

HJS Fahrzeugtechnik GmbH und Co. KG

58706 Menden

Entwicklung eines vanadiumfreien SCR-Katalysators und Implementierung in das  
SCRT<sup>®</sup>-System zur gleichzeitigen Entfernung von Stickstoffoxiden und Ruß aus  
Diesel-Abgas (VF-Kat)

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,  
gefördert unter AZ 23251 – 21/0 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Von

Dipl.-Ing. Peter Balle, Dipl.-Chem. Bastian Geiger, Dr. Sven Kureti  
(Universität Karlsruhe)  
Dipl.-Chem. Ingo Zirkwa (HJS)

Juni 2008

## Inhalt

Inhalt.....	1
Tabellenverzeichnis.....	5
Verzeichnis von Abkürzungen, Begriffen und Definitionen.....	6
Zusammenfassung.....	8
1 Einleitung.....	10
2 Katalysatorentwicklung.....	12
2.1 Auswahl der Materialien.....	12
2.2 Präparation der Katalysatoren und Referenzmaterialien.....	13
2.3 Testbedingungen und Laborapparatur.....	14
2.4 Performance der Katalysatoren.....	17
2.4.1 Aktivität der Referenzsysteme.....	17
2.4.2 Aktivität der Fe/H-BEA-Systeme.....	19
2.4.3 NH <sub>3</sub> -Oxidationsvermögen der Fe/H-BEA-Katalysatoren.....	20
2.4.4 NO-Oxidationsvermögen der Fe/H-BEA-Katalysatoren.....	21
2.5 Charakterisierung der Fe/H-BEA-Katalysatoren.....	22
2.6 Evaluierung des besten SCR-Katalysators.....	31
2.6.1 Einfluss des NH <sub>3</sub> /NO <sub>x</sub> -Verhältnisses.....	31
2.6.2 Einfluss von CO <sub>x</sub> und H <sub>2</sub> O.....	32
2.6.3 Einfluss von NO <sub>2</sub> .....	33
2.6.4 Einfluss von O <sub>2</sub> .....	34
2.6.5 Hydrothermale Alterung.....	35
2.7 Transfer auf ein reales Wabensystem.....	37
2.8 Untersuchung des aufskalierten VF-Katalysatormuster im Realabgas.....	40
2.8.1 Durchführung.....	40

---

2.8.2	Ergebnisse der Untersuchungen im Realabgas.....	42
3	Entwicklung einer Regelungsstrategie für die Harnstoffdosierung .....	44
3.1	Versuchsdurchführung .....	45
3.2	Zusammenfassende Ergebnisse .....	47
4	Fazit.....	50
5	Anhang.....	51
6	Literaturverzeichnis .....	54

## Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 2-1: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER LABORAPPARATUR. ....	16
ABBILDUNG 2-2: SCR-PERFORMANCE DES $V_2O_5/TiO_2/WO_3$ -REFERENZKATALYSATORS (U( $NO_x$ ) (○), U( $NH_3$ ) (□)) UND $N_2O$ -SELEKTIVITÄT (S( $N_2O$ ) (△)). BEDINGUNGEN: 500 PPM $NO_x$ , 500 PPM $NH_3$ , 5 VOL.-% $O_2$ IN $N_2$ , 500 ML/MIN, RG = 50.000 1/H. ....	18
ABBILDUNG 2-3: SCR-PERFORMANCE DES IONENGETAUSCHTEN FE-BEA-KATALYSATORS (U( $NO_x$ ) (○), U( $NH_3$ ) (□)) UND $N_2O$ -SELEKTIVITÄT (S( $N_2O$ ) (△)). BEDINGUNGEN: 500 PPM $NO_x$ , 500 PPM $NH_3$ , 5 VOL.-% $O_2$ IN $N_2$ , 500 ML/MIN, RG = 50.000 1/H. ....	18
ABBILDUNG 2-4: SCR-AKTIVITÄT DES 10FE/H-BEA (X), 2FE/H-BEA (■), 1FE/H-BEA (●), 0,5FE/H-BEA (+), 0,25FE/H-BEA (◆), 0,1FE/H-BEA (△), 0,02FE/H-BEA (○), REINER H-BEA-ZEOLITH (□). BEDINGUNGEN: 500 PPM $NO_x$ , 500 PPM $NH_3$ , 5 VOL.-% $O_2$ IN $N_2$ , 500 ML/MIN, RG = 50.000 1/H. ....	20
ABBILDUNG 2-5: DARSTELLUNG DES AMMONIAK-OXIDATIONSVERMÖGEN DES 10FE/H-BEA (△), 2FE/H-BEA (+), 1 FE/H-BEA (○), 0,5FE/H-BEA (X), 0,25FE/H-BEA (◆) UND REINER TRÄGER H-BEA (■) BEI 500 PPM $NH_3$ UND 5 VOL.-% $O_2$ IN $N_2$ (500 ML/MIN). ....	21
ABBILDUNG 2-6: UMSATZDIAGRAMM FÜR $NO$ IN OXIDATIVER MATRIX (500 PPM $NO$ , 5 VOL.-% $O_2$ IN $N_2$ , 500 ML/MIN) FÜR H-BEA (■), 0,25FE/H-BEA (○), 0,5FE/H-BEA (X), 1FE/H-BEA (+), 2FE/H-BEA (△) UND 10FE/H-BEA (◆). ....	22
ABBILDUNG 2-7: BET-OBERFLÄCHE DER FE/H-BEA-ZEOLITHE IN ABHÄNGIGKEIT DES FE-GEHALTS. ....	24
ABBILDUNG 2-8: RÖNTGENBEUGUNGSDIFFRAKTOGRAMM FÜR H-BEA-25 (A), 0,25FE/ (B), 1FE/ (C), 2FE/ (D), 10FE/ (E) UND A- $Fe_2O_3$ (F). ....	25
ABBILDUNG 2-9: HRTEM-AUFNAHMEN DER KATALYSATOREN H-BEA (A), 0,25FE/H-BEA (B), 0,50FE/H-BEA (C), 1,0FE/H-BEA (D), 2,0FE/H-BEA (E) UND 10FE/H-BEA (F). ....	26
ABBILDUNG 2-10: HTPR-PROFILE MIT FÜR 0,25FE/H-BEA (A), 0,5FE/H-BEA (B), 1FE/H-BEA (C), 2FE/H-BEA (D), 10FE/H-BEA (E) UND A- $Fe_2O_3$ (F). ....	28
ABBILDUNG 2-11: UV/VIS SPEKTREN FÜR 0,1FE/H-BEA, 0,25FE/H-BEA, 0,5FE/H-BEA, 1FE/H-BEA, 2FE/H-BEA UND 10FE/H-BEA. ....	30
ABBILDUNG 2-12: KOPPLUNG DER FE/SPEZIES AUS UV/VIS-ANAYLSE (ISOLIERT(○), OLIGOMER(□), PARTIKULÄR(△)) MIT DER TOF DER FE/H-BEA-KATALYSTOREN BEI 150°C(●), 200°C(○) UND 250°C(●). ....	30
ABBILDUNG 2-13: EINFLUSS VON A AUF DIE SCR-PERFORMANCE DES 0,5FE/H-BEA-KATALYSATORS. BEDINGUNGEN 500 PPM $NO_x$ , A · 500 PPM $NH_3$ , 5 VOL.-% $O_2$ , BALANCE $N_2$ (500 ML/MIN). A = 1,2 (□), A = 1,1 (△), A = 1,0 (●), A = 0,9 (X), A = 0,8 (○)). ....	32
ABBILDUNG 2-14: EINFLUSS DES $H_2O$ -GEHALTS AUF DIE SCR-AKTIVITÄT AM 0,25FE/H-BEA-KATALYSATOR. BEDINGUNGEN 500 PPM $NO_x$ , 500 PPM $NH_3$ , 5 VOL.-% $O_2$ IN $N_2$ , 500 ML/MIN (□), MIT 5 VOL.-% $H_2O$ (○) UND 10 VOL.-% $H_2O$ (△). ....	33

ABBILDUNG 2-15: SCR-PERFORMANCE DES 0,25FE/H-BEA-KATALYSATORS BEI NO <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub> - VERHÄLTNISSEN VON 0,25 (NO <sub>x</sub> (□), NH <sub>3</sub> (▲)) UND 0,50 ((NO <sub>x</sub> (△), NH <sub>3</sub> (■)). BEDINGUNGEN: 500 PPM NO <sub>x</sub> , 500 PPM NH <sub>3</sub> , 5 VOL.-% O <sub>2</sub> IN N <sub>2</sub> MIT 25% NO <sub>2</sub> BZW. 50% NO <sub>2</sub> DIE SEKUNDÄRACHSE ZEIGT DIE SELEKTIVITÄT AN N <sub>2</sub> O BEI NO <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub> =0,25(X) ; BEI NO <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub> = 0,50 (○).....	34
ABBILDUNG 2-16: EINFLUSS DES O <sub>2</sub> -GEHALTS AUF DIE SCR-AKTIVITÄT AM 0,25FE/H-BEA- KATALYSATOR. BEDINGUNGEN STANDARD-FEED MIT 5 VOL.-% O <sub>2</sub> (□), 10 VOL.-% O <sub>2</sub> (○) UND 15 VOL.-% O <sub>2</sub> (△).....	35
ABBILDUNG 2-17: EINFLUSS DER HYDROTHERMALEN ALTERUNG AUF DIE SCR-AKTIVITÄT DES 025FE/H-BEA-KATALYSATORS BEI 550°C (△) UND 800°C (○). ZUM VERGLEICH IST AUCH DIE REFERENZ DES FRISCHEN KATALYSATORS (□) GEZEIGT. BEDINGUNGEN: 500 PPM NO <sub>x</sub> , 500 PPM NH <sub>3</sub> , 1500 PPM CO, 5 VOL.-% O <sub>2</sub> , 4 VOL.-% CO <sub>2</sub> UND 4 VOL.-% H <sub>2</sub> O, 500 ML/MIN, RG = 50.000 1/H.....	36
ABBILDUNG 2-18: NO <sub>x</sub> UMSÄTZE FÜR EIN 0,5FE/H-BEA-SYSTEM NACH HYDROTHERMALER BEHANDLUNG BEI 550°C MIT EINER PROMOTORBELADUNG VON 0,1 %-M/M. ZIRKON (■), KALZIUM (▲), MAGNESIUM (△), YTTRIUM (◆), WOLFRAM (□), LANTHAN (●), MOLYBDÄN (+). ALS REFERENZ DER NICHT GEALTERTER OHNE PROMOTOR (○) UND GEALTERTER OHNE PROMOTOR (X).....	37
ABBILDUNG 2-19: SCR-PERFORMANCE DER V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> -REFERENZ (■) SOWIE DER 1FE/H- BEA-BESCHICHTUNGSSYSTEME MIT 82 G/L (○)UND OHNE AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> GRUNDIERUNG MIT 87 G/L (△). BEDINGUNGEN 500 PPM NO <sub>x</sub> , 500 PPM NH <sub>3</sub> , 1000 PPM CO, 5% O <sub>2</sub> , 4% CO <sub>2</sub> , 4% H <sub>2</sub> O IN N <sub>2</sub> , GESAMTFLUSS 6 L/MIN.....	39
ABBILDUNG 2-20: SCR-PERFORMANCE DES 1FE/H-BEA-BESCHICHTUNGSSYSTEMS (MIT AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> GRUNDIERUNG) MIT (○) NO <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub> = 0,5)) UND OHNE NO <sub>2</sub> -DOSIERUNG (□). BEDINGUNGEN: 500 PPM NO <sub>x</sub> , 500 PPM NH <sub>3</sub> , 1000 PPM CO, 5% O <sub>2</sub> , 4% CO <sub>2</sub> , 4% H <sub>2</sub> O IN N <sub>2</sub> , GESAMTFLUSS 6 L/MIN.....	40
ABBILDUNG 2-21: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES VERSUCHSAUFBAU AUF DEM MOTORPRÜFSTAND .....	41
ABBILDUNG 2-22 EXEMPLARISCHE DARSTELLUNG DER MESSERGEBNISSE FÜR DEN VANADIUMHALTIGEN SCR KATALYSATOR: .....	42
ABBILDUNG 2-23: VERGLEICH VANADIUMHALTIGER UND VANADIUMFREIER SCR-KATALYSATOR .....	43
ABBILDUNG 3-1: DÜSEN ZUR BESTIMMUNG DER TRÖPFCHENGRÖßENVERTEILUNG .....	45
ABBILDUNG 3-2: VERSUCHSAUFBAU ZUR BESTIMMUNG DER TRÖPFCHENGRÖßENVERTEILUNG ..	46
ABBILDUNG 3-3: BESCHREIBUNG DES MESSVERFAHRENS ZUR BESTIMMUNG DER TRÖPFCHENGRÖßE.....	46
ABBILDUNG 3-4: TRÖPFCHENGRÖßENVERTEILUNG IM KERN DER DÜSE A .....	47

---

## Tabellenverzeichnis

TABELLE 2-1: VERGLEICH DER EMISSIONEN MIT UND OHNE SCRT-SYSTEM MIT UNTERSCHIEDLICHEN KALIBRIERUNGEN.....	49
TABELLE 4-1: UMSÄTZE FÜR NO <sub>x</sub> UND NH <sub>3</sub> SOWIE DIE TOFS FÜR DIE REFERENZ V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> UND DAS FE-BEA-SYSTEM.....	51
TABELLE 4-2: NO <sub>x</sub> UMSATZ- UND TOF TABELLE FÜR DIE EISENBELADEN KATALYSATOREN	52
TABELLE 4-3: VERWENDETE PROMOTORENSALZE .....	53

## Verzeichnis von Abkürzungen, Begriffen und Definitionen

BET	Stickstoff-Physisorption
CO	Kohlenmonoxid
CRT <sup>®</sup>	Patentiertes Verfahren zur kontinuierlichen Regeneration von Partikelfiltern (Continuously Regenerating Trap)
DOC	Dieseloxidationskatalysator
DPF	Diesel-Partikel-Filter
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
HC	Kohlenwasserstoffe
HRTEM	Hochauflösende-Transmissionselektronenmikroskopie
HTPR	Temperaturprogrammierte Reduktion mittels H <sub>2</sub>
HWL	Harnstoff-Wasser-Lösung
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
NDIR	Nicht-Dispersive-Infrarot-Spektroskopie
NO <sub>x</sub>	Stickstoffoxide
NO	Stickstoffmonoxid
NO <sub>2</sub>	Stickstoffdioxid
NSK	NO <sub>x</sub> -Speicher-Katalysator
PDA	Phasen-Doppler-Anemometrie
PM	Partikelmasse
Pkw	Personenkraftwagen
RG	Raumgeschwindigkeit [1/h]
S(i)	Selektivität an i [%]
SCR	Verfahren zur Minderung von Stickoxiden (Selektive Catalytic Reduktion)

---

SCRT <sup>®</sup>	Patentiertes kombiniertes System zur Minderung aller limitierten Schadstoffe (Selektive Catalytic Reduction Trap)
SMF <sup>®</sup>	Geschützte Bezeichnung für den HJS-Sintermetallfilter
STP	Standard Temperatur und Druck
TOF	Turnover-Frequenz [1/s]
U(i)	Umsatz der Spezies i [%]
UV/VIS	Spektroskopie im Bereich des ultravioletten und sichtbaren-Lichts
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Vanadiumpentoxid
VF-Katalysator	Vanadiumfreier SCR-Katalysator
XRD	Röntgendiffraktometrie



## Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Projektes wurde ein toxikologisch unbedenklicher SCR-Katalysator entwickelt. Dabei wurde basierend auf schnellen Vorscreenings verschiedene Vormaterialien getestet und weiterentwickelt. Die Aussichtsreichsten Muster wurden charakterisiert und auf Ihre Kinetik untersucht. In einem weiteren Schritt wurden die Materialeigenschaften charakterisiert und anhand der untersuchten Kinetik die optimale Formulierung für den SCR-Katalysator bestimmt. Die Muster wurden anschließend auf einen Wabenkörper aufgebracht und im Synthesegas und Realabgas evaluiert. Ebenfalls wurde im Rahmen dieses Projektes die Regelstrategie für die, zur SCR-Reaktion, notwendigen, Harnstoff-Wasser-Lösung optimiert.

Die im Rahmen dieses Projekts verfolgte Entwicklung eines vanadiumfreien SCR-Katalysators führt zu einem hocheffizienten eisenhaltigen Zeolith vom Typ BEA. Dieses Muster weist sowohl eine bessere Performance als auch eine höhere thermische Beständigkeit auf als das seit langem etablierte  $V_2O_5$ -System. Besonders erwähnenswert ist insbesondere auch die hohe Tieftemperaturaktivität ( $< 250^\circ\text{C}$ ). Durch die systematische Kopplung von physikalisch-chemischer Materialanalyse und spezifischer SCR-Kinetik ist die wissensbasierte Optimierung des Eisengehalts (0,25%) gelungen. Es wurde gefunden, dass die SCR-Performance auf die Anwesenheit isolierter und geclusterter  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Strukturen zurückzuführen ist. Hinsichtlich der Übertragung des pulverförmigen Zeolith-Katalysators auf Wabensysteme zeigen die unter realitätsnahen Testbedingungen evaluierten Prototypen sehr aussichtsreiche Ergebnisse. So besitzen die als Beschichtungssysteme gefertigten Muster ähnlich hohe Aktivitäten wie die kommerziellen  $V_2O_5$ -haltigen Vollkatalysatoren. Ein weiteres wichtiges Merkmal des entwickelten Katalysators ist dessen hohe hydrothermale Beständigkeit nach Alterung bei  $550^\circ\text{C}$ , sowie die verbliebene Grundaktivität nach Exposition bei  $800^\circ\text{C}$ . Zur Bestimmung der Aktivität im Realabgas wurde ein Wabenträger mit der aktiven Eisenzeolith-Beschichtung imprägniert. Die Untersuchungen wurden im Teilstrom durchgeführt, um die Raumgeschwindigkeit realitätsnah einzustellen. Die Untersuchungen zeigen vor allem im Tieftemperaturbereich eine ähnliche Performance wie die kommerziell erhältlichen Vanadiumhaltigen SCR-Katalysatoren.

Im Rahmen des Projektes konnte die Dosierstrategie soweit optimiert werden, dass die minimale Starttemperatur für die HWL-Eindüsung von 240 °C auf 200 °C herabgesetzt werden konnte. Dies führt zu einer deutlich verbesserten Stickoxidminderung in realen Niedertemperaturzyklen. Bei Untersuchungen auf dem Motorprüfstand konnte gezeigt werden, dass die Stickoxidemissionen von 2,7 g/kWh auf 1,3 g/kWh minimiert werden.

Die Kombination Entwicklung eines toxikologisch unbedenklichen SCR-Katalysator und der Optimierung der Regelungsstrategie für die Harnstoffdosierung ermöglicht den sicheren Einsatz von SCR-Systemen sowohl bei tiefen Temperaturen, wie sie zum Beispiel bei Stadtbussen auftreten, als auch bei hohen Temperaturen, wie sie bei Partikelfilterregenerationen vorkommen können.

Die erzielten Ergebnisse bieten gute Möglichkeiten für die industrielle Umsetzung. Eine Anpassung und Optimierung der Beschichtung für die unterschiedlichen Trägermaterialien ist aber hierfür zwingend notwendig.

## 1 Einleitung

Dieselmotoren finden aufgrund ihres hohen Wirkungsgrades seit längerem nicht nur bei Nutzfahrzeugen, sondern zunehmend auch bei Personenkraftwagen Anwendung [Ho1]. Insbesondere in Deutschland ist das Segment des Diesel-Pkw durch eine stetige Wachstumsrate gekennzeichnet. So hat sich der Anteil an Pkw-Dieselmotoren von 5 % im Jahr 1975 bis heute auf 38 % kontinuierlich erhöht [Ro03].

Aufgrund der Effizienz des DE-Dieselmotors ist das Erreichen zukünftiger Ziele der Kraftstoffeinsparung und Verminderung der CO<sub>2</sub>-Emission ohne dieses Antriebsaggregat wohl kaum vorstellbar. Daraus ergeben sich jedoch Konflikte mit den geltenden Normen der Emissionsgrenzwerte, insbesondere in Bezug auf Stickstoffoxide (NO<sub>x</sub>) und Ruß. Die Stickstoffoxide tragen zu rund 12 % zum Säuren Regen bei und können zudem die Bildung von bodennahem Ozon bewirken [He91]. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Automobilverkehr für einen Anteil von 60 % an der vom Menschen verursachten NO<sub>x</sub>-Emission verantwortlich ist [Da93]. Zudem sind die vom Dieselmotor ausgestoßenen Rußpartikel, deren Durchmesser zwischen 5 und 100 nm liegen, lungengängig und können neben verschiedenen Bronchialerkrankungen auch Krebs auslösen. Diese Wirkung geht von den Partikeln selbst und den daran adsorbierten Stoffen, wie z.B. polyzyklische aromatische, Kohlenwasserstoffen, aus [Ro03].

Nach dem heutigen Stand der Technik ist für schwere Diesel-Nutzfahrzeuge der Einsatz von Abgasnachbehandlungssystemen zur Reduzierung des Ausstoßes an NO<sub>x</sub> oder Ruß bereits zur Erfüllung der EURO-IV-Abgasvorschrift erforderlich. Weitere Verschärfungen, die über die EURO-IV-Norm hinaus gehen, werden beim derzeitigen Stand der Technik dazu führen, dass generell alle Diesel-Kraftfahrzeuge mit entsprechenden Nachbehandlungssystemen ausgerüstet werden müssen. Die EURO-V-Norm, welche 2009 in Kraft tritt, sieht Grenzwerte für die NO<sub>x</sub>-Emission von 0,23 g/km und für den Ausstoß von Ruß von 0,05 g/km vor.

Zur NO<sub>x</sub>-Entfernung werden in der Automobilindustrie derzeit zwei alternative Abgasnachbehandlungsverfahren favorisiert, nämlich die NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysator-Technik (NSK) und die SCR-Technologie (Selective Catalytic Reduction). Die NSK-Technik [Fe96] wurde ursprünglich für den mager betriebenen Ottomotor entwickelt

und wird nun auf Dieselmotoren übertragen. Im mageren Betriebszustand wird NO zu NO<sub>2</sub> oxidiert, welches dann chemisorbiert wird. In kurzen Fett-Phasen wird der Katalysator regeneriert. Ein erheblicher Nachteil der NSK-Technologie besteht allerdings in der hohen Vergiftungsanfälligkeit der NO<sub>x</sub>-Speichermedien gegenüber dem im Abgas vorhandenen SO<sub>2</sub>.

Bei der SCR-Technik [Tu93, He99] wird NO<sub>x</sub> kontinuierlich durch Ammoniak an einem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-Katalysator zu Stickstoff reduziert. Dieses Verfahren ist bereits seit den 1980er Jahren zur Entstickung stationärer Kraftwerksanlagen im Einsatz. Für die Applikation im Kraftfahrzeug wird die Freisetzung des Reduktionsmittels „on board“ aus NH<sub>3</sub>-Vorläufersubstanzen, wie etwa Harnstoff, favorisiert. Neben generellen verfahrenstechnischen Herausforderungen, z.B. im Hinblick auf die exakte Dosierung des Harnstoffs, besteht ein erheblicher Nachteil des Verfahrens in der chemischen Zusammensetzung des bislang verwendeten Katalysatorsystems. Die eigentliche katalytisch aktive Komponente V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist giftig und umweltgefährlich; der MAK-Wert von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beträgt 0,05 mg/m<sup>3</sup>. Im Vergleich hierzu beläuft sich die maximale Arbeitsplatz-Konzentration von Bleioxid lediglich auf 0,1 mg/m<sup>3</sup>. Darüber hinaus steht V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Verdacht erbgutverändernd und fortpflanzungsgefährdend zu wirken [Si91]. Ein eventueller Austrag an Katalysatormasse, der im Fahrzeugbetrieb durch mechanischen Abrieb oder Sublimation (Smp.: 658 °C) erfolgen kann, ist folglich unbedingt zu vermeiden.

Das von HJS entwickelte Diesel-SCRT-Verfahren sieht die simultane Entfernung von NO<sub>x</sub> und Ruß vor. Hierbei ist dem Partikelfilter eine SCR-Einheit nachgeschaltet.

Das Ziel des vorliegenden Vorhabens ist die Entwicklung eines neuartigen SCR-Katalysators zur Entfernung von NO<sub>x</sub> aus dem Abgas von Kraftfahrzeug-Dieselmotoren, um das etablierte, jedoch toxikologisch bedenkliche V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-haltige Katalysatorsystem zu substituieren. Der Katalysator kann prinzipiell sowohl als separates SCR-Modul als auch als Komponente des SCRT-Systems zur Anwendung kommen. Bei diesem Projekt wird primär die SCRT-Variante angestrebt, da hierdurch die *beiden* Schadstoffe NO<sub>x</sub> und Ruß simultan in einem Verfahren entfernt werden.

Die Aufgabenstellung ist in zwei Blöcke geteilt, wobei einer von der Universität Karlsruhe und der andere bei der HJS Fahrzeugtechnik GmbH & Co. KG bearbeitet wurde. Der Block der Universität Karlsruhe beinhaltet

- die Modifizierung der Katalysortestanlage,
- das schnelle Katalysatorvorscreening,
- die Weiterentwicklung des besten Materials,
- Untersuchungen zur thermischen Beständigkeit,
- das Aufskalieren des besten Katalysators für Prüfstandsuntersuchungen bei HJS Fahrzeugtechnik,
- mechanistische und kinetische Untersuchungen,
- sowie die Erstellung eines kinetischen Modells für den SCR-Katalysator.

Die bei der HJS Fahrzeugtechnik GmbH & Co. KG bearbeiteten Pakete beinhalten die Anpassung von Filtermaterial und Washcoat, Untersuchungen auf dem Motorprüfstand zur Evaluierung der kinetischen Untersuchungen im Realabgas, sowie die Implementierung der SCR-Funktionalität in ein SCRT-System. Die SCR-Beschichtung wird auf einem monolithischen Katalysator aufgebracht und hinsichtlich der Eignung in einem Gesamtsystem untersucht.

## 2 Katalysatorentwicklung

### 2.1 Auswahl der Materialien

Die derzeit im Markt befindlichen SCR-Katalysatoren beinhalten Vanadiumpentaoxid als aktive Komponente. Bei diesen Katalysatoren besteht allerdings die Gefahr, dass bei hohen Temperaturen von etwa 800°C, wie sie etwa bei der DPF-Regeneration auftreten können,  $V_2O_5$  ausgetragen wird; Vanadiumpentaoxid beginnt schon bei 658°C zu schmelzen. Der zu entwickelnde Katalysator soll daher möglichst bis 800°C thermisch stabil sowie toxikologisch unbedenklich sein. Als Material bietet sich daher Eisenoxid ( $Fe_2O_3$ ) an, das bis ca. 1000°C stabil ist und eine hohe SCR-Aktivität aufweist. Dies geht aus eigenen Voruntersuchungen hervor. Weiterhin ist bekannt, dass insbesondere eisenhaltige Zeolithe sehr effektive SCR-Katalysatoren darstellen [Lo00, Lo02]; ihre spezifische Aktivität, die Turnover-Frequenz (TOF), ist zwei Größenordnungen höher als bei konventionellen Systemen, die auf  $CeO_2$  [Kr02],  $TiO_2$  [Wa04],  $Al_2O_3$  [Li07] oder  $ZrO_2$

[Ap06] basieren. Die Mehrzahl der wissenschaftlich-technischen Veröffentlichungen beschäftigt sich mit Fe-ZSM-5 Zeolithen, in denen die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in ionengetauschter Form vorliegen [Sc05, El00, Lo99, Ya00, Ca04, He02, Sc04, Lo01, Pa06]. Die Entwicklungsstrategie des vorliegenden Projekts beinhaltet hingegen die einfache Imprägnierung des Zeolithes mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , wobei als Träger der Typ BEA zum Einsatz kommt. Von diesem Zeolithyp wird aufgrund von Literaturrecherchen eine höhere thermische Belastbarkeit erwartet.

## 2.2 Präparation der Katalysatoren und Referenzmaterialien

Die Imprägnierung des BEA-Zeoliths erfolgt mit Hilfe der Tränkung ohne Lösungsmittel-Überschuss (Incipient-Wetness-Methode). Diese Methode hat den Vorteil, dass sich der gewünschte Eisengehalt mit einer apparativ sehr einfachen Vorgehensweise gezielt und ohne große Varianz einstellen lässt. Zudem ist bei der Übertragbarkeit auf industrielle Maßstäbe mit keinen grundsätzlichen Schwierigkeiten zu rechnen. Vor der eigentlichen Imprägnierung wird in Vorversuchen zunächst die Wasseraufnahmefähigkeit des H-BEA-Zeoliths ( $\text{Si}/\text{Al} = 12,5$ ; SüdChemie) bestimmt. Im Anschluss wird eine Lösung bestimmter Eisensalze ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) in Wasser hergestellt; die für die Imprägnierung herangezogen wird. Über die Konzentration des Salzes kann sehr einfach der spätere Gehalt an Fe im Zeolith eingestellt werden. Nach der Tränkung des Zeoliths wird bei  $105^\circ\text{C}$  mindestens 12 h lang getrocknet und abschließend bei  $450^\circ\text{C}$  (3 h) an Luft kalziniert. Dieser Prozess dient dem Überführen der Nitrats in das Oxid.

Als Referenzmaterialien dienen kommerziell verfügbare Katalysatorsysteme, zum einen ein  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ -Vollkatalysator zum anderen ein Fe-ionenausgetauschter BEA-Zeolith (Fe-BEA, Fa. Zeochem). Der  $\text{V}_2\text{O}_5$ -haltige Katalysator enthält 16%-m/m Titan, 7,7%-m/m Wolfram und 0,6%-m/m Vanadium. Zur Untersuchung von Pulverproben werden dem Vollkatalysator einzelne Stücke entnommen und in einer Kugelmühle gemahlen. Der Fe-BEA-Zeolith besitzt einen Fe-Massengehalt von 1,6 %, was beim vorhandenen  $\text{Si}/\text{Al}$ -Verhältnis von 28 einem Ionenaustauschgrad von 100% entspricht.

## 2.3 Testbedingungen und Laborapparatur

Die Evaluierung der SCR-Aktivität und thermischen Stabilität der Katalysatoren erfolgt an einer Laborapparatur unter Verwendung eines synthetischen Diesel-Modellabgases. Zur Beurteilung der Materialien wird der Umsatz an  $\text{NO}_x$  ( $U(\text{NO}_x)$ ),  $\text{NH}_3$  ( $U(\text{NH}_3)$ ) und die Selektivität an  $\text{N}_2\text{O}$  ( $S(\text{N}_2\text{O})$ ) verwendet, die gemäß folgender Gleichungen definiert sind:

$$U(i) = \frac{c(i)_{\text{ein}} - c(i)_{\text{aus}}}{c(i)_{\text{ein}}} \quad i = \text{NO}_x; \text{NH}_3 \quad (2-1)$$

$$S(\text{N}_2\text{O}) = \frac{2 \cdot c(\text{N}_2\text{O})_{\text{aus}}}{c(\text{NO}_x)_{\text{ein}} - c(\text{NO}_x)_{\text{aus}}} \quad (2-2)$$

Als Maß für die Katalysatorbelastung dient die Raumgeschwindigkeit. Sie ist definiert als das Verhältnis von Abgasvolumenstrom zu Katalysatorvolumen. Der Abgasvolumenstrom wird auf Standardbedingungen bezogen.

$$RG = \frac{\dot{V}_{\text{Abgas,STP}}}{V_{\text{Katalysator}}} \quad i = \text{NO}_x; \text{NH}_3 \quad (2-3)$$

Eine weitere verwendete Größe, die die Beurteilung der Effizienz der aktiven Spezies erlaubt ist die Turnover-Frequenz (TOF). Die TOF berechnet sich aus der umgesetzten Menge an  $\text{NO}_x$ -Spezies, dem Gesamtvolumenstrom  $\dot{V}$ , dem Molvolumen (bei 20°C), der eingewogenen Katalysatormasse, dem Massenanteil der Aktivkomponente und der Molmasse des Eisens bzw. Vanadiums  $M_{\text{akt}}$ :

$$TOF = \frac{c_i(\text{ppm}) \cdot \dot{V}_{\text{ges}} \left( \frac{\text{ml}}{\text{s}} \right)}{22400 \left( \frac{\text{ml}}{\text{mol}} \right) \cdot \frac{m_{\text{gesamt}}(\text{g}) \cdot \frac{p_{\text{aktiv}}(\%)}{100}}{M_{\text{aktiv}} \left( \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)}} \left[ \frac{1}{\text{s}} \right] \quad (2-4)$$

### Versuchsapplikation

Die verwendete Laborapparatur setzt sich aus den Einheiten Gasdosierung, Reaktor, Analytik und Datenerfassung zusammen. Als Feed wird ein synthetisches Diesel-

Modellabgas verwendet. Die einzelnen Gase werden Druckbehältern entnommen und mittels thermischer Massendurchflussregler (MKS Instruments, München) dosiert. Über zwei auf 150°C beheizten ca. 1 m lange Vormischstrecken werden die Gase direkt vor dem Reaktor zusammengeführt und über das Katalysatormaterial geleitet. Diese Art der Gasführung verhindert eine signifikante NO<sub>2</sub>-Bildung durch Reaktion in den Edelstahlrohren; der Anteil an NO<sub>2</sub> liegt im Falle des Standard-Feeds unter 5 Prozent (bzgl. NO<sub>x</sub>). Als Reaktor dient bei den Pulvermessungen ein Quarzglasreaktor ( $d_i = 6 \text{ mm}$ ,  $l = 800 \text{ mm}$ ), in den das katalytisch aktive Katalysatormaterial eingebracht wird. Vor und hinter dem Katalysator eingebrachte Quarzwolle dient der Fixierung des Pulverbettes. Bei Aktivitätsmessungen an Wabenkörpern kommt ein Quarzglasreaktor ( $d_i = 24 \text{ mm}$ ,  $l = 800 \text{ mm}$ ) zum Einsatz. Im Rahmen der Pulvermessungen werden 200 mg Granulat mit einer Körnung von 125-250 µm eingesetzt. Zur Herstellung des Granulats werden die Katalysatormaterialien gepresst (2 min, 5 t) und durch Sieben fraktioniert (125-250 µm). Eine Bypass-Leitung erlaubt es, den Reaktor zu umgehen und das Gasgemisch zur Kontrolle direkt in die Analytik zu leiten. Über Ni/Cr-Ni-Thermoelement wird die Temperatur jeweils vor und hinter dem Katalysatorbett ermittelt.

Die Einstellung des gewünschten NO/NO<sub>2</sub>-Verhältnisses bzw. des Wasserdampfes im Gasstrom wird durch katalytische Oxidation von NO bzw. H<sub>2</sub> an einem beheizten Platinkatalysator (400 cpsi, 90 g<sub>Pt</sub>/ft<sup>3</sup>,  $d = 22 \text{ mm}$ ,  $l = 50 \text{ mm}$ ) in der Vormischstrecke erreicht. Um zu verhindern, dass sich festes Ammoniumnitrat bildet bzw. Wasser auskondensiert werden alle Rohrleitungen mittels elektrischer Widerstandsheizungen (Horst GmbH, Lorsch) auf  $T = 150^\circ\text{C}$  geheizt.

Die Analyse des Gasgemisches wird wie folgt vorgenommen: NH<sub>3</sub> mittels heißmessender NDIR (Binos 1.1 Leybold-Hereaus); CO, CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O mittels NDIR (Uras 10E, Hartmann&Braun); O<sub>2</sub> durch Paramagnetismus (Oxynos, Leybold-Hereaus) und NO<sub>x</sub> mittels Chemilumineszens (CLD 700EI-ht, EcoPhysics). Optional zu den aufgeführten Analysengeräten kann ein chemisch ionisierendes Massenspektrometer (CIMS, Airsense 500, V&F) bzw. ein FTIR (Multigas-ANALYZER, MKS München) eingesetzt werden. Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. zeigt das Schema der Laboranlage. Alle Anlagenteile werden über ein Softwarepaket (LabView 7.1, National Instruments) angesteuert bzw. ausgelesen.



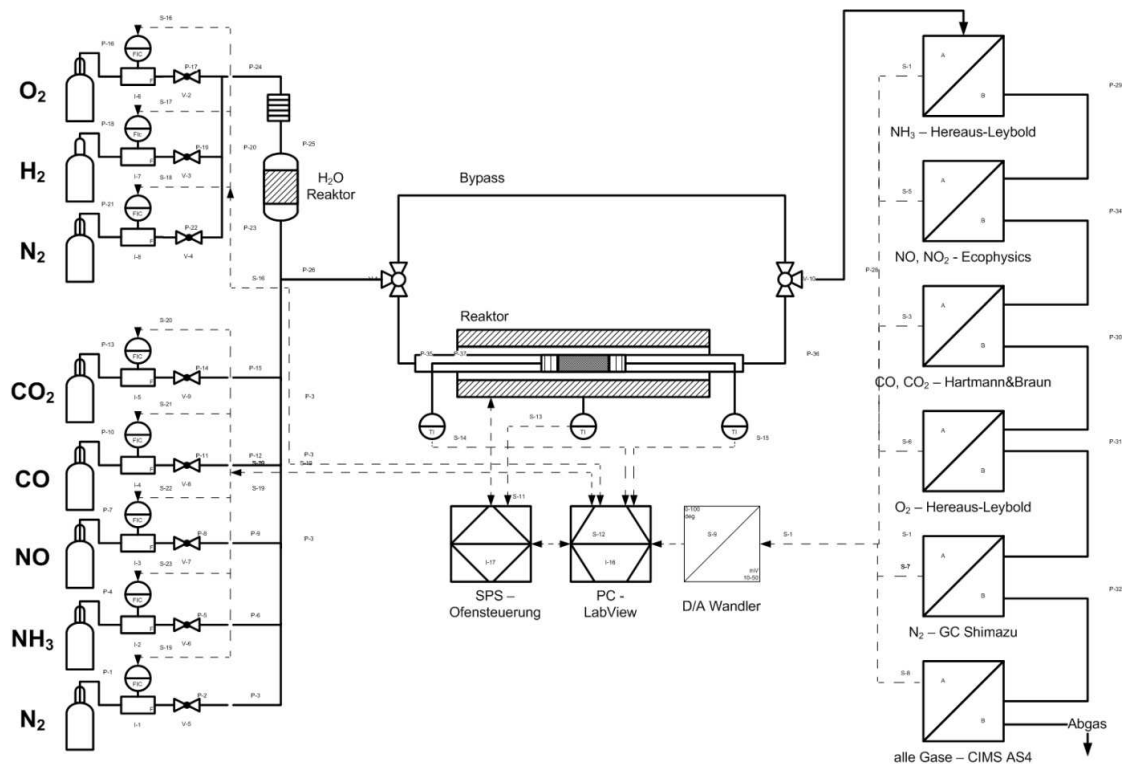


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Laborapparatur.

### Aktivitätsmessungen

Mit Hilfe der temperaturprogrammierten Reaktion wird zu Beginn des Projekts ein schnelles Vorscreening der Katalysatoren durchgeführt. Da jedoch recht schnell ein effizientes Material gefunden wurde, wurden die Aktivitätsmessungen unter stationären Bedingungen vorgenommen. Dies bietet den Vorteil der korrekten Angabe des Umsatzes an  $\text{NH}_3$ , das an Zeolithen in erheblichem Ausmaß adsorbiert. Vor Beginn der eigentlichen Aktivitätsuntersuchung werden die Proben 30 min lang bei  $500^\circ\text{C}$  im  $\text{N}_2$ -Strom konditioniert. Danach wird ein Gasgemisch aus 500 ppm  $\text{NO}_x$ , 500 ppm  $\text{NH}_3$ , 5 Vol.-%  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$  über den Katalysator geleitet (Standard-Feed). Der verwendete Volumenstrom beträgt bei Pulversuchen 500 ml/min und bei Wabenkörpern 6 l/min (STP). Optional zu den oben genannten Gasgemischen können  $\text{CO}$  (0-1500 ppm),  $\text{CO}_2$  (0-10 Vol.-%) und  $\text{H}_2\text{O}$  (0-10 Vol.-%) dosiert werden.

## Hydrothermale Alterung

Zur Untersuchung der praxisnahen Alterung werden an ausgewählte Katalysatoren zwei Temperaturstufen untersucht, nämlich 550°C, die der Spezifikation V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-haltiger Vollkatalysatoren entspricht, und 800°C (aktive DPF-Regenerierung beim Pkw). Dazu werden 5 g des zu alternden Materials in einem Quarzglasschiffchen in einem Quarzglas-Reaktor platziert. Die Temperatur während der über 24 h andauernden Alterung wird über ein Ni/Cr-Ni-Thermoelement in der Mitte des Ofens aufgenommen. Zur Alterung wird eine Luft/Wasserdampf-Atmosphäre (78% N<sub>2</sub>, 12% O<sub>2</sub> und 10% H<sub>2</sub>O) mit einem Volumenstrom von 500 ml/min verwendet. Zur Kontrolle der Alterungsbedingungen wird der entstandene Wasserdampf am Reaktorende durch eine Kühlung auskondensiert und ausgewogen.

## 2.4 Performance der Katalysatoren

### 2.4.1 Aktivität der Referenzsysteme

**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zeigt die SCR-Performance und N<sub>2</sub>O-Selektivität des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>-Referenzsystem, das in Form von Granulat getestet wird. Es ist ersichtlich, dass erst oberhalb von 200°C nennenswerte Umsätze erreicht werden. Hingegen erzielt der Katalysator oberhalb 350°C fast quantitativer Konversion. Darüber hinaus ist oberhalb 350°C die Bildung von N<sub>2</sub>O zu beobachten. Es ist allerdings bekannt, dass diese in Anwesenheit von H<sub>2</sub>O vollständig unterdrückt wird.

Für das ionengetauschte Fe-BEA System (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) ergeben sich im Tieftemperaturbereich ähnliche Umsatzergebnisse wie an der Vanadium-Referenz. Im Bereich oberhalb von 300°C liegen die Umsätze konstant bei etwa 85%, was gegenüber dem Vanadium-Katalysator einen verminderten Umsatz von etwa 10% bedeutet.

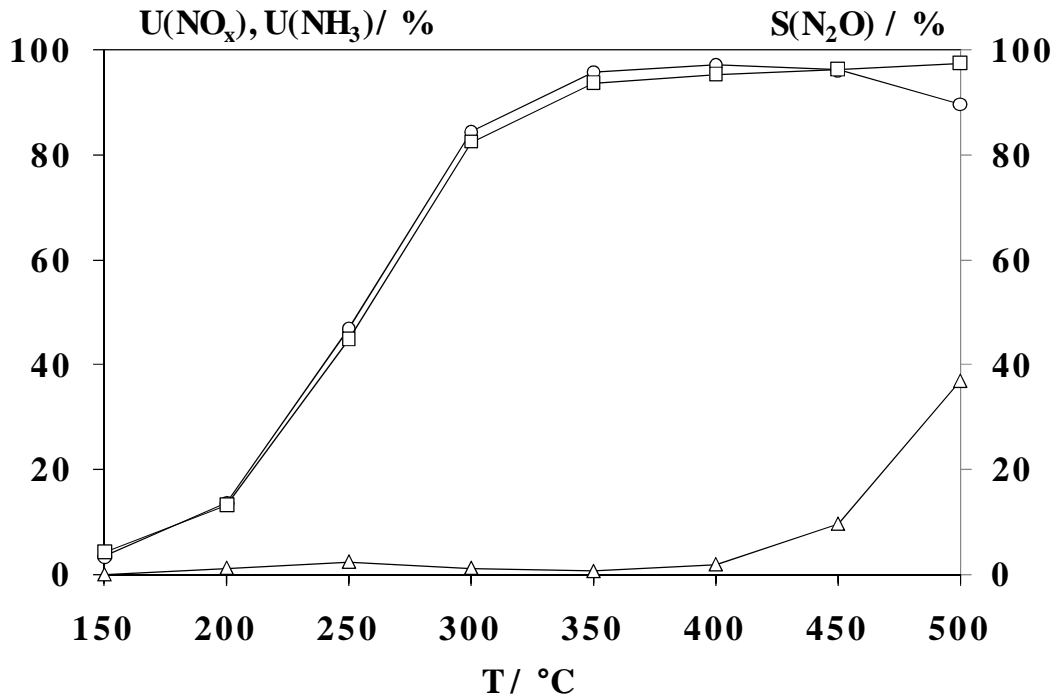


Abbildung 2-2: SCR-Performance des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>-Referenzkatalysators (U(NO<sub>x</sub>) (○), U(NH<sub>3</sub>) (□)) und N<sub>2</sub>O-Selektivität (S(N<sub>2</sub>O) (△)). Bedingungen: 500 ppm NO<sub>x</sub>, 500 ppm NH<sub>3</sub>, 5 Vol.-% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, 500 ml/min, RG = 50.000 1/h.

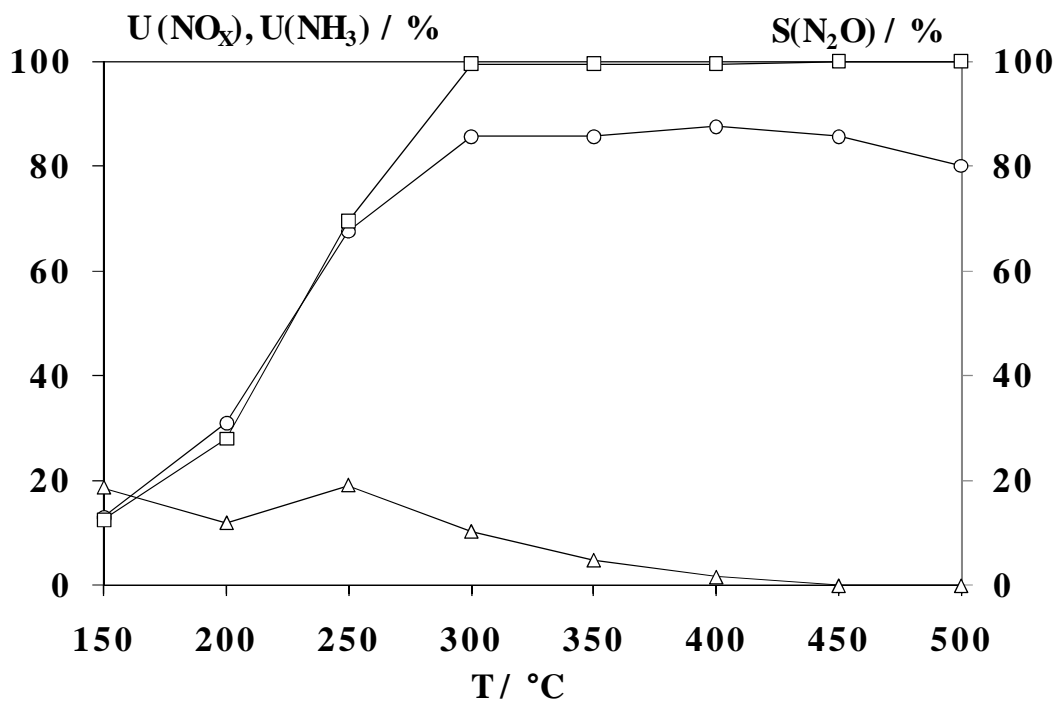


Abbildung 2-3: SCR-Performance des ionengetauschten Fe-BEA-Katalysators (U(NO<sub>x</sub>) (○), U(NH<sub>3</sub>) (□)) und N<sub>2</sub>O-Selektivität (S(N<sub>2</sub>O) (△)). Bedingungen: 500 ppm NO<sub>x</sub>, 500 ppm NH<sub>3</sub>, 5 Vol.-% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, 500 ml/min, RG = 50.000 1/h.

## 2.4.2 Aktivität der Fe/H-BEA-Systeme

Das Vorscreening zeigte, dass der Zeolith H-BEA ein sehr effektiver Träger darstellt. Zudem hat sich gezeigt, dass bei der Imprägnierung des Zeoliths die besten Ergebnisse bei Verwendung einer wässrigen  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung erhalten werden. Die resultierenden Katalysatorsysteme werden nachfolgend als Fe/H-BEA bezeichnet, wobei der jeweilige Fe-Massengehalt vorangestellt ist. Zur detaillierten Untersuchung der Fe/H-BEA-Systeme werden systematisch unterschiedliche Eisengehalte eingestellt. Die Menge an Eisen wird hierbei über 2 Größenordnungen variiert (0-10%). In Abbildung 2-4 sind die  $\text{NO}_x$ -Umsätze dieser Katalysatoren dargestellt. Die Katalysatoren 0,25Fe/H-BEA und 0,50Fe/H-BEA zeigen die höchsten Umsätze; ca. 50% bei 200°C, etwa 85% bei 250°C und durchgehend 90% bei höheren Temperaturen. Im Gegensatz zu  $\text{NO}_x$  wird  $\text{NH}_3$  bei allen Fe/H-BEA Katalysatoren oberhalb 300°C komplett umgesetzt. Sowohl die Fe/H-BEA-Systeme als auch der reine H-BEA bilden keine signifikanten  $\text{N}_2\text{O}$  Mengen, die Konzentrationen liegen in der Größenordnung des Detektorrauschens. Beim ionengetauschten Fe-BEA hingegen bilden sich unterhalb 300°C nicht zu vernachlässigende Mengen an  $\text{N}_2\text{O}$  (Abbildung 2-3). Bei Betrachtung der TOF-Werte (Anhang Tabelle 5-2) zeigt sich, dass die Katalysatoren 0,02Fe/H-BEA ( $24 \cdot 10^{-3} \text{ 1/s}$ ) und 0,1Fe/H-BEA ( $11 \cdot 10^{-3} \text{ 1/s}$ ) die aktivsten Muster in Bezug auf den Fe-Gehalt darstellen, während die Katalysatoren mit Fe-Gehalten von 0,25, 0,50 und 1,0% m/m die höchsten  $\text{NO}_x$ -Konversionen zeigen. Dabei wird der 0,25Fe/H-BEA-Katalysator als das effizienteste Material erkannt, da es hohe Umsätze und hohe Turnover-Frequenz (z.B. 44% und  $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ 1/s}$  bei 200°C) vereint.

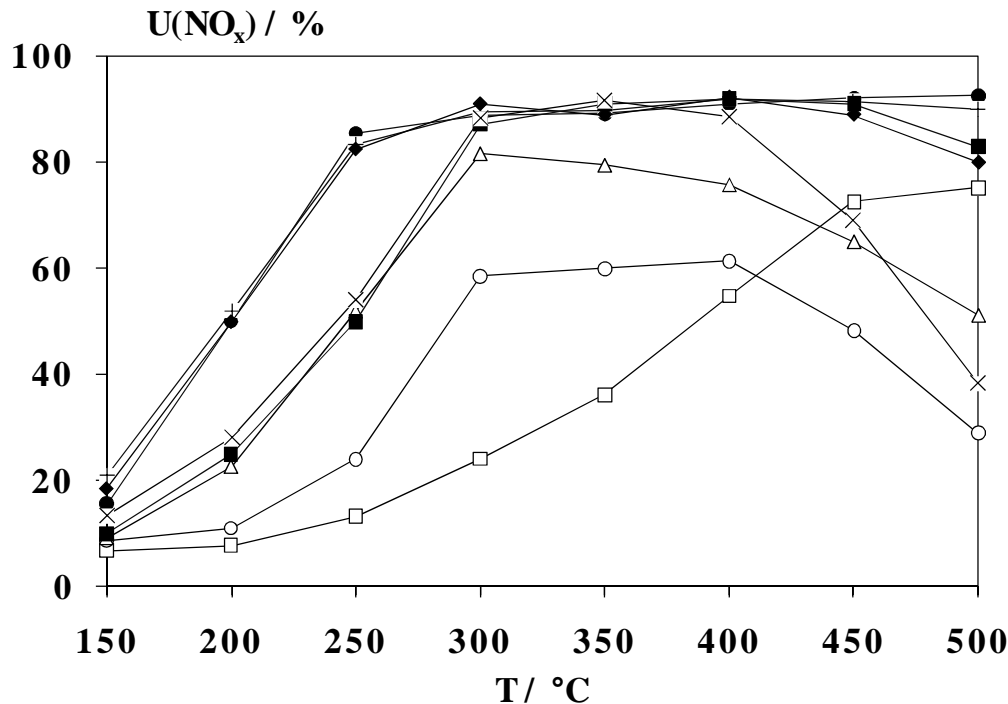


Abbildung 2-4: SCR-Aktivität des 10Fe/H-BEA (x), 2Fe/H-BEA (■), 1Fe/H-BEA (●), 0,5Fe/H-BEA (+), 0,25Fe/H-BEA (◆), 0,1Fe/H-BEA (△), 0,02Fe/H-BEA (○), reiner H-BEA-Zeolith (□). Bedingungen: 500 ppm NO<sub>x</sub>, 500 ppm NH<sub>3</sub>, 5 Vol.-% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, 500 ml/min, RG = 50.000 1/h.

### 2.4.3 NH<sub>3</sub>-Oxidationsvermögen der Fe/H-BEA-Katalysatoren

In Anwesenheit von höheren Sauerstoff-Gehalten im Abgas kann es zur unerwünschten Ammoniak-Oxidation kommen, die sowohl einen Mehrverbrauch an Reduktionsmittel als auch die Bildung des Treibhausgas N<sub>2</sub>O bedeuten kann. Die Kenntnis über das Oxidationsvermögen der Katalysatoren ist somit unbedingt erforderlich. In Abbildung 2-5 sind die Umsätze bei der NH<sub>3</sub>-Oxidation an ausgewählten Fe/H-BEA-Katalysatoren dargestellt. Die verwendete Gasmatrix beinhaltet 500 ppm NH<sub>3</sub>, 5 Vol.-% O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> als Balance bei einem Fluss von 500 ml/min. Mit Ausnahme des 0,25Fe/H-BEA-Katalysators zeigt sich, dass das NH<sub>3</sub>-Oxidationsvermögen mit zunehmendem Fe-Gehalt ansteigt (H-BEA < 0,5Fe/H-BEA < 1Fe/H-BEA < 2Fe/H-BEA < 10Fe/H-BEA). Im verwendeten Standard-Feed (SCR) rückt die NH<sub>3</sub>-Oxidation allerdings in den Hintergrund; nur die Katalysatoren 2Fe/H-BEA und 10Fe/H-BEA zeigen bei 450 und 500°C eine signifikante Oxidationsaktivität.

Dies ist wohl damit zu begründen, dass die SCR-Reaktion gegenüber der Oxidation kinetisch bevorzugt ist.

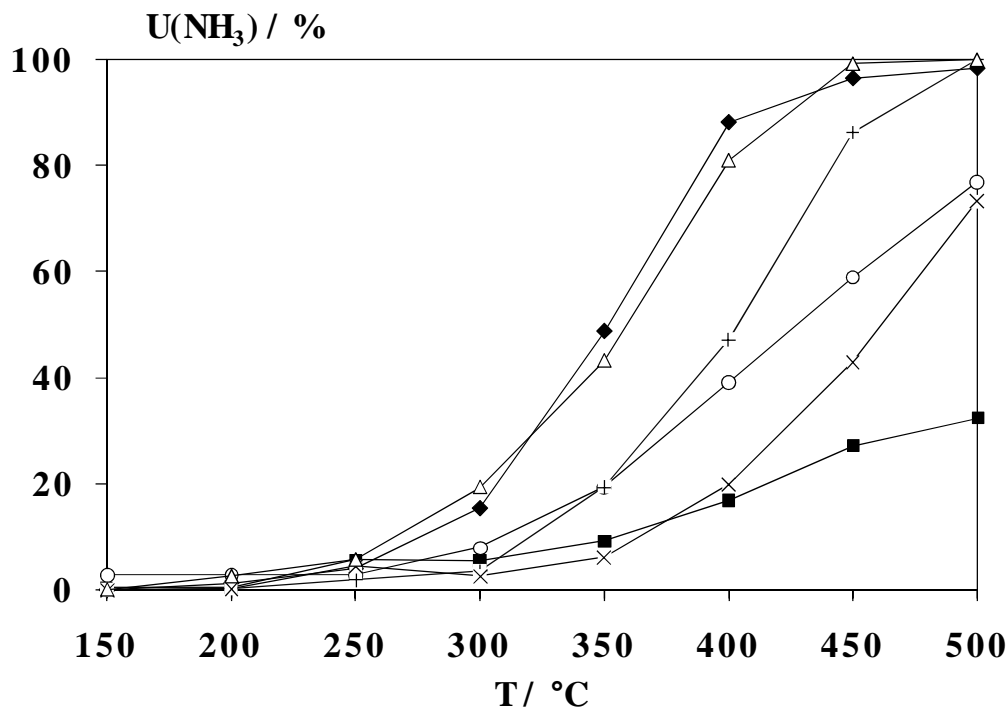


Abbildung 2-5: Darstellung des Ammoniak-Oxidationsvermögen des 10Fe/H-BEA ( $\Delta$ ), 2Fe/H-BEA (+), 1 Fe/H-BEA ( $\circ$ ), 0,5Fe/H-BEA (x), 0,25Fe/H-BEA ( $\blacklozenge$ ) und reiner Träger H-BEA ( $\blacksquare$ ) bei 500 ppm  $\text{NH}_3$  und 5 Vol.-%  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$  (500 ml/min).

#### 2.4.4 NO-Oxidationsvermögen der Fe/H-BEA-Katalysatoren

Neben der unerwünschten Ammoniak-Oxidation kann es an den Katalysatoren auch zur NO-Oxidation kommen. Da gebildetes  $\text{NO}_2$  zur deutlichen Beschleunigung der SCR-Umsetzung („schnelle“-SCR) führen kann, ist die NO-Oxidation eine wünschenswerte Eigenschaft der Katalysatoren. Die folgende Abbildung 2-6 zeigt die Umsatzkurven für NO im Standard-Feed ohne Dosierung von  $\text{NH}_3$ , wobei auch der thermodynamisch mögliche NO-Umsatz wiedergegeben ist. Im Gegensatz zur  $\text{NH}_3$ -Oxidation ergibt sich im Falle der NO-Oxidation aber keine systematische Reihenfolge. Alle eisendotierten Katalysatoren besitzen ihre höchste Aktivität zwischen 300 und 350°C mit einer Konversion von 50% bis 60%. Erst oberhalb von 400°C wird das thermodynamische Gleichgewicht erreicht. Die Eisen- beladenen Katalysatoren unterscheiden sich deutlich in ihrer Aktivität vom reinen Zeolith, der dennoch bei 400 bis 450°C etwa 20% Umsatz liefert. Alle Fe/H-BEA-Katalysatoren

zeigen eine beachtliche NO-Oxidationsaktivität, die allerdings deutlich hinter der klassischen Oxidationskatalysatoren (etwa Pt) zurück bleibt.

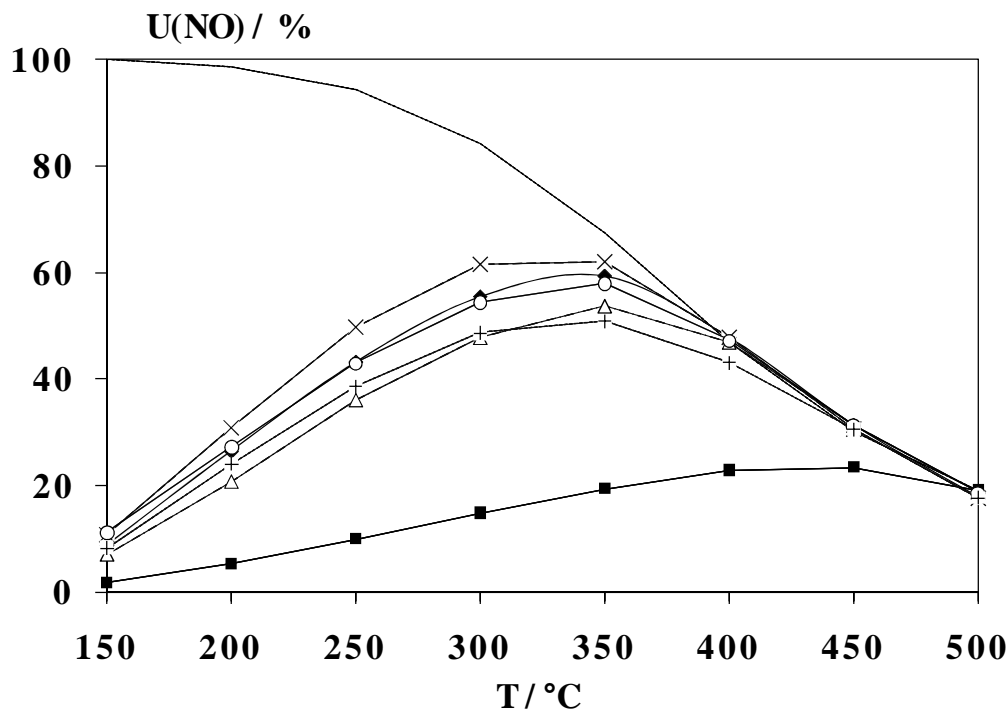


Abbildung 2-6: Umsatzdiagramm für NO in oxidativer Matrix (500 ppm NO, 5 Vol.-% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, 500 ml/min) für H-BEA (■), 0,25Fe/H-BEA (○), 0,5Fe/H-BEA (x), 1Fe/H-BEA (+), 2Fe/H-BEA (△) und 10Fe/H-BEA (◆).

## 2.5 Charakterisierung der Fe/H-BEA-Katalysatoren

Zur Begründung des Zusammenhangs zwischen SCR-Aktivität und den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Katalysatoren werden diese mittels der Verfahren Stickstoff-Physisorption (BET), Röntgendiffraktometrie (XRD), hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM), Temperaturprogrammierter Reduktion durch Wasserstoff (HTPR) und UV/VIS-Spektroskopie untersucht. Die Stickstoff-Physisorption wird nach DIN 66131 an einer Apparatur vom Typ Sorptomatik 1990 (Porotec) durchgeführt. Die N<sub>2</sub>-Adsorptions/Desorptionsisotherme wird bei einer Temperatur von -196°C aufgenommen, wobei die Probe zuvor 12 h lang bei 400°C und einem Druck von  $3 \cdot 10^{-4}$  mbar vorbehandelt wird. Die Röntgendiffraktometrie wird bei Raumtemperatur an einem D 501 (Siemens) mit

Cu K<sub>α</sub>-Strahlung bei einer Schrittweite von 0,02° durchgeführt. Die HRTEM-Aufnahmen werden an einem Philips CM200 FEQ mit angeflanschem energiedispersivem Röntgendetektor (EDX) aufgenommen. Die HTPR-Studien werden an einer Apparatur durchgeführt, die der SCR-Versuchsanlage entspricht. Bei der HTPR-Analyse wird die eingewogene Zeolithmasse (3-7 mg Fe-Äquivalent) bei 300°C 30 min lang in einem N<sub>2</sub>-Fluss ausgeheizt. Im Anschluss daran werden die Proben auf 50°C abgekühlt und mit dem Reaktionsgas (5% H<sub>2</sub>/95% Ar, 100 ml/min) überströmt. Die Temperatur wird mit einer Rampe von 20 K/min von 50 auf 900°C erhöht. Der Verbrauch an Wasserstoff wird kontinuierlich durch einen Wärmeleitdetektor (Shimadzu) aufgezeichnet. Um das gebildete Reaktionswasser vor dem Detektor abzutrennen, wird der Gasstrom durch eine auf -50°C temperierte Kühlfalle geleitet.

Die UV/VIS-Analysen werden in diffuser Reflexion an einem Zwei-Kanal-Spektrometer vom Typ Cary 100 (DRA-CA-30I) durchgeführt. Die Scangeschwindigkeit beträgt 200 nm/min, wobei der Wellenlängenbereich von 200-800 nm mit einer Auflösung von 1 nm abgerastert wird. Die UV/VIS-Spektren werden in der gängigen Transformation nach Kubelka und Munk  $F(R)$  (2-5) gezeigt.  $R$  ergibt sich als Quotient der Absorption von Probe und Referenz (H-BEA).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2 \cdot R} \quad (2-5)$$

Die in Feststoffen enthaltenen Eisenspezies ergeben sehr breite Spektren, die sich in den meisten Fällen stark überlappen. Diese Tatsache macht die Analyse der Spektren schwer. In Folge dessen wird versucht, durch Dekonvolution der Spektren eine geeignete Auflösung der Subbanden zu erreichen. Dies wird mit der Software Origin 7.5 (OriginLab®) durchgeführt, wobei eine minimale Menge an Subbanden verwendet wird.

### **BET-Oberflächen**

Abbildung 2-7 zeigt, dass die Imprägnierung mit Eisenoxid bis zu einem Anteil von unter 2% m/m die BET-Oberfläche des Zeolithes nicht beeinflusst. Im Gegensatz hierzu zeigen die Zeolithe mit einem Massenanteil von 2 bzw. 10% m/m Eisen eine leichte bzw. deutliche Abnahme hinsichtlich der spezifischen Oberfläche. Diese



Beobachtung lässt die Annahme zu, dass bei größeren Fe-Massengehalten Eisenoxideinheiten teilweise die Poren der Zeolithe blockieren.

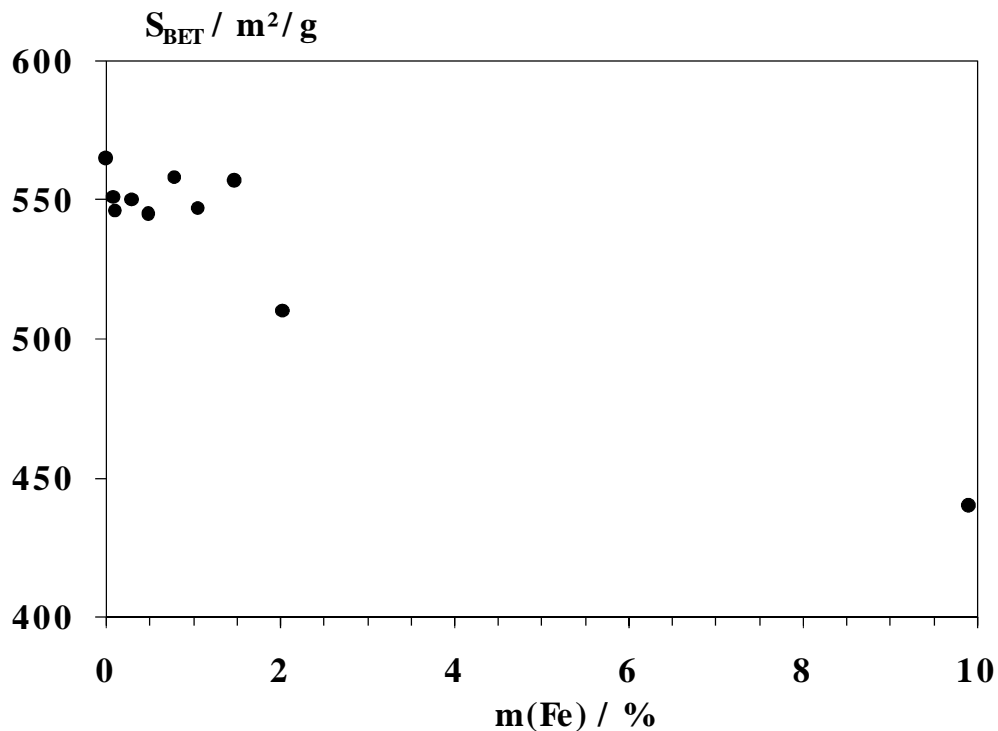


Abbildung 2-7: BET-Oberfläche der Fe/H-BEA-Zeolithe in Abhängigkeit des Fe-Gehalts.

### Röntgendiffraktometrie

Bei den röntgendiffraktometrischen Analysen zeigen ausschließlich die Katalysatoren mit Eisengehalten von 2 und 10% m/m erkennbare Reflexe von  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Abbildung 2-8). Die schwachen Reflexe der 2Fe/H-BEA-Probe bei ca. 33° und 36° können der (104) bzw. (100) Ebene von  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugeordnet werden. Die 10Fe/H-BEA-Probe hingegen zeigt deutlich die  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Reflexe was auf beachtliche kristalline Anteile hindeutet. Die Beugungsmuster der übrigen Katalysatoren weisen lediglich die Reflexe des Zeoliths. Davon ausgehend, dass die Kanäle des H-BEA-Zeoliths Dimensionen von 0,76 x 0,64 nm und 0,55 x 0,65 nm besitzen [Br74] und Partikel im unteren nm-Bereich keine definierten XRD-Reflexe ergeben, können die Reflexe von 2Fe/H-BEA und 10Fe/H-BEA eindeutig auf  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Domänen zurückgeführt werden, die an der äußeren Oberfläche des Zeoliths vorliegen.

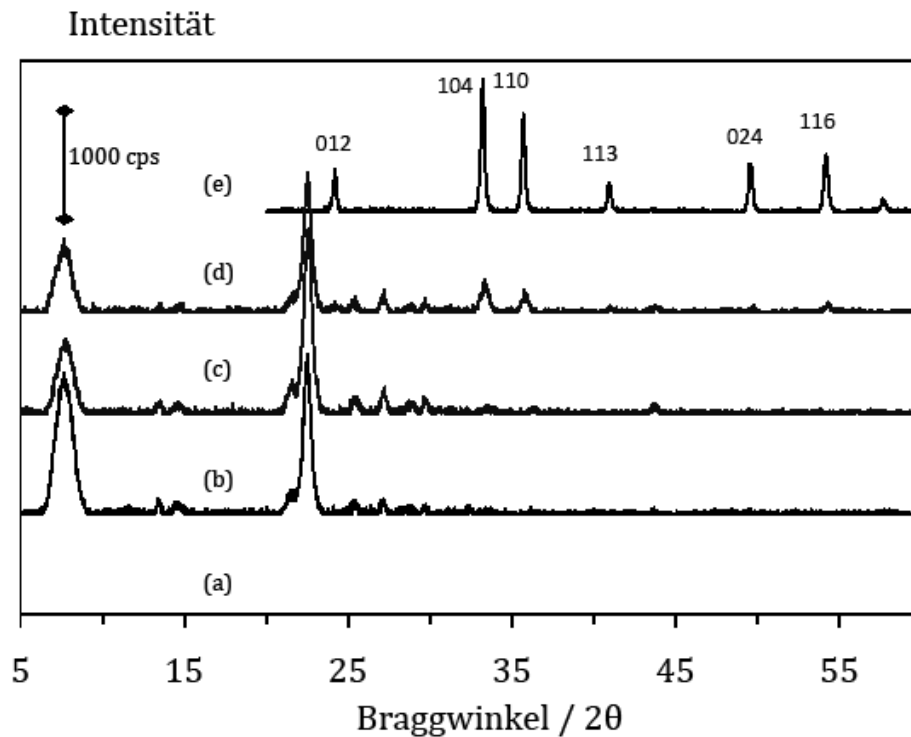


Abbildung 2-8: Röntgenbeugungsdiffraktogramm für H-BEA-25 (a), 0,25Fe/ (b), 1Fe/ (c), 2Fe/ (d), 10Fe/ (e) und  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (f).

### Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie

Diese Eisenoxid-Partikel können durch HRTEM/EDX-Analyse beim 2Fe/H-BEA Abbildung 2-9 (e)) und 10Fe/H-BEA Abbildung 2-9 (f)) nachgewiesen werden. Die Aufnahme für den 10Fe/H-BEA zeigt Partikel in der Größenordnung von 100-200 nm. Beim 2Fe/H-BEA ist die Größe dieser Agglomerate geringer (10-40 nm), sind aber deutlich identifizierbar. Bei Fe-Gehalten unterhalb 2%-m/m wird es zunehmend schwieriger, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel zu lokalisieren, da sowohl Eisenspezies als auch sich überlagernde Zeolithschichten die Transmission beeinflussen. Eine weitere Vergrößerung der Bildausschnitte ist nicht zielführend, da dann der hochenergetische Elektronenstrahl die Zeolithstruktur zerstört.

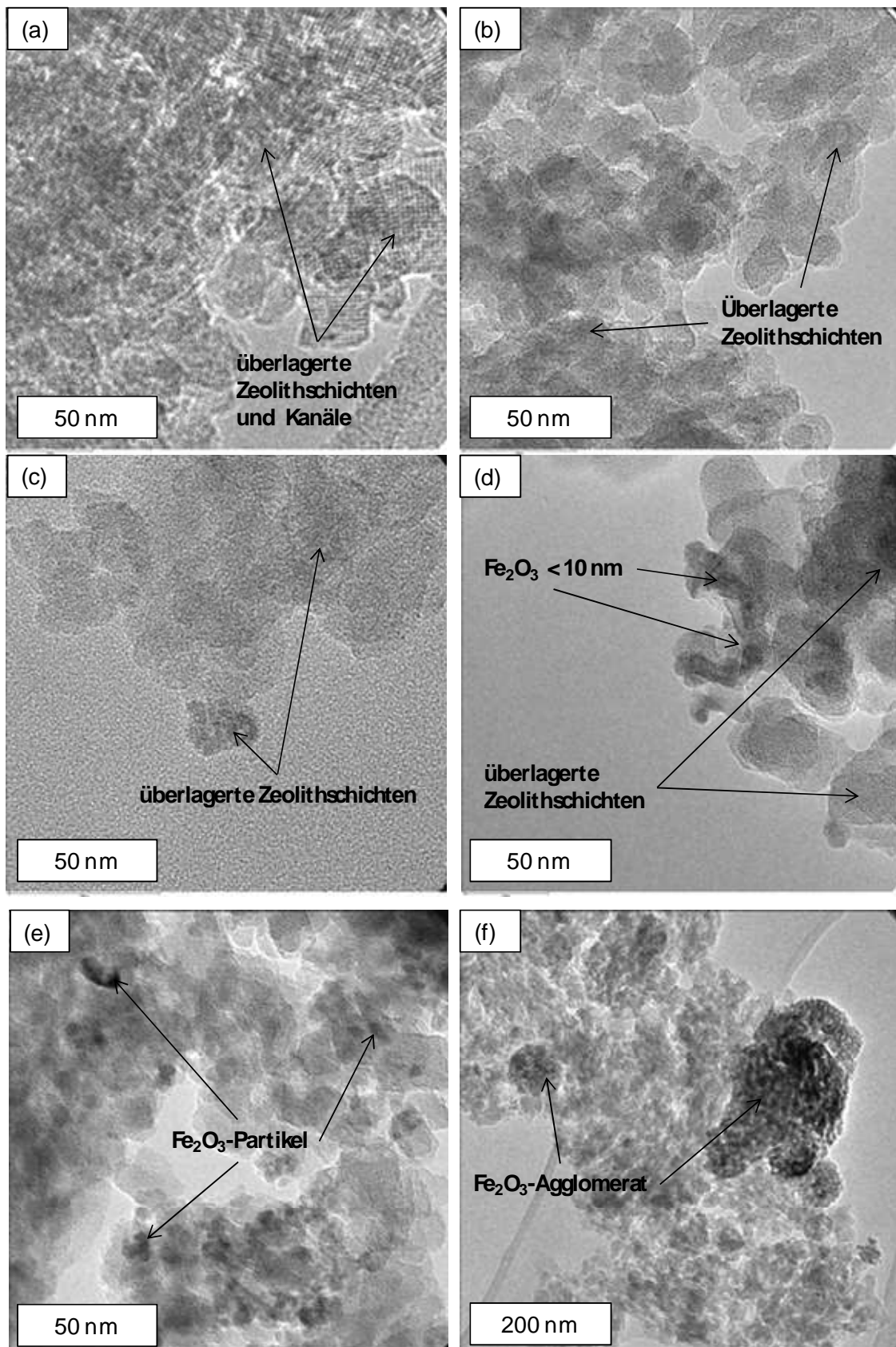


Abbildung 2-9: HRTEM-Aufnahmen der Katalysatoren H-BEA (a), 0,25Fe/H-BEA (b), 0,50Fe/H-BEA (c), 1,0Fe/H-BEA (d), 2,0Fe/H-BEA (e) und 10Fe/H-BEA (f).

### **Reduktion mittels Wasserstoff**

In Abbildung 2-10 sind die HTPR-Ergebnisse ausgewählter Fe/H-BEA Zeolithe wiedergegeben. Es sind breite H<sub>2</sub>-Verbrauchssignale zu erkennen, wodurch die klare Interpretation der Banden erheblich erschwert wird. Relativ klare Signale werden nur bei den 1Fe- und 2Fe/H-BEA-Proben erhalten, während bei höheren Fe-Gehalten keine aufgelösten Banden erhalten werden. Allerdings ist deutlich, dass die Fe/H-BEA-Proben sich vom Profil des reinen  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unterscheiden; letzteres ist auf die Reduktionssequenz  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$  [Li03] zurückzuführen. Daraus geht hervor, dass die Fe/H-BEA-Zeolithe kein kristallines Eisenoxid als Hauptkomponente beinhalten. Da die XRD-Untersuchungen von 2Fe- und 10Fe/H-BEA aber  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anzeigen, ist das entsprechende HTPR-Profil von  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wohl durch die kristallinen Eisenoxid-Einheiten überlagert. Auf Grund der beschriebenen Komplexität der HTPR-Banden ist eine genaue Interpretation nahezu unmöglich. Der Vergleich mit Literaturdaten legt aber nahe, dass die HTPR-Profile typisch für hochdisperse Fe-oxo-Spezies sind [Ap06,He02]. Die Integration der H<sub>2</sub>-Kurven ergibt für  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ein molares H<sub>2</sub>/Fe-Verhältnis von 1,5, was in Einklang mit der Literatur steht. Die H<sub>2</sub>/Fe-Verhältnisse für die Fe/H-BEA-Proben sind in Abbildung 2-10 angegeben. Sie zeigen dass, die Relationen für 10Fe/H-BEA und 0,25Fe/H-BEA sehr nahe an der Theorie liegen. Hieraus lässt sich folgern, dass bei den ersten beiden Proben das Eisen hauptsächlich in Form von Fe<sup>3+</sup> vorliegt [2, 3], während die anderen Proben zumindest hohe Anteile an Fe<sup>3+</sup>-Spezies besitzen. Hinsichtlich der HTPR-Analysen kann zusammenfassend festgehalten werden, dass die Fe-Spezies hauptsächlich in Form von hochdisperse Fe<sup>3+</sup>-Oxo-Einheiten vorliegen. Aus den HRTEM- und XRD-Experimenten geht hervor, dass die Proben 10Fe/H-BEA und 2Fe/H-BEA (Abbildung 2-10 (e, f)) zusätzliche Anteilen von  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besitzen.

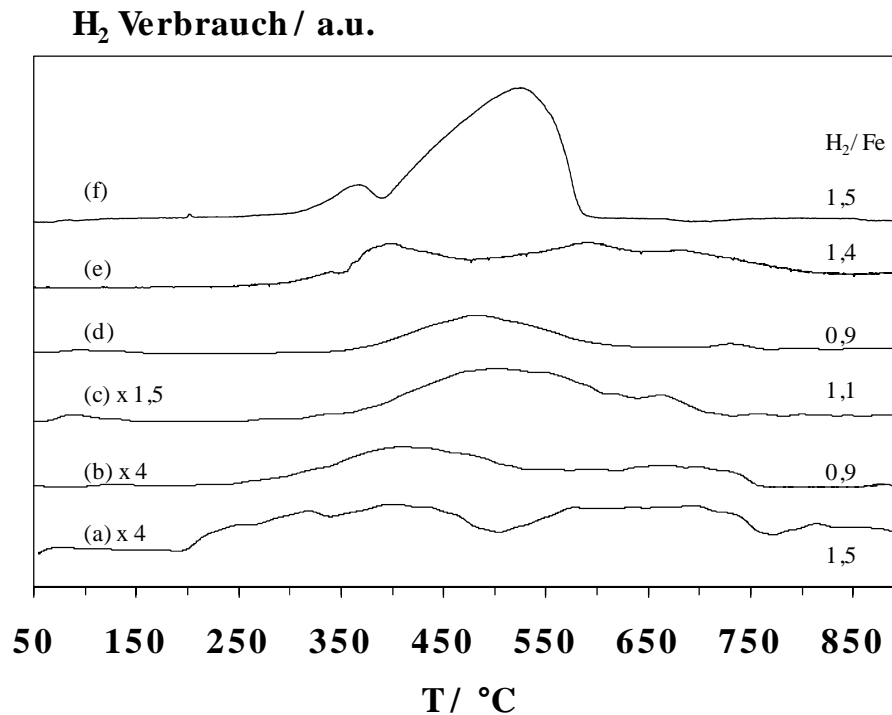
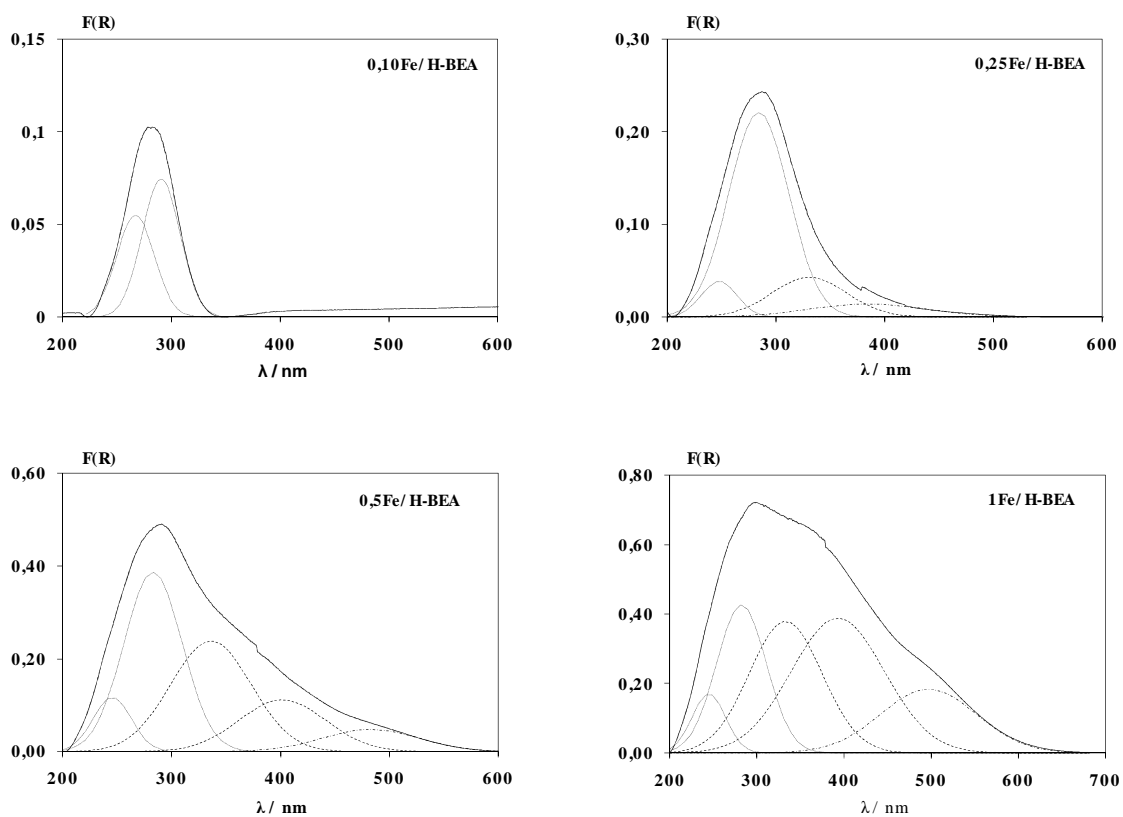


Abbildung 2-10: HTPR-Profile mit für 0,25Fe/H-BEA (a), 0,5Fe/H-BEA (b), 1Fe/H-BEA (c), 2Fe/H-BEA (d), 10Fe/H-BEA (e) und  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (f).

### Untersuchungen mittels UV/VI-Spektroskopie

Eine genauere Bestimmung der Art der Fe-Oxo-Spezies wird durch die UV/VIS-Spektroskopie erhalten. Da die Spektren auf Charge-Transfer-Übergänge des Fe zurückzuführen sind [Sh85, Le70], werden am reinen Zeolith keine Signale erhalten. Literaturergebnisse belegen, dass die Lage der CT-Banden stark durch die Größe der Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Spezies bestimmt ist. Perez-Ramirez et al. [Pe05] klassifizieren die Übergänge in drei wesentliche Bereiche: (a) isolierte oder sehr kleine Cluster ( $\lambda < 300$  nm), (b) oligomere Cluster ( $\lambda = 300-400$  nm) und (c) agglomerierte Strukturen ( $\lambda > 400$  nm). Zweifelsohne ist diese Zuordnung eine starke Vereinfachung, die zudem keine strikte Trennung der Wellenlängen-Bereiche beinhaltet. Dennoch stellt diese Kategorisierung eine vernünftige Grundlage zur detaillierten Interpretation der UV/VIS-Ergebnisse dar. Zur besseren Zuordnung der verschiedenen Fe-Einheiten werden die Spektren durch Dekonvolution mittels Gausskurven in die drei genannten Bereiche aufgeteilt. Dieses Vorgehen impliziert ferner gleiche Absorptionskoeffizienten der Fe-Spezies. Da die Fläche der UV/VIS-Banden linear mit dem Fe-Gehalt zunimmt, kann diese Annahme aber als

gerechtfertigt angesehen werden. Eine Ausnahme bildet lediglich der deutlich rot gefärbte 10Fe/H-BEA-Zeolith, welcher gegenüber den anderen Proben eine geringere Reflektivität aufweist. Die Proben mit geringem Fe-Gehalt (0,02 und 0,1%-m/m) zeigen Banden, die ausschließlich isolierten Zentren zugeordnet werden können (Abbildung 2-11). Mit wachsender Fe-Beladung erscheinen auch Banden für oligomere Spezies, die ihr Maximum bei einer Beladung von 1%-m/m Fe besitzen. Agglomerierte Eisenoxid-Einheiten werden in geringem Maße erstmals beim 0,5Fe/H-BEA gefunden, während ihr Anteil dann stark mit zunehmender Beladung ansteigt (Abbildung 2-11). In der 10Fe/H-BEA Probe bilden die partikulären Einheiten die dominierende Spezies. Die UV/VIS-Untersuchungen sind konsistent mit der Annahme, dass die Eisenspezies bei geringer Beladung hochdispers auf dem Zeolith vorliegen, während mit steigendem Fe-Gehalt die Dispersion abnimmt; es entstehen also zunächst oligomere Cluster und bei weiterer Erhöhung der Beladung Agglomerate. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2-12 skizziert.



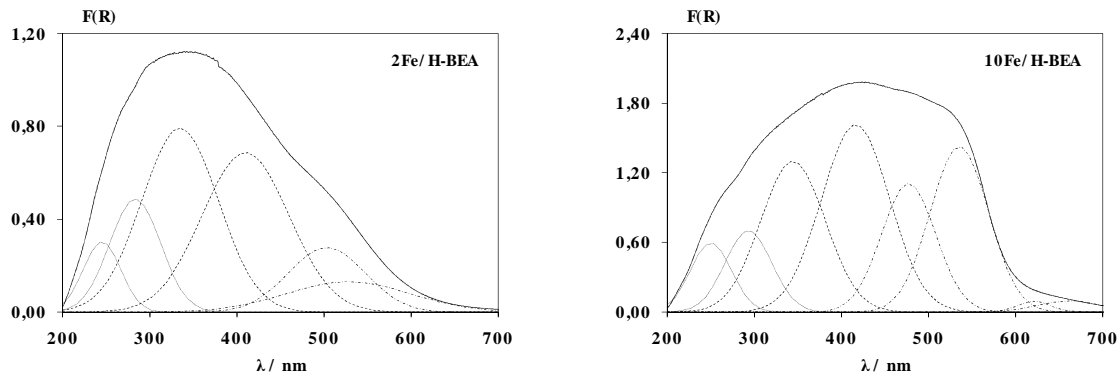


Abbildung 2-11: UV/VIS Spektren für 0,1Fe/H-BEA, 0,25Fe/H-BEA, 0,5Fe/H-BEA, 1Fe/H-BEA, 2Fe/H-BEA und 10Fe/H-BEA.

Die Kopplung der UV/VIS-Daten mit den Ergebnissen der SCR-Untersuchungen (Abbildung 2-12, Tabelle 5-2) zeigen, dass die isolierten Fe-Oxo-Spezies die höchste SCR-Performance besitzen, während die partikulären Einheiten eine deutlich geringere Aktivität besitzen. Die hohe SCR-Aktivität des 0,25Fe/HBEA-Katalysators ist also erklärbar mit der Anwesenheit eines hohen Anteils an isolierten Zentren bei minimaler Menge an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Partikeln.

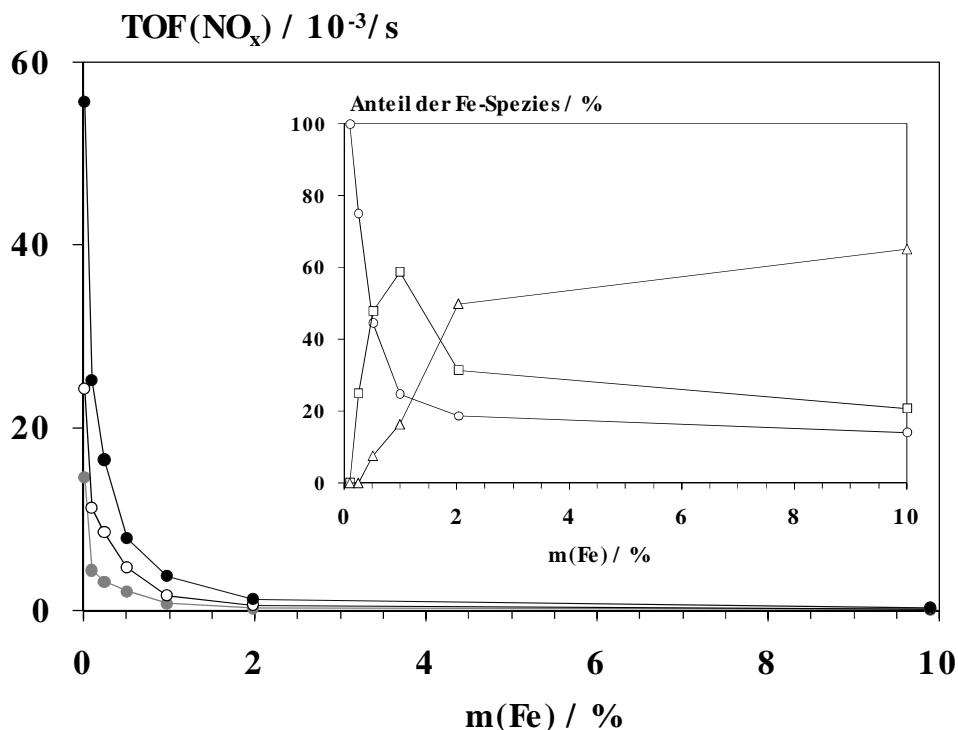


Abbildung 2-12: Kopplung der Fe-Spezies aus UV/VIS-Analyse (isoliert(O), oligomer(□), partikulär(△)) mit der TOF der Fe/H-BEA-Katalysatoren bei 150°C(●), 200°C(○) und 250°C(●).

## 2.6 Evaluierung des besten SCR-Katalysators

Im vorliegenden Abschnitt werden wichtige Versuchsparameter für den späteren Einsatz in der Technik abgerastert, wobei ausschließlich der beste Katalysator, also 0,25Fe/H-BEA, zum Einsatz kommt.

### 2.6.1 Einfluss des $\text{NH}_3/\text{NO}_x$ -Verhältnisses

Ein wichtiger Parameter des SCR-Prozesses ist der zur Verfügung stehende Ammoniak bzw. das  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnis ( $\alpha$ ). Zum einen kann eine überstöchiometrische Ammoniak-Menge den eventuellen Verlust durch Oxidation kompensieren, zum anderen birgt eine erhöhte  $\text{NH}_3$ -Konzentration auch das Risiko des unerwünschten Ammoniak-Schupfs. Dieser müsste dann im Anschluss an die SCR-Einheit durch einen Pt-Oxidations-Katalysator ( $\text{NH}_3$ - Sperrkatalysator) beseitigt werden. In Abbildung 2-13 sind die Ergebnisse der  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$ -Variierung dargestellt, wobei im Standard-Feed das  $\alpha$ -Verhältnis zwischen 0,8 und 1,2 verändert wird. In Einklang mit der 1:1-Stöchiometrie von  $\text{NO}_x$  zu  $\text{NH}_3$ , der sogenannten Standard-SCR-Reaktion, bewirkt die Verringerung von  $\alpha$  unmittelbar den Rückgang des  $\text{NO}_x$ -Umsatzes. Im Bereich oberhalb 250°C ist die Umsatzminderung beinahe linear mit dem alpha-Verhältnis ( $\Delta\alpha = 0,1 = 50 \text{ ppm} = 10\% \text{ Umsatz}$ ). Im Gegenzug kann durch Erhöhung von  $\alpha$  auf 1,1 und 1,2 vor allem im Tieftemperaturbereich eine deutliche Performance-Steigerung erzielt werden.



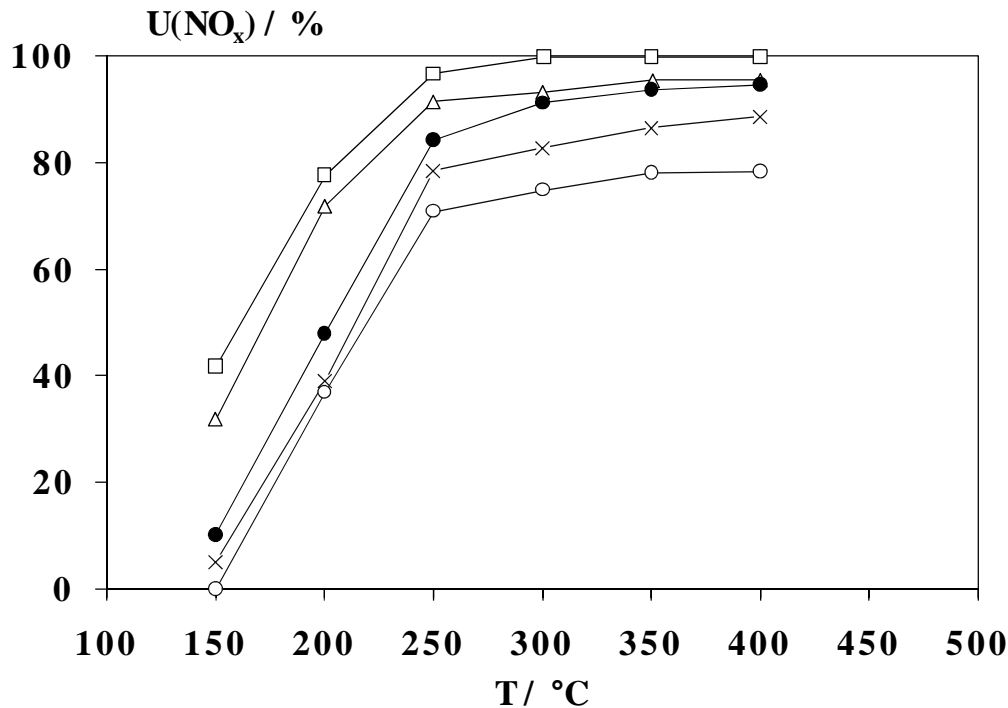


Abbildung 2-13: Einfluss von  $\alpha$  auf die SCR-Performance des 0,5Fe/H-BEA-Katalysators. Bedingungen 500 ppm NO<sub>x</sub>,  $\alpha$ -500 ppm NH<sub>3</sub>, 5 Vol.-% O<sub>2</sub>, Balance N<sub>2</sub> (500 ml/min).  $\alpha = 1,2$  (□),  $\alpha = 1,1$  (△),  $\alpha = 1,0$  (●),  $\alpha = 0,9$  (x),  $\alpha = 0,8$  (○)).

### 2.6.2 Einfluss von CO<sub>x</sub> und H<sub>2</sub>O

Die bisher am 0,25Fe/HBEA gezeigten Ergebnisse beziehen sich auf ein vereinfachtes Modellabgas, welches ausschließlich NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> enthält. Da Dieselabgas jedoch auch CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O enthält, wird im Folgenden der Einfluss dieser Komponenten auf die SCR-Aktivität untersucht.

Die SCR-Performance des 0,25Fe/H-BEA-Katalysators wurde in Anwesenheit von 500 bzw. 1500 ppm CO und 5 bzw. 10 Vol.-% CO<sub>2</sub> untersucht. In diesen Experimenten wurde keine Änderung der SCR-Aktivität des Katalysators gefunden, so dass CO und CO<sub>2</sub> für das 0,25Fe/H-BEA-System keine kritischen Abgaskomponenten darstellen.

Im Gegensatz dazu führt die Zugabe von 5 bzw. 10 Vol.-% H<sub>2</sub>O zum Feed zu einer signifikanten Verringerung der SCR-Aktivität. Vor allem im Bereich zwischen 200 und 300°C macht sich der Wassereinfluss stark bemerkbar. Die Aktivität verschiebt sich im Vergleich zum Standard-Feed um ca. 50K zu höheren Temperaturen. Oberhalb

300°C hat die Wasserkonzentration von 5 Vol.-% keinen Einfluss auf die SCR-Aktivität; erst die Erhöhung auf 10 Vol.-% H<sub>2</sub>O führt auch hier zur Verringerung des NO<sub>x</sub>-Umsatzes um ca. 10%. Im Tieftemperaturbereich bewirkt die Anwesenheit von Wasser den größten Aktivitätsverlust; jedoch scheint sich eine Sättigung am Katalysator einzustellen, da die Verdopplung der H<sub>2</sub>O-Konzentration von 5 auf 10 Vol.-% keinen erheblichen Effekt mehr zeigt.

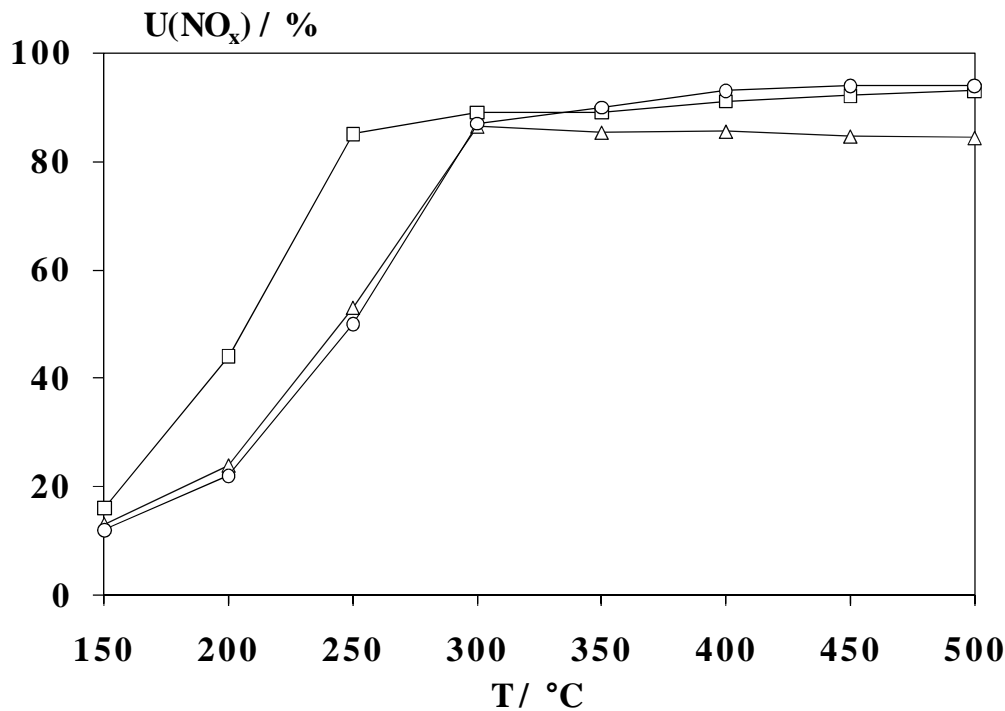


Abbildung 2-14: Einfluss des H<sub>2</sub>O-Gehalts auf die SCR-Aktivität am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator. Bedingungen 500 ppm NO<sub>x</sub>, 500 ppm NH<sub>3</sub>, 5 Vol.-% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, 500 ml/min (□), mit 5 Vol.-% H<sub>2</sub>O (○) und 10 Vol.-% H<sub>2</sub>O (△).

### 2.6.3 Einfluss von NO<sub>2</sub>

In den Industrieländern sind neu zugelassene Kraftfahrzeug-Dieselmotoren generell mit einem Dieseloxydationskatalysator (DOC) ausgestattet. Diese entfernen CO und Kohlenwasserstoffe, oxidieren gleichzeitig aber auch NO zu NO<sub>2</sub>. Da NO<sub>2</sub> bekannt ist, die SCR-Reaktion deutlich zu unterstützen („fast-SCR“), wird in diesem Abschnitt das NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Konzentrations-Verhältnis variiert (in Anlehnung an praxisnahe Verhältnisse). Abbildung 2-15 zeigt die SCR-Aktivität am 0,25Fe/H-BEA bei NO<sub>2</sub> Gehalten im Feed von 25 und 50%. Vergleicht man diese NO<sub>x</sub>-Umsätze mit denen im

Standard-Feed, ergibt sich eine deutliche Erhöhung der SCR-Aktivität im gesamten Bereich, vor allem aber im wichtigen Tieftemperaturbereich.

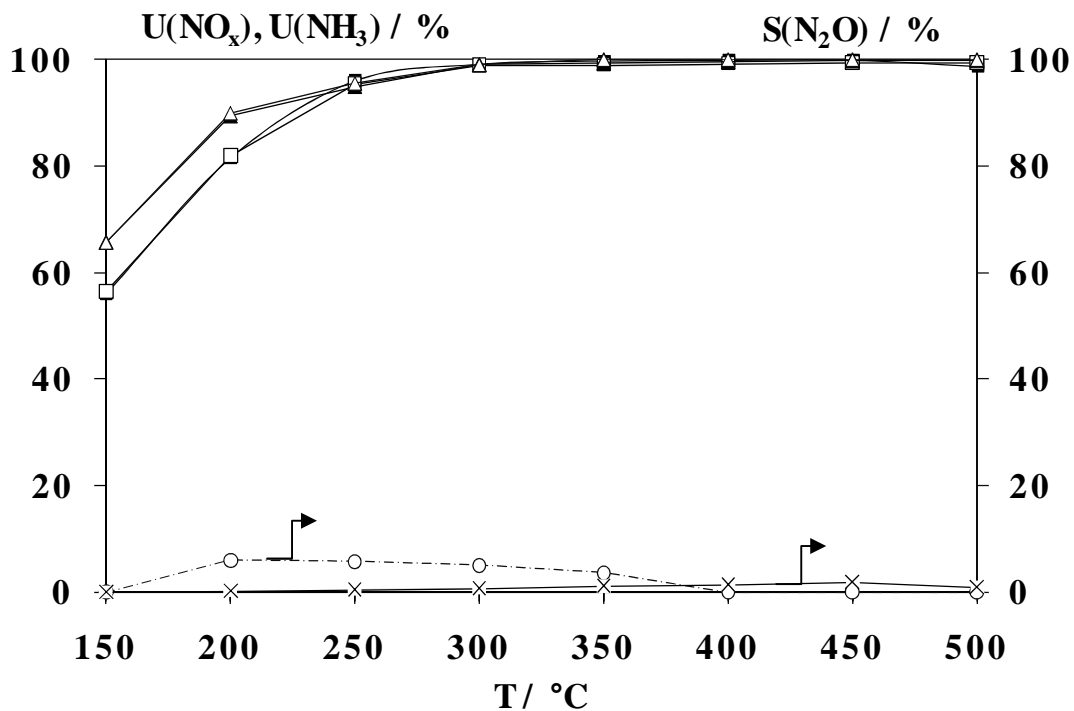


Abbildung 2-15: SCR-Performance des 0,25Fe/H-BEA-Katalysators bei NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Verhältnissen von 0,25 (NO<sub>x</sub> (□), NH<sub>3</sub> (▲)) und 0,50 ((NO<sub>x</sub> (△), NH<sub>3</sub> (■)). Bedingungen: 500 ppm NO<sub>x</sub>, 500 ppm NH<sub>3</sub>, 5 Vol.-% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> mit 25% NO<sub>2</sub> bzw. 50% NO<sub>2</sub>. Die Sekundärachse zeigt die Selektivität an N<sub>2</sub>O bei NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> = 0,25(x) ; bei NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> = 0,50 (o).

#### 2.6.4 Einfluss von O<sub>2</sub>

Im Dieselabgas liegt die O<sub>2</sub>-Konzentration zumeist zwischen ca. 5 Vol.-% (Volllast) und etwa 15 Vol.-% (geringe Teillast), so dass dieser Bereich primär auch abgerastert wird. Die dabei erhaltenen Umsatzkurven sind in Abbildung 2-16 dargestellt. Die Erhöhung des O<sub>2</sub>-Gehalts führt insbesondere im Tieftemperaturbereich zu einer Verbesserung der DeNO<sub>x</sub>-Performance. Offensichtlich ist dieser Effekt mit der NO-Oxidation zu NO<sub>2</sub> am Katalysator zu begründen. Das gebildete NO<sub>2</sub> reagiert dann in der „fast-SCR“-Reaktion erheblich schneller mit NH<sub>3</sub>, wodurch es zu höheren NO<sub>x</sub>-Umsätzen kommt. Der erhöhte O<sub>2</sub>-Gehalt im Abgas bewirkt aus kinetischen Gründen eine Erhöhung der NO<sub>2</sub>-Ausbeute bei der vorgelagerten NO-Oxidation.

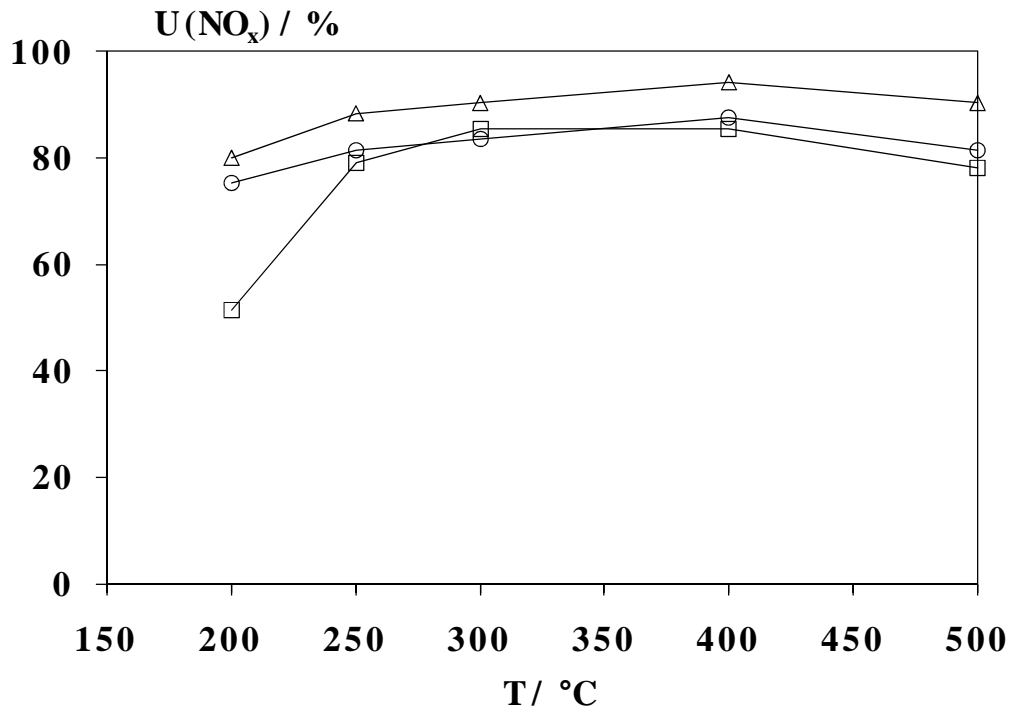


Abbildung 2-16: Einfluss des O<sub>2</sub>-Gehalts auf die SCR-Aktivität am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator. Bedingungen Standard-Feed mit 5 Vol.-% O<sub>2</sub> (□), 10 Vol.-% O<sub>2</sub> (○) und 15 Vol.-% O<sub>2</sub> (△).

### 2.6.5 Hydrothermale Alterung

Durch die hydrothermale Alterung wird zum einen die maximale Belastbarkeit als auch die Beständigkeit des Katalysators nach mehreren Jahren im realen Betrieb simuliert. Die Alterung erfolgt über einen Zeitraum von 24 h bei 550°C und 800°C (Abschnitt 2.3). In Abbildung 2-17 sind die NO<sub>x</sub>-Umsatzkurven des gealterten 0,25Fe/H-BEA in realistischer Gasmatrix dargestellt. Die Alterung bei 550°C bewirkt hauptsächlich eine Verringerung der SCR-Aktivität im Tieftemperaturbereich, während sich oberhalb 300°C keine Änderung ergibt. Zu einer deutlichen Verschlechterung der DeNO<sub>x</sub>-Performance kommt es bei den bei 800°C gealterten Proben.

Trotz des erheblichen Aktivitätsverlustes infolge der 800°C-Alterung kann der Deaktivierung durch Erhöhung des NO<sub>2</sub>-Anteils auf 25 bzw. 50% (bzgl. NO<sub>x</sub>) entgegnet werden. Dies wurde in Experimenten, in denen kein H<sub>2</sub>O dosiert wurde, gezeigt.

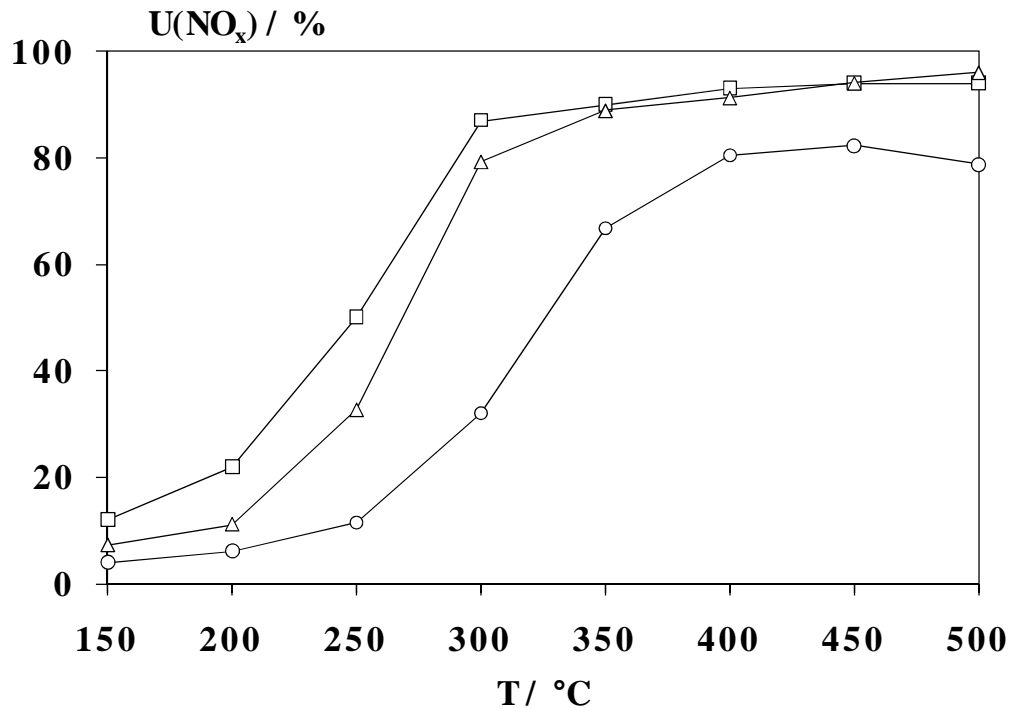


Abbildung 2-17: Einfluss der hydrothermalen Alterung auf die SCR-Aktivität des 0,25Fe/H-BEA-Katalysators bei 550°C ( $\Delta$ ) und 800°C ( $\circ$ ). Zum Vergleich ist auch die Referenz des frischen Katalysators ( $\square$ ) gezeigt. Bedingungen: 500 ppm NO<sub>x</sub>, 500 ppm NH<sub>3</sub>, 1500 ppm CO, 5 Vol.-% O<sub>2</sub>, 4 Vol.-% CO<sub>2</sub> und 4 Vol.-% H<sub>2</sub>O, 500 ml/min, RG = 50.000 1/h.

Zur hydrothermalen Stabilisierung des Katalysators wurde exemplarisch versucht, den 0,50Fe/HBEA-Zeolith mit thermischen Stabilisatoren (Metalloxide) die als Sinterbarrieren wirken, zu modifizieren. Die entsprechenden Metallsalze werden zusammen mit dem verwendeten Eisennitrat in Wasser gelöst und wieder nach der Incipient-Wetness-Methode auf den Zeolith aufgebracht. Die verwendeten Salze sind im Anhang (Tabelle 5-3) aufgelistet. In Vorversuchen wurde der ideale Promotorgehalt zu 0,1 Massenprozent bestimmt. Versuche mit 10, 1 und 0,5 Massenprozent zeigten deutlich geringere NO<sub>x</sub>-Umsätze, da die Zeolithporen blockiert wurden und daher nicht mehr für die SCR-Reaktion zugänglich sind. Abbildung 2-18 zeigt die NO<sub>x</sub>-Umsätze für die mit Promotoren dotierten und bei 550°C hydrothermal gealterten Proben. Im Rahmen der Messgenauigkeit lassen sich bislang weder Nachteile noch Vorteile der Dotierung mit Stabilisatoren feststellen. Mit Ausnahme des Wolframs liegen die ermittelten NO<sub>x</sub>-Umsätze alle im gleichen Bereich wie der bei 550°C gealterte und ohne Promotor dotierte Katalysator.

Die Verbesserung der hydrothermalen Beständigkeit des Fe/H-BEA-Systems wurde infolge dessen noch nicht zufriedenstellend erreicht. Allerdings bleibt selbst nach 800°C-Alterung (wichtig für Pkw-Anwendungen) im Gegensatz zum  $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ -System eine gewisse Grundaktivität erhalten, die durch Zudosieren von  $NO_2$  erheblich erhöht wird. Am  $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ -Katalysator wird nach 550°C-Alterung eine geringe Verschlechterung der SCR-Performance beobachtet. Infolge der Alterung bei 800°C wird dieses Material jedoch vollständig deaktiviert, d.h. es findet überhaupt keine  $NO_x$ -Reduktion mehr statt.

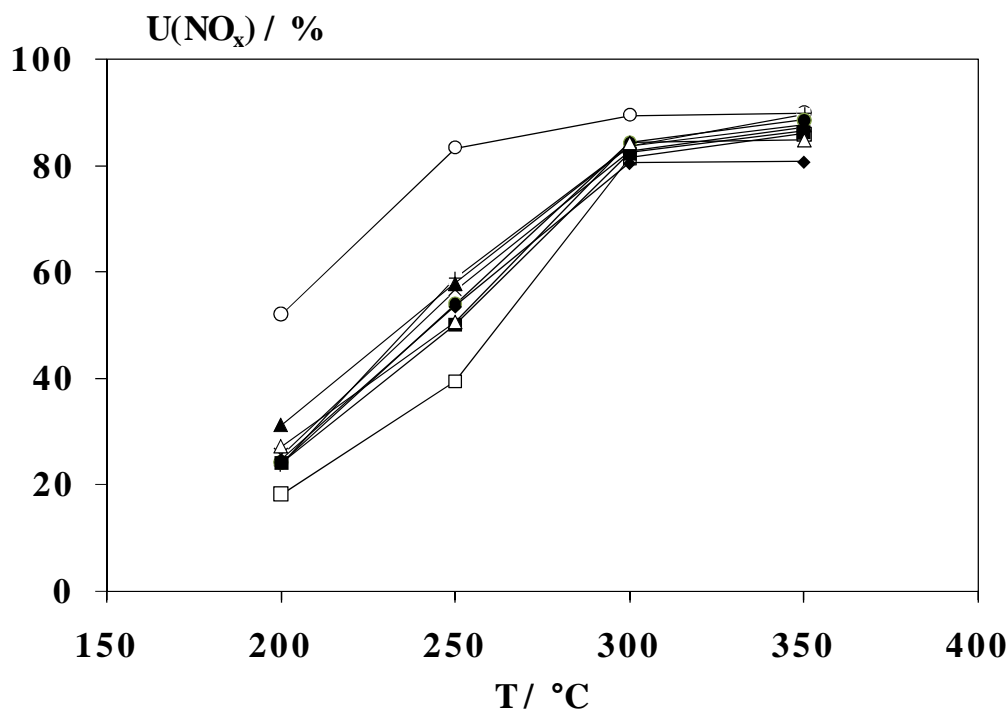


Abbildung 2-18:  $NO_x$  Umsätze für ein 0,5Fe/H-BEA-System nach hydrothormaler Behandlung bei 550°C mit einer Promotorbeladung von 0,1 %-m/m. Zirkon (■), Kalzium (▲), Magnesium (△), Yttrium (◆), Wolfram (□), Lanthan (●), Molybdän (+). Als Referenz der nicht gealterter ohne Promotor (○) und gealterter ohne Promotor (x).

## 2.7 Transfer auf ein reales Wabensystem

Die Untersuchungen zum Transfer von der Pulver- auf die Beschichtungsebene wurden anhand des 1Fe/H-BEA-Katalysators vorgenommen. Entgegen der

Ergebnisse, die am Pulver erhalten wurden, zeigte dieses Material in ersten Vorversuchen etwas höhere  $\text{NO}_x$ -Umsätze als das bislang favorisierte 0,25Fe/H-BEA-Muster.

Im nachfolgenden Kapitel wird der pulverförmige Katalysator auf ein Trägersystem (Wabenkörper) übertragen. Hierfür wird das Katalysator-Pulver in einer Kugelmühle bis auf  $d_{50} < 5 \mu\text{m}$  gemahlen und mit Hilfe eines Zeolith/Wasser-Slurrys auf Wabenkörper aufgebracht. Als Träger dienen Cordierit-Grundkörper ( $D=22,5 \text{ mm}$ ,  $L=28,5 \text{ mm}$  und Zelldichte=400 cpsi). Einer der Träger besitzt eine Vorgrundierung aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (100 g/l), während die übrigen Träger unbehandelt verwendet werden. Die Katalysatorbeladung wird auf ca. 85 g/l eingestellt; dies ist eine typische Beladung in der Autoabgaskatalyse. Als Gasmatrix wird ausschließlich eine realistische Mischung mit  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  verwendet. Die Raumgeschwindigkeit wird auf  $45.000 \text{ h}^{-1}$  eingestellt und entspricht einem Volumenstrom von 6 l/min. Als Referenzsystem dient der  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ -Vollkatalysator, welcher die gleiche Bemaßung aufweist wie oben angegeben. Abbildung 2-19 zeigt die  $\text{NO}_x$ -Umsätze für das Referenzsystem, den nicht grundierten Wabenkörper mit einer Beladung von  $87 \text{ g}_{\text{Fe/H-BEA}}/\text{l}$  so wie für den grundierten Wabenkörper mit einer Beladung von  $82 \text{ g}_{\text{Fe/H-BEA}}/\text{l}$ .

Die Ergebnisse zeigen, dass insbesondere der Prototyp mit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grundierung eine sehr ähnliche Performance besitzt wie der  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ -Vollkatalysator. Es ist daher damit zu rechnen, dass in weiteren Arbeiten die Katalysatorbeschichtung am Wabenkörper verbessert wird, so dass die Aktivität höher ausfällt als am Referenzsystem. Unabhängig von dieser zukünftigen Optimierung weist das Zeolith-System bereits im Stadium des Prototypen eine Effektivität auf, die sehr interessant ist für die Anwendung im Diesel-Kraftfahrzeug.

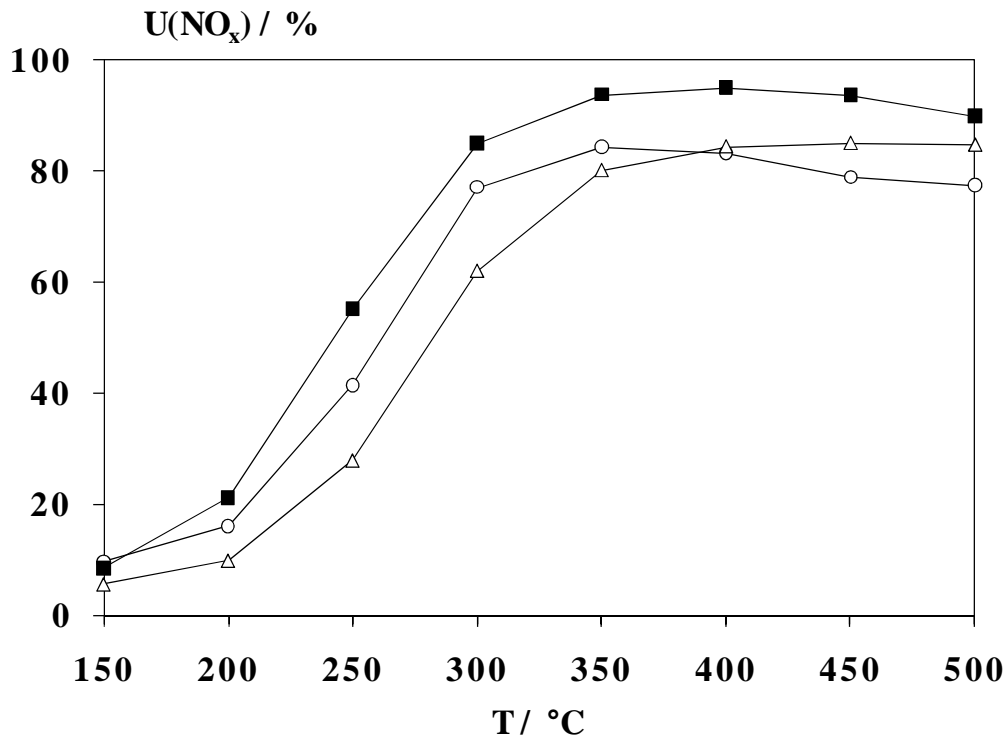


Abbildung 2-19: SCR-Performance der V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>-Referenz (■) sowie der 1Fe/H-BEA-Beschichtungssysteme mit 82 g/l (○) und ohne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Grundierung mit 87 g/l (△). Bedingungen 500 ppm NO<sub>x</sub>, 500 ppm NH<sub>3</sub>, 1000 ppm CO, 5% O<sub>2</sub>, 4% CO<sub>2</sub>, 4% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>, Gesamtfluss 6 l/min.

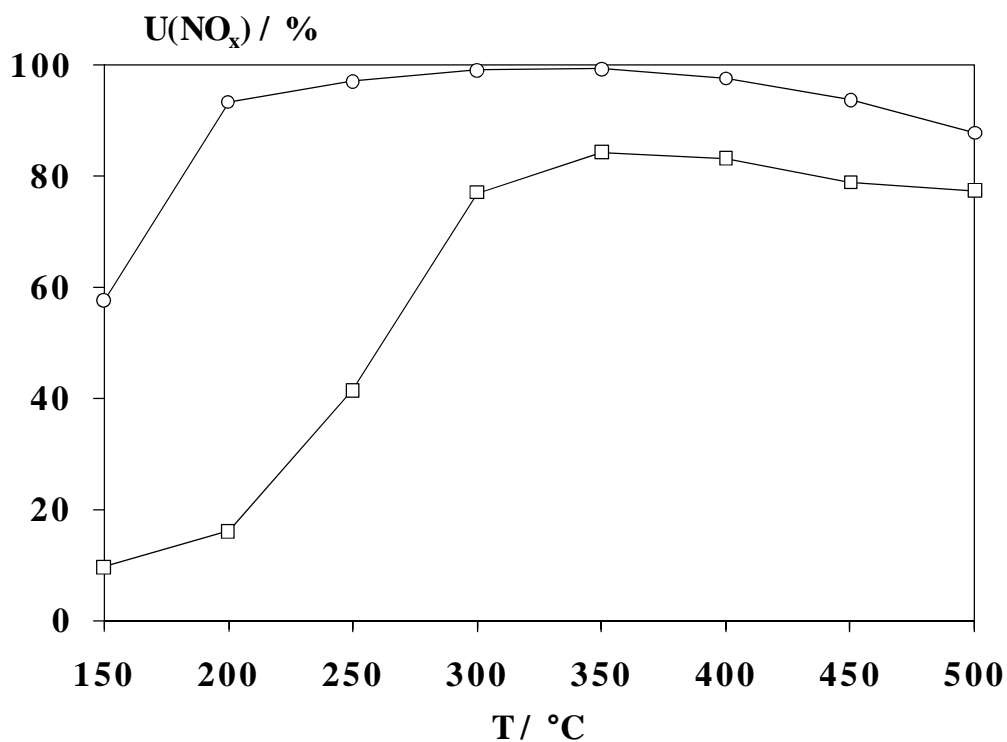




Abbildung 2-20: SCR-Performance des 1Fe/H-BEA-Beschichtungssystems (mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Grundierung) mit (○)  $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,5$ ) und ohne  $\text{NO}_2$ -Dosierung (□). Bedingungen: 500 ppm  $\text{NO}_x$ , 500 ppm  $\text{NH}_3$ , 1000 ppm CO, 5%  $\text{O}_2$ , 4%  $\text{CO}_2$ , 4%  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{N}_2$ , Gesamtfluss 6 l/min.

Zur weiteren Potentialabschätzung wird der Wabenkörper, der mit dem 1Fe/H-BEA-Zeolith beschichtet ist (mit Grundierung) auch bei einem  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältniss von 0,5 evaluiert. Das Ergebnis zeigt, dass an diesem Prototyp in Anwesenheit von  $\text{NO}_2$  insbesondere auch im Tieftemperaturbereich sehr hohe  $\text{NO}_x$ -Konversionen erzielt werden. Dies ist für die Anwendung von großer Bedeutung.

## 2.8 Untersuchung des aufskalierten VF-Katalysatormuster im Realabgas

### 2.8.1 Durchführung

Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Aufskalierung des VF-Katalysators vom Pulvermaterial zu einem beschichteten Wabenkörper werden die Untersuchungen im Realabgas nicht mit einem Vollstromkatalysator, sondern mit dem aufskalierten Muster mit einem Volumen 0,15 L durchgeführt. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten wurde das Abgas nach der HWL-Eindüsung so aufgesplittet, dass die Raumgeschwindigkeit für das aufskalierte Muster annähernd dem für den Vollstromkatalysator entspricht. Die Raumgeschwindigkeit liegt zwischen  $95.000 \text{ h}^{-1}$  bei  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $150.000 \text{ h}^{-1}$  bei  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Zur besseren Vergleichbarkeit wurde ein, von HJS eingesetzter, Vanadiumhaltiger Katalysator untersucht. Die Untersuchungen wurden an einem Motor der Fa. Liebherr (934s; 115 kW) durchgeführt. Um die Ergebnisse so realitätsnah wie möglich zu gestalten wurde als Reduktionsmittel, für die Stickstoffoxide, Harnstoff-Wasser-Lösung eingesetzt. Die Eindosierung erfolgt mit dem gleichen System wie auch im Fahrzeug. Für diese Untersuchungen wurde die optimierte Kalibrierung (siehe Kapitel 3) verwendet. Das Eindüsssystem besteht aus folgenden Komponenten.

Pumpe	Grundfos, UDS 2.5
Düse	Fleetguard
Steuerung	HJS/JM
NOx-Sensor	Siemens/NGK; Smart-Sensor

Für die Untersuchungen wurden folgende Katalysatoren eingesetzt:

a.) Standard vanadiumhaltiger Katalysator:

Träger:	Corderite
Zellen:	400/7
Volumen:	2,5 L
Beschichtung:	TiO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Beladung:	ca. 100 - 150 g/L

Die genaue Zusammensetzung des Katalysators ist nicht bekannt.

b.) Vanadiumfreier Katalysator:

Träger:	Corderite
Zellen:	400/7
Volumen:	0,15 L
Beschichtung:	Fe Beta-Zeolith; 1 % Eisen
Beladung:	97 g/L

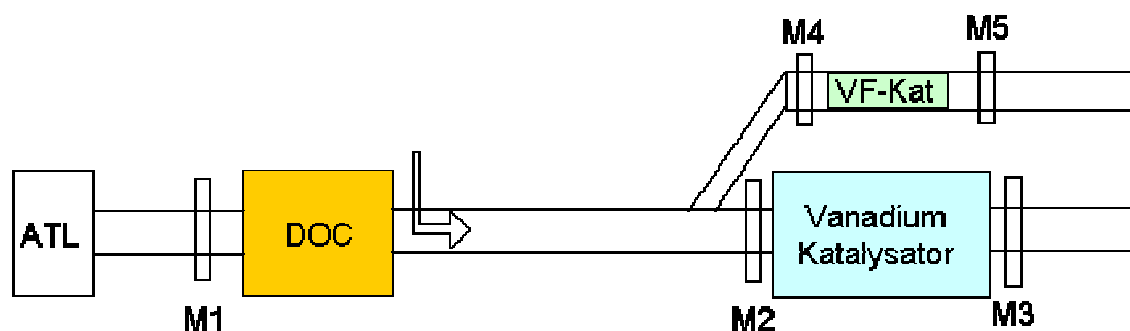


Abbildung 2-21: Schematische Darstellung des Versuchsaufbau auf dem Motorprüfstand

An den Messstellen M1-M5 werden die Gasförmigen Emissionen, Temperatur und Gegendruck gemessen.

An der Messstelle M1 werden die Rohemissionen des Motors vermessen. An den Messstellen M2 und M4 werden die Emissionen und Temperaturen vor den SCR-Katalysatoren vermessen. An diesen Stellen wird die Temperatur für die Eindüsung der HWL bestimmt. An M3 und M5 werden die Emissionen des gereinigten Abgases bestimmt. Zur Gasanalyse wird Horbia MEXA 1170 NX und eine Pierburg AMA 2000 eingesetzt

## 2.8.2 Ergebnisse der Untersuchungen im Realabgas

In Abbildung 2-22 ist schematisch die Untersuchungen an dem Vanadiumfreien SCR-Katalysator dargestellt. Auf der linken Achse sind die Konzentrationen für Stickoxide, Ammoniak und die Temperatur aufgetragen. Die Stickoxidemissionen werden mit zwei Messgeräten aufgezeichnet. Mit Messgerät 1 (AMA) kann über einen beheizten Umschalter sowohl vor als auch nach System gemessen werden. Mit dem zweiten Analysegerät werden nach System die Stickoxide und Ammoniak gemessen.

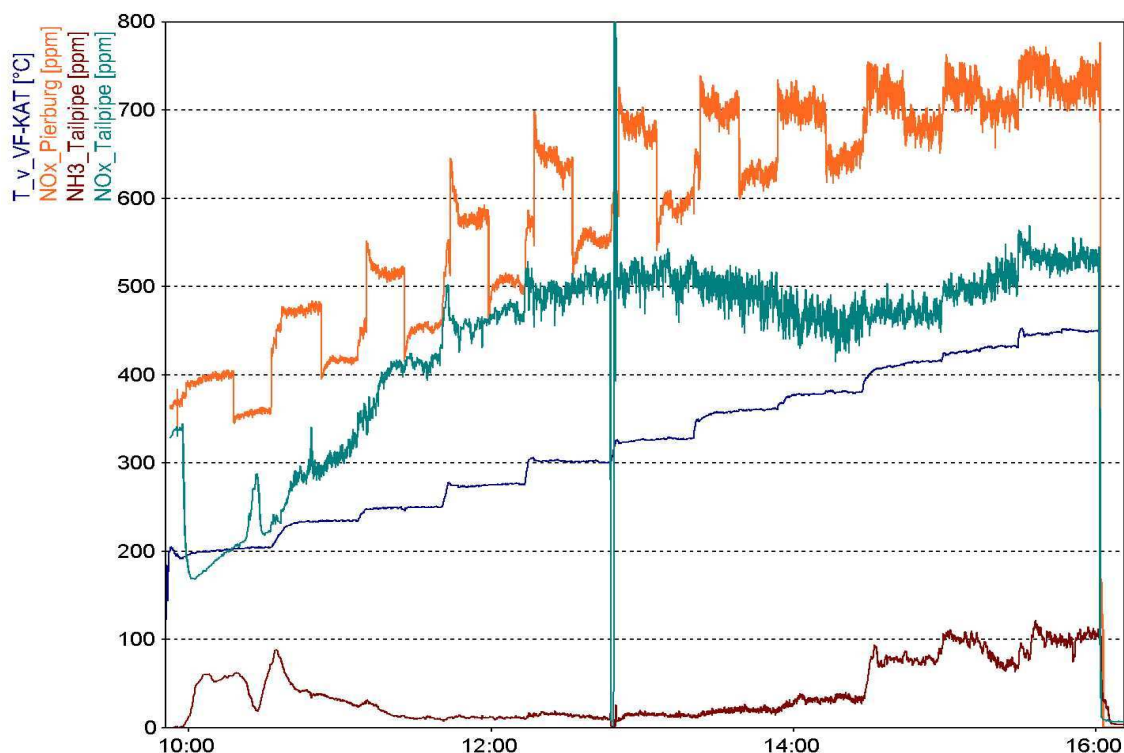


Abbildung 2-22 Exemplarische Darstellung der Messergebnisse für den Vanadiumfreien SCR Katalysator mit 75 % HWL-Dosierung:

Die Messergebnisse zeigen, dass schon bei 200 °C ein Umsatz von fast 40 % erreicht wird. Der Ammoniakdurchbruch ab 325 °C ist auf den unvollständigen Umsatz von Ammoniak zurückzuführen.

Die vergleichenden Untersuchungen zwischen dem Vanadiumhaltigen SCR-Katalysator und dem VF-Katalysator sind in Abbildung 2-23 dargestellt.

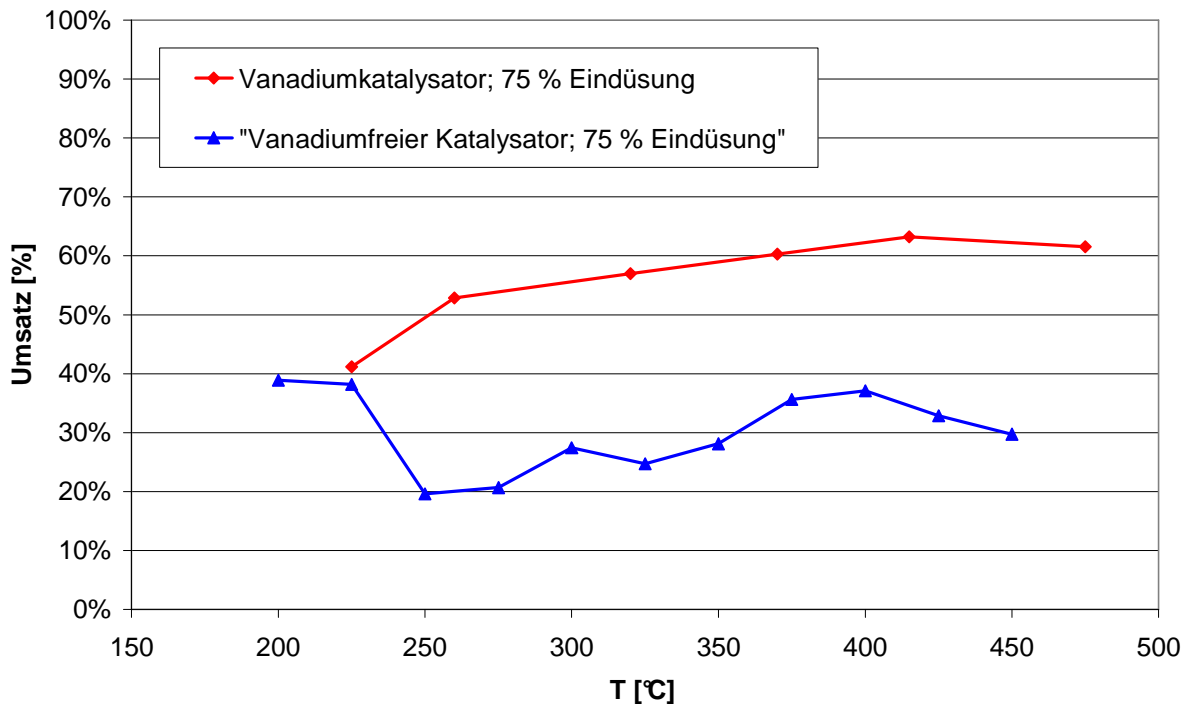


Abbildung 2-23: Vergleich Vanadiumhaltiger und Vanadiumfreier SCR-Katalysator

Wie aus der obigen Abbildung zu erkennen ist die Stickoxidminderung bei niedrigen Temperaturen mit dem VF-Katalysator genauso hoch wie mit dem Vanadiumhaltigen Standardkatalysator. Bei Temperaturen ab 250 °C zeigt der Standardkatalysator eine bessere Performance. Die Ergebnisse zeigen, dass vor allem in dem gewünschten Tieftemperaturbereich das Entwicklungsziel erreicht werden konnte. Die schlechteren Konvertierungen im höheren Temperaturbereich sind unter Umständen auf die noch nicht optimierte Beschichtung für die Wabenkörper zurückzuführen. Hierzu werden die, aus den Versuchen gewonnene Erkenntnisse, für die weitere Optimierung der Beschichtung umgesetzt. Für zukünftige Anwendungen soll die Beschichtung für Dieselpartikelfilter optimiert werden. Hier kommt es vorrangig auf eine gute Tieftemperaturaktivität und eine hohe thermische Stabilität an. Diese beiden Kriterien konnten mit dem hier entwickelten Vanadiumfreien SCR-Katalysator erreicht werden.

### 3 Entwicklung einer Regelungsstrategie für die Harnstoffdosierung

Das zentrale Ziel dieses Arbeitspaketes besteht in der Entwicklung einer Regelstrategie für die Harnstoffdosierung zur Optimierung der Stickoxidminderung auch im Niedertemperaturbetrieb.

Aus Veröffentlichungen [Nyl06] ist bekannt, dass bei Fahrzeugen die hauptsächlich im Niederlastbereich betrieben werden, die Stickoxidminderung deutlich unter den Werten liegt, die in den gesetzlich vorgeschriebenen Messzyklen erreicht werden können. Da aber Stickstoffdioxidimmissionen vor allem im Innenstadtbereich problematisch sind, ist es notwendig auch hier die Stickoxidemissionen zu minimieren.

Die Herausforderung liegt in der Entwicklung einer Regelstrategie die eine Eindüsung der Harnstoff-Wasserlösung auch bei tieferen Temperaturen erlaubt, ohne dass eine Düsenverstopfung oder Ablagerungen von Harnstoff in der Abgasanlage und Katalysator [Gor08] auftreten. Diese Ablagerungen sind zum Teil irreversible und führen zu einem Abschalten der Abgasnachbehandlung oder sogar zu einem Stillstand des Fahrzeuges.

In der Literatur [Bir08, Ste07] sind Untersuchungen zum Einfluss von Eindüsung, Tröpfchengrößenverteilung und Temperatur auf das Verhalten der HWL-Lösung in der Abgasanlage und damit auf die Ablagerungswahrscheinlichkeit durchgeführt worden. Die Untersuchungen zeigen, dass es unterhalb der Leidenfrosttemperatur (zwischen 473 K und 503 K [Bir08]), mit abnehmender Temperatur zu einer immer ausgeprägteren Wandfilmbildung kommt. Diese Wandfilmbildung begünstigt die Ablagerung von Harnstoff.

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurde die Tröpfchengrößenverteilung verschiedener Düsen untersucht und die Regelungsstrategie angepasst. Die Ergebnisse der Optimierung wurden anhand von Motorprüfstandsuntersuchungen validiert.

Zur Untersuchung wurden folgende Düsen vermessen:

- unbenutzte Düse Lieferant A,
- gebrauchte Düse von Lieferant A (etwa 6 Monate im Einsatz),

- halbseitig verstopfte Düse Lieferant A,
- unbenutzte Düse Lieferant B.

Die Verteilung des erzeugten Sprays, sowie die Tropfengröße und –geschwindigkeit dienen zur Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Düsen.



DÜSE A



DÜSE B



UNBENUTZTE DÜSE A



EINSEITIG VERSTOPFTE DÜSE A

Abbildung 3-1: Düsen zur Bestimmung der Tröpfchengrößenverteilung

### 3.1 Versuchsdurchführung

Der Versuchsaufbau besteht aus dem Messobjekt, also der fixe Modul der SCR-Anlage (ECU, Pumpe, Druckregler, Mischeinheit und die Düse) und das Messinstrument (Phasen-Doppler Anemometer und 3D-Traversierung). Zur Visualisierung der Strömungszustände wurde ein Laser-Schnitt benutzt. Die Phasen-Doppler-Anemometrie ist ein punktuelles Messverfahren. Für die Erfassung des gesamten Strömungsfelds ist daher notwendig, ein Netz mit einer bestimmten Anzahl von Messpunkten zu erstellen, das mittels der Traverse schrittweise abgetastet wird.

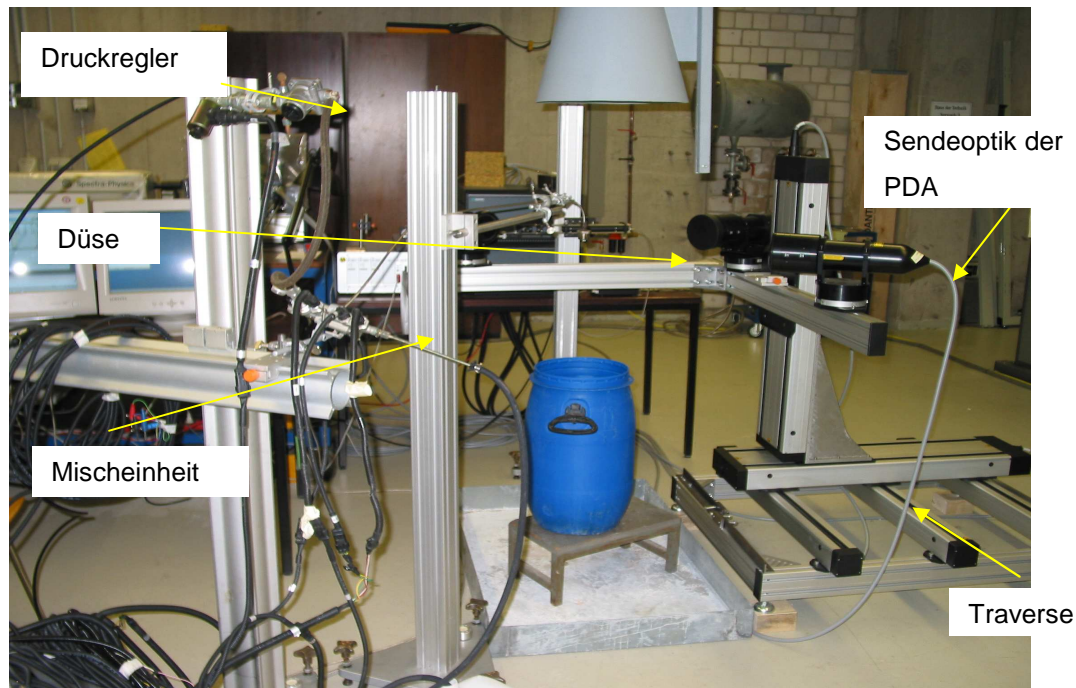
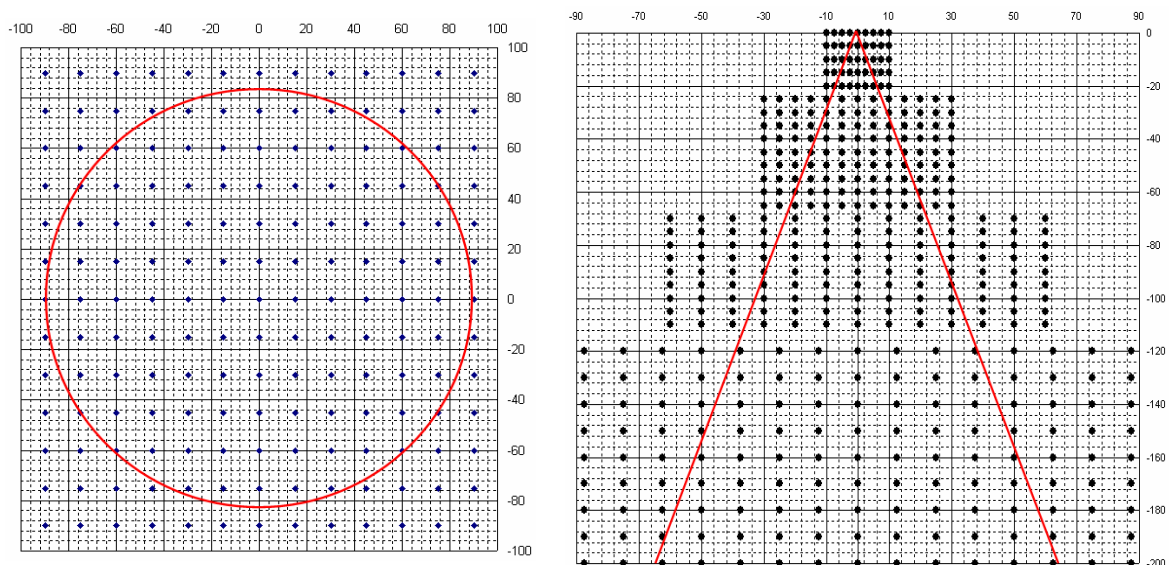


Abbildung 3-2: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Tröpfchengrößenverteilung  
Für jede Düse werden Messungen entlang des Freistrahls und/oder quer dazu bei verschiedenen Betriebszuständen vorgenommen.



MESSPUNKTE QUER ZUM STRAHL

MESSPUNKTE ENTLANG DES STRAHL

Abbildung 3-3: Beschreibung des Messverfahrens zur Bestimmung der Tröpfchengröße

### 3.2 Zusammenfassende Ergebnisse

Zwei Betriebszustände wurden für die Messungen der neuen Düse A vorgenommen:

PWM 7  $\Rightarrow$  4,5 g<sub>(HWL)</sub>/min und 22 l<sub>(Luft)</sub>/min und

PWM 50  $\Rightarrow$  32 g<sub>(HWL)</sub>/min und 22 l<sub>(Luft)</sub>/min.

Bei den beiden Dosiermengen der Harnstoff-Wasser-Lösungen, ist festzustellen, dass die großen Tropfen (30 bis 100  $\mu\text{m}$ ) am Rande des Freistrahls gebildet werden. Im Strahlkern weisen die Tropfen Größen von 10 bis 30  $\mu\text{m}$  auf. Die Geschwindigkeitsverteilungen der beiden Zustände weisen auf ein rotationssymmetrisches Verhalten der unbenutzten Düse hin.

Die Tropfengrößenverteilungen im Strahlkern und am Strahlrand sind in den folgenden Abbildungen dargestellt:

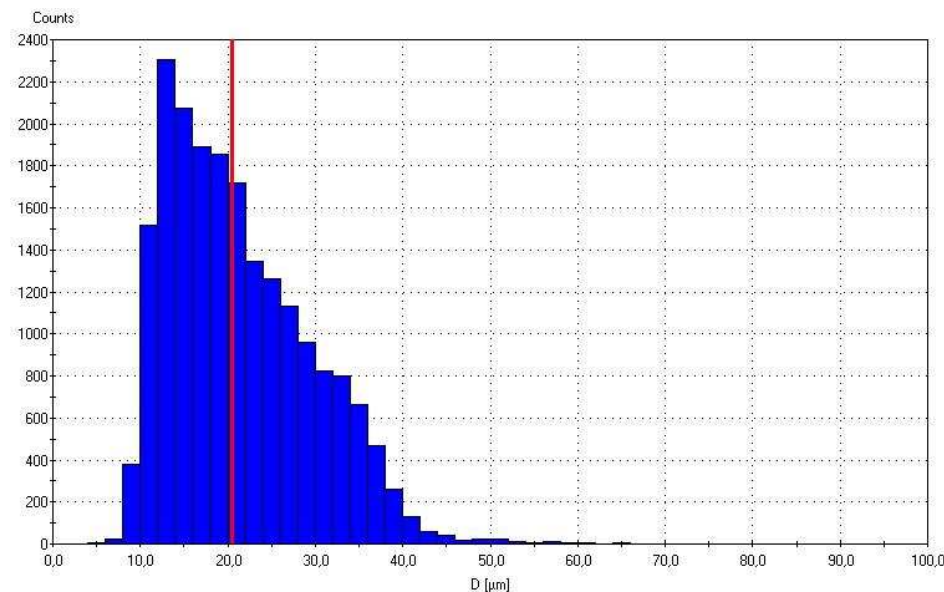


Abbildung 3-4: Tröpfchengrößenverteilung im Kern der Düse A

Die Tropfen im Strahlkern weisen eine logarithmisch-normale Verteilung (sog. Rosin-Rammler-Verteilung). Während das Histogramm am Strahlrand eine ungleichmäßige Verteilung aufweist, dort sind die Tropfen bis 400  $\mu\text{m}$  groß.

Gebrauchte Düse A



Für diese Düse wurde eine Messreihe bei PWM 50 quer zum Strahl durchgeführt.

Die Geschwindigkeitsverteilung zeigt eine homogene Struktur auf, während die Tropfengrößen in etwa denen der ungebrauchten Düse entsprechen, aber eine asymmetrische Verteilung aufweisen.

#### Einseitig verstopfte Düse A

Für diese Düse wurden 2 Messreihen bei PWM 50 durchgeführt.

Sowohl die Messung entlang des Freistrahls als auch die Messung quer zum Strahl weisen darauf hin, dass die Düse einseitig große Tropfen erzeugt. Die Tropfengröße liegt an der offenen Seite der Düse bei über 100  $\mu\text{m}$ . Die Geschwindigkeitsverteilung ist jedoch rotationssymmetrisch.

#### Düse B

Für die Düse B wurde auch 2 Messreihen bei PWM 50 durchgeführt.

Die Messung entlang des Freistrahls zeigt, dass die Düse einen kleineren Spraywinkel erzeugt. Die Geschwindigkeiten unmittelbar am Düsenaustritt sind wesentlich höher als die der Düse A. Im weiteren Strahlverlauf gleichen sich die Geschwindigkeiten der beiden Düsen.

Mit den Messungen konnte festgestellt werden, dass die Tropfen am Freistrahtrand für alle Düsen einen großen mittleren Durchmesser aufweisen. Diese kommen in Berührung mit den Wänden der Abgasanlage, lagern sie sich dort ab und verdampfen bevor die Umsetzung der Harnstoffwasserlösung in Ammoniak stattfindet. Dies kann zu einer Ablagerung von Harnstoff in der Abgasanlage führen.

Die Ergebnisse zeigen dass bei der Auslegung auf eine hohe Wandgeschwindigkeit geachtet werden muss. Weiterhin wurde die Spülstrategie so geändert, dass nur noch ein geringes Totvolumen aus der Zuleitung zur Düse gespült werden muss.

Aufgrund dieser Erkenntnisse konnte die Abgasanlage und Eindüsstrategie so geändert werden, dass die minimale Eindüstertemperatur von 513 K auf 473 K gesenkt werden konnte. Eine Eindüsung bei noch tieferen Temperaturen ist sehr kritisch, da bei Temperaturen unter 453 K Ammoniumnitrat gebildet wird.

Durch die Herabsetzung der Eindüstertemperatur konnte die Stickoxidminderung von 56 % auf 80 % in einem Niederlastzyklus, durchschnittliche Leistung 20 kW, verbessert werden (siehe Tabelle). Die Untersuchungen wurden beim TÜVNord auf dem Motorprüfstand, mit dem Motor OM457 mit 260 kW, durchgeführt.

Tabelle 3-1: Vergleich der Emissionen mit und ohne SCRT-System mit unterschiedlichen Kalibrierungen

	NOx [g/kWh]	CO [g/kWh]	HC [g/kWh]	PM [g/kWh]
Rohemission	6,5	1,1	0,5	0,05
Orginaleinstellung	2,7	0,03	0,01	0,0006
Optimierte Einstellung	1,3	0,02	0,05	0,0008

## 4 Fazit

Im vorliegenden Projekt wurde für dieselmotorische Anwendungen ein toxikologisch unbedenklicher SCR-Katalysator entwickelt, der aktiver und hydrothermal beständiger ist als das seit langem etablierte, jedoch giftige  $V_2O_5$ -System. Der entwickelte Katalysator besteht aus der aktiven Komponente Eisenoxid und dem Zeolith-Träger BEA. Die Übertragung von der Pulverebene auf reale Beschichtungssysteme ergibt auch unter sehr realitätsnahen Testbedingungen aussichtsreiche Resultate, insbesondere im wichtigen Tieftemperaturbereich.

In den abschließenden Motorprüfstandsuntersuchungen im Realabgas konnte gezeigt werden, dass mit einem ersten Wabenkörperprototyp sehr gute Ergebnisse erzielt wurden, die sich im Tieftemperaturbereich mit einem kommerziell erhältlichen Vanadiumhaltigen SCR-Katalysator messen können.

Wichtige Ansatzpunkte für weitere Arbeiten bestehen in der Optimierung des beschichteten Wabensystems und in der Verbesserung der thermischen Belastbarkeit des Materials bei extrem hohen Temperaturen, wie sie für Pkw-Anwendungen wichtig sind.

Im Rahmen dieses Projektes wurde eine Regelungsstrategie zur Harnstoffdosierung optimiert und die benötigten Komponenten, anhand der Untersuchungen zur Tröpfchengrößenverteilung, darauf abgestimmt. Die Optimierung führte zu einer deutlichen verbesserten Stickoxidminderung in realen Niedertemperaturzyklen.

Die Kombination Entwicklung eines toxikologisch unbedenklichen SCR-Katalysator und der Optimierung der Regelungsstrategie für die Harnstoffdosierung ermöglicht den sicheren Einsatz von SCR-Systemen sowohl bei tiefen Temperaturen, wie sie zum Beispiel bei Stadtbussen auftreten, als auch bei hohen Temperaturen, wie sie bei Partikelfilterregenerationen vorkommen können.

Für eine industrielle Umsetzung ist die Optimierung der Beschichtung für die unterschiedlichen Trägermaterialien notwendig.

## 5 Anhang

Tabelle 5-1: Umsätze für NO<sub>x</sub> und NH<sub>3</sub> sowie die TOFs für die Referenz V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> und das Fe-BEA-System

	U (NO <sub>x</sub> ) / %	U (NH <sub>3</sub> ) / %	TOF / 10 <sup>-3</sup> /s		U (NO <sub>x</sub> ) / %	U (NH <sub>3</sub> ) / %	TOF / 10 <sup>-3</sup> /s
<b>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub></b>				<b>Zeochem PB</b>			
150	3	4	0,25	150	15	17	0,37
200	14	13	1,00	200	41	46	0,99
250	47	45	3,45	250	68	80	1,64
300	84	83		300	87	100	
350	96	94		350	90	100	
400	97	95		400	91	100	
450	96	96		450	88	100	
500	90	98		500	79	100	
<b>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 550°C</b>				<b>ZeochemPB 550°C</b>			
150	11	20		150	10	10	
200	29	29		200	25	29	
250	62	99		250	56	67	
300	88	100		300	85	98	
350	97	100		350	87	100	
400	99	100		400	89	100	
450	98	100		450	89	100	
500	90	100		500	86	100	
<b>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> NO/NO<sub>2</sub>=1</b>				<b>ZeochemPB 800°C</b>			
150	25	20		150	5	7	
200	61	67		200	10	11	
250	93	99		250	19	25	
300	95	100		300	37	65	
350	94	100		350	63	100	
400	89	100		400	64	100	

450	80	100	450	56	100
500	64	100	500	45	100

Tabelle 5-2: NO<sub>x</sub> Umsatz- und TOF Tabelle für die eisenbeladenen Katalysatoren

	U (NO <sub>x</sub> ) / %	U (NH <sub>3</sub> ) / %	TOF / 10 <sup>-3</sup> /s		U (NO <sub>x</sub> ) / %	U (NH <sub>3</sub> ) / %	TOF / 10 <sup>-3</sup> /s
<b>HBEA</b>				<b>0,5Fe/HBEA</b>			
150	7	7		150	21	21	2,0
200	10	11		200	49	58	4,7
250	14	15		250	83	95	8,1
300	24	33		300	90	100	
350	36	57		350	91	100	
400	55	81		400	92	100	
450	73	93		450	91	100	
500	75	95		500	90	100	
<b>0,02Fe/HBEA</b>				<b>1FeHBEA</b>			
150	6	5	13	150	14	14	0,7
200	10	10	24	200	32	36	3,1
250	24	26	58	250	75	83	7,3
300	58	97		300	91	100	
350	60	100		350	91	100	
400	61	100		400	92	100	
450	48	100		450	89	100	
500	29	100		500	78	100	
<b>0,1Fe/HBEA</b>				<b>2Fe/HBEA</b>			
150	9	10	4,5	150	10	11	0,24
200	23	27	11	200	24	27	0,58
250	52	63	25	250	47	53	1,1
300	82	100		300	87	100	
350	79	100		350	91	100	
400	76	100		400	92	100	
450	65	100		450	91	100	
500	51	100		500	87	100	

0,25Fe/HBEA				10Fe/HBEA			
150	16	17	3,0	150	10	10	0,05
200	44	48	8,5	200	27	33	0,13
250	85	96	17	250	56	65	0,27
300	89	100		300	88	100	
350	89	100		350	92	100	
400	91	100		400	89	100	
450	92	100		450	69	100	
500	93	100		500	38	100	

Tabelle 5-3: Verwendete Promotorensalze

Bezeichnung	Summenformel	Massenanteil / %
Lanthannitrat	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	0,1
Zirkonylnitrat	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	0,1
Calciumnitrat	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$	0,1
Yttriumnitrat	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	0,1
Magnesiumnitrat	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	0,1
Ammoniummetawolframat	$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$	0,1
Molybdänchlorid	$\text{MoCl}_5$	0,1

## 6 Literaturverzeichnis

- [Ho1] Homepage VDA, <http://vda.de>.
- [Ro03] Rodt S., UBA Berlin, HdT Essen, 19.-20.02.2003.
- [He91] Heintz A., Reinhardt G.: Chemie und Umwelt, Vieweg Braunschweig, 1991.
- [Da93] Daimler-Benz, Umweltbericht 1993.
- [Fe96] Fekete N., Müller W., SAE paper 960133, 1996.
- [Tu93] Tufano V., Turco M., Appl. Catal. B 2 (1993) 9.
- [He99] Heck R.M., Catal. Today 53 (1999) 519.
- [Si91] Sicherheitsdatenblatt gemäß EG-Richtlinie 91/155/EWG.
- [Lo00] Long R.Q., Yang R.T., Applied Catalysis, B: Environmental 27 (2000) 87-95.
- [Lo02] Long R.Q., Yang R.T., Journal of Catalysis 207 (2002) 158-165.
- [Kr02] Krishna K., Seijger G.B.F., van den Bleek C.M., Calis H.P.A., Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom) (2002) 2030-2031.
- [Wa04] Wallin M., Forser S., Thormaehlen P., Skoglundh M., Industrial & Engineering Chemistry Research 43 (2004) 7723-7731.
- [Li07] Liu Z., Millington P.J., Bailie J.E., Rajaram R.R., Anderson J.A., Microporous and Mesoporous Materials 104 (2007) 159-170.
- [Ap06] Apostolescu N., Geiger B., Hizbullah K., Jan M.T., Kureti S., Reichert D., Schott F., Weisweiler W., Applied Catalysis B (2006) 104.
- [Sc05] Schwidder M., Kumar M.S., Brueckner A., Gruenert W., Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom) (2005) 805-807.
- [El00] El-Malki E.-M., van Santen R.A., Sachtler W.M.H., Journal of Catalysis 196 (2000) 212-223.
- [Lo99] Long R.Q., Yang R.T., Journal of Catalysis 188 (1999) 332-339.

- [Ya00] Long R.Q., Yang R.T., Journal of Catalysis 194 (2000) 80-90.
- [Ca04] Carja G., Delahay G., Signorile C., Coq B., Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom) (2004) 1404-1405.
- [He02] Heinrich F., Schmidt C., Löffler E., Menzel M., Gruenert W., Journal of Catalysis 212 (2002) 157-172.
- [Sc04] Schwidder M., Heinrich F., Kumar M.S., Brueckner A., Gruenert W., Studies in Surface Science and Catalysis 154C (2004) 2484-2492.
- [Lo01] Long R.Q., Yang R.T., Catalysis Letters 74 (2001) 201-205.
- [Pa06] Park J.-H, Park H.J, Baik J.H, Nam I.-S., Shin C.-H, Lee J.-H, Journal of Catalysis 240 (2006) 47-57.
- [Br74] Breck D.W., John Wiley Sons Inc., New York, London, Sydney, Toronto (1974).
- [Li03] Lin H.-Y., Chen Y.-W., Li C, Thermochemica Acta 400 (2003) 61-67.
- [Ch98] Chen H.-Y, Sachtler W.M.H., Catalysis Today 42 (1998) 73-83.
- [Sh85] Sherman D.M., Waite D.T., American Mineralogist Volume 70 (1985) 1262.
- [Le70] Lehmann G., Z. Physi. Chem. Neue Folge 72 (1970) 279.
- [Pe05] Perez-Ramirez J., Journal of Catalysis 232 (2005) 318-334
- [Li03] Lin H.-Y., Chen Y.-W., Li C, Thermochemica Acta 400 (2003) 61-67
- [Ny06] Nyland, N.-F.: Heavy Duty Vehicles: Safety environmental, impacts and new technologies, Annual Report 2006
- [Go08]: Gorbach A.: CTI-Tagung, Nürtingen 30.01.2008
- [Bi08]: Birkhold F.: Selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden in Kraftfahrzeugen: Untersuchung der Einspritzung von Harnstoffwasserlösung, Dissertation 2008, Universität Karlsruhe
- [St07] Steinbach S.: Einfluss der Transportvorgänge auf die Effizienz von Harnstoffkatalysatoren in SCR-Abgasanlagen, Dissertation 2007, Universität Rostock