zelewsky, *J. Catal.* **145** (1994), 141
- [26] F. Roozeboom, T. Fransen, P. Mars und P.J. Gellings, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **449** (1979), 25
- [27] P. Ciambelli, L. Lisi, G. Russo und J.C. Volta, *Appl. Catal. B* **7** (1995), 1
- [28] G. Busca, *Mater. Chem. Phys.* **19** (1988), 157
- [29] G.T. Went, S.T. Oyama und A.T. Bell, *J. Phys. Chem.* **94** (1990), 4240
- [30] H. Eckert und I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.* **93** (1989), 6796
- [31] G. Deo, J.M. Jehng, D.S. Kim und I.E. Wachs, *Environmental Catalysis, Proceedings of the 1st World Congress*, Pisa (Italy), Mai 1-5 (1995), p. 207
- [32] W.P. Griffith und T.D. Wickins, *J. Chem. Soc. A* (1966), 1087
- [33] G.T. Went, L.J. Leu, R.R. Rosin und A.T. Bell, *J. Catal.* **134** (1992), 492
- [34] L. Lietti und P. Forzatti, *J. Catal.* **147** (1994), 241

- [35] C.U.I. Odenbrand, P.L.T. Gabelsson, J.G.M. Brandin und L.A.H. Andersson, *Appl. Catal.* **78** (1991), 109
- [36] A. Baiker, F. Dollemer und M. Glinski, *Appl. Catal.* **35** (1987), 351
- [37] J.C. Engweiler, *Titania Based Vanadia, Chromia and Tungsten Oxide Catalyst Prepared by Grafting*, Diss. ETH Nr. 10960, ETH Zürich (1995)
- [38] F. Roozeboom, M.C. Mittelmeijer-Hazeleger, J.A. Moulijn, J. Medema, V.H.J. de Beer und P.J. Gellings, *J. Phys. Chem.* **84** (1980), 2783
- [39] M. Koebel und M. Elsener, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998), 327
- [40] J. Haber, T. Machej und T. Czeppe, *Surf. Sci.* **151** (1985), 301
- [41] J. Leyrer, R. Margraf, E. Taglauer und H. Knözinger, *Surf. Sci.* **201** (1988), 603
- [42] G. Kisfaludi, J. Leyrer, H. Knözinger und R. Prins, *J. Catal.* **130** (1991), 192
- [43] M. Schraml-Marth, A. Wokaun und A. Baiker, *J. Catal.* **124** (1990), 86
- [44] B.E. Handy, M. Maciejewski und A. Baiker, *J. Catal.* **134** (1992), 75
- [45] T. Mizuno, H. Nagata und S. Manabe, *J. Non-Cryst. Solids* **100** (1988), 236
- [46] H. Schneider, S. Tschudin, M. Schneider, A. Wokaun und A. Baiker, *J. Catal.* **147** (1994), 5
- [47] A. Andersson und S.L.T. Andersson, in: R.K. Grasselli and J.F. Brazdil (Editors), *Solid State Chemistry in Catalysis*, American Chemical Society, Washington (1985), p. 121
- [48] P.J. Gellings, in "Catalysis", Vol. 7, Royal Society of Chemistry, London (1985), p. 105
- [49] A. Baiker, F. Dollemer und M. Glinski, *Appl. Catal.* **35** (1987), 365
- [50] J. Nickl, D. Dutoit und A. Baiker, *Appl. Catal. A* **98** (1993), 173
- [51] G.C. Bond und P. König, *J. Catal.* **77** (1982), 309
- [52] T. Hattori, M. Matsuda, K. Suzuki, A. Miyamoto und Y. Murakami, in: M.J. Phillips and M. Ternan (Editors), *Proceedings 9th International Congress on Catalysis*, Vol. 4, The Chemical Institute of Canada, Ottawa (1988), p. 1640
- [53] I.M. Pearson, H. Ryn, W.C. Wong und K. Nobe, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **22** (1983), 381
- [54] M. Kotter, H.G. Lintz und T. Turek, *Appl. Catal.* **52** (1989), 225

- [55] R. Mariscal, M. Galan-Fereres, J.A. Anderson, L.J. Alemany, J.M. Palacios und J.L.G. Fierro, *Environmental Catalysis, Proceedings of the 1st World Congress*, Pisa (Italy), Mai 1-5 (1995), p. 223
- [56] J.P. Solar, P. Basu, und M.P. Shatlock, *Catal. Today* **14** (1992), 211
- [57] G.C. Bond, J.P. Zurita und S. Flamerz, *Appl. Catal.* **22** (1986), 361
- [58] Z.C. Kang und Q.X. Bao, *Appl. Catal.* **26** (1986), 251
- [59] J.P. Brunelle, *Pure und Appl. Chem.* **50** (1978), 1211
- [60] Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie, Vanadium, Teil B, Lieferung 2*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1967), p. 449
- [61] C. Perego und P. Villa, *Catal. Today* **34** (1997), 281
- [62] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1990), p. 1267
- [63] H. Matralis, S. Fiasse, R. Castillo, Ph. Bastians, M. Ruwet, P. Grange und B. Delmon, *Catal. Today* **17** (1993), 141
- [64] K. Tanabe, M. Itoh, K. Morishige und H. Hattori, *The Effect of Preparation Method on the Acidity of Mixed Oxides*, in: B. Delmon, P.A. Jacobs und G. Poncelet (Editors), *Preparation of Catalysts*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1976), p. 65
- [65] L.J. Alemany, L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, E. Giamello und F. Bregani, *J. Catal.* **155** (1995), 117
- [66] G.T. Went, L.J. Leu und A.T. Bell, *J. Catal.* **134** (1992), 479
- [67] G. Herzberg und C. Reid, *Disc. Faraday Soc.* **9** (1950), 92
- [68] R.A. Ashby und R.L. Werner, *J. Mol. Spectry.* **18** (1965), 184
- [69] N. Groving und A. Holm, *Acta Chem. Scand.* **19** (1965), 1768
- [70] A. Fadini und F.M. Schnepel, *Schwingungsspektroskopie, Methoden, Anwendungen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1985)
- [71] P.L. Hanst und S.T. Hanst, *Gas Measurement in the Fundamental Infrared Region*, in: M.W. Sigrist (Editor), *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*, John Wiley and Sons Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto (1994), p. 335
- [72] G.L. Bauerle, S.C. Wu und K. Nobe, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **17** (1978), 117

- [73] A. Miyamoto, M. Inomata, Y. Yamazaki und Y. Murakami, *J. Catal.* **57** (1979), 526
- [74] M. Inomata, A. Miyamoto und Y. Murakami, *J. Catal.* **62** (1980), 140
- [75] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis und F. Berti, *Appl. Catal. B* **18** (1998), 1
- [76] M. Koebel und M. Elsener, *Chem Eng. Sci.* **53** (1998), 657
- [77] J.A. Odriozola, H. Heinemann, G.A. Somorjai, J.F. Garcia de la Banda und P. Pereira, *J. Catal.* **119** (1989), 71
- [78] R.J. Willey, H. Lai und J.B. Peri, *J. Catal.* **130** (1991), 319
- [79] R. Willi, *Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x*, Diss. ETH Nr. 11856, ETH Zürich (1996)
- [80] V. Tufano und M. Turco, *Appl. Catal. B* **2** (1993), 9
- [81] H.G. Lintz und T. Turek, *Appl. Catal. A* **85** (1992), 13
- [82] G. Ramis, G. Busca, F. Bregani und P. Forzatti, *Appl. Catal.* **64** (1990), 259
- [83] M. Farber und S.P. Harris, *J. Phys. Chem.* **88** (1984), 680
- [84] N.Y. Topsøe, J.A. Dumesic und H. Topsøe, *J. Catal.* **151** (1995), 241
- [85] V.I. Marshneva, E.M. Slavinskaya, O.V. Kalinkina, G.V. Odegova, E.M. Moroz, G.V. Lavrova und A.N. Salanov, *J. Catal.* **155** (1995), 171
- [86] L. Lietti, P. Forzatti und F. Bregani, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996), 3884
- [87] M. Turco, L. Lisi und R. Pirone, *Appl. Catal. B* **3** (1994), 133
- [88] V. Tufano und M. Turco, *Appl. Catal. B* **2** (1993), 9
- [89] N.Y. Topsoe, T. Slabiak, B.S. Clausen, T.Z. Srnak und J.A. Dumesic, *J. Catal.* **134** (1992), 742
- [90] F.M. Dautzenberg in: S.A. Bradley, M.J. Gattuso, R.J. Bertolacini (Eds.), *Characterization and Catalyst Development*, American Chemical Society, Washington DC (1989), p.99
- [91] C.N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw-Hill, New York a.o. (1980)
- [92] M.A. Buzanowski und R.T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **29** (1990), 2074
- [93] B. Roduit, *Kinetic Modeling of Honeycomb-Type Reactor for the Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH₃*, Diss. ETH Nr. 12664, ETH Zürich (1998)
- [94] B. Roduit, A. Wokaun und A. Baiker, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998), 4577

- [95] B. Roduit, A. Baiker, F. Bettoni, J. Baldyga und A. Wokaun, *AIChE Journal* **44** (1998), 2731
- [96] U.S. Ozkan, Y. Cai und M.W. Kumthekar, *J. Catal.* **149** (1994), 390
- [97] E. Jacob, in: A. Leipertz (Editor), *Motorische Verbrennung - aktuelle Probleme und moderne Lösungsansätze*, Berichte zur Energie- und Verfahrenstechnik, Schriftenreihe Heft 99.1, Erlangen (1999), 541
- [98] G. Tuenter, W.F. van Leeuwen und L.J.M. Snepvangers, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **25** (1986) 633
- [99] E.T.C. Vogt, A. Boot, A.J. van Dillen, J.W. Geus, F.J.J.G. Janssen und F.M.G. van den Kerkhof, *J. Catal.* **114** (1988), 313
- [100] R.A. Rajadhyaksha und H. Knözinger, *Appl. Catal.* **51** (1989), 81
- [101] T.Z. Srnak, J.A. Dumesic, B.S. Clausen, E. Törnqvist und N.Y. Topsoe, *J. Catal.* **135** (1992), 246
- [102] G. Ramis, L. Yi und G. Busca, *Catal. Today* **28** (1996), 373
- [103] L. Lietti, J.L. Alemany, P. Forzatti, G. Busca, G. Ramis, E. Giamello und F. Bregani, *Catal. Today* **29** (1996), 143
- [104] E. Tronconi, L. Lietti, P. Forzatti und S. Malloggi, *Chem. Eng. Sci.* **51** (1996), 2965
- [105] L. Lietti, I. Nova, S. Camurri, E. Tronconi und P. Forzatti, *AIChE Journal* **43** (1997), 2559
- [106] L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, G. Toledo, D. Robba, G. Busca und P. Forzatti, *Catal. Today* **42** (1998), 101
- [107] J. Svachula, N. Ferlazzo, P. Forzatti und E. Tronconi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **32** (1993), 1053
- [108] J.P. Chen und R.T. Yang, *J. Catal.* **139** (1993), 277
- [109] G. Oliveri, G. Ramis, G. Busca und V.S. Escribano, *J. Mater. Chem.* **3** (1993), 1239
- [110] Y.S. Lin, C.H. Chang, und R. Gopalan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **33** (1994), 860
- [111] K.N.P. Kumar, K. Keizer und A.J. Burggraaf, *J. Mater. Chem.* **3** (1993), 1141
- [112] K.N.P. Kumar, K. Keizer, A.J. Burggraaf, T. Okubo und H. Nagamoto, *J. Mater. Chem.* **3** (1993), 1151
- [113] K.N.P. Kumar, K. Keizer und A.J. Burggraaf, *J. Mater. Sci.* **13** (1994), 59

- [114] B.M. Reddy, S. Medhi, E.P. Reddy, *Catal. Lett.* **20** (1993), 317
- [115] C.H. Chang, R. Gopalan und Y.S. Lin, *J. Membr. Sci.* **91** (1994), 27
- [116] M. Koebel, M. Elsener und T. Marti, *Combust. Sci. and Tech.* **121** (1996), 85
- [117] S.L. Andersson, P.L.T. Gabrielsson und C.U.I. Odenbrand, *AIChE Journal* **40** (1994), 1911
- [118] *NO_x-Verminderung im Abgas von Dieselmotoren durch selektive katalytische Reduktion mit Harnstoff, Abschlussbericht, Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V., Heft 605, Frankfurt am Main (1997)*
- [119] Th. Marti, *Dieselmotoranlage zur Untersuchung von Harnstoff-SCR: Technisches Konzept*, TM-51-93-08, Paul Scherrer Institut (1993)
- [120] M. Koebel und M. Elsener, *Kontinuierlich arbeitender Analysator zur Ammoniakbestimmung in Abgasen von SCR- und SNCR-Anlagen*, TM 51-91-17, Paul Scherrer Institut (1991)
- [121] M. Koebel und M. Elsener, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998), 3864
- [122] J. Blanco, P. Avila, C. Barthelemy, J.A. Odriozola, J.F. Garcia de la Banda und H. Heinemann, *Appl. Catal.* **55** (1989), 151

Seite Leer /
Blank Leaf

Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN

Name: Kleemann, Peter Michael

Geburtsdatum: 26. September 1968

Geburtsort: Grabs (SG)

Nationalität: deutsch

AUSBILDUNG

1975-1980 Primarschule Eschen

1980-1988 Liechtensteinisches Gymnasium, Vaduz

1988-1995 Studium der Chemie an der ETH Zürich

1996-1999 Promotion unter der Leitung von Prof. Dr. A. Wokaun
(ETH Zürich) am Paul Scherrer Institut in Villigen (AG)