

Entwicklung eines neuartigen Katalysators für stationäre Gasmotoren zur NO_x-Minderung mittels H₂ als Reduktionsmittel

Akronym: H-Kat

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Aktenzeichen 35495/01-24/0 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU)

Dr. Martin Lammert & Giuliano Ercolano, Emission Partner GmbH & Co. KG
Prof. Dr. Sven Kureti & Daniel Schröder, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen

März 2024

Projektkennblatt

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Im von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) geförderten Projekt „H-Kat“ wurde von Emission Partner GmbH & Co. KG und der TU Bergakademie Freiberg ein Verfahren für die katalysierte Stickoxid-Minderung mittels Wasserstoff (H_2 -DeNO_x) im mageren Abgas stationärer Gasmotoren entwickelt. Dezentrale gasmotorische Blockheizkraftwerke (BHKW) sind von besonderer Bedeutung, um den fluktuierenden Energieeintrag durch Photovoltaik- und Windkraftanlagen auszugleichen. Allerdings entstehen bei der motorischen Verbrennung auch Schadstoffe, wie beispielsweise Stickoxide (NO_x). Mit der innovativen H_2 -DeNO_x Technik können Stickoxid-Emissionen bereits bei tiefen Abgastemperaturen < 200 °C reduziert werden. Das Verfahren weist damit entscheidende Vorteile gegenüber dem konventionellen SCR-Verfahren auf, welches höhere Temperaturen für eine effiziente Schadstoffminderung benötigt. Insbesondere die NO_x-Minderung bereits während der Kaltstartphasen, der geringere Platzbedarf sowie die bessere thermische Nutzung der Motorabwärme sind entscheidende Vorteile gegenüber dem aktuellen Stand der Technik. Damit bietet das neuartige Verfahren eine Antwort auf die großen Herausforderungen stationärer Gasmotoren wie Flexibilisierung, Emissionsreduzierung und Effizienzsteigerung.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

An der TU Bergakademie Freiberg wurden zunächst eine Vielzahl vielversprechender pulverförmiger Katalysatormaterialien untersucht, anschließend selektiert und auf Basis eines wissensbasierten Ansatzes bestehend aus umfangreicher physikalisch-chemischer Charakterisierung und Aktivitätstests in mehreren Iterationsschleifen gezielt verbessert. So wurde ein neuartiger Katalysator für die NO_x-Reduktion mittels H_2 im Abgas magerer Gasmotoren entwickelt, welcher sich gegenüber bekannten Katalysatorsystemen insbesondere durch deutlich verringerte N₂O-Bildung auszeichnet.

Für eine geplante Erprobung der H_2 -DeNO_x-Technologie an einem bestehenden BHKW wurde von Emission Partner die Entwicklung des H_2 -Dosiersystems, die Optimierung des Beschichtungsverfahrens für das entwickelte Katalysatorpulver und die abschließende Fertigung eines Katalysatorvollteils verfolgt.

Ergebnisse und Diskussion

In Laboruntersuchungen mit Katalysatoren auf technisch relevanten Wabenkörpern konnte im synthetischen Abgas eines Holzgas-BHKWs gezeigt werden, dass die NO_x-Reduktion mittels H_2 prinzipiell zur Minderung der Stickoxidemissionen von mageren Gasmotoren geeignet ist. So wurde ein NO_x-Umsatz größer 75% zwischen 125°C und 155°C erzielt, sodass in diesem Temperaturbereich der, durch die 44. BImSchV, festgelegte Grenzwert von 100 mg/Nm³ unterschritten wird. Das Hauptprodukt ist hierbei mit einer Selektivität oberhalb 80% Stickstoff, jedoch treten weiterhin signifikante N₂O-Emissionen (bis zu 20 ppm) auf, welche aufgrund der starken Treibhauswirkung weiter zu reduzieren sind. Durch eine gezielte Anpassung der H_2 -Dosierung können prinzipiell auch variierende NO_x-Emission bei unterschiedlichen Lastzustände des Gasmotors reduziert werden. Für hohe NO_x-Umsätze ist derzeit aber ein unerwartet hohes

Verhältnis des Reduktionsmittels H₂ zu NO_x von mindestens 10 erforderlich, da die H₂-Selektivität für die NO_x-Reduktion nur ca. 10% beträgt. Vor Etablierung des H₂-DeNO_x Konzeptes in Feldversuchen ist daher weitere Katalysatorentwicklung zur Minimierung der N₂O-Bildung und zur Verbesserung der H₂-Selektivität für die NO_x-Reduktion nötig.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Wesentliche Ergebnisse der Katalysatorentwicklung im Projekt „H-Kat“, sowie das Konzept zur Stickoxidminderung mittels H₂ im mageren Abgas stationärer Gasmotoren wurden im Rahmen der 20. FAD-Konferenz „Herausforderung Abgasnachbehandlung“ vom 8.11. bis 9.11.2023 in Dresden dem Fachpublikum und Industrievertretern präsentiert sowie im Tagungsband veröffentlicht [1]:

SCHRÖDER, D.; KURETI, S.: Katalysierte NO_x-Minderung mittels H₂ bei tiefen Temperaturen im mageren Abgas von stationären Gasmotoren. In: Förderkreis Abgasnachbehandlungstechnologien für Verbrennungskraftmaschinen e.V. (Hrsg.): *20. FAD-Konferenz: Herausforderung Abgasnachbehandlung*, S. 205–213

Fazit

Im Projekt H-Kat konnte gezeigt werden, dass die NO_x-Minderung mittels H₂ prinzipiell geeignet ist, um die NO_x-Emissionen magerer Gasmotoren bei Abgastemperaturen unterhalb 200°C zu reduzieren, wodurch im BHKW eine erhöhte Wärmeauskopplung realisiert werden kann. Dem stehen jedoch insbesondere eine anspruchsvolle Applikation mit Eingriff in den Wärmeregelkreis des BHKWs entgegen, um eine hohe NO_x-Minderung im engen Aktivitätsfenster der H₂-DeNO_x-Katalysatoren zu gewährleisten. Da aktuell außerdem keine wesentliche Kosteneinsparung gegenüber der konventionellen SCR-Technologie erzielt werden kann, ist auf Basis des derzeitigen Entwicklungsstandes die erprobte SCR-Technik zur Einhaltung der NO_x-Grenzwerte der 44. BImSchV an stationären mageren Gasmotoren zu bevorzugen.

Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt.....	I
Abbildungsverzeichnis.....	VI
Tabellenverzeichnis.....	IX
Nomenklatur.....	X
Zusammenfassung.....	XII
Einleitung.....	1
Hauptteil.....	5
AP A1: Modifizierung der Katalysator-testanlage.....	5
AP A2: Katalysatorentwicklung.....	5
AP A4: Feinoptimierung des Katalysators.....	18
AP A3: Transfer der H ₂ -DeNO _x -Katalysatoren auf reale Trägersysteme.....	26
AP A5: Evaluierung der Dauerstabilität des besten Katalysators.....	29
AP B1: Engineering eines H ₂ -Dosiersystems.....	30
AP B2: Upscaling des Katalysatorsystems auf Vollteilgröße.....	38
AP B3: Aufbau der Komponenten und Katalysatoren am BHKW.....	39
AP B4: Untersuchungen unter Realgasbedingungen am BHKW.....	40
AP 6: Bewertung des optimalen Katalysators und des H ₂ -DeNO _x Konzeptes.....	40
Projektfazit.....	45
Literaturverzeichnis.....	47
Anhang.....	50

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: NO _x -Umsatz und N ₂ O-Bildung bei der H ₂ -DeNO _x Reaktion am Referenzkatalysator (Pt/W/ZrO ₂) im Modellabgas eines mageren H ₂ -Verbrennungsmotors (links) und eines mageren Gasmotors (rechts).....	3
Abbildung 2: Interaktion der Projektpartner im Projekt H-Kat.....	4
Abbildung 3: NO _x -Umsatz (links) und N ₂ -Selektivität (rechts) der 0,25Pt/H-MFI Katalysatoren.....	6
Abbildung 4: NO _x -Umsatz (links) und N ₂ -Selektivität (rechts) der besten 0,25Pt/Zeolith-Katalysatoren.....	7
Abbildung 5: NO _x -Umsatz (links) und N ₂ -Selektivität (rechts) der mit 5-15 Ma.% W promotierten 0,25Pt/H-MFI-45-Katalysatoren.....	8
Abbildung 6: NO _x -Umsatz (links) und N ₂ -Selektivität (rechts) der mit 10 Ma.% W promotierten 0,25Pt/Y-2,5-Katalysatoren.....	9
Abbildung 7: NO _x -Umsatz (links) und N ₂ -Selektivität (rechts) der 0,25Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Katalysatoren.....	9
Abbildung 8: NO _x -Umsatz (links) und N ₂ -Selektivität (rechts) der mit 5 – 15 Ma.% W dotierten 0,25Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Katalysatoren.....	10
Abbildung 9: NO _x -Umsatz (links) und N ₂ -Selektivität (rechts) der mit 10 – 30 Ma.% ZW-Mischoxid dotierten 0,25Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Katalysatoren.....	10
Abbildung 10: NO _x -Umsatz (links) und N ₂ -Selektivität (rechts) der Pt-Katalysatoren mit SiO ₂ , PO ₄ , SO ₄ und WO ₃ modifizierten ZrO ₂	11
Abbildung 11: NO _x -Umsatz der Pt/ZrO ₂ mit selbst synthetisierten Trägermaterial in Abhängigkeit der Kalzinierstemperatur (links, n(H ₂ O)/n(Zr) = 6) und des n(H ₂ O)/n(Zr)-Verhältnisses (rechts, T _{Kalz} = 375°C).....	12
Abbildung 12: NO _x -Umsatz (links) und N ₂ -Selektivität (rechts) der Pt-Katalysatoren mit WO ₃ -ZrO ₂ -Mischoxiden als Trägermaterial.....	15
Abbildung 13: NO _x -Umsatz (links) und N ₂ -Selektivität (rechts) der Pt-Katalysatoren mit SiO ₂ -ZrO ₂ -Mischoxiden als Trägermaterial.....	16
Abbildung 14: NO _x -Umsatz (links) und N ₂ -Selektivität (rechts) der Pt-Katalysatoren mit ZrO ₂ und einem SiO ₂ -ZrO ₂ -Mischoxid (30 Ma.% SiO ₂) als Trägermaterial mit und ohne Dotierung von 2 Ma.% W.....	17
Abbildung 15: Laser-Raman-Spektren der Pt-Katalysatoren mit WO ₃ -ZrO ₂ -Mischoxiden bzw. mit W-imprägnierten ZrO ₂	18
Abbildung 16: NO _x -Umsatz (links) und N ₂ -Selektivität (rechts) der Pt-Katalysatoren mit WO ₃ -ZrO ₂ -Mischoxiden bzw. mit W-imprägnierten ZrO ₂	19
Abbildung 17: NO _x -Umsatz (links) und N ₂ -Selektivität (rechts) der Pt/WO ₃ -ZrO ₂ -Katalysatoren mit Pt-Beladungen von 0,15...1 Ma.%.....	20
Abbildung 18: Maximaler NO _x -Umsatz (X _{max}), sowie die Selektivität für N ₂ , N ₂ O und NH ₃ an X _{max} der Pt-Katalysatoren mit WO ₃ -ZrO ₂ , W-Anteil = 0...6 Ma.%.....	21

Abbildung 19: Maximaler NO _x -Umsatz (X_{max}), sowie Selektivität an N ₂ , N ₂ O und NH ₃ bei X_{max} unter Verwendung der Pt-Katalysatoren mit WO ₃ -ZrO ₂ (W-Anteil: 3 Ma.%) in Abhängigkeit der Kalziniertemperatur von 500°C – 800°C	21
Abbildung 20: NO _x -Umsatz (links) und N ₂ -Selektivität (rechts) der Pt/SiO ₂ -ZrO ₂ -Katalysatoren (SiO ₂ -Anteil: 30%) in Abhängigkeit der Kalziniertemperatur = 500...700°C	22
Abbildung 21: NO _x -Umsatz (links) und N ₂ -Selektivität (rechts) der Pt-Katalysatoren mit WO ₃ -ZrO ₂ bei Verwendung von Zirkoniummethoxid (ZE), Zirkoniumpropoxid (ZP) und Zirkoniumbutoxid (ZB) als Precursor	23
Abbildung 22: NO _x -Umsatz und Selektivität für N ₂ , N ₂ O und NH ₃ unter Verwendung der Katalysatoren 0,25Pt/3WO ₃ -ZrO ₂ (links) und 0,25Pt/4WO ₃ -ZrO ₂ (rechts)	24
Abbildung 23: NO _x -Umsatz und Bildung von N ₂ O und NH ₃ am 0,25Pt/4WO ₃ -ZrO ₂ -Katalysator unter Variierung des H ₂ -Gehaltes bei y(NO) = 300 ppm (oben) und unter Variation der NO-Gehaltes bei y(H ₂) = 2000 ppm (unten)	24
Abbildung 24: Maximaler NO _x -Umsatz (links) und N ₂ -Selektivität an X_{max} (rechts) am 0,25Pt/4WO ₃ -ZrO ₂ -Katalysator in Abhängigkeit des y(H ₂)/y(NO)-Verhältnisses.....	25
Abbildung 25: NO _x -Umsatz und N ₂ O-Bildung am Referenzkatalysator (Pt/W/ZrO ₂) (links) und am 0,25Pt/4WO ₃ -ZrO ₂ -Katalysator (rechts).....	26
Abbildung 26: X(NO _x) und Selektivität an N ₂ , N ₂ O und NH ₃ des 0,25Pt/5W/ZrO ₂ -Wabenkatalysators (400 cpsi) unter Standardbedingungen (links) und Bedingungen des Holzgas-BHKWs (rechts)	27
Abbildung 27: X(NO _x) und Selektivität an N ₂ , N ₂ O und NH ₃ unter Verwendung des 0,25Pt/5W/ZrO ₂ -Wabenkatalysators (400 cpsi) unter Bedingungen des Holzgas-BHKWs mit Dosierung von 1400 ppm (links), 2000 ppm (Mitte) und 2500 ppm H ₂ (rechts).....	28
Abbildung 28: X(NO _x) und Selektivität an N ₂ , N ₂ O und NH ₃ unter Verwendung des 0,25Pt/4WO ₃ -ZrO ₂ -Wabenkatalysators unter Standardbedingungen bei einer Zelldichte von 400 cpsi (links, Metall), 600 cpsi (Mitte, Cordierit) und 900 cpsi (rechts, Cordierit) ...	28
Abbildung 29: X(NO _x), sowie Selektivität an N ₂ , N ₂ O und NH ₃ unter Verwendung des 0,25Pt/5W/ZrO ₂ -Wabenkatalysators (Cordierit, 600 cpsi) unter Bedingungen eines Holzgas-BHKWs vor (links) und nach 24-stündiger hydrothermalen Alterung bei 500°C (rechts)	29
Abbildung 30: Schematischer Aufbau der Dosierung und Abgasanalytik am BHKW.	30
Abbildung 31: Explosionsbereich von Wasserstoff/Stickstoff/Luft-Gemischen.....	32
Abbildung 32: Düsenkonfiguration als (a) Zentralinjektor, (b) Randinjektor und (c) Multiinjektor.	35
Abbildung 33: Simulationsaufbau und Auswertungsverfahren der Düsenkonfiguration.	35

Abbildung 34: Gleichverteilungsentwicklung entlang der Strömungsachse für verschiedene Injektordurchmesser (Zentralinjektion, DN 250).....	36
Abbildung 35: Gleichverteilungsentwicklung entlang der Strömungsachse für verschiedene Injektionswinkel (Zentralinjektion, DN 250).....	37
Abbildung 36: Gleichverteilungsentwicklung entlang der Strömungsachse für verschiedene Injektoranordnungen.....	38
Abbildung 37: Schematische Darstellung des H ₂ -DeNO _x -Konzeptes für Reduktion von NO _x im Abgas eines mager betriebenen, gasmotorischen BHKWs.	41
Abbildung 38: Die produktspezifischen Kosten für das H ₂ -DeNO _x -System abhängig vom H ₂ /NO _x -Verhältnis und im Vergleich zum klassischen SCR-System.	43
Abbildung 39: Die produktspezifischen Kosten für das H ₂ -DeNO _x -System abhängig vom H ₂ /NO _x -Verhältnis unter Berücksichtigung zusätzlicher Wärmeauskopplung.	43
Abbildung 40: Die produktspezifischen Kosten für das H ₂ -DeNO _x -System abhängig vom H ₂ /NO _x -Verhältnis und unter Berücksichtigung zusätzlicher Wärmeauskopplung im Vergleich zum klassischen SCR-System bei steigenden AdBlue Preisen.....	44

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Projektkosten Emission Partner Stand 31.05.2023.....	III
Tabelle 2:	Projektkosten der TU Bergakademie Freiberg Stand 31.05.2023	IV
Tabelle 3:	Maximaler NO_x -Umsatz X_{\max} , Temperatur des maximalen Umsatzes $T(X_{\max})$, maximale N_2 -Selektivität $S(\text{N}_2)_{\max}$, sowie $S(\text{N}_2)$ an X_{\max} und mittels CO-TPD ermittelte Platindispersion D_{Pt} der 0,25Pt/5W/ZrO ₂ -Katalysatoren bei Variation der Pt-Precursoren.....	13
Tabelle 4:	Maximaler NO_x -Umsatz X_{\max} , Temperatur des maximalen Umsatzes $T(X_{\max})$, maximale N_2 -Selektivität $S(\text{N}_2)_{\max}$, sowie $S(\text{N}_2)$ an X_{\max} der 0,25Pt/5W/ZrO ₂ Katalysatoren bei Variation der W-Precursoren.	14
Tabelle 5:	Hauptbestandteile des H ₂ -Dosiersystems.....	31
Tabelle 6:	Technische Randbedingungen für die Düsenkonfiguration.	34
Tabelle 7:	Gleichverteilung in % (1,5 m nach Injektor) für ausgewählte Düsenkonfigurationen.	37
Tabelle 8:	Zusammensetzung des Rohgas an einem Holzgas-BHKW.	40

Nomenklatur

Abkürzungen

44. BImSchV	Vierundvierzigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes
cpsi	Cells per square inch, Zelligkeit (Anzahl Wabenkanäle pro Fläche in ²)
DoE	Design of Experiment
DRIFTS	Diffuse Reflexions-Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
FuE	Forschung und Entwicklung
GHSV	Gas Hourly Space Velocity, Raumgeschwindigkeit
H ₂ -DeNO _x	Katalysierte Stickoxidreduktion mittels Wasserstoff
HPV	High Pore Volume
IWI	Incipient Wetness Impregnation, Imprägnierung ohne Lösungsmittelüberschuss
LOHC	Liquid Organic Hydrogen Carriers, flüssige organische Wasserstoffspeicher
LRS	Laser-Raman-Spektroskopie
MFC	Massedurchflussregler
SCR	Selective Catalytic Reduction, Selektive NO _x -Reduktion mittels NH ₃
SMSI	Strong metal support interaction
SSIE	Solid state ion exchange, Feststoffionenaustausch
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
ZB	Zirkoniumbutoxid
ZE	Zirkoniummethoxid
ZP	Zirkoniumpropoxid

Formelzeichen

c	Konzentration
D_{Pt}	Mittels CO-TPD bestimmte Platindispersion
c_V	volumenspezifischen Wärmekapazität
D_{ij}	äquimolare Transportkoeffizienten
d	Durchmesser
ρ	Dichte
e	Euler'sche Zahl
F	Volumenstrom
Φ	Transportgröße
Γ	molekulare Transportkoeffizient
k_B	Boltzmann-Konstante
L	Länge
λ_T	Turbulente Wärmeleitfähigkeit
M	Molmasse
m	Masse
μ_i	Dynamische Viskosität
n	Stoffmenge
Ω	Kollisionsintegral
ω	Gemittelte Stoffeigenschaft
Pr_T	Prandtl-Zahl
r	Radius
S	Selektivität
S_{BET}	Mittels N ₂ -Physisorption bestimmte spezifische Oberfläche
Sc_T	Schmidt-Zahl
T	Temperatur
t	Zeit
X	Umsatz
y	Gasphasenanteil
β	Heizrate
∇	Nabla-Operator
v_s	(symmetrische) Streckschwingung
\vec{w}	Geschwindigkeitsvektor

Zusammenfassung

Im von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) geförderten Projekt „H-Kat“ wurde von Emission Partner GmbH & Co. KG und der TU Bergakademie Freiberg ein Verfahren zur katalysierten NO_x -Minderung mittels Wasserstoff (H_2 -De NO_x) im mageren Abgas stationärer Gasmotoren bei Temperaturen unterhalb 200°C entwickelt und bewertet. Dazu wurden an der TU Freiberg eine Vielzahl vielversprechender pulverförmiger Katalysatormaterialien untersucht, selektiert und auf Basis eines wissenschaftlichen Ansatzes bestehend aus umfangreicher physikalisch-chemischer Charakterisierung und Aktivitätstests in mehreren Iterationsschleifen gezielt weiterentwickelt. So wurde ein neuartiger Katalysator für die NO_x -Reduktion mittels H_2 im Abgas magerer Gasmotoren erhalten, welcher sich gegenüber bekannten Katalysatorsystemen insbesondere durch deutlich verringerte N_2O -Emission auszeichnet, sodass sowohl hohe NO_x -Umsätze oberhalb 80%, als auch N_2 -Selektivitäten größer 80% erreicht werden. Die Performance der besten Pulverkatalysatoren konnte anschließend erfolgreich auf technisch relevante 1×1 “-Wabenkörper transferiert werden. In Laboruntersuchungen mit dem synthetischen Abgas eines Holzgas-BHKWs wurde gezeigt, dass das H_2 -De NO_x -Konzept prinzipiell zur Minderung der Stickoxidemissionen von mageren Gasmotoren geeignet ist. So wurde ein NO_x -Umsatz größer 75% zwischen 125°C und 155°C bei einer N_2 -Selektivität oberhalb 80% erzielt, sodass in diesem Temperaturbereich der durch die 44. BImSchV festgelegte Grenzwert von 100 mg/Nm^3 unterschritten wird. Zudem konnte gezeigt werden, dass durch gezielte Anpassung der H_2 -Dosierung an durch unterschiedliche Lastzustände des Gasmotors variierende NO_x -Emissionen prinzipiell hohe NO_x -Umsätze und eine gute N_2 -Selektivität realisiert werden können. Allerdings ist für eine effektive NO_x -Reduktion ein $y(\text{H}_2)/y(\text{NO}_x)$ -Verhältnis von mindestens 10 erforderlich, sodass die H_2 -Selektivität für die NO_x -Reduktion nur ca. 10% beträgt. Der wesentliche Vorteil des H_2 -De NO_x -Konzeptes besteht in der Aktivität schon bei Abgastemperaturen unterhalb 200°C wodurch prinzipiell eine NO_x -Reduktion nach Motorkaltstart, sowie eine erhöhte Wärmeauskopplung realisiert werden kann. Dem stehen jedoch insbesondere eine anspruchsvolle Applikation mit Eingriff in den Wärmereglerkreis des BHKWs entgegen, um eine hohe NO_x -Minderung im engen Aktivitätsfenster der H_2 -De NO_x -Katalysatoren zu gewährleisten. Da aktuell außerdem keine wesentliche Kosteneinsparung gegenüber der konventionellen SCR-Technologie erzielt werden kann, ist auf Basis des derzeitigen Entwicklungsstandes die erprobte SCR-Technik zur Einhaltung der NO_x -Grenzwerte der 44. BImSchV an stationären mageren Gasmotoren zu bevorzugen.

Einleitung

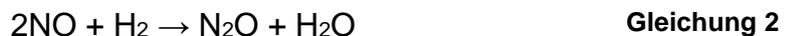
Die Erreichung der Klimaziele der deutschen Bundesregierung und der EU erfordern einen weitreichenden Umbau des Energiesektors. Damit verbunden ist insbesondere die Erhöhung des Anteils erneuerbarer Energieträger und die Steigerung der Energieeffizienz. Dezentrale Blockheizkraftwerke, welche mit Biogas, Erdgas oder synthetischen Methan betrieben werden, sind im Rahmen der Energiewende von enormer Bedeutung, um den fluktuierenden Energieeintrag von Photovoltaik- und Windkraftanlagen zuverlässig und mit geringen CO₂-Emissionen auszugleichen. Insbesondere bei magerer Betriebsweise können hohe Wirkungsgrade erreicht werden, jedoch besteht unter diesen Bedingungen eine große Herausforderung in der Einhaltung des NO_x-Emissionsgrenzwertes, welcher in der 44. BImSchV von 500 mg/m³ auf 100 mg/m³ drastisch verschärft wurde. Zur Absicherung der verfolgten Klimaziele, ist es daher unbedingt erforderlich, bestehende und zukünftige gasmotorische Anlagen emissions-technisch entsprechend weiterzuentwickeln.

Katalysierte Verfahren für die NO_x-Minderung in mageren Abgasen

Nach dem heutigen Stand der Technik kann dieser Grenzwert nur durch eine katalysierte Nachbehandlung des Abgases erreicht werden [13, 14, 16]. Zur NO_x-Minderung in mageren Abgasen stellt die selektive katalytische Reduktion (SCR, engl. Selective Catalytic Reduction) eine etablierte Technik dar, die sowohl bei Diesel-Kraftfahrzeugen als auch bei stationären Anwendungen, wie z.B. Kraftwerke, Müllverbrennungsanlagen und Gasmotoren, zum Einsatz kommt. Beim SCR-Verfahren werden die Stickoxide mit dem Reduktionsmittel Ammoniak (NH₃) an V₂O₅/WO₃/TiO₂- oder Fe- bzw. Cu-haltigen Zeolith-Katalysatoren zu Stickstoff und Wasser umgesetzt ($4 \text{ NO} + 4 \text{ NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{ N}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$). Das benötigte Ammoniak wird zumeist aus einer wässrigen Harnstofflösung („AdBlue“) erzeugt, die in den Abgasstrang eingedüst wird. Eine grundsätzliche Herausforderung für das etablierte SCR-Verfahren besteht darin, dass hohe NO_x-Umsätze bei tiefen Temperaturen (< ca. 240°C) nur in Anwesenheit von NO₂ zu erreichen sind („schnelle SCR-Reaktion“). Das erforderliche NO₂ wird an einem vorgeschalteten Oxidationskatalysator gebildet, der jedoch erst bei ca. 150-170°C anspringt, so dass unterhalb dieser Schwelle praktisch keine NO_x-Umsätze stattfinden. Zudem wird die SCR-Tiefemperaturaktivität durch die Produktion des NH₃ limitiert. Die Dosierung der Harnstofflösung erfolgt i.d.R. nur oberhalb von rd. 220°C, da sich bei tieferen Abgastemperaturen Ablagerungen (z.B. Cyanursäure, Biuret) infolge unvollständiger Harnstoff-Zersetzung ausbilden und diese den SCR-Katalysator belegen und damit deaktivieren können. Das Betriebsfenster des SCR-Verfahrens liegt im Bereich von ca. 220 bis 500°C, sodass der Katalysator möglichst motornah positioniert werden muss. Dies ist insbesondere bei der Nachrüstung bestehender Gasmotoren problematisch, da Oxidationskatalysator und Wärmetauscher ebenfalls möglichst nah am Motor angeordnet werden und infolgedessen kaum Bauraum für das nachzurückende SCR-Modul existiert. Der Platzbedarf des SCR-Katalysators ist um den Faktor 4-7 größer als der des Oxidationskatalysators. Das erforderliche Temperaturniveau des SCR-Verfahrens ist auch für den Motorbetrieb eine Herausforderung, insbesondere für flexibel betriebene BHKW-Anlagen. Während des „Flexbetriebs“ startet ein

Motor mit einer ca. 10-12-minütigen Kaltstartphase ungefähr 2-6-mal pro Tag. Die SCR-Technik ist dabei bis zum Erreichen der Anspringtemperatur von rd. 220°C je Aggregatleistung und Platzierung des Katalysators jeweils 1 bis 2 min praktisch nicht funktionsfähig, so dass Stickoxide ungehindert emittiert werden.

Die katalysierte Stickoxidreduktion mittels Wasserstoff (H₂-DeNO_x) ermöglicht dagegen eine effektive Reduktion der NO_x-Emissionen bereits bei tiefen Abgastemperaturen im Bereich von 100 - 200 °C. Das Verfahren befindet sich im FuE-Stadium, weist jedoch entscheidende Vorteile gegenüber dem konventionellen SCR-Verfahren auf. Insbesondere die NO_x-Minderung während der Kaltstartphasen, der geringere Platzbedarf (ca. 10 – 20% des SCR-Katalysators) sowie die bessere thermische Nutzung der Abgaswärme sind entscheidende Vorteile gegenüber dem aktuellen Stand der Technik. Die reduzierende Wirkung von H₂ unter O₂-reichen Bedingungen ist bereits seit Anfang der 1970er Jahren bekannt, als *Jones et al.* Pt-Katalysatoren für die NO-Reduktion verwendeten [18]. Bei Verwendung von hochaktiven platinbasierten Katalysatoren sind mittels H₂-DeNO_x Stickoxid-Umsätze über 80% möglich, jedoch ist an diesen Katalysatoren neben der erwünschten NO_x-Reduktion zu Stickstoff (Gleichung 1) auch eine signifikante Bildung der Nebenprodukte N₂O (Gleichung 2) und teilweise auch NH₃ (Gleichung 3) zu beobachten. Insbesondere die Emissionen von N₂O sind aufgrund der starken Treibhauswirkung unbedingt zu minimieren.



Durch die Verwendung von oxidischen Promotoren auf Basis von Mo, Co, Na oder W konnten merkliche Fortschritte hinsichtlich Aktivität und Verringerung der Bildung von N₂O und NH₃ erzielt werden [2–6]. Der derzeit aktivste H₂-DeNO_x-Katalysator wurde an der Professur Reaktionstechnik der TU Freiberg für die speziellen Anforderungen von mageren H₂-Verbrennungsabgasen entwickelt [7, 8]. Diese zeichnen sich durch CO-/ HC-freies Abgas, geringe NO_x-Konzentrationen sowie hohe H₂O- und O₂-Gehalte aus. Zusätzlich ermöglichten detaillierte Studien tiefgreifende Einblicke in den Reaktionsmechanismus, die Elementarkinetik und den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt [9, 10]. Der Katalysator zeigt sowohl im Labor als auch am Motorprüfstand, trotz hoher H₂O- und O₂-Gehalte, NO_x-Umsätze zwischen 110 und 210°C (Abbildung 1, links) [7, 8]. Die N₂O-Bildung fällt unter den relevanten Testbedingungen mit maximal 8 ppm gering aus und entspricht am NO_x-Umsatzmaximum einer N₂O-Selektivität von nur 18%. Allerdings zeigte dieser Katalysator unter realistischen Abgasbedingungen magerer Gasmotoren (300 ppm NO_x, 6% O₂, 11% H₂O, 2000 ppm H₂) einen nennenswerten N₂O-Ausstoß (Abbildung 1, rechts). Darum ist eine weitere Entwicklung eines H₂-DeNO_x-Katalysators speziell für Anwendung im Abgas magerer Gasmotoren zwingend erforderlich.

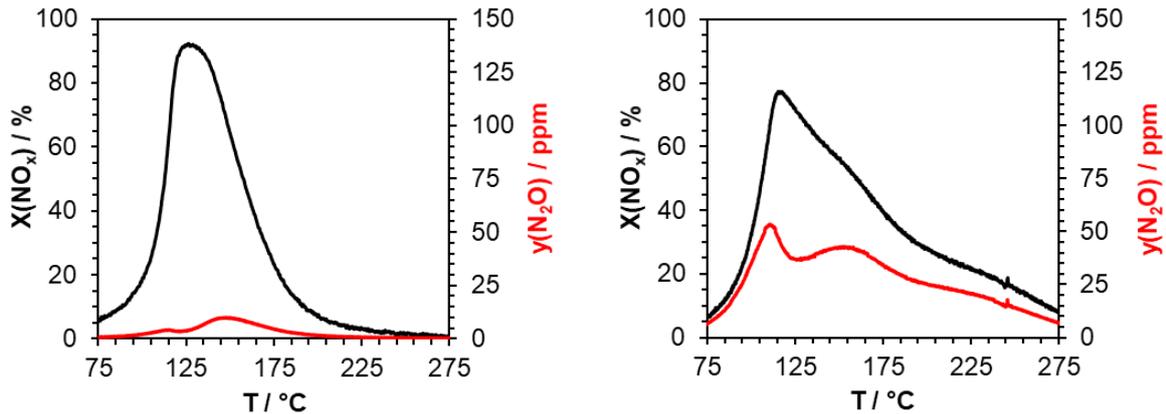


Abbildung 1: NO_x-Umsatz und N₂O-Bildung bei der H₂-DeNO_x Reaktion am Referenzkatalysator (Pt/W/ZrO₂) im Modellabgas eines mageren H₂-Verbrennungsmotors (links) und eines mageren Gasmotors (rechts) [7, 8], Bedingungen links: 50 ppm NO_x, 2000 ppm H₂, 13,8 Vol.% O₂, 15,5 Vol.% H₂O, N₂ Balance, 150.000 h⁻¹, rechts: 300 ppm NO_x, 2000 ppm H₂, 6,0 Vol.% O₂, 11,0 Vol.% H₂O, N₂ Balance, 150.000 h⁻¹.

Zielsetzung und Aufgabenstellung

Das Ziel des geförderten Vorhabens besteht in der Entwicklung eines neuartigen Abgasnachbehandlungssystems für magere, stationäre Gasmotoren um Stickoxidemissionen mittels Wasserstoff (H₂-DeNO_x) bei tiefen Abgastemperaturen (100 - 200°C) zu reduzieren. Dies dient der emissionstechnischen Absicherung der CO₂-neutralen Biogasmotoren und der CO₂-armen Erdgasmotoren durch Erfüllung des verschärften NO_x-Grenzwerts der 44. BImSchV, insbesondere im flexiblen, stromgeführten Betrieb mit häufigen Kaltstarts. Des Weiteren soll durch die kompakte Abmessung und Positionierung der H₂-DeNO_x Einheit hinter den Wärmetauscher eine erhöhte Wärmeauskopplung und eine einfache Nachrüstung von Bestandsanlagen ermöglicht werden. Darum soll an der TU Freiberg ein neuartiger H₂-DeNO_x-Katalysator entwickelt werden, der folgende Eigenschaften besitzt:

- Hohe DeNO_x-Aktivität mit NO_x-Umsätzen > 70% zwischen 100 und 200°C
- NO_x-Reduktion zu N₂ und H₂O (N₂-Selektivität > 95%)
- Möglichst hohe Effizienz des Reduktionsmittels H₂ für die NO_x-Reduktion mit einer H₂-Eduktselektivität > 60%

Dazu erfolgt eine systematische Weiterentwicklung von vielversprechenden pulverförmigen Katalysatormaterialien auf Basis eines wissensbasierten Ansatzes, welcher das rationale Designen von Katalysatorformulierungen ermöglicht. Die aussichtsreichsten Katalysatormaterialien sollen auf 1x1“-Laborwabenkörper beschichtet werden, um eine praxisnahe Bewertung der NO_x-Reduktion zu ermöglichen. Neben einer weiteren Feinoptimierung des Katalysatormaterials auf Basis mechanistischer Untersuchungen soll im Labormaßstab die Beständigkeit des entwickelten Materials gegenüber hydrothermalen und SO_x-Alterung evaluiert werden. Basierend auf den Laboruntersuchungen an der TU Freiberg erfolgt eine Definition der Arbeitsbedingungen des H₂-DeNO_x-Katalysators im Abgas von Gasmotoren (H₂-Konzentration, hydrothermale und SO_x-Stabilität), eine Abschätzung des Bedarfs an H₂, sowie systemische Bewertung der H₂-DeNO_x-Technik.

Die Arbeiten der Firma Emission Partner umfassen die Entwicklung eines Dosiersystems mit gleichmäßiger Verteilung des Reduktionsmittels Wasserstoff im Abgasstrang. Nach Evaluierung technischer Substrate und Optimierung des Beschichtungsverfahrens für die an der TU Freiberg entwickelten Pulverkatalysatoren erfolgt die Herstellung eines Katalysatorvollteiles für reale Abgasuntersuchungen am Gasmotor. Das dafür benötigte Katalysatormaterial wird von der TU Freiberg bereitgestellt. Außerdem soll an einer bestehenden BHKW-Anlage durch Integration der H₂-Dosierung sowie einer Online-Analytik ein Katalysatorprüfstand aufgebaut werden, an welchem Versuche in stationären Betriebspunkten und unter dynamischen Kaltstartverhalten sowie Langzeitversuche zur Dauerstabilität und Zuverlässigkeit des H₂-DeNO_x-Systems durchgeführt werden.

Abschließend erfolgt basierend auf den Versuchen in Labor und Realabgas eine ökonomische, ökologische und technische Bewertung des H₂-DeNO_x Konzeptes. Hierzu sollen verschiedene Möglichkeiten zur H₂-Bereitstellung (z.B. Elektrolyse, LOHC und Drucktankspeicher) evaluiert werden, die Katalysatorperformance bezüglich des NO_x-Umsatzes, der potenziellen N₂O-Sekundäremissionen, dem Betriebsmittelverbrauch von Wasserstoff und der Dauerstabilität des Katalysatorsystems beurteilt und mit der konventionellen SCR-Technik verglichen werden.

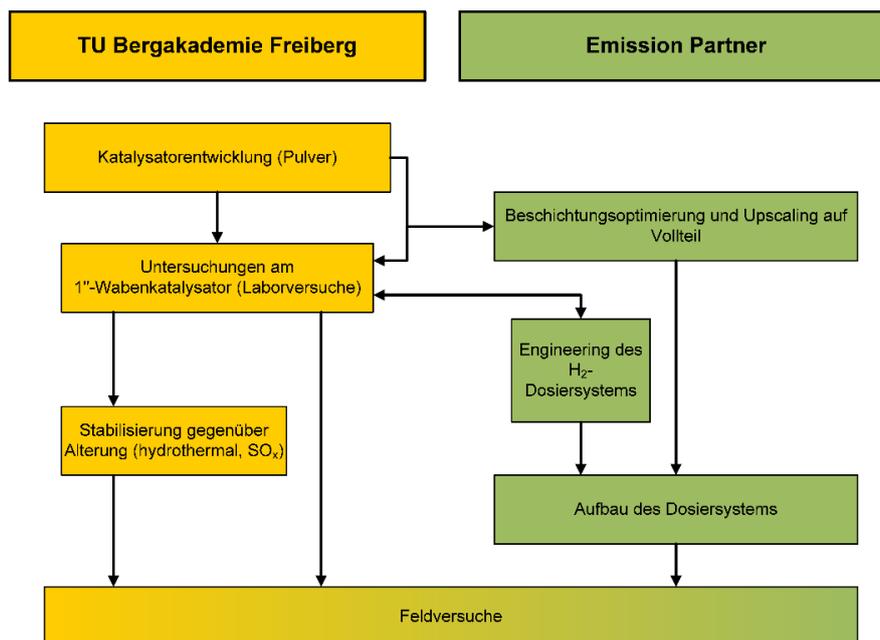


Abbildung 2: Interaktion der Projektpartner im Projekt H-Kat.

Die Arbeitsinhalte sind dabei in sechs (TU Freiberg) bzw. fünf Arbeitspakete (Emission Partner) unterteilt, welche sinnvoll aufeinander aufgebaut und auf die Arbeiten des jeweiligen Projektpartners abgestimmt sind. Im Folgenden werden die durchgeführten Arbeiten und erzielten Ergebnisse der jeweiligen Arbeitspakete detailliert dargestellt.

Hauptteil

AP A1: Modifizierung der Katalysatorortestanlage

Die bestehende Versuchsanlage für die Testung der Aktivität von Katalysatorpulvern und Wabenkörpern ($d = 1''$, $L = 1...2''$) wurde entsprechend den geplanten Messbedingungen im Projekt umgerüstet. Die Dosierung aller relevanten Abgaskomponenten (CO_2 , H_2O , CH_4 , NO_x , H_2 , O_2 , CO) erfolgt mit unabhängigen Massedurchflussreglern (MFC, Fa. Bronkhorst). So können insbesondere das $y(\text{H}_2)/y(\text{NO}_x)$ -Verhältnis ($1...40$), die Konzentration von O_2 , H_2O und CO_2 ($3...20$ Vol.%) bei Raumgeschwindigkeiten von $50.000...300.000 \text{ h}^{-1}$ (Pulverkatalysatoren) bzw. $40.000...70.000 \text{ h}^{-1}$ ($1 \times 1''$ Wabenkatalysatoren) dargestellt werden. Zur Testung der Pulverkatalysatoren (Partikelgröße $125 - 250 \mu\text{m}$) stehen zwei elektrisch beheizte Quarzglasreaktoren ($D_i = 8 \text{ mm}$) und für die Untersuchung der Wabenkatalysatoren ein Quarzglasreaktor ($D_i = 1''$) zur Verfügung. Alle IR-aktive Komponenten werden mittels einem heiß messenden Online-FTIR-Spektrometers Multi-Gas 2030 (Fa. MKS Instruments) analysiert. Der Gasphasenanteil an Sauerstoff wird mit einer LSU 4.9 Lambdasonde (Fa. Bosch) gemessen. Die Dosierung von Wasserstoff wurde regelmäßig anhand der Wasserbildung durch H_2 -Oxidation bei hohen Temperaturen an Edelmetallkatalysatoren überprüft. Die Steuerung der Magnetventile (Reaktoren, Bypass), die Auswertung der Analogsignale (Druck, Temperatur), sowie die Steuerung MFCs und Reaktorbeheizung erfolgt über die Software Labview (National Instruments).

AP A2: Katalysatorentwicklung

Die Katalysatorentwicklung war erforderlich, da aus Vorarbeiten und der Literatur noch keine Katalysatoren bekannt waren, die bei der H_2 -De NO_x -Reaktion die Bildung des Nebenprodukts N_2O unterdrücken [4, 7, 11, 12]. Die Arbeiten im AP A 2 erfolgten auf Basis von pulverförmigen Katalysatoren, um die Entwicklung möglichst zeit- und materialeffizient voranzutreiben. Zur schnellen Testung der großen Anzahl an Proben wurde die Technik der temperaturprogrammierten Reaktion eingesetzt. Dabei wurden die pulverförmigen Katalysatoren ($m = 100 - 200 \text{ mg}$, $d_{\text{Partikel}} = 125 - 250 \mu\text{m}$) bei 280°C dem gasmotorischen Modellabgas ausgesetzt ($F = 400 \text{ ml/min}$, $\text{GHSV} = \text{ca. } 150.000 \text{ h}^{-1}$), und nach Einstellung von konstanten Messsignalen (stationärer Zustand der Reaktion) die Temperatur mit einer Rampe von $-1,7 \text{ K/min}$ linear auf 60°C bei kontinuierlicher Erfassung aller relevanten Gasspezies abgekühlt. Das Modellabgas setzte sich aus 300 ppm NO_x , 2000 ppm H_2 , 6 Vol.-% O_2 , $11 \text{ Vol.-% H}_2\text{O}$ und N_2 (Balance) zusammen, wobei die Gaszusammensetzung vor und nach jedem Rampenversuch durch Bypassmessungen überprüft wurde. Die Bewertung der Katalysatorproben erfolgte anhand des NO_x -Umsatzes $X(\text{NO}_x)$, dem maximalen Stickoxidumsatz X_{max} und der Temperatur des höchsten NO_x -Umsatzes $T(X_{\text{max}})$. Der Stickoxid-Umsatz wurde nach Gleichung 4 berechnet, wobei $y(\text{NO}_{x,\text{aus}})$ der Summe der jeweiligen Gasphasenanteile von NO und NO_2 am Reaktoraustritt und $y(\text{NO}_{x,\text{ein}})$ am Reaktoreintritt entspricht. Zur Bestimmung von $y(\text{NO}_{x,\text{ein}})$ wurden die Gasphasenanteile während beider Bypassmessungen gemittelt.

$$X(\text{NO}_x) = 1 - \frac{y(\text{NO}_{x,\text{aus}})}{y(\text{NO}_{x,\text{ein}})} \quad \text{Gleichung 4}$$

Des Weiteren wurden die Selektivitäten der möglichen Nebenprodukte $\text{S}(\text{N}_2\text{O})$ und $\text{S}(\text{NH}_3)$ nach der Gleichung 5 und Gleichung 6 berechnet. Da Stickstoff nicht mittels Online-FTIR-Spektrometer detektiert werden kann, wurde die N_2 -Selektivität $\text{S}(\text{N}_2)$ aus der Bilanz von Stickstoffatomen nach Gleichung 7 abgeleitet, in welche die Gasphasenanteile der gemessenen Spezies NO , NO_2 , NH_3 und N_2O einfließen. Um aussagekräftige Werte für die Selektivitäten zu erhalten, wurden diese erst oberhalb eines NO_x -Umsatzes von 20% berechnet.

$$\text{S}(\text{N}_2\text{O}) = \frac{2 \cdot y(\text{N}_2\text{O}_{\text{aus}})}{y(\text{NO}_{x,\text{ein}}) - y(\text{NO}_{x,\text{aus}})} \quad \text{Gleichung 5}$$

$$\text{S}(\text{NH}_3) = \frac{y(\text{NH}_3, \text{aus})}{y(\text{NO}_{x,\text{ein}}) - y(\text{NO}_{x,\text{aus}})} \quad \text{Gleichung 6}$$

$$\text{S}(\text{N}_2) = 1 - \frac{2 \cdot y(\text{N}_2\text{O}_{\text{aus}}) + y(\text{NH}_3, \text{aus})}{y(\text{NO}_{x,\text{ein}}) - y(\text{NO}_{x,\text{aus}})} \quad \text{Gleichung 7}$$

Im ersten Schritt der Katalysatorentwicklung wurde eine Vielzahl von pulverförmigen Proben auf ihre Aktivität untersucht. Dadurch wurden für die H_2 -De NO_x -Reaktion im mageren Abgas von Gasmotoren vielversprechende Katalysatorsysteme eingegrenzt. In vorangegangenen Untersuchungen und verschiedenen Veröffentlichungen zeigten Pt-basierte Katalysatoren in Kombination mit sauren Trägermaterialien hohe NO_x -Umsätze und eine gute Selektivität für N_2 [4, 7, 13–17].

Pt/Zeolith-Katalysatoren

Zunächst wurden verschiedene Zeolithstrukturen (Y, H-MFI, H-BEA, ZSM-12) als saure Trägermaterialien evaluiert. Durch Variation des Si/Al-Verhältnisses (Y: 2,5...30; H-MFI: 12,5...107,5; H-BEA: 12,5...75) wurden die Säureeigenschaften (Anzahl und Stärke der Säurezentren) verändert, ohne dabei die Morphologie des Trägers wesentlich zu beeinflussen.

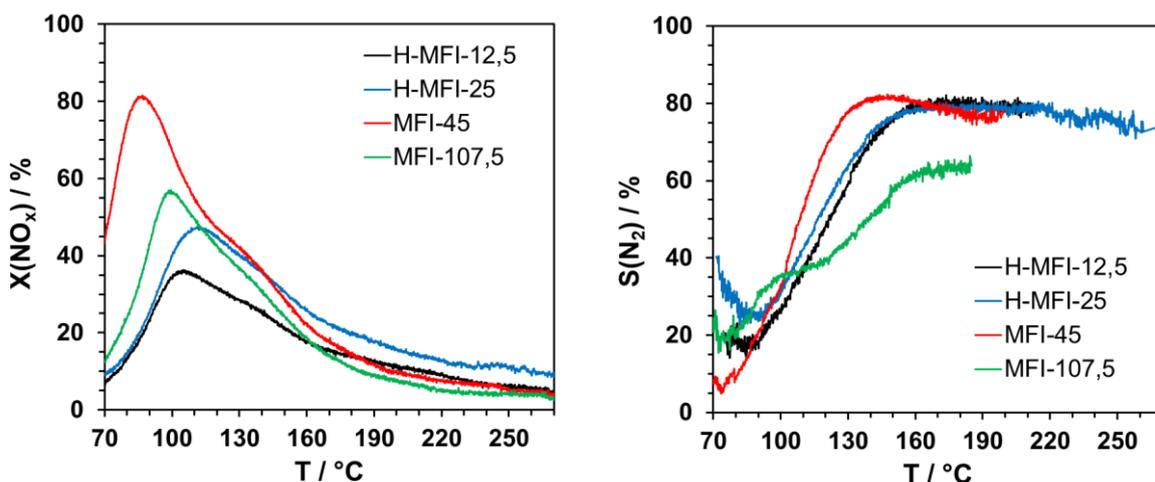


Abbildung 3: NO_x -Umsatz (links) und N_2 -Selektivität (rechts) der 0,25Pt/H-MFI Katalysatoren mit Si/Al-Verhältnissen von 12,5...107,5, Bedingungen: 300 ppm NO_x , 2000 ppm H_2 , 6,0 Vol.% O_2 , 11,0 Vol.% H_2O , N_2 Balance, 150.000 h^{-1} .

Die Einbringung von 0,25 Ma.% der Aktivkomponente Platin erfolgte mittels Beschichtung ohne Lösungsmittelüberschuss (Incipient Wetness Impregnation, IWI) mit wässriger $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung. Anschließend wurde die Probe einer 30-minütigen Aktivierung bei 300°C mit 10 Vol.% H_2 in N_2 , sowie einer abschließenden Kalzinierung in statischer Luft bei 500°C (5h , $\beta = 2\text{ K/min}$) unterzogen. In Abbildung 3 ist am Beispiel der Pt/H-MFI Katalysatoren der Einfluss des Si/Al-Verhältnisses (12,5...107,5) des Trägers auf den NO_x -Umsatz und die N_2 -Selektivität dargestellt. Zunächst ist mit steigendem Si/Al-Verhältnis eine Steigerung des Umsatzes zu beobachten. Bei Verhältnissen oberhalb des Optimums bei Si/Al = 45 sind dagegen $X(\text{NO}_x)$ und $S(\text{N}_2)$ verringert. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Pt/H-MFI Katalysatoren wurde mittels N_2 -Physisorption (spezifische Oberfläche), NH_3 -TPD (Anzahl und Stärke der Säurezentren) und CO-TPD (Anzahl der aktiven Pt-Zentren) charakterisiert und in Tabelle A 1 zusammengefasst. Erwartungsgemäß sinkt die Anzahl der Säurezentren mit steigendem Si/Al-Verhältnis, während die Anzahl der aktiven Pt-Zentren und damit die Platindispersion annähernd konstant sind. Basierend auf diesen Kenngrößen ist keine Erklärung des Aktivitätsoptimums bei Si/Al = 45 möglich. Das Optimum bzgl. hoher NO_x -Umsätze (bis zu 82%) und einer guten N_2 -Selektivität (bis zu 80%) konnten mit dem Pt/H-MFI bei einem Si/Al = 45, dem Pt/H-BEA bei Si/Al = 12,5, sowie dem Y-Zeolith bei Si/Al = 2,5 erreicht werden (s. Abbildung 4). Gegenüber diesen dreidimensionalen Zeolithstrukturen zeigte der Pt/ZSM-12-Katalysator (2-dimensional) einen geringeren $X(\text{NO}_x) < 53\%$, sowie eine um 20% verringerte N_2 -Selektivität im gesamten Temperaturbereich. Die Pt-Katalysatoren mit dreidimensionalen Zeolithen sind aufgrund hoher NO_x -Umsätze und guter $S(\text{N}_2)$ von bis zu ca. 80% vielversprechend, jedoch werden hohe Umsätze unterhalb 120°C erreicht, während im Bereich hoher N_2 -Selektivität ($> 140^\circ\text{C}$) auftreten.

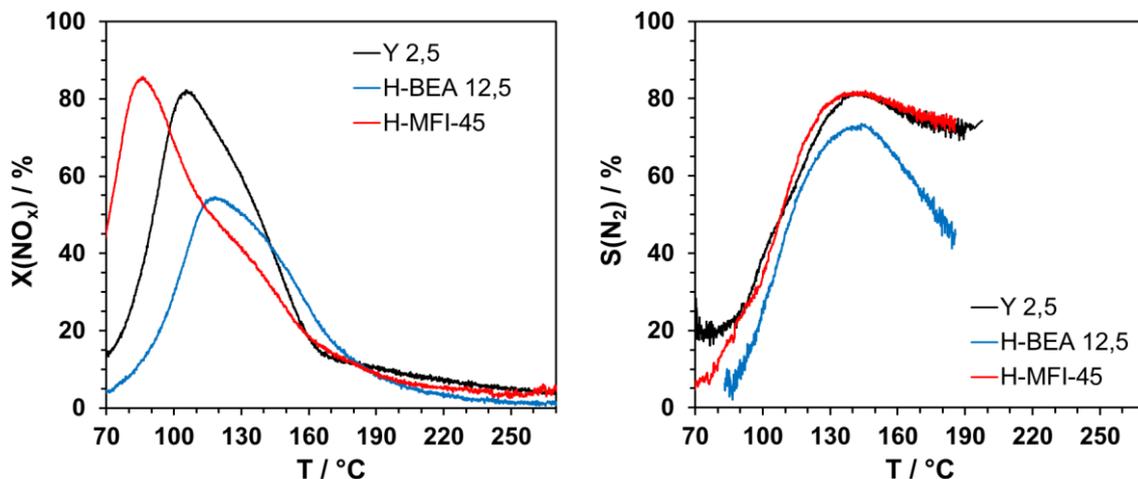


Abbildung 4: NO_x -Umsatz (links) und N_2 -Selektivität (rechts) der besten 0,25Pt/Zeolith-Katalysatoren, Bedingungen: 300 ppm NO_x , 2000 ppm H_2 , 6,0 Vol.% O_2 , 11,0 Vol.% H_2O , N_2 Balance, 150.000 h^{-1} .

Durch Dotierung mit aussichtsreichen Promotoren wie Wolfram, Molybdän (elektro-nenziehend, saure Promotoren), Kalzium und Magnesium (elektronenpumpend) sollte die Aktivität und N_2 -Selektivität in einem breiten Temperaturfenster verbessert werden. Die Promotoren wurden mittels IWI (5 – 15 Ma.%) auf den Zeolithträger aufgebracht

und nach einer Trocknung über Nacht bei 90°C erfolgte die Imprägnierung mit 0,25 Ma.% Platin. Die weitere Präparation erfolgte wie bereits beschrieben. Abbildung 5 zeigt exemplarisch für den 0,25Pt/H-MFI-45-Katalysator, dass eine Dotierung mit Wolfram in einer Verringerung des NO_x-Umsatzes um bis zu 25%, einer Verschiebung des Aktivitätsfensters zu höheren Temperaturen, sowie bei W-Beladungen < 10 Ma.% einer nahezu unveränderte N₂-Selektivität resultiert.

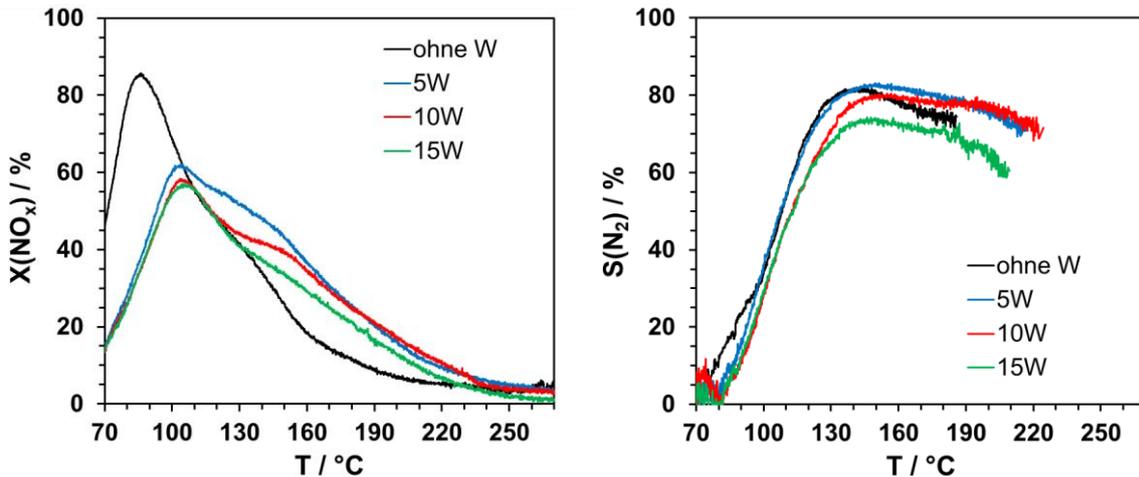


Abbildung 5: NO_x-Umsatz (links) und N₂-Selektivität (rechts) der mit 5-15 Ma.% W promotierten 0,25Pt/H-MFI-45-Katalysatoren, Bedingungen: 300 ppm NO_x, 2000 ppm H₂, 6,0 Vol.% O₂, 11,0 Vol.% H₂O, N₂ Balance, 150.000 h⁻¹.

Die Dotierung mit Molybdän, Kalzium und Magnesium (5 – 15 Ma.%) wurde exemplarisch am 0,25Pt/Y-2,5-Katalysatorsystem evaluiert. Bei allen untersuchten Promotoren ist eine deutliche Verschiebung des Aktivitätsfensters um bis zu 50 K zu höheren Temperaturen zu beobachten. Allerdings sind sowohl der NO_x-Umsatz als auch die N₂-Selektivität signifikant verringert, woraus bei Promotorbeladungen größer 15 Ma.% Umsätze und N₂-Selektivitäten kleiner 50% resultieren. Die Dotierung mit diesen Elementen sowie weiteren Alkali- oder Erdalkalimetallen erschien für Pt/Zeolith-Katalysatoren nicht zielführend und wurde daher nicht weiter verfolgt.

Neben der Incipient-Wetness-Imprägnierung können sowohl Promotor als auch Aktivkomponente ebenfalls durch Ionenaustausch in Zeolithstrukturen eingebracht werden [18]. Hierbei werden die Protonen der Zeolithe (H-Form) mittels Festkörperionenaustausch (Solid state ion exchange, SSIE) oder Flüssigphasenionenaustausch durch die Ionen der gewünschten Metalle ersetzt. Am Beispiel des 0,25Pt/Y-2,5-Katalysators wurde die Einbringung von Wolfram und Pt mittels Festkörperionenaustausch untersucht. Dazu wurde der Zeolith mit dem Salz des Promotors zunächst intensiv gemahlen, der Ionenaustausch erfolgte bei 550°C für 5h in statischer Luft. Anschließend wurden Salzreste durch mehrfaches Waschen mit destilliertem Wasser und anschließende Filtration entfernt. Diese Arbeitsschritte wurden ggf. für das Platinsalz wiederholt. Danach erfolgte die bereits beschriebene Aktivierung in 10%-iger H₂-Atmosphäre, sowie die Kalzinierung bei 550°C. Der NO_x-Umsatz, sowie die N₂-Selektivität der so präparierten Pt-Katalysatoren sind in Abbildung 6 dargestellt. Dabei kann für Wolfram als Promotor kein signifikanter Einfluss der verwendeten Präparationstechnik (IWI oder SSIE) auf die Katalysatorperformance festgestellt werden. Hingegen ist bei

Anwendung der SSIE-Methode zur Einbringung des Pt ein deutlicher Aktivitätsverlust ($X_{\max} = \text{ca. } -20\%$) zu beobachten, weshalb die Imprägnierung als Methode zur Pt-Dotierung zu bevorzugen ist.

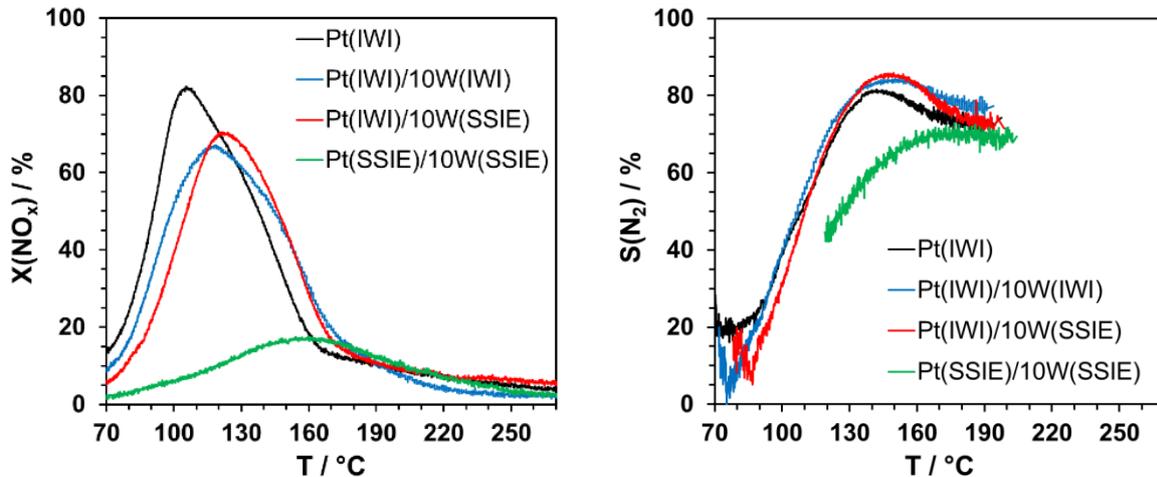


Abbildung 6: NO_x-Umsatz (links) und N₂-Selektivität (rechts) der mit 10 Ma.% W promotierten 0,25Pt/Y-2,5-Katalysatoren, wobei W und Pt durch Imprägnierung bzw. Ionenaustausch eingebracht wurden, Bedingungen: 300 ppm NO_x, 2000 ppm H₂, 6,0 Vol.% O₂, 11,0 Vol.% H₂O, N₂ Balance, 150.000 h⁻¹.

Pt/SiO₂-Al₂O₃-Katalysatoren

Des Weiteren wurden kommerziell verfügbare Alumosilikate (Siralox, Fa. Sasol) mit unterschiedlichen SiO₂-Anteilen von 20 – 40 Mol.% (Rest Al₂O₃) und großer spezifischer Oberfläche (HPV, High Pore Volume) als Trägermaterialien mit 0,25 Ma.% Pt (aus Pt(NO₃)₂) mittels Incipient Wetness Imprägnierung beschichtet und nach der bereits beschriebenen Prozedur aktiviert und kalziniert.

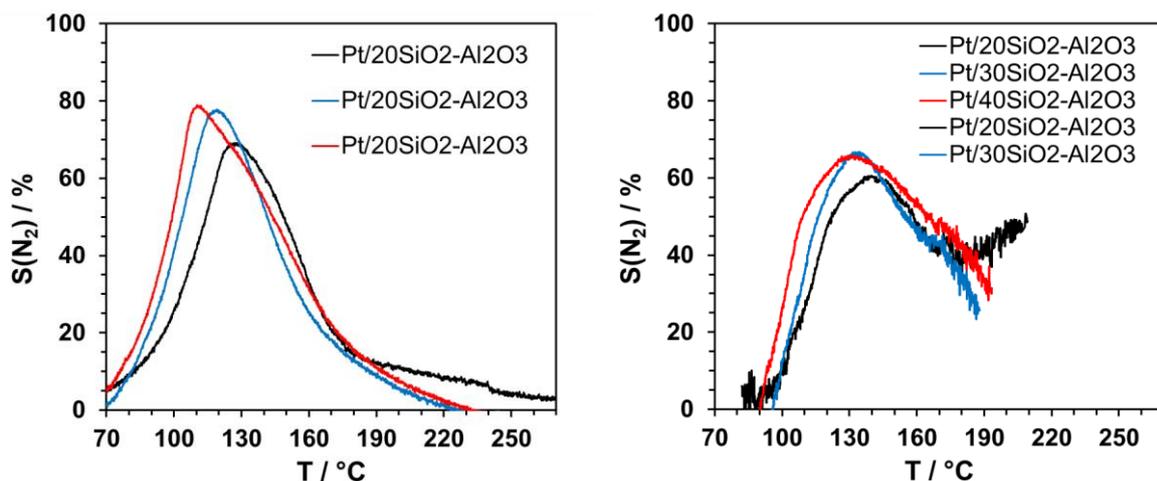


Abbildung 7: NO_x-Umsatz (links) und N₂-Selektivität (rechts) der 0,25Pt/SiO₂-Al₂O₃-Katalysatoren mit SiO₂-Anteilen von 20 – 40 Mol.% (Rest Al₂O₃), Bedingungen: 300 ppm NO_x, 2000 ppm H₂, 6,0 Vol.% O₂, 11,0 Vol.% H₂O, N₂ Balance, 150.000 h⁻¹.

Die Pt-Katalysatoren erreichen NO_x-Umsätze von bis zu 80% (SiO₂ = 40 Mol.%), die N₂-Selektivität ist gegenüber den Pt/Zeolith Katalysatoren mit maximal 67% deutlich verringert (vgl. Abbildung 7). Vorteilhaft ist jedoch, dass mit diesem Katalysatorsystem maximale N₂-Selektivitäten im Temperaturbereich hoher NO_x-Umsätze erzielt werden

($T_{\text{ein}} = 120 - 140^\circ\text{C}$). Durch Dotierung mit 5 – 15 Ma.% Wolfram (IWI vor Pt-Imprägnierung) sinkt wie in Abbildung 8 dargestellt der Umsatz von 80% auf bis zu 60% (15 Ma.% W), jedoch ist eine Verbesserung der Hochtemperaturaktivität, sowie eine Steigerung der N_2 -Selektivität auf bis zu 73% insbesondere auch oberhalb 140°C zu beobachten.

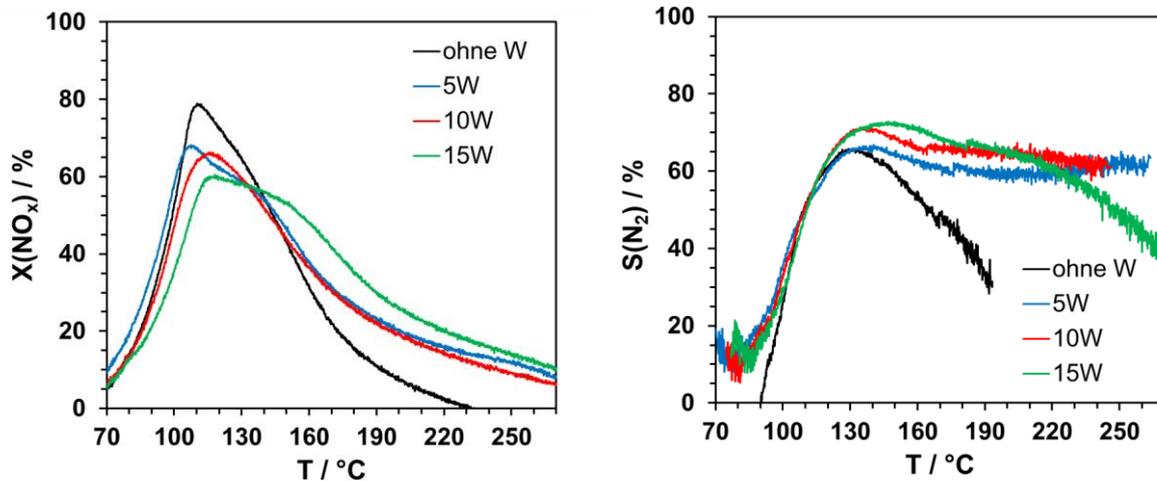


Abbildung 8: NO_x -Umsatz (links) und N_2 -Selektivität (rechts) der mit 5 – 15 Ma.% W dotierten $0,25\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren mit einem SiO_2 -Anteil von 40 Mol.% (Rest Al_2O_3), Bedingungen: 300 ppm NO_x , 2000 ppm H_2 , 6,0 Vol.% O_2 , 11,0 Vol.% H_2O , N_2 Balance, 150.000 h^{-1} .

Des Weiteren wurde eine Modifikation des Alumosilikates mit 40 Mol.% SiO_2 mit 0,25 Ma.% Pt beschichtet (IWI), bei der 10 bis 30 Ma.% eines vorher synthetisierten Zirkon-Wolfram-Mischoxides (ZW 10...30) bei der Synthese des Trägers zugegeben wurde. Vergleichbar zur Promotierung mit Wolfram wurden leicht verringerte NO_x -Umsätze (ZW-30: $X_{\text{max}} = 65\%$), jedoch auch deutliche Verbesserung der N_2 -Selektivität auf bis zu 75% detektiert (s. Abbildung 9).

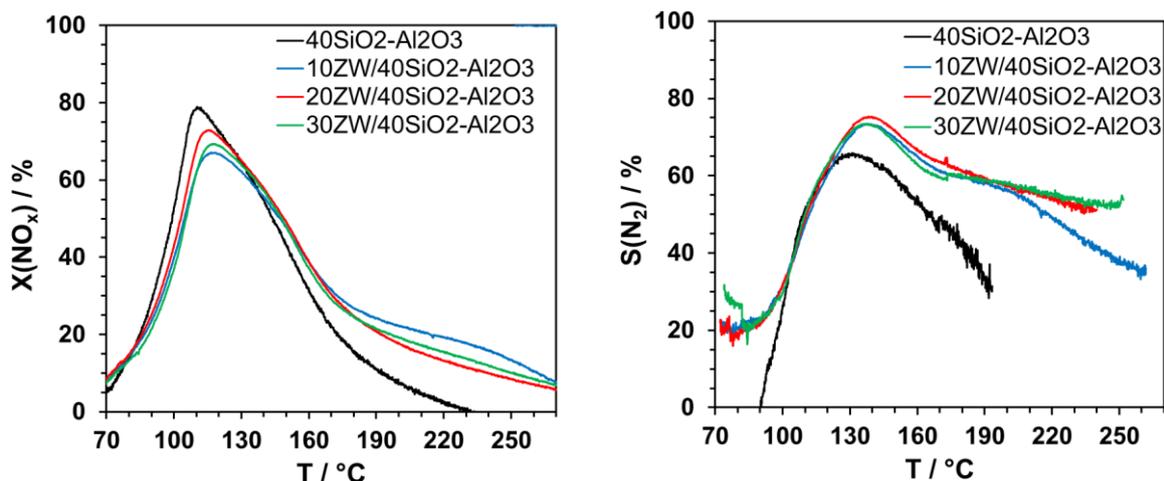


Abbildung 9: NO_x -Umsatz (links) und N_2 -Selektivität (rechts) der mit 10 – 30 Ma.% ZW-Mischoxid dotierten $0,25\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren mit einem SiO_2 -Anteil von 40 Mol.% (Rest Al_2O_3), Bedingungen: 300 ppm NO_x , 2000 ppm H_2 , 6,0 Vol.% O_2 , 11,0 Vol.% H_2O , N_2 Balance, 150.000 h^{-1} .

Pt/ZrO₂-Katalysatoren

Zirkonoxid wurde bereits in Vorarbeiten in der TUBAF als vielversprechendes Trägermaterial für Pt-basierte H₂-DeNO_x-Katalysatoren identifiziert. Insbesondere bei Zugabe von Promotoren wie Wolfram oder Molybdän konnten hohe NO_x-Umsätze bei tiefen Temperaturen, sowie gute N₂-Selektivitäten erzielt werden [4, 7, 13]. Zunächst wurden kommerziell verfügbare, mit SiO₂, PO₄, SO₄ oder WO₃ modifizierte ZrO₂-Träger mit 0,25 Ma.% Pt beschichtet (IWI) und getestet. Abbildung 10 zeigt, dass durch die Dotierung des ZrO₂ insbesondere die N₂-Selektivität von 40% (ZrO₂) auf bis zu 70% (ZrO₂-WO₃) gesteigert werden kann. Dazu trägt insbesondere die signifikante Verringerung der Ammoniakbildung (bis zu 80 ppm am Pt/ZrO₂) durch Modifikation des ZrO₂ bei (ZrO₂-WO₃: y(NH₃) = 5 ppm). Dabei ist der maximale NO_x-Umsatz leicht verringert und die Tieftemperaturaktivität des Pt-Katalysators verbessert.

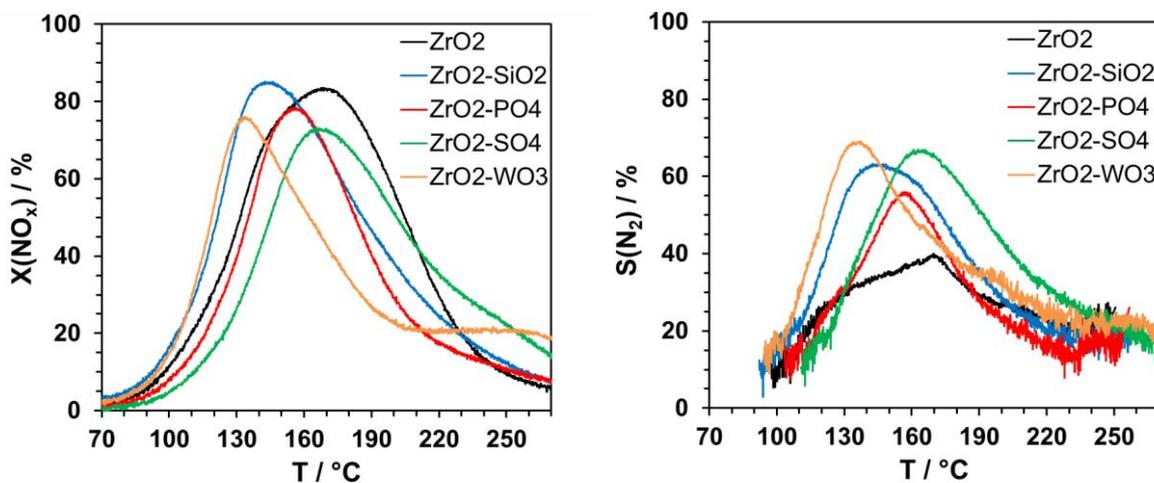


Abbildung 10: NO_x-Umsatz (links) und N₂-Selektivität (rechts) der Pt-Katalysatoren mit SiO₂, PO₄, SO₄ und WO₃ modifizierten ZrO₂ als Trägermaterial, Bedingungen: 300 ppm NO_x, 2000 ppm H₂, 6,0 Vol.% O₂, 11,0 Vol.% H₂O, N₂ Balance, 150.000 h⁻¹.

Zwischenfazit: Pt-Katalysatoren mit verschiedenen Trägermaterialien

Zirkonoxid als Trägermaterial bietet gegenüber Zeolithen oder den SiO₂-Al₂O₃-Materialien den Vorteil, dass zum einen hohe N₂-Selektivitäten im Temperaturbereich hoher NO_x-Umsätze erreicht werden, zum anderen können die Eigenschaften des Pt/ZrO₂-Katalysatorsystems durch die Zugabe von Promotoren wie beispielsweise Wolfram deutlich verbessert werden. Aus Vorarbeiten war bereits bekannt, dass das Pt/W/ZrO₂-System ein großes Potential zum Erreichen der gesteckten Ziele bzgl. Aktivität und Selektivität hat. Daher wurden im Folgenden die einzelnen Bestandteile des Katalysators (Trägermaterial ZrO₂, Promotor W und Aktivkomponente Pt) systematisch untersucht und auf Basis eines wissenschaftlichen Ansatzes optimiert. Durch umfassende physikalisch-chemische Charakterisierung bestimmender Materialeigenschaften (z.B. spez. Oberfläche, Art/Anzahl der aktiven Zentren und deren Interaktion mit Träger- und Promotor) in Kombination mit den Aktivitätsuntersuchungen wurde in mehreren Iterationsschleifen das Verständnis der Struktur-Aktivitätsbeziehungen vertieft und damit das notwendige Wissen zur zielgerichteten Optimierung der Katalysatorformulierung erlangt.

Weiterentwicklung von ZrO₂ als Trägermaterial für Pt-haltige H₂-DeNO_x-Katalysatoren

Durch eine eigene Synthese des ZrO₂ können gezielt die Eigenschaften des Trägermaterials bzgl. spezifischer Oberfläche, Phasenzusammensetzung und Kristallinität verändert werden. In Vorarbeiten hatte sich die Sol-Gel-Synthese nach *Tyagi et al.* [19] als vielversprechend für die Herstellung oberflächenreicher ZrO₂ herausgestellt. Dabei wird zunächst der Precursor Zirkoniumpropoxid (70 Ma.% in *n*-Propanol, ZP) mit *n*-Propanol verdünnt. Durch tropfenweise Zugabe von wässriger NH₃-Lösung wird der pH-Wert im basischen Bereich eingestellt und die Hydrolyse des Zirkoniumpropoxides zu Zr(OH)₄ findet statt. Durch Erhöhung der Temperatur auf 120°C kommt es unter ständigem Rühren zur Verdunstung des Propanols, zur Polykondensation des Hydroxides und damit zur Gelbildung. In der anschließenden Kalzinierung wird das Zr(OH)₄ in ein ZrO₂ umgewandelt. Als wichtige Einflussgrößen der ZrO₂-Synthese wurden die Verdünnung des Zirkoniumpropoxides mit Propanol $c(\text{ZP}) = 10 \dots 70$ Ma.%, die Stöchiometrie von Wasser zu Zirkonium $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{Zr}) = 2 \dots 8$, die Ammoniakkonzentration $c(\text{NH}_3) = 1 \dots 200$ mmol/l und die Kalziniertemperatur $T_{\text{Kalz}} = 375 \dots 625^\circ\text{C}$ identifiziert. Mit dem Design-of-Experiment (DoE)-Ansatz (Software: Design Expert 12) wurden in einer ersten Iterationsschleife 9 Kombinationen der Syntheseparameter ausgewählt (s. Tabelle A 2), um wichtige Einflussgrößen auf die Morphologie des ZrO₂ und die H₂-DeNO_x Aktivität der damit hergestellten Pt-Katalysatoren (0,25 Ma.% Pt aus Pt(NO₃)₂ mittels IWI) zu identifizieren. Die spezifische Oberfläche S_{BET} der Pt-Katalysatoren wurde mittels N₂-Physisorption analysiert, die Phasenzusammensetzung und Kristallinität der Proben mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) bestimmt. Die H₂-DeNO_x Performance wurde anhand der Kennwerte maximaler NO_x-Umsatz X_{max} , Temperatur des maximalen Umsatzes $T(X_{\text{max}})$, die Selektivität am höchsten Umsatz $S(\text{N}_2)$ an X_{max} , sowie der maximal detektierten NH₃-Selektivität $S(\text{NH}_3)_{\text{max}}$ bewertet und ist in Tabelle A 3 zusammengefasst. Dabei wurden eine hohe Verdünnung mit *n*-Propanol und ein pH-Wert > 10 als vorteilhaft identifiziert.

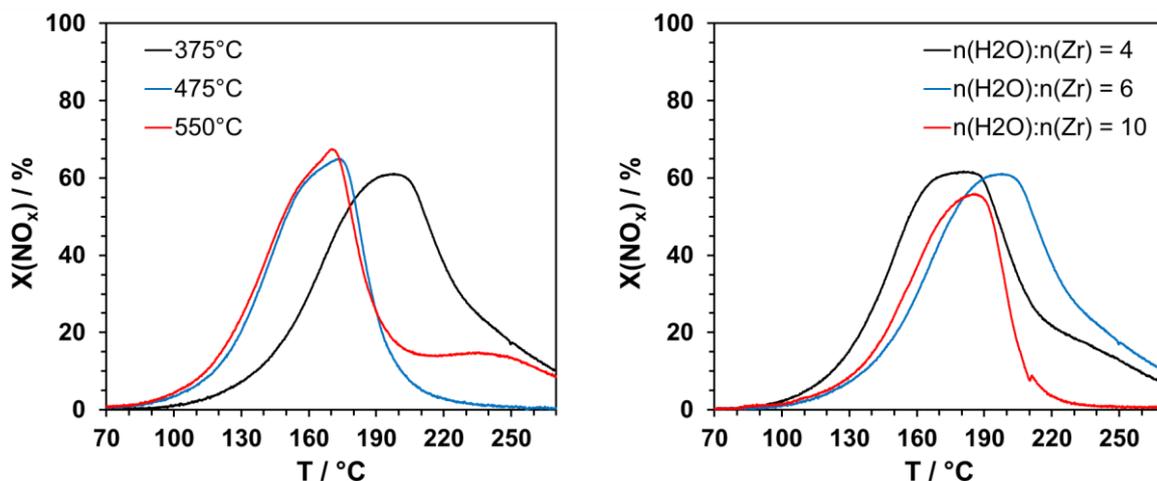


Abbildung 11: NO_x-Umsatz der Pt/ZrO₂ mit selbst synthetisiertem Trägermaterial in Abhängigkeit der Kalziniertemperatur (links, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Zr}) = 6$) und des $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Zr})$ -Verhältnisses (rechts, $T_{\text{Kalz}} = 375^\circ\text{C}$), Bedingungen: 300 ppm NO_x, 2000 ppm H₂, 6,0 Vol.% O₂, 11,0 Vol.% H₂O, N₂ Balance, 150.000 h⁻¹.

In einer zweiten Iterationsschleife wurden erneut mit Hilfe des DoE-Ansatzes die Kalzinierstemperatur $T_{\text{Kalz}} = 375 \dots 550^\circ\text{C}$ und $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{Zr}) = 4 \dots 10$ mit mehreren Zwischenschritten untersucht. Die Charakteristika der so hergestellten Pt-Katalysatoren sind in Tabelle A 2 und Tabelle A 3 unter Nummer 10 bis 20 aufgeführt. Hierbei wurde eine deutliche Zunahme der spezifischen Oberfläche bei einem hohen $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{Zr}) = 10$ ($S_{\text{BET}} = 85 \text{ m}^2/\text{g}$) gegenüber $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{Zr}) = 4$ ($S_{\text{BET}} = 15 \text{ m}^2/\text{g}$) und bei geringer $T_{\text{Kalz}} = 375^\circ\text{C}$ ($S_{\text{BET}} = 48 \text{ m}^2/\text{g}$) gegenüber 550°C ($S_{\text{BET}} = 11 \text{ m}^2/\text{g}$) festgestellt. Der Anteil der monoklinen Phase und die Kristallinität steigen mit erhöhter Kalzinierstemperatur. Zusätzlich wurde mittels CO-TPD die Pt-Dispersion untersucht. Hierbei konnten jedoch keine signifikanten Abhängigkeiten von $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{Zr})$ oder T_{Kalz} identifiziert werden – die bestimmten Pt-Dispersionen der Proben streuten im Bereich von 40...55%. Bezüglich der DeNO_x-Aktivität der Pt-Katalysatoren konnte kein signifikanter Einfluss des $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{Zr})$ -Verhältnisses festgestellt werden (s. Abbildung 11, rechts). Dagegen wurde bei erhöhter Kalzinierstemperatur eine Verschiebung des Aktivitätsfensters bei ähnlichen X_{max} von 65% festgestellt (s. Abbildung 11, links).

Systematische Untersuchung zu Precursoren von Promotor und Aktivkomponente

Zur systematischen Untersuchung der Precursoren von Platin als Aktivkomponente und Wolfram als Promotor wurde ein kommerzielles, monoklines ZrO₂ mittels Incipient Wetness Imprägnierung mit 5 Ma.% Wolfram und 0,25 Ma.% Platin beschichtet, aktiviert und bei 500°C kalziniert. Die Aktivitätstests der Katalysatoren, welche mit vier Platinprecursoren (Pt(NO₃)₂, Pt(C₅H₇O₂)₂, Pt(NH₃)₄(HCO₃)₂ und H₂PtCl₆) unter Verwendung von (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ · x H₂O als Wolfram-Precursor hergestellt wurde, ergaben nur einen geringfügigen Einfluss des Pt-Precursors bzgl. $X(\text{NO}_x)$ und $S(\text{N}_2)_{\text{max}}$ (vgl. Tabelle 3). Die Untersuchung der aktiven Pt-Zentren mittels CO-TPD zeigte, dass insbesondere mit Pt(NO₃)₂ und Pt(NH₃)₄(HCO₃)₂ eine hohe Pt-Dispersion D_{Pt} erreicht werden können, was sich tendenziell positiv auf X_{max} und $S(\text{N}_2)$ auswirkt (s. Tabelle 3). Daher sind diese beiden Pt-Precursoren für die Beschichtung von ZrO₂ zu bevorzugen. Dagegen wurde mit H₂PtCl₆ nur eine Pt-Dispersion von 22% erreicht, woraus eine verringerte Aktivität und N₂-Selektivität resultiert.

Tabelle 3: Maximaler NO_x-Umsatz X_{max} , Temperatur des maximalen Umsatzes $T(X_{\text{max}})$, maximale N₂-Selektivität $S(\text{N}_2)_{\text{max}}$, sowie $S(\text{N}_2)$ an X_{max} und mittels CO-TPD ermittelte Platindispersion D_{Pt} der 0,25Pt/5W/ZrO₂-Katalysatoren bei Variation der Pt-Precursoren.

Pt-Precursor	X_{max}	$T(X_{\text{max}})$	$S(\text{N}_2)_{\text{max}}$	$S(\text{N}_2)$ bei X_{max}	D_{Pt}
/ -	/ %	/ °C	/ %	/ %	/ %
Pt(NO ₃) ₂	77	143	79	76	53
Pt(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	70	132	75	63	49
Pt(NH ₃) ₄ (HCO ₃) ₂	79	123	78	77	60
H ₂ PtCl ₆	68	122	73	58	22

Bei den Aktivitätstests der mit fünf unterschiedlichen Wolframprecursoren ($(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, H_2WO_4 , $\text{W}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_5$, $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$) hergestellten Platinkatalysatoren (Pt aus $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$) konnten insbesondere mit $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und H_2WO_4 hohe $X(\text{NO}_x) = 77 \dots 80\%$ bei hohen N_2 -Selektivitäten von bis zu 80% in einem Temperaturbereich unterhalb 150°C erzielt werden (s. Tabelle 4). Daher sind diese Wolframprecursoren zur Herstellung von Pt/W/ZrO₂-Katalysatoren bevorzugt zu verwenden. Die mit $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ präparierten Proben zeigten dagegen erst oberhalb 150°C signifikante NO_x-Reduktion, während bei Verwendung von $\text{W}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_5$ verringerte $X(\text{NO}_x)$ und $S(\text{N}_2)$ festgestellt wurden. Die Konfiguration der Wolframspezies auf der Katalysatoroberfläche wurde mittels Laser-Raman-Spektroskopie (LRS) untersucht. Hierbei kann die Lage der Bande der Streckschwingung von W=O im Bereich von $930 \dots 1000 \text{ cm}^{-1}$ als Indikator für die Größe der amorphen WO_x-Einheiten verwendet werden, wobei eine Verschiebung der Bande zu höheren Wellenzahlen auf größere WO_x-Spezies schließen lässt [7, 20–22]. Die Lage der $\nu_s(\text{W}=\text{O})$ -Bande ist jedoch für alle Wolframprecursoren bei $940 \text{ cm}^{-1} \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ annähernd konstant. Damit konnte kein signifikanter Zusammenhang zwischen Wolframkonfiguration und Katalysator-performance nachgewiesen werden. Bei Verwendung von H_2WO_4 als Precursor konnte jedoch zusätzlich kristallines WO₃ anhand der $\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$ -Bande bei 805 cm^{-1} detektiert werden.

Tabelle 4: Maximaler NO_x-Umsatz X_{max} , Temperatur des maximalen Umsatzes $T(X_{\text{max}})$, maximale N₂-Selektivität $S(\text{N}_2)_{\text{max}}$, sowie $S(\text{N}_2)$ an X_{max} der 0,25Pt/5W/ZrO₂ Katalysatoren bei Variation der W-Precursoren.

Wolfram-Precursor	X_{max}	$T(X_{\text{max}})$	$S(\text{N}_2)_{\text{max}}$	$S(\text{N}_2)$ bei X_{max}
/ -	/ %	/ °C	/ %	/ %
$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$	77	143	79	76
H_2WO_4	80	132	80	75
$\text{W}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_5$	70	142	75	72
$\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12} \cdot x \text{H}_2\text{O}$	79	172	76	74
$\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$	80	168	63	60

Einbringung des Promotors Wolfram während der ZrO₂-Synthese

In bisherigen Arbeiten und in der Literatur zu H₂-DeNO_x-Katalysatoren wurde Wolfram als Promotor stets durch Imprägnierung und damit an der äußeren Oberfläche eingebracht. Da jedoch angenommen wird, dass die Wechselwirkung von Wolfram mit ZrO₂ eine entscheidende Rolle insbesondere für die Selektivität des Pt-Katalysators spielt, sollte diese durch Synthese eines WO₃-ZrO₂-Mischoxides als Trägermaterial verbessert werden. Dazu wurde die ZrO₂-Synthese nach *Tyagi et al.* [19] modifiziert, wobei der Wolframprecursor $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ mit der wässrigen NH₃-Lösung zugegeben wurde, um einen Wolframgehalt im Mischoxid von 0 bis 20 Ma.% zu erhalten. Das synthetisierte Hydroxid wurde 5h lang bei 550°C kalziniert, anschließend mit

0,25 Ma.% Pt (aus $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, IWI) imprägniert, aktiviert und abschließend bei 500°C kalziniert. Der NO_x -Umsatz, sowie die N_2 -Selektivität der Pt-Katalysatoren mit WO_3 - ZrO_2 als Trägermaterial sind in Abbildung 12 dargestellt. Für alle Wolfram-Anteile ist eine deutliche Verbesserung der N_2 -Selektivität gegenüber dem Pt/ ZrO_2 -Referenzmaterial zu beobachten. Der beste Katalysator enthält 6 Ma.% Wolfram und erreicht einen NO_x -Umsatz von über 90% bei 120°C und weist eine deutlich verbesserte N_2 -Selektivität von 74% (0 Ma.% W: $\text{S}(\text{N}_2) = 45\%$) auf.

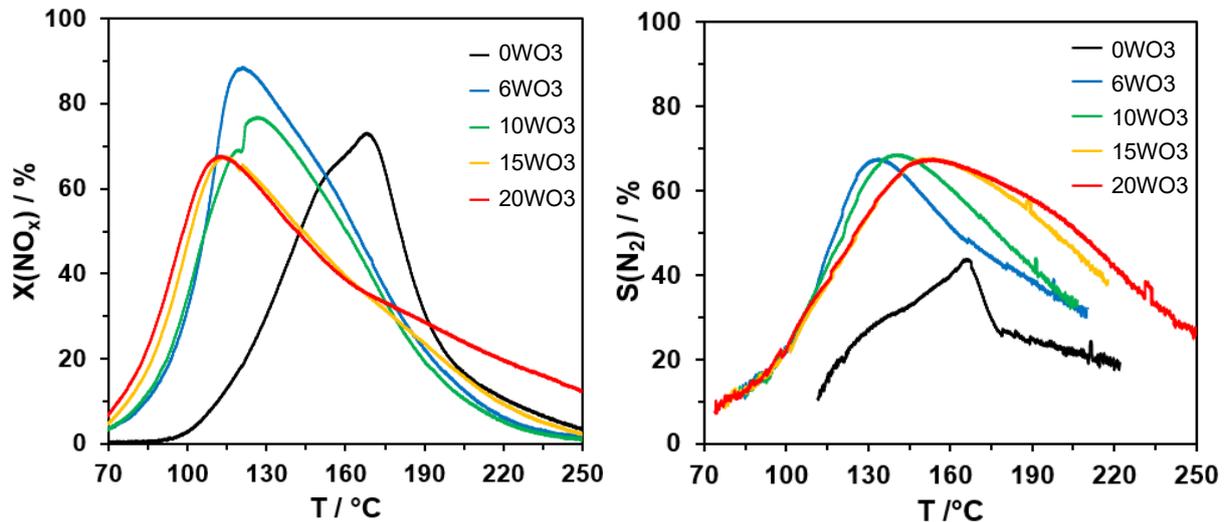


Abbildung 12: NO_x -Umsatz (links) und N_2 -Selektivität (rechts) der Pt-Katalysatoren mit WO_3 - ZrO_2 -Mischoxiden als Trägermaterial, W-Anteil = 0...20 Ma.%, Bedingungen: 300 ppm NO_x , 2000 ppm H_2 , 6,0 Vol.% O_2 , 11,0 Vol.% H_2O , N_2 Balance, 150.000 h^{-1} .

Des Weiteren wurden die Katalysatoren mittels N_2 -Physisorption (spez. Oberfläche), NH_3 -TPD (Azidität), XRD, Raman-Spektroskopie (WO_x -Konfiguration) und CO -TPD (Pt-Dispersion) umfassend charakterisiert. Mit steigendem Wolfram-Anteil wurde eine deutliche Erhöhung der spezifischen Oberfläche von $16 \text{ m}^2/\text{g}$ (0 Ma.% W) auf bis zu $74 \text{ m}^2/\text{g}$ (20 Ma.% W) und ein erhöhter Anteil an tetragonalem ZrO_2 (XRD) festgestellt. Dies deutet auf eine Stabilisierung des ZrO_2 durch WO_3 gegenüber Sinterung während der Kalzinierung hin, was auch für mit Wolfram imprägniertes ZrO_2 bekannt ist [7, 20]. In XRD-Untersuchungen konnte für alle Materialien kein kristallines WO_3 detektiert werden. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der LRS-Messungen (s. Abbildung A-1), bei denen anhand der konstanten Position der $\nu_s(\text{W}=\text{O})$ -Bande bei 945 cm^{-1} unabhängig vom Wolframanteil eine gute Wolframdispersion in zwei- oder dreidimensionalen Einheiten ($\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$ oder $\nu(\text{W}-\text{O}-\text{Zr})$ -Bande bei 830 cm^{-1}), jedoch keine $\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$ -Bande von kristallinen WO_3 bei 805 cm^{-1} nachgewiesen werden konnte. Außerdem ist die Oberflächenkonzentration an aziden Zentren (NH_3 -TPD) gegenüber dem reinen ZrO_2 deutlich erhöht und die Pt-Dispersion konnte von 36% (0 Ma.% W) auf rund 70% (6 Ma.% W) verbessert werden. Die Pt-Katalysatoren mit WO_3 - ZrO_2 -Mischoxiden als Trägermaterial sind damit eine vielversprechende Katalysatorgruppe und insbesondere geringe Wolfram-Gehalte unterhalb 10 Ma.% sollten in der Feinoptimierung (AP A4) genauer untersucht werden.

Pt-Katalysatoren auf Basis von SiO₂-ZrO₂-Mischoxiden

Des Weiteren wurden Pt-Katalysatoren auf Basis von SiO₂-ZrO₂-Mischoxiden evaluiert. Durch Einbringung von 0 bis 30 Ma.% Siliziumoxid während der ZrO₂ Synthese sollte ein oberflächenreiches Mischoxid mit verbesserten aziden Eigenschaften hergestellt werden. Außerdem ist damit die Möglichkeit gegeben zusätzliche Promotoren wie z.B. Wolfram mittels Imprägnierung auf das SiO₂-ZrO₂-Mischoxid zu dotieren. Dazu erfolgte basierend auf den Arbeiten von *Flego et al.* [23] und *Aguilar et al.* [24] eine Anpassung der ZrO₂-Synthese nach *Tyagi et al.* [19]. Als Precursor für SiO₂ wurde Tetraethylorthosilikat (TEOS) verwendet, welches aufgrund der geringeren Hydrolysegeschwindigkeit gegenüber Zirkoniumpropoxid zunächst in n-Propanol im Verhältnis 1 Mol.% zu 10 Mol.% verdünnt und unterstöchiometrisch vorhydrolysiert wurde. Anschließend erfolgte die Zugabe des in n-Propanol verdünnten Zr(OC₃H₇)₄ und danach durch Zugabe der Ammoniaklösung die Umsetzung zum Hydroxid. Nach Gelbildung und Trocknung über Nacht und fünfstündiger Kalzinierung bei 550°C wurde das Trägermaterial mit 0,25 Ma.% Platin (aus Pt(NO₃)₂, IWI) imprägniert, bei 300°C in 10% H₂ aktiviert und abschließend erneut für 5 h bei 500°C kalziniert.

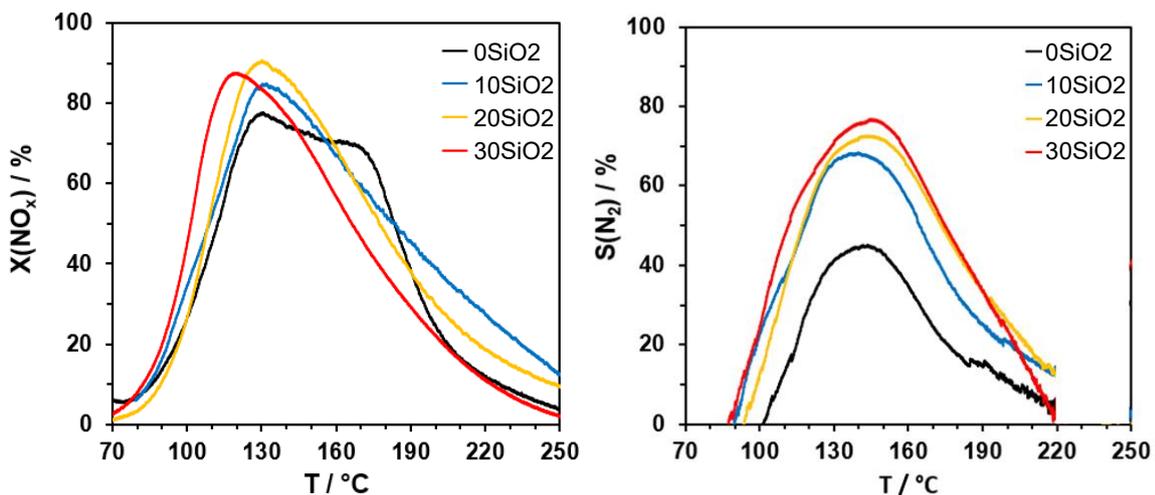


Abbildung 13: NO_x-Umsatz (links) und N₂-Selektivität (rechts) der Pt-Katalysatoren mit SiO₂-ZrO₂-Mischoxiden als Trägermaterial, SiO₂-Anteil = 0...30 Ma.%, Bedingungen: 300 ppm NO_x, 2000 ppm H₂, 6,0 Vol.% O₂, 11,0 Vol.% H₂O, N₂ Balance, 150.000 h⁻¹.

Bei den in Abbildung 13 dargestellten Aktivitätstests, wurde mit steigendem SiO₂-Anteil eine Verbesserung der Tieftemperaturaktivität (links) festgestellt, sodass X_{max} von bis zu 90% erreicht werden (20...30 Ma.% SiO₂). Vor allem konnte die N₂-Selektivität deutlich verbessert werden (rechts), sodass im Bereich von 135°C bis 165°C eine $S(\text{N}_2)$ von ca. 80% erzielt werden (30 Ma.% SiO₂). Die umfassende physikalisch-chemische Charakterisierung zeigte eine deutliche Steigerung der spezifischen Oberfläche von 16 m²/g (0 Ma.% SiO₂) auf bis zu 210 m²/g (30 Ma.% SiO₂, N₂-Physisorption). Dabei liegen die SiO₂-ZrO₂-Mischoxide ab einem SiO₂-Anteil von 20 Ma.% hauptsächlich amorph vor (XRD, LRS). Die Anzahl der aziden Zentren wurde deutlich mit dem SiO₂-Anteil deutlich erhöht, wobei jedoch Oberflächenkonzentration an NH₃-Sorptionstellen für ZrO₂ und alle SiO₂-ZrO₂-Mischoxide mit 1,7 μmol/m² konstant ist (NH₃-TPD).

Außerdem wurde der Einfluss des pH-Wertes während der Synthese des $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ -Mischoxides untersucht. Dazu wurde die wässrige Phase mit HNO_3 angesäuert ($\text{pH} = \text{ca. } 2$) oder mit wässriger NH_3 -Lösung ein basisches Milieu erzeugt ($\text{pH} = \text{ca. } 10$). Jedoch zeigte der pH-Wert während der Mischoxidsynthese keinen wesentlichen Einfluss auf das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten der so hergestellten Pt-Katalysatoren.

Zuletzt wurden das kalziierte ZrO_2 , sowie das Mischoxid mit 30 Ma.% SiO_2 vor der Imprägnierung mit 0,25 Ma.% Pt mittels Incipient-Wetness-Imprägnierung mit 2 Ma.% Wolfram dotiert (aus $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$). In den Aktivitätstests zeigte die Promotierung mit Wolfram am reinen Pt/ ZrO_2 -Katalysator (s. Abbildung 14, grau und schwarz) eine deutliche Verbesserung der Tieftemperaturaktivität bei ähnlichem $X_{\text{max}} = 74\%$ und eine Steigerung der N_2 -Selektivität auf bis zu 60%. Dagegen konnte durch Dotierung des Mischoxides mit 2 Ma.% Wolfram (s. Abbildung 14, orange und rot) eine leichte Abnahme des NO_x -Umsatzes und keine Verbesserung der N_2 -Selektivität festgestellt werden. Damit ist das Konzept der Herstellung eines $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ -Mischoxides mit zusätzlicher Promotierung durch Imprägnierung für Pt-Katalysatoren nicht zielführend und wurde daher nicht weiterverfolgt. Jedoch stellen Pt/ $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ -Katalysatoren eine vielversprechende Katalysatorgruppe dar, um hohe NO_x -Umsätze von bis zu 90% bei guter N_2 -Selektivität von bis zu 80% zu erreichen und wurden daher ggf. in AP A4 weiter untersucht.

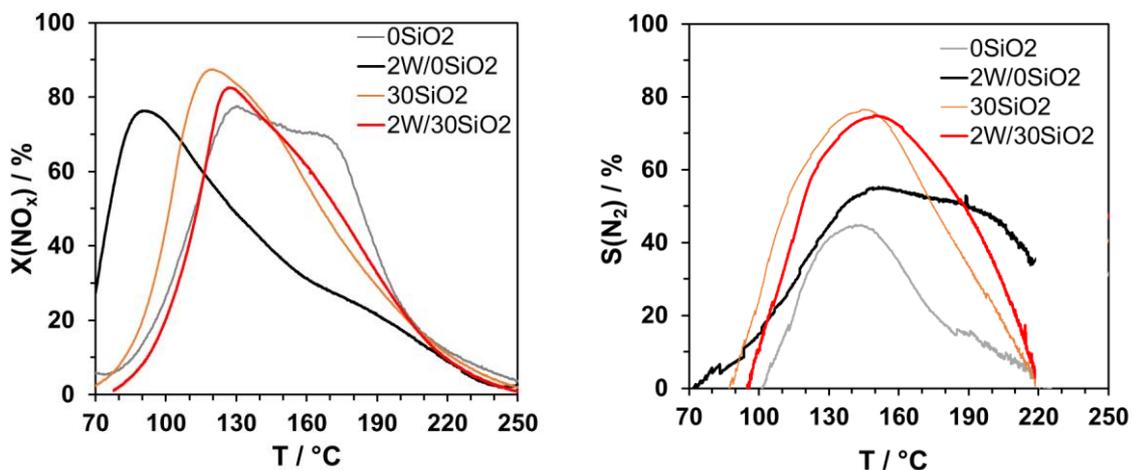


Abbildung 14: NO_x -Umsatz (links) und N_2 -Selektivität (rechts) der Pt-Katalysatoren mit ZrO_2 und einem $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ -Mischoxid (30 Ma.% SiO_2) als Trägermaterial mit und ohne Dotierung von 2 Ma.% W, Bedingungen: 300 ppm NO_x , 2000 ppm H_2 , 6,0 Vol.% O_2 , 11,0 Vol.% H_2O , N_2 Balance, 150.000 h^{-1} .

Fazit zur Katalysatorentwicklung in AP A2

In AP A2 wurden Pt-Katalysatoren mit $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ -Mischoxiden und $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ -Mischoxiden als vielversprechende Katalysatorsysteme für die NO_x -Reduktion im Abgas magerer Gasmotoren mittels H_2 identifiziert. Da diese Katalysatorsysteme jedoch nicht den Ansprüchen des Meilensteines 2 bzgl. der N_2 -Selektivität von 95% entsprechen wurde zwischen beiden Projektpartnern vereinbart, die wissensbasierte Feinoptimierung des Katalysators (AP A4) vorzuziehen und bis Ende von Q3 des dritten Projektjahres zu verlängern, um insbesondere die angestrebte N_2 -Selektivität noch

erreichen zu können. Die Übertragung auf technisch relevante Wabenkörper (AP A3) erfolgte im Anschluss für das optimierte Katalysatormaterial. Daher wird auch in diesem Bericht zunächst auf die Ergebnisse des AP A4 eingegangen.

AP A4: Feinoptimierung des Katalysators

In AP A4 erfolgte eine tiefere Untersuchung der Pt-Katalysatoren mit WO_3 - ZrO_2 -Mischoxiden als Träger, um anschließend eine wissenschaftliche Weiterentwicklung dieses Katalysatorsystems zu ermöglichen. Zielparame-ter waren ein hoher NO_x -Umsatz $X(\text{NO}_x)$ und eine möglichst hohe N_2 -Selektivität $S(\text{N}_2)$. Die besten Katalysatoren enthalten Pt als Aktivkomponente und WO_3 - ZrO_2 -Mischoxide als Promotor/Träger-System.

Vergleich von WO_3 - ZrO_2 -Mischoxiden und Promotierung von ZrO_2 mit Wolfram durch Imprägnierung

Durch gezielte Synthese von Pt/ ZrO_2 -Katalysatoren (ZrO_2 aus Synthese nach *Tyagi et al.*) und Dotierung mit 2, 4 und 6 Ma.% Wolfram (aus $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, IWI) sollte eine ähnliche WO_x -Oberflächenkonzentration wie in den bereits hergestellten Pt/ WO_3 - ZrO_2 -Mischoxid-Katalysatoren erreicht werden, um den Einfluss der Interaktion zwischen Wolfram und ZrO_2 untersuchen zu können.

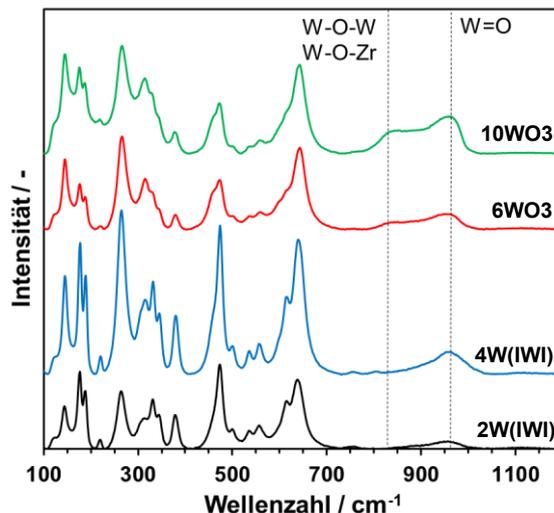


Abbildung 15: Laser-Raman-Spektren der Pt-Katalysatoren mit WO_3 - ZrO_2 -Mischoxiden bzw. mit W-imprägniertem ZrO_2 , W-Anteil = 2...10 Ma.%.

Die Untersuchung mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ermöglicht die Ermittlung des Wolframgehalts an der Katalysatoroberfläche. So wurden für die Proben mit 2 Ma.% Wolfram (IWI) und 6 Ma.% Wolfram (Mischoxid) ähnliche W-Oberflächenanteile von 8,6 at.% bzw. 9,2 at.% ermittelt. Ebenso gleichen sich die W-Oberflächenanteile der Proben mit 4 Ma.% Wolfram (IWI) und 10 Ma.% Wolfram (Mischoxid) mit 11,7 at.% bzw. 11,8 at.%. Die LRS-Untersuchungen in Abbildung 15 zeigten anhand der $\nu_s(\text{W}=\text{O})$ -Bande bei ca. 940 cm^{-1} eine gute Wolframdispersion. In Mischoxiden wurden jedoch gegenüber des mit Wolfram imprägnierten ZrO_2 Raman-Banden im Bereich von $840\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ detektiert ($\nu(\text{W-O-W})$ und $\nu(\text{W-O-Zr})$), was auf eine

veränderte Koordination der WO_3 -Spezies hindeutet. In Aktivitätstests (s. Abbildung 16) zeigten die Pt-Katalysatoren mit WO_3 - ZrO_2 -Mischoxiden stets einen deutlich besseren NO_x -Umsatz von bis zu 92% (6 Ma.% W, Mischoxid) vs. 75% (2 Ma.% W, IWI) und Stickstoffselektivität von bis zu 74% (6 Ma.% W, Mischoxid) vs. 58% (2 Ma.% W, IWI) als der jeweilige Vergleichskatalysator mit Wolfram imprägnierten ZrO_2 . Dies verdeutlicht das große Potential von WO_3 - ZrO_2 -Mischoxiden gegenüber imprägniertem ZrO_2 als Träger für Pt-basierte H_2 -De NO_x -Katalysatoren.

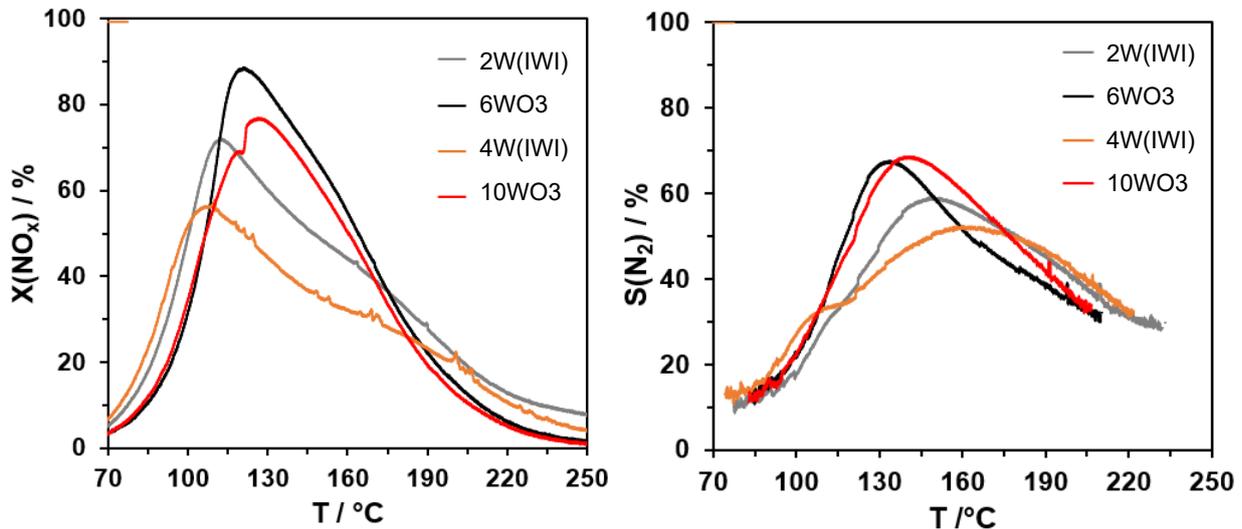


Abbildung 16: NO_x -Umsatz (links) und N_2 -Selektivität (rechts) der Pt-Katalysatoren mit WO_3 - ZrO_2 -Mischoxiden bzw. mit W-imprägnierten ZrO_2 , W-Anteil = 2...10 Ma.%. Bedingungen: 300 ppm NO_x , 2000 ppm H_2 , 6,0 Vol.% O_2 , 11,0 Vol.% H_2O , N_2 Balance, 150.000 h^{-1} .

Einfluss der Pt-Beladung auf die Performance des H_2 -De NO_x -Katalysators

Für das WO_3 - ZrO_2 -Mischoxid mit 6 Ma.% Wolfram wurde eine Variation der Pt-Beladung von 0,15 bis 1 Ma.% Pt (aus $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, IWI) durchgeführt. Die Untersuchung mittels CO-TPD ergab ähnliche Pt-Dispersionen von 37...43% für alle Beladungen. In Aktivitätstest (Abbildung 17) zeigten Katalysatoren mit geringer Pt-Beladung von 0,15 bzw. 0,25 Ma.% Pt eine hohe Aktivität ($X_{\text{max}} > 90\%$) und N_2 -Selektivität ($S(\text{N}_2)_{\text{max}} = 74\%$). Bei höheren Pt-Beladungen sind dagegen X_{max} auf 60% (1 Ma.% Pt) und $S(\text{N}_2)_{\text{max}}$ auf 40% (1 Ma.% Pt) reduziert, was vermutlich durch eine verstärkte H_2 -Oxidation mit Überschusssauerstoff zurückzuführen ist, wodurch weniger H_2 für die Reduktion von NO_x zu N_2 zur Verfügung steht.

Pd und Pd/Pt-Mischungen als Aktivkomponenten auf WO_3 - ZrO_2 -Mischoxiden

In der Literatur wird bei Verwendung von Pd als Aktivkomponente im Vergleich zu Pt von einer verbesserten Stickstoffselektivität, jedoch verminderter Tieftemperaturaktivität berichtet [11, 12, 25]. Daher wurden Pd-Katalysatoren, sowie Katalysatoren mit Pd und Pt getestet, um möglicherweise die Vorteile beider Aktivkomponenten und eventuelle Synergien zu nutzen. Dazu wurde das Mischoxid mit 6 Ma.% Wolfram mit einer wässrigen Lösung von $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ bzw. von $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ imprägniert (IWI), um eine konstante Pd-Beladung von 0,4 Ma.% und Pt-Beladungen von 0...0,4 Ma.% zu erhalten.

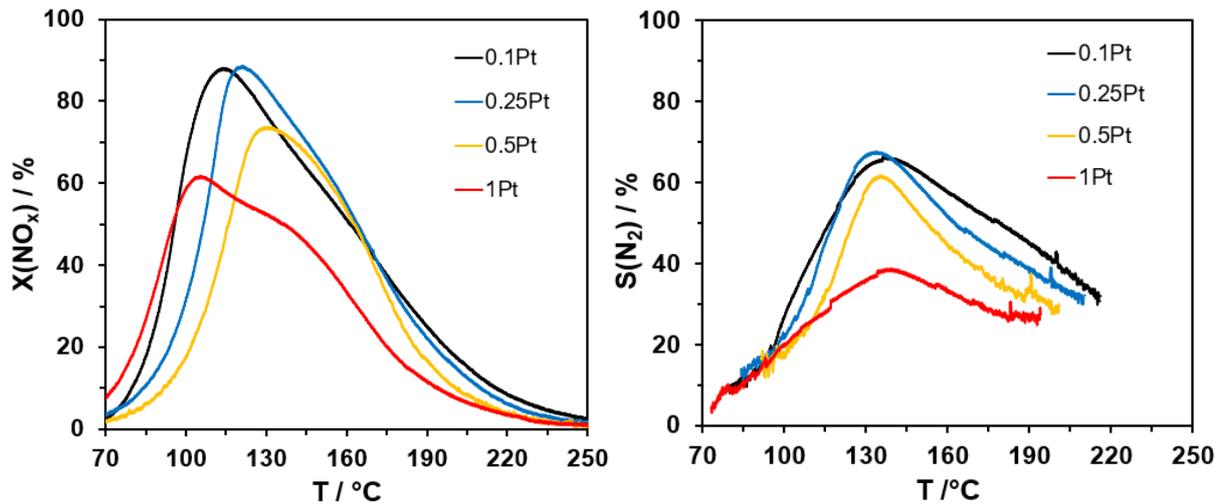


Abbildung 17: NO_x-Umsatz (links) und N₂-Selektivität (rechts) der Pt/WO₃-ZrO₂-Katalysatoren mit Pt-Beladungen von 0,15...1 Ma.%, W-Anteil = 6 Ma.%. Bedingungen: 300 ppm NO_x, 2000 ppm H₂, 6,0 Vol.% O₂, 11,0 Vol.% H₂O, N₂ Balance, 150.000 h⁻¹.

Die Katalysatoren wurden nach der Imprägnierung bei 600...700°C kalziniert. Alle Pd-basierten Katalysatoren zeigten jedoch nur geringe NO_x-Umsätze von maximal 15 – 25% bei ca. 230°C, dabei wurden S(N₂) von bis zu 90% erreicht. Mit Zugabe von bis zu 0,4 Ma.% Pt konnte die Tieftemperaturaktivität verbessert werden, sodass X_{max} von 40% bei 155°C erreicht wurden (0,4 Ma.% Pd, 0,4 Ma.% Pt). Jedoch ist die N₂-Selektivität mit ca. 80% an Umsatzmaximum ähnlich zu den reinen Pt-Katalysatoren, welche jedoch einen höheren NO_x-Umsatz bieten. Oberhalb 170°C sind X(NO_x) und S(N₂) durch Zugabe von Pt gegenüber den reinen Pd-Katalysatoren deutlich verringert, was vor allem auf eine gesteigerte H₂-Oxidation an Pt zurückzuführen ist. Da die Pd-Katalysatoren zu geringe X(NO_x) aufweisen und Pt/Pd-Katalysatoren gegenüber Pt/WO₃-ZrO₂ schlechtere NO_x-Konversion und keine deutliche Verbesserung der N₂-Selektivität bieten, wurden diese Katalysatorsysteme nicht weiterverfolgt.

Variation des Wolfram-Anteils unterhalb 6 Ma.% in WO₃-ZrO₂-Mischoxiden

In AP A2 wurde gezeigt, dass geringe Wolfram-Anteile kleiner 10 Ma.% in WO₃-ZrO₂-Mischoxiden vorteilhaft für die Performance der Pt-Katalysatoren sind (vgl. Abbildung 12). Daher wurde der Wolfram-Anteil in kleinen Schritten im Bereich von 0...6 Ma.% Wolfram variiert. Die wichtigsten Kenndaten der bei 600°C kalzinierten Pt-Katalysatoren im Aktivitätstest: maximaler NO_x-Umsatz (X_{max}) sowie die Selektivitäten für N₂, N₂O und NH₃ am Umsatzmaximum, sind in Abbildung 18 zusammengefasst. Hier wird insbesondere die signifikante Verbesserung der N₂-Selektivität von 57% (0 Ma.% W) auf bis zu 84% (3 Ma.% W) deutlich. Außerdem wurde die Tieftemperaturaktivität verbessert. Die beste Kombination aus hohen X_{max} > 80% und guter N₂-Selektivität am Umsatzmaximum wurde bei 3 Ma.% Wolfram erreicht. Daher wurden alle weiteren Untersuchungen bei diesem Wolframanteil durchgeführt.

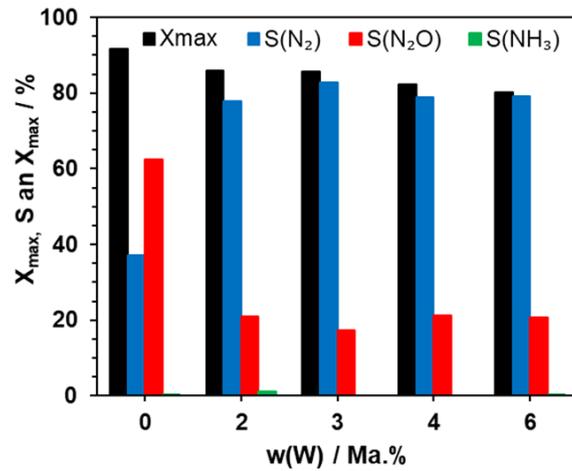


Abbildung 18: Maximaler NO_x-Umsatz (X_{max}), sowie die Selektivität für N₂, N₂O und NH₃ an X_{max} der Pt-Katalysatoren mit WO₃-ZrO₂, W-Anteil = 0...6 Ma.%, Bedingungen: 300 ppm NO_x, 2000 ppm H₂, 6,0 Vol.% O₂, 11,0 Vol.% H₂O, N₂ Balance, 150.000 h⁻¹.

Die Promotierung mit WO₃ führt zu einer signifikant erhöhten spezifischen Oberfläche von bis zu 50 m²/g (6 Ma.% W, 0 Ma.% W: 12 m²/g), jedoch einer verringerten Anzahl an verfügbaren Platinzentren von 40 nmol/m² (6 Ma.% W, 0 Ma.% W: 250 nmol/m²). Die Anzahl an NH₃-Sorptionsstellen steigt dagegen mit dem W-Gehalt, während deren Oberflächenkonzentration mit ca. 3 μmol/m² nahezu unabhängig vom W-Anteil ist. Dies legt nahe, dass für hohe N₂-Selektivitäten nicht ausschließlich eine hohe Anzahl an Pt-Zentren entscheidend ist, sondern dass vielmehr die Oberfläche des Mischoxides am Interface um das Pt-Partikel an der selektiven Umsetzung von NO_x zu N₂ beteiligt und daher von großer Bedeutung für die N₂-Selektivität ist [13, 26, 27].

Einfluss der Kalzinertemperatur nach Imprägnierung mit Platinnitrat auf die Performance des H₂-DeNO_x-Katalysators

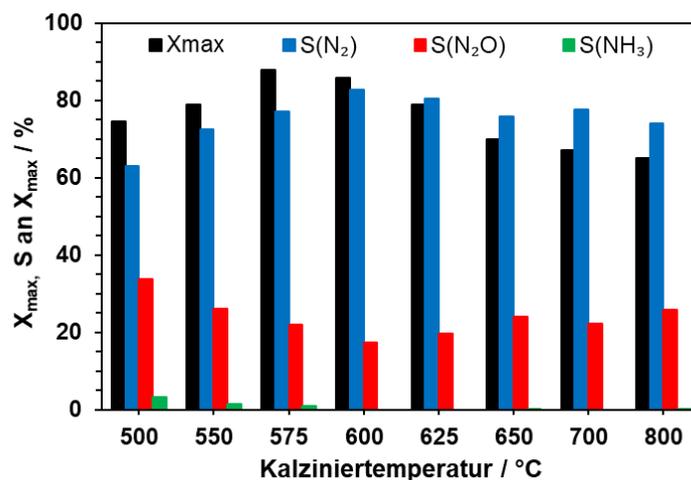


Abbildung 19: Maximaler NO_x-Umsatz (X_{max}), sowie Selektivität an N₂, N₂O und NH₃ bei X_{max} unter Verwendung der Pt-Katalysatoren mit WO₃-ZrO₂ (W-Anteil: 3 Ma.%) in Abhängigkeit der Kalzinertemperatur von 500°C – 800°C, Bedingungen: 300 ppm NO_x, 2000 ppm H₂, 6,0 Vol.% O₂, 11,0 Vol.% H₂O, N₂ Balance, 150.000 h⁻¹.

Um die Interaktion der Aktivkomponente Platin mit dem Trägermaterial $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ zu verbessern, erfolgte eine systematische Variation der Temperatur der fünfstündigen Kalzinierung nach Imprägnierung des Mischoxides mit Pt (aus $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, IWI) im Bereich von 500°C bis 800°C . Da hierbei teilweise die Kalziniertemperatur des Mischoxides von 550°C überschritten ist, wurden morphologische Veränderungen des Trägers induziert, welche möglicherweise eine verbesserte Interaktion mit Pt bewirken.

In Abbildung 19 wird deutlich, dass eine Erhöhung der Kalziniertemperatur sowohl eine Verbesserung des maximalen Umsatzes von 74% auf 85% ($T_{\text{Kalz}} = 575^\circ\text{C}$) als auch eine deutliche Steigerung der N_2 -Selektivität von 63% auf 84% ($T_{\text{Kalz}} = 600^\circ\text{C}$) zur Folge hat. Dagegen führte eine weitere Erhöhung der Kalziniertemperatur zu einer Abnahme des NO_x -Umsatzes und der N_2 -Selektivität an X_{max} . Somit ist für $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ -Katalysatoren eine Kalziniertemperatur nach Imprägnierung mit Pt von $600^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$ vorteilhaft. Die physikalisch-chemische Charakterisierung der Proben zeigte erwartungsgemäß eine kontinuierliche Abnahme der spezifischen Oberfläche (N_2 -Physisorption) von $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ($T_{\text{Kalz}} = 500^\circ\text{C}$) auf $18 \text{ m}^2/\text{g}$ ($T_{\text{Kalz}} = 800^\circ\text{C}$), sowie eine Abnahme der Anzahl an verfügbaren Pt-Zentren (CO-TPD) von $160 \text{ nmol}/\text{m}^2$ ($T_{\text{Kalz}} = 500^\circ\text{C}$) auf $30 \text{ nmol}/\text{m}^2$ ($T_{\text{Kalz}} = 800^\circ\text{C}$). Dagegen ist die Oberflächenkonzentration azider Zentren (NH_3 -TPD) mit $3 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ annähernd konstant. Anhand dieser Charakterisierungen kann die deutliche Verbesserung von $X(\text{NO}_x)$ und $S(\text{N}_2)$ nicht erklärt werden. Ein Nachweis einer verbesserten elektronischen Interaktion zwischen Platin und dem Mischoxid (Strong Metal Support Interaction, SMSI) bei $T_{\text{Kalz}} = 600^\circ\text{C}$ gegenüber $T_{\text{Kalz}} = 500^\circ\text{C}$ als möglicher Grund der gesteigerten N_2 -Selektivität konnte jedoch auch mittels XPS-Messungen oder einer Untersuchung des am Pt adsorbierten NO mit Hilfe Diffuser-Reflexions-Infrarot-Spektroskopie (NO-DRIFTS) nicht erbracht werden. Dagegen kann angenommen werden, dass die beobachtete Abnahme von $X(\text{NO}_x)$ und $S(\text{N}_2)$ bei einer Kalziniertemperatur oberhalb 600°C maßgeblich auf die Verringerung der Anzahl an verfügbaren Pt-Zentren zurückzuführen ist.

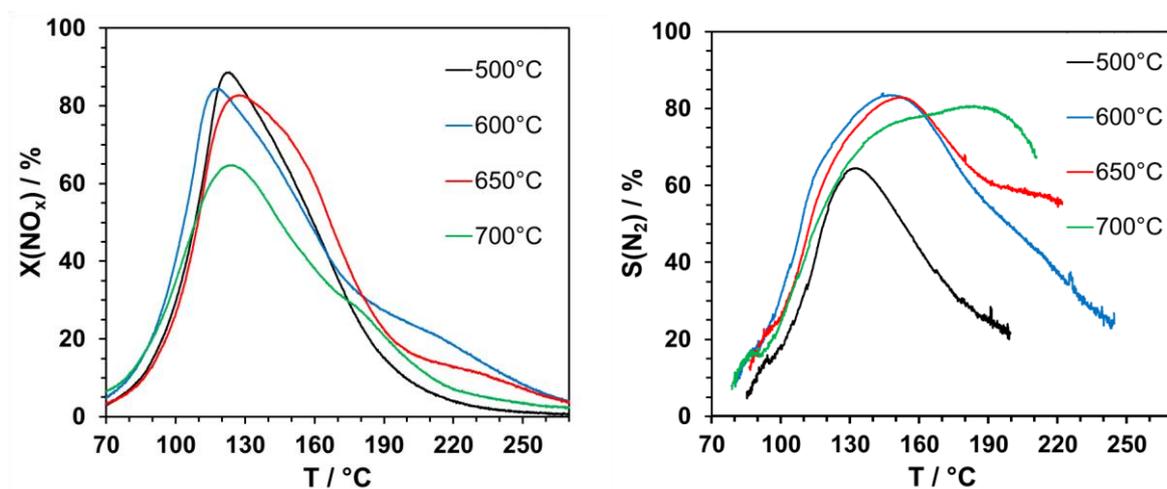


Abbildung 20: NO_x -Umsatz (links) und N_2 -Selektivität (rechts) der $\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ -Katalysatoren (SiO_2 -Anteil: 30%) in Abhängigkeit der Kalziniertemperatur = $500\dots 700^\circ\text{C}$, Bedingungen: 300 ppm NO_x , 2000 ppm H_2 , 6,0 Vol.% O_2 , 11,0 Vol.% H_2O , N_2 Balance, 150.000 h^{-1} .

Ein ähnlicher Effekt konnte durch Erhöhung der Kalzinertemperatur nach Pt-Imprägnierung an Pt/SiO₂-ZrO₂-Katalysatoren erzielt werden. So wurde die N₂-Selektivität von 65% (T_{Kalz} = 500°C) auf 84% (T_{Kalz} = 650°C) verbessert, während der NO_x-Umsatz nur minimal auf X_{max} = 83% reduziert wurde. Auch bei Pt/SiO₂-ZrO₂-Katalysatoren war eine deutliche Abnahme der Pt-Dispersion (CO-TPD) von 43% (T_{Kalz} = 500°C) auf 12% (T_{Kalz} = 650°C) und ca. 5% (T_{Kalz} = 700°C) zu beobachten.

Einfluss des Zirkonium-Precursors bei der Synthese von WO₃-ZrO₂-Mischoxiden auf die H₂-DeNO_x-Performance der Pt-Katalysatoren

Für Untersuchungen zum Einfluss des Zirkonium-Precursors wurden WO₃-ZrO₂-Mischoxide mit 3 Ma.% Wolfram nach der bereits beschriebenen angepassten Synthese nach *Tyagi et al.* unter Verwendung von Zirkoniummethoxid (ZE), Zirkoniumpropoxid (ZP, Standardprecursor) und Zirkoniumbutoxid (ZB) hergestellt und anschließend mit 0,25 Ma.% Pt (aus Pt(NO₃)₂, IWI) imprägniert, aktiviert und bei 600°C kalziniert. Der Pt-Katalysator mit WO₃-ZrO₂ aus Zirkoniumbutoxid zeigte eine verbesserte Tieftemperaturaktivität (X_{max} = 80% bei 130°C) gegenüber dem Mischoxid aus Zirkoniumpropoxid, während die N₂-Selektivität von bis zu 87% bei 155°C ähnlich ist (ZP: S(N₂)_{max} = 84%). Dies hatte jedoch zur Folge, dass hohe N₂-Selektivitäten nicht im Bereich hoher NO_x-Umsätze erzielt werden. Bei Verwendung von Zirkoniummethoxid ist die N₂-Selektivität mit maximal 70% deutlich verringert. Daher ist Zirkoniumpropoxid als Precursor für Pt-Katalysatoren mit WO₃-ZrO₂-Mischoxiden zu bevorzugen.

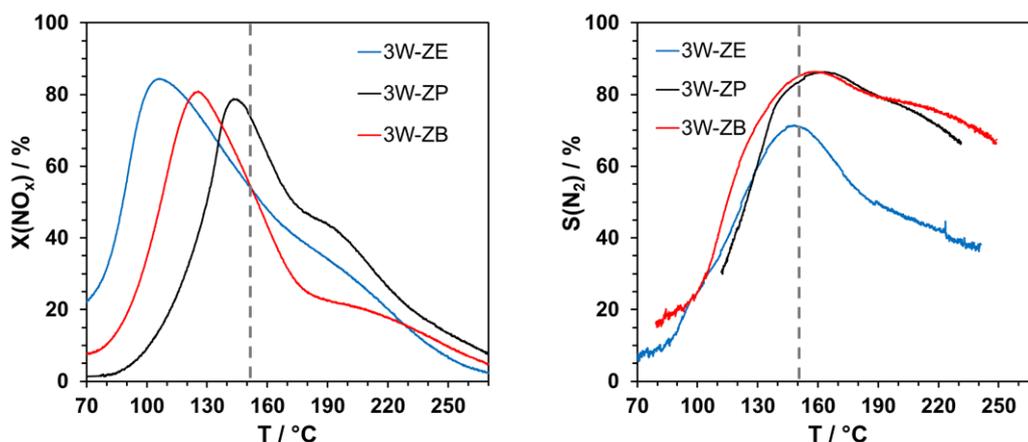


Abbildung 21: NO_x-Umsatz (links) und N₂-Selektivität (rechts) der Pt-Katalysatoren mit WO₃-ZrO₂ bei Verwendung von Zirkoniummethoxid (ZE), Zirkoniumpropoxid (ZP) und Zirkoniumbutoxid (ZB) als Precursor, W-Anteil = 3 Ma.%. Bedingungen: 300 ppm NO_x, 2000 ppm H₂, 6,0 Vol.% O₂, 11,0 Vol.% H₂O, N₂ Balance, 150.000 h⁻¹.

Beste Pt-Katalysatoren mit WO₃-ZrO₂-Mischoxiden als Trägermaterialien

Basierend auf den in AP A4 gewonnenen Erkenntnissen wurden zwei vielversprechende Pt-Katalysatoren mit WO₃-ZrO₂-Mischoxiden als Trägermaterial designt, welche sich vor allem durch eine hohe N₂-Selektivität auszeichnen. Mit 3 Ma.% Wolfram, 0,25 Ma.% Pt (IWI) und einer Kalzinertemperatur von 600°C konnten in einem Temperaturbereich von 150-165°C sowohl hohe NO_x-Umsätze von über 80%, als auch eine N₂-Selektivität über 80% (max. 84%) realisiert werden (Abbildung 22, links). Der Pt-Katalysator (0,25 Ma.% Pt, IWI) mit 4 Ma.% Wolfram im Mischoxid, kalziniert bei 600°C bietet in einen breiteren Temperaturbereich von 130 – 185°C mit N₂-

Selektivitäten oberhalb 80% (max. 86%), jedoch einen geringeren NO_x -Umsatz (Abbildung 22, rechts). Die NH_3 -Bildung wird in den angegebenen Temperaturbereichen vollständig unterdrückt, während die N_2O -Emissionen stets kleiner 25 ppm (3 Ma.% Wolfram) bzw. kleiner 20 ppm (4 Ma.% Wolfram) betragen.

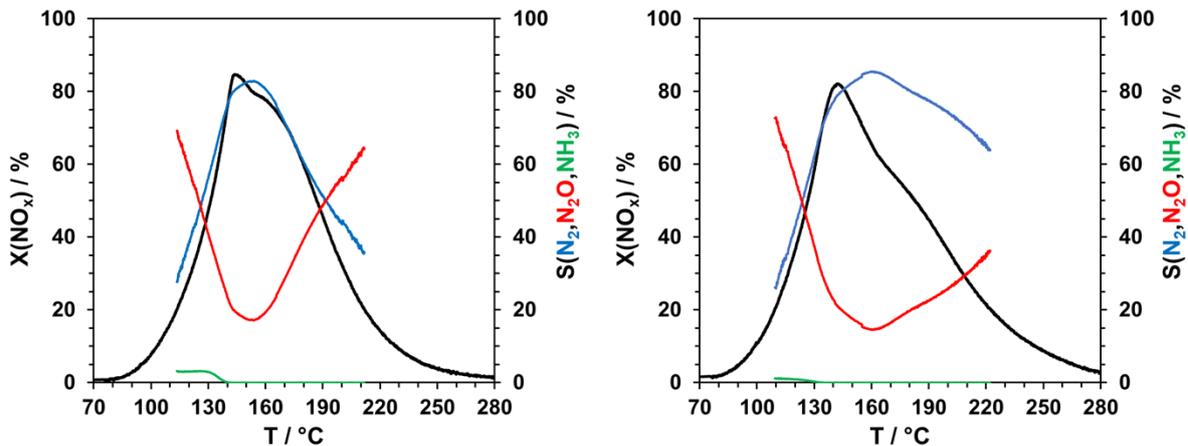


Abbildung 22: NO_x -Umsatz und Selektivität für N_2 , N_2O und NH_3 unter Verwendung der Katalysatoren $0,25\text{Pt}/3\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ (links) und $0,25\text{Pt}/4\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ (rechts), Bedingungen: 300 ppm NO_x , 2000 ppm H_2 , 6,0 Vol.% O_2 , 11,0 Vol.% H_2O , N_2 Balance, 150.000 h^{-1} .

Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Katalysatorperformance

Am Beispiel des $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ -Katalysators mit 4 Ma.% Wolfram wurde der Einfluss von $y(\text{NO})$ im Bereich von 50...400 ppm und von $y(\text{H}_2)$ zwischen 1000...3000 ppm untersucht. Die NO_x -Umsätze sowie die Bildung der Nebenprodukte N_2O und NH_3 sind in Abbildung 23 dargestellt.

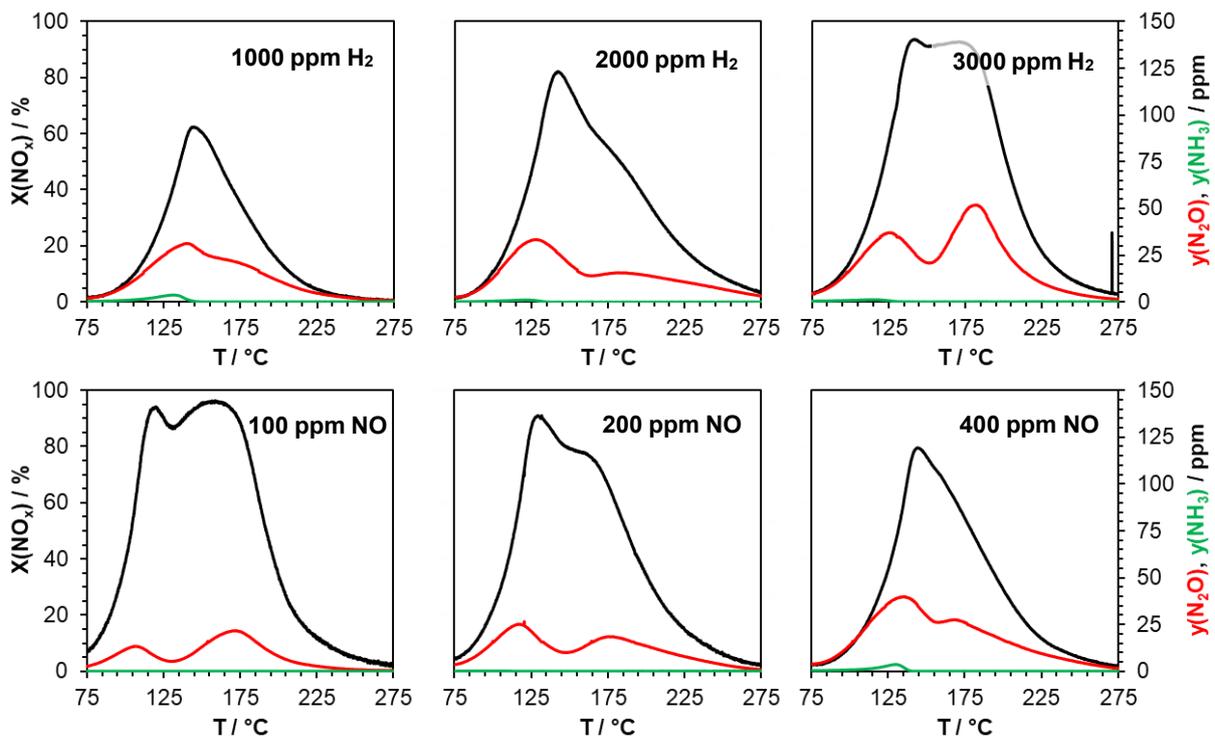


Abbildung 23: NO_x -Umsatz und Bildung von N_2O und NH_3 am $0,25\text{Pt}/4\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ -Katalysator unter Variierung des H_2 -Gehaltes bei $y(\text{NO}) = 300 \text{ ppm}$ (oben) und unter Variation der NO -Gehaltes bei $y(\text{H}_2) = 2000 \text{ ppm}$ (unten), Bedingungen: 100...400 ppm NO_x , 1000...3000 ppm H_2 , 6,0 Vol.% O_2 , 11,0 Vol.% H_2O , N_2 Balance, 150.000 h^{-1} .

Mit Dosierung von 2000 ppm H₂ kann bei $y(\text{NO}) \geq 100$ ppm ein nahezu vollständiger NO_x-Umsatz größer 95% bei hoher N₂-Selektivität an X_{max} von 89% in einen breiten Temperaturbereich von 100 – 200°C realisiert werden (Abbildung 23, unten links). Bei Erhöhung von $y(\text{NO})$ auf 400 ppm ist jedoch eine Abnahme des NO_x-Umsatzes auf $X_{\text{max}} = 85\%$ und der N₂-Selektivität an X_{max} auf 70% festzustellen (Abbildung 23, unten). Bei einem konstanten NO-Gasphasenanteil von 300 ppm kann durch Erhöhung von $y(\text{H}_2)$ auf 3000 ppm insbesondere der NO_x-Umsatz in einen breiten Aktivitätsfenster von 100 – 200°C auf $X_{\text{max}} > 97\%$ verbessert werden (Abbildung 23, oben rechts). Dabei ist ebenfalls eine geringfügige Steigerung der N₂-Selektivität zu beobachten. Jedoch führt der verbesserte Umsatz auch zu einer Erhöhung der Nebenproduktemissionen. Die Verringerung von $y(\text{H}_2)$ unterhalb 2000 ppm hat einen deutlichen Verlust des NO_x-Umsatzes auf $X_{\text{max}} < 65\%$ zur Folge (Abbildung 23, oben links). In Abbildung 24 wird deutlich, dass vor allem das Verhältnis von $y(\text{H}_2)$ zu $y(\text{NO})$ entscheidend für NO_x-Umsatz und N₂-Selektivität ist. Beide Zielgrößen können mit steigenden $y(\text{H}_2)/y(\text{NO})$ -Verhältnis verbessert werden, wobei es annähernd unerheblich ist, ob das Verhältnis durch Variation von $y(\text{NO})$ oder $y(\text{H}_2)$ verändert wird. Somit kann durch gezielte Steuerung der H₂-Dosierung an den gemessenen NO_x-Gasphasenanteil am Reaktoreingang ein hoher NO_x-Umsatz und gute N₂-Selektivität gewährleistet werden. Hohe NO_x-Umsätze mit $X_{\text{max}} > 80\%$ werden bei einem $y(\text{H}_2)/y(\text{NO})$ – Verhältnis von 6 erreicht, für $X_{\text{max}} > 90\%$ ist ein $y(\text{H}_2)/y(\text{NO}) > 10$ nötig. Dies entspricht einer Selektivität von H₂ für die NO_x-Reduktion gegenüber der Oxidation mit Überschusssauerstoff von 14% bzw. 10%.

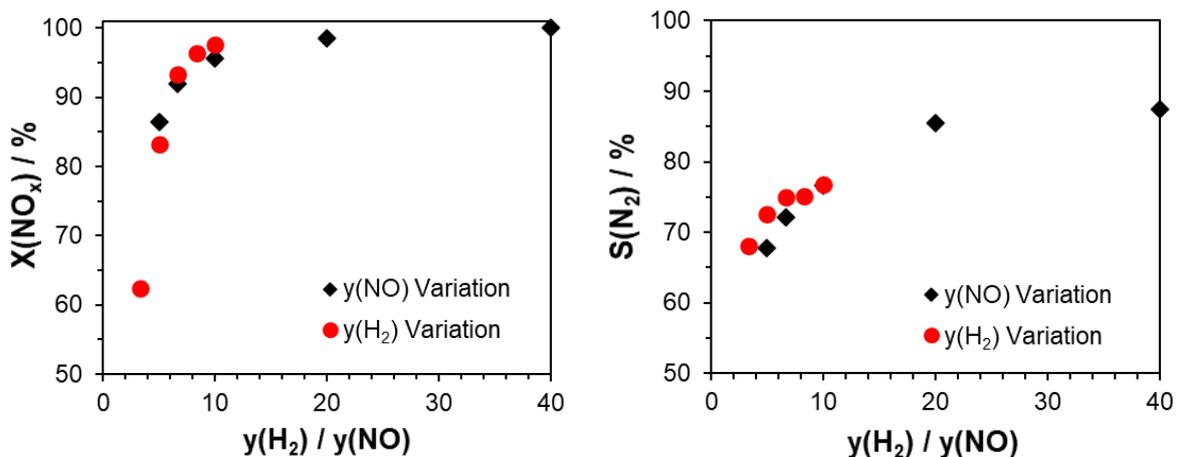


Abbildung 24: Maximaler NO_x-Umsatz (links) und N₂-Selektivität an X_{max} (rechts) am 0,25Pt/4WO₃-ZrO₂-Katalysator in Abhängigkeit des $y(\text{H}_2)/y(\text{NO})$ -Verhältnisses durch Variation von $y(\text{NO}) = 50 \dots 400$ ppm und $y(\text{H}_2) = 1000 \dots 3000$ ppm, Bedingungen: 100...400 ppm NO_x, 1000...3000 ppm H₂, 6,0 Vol.% O₂, 11,0 Vol.% H₂O, N₂ Balance, 150.000 h⁻¹.

Fazit zur wissenschaftsbasierten Katalysatorentwicklung in AP A4

Durch die wissenschaftsbasierte Katalysatorentwicklung in AP A4 konnte ein vielversprechendes Katalysatorsystem für die Anwendung in mageren Gasmotoren entwickelt werden. Gegenüber dem Referenzkatalysator (Abbildung 25, links) konnte bei vergleichbaren NO_x-Umsätzen insbesondere die N₂O-Emission um 15 – 20 ppm verringert werden, sodass diese zwischen 145°C und 180°C unterhalb 20 ppm betragen und

in diesem Bereich eine Stickstoffselektivität von 80 – 85% erreicht wird. Die in Meilenstein 5 angestrebten Ziele bzgl. der N_2 -Selektivität ($S(N_2) = 95\%$) konnten jedoch auch mit dem weiterentwickelten Katalysatorsystemen unter Standardbedingungen (300 ppm NO , 2000 ppm H_2) nicht erreicht werden. Mit dem besten Katalysatorsystemen wurden $S(N_2) > 80\%$ am Umsatzmaximum erzielt. Insbesondere bei geringen $y(NO) \leq 100$ ppm konnten jedoch hohe $X(NO_x) > 95\%$ bei einer $S(N_2)$ von 85-90% in einem breiten Aktivitätsfenster von 100 – 200°C realisiert werden.

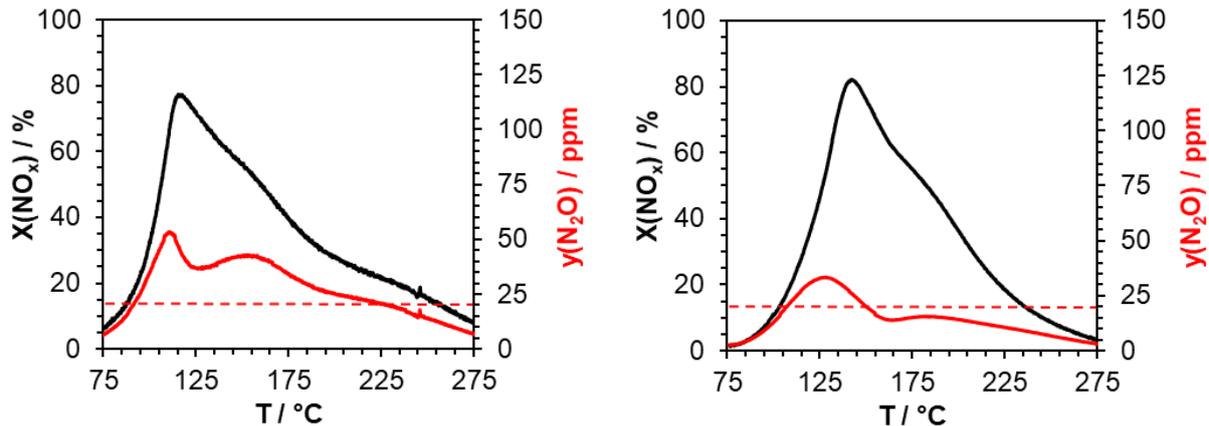


Abbildung 25: NO_x -Umsatz und N_2O -Bildung am Referenzkatalysator ($Pt/W/ZrO_2$) (links) und am $0,25Pt/4WO_3-ZrO_2$ -Katalysator (rechts), Bedingungen: 300 ppm NO_x , 2000 ppm H_2 , 6,0 Vol.% O_2 , 11,0 Vol.% H_2O , N_2 Balance, $150.000\ h^{-1}$.

AP A3: Transfer der H_2 -De NO_x -Katalysatoren auf reale Trägersysteme

Für den Transfer auf reale Trägersysteme wurden zwei Pt-Katalysatoren mit WO_3-ZrO_2 -Mischoxid (3 und 4 Ma.% W) als Träger ausgewählt (vgl. Abbildung 22). Des Weiteren wurde basierend auf den Projektergebnissen in AP A4 ein verbessertes $Pt/W/ZrO_2$ -System zur Adaption auf reale Wabenkörper entwickelt. Hierzu wurde ein kommerzielles monoklines ZrO_2 mittels Incipient Wetness Imprägnierung zunächst mit 5 Ma.% Wolfram (aus $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$) beschichtet, getrocknet und anschließend mit 0,25 Ma.% Pt (aus $Pt(NO_3)_2$, IWI) imprägniert. Abschließend erfolgte die Aktivierung und die eine fünfstündige Kalzinierung bei 600°C. Außerdem wurde auch ein im Rahmen des FVV-Projektes „ H_2 -De NO_x II“ entwickelter, vielversprechender Pt-Katalysator auf Wabenkörper transferiert. Für alle Katalysatorsysteme wurden 1×1 “ Metallwabenkörper mit 400 cpsi und einem „Under Coat“ aus Al_2O_3 (von Emission Partner GmbH) mit ca. 80 g/l Washcoat beschichtet. Für den $0,25Pt/4W-ZrO_2$ -Katalysator erfolgte zusätzlich eine Variation der Zelldichte (400 cpsi (Metall), 600 cpsi (Cordierit), 900 cpsi (Cordierit)). Die Aktivitätstest an den 1×1 “-Wabenkatalysatoren wurden in der in AP A1 beschriebenen Anlage durchgeführt. Wie auch bei den Pulverkatalysatoren wurde die Probe zunächst auf 280°C in N_2 aufgeheizt, im Bypass die Konzentrationen des synthetischen Abgases überprüft und anschließend über den Katalysator geleitet. Sobald ein stationärer Zustand erreicht ist, wurde der Reaktor während der Dosierung des synthetischen Abgases mit 1,7 K/min abgekühlt. Die Testung erfolgte für jeweils Katalysatoren mit $y(NO) = 300$ ppm, $y(H_2) = 2000$ ppm, $y(H_2O) = 11,0\ %$, $y(O_2) = 6,0\ %$ bei einer technisch relevanten GHSV von $70.000\ h^{-1}$. Da die Untersuchungen im Realabgas (AP B4) möglicherweise an einem Holzgas-BHKW mit abweichender

Abgaszusammensetzung stattfinden sollten, wurden für vielversprechende Wabenkatalysatoren auch Aktivitätstests mit einer angepassten Gasmatrix, bestehend aus $y(\text{NO}) = 200 \text{ ppm}$, $y(\text{H}_2) = 2000 \text{ ppm}$, $y(\text{H}_2\text{O}) = 11,5 \%$, $y(\text{O}_2) = 4,3 \%$ bei einer GHSV von 70.000 h^{-1} durchgeführt.

Die besten Ergebnisse konnten mit dem verbesserten $0,25\text{Pt}/5\text{W}/\text{ZrO}_2$ -Katalysator erreicht werden (s. Abbildung 26, links). Unter Standardbedingungen konnte ein maximaler NO_x -Umsatz von 60% bei 157°C erzielt werden, wobei die N_2 -Selektivität am Umsatzmaximum 77% beträgt. Im synthetischen Abgas, welches einem Holzgas-BHKW nachempfunden ist, wurden NO_x -Umsätze größer 60% ($X_{\text{max}} = 72\%$) zwischen 125°C und 180°C bei einer N_2 -Selektivität von bis zu 79% erreicht. Eine geringfügige Verringerung der GHSV auf 60.000 h^{-1} hatte eine Steigerung der Tieftemperaturaktivität zur Folge, sodass NO_x -Umsätze $> 60\%$ zwischen 115°C und 160°C ($X_{\text{max}} = 76\%$ bei 133°C) bei einer N_2 -Selektivität von bis zu 79% erreicht wurden (s. Abbildung 26, rechts).

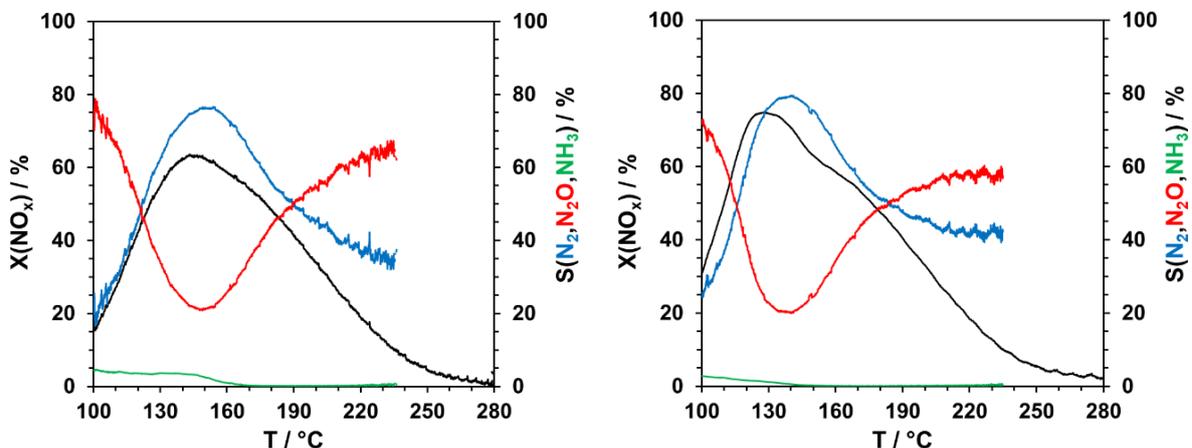


Abbildung 26: $X(\text{NO}_x)$ und Selektivität an N_2 , N_2O und NH_3 des $0,25\text{Pt}/5\text{W}/\text{ZrO}_2$ -Wabenkatalysators (400 cpsi) unter Standardbedingungen (links) und Bedingungen des Holzgas-BHKWs (rechts), Standardbedingungen: $y(\text{NO}) = 300 \text{ ppm}$, $y(\text{H}_2) = 2000 \text{ ppm}$, $y(\text{H}_2\text{O}) = 11 \%$, $y(\text{O}_2) = 5 \%$, Balance N_2 , GHSV = 70.000 h^{-1} , Holzvergaser-BHKW-Bedingungen: $y(\text{NO}) = 200 \text{ ppm}$, $y(\text{H}_2) = 2000 \text{ ppm}$, $y(\text{H}_2\text{O}) = 11,5 \%$, $y(\text{O}_2) = 4,3 \%$, Balance N_2 , GHSV = 60.000 h^{-1} .

Einfluss der Gaszusammensetzung und der Zelldichte auf die H_2 -De NO_x Aktivität der Wabenkatalysatoren

Für den besten Wabenkatalysator ($0,25\text{Pt}/5\text{W}/\text{ZrO}_2$, Metallwabe, 400 cpsi) wurde eine Variation der H_2 -Dosierung unter Bedingungen des Holzgas-BHKWs mit einer GHSV von 70.000 h^{-1} durchgeführt (s. Abbildung 27). Auch am Wabenkatalysator konnte die am Pulverkatalysator gefundene Abhängigkeit von $X(\text{NO}_x)$ und $S(\text{N}_2)$ vom $y(\text{H}_2)/y(\text{NO})$ -Verhältnis beobachtet werden (vgl. Abbildung 24), sodass bei Verringerung der H_2 -Dosierung auf 1400 ppm ($y(\text{H}_2)/y(\text{NO})=7$) der NO_x -Umsatz von 72% (2000 ppm H_2) auf 62% und die N_2 -Selektivität von 79% auf 76% reduziert ist. Eine Erhöhung von $y(\text{H}_2)$ auf 2500 ppm ($y(\text{H}_2)/y(\text{NO})=12,5$) resultiert in einer Steigerung von X_{max} auf 81%, wobei eine Selektivität für Stickstoff von bis zu 82% erreicht wird.

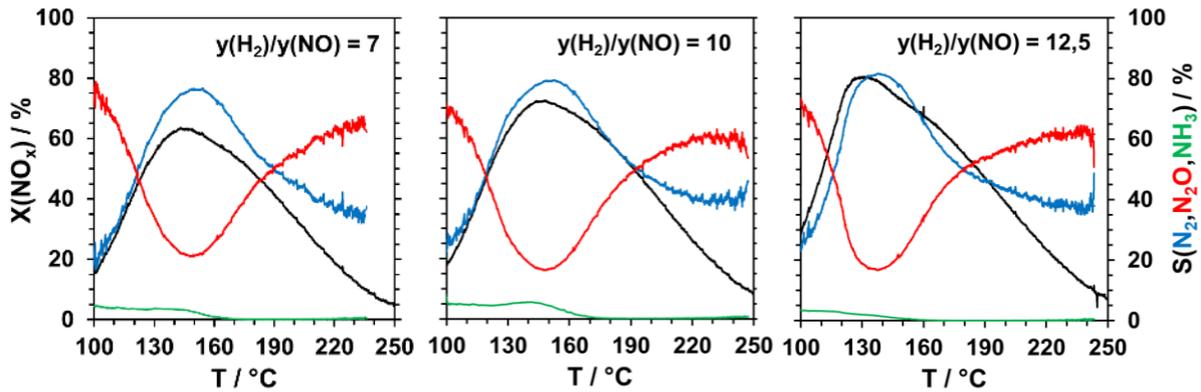


Abbildung 27: $X(\text{NO}_x)$ und Selektivität an N_2 , N_2O und NH_3 unter Verwendung des $0,25\text{Pt}/5\text{W}/\text{ZrO}_2$ -Wabenkatalysators (400 cpsi) unter Bedingungen des Holzgas-BHKWs mit Dosierung von 1400 ppm (links), 2000 ppm (Mitte) und 2500 ppm H_2 (rechts), Bedingungen: $y(\text{NO}) = 200$ ppm, $y(\text{H}_2) = 1400 \dots 2500$ ppm, $y(\text{H}_2\text{O}) = 11,5$ %, $y(\text{O}_2) = 4,3$ %, Balance N_2 , $\text{GHSV} = 70.000 \text{ h}^{-1}$.

Für den Pt-Katalysator mit $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ als Trägermaterial (4 Ma.% W) wurde eine Variation der Zelldichte bei konstanter Beladung von 74...78 g/l durchgeführt. Die in Abbildung 28 dargestellten Aktivitätstests zeigten, dass durch eine Erhöhung der Zelldichte von 400 cpsi (Metallwabe) auf 600 cpsi (Cordieritwabe) eine Steigerung des NO_x -Umsatzes von 38% auf 44% und der N_2 -Selektivität von 80% auf 83% erreicht werden kann. Bei weiterer Erhöhung der Zelldichte auf 900 cpsi (Cordieritwabe) konnte dagegen keine signifikante Verbesserung des Umsatzes oder der N_2 -Selektivität beobachtet werden.

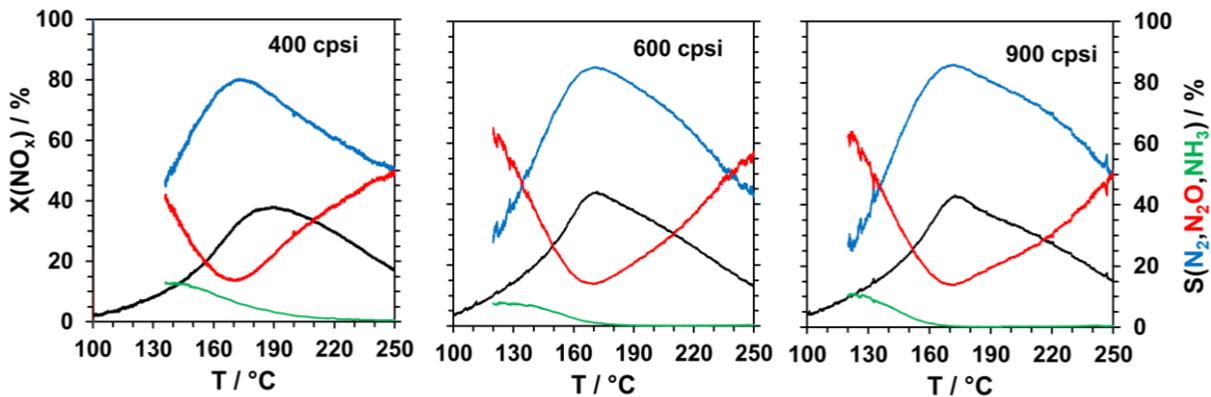


Abbildung 28: $X(\text{NO}_x)$ und Selektivität an N_2 , N_2O und NH_3 unter Verwendung des $0,25\text{Pt}/4\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ -Wabenkatalysators unter Standardbedingungen bei einer Zelldichte von 400 cpsi (links, Metall), 600 cpsi (Mitte, Cordierit) und 900 cpsi (rechts, Cordierit), Bedingungen: $y(\text{NO}) = 300$ ppm, $y(\text{H}_2) = 2000$ ppm, $y(\text{H}_2\text{O}) = 11$ %, $y(\text{O}_2) = 5$ %, Balance N_2 , $\text{GHSV} = 70.000 \text{ h}^{-1}$.

Optimierung des besten Wabenkatalysators und Fazit zu AP A2

Basierend auf den Erkenntnissen der Zelldichtevariation wurde der beste Katalysator $0,25\text{Pt}/5\text{W}/\text{ZrO}_2$ auf eine Cordieritwabe mit einer Zelldichte von 600 cpsi mit einer Beladung von ca. 80 g/l aufgebracht und im synthetischen Abgas eines Holzgas-BHKWs bei einer GHSV von 60.000 h^{-1} die $\text{H}_2\text{-DeNO}_x$ -Aktivität getestet (Abbildung 29, links). Bei Verwendung eines $y(\text{H}_2)/y(\text{NO})$ -Verhältnisses von 10 konnte ein NO_x -Umsatz größer 70% zwischen 120°C und 160°C erzielt werden, wobei der maximale Umsatz von 81% bei 132°C erreicht wird. Die Emission von NH_3 ist vollständig unterdrückt,

während oberhalb von 130°C die N₂O-Emissionen unter 20 ppm liegen. Die N₂-Selektivität beträgt im Temperaturbereich von 130°C bis 160°C mehr als 80%, während die maximale S(N₂) von 84% bei 145°C erreicht wird.

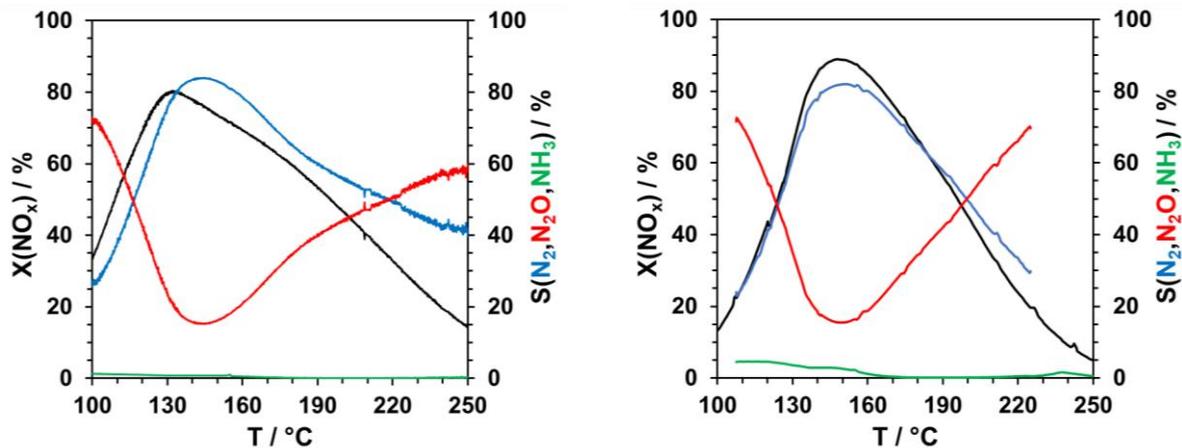


Abbildung 29: $X(\text{NO}_x)$, sowie Selektivität an N₂, N₂O und NH₃ unter Verwendung des 0,25Pt/5W/ZrO₂-Wabenkatalysators (Cordierit, 600 cps) unter Bedingungen eines Holzgas-BHKWs vor (links) und nach 24-stündiger hydrothermalen Alterung bei 500°C (rechts), Bedingungen: $y(\text{NO}) = 200 \text{ ppm}$, $y(\text{H}_2) = 2000 \text{ ppm}$, $y(\text{H}_2\text{O}) = 11,5 \%$, $y(\text{O}_2) = 4,3 \%$, Balance N₂, GHSV = 60.000 h⁻¹.

Die in Meilenstein 2 angestrebten Ziele bzgl. des NO_x-Umsatzes (> 75%) und der N₂-Selektivität ($S(\text{N}_2) = 95\%$) werden unter Standardbedingungen (300 ppm NO, 2000 ppm H₂) mit keinem der getesteten Wabenkatalysatoren erreicht. Jedoch konnten am besten Wabenkatalysatorsystem unter den Bedingungen des für den Feldtest relevanten Holzvergaser-BHKWs NO_x-Umsätze von bis zu 81% mit hohen $S(\text{N}_2)$ von bis zu 84% bei einem $y(\text{H}_2)/y(\text{NO})$ -Verhältnis von 10 erreicht werden. Durch eine Erhöhung des $y(\text{H}_2)/y(\text{NO})$ -Verhältnisses und eventuell eine höhere Washcoatbeladung sind höhere NO_x-Umsätze zu erwarten. Dem stehen jedoch erhöhte Betriebs- bzw. Investitionskosten gegenüber.

AP A5: Evaluierung der Dauerstabilität des besten Katalysators

Zur Simulation des realen Dauerbetriebs bei mageren Gasmotoren wurde der optimierte 0,25Pt/5W/ZrO₂-Wabenkatalysator einer 24-stündigen hydrothermalen Behandlung bei 500°C ausgesetzt, wobei sich das Modellgas aus 10% H₂O, 10% O₂ und N₂ als Balance zusammensetzt. Diese Alterungsprozeduren sollten die tatsächliche Alterung im Realbetrieb vorwegnehmen, da die angestrebten Betriebstemperaturen hinter Wärmetauscher zwischen 100 und 200°C liegen sollen. Anschließend wurde der gealterte Wabenkatalysator erneut im synthetischen Abgas eines Holzgas-BHKWs bei einer GHSV von 60.000 h⁻¹ getestet. Die Ergebnisse des Aktivitätstests sind in Abbildung 29 rechts dargestellt. Gegenüber der frischen Probe ($X_{\text{max}} = 81\%$ bei 132°C) ist die Aktivität unterhalb 130°C deutlich verringert und das Aktivitätsfenster verkleinert. Jedoch konnten im Bereich von 135°C – 165°C sogar gesteigerte NO_x-Umsätze größer 80% ($X_{\text{max}} = 89\%$ bei 150°C) festgestellt werden.

Die N_2 -Selektivität am Umsatzmaximum ist mit 82% annähernd konstant zur frischen Probe. Dagegen ist die N_2O -Bildung oberhalb $190^\circ C$ erhöht und es werden geringfügige NH_3 -Emissionen von bis zu 4 ppm detektiert.

AP B1: Engineering eines H_2 -Dosiersystems

Aufbau einer Dosiereinheit mit Wasserstoff als Reduktionsmittel

Die Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel erfordert die externe Zugabe, da es kein Bestandteil der Abgasmatrix ist. Im Zuge des Projektes wurde ein Wasserstoffdosiersystem konzipiert und entwickelt, um bedarfsgerecht der Zielemission entsprechend Wasserstoff für die Reduktionsreaktion bereitzustellen. Darüber hinaus werden alle notwendigen Daten für die kontinuierliche Überwachung gemäß 44. BImSchV, Einheitsblatt 6299 des VDMA's und LAI-Beschlüssen verarbeitet, gespeichert sowie online bereitgestellt.

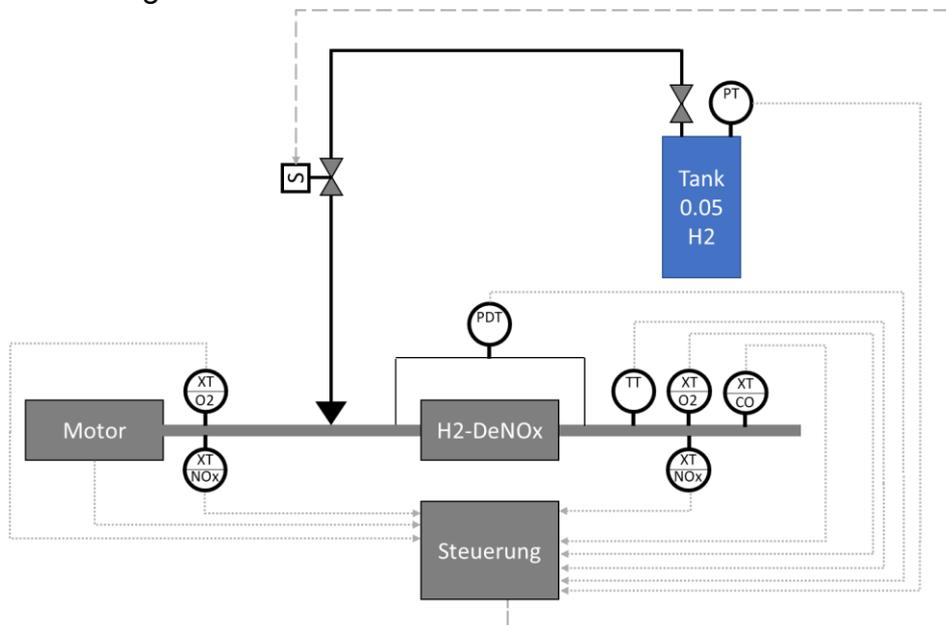


Abbildung 30: Schematischer Aufbau der Dosierung und Abgasanalytik am BHKW.

BHKW-Anlagen sind in der Regel individuell aufgebaut. Das heißt, dass der Abgasstrang auch bei ähnlicher Motorengröße keinem Standard entspricht, sondern je nach Platzangebot und Hersteller sich im Aufbau unterscheidet. Aufgrund dessen wurde ein modularer Aufbau des Dosiersystems angestrebt. Die Positionierung der einzelnen Module des SCR-Systems ist damit projektspezifisch, womit auch die Kabel/Leitungs- und Rohrführung dem Standort entsprechend angepasst wird. In Abbildung 30 ist die schematische Anordnung eines vollständigen H_2 -SCR-Systems, bestehend aus SCR-Reaktor mit Katalysatoren, einer Injektion sowie der notwendigen Sensoren und Aktoren, dargestellt. Die Hauptbestandteile sind in Tabelle 5 aufgeführt. In der SPS-Steuerung werden alle Signale und Daten der Sensoren und Aktoren verarbeitet. Sie dient dem Zweck der Ermittlung der korrekten Dosiermenge an Wasserstoff, damit der Zielwert und damit der geltende gesetzliche NO_x -Grenzwert stabil eingehalten wird. Auf Basis der überlieferten IST-Motorlast sowie dem NO_x -Eingangswert und dem Zielwert wird die stöchiometrische Mindestmenge an Reduktionsmittel vorausberechnet. Mit Hilfe der Daten wird der MFC vorgesteuert. Die Regelung der Reduktionsmittelmenge

erfolgt anhand der Abweichung zwischen dem gemessenen NO_x-Ausgangswertes und dem Zielwert. Die Sauerstoffmessung dient der anschließenden Abbildung des tatsächlichen NO_x-Ausgangswertes in mg/Nm³ bezogen auf einen Sauerstoffgehalt von 5 %. Die Prozesstemperaturüberwachung ist entscheidend für die Dosierfreigabe. Nur im technisch freigegebenen Temperaturbereich der Reduktionsreaktion soll Wasserstoff eindosiert werden. Der Druckverlust über das Katalysatorsystem wird dauerhaft gemessen. Hieraus kann auf Ablagerungen oder Zerstörung des Katalysators geschlossen werden.

Tabelle 5: Hauptbestandteile des H₂-Dosiersystems.

Bauteil	Zweck	Anzahl
Steuerung (SPS inkl. Peripherie)	Verarbeitung der Sensorsignale. Steuerung der Aktoren.	1
Massflow-Controller (MFC)	Regelung des Reduktionsmittelflusses nach Vorgabe aus der Steuerung	1
NO _x /O ₂ -Sensor (NO _x -In, NO _x -Out)	Messung des NO _x /O ₂ -Gehalts im Abgas vor und hinter dem Katalysator	2
Differenzdrucksensor (Katalysator)	Druckverlustprüfung über das Katalysatorsystem	1
Temperatursensor	Überwachung der Prozess- und Katalysatortemperatur	1
Wasserstoff-Reservoir	Vorlagebehälter für das Reduktionsmittel	1
Drucksensor (Reservoir)	Überwachung des Füllgrads des Wasserstoff-Reservoirs	1
Druckminderer (Reservoir)	Verringerung des Leitungsdrucks auf MFC-Arbeitsniveau	1

Für die Bevorratung des Reduktionsmittels, wird ein Reservoir benötigt. Grundsätzlich sind je nach Infrastruktur unterschiedliche Bereitstellungen von Wasserstoff möglich. So sind Elektrolyseure in verschiedenen Leistungsklassen erhältlich und ermöglichen die bedarfsgerechte Wasserstoffproduktion, ohne auf Zulieferer angewiesen zu sein. Eine Freisetzung von Wasserstoff aus chemischen H₂-Speichern (LOHC) kommt ebenfalls in Betracht, wurde aber nicht weiter untersucht und bewertet.

Aufgrund des Modellcharakters wird zunächst auf Flaschenbündel zurückgegriffen. Besonderes Augenmerk ist dabei auf die Sicherheit im Bereich der BHKW zu setzen. Um stets außerhalb des Explosionsbereichs zu bleiben, wird basierend auf dem Dreistoffdiagramm, die Bevorratung eines Gemisches aus Stickstoff und Wasserstoff mit einem Verhältnis von 95 zu 5 anvisiert. Das Flaschenbündel wird mit einem Drucksensor versehen, um den Füllgrad zu überwachen. In der Abgasleitung vor dem Katalysator wird der Injektor installiert. Art und Beschaffenheit wurden im Rahmen einer CFD-Analyse ermittelt.

Im Rahmen des Projektes wurde ein Wasserstoff-Dosiersystem konzipiert und bis zur Inbetriebnahme entwickelt. Die Elektrokonstruktion wurde abgeschlossen. Alle

Hardwarekomponenten wurden in die Steuerungssoftware eingebettet. Aufgrund der Tatsache, dass die katalytische Leistungsfähigkeit die Applikation und den Realbetrieb derzeit nicht wirtschaftlich darstellen lässt, wurde von einem Test mit Wasserstoff und der Inbetriebnahme bei einer Testanlage abgesehen, um Kosten innerhalb des Projektes zu vermeiden. Gründe dafür werden in AP 6 ausführlich diskutiert.

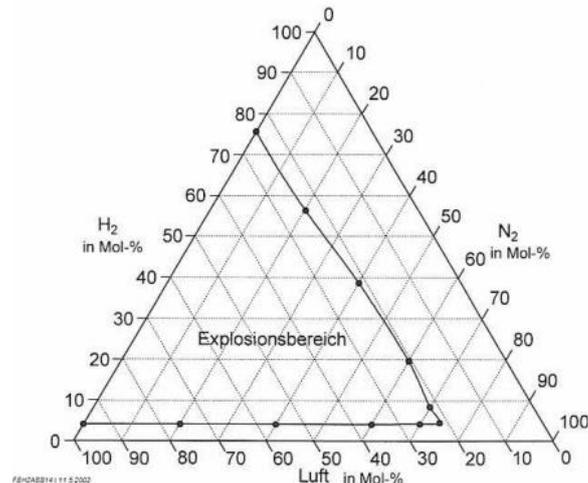


Abbildung 31: Explosionsbereich von Wasserstoff/Stickstoff/Luft-Gemischen [28]

Ortsaufgelöste CFD-Analyse zur Bewertung von Düsenkonfigurationen

Mit der computerbasierten Abbildung der Wasserstoffinjektion in strömendes Abgas, kann die Applikation und Beschaffenheit einer Düsenkonfiguration bereits vorab untersucht werden. Dabei stehen die Sprayentwicklung sowie die Gleichverteilung des Reduktionsmittels und der Strömung entlang der Abgasstrecke im Fokus. CFD-Anwendungen wie die kommerzielle Software STAR-CCM+ bieten die Möglichkeit die komplexen, multiphysikalischen Zusammenhänge abzubilden.

Workflow

Die Erhaltungsgrößen Masse, Impuls und Energie bilden das Grundgerüst. Grundlage für die Erhaltungsgleichungen ist ein finites Volumenelement, an dem die ein- und aus tretenden Ströme in alle Raumrichtungen nach der Euler'sche Betrachtungsweise des ortsfesten Volumenelements bilanziert werden. Der Einfachheit halber werden die Erhaltungsgleichungen in eine generische Form gebracht.

$$\frac{\partial (\rho \cdot \phi)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \cdot \vec{w} \cdot \phi) + \nabla \cdot (\Gamma \cdot \nabla \phi) + \dot{s}_\phi \quad \text{Gleichung 8}$$

ρ ist die Gesamtdichte, t die Zeit, ∇ der Nabla-Operator und \vec{w} der Geschwindigkeitsvektor. Die Änderung der Transportgröße ϕ ergibt sich aus ihrem konvektiven und molekularen Transport sowie einer möglichen Wandlung \dot{s}_ϕ . Dabei ist Γ der molekulare Transportkoeffizient. Für $\phi = 1$ wird Gleichung die Gleichung zur Massenerhaltung und damit zur Kontinuitätsgleichung über. Für $\phi = \vec{w}$ zur Impulserhaltung und für $\phi = e$ zur Energieerhaltung. Die Änderung der Transportgröße wird auf das betrachtete Kontrollvolumen bezogen. Der konvektive und molekulare Transport findet über die

angrenzenden Flächen statt. Die Berechnung der lokalen Daten erfolgt über verschiedene Interpolationsverfahren wie upwind, LUD und Quick [29, 30].

Temperatur und Druck aus den Experimenten als Randbedingung der kontinuierlichen Phase lassen die Annahme des idealen Gases als Zustandsgleichung zu. Die dynamische Viskosität der kontinuierlichen Phase, wird wie von [31] empfohlen, nach der Chapman-Enskog-Theorie berechnet [32].

$$\mu_i = f_1 \cdot \frac{\sqrt{\tilde{M}} \cdot k_B \cdot T}{r_i^2 \cdot \Omega} \quad \text{Gleichung 9}$$

r_i ist der Radius des Moleküls der jeweiligen Komponente, k_B ist die Boltzmann-Konstante und Ω das Kollisionsintegral. f stellt einen konstanten Faktor dar, der hier nicht weiter beschrieben werden soll. Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit erfolgt durch die kinetische Gastheorie für ein ideales Gas [33].

$$\lambda_i = f_i \cdot \sqrt{\frac{k_B \cdot T}{\tilde{M}}} \cdot \frac{c_V}{r_i^2} \quad \text{Gleichung 10}$$

mit der volumenspezifischen Wärmekapazität c_V . Die Viskosität und die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemischs werden mit der Mathur-Saxena-Mittelung approximiert

$$\omega = \frac{1}{2} \cdot \left[\sum_{i=1}^{N_g} x_i \cdot \omega_i + \left(\sum_{i=1}^{N_g} \frac{x_i}{\omega_i} \right)^{-1} \right] \quad \text{Gleichung 11}$$

ω steht für die gemittelte Stoffeigenschaft. Das Molekulargewicht der Mischung setzt sich über die Molanteile zusammen und die spezifische Wärmekapazität wird bezogen auf den Massenanteil gemittelt. Die äquimolaren Transportkoeffizienten D_{ij} werden auf Basis der kinetischen Gastheorie berechnet. Nach [34] ergibt sich der folgende Ausdruck:

$$D_{ij} = f_3 \cdot \frac{T^{\frac{3}{2}}}{p \cdot (r_i + r_j)^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{\tilde{M}_i + \tilde{M}_j}} \quad \text{Gleichung 12}$$

r_i und r_j sind die Radien der Moleküle der Komponenten. Die Transportgleichungen für alle Spezies werden mit der Bedingung geschlossen, dass die Summe der Massenanteile stets eins ergibt. Global ist eine turbulente Strömungsform in Betracht zu ziehen. Daher wird auf RANS (Reynolds averaged Navier Stokes)-Modelle zurückgegriffen. Anstelle der zeitlich hoch aufgelösten Details werden die Bilanzgrößen in einen Mittelwert $\bar{\phi}$ und eine Schwankungsgröße ϕ' aufgeteilt.

$$\phi = \bar{\phi} + \phi' \quad \text{Gleichung 13}$$

Werden die Erhaltungsgrößen mit dem Ansatz aus der Gleichung bilanziert, entstehen turbulente Zusatzterme. Um das Gleichungssystem erneut zu schließen, müssen für

die zusätzlichen Größen Ausdrücke gefunden werden. Zur Beschreibung der turbulenten Viskosität wird auf das RST-Modell (Reynolds-Stress-Tensor) zurückgegriffen. Die Turbulenz nimmt auch einen Einfluss auf das Konzentrations- und Temperaturfeld, die infolge der Beschreibung ebenfalls mit der Schließproblematik konfrontieren. Es werden eine turbulente Wärmeleitfähigkeit λ_T und ein turbulenter Diffusionskoeffizient D_T definiert, um damit die Schwankungen der skalaren Felder zu berücksichtigen. Sie ergeben sich mit Hilfe der empirischen turbulenten Schmidt-Zahl Sc_T und Prandtl-Zahl Pr_T [30].

$$Sc_T = \frac{\mu_T}{\rho \cdot D_T} \quad \text{Gleichung 14}$$

bzw.

$$Pr_T = \frac{c_p \cdot \mu_T}{\lambda_T} \quad \text{Gleichung 15}$$

Auswertung

Untersucht wurden drei Düsenkonfigurationen für drei verschiedene typische BHKW-Leistungsklassen und entsprechenden Rohrquerschnitten in der Abgasleitung. In Tabelle 6 sind die technischen Randbedingungen für ein BHKW mit 300 kW, 800 kW und 1000 kW elektrischer Leistung zusammengefasst. Dabei wurde für die Ermittlung des Reduktionsmittelverbrauchs mit einem Gemisch mit 5 vol. % Wasserstoff und einem Alpha von 1,4 gerechnet.

Tabelle 6: Technische Randbedingungen für die Düsenkonfiguration.

Leistungs- klasse	Volumen- strom	Rohr-an- schlussmaß	Abgas-geschwin- digkeit bei 150°C	Reduktions-mit- telverbrauch (0,05 H₂)
/ kW _{el}	/ Nm ³ ·h ⁻¹	/ DN	/ m·s ⁻¹	/ g·s ⁻¹
500	2100	250	16,9	0,31
800	3400	350	14,3	0,51
1000	4200	400	13,6	0,63

Die drei Düsenkonfigurationen sind in Abbildung 32 dargestellt. In (a) ist sie als Zentrallinjektor (Lanze) ausgeführt. Die Injektion erfolgt in Strömungsrichtung aus dem Rohrmittelpunkt heraus. Mit (b) wird die Injektion vom Rand aus abgebildet, während der Multi- oder Ringinjektor (c) die Möglichkeit bietet über den Rohrquerschnitt verteilt an mehreren Stellen das Reduktionsmittel in den Abgasstrom einzubringen.

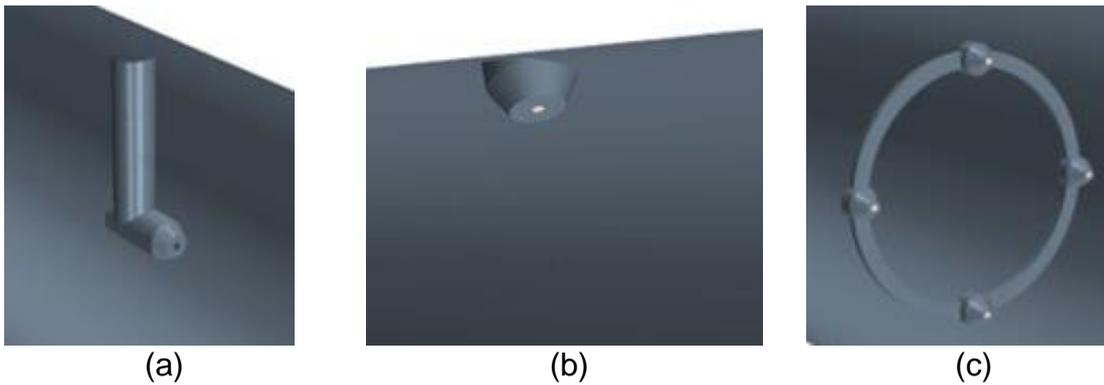


Abbildung 32: Düsenkonfiguration als (a) Zentralinjektor, (b) Randinjektor und (c) Multiinjektor.

Die Effektivität der Düsenkonfiguration wird anhand der Gleichverteilung ausgewertet. Wie in Abbildung 33 dargestellt, erfolgt nach einem Einlauf die Injektion in Strömungsrichtung. Anschließend sind über eine Strecke von 1,5 m, in einem festen Abstand von 10 cm zueinander, Auswertungsebenen eingerichtet. Um keinen Einfluss von Rückströmungen zu erfahren, ist die Simulationsgeometrie mit einem Auslauf am Ende versehen. Auf jeder der 15 Ebenen wird die Gleichverteilung des Reduktionsmittels errechnet. Sie ergibt sich als Maß der Quervermischung. Für eine anschließende optimale Ausnutzung des Katalysators ist eine Gleichverteilung von größer als 95 % angestrebt.

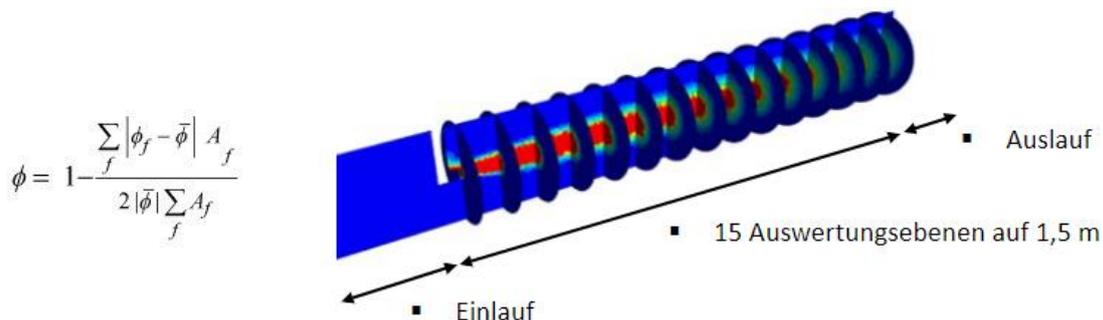


Abbildung 33: Simulationsaufbau und Auswertungsverfahren der Düsenkonfiguration.

Zunächst wird der Einfluss der Eindringgeschwindigkeit des Reduktionsmittels in das Abgas untersucht. Dafür wird der Durchmesser der Injektoröffnung zwischen 3 mm, 4 mm und 5 mm variiert. Eine Vergrößerung des Injektorquerschnitts geht folglich mit einer Verringerung der Reduktionsmittelgeschwindigkeit einher. Es ergeben sich Geschwindigkeiten von 53 m/s, 28 m/s und 19 m/s. Der Injektionswinkel wird mit 20° konstant gehalten. Als Basiskonfiguration wurde die Zentralinjektion in einem DN 250 Rohr gewählt. In Abbildung 34 sind die Ergebnisse festgehalten.

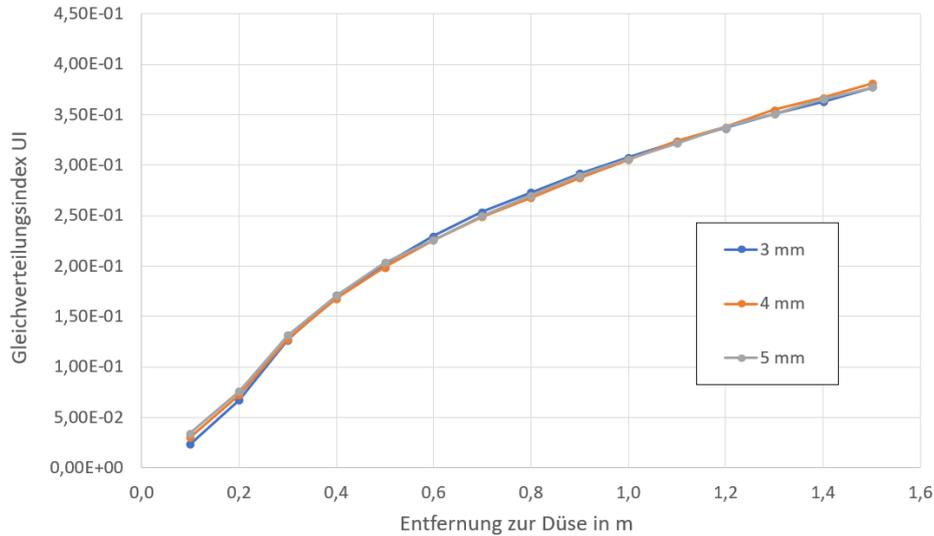


Abbildung 34: Gleichverteilungsentwicklung entlang der Strömungsachse für verschiedene Injektordurchmesser (Zentralinjektion, DN 250)

Mit steigender Distanz zur Düse nimmt die Quervermischung und damit die Gleichverteilung zu. Trotz des ausgeprägten Unterschieds in der Injektionsgeschwindigkeit ergibt sich keine feststellbare Veränderung weder beim Verlauf noch beim Maximalwert der Gleichverteilung. Der Impuls des Reduktionsmittels erscheint zu gering gegenüber dessen des Abgases auch, wenn eine signifikante Relativgeschwindigkeit besteht. Der Grund liegt im ausgeprägten Verhältnis der Massenströme, das drei Zehnerpotenzen umfasst.

Als weitere Injektoreigenschaft wurde bei festen Randbedingungen die Variation des Injektionswinkels zwischen 20° , 30° und 40° betrachtet. Die Basiskonfiguration stellt abermals die Zentralinjektion in einem DN 250 Rohr dar, mit einem Injektorquerschnitt von 4 mm. In Abbildung 35 sind die Ergebnisse daraus zusammengefasst. Auch der Injektorwinkel zeigt nahezu keinen Einfluss auf den Verlauf und dem Maximalwert der Gleichverteilung. Ebenfalls ist der geringe Impuls des Reduktionsmittels ausschlaggebend. Es findet vielmehr der konvektive Transport in axialer Richtung als der diffusive in radialer Richtung statt.

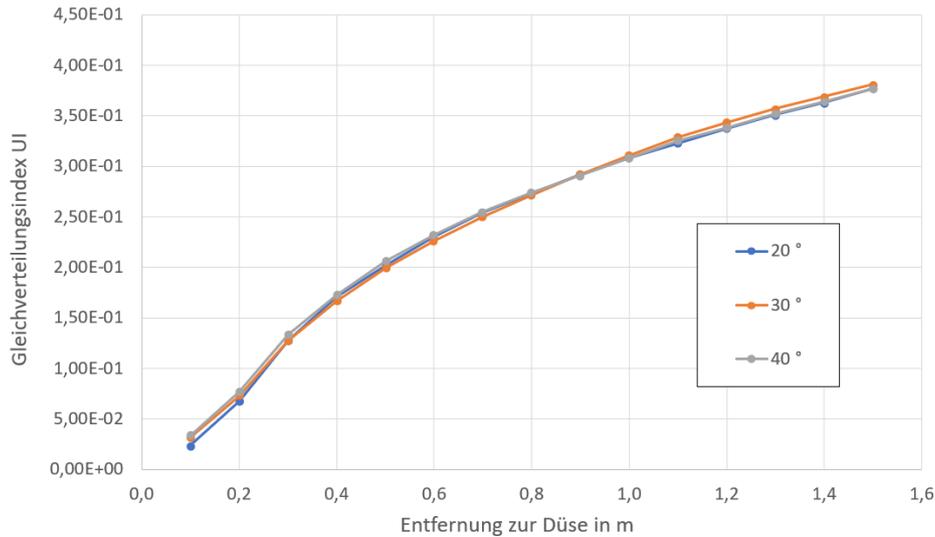


Abbildung 35: Gleichverteilungsentwicklung entlang der Strömungsachse für verschiedene Injektionswinkel (Zentralinjektion, DN 250)

Auf Basis der Voruntersuchungen wurden anschließend die drei Konfigurationen in den Rohrquerschnitten DN 250, DN 350 und DN 400 mit einem Injektionswinkel von 20° und einem Injektorquerschnitt von 4 mm untersucht. Exemplarisch sind die Ergebnisse zur Gleichverteilungsentwicklung entlang der Strömungsachse für die drei Injektorvarianten als Graphen und in einer Visualisierung der Simulation in Abbildung 36 dargestellt. Alle weiteren Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Gleichverteilung in % (1,5 m nach Injektor) für ausgewählte Düsenkonfigurationen.

Injektor	DN 250	DN 350	DN 400
Zentralinjektor	38	28	20
Randinjektor	20	14	12
Multiinjektor	83	66	56

Wie auch in der Simulationsvisualisierung unterhalb der Graphen qualitativ klar zu erkennen ist, schlägt sich die multiple Injektion über den Rohrquerschnitt verteilt, positiv in der Gleichverteilung nieder. Bereits nach 40 cm ist im Beispiel für DN 250 eine Gleichverteilung von > 50 % zu verzeichnen, während die anderen Injektorvarianten unterhalb von 20 % liegen. Die Randinjektion führt in allen Fällen auf der geraden Rohrstrecke zur geringsten Gleichverteilung, gefolgt von der Zentralinjektion (siehe Abbildung 35). In keinem der Fälle wird das angestrebte Ziel einer Gleichverteilung von > 95 % erreicht.

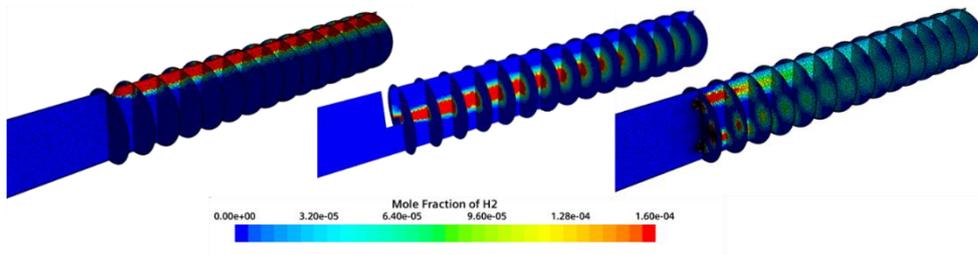
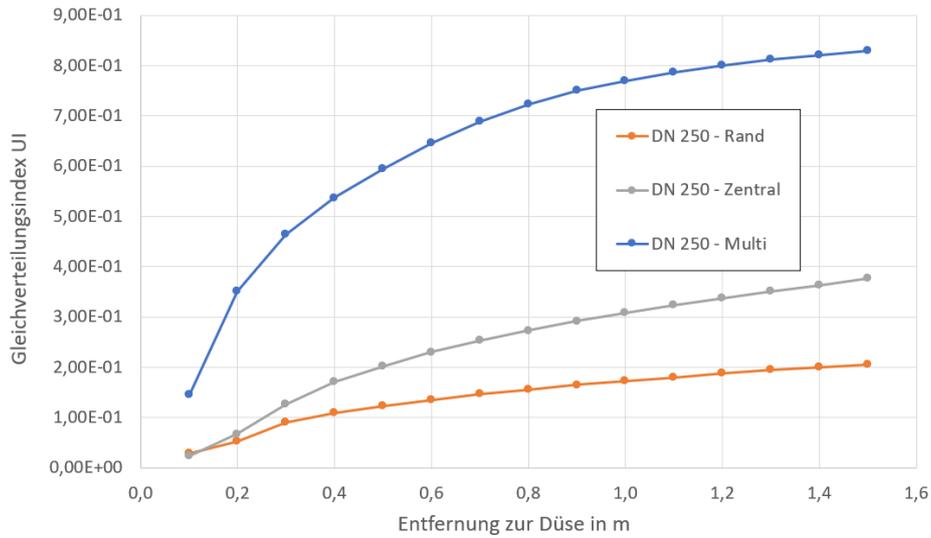


Abbildung 36: Gleichverteilungsentwicklung entlang der Strömungsachse für verschiedene Injektoranordnungen.

Es wurden verschiedene Injektionsvarianten und Injektorpositionen untersucht. Dabei stellt sich heraus, dass eine reine Injektion des Reduktionsmittels unzureichend ist, unter der Anforderung, dass sie applikationsneutral für verschiedene Rohrdurchmesser eingesetzt werden soll. Die Injektion des Reduktionsmittels mit vier Düsen verteilt über den Querschnitt führt zur höchsten Gleichverteilung des Reduktionsmittels, wenngleich sie in der technischen Umsetzung auch die meisten Herausforderungen birgt. Es zeigt sich jedoch, dass ebenfalls mit der Multiinjektion das Ziel der Gleichverteilung von > 95 % nach 1,5 m gerader Rohrstrecke nicht erreicht wird. Damit ist eine Mischeinheit bzw. die Ausnutzung von Abgasstrangeometrie zwingend erforderlich, um eine ausreichende Vermischung des Reduktionsmittels mit dem Abgas zu erreichen. Eine individuelle Betrachtung der Applikation bleibt damit auch bei der Gasinjektion unumgänglich.

AP B2: Upscaling des Katalysatorsystems auf Vollteilgröße

Ziel dieses Arbeitspaketes ist die Aufskalierung der bei TUBAF in AP 2 bis 3 entwickelten Katalysatormaterialien auf technisch relevante Substrate und Substratgrößen zu überführen. Hierzu wurden zunächst technisch bereits eingesetzte Wabenkörper für die Anwendung als Substrat des H₂-DeNO_x Katalysators evaluiert. Es wurden sowohl keramische Wabenkörper (z.B. aus Cordierit) als auch metallische Trägersysteme vor allem in Bezug auf Beschichtungseigenschaften (Viskosität, pH-Wert), Stabilität und Kosten betrachtet.

Bei Abgasanlagen von stationären Magermotoren sollte der Gegendruck 15 mbar nicht übersteigen. Bei modernen Abgasanlagen die mehrere Katalysatoren, d.h. Oxidation-, SCR- und Sperrkatalysatoren enthalten, ist dieser Grenzwert schnell erreicht. Im Feld haben sich Zelligkeit von 100, 200 und 300 cpsi bewährt, da sie einen guten Kompromiss zwischen Abgasgegendruck und Abgasumsatz darstellen. Höhere Zelligkeiten verursachen mehr Gegendruck, der die Leistungsfähigkeit des Motors beeinträchtigt und den Kraftstoffverbrauch erhöht. Gerade in Biogasanwendungen in denen sich Ruß und Staub häufig auf die Katalysatorbeschichtung legen. Je höher die Zelligkeit, desto mehr Zellen werden über die Betriebsstunden vom Staub bedeckt und im Extremfall sogar verschlossen.

Die Versuche der TUBAF wurden an 400 cpsi Wabenkörpern (Metall und Cordierit) durchgeführt. Ebenfalls wurden größere Zelligkeiten bis 900 cpsi durchgeführt (siehe Kapitel AP A3), um den Einfluss der NO_x Reduktion auf die Zelligkeit zu untersuchen und den Maximalumsatz zu ermitteln.

In Hinblick auf die Wahl des Testgasmotors (Test-Kunde) ist die Entscheidung auf ein metallisches Substrat mit 200 cpsi gefallen. Dieses Substrat wird standardmäßig bei Emission Partner mit beliebigem Durchmesser gefertigt.

Für die Übertragung der Katalysatorbeschichtung auf 1-zöllig Metallsubstrate (200 cpsi und 400 cpsi) wurden der TUBAF mehrere Prototypen zur Verfügung gestellt. Diese Prototypen wurden zuvor mit einem sog. Under Coat beschichtet. Der Under Coat ist eine Aluminiumoxidbeschichtung, die nicht zur Katalyse beiträgt, aber die mechanische Stabilität und die Hafteigenschaften verbessert.

AP B3: Aufbau der Komponenten und Katalysatoren am BHKW

Die Suche eines Erdgas-BHKW-Betreibers, der interessiert ist an einer innovativen, fortschrittlichen Abgasnachbehandlung, erwies sich im Vorfeld als schwierig. Viele Kunden sehen ein großes Risiko darin einen nicht vollumfänglich erprobten Prototyp-Teststand bei sich am BHKW zu installieren, der eventuell nicht die Erwartungen erfüllt und längere Ausfallzeiten durch Umbaumaßnahmen verursacht. Ebenfalls stellen die zukünftigen Investitionskosten für die Herstellung von grünem Wasserstoff sowie die Maßnahmen für eine sichere Verwendung und Lagerung eine Herausforderung dar.

Es wurde ein Testkunde aus dem Bereich Sondergas gefunden. Die Erprobung im Feld kann an einem Holzgas-BHKW durchgeführt werden. Es handelt sich hierbei um ein reines Versuchs-BHKW. Das BHKW, mit einer elektrischen Leistung von 70 kW, erzeugt ähnliche NO_x-Emissionen wie sie bei Erdgas- oder Biogasanlagen auftreten. Die Abgastemperatur hinter dem Wärmetauscher kann flexibel auf die idealen Betriebstemperatur des Katalysators geregelt werden, wodurch bei maximalem Umsatz mehr Wärmeenergie ausgekoppelt werden kann.

Tabelle 8: Zusammensetzung des Rohgas an einem Holzgas-BHKW.

Gas	Konzentration
CO	770 mg/Nm ³
NO _x	425 mg/Nm ³
SO _x	17 mg/Nm ³
HCHO	8 mg/Nm ³
Benzol	12 mg/Nm ³
Gesamt-C	-
O ₂	4,3 %
H ₂ O	11,2 %

Um den NO_x Grenzwert von 100 mg/Nm³ sicher zu unterschreiten muss über den H₂-DeNO_x ein Umsatz von 80% erreicht werden. Die Emissionen von Kohlenstoffmonoxid, Formaldehyd und Benzol werden durch einen vorgeschalteten Oxidationskatalysator umgesetzt. Das Abgas besitzt die in Tabelle 8 aufgeführte Zusammensetzung. Der Wasserstoff für die Reduktion der Stickoxide wird über Druckgasflaschen zur Verfügung gestellt und vor dem H₂-DeNO_x Katalysator eindosiert.

AP B4: Untersuchungen unter Realgasbedingungen am BHKW

Die H₂-Dosierung wurde entwickelt um zusammen mit dem von TUBAF entwickelten optimierten Katalysatormaterial einen Feldtest an einem bestehenden BHKW durchzuführen. Ziel war es die Funktionalität des H₂-DeNO_x-Systems für magere Gasmotoren nachzuweisen. Weiterhin waren Versuche in stationären Betriebspunkten und in dynamischen Kaltstartphasen geplant, um die Dauerstabilität und Zuverlässigkeit des H₂-DeNO_x-Systems zu untersuchen.

Bedingt durch den unerwarteten Mehrverbrauch an Wasserstoff, der notwendig ist, um eine effektive NO_x-Reduktion zu gewährleisten und der daraus resultierenden hohen Betriebskosten für BHKW-Betreiber, wurde entschieden keine Felderprobung durchzuführen. Weitere Gründe werden in AP 6 diskutiert.

AP 6: Bewertung des optimalen Katalysators und des H₂-DeNO_x Konzeptes

Die im Rahmen des Projektes „H-Kat“ für das H₂-DeNO_x Konzept im Abgas magerer Gasmotoren entwickelten Katalysatoren stellen eine deutliche Weiterentwicklung gegenüber dem Stand der Technik zu Projektstart dar. So konnte insbesondere die N₂O-Emission über den gesamten Aktivitätsbereich um 15-20 ppm deutlich reduziert werden, sodass N₂-Selektivitäten oberhalb 80% erreicht werden. Die Performance der besten Pulverkatalysatoren konnte erfolgreich auf technisch relevante Wabenkörper transferiert werden, wobei die besten Ergebnisse mit einem Pt/W/ZrO₂ Katalysator erzielt wurden. Die Verwendung eines kommerziellen ZrO₂ als Trägermaterial und die Einbringung von Pt und Wolfram durch Imprägnierung ermöglicht eine einfache Skalierbarkeit der Synthese dieses Katalysators. Im synthetischen Abgas eines Holzgas-

BHKWs konnte bei einer GHSV von 60.000 h^{-1} und einem $y(\text{H}_2)/y(\text{NO}_x)$ -Verhältnis von 10 ein NO_x -Umsatz größer 75% zwischen 125°C und 155°C erzielt und damit der in der 44. BImSchV festgelegte Grenzwert von 100 mg/Nm^3 unterschritten werden. Der maximale NO_x -Umsatz von 81% wird bei 132°C erreicht. Die Emission von NH_3 ist vollständig unterdrückt, während oberhalb von 130°C N_2O -Emissionen unterhalb 20 ppm detektiert werden. Die N_2 -Selektivität liegt im Temperaturbereich von 130°C bis 160°C über 80%, während die maximale $S(\text{N}_2)$ von 84% bei 145°C erreicht wird. Damit konnten die angestrebten Projektziele bzgl. des NO_x -Umsatzes ($> 75\%$) nur in einem engen Temperaturbereich erreicht werden, nicht jedoch bzgl. der N_2 -Selektivität ($S(\text{N}_2) = 95\%$). Dennoch stellt dieses Resultat insbesondere im Hinblick auf die verringerte N_2O -Bildung eine deutliche Verbesserung gegenüber bekannten H_2 -De NO_x -Katalysatorsystemen dar.

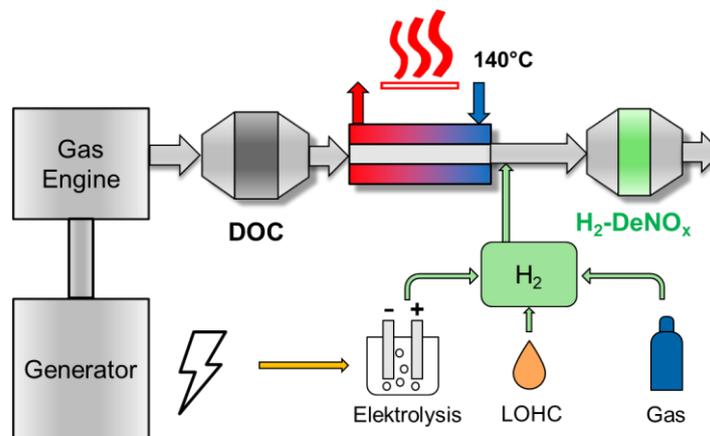


Abbildung 37: Schematische Darstellung des H_2 -De NO_x -Konzeptes für Reduktion von NO_x im Abgas eines mager betriebenen, gasmotorischen BHKWs.

Im Vergleich mit der konventionellen SCR-Technologie ermöglicht das in Abbildung 37 dargestellte H_2 -De NO_x -Konzept aufgrund des geringen Platzbedarfes des Katalysators (ca. 10 – 20% des SCR-Katalysators) eine einfache Nachrüstung hinter den Abgaswärmetauscher bestehender Anlagen. Außerdem kann aufgrund der Niedertemperaturaktivität des H_2 -De NO_x -Katalysators eine NO_x -Minderung auch bei häufigen Motorstarts zur flexiblen Stromerzeugung erfolgen. Des Weiteren kann durch die motornahe Platzierung des Abgaswärmetauschers und eine niedrige Austrittstemperatur von ca. 140°C eine verbesserte Wärmeauskopplung erzielt werden. Ein wesentlicher Nachteil der H_2 -De NO_x -Katalysatoren besteht jedoch in dem engen Aktivitätsfenster, sowie dessen Abhängigkeit von $y(\text{NO}_x)_{\text{ein}}$, der H_2 -Dosierung und Raumgeschwindigkeit. Dies stellt eine große Herausforderung für die Applikation bei einem Motorbetrieb in verschiedenen Lastzuständen dar, sodass zur Gewährleistung hoher NO_x -Konversion wahrscheinlich ein zusätzlicher Eingriff in den Wärmereglerkreis des BHKWs nötig ist. Dagegen ermöglicht der breite Aktivitätsbereich der SCR-Technologie mit $X(\text{NO}_x) > 90\%$ zwischen etwa 240°C und 550°C eine einfachere Applikation. Auch die N_2 -Selektivität liegt an konventionellen SCR-Katalysatoren (VWT) im gesamten Aktivitätsbereich deutlich oberhalb 90%, woraus im Vergleich zur NO_x -Reduktion mit H_2 ein geringerer N_2O -Ausstoß resultiert. Ein weiterer Nachteil des H_2 -De NO_x -Konzeptes besteht in der geringen Selektivität des Reduktionsmittels H_2 für die Umsetzung von NO_x .

An Pulverkatalysatoren konnte gezeigt werden, dass mittels gezielter Einstellung des $y(\text{H}_2)/y(\text{NO}_x)$ -Verhältnisses auf mehr als 6, besser oberhalb 10 (i) hohe NO_x -Umsätze ($> 80\%$), (ii) ein breites Aktivitätsfenster sowie (iii) hohe N_2 -Selektivitäten realisiert werden können. Der positive Einfluss eines hohen $y(\text{H}_2)/y(\text{NO}_x)$ -Verhältnisses auf die Katalysatorperformance konnte auch an Wabenkatalysatoren beobachten werden, jedoch ist zur Erreichung einer NO_x -Konversion von bis zu 80% in einem Aktivitätsfenster von $125^\circ\text{C} - 150^\circ\text{C}$ am derzeitigen Wabenkatalysatorsystem ein $y(\text{H}_2)/y(\text{NO}_x)$ -Verhältnis von mindestens 10 erforderlich. Damit fällt die Selektivität von H_2 für die NO_x -Reduktion aufgrund des sehr hohen Überschusses an Sauerstoff mit ca. 14% ($y(\text{H}_2)/y(\text{NO}_x) = 6$) bzw. ca. 10% ($y(\text{H}_2)/y(\text{NO}_x)=10$) eher gering aus. Im SCR-System ist hingegen zur Erreichung hoher NO_x -Umsätze nur eine geringfügige Überdosierung des Reduktionsmittels von $y(\text{NH}_3)/y(\text{NO}_x) = 1,05 \dots 1,2$ nötig. Der Mehrverbrauch an Wasserstoff zur Gewährleistung einer effektiven NO_x -Reduktion resultiert in hohen Betriebskosten für BHKW-Betreiber. Daher wird im Folgenden die Wirtschaftlichkeit des H_2 -De NO_x -Konzeptes gegenüber herkömmlichen SCR-Systemen betrachtet.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Für eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wurden die produktspezifischen Kosten für eine SCR-Abgasanlage mit AdBlue und einer mit Wasserstoffgas verglichen. Die produktspezifischen Kosten berücksichtigen hierbei unter anderem:

- Kosten für Katalysatoren (Reduktionskatalysator und Oxidationskatalysator)
- Kosten für die Herstellung/Einkauf des Reduktionsmittels
- Investitionskosten für Dosiersystem, Katalysatorkammer, Rohrleitung, Elektrolyseur

Bei einem BHKW mit SCR-Abgasanlage und Harnstoffeinspritzung fallen bei einem AdBlue-Preis von aktuell 50 ct/kg Kosten in Höhe von 0,42 ct/kWh an. Die produktspezifischen Kosten für das H_2 -De NO_x -System in Abhängigkeit vom $y(\text{H}_2)/y(\text{NO}_x)$ -Verhältnis wurden kalkuliert und sind in Abbildung 38 dargestellt. Für ein notwendiges H_2/NO_x -Konzentrationsverhältnis von 10, welches sich aus den Forschungsergebnissen der TU Freiberg und der Applikationsberechnung ergibt, würden aktuell Kosten von ca. 0,75 ct/kWh für den laufenden BHKW-Betrieb resultieren.

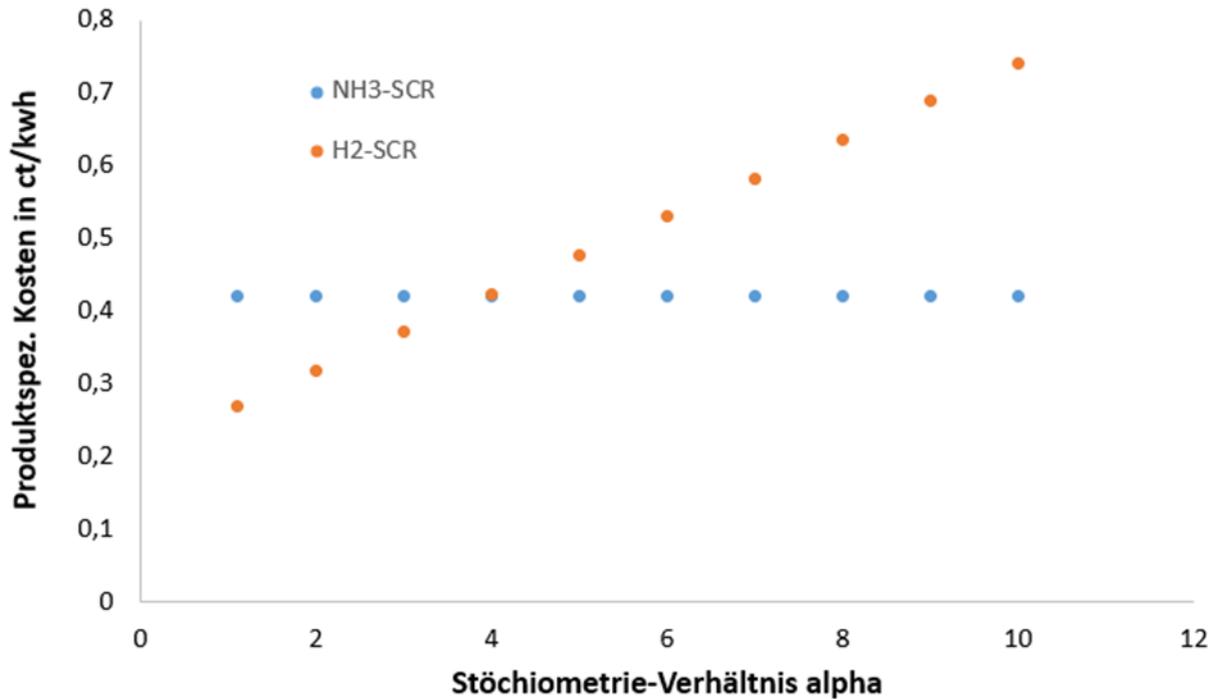


Abbildung 38: Die produktspezifischen Kosten für das H₂-DeNO_x-System abhängig vom H₂/NO_x-Verhältnis und im Vergleich zum klassischen SCR-System.

Erst unter der Berücksichtigung einer möglichen zusätzlichen Wärmeauskopplung von 50 K und einem niedrigeren H₂/NO_x-Konzentrationsverhältnis von 7 sinken die laufenden Kosten für das H₂-DeNO_x-Konzept und sind anschließend mit denen eines konventionellen SCR-Systemen vergleichbar (s. Abbildung 39).

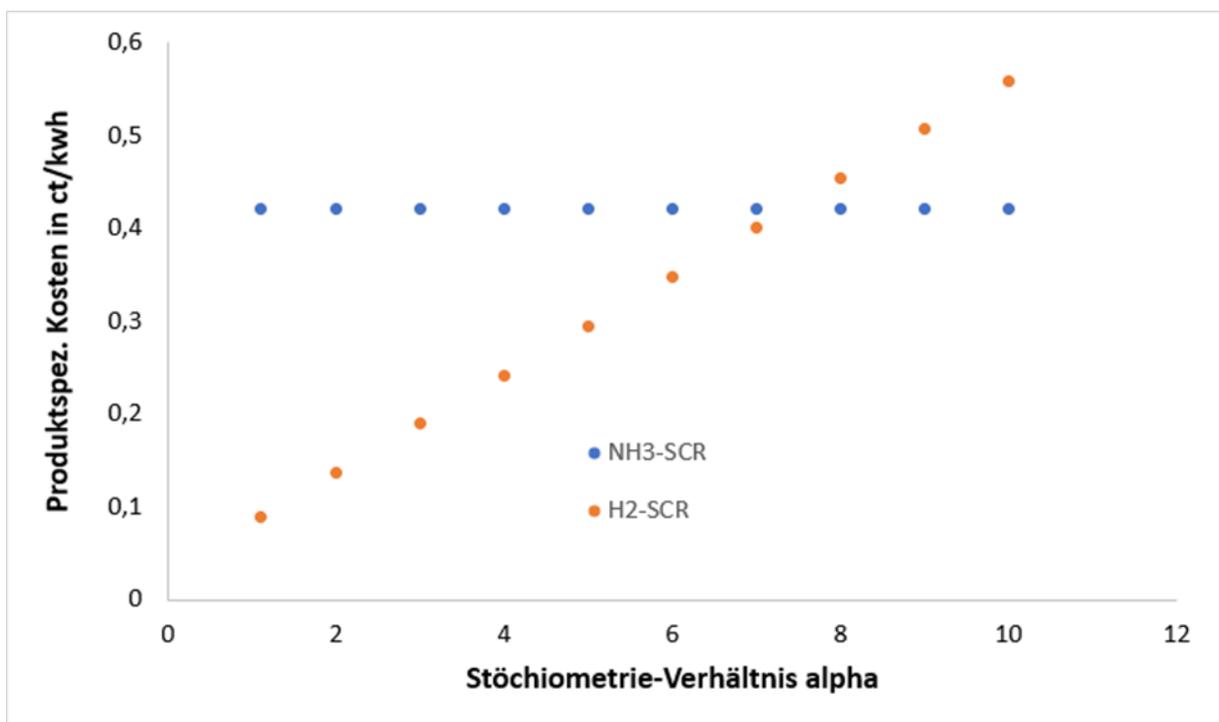


Abbildung 39: Die produktspezifischen Kosten für das H₂-DeNO_x-System abhängig vom H₂/NO_x-Verhältnis unter Berücksichtigung zusätzlicher Wärmeauskopplung.

Bei einem Anstieg des AdBlue-Preis von aktuell ca. 50 ct/kg auf 1€/kg und unter Berücksichtigung der zusätzlichen Wärmeauskopplung im H₂-DeNO_x-Konzept wären die Betriebskosten beider Systeme vergleichbar.

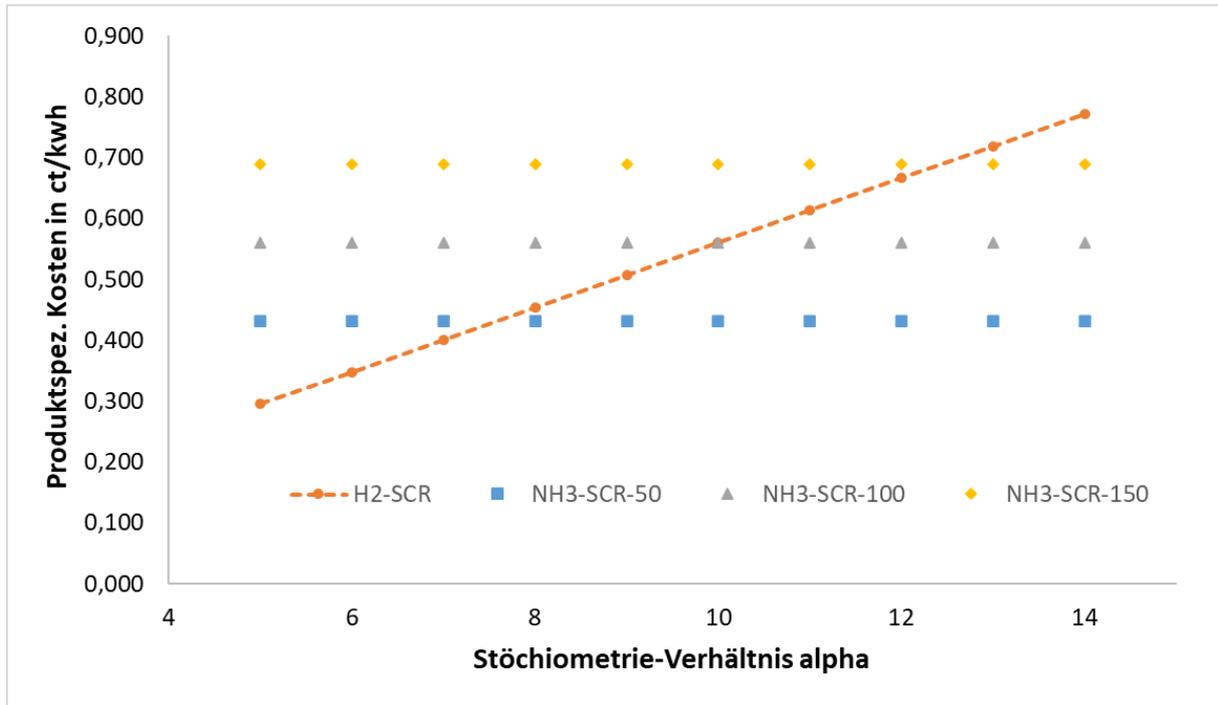


Abbildung 40: Die produktspezifischen Kosten für das H₂-DeNO_x-System abhängig vom H₂/NO_x-Verhältnis und unter Berücksichtigung zusätzlicher Wärmeauskopplung im Vergleich zum klassischen SCR-System bei steigenden AdBlue Preisen.

Projektfazit

Im Projekt „H-Kat“ wurde an der TU Bergakademie Freiberg ein neuartiger Katalysator für die NO_x-Reduktion mittels H₂ im Abgas magerer Gasmotoren entwickelt. Der Katalysator zeichnet sich gegenüber bekannten Katalysatorsystemen insbesondere durch die deutlich verringerte N₂O-Emission aus, sodass sowohl hohe NO_x-Umsätze oberhalb 80% als auch N₂-Selektivitäten größer 80% erreicht wurden. Die Performance der besten Pulverkatalysatoren konnte anschließend erfolgreich auf technisch relevante Wabenkörper des Formats 1“x1“ transferiert werden. In Laboruntersuchungen mit dem synthetischen Abgas eines Holzgas-BHKWs wurde ein NO_x-Umsatz größer 75% zwischen 125°C und 155°C bei einer N₂-Selektivität oberhalb 80% erzielt, sodass in diesem Temperaturbereich der 44. BImSchV festgelegte Grenzwert von 100 mg/Nm³ unterschritten wird. Jedoch konnte damit die angestrebte N₂-Selektivität von mehr als 95% nicht erreicht werden, sodass trotz Verbesserung des Katalysators noch signifikante N₂O-Emission (abhängig von $y(\text{NO}_x)_{\text{ein}}$, Eintrittstemperatur und H₂-Dosierung) auftreten. Aufgrund der starken Treibhauswirkung von N₂O ist dessen Freisetzung unbedingt weiter zu minimieren. Deutliche Fortschritte bzgl. Umsatz und N₂-Selektivität konnten vor allem durch Weiterentwicklung der Pt-Katalysatoren erzielt werden, weshalb die Phase der Katalysatorentwicklung bis zum Q3 des dritten Projektjahres verlängert wurde. Allerdings war dadurch in der Projektlaufzeit keine Validierung der Katalysatoraktivität im Realabgas möglich. Um die Funktionalität der H₂-DeNO_x-Systems für magere Gasmotoren nachzuweisen und eine abschließende Bewertung unter praxisrelevanten Bedingungen vorzunehmen, ist jedoch die Demonstration in einer Felderprobung von großer Bedeutung. Aus diesen Versuchen sind wichtige Erkenntnisse zur Betriebsweise des Systems und Impulse für die notwendige Forschung und Weiterentwicklung des Katalysators zu erwarten.

Im Labormaßstab konnte gezeigt werden, dass durch Anpassung der H₂-Dosierung an die NO_x-Konzentration hohe NO_x-Umsätze und eine gute N₂-Selektivität realisiert werden können, sodass auf unterschiedliche Motorbetriebszustände reagiert werden kann. An den aktuellen H₂-DeNO_x-Wabenkatalysatoren für eine effektive NO_x-Reduktion mit $X(\text{NO}_x) > 80\%$ ein $y(\text{H}_2)/y(\text{NO}_x)$ -Verhältnis von mindestens 10 erforderlich, sodass die H₂-Selektivität für die NO_x-Reduktion nur ca. 10% beträgt. Damit liegen die Betriebskosten für die benötigten Mengen des Reduktionsmittels H₂ (ca. 75 ct/kWh) bei einem aktuellen AdBlue-Preis von ca. 50 ct/kg deutlich über dem konventionellen SCR-System (ca. 42 ct/kWh). Unter Berücksichtigung der zusätzlichen Wärmeauskopplung im H₂-DeNO_x-Konzept sind die Betriebskosten beider Systeme bei einem $y(\text{H}_2)/y(\text{NO}_x)$ -Verhältnis von 10 und einem AdBlue-Preis von ca. 100 ct/kg vergleichbar.

Im „H-Kat“ Projekt wurde nachgewiesen, dass die NO_x-Reduktion mittels H₂ prinzipiell zur Minderung der Stickoxidemissionen von mageren Gasmotoren geeignet ist und damit die NO_x-Grenzwerte der 44. BImSchV erfüllt werden können. Wesentliche Vorteile des H₂-DeNO_x-Konzepts bestehen in der Aktivität bei Abgastemperaturen unterhalb 200°C wodurch ebenfalls eine erhöhte Wärmeauskopplung ermöglicht wird. Dem stehen jedoch eine anspruchsvolle Applikation mit Eingriff in den Wärmeregelkreis des BHKWs zur Gewährleistung hoher NO_x-Konversion im engen Aktivitätsfenster der H₂-

DeNO_x-Katalysatoren, keine Betriebskostensparnis gegenüber der konventionellen SCR-Technologie, sowie Bedenken der BHKW-Betreiber bezüglich zukünftiger Investitionskosten für die Herstellung von grünem Wasserstoff sowie die Maßnahmen für dessen sichere Verwendung und Lagerung entgegen. Daher ist auf Basis des derzeitigen Wissensstandes eine anschließende Markteinführung nicht gegeben. Sobald jedoch durch gezielte Weiterentwicklung der Katalysatoren weitere signifikante Fortschritte bzgl. Unterdrückung der N₂O-Emission und H₂-Selektivität für die NO_x-Konversion erzielt werden, sollte das H₂-DeNO_x-Konzept als vielversprechende Alternative zum SCR-Verfahren mit den verbesserten Katalysatoren im Realabgas evaluiert werden, um einen schnellen Transfer der innovativen Technologie zu ermöglichen.

Literaturverzeichnis

- [1] SCHRÖDER, D. ; KURETI, S.: Katalysierte NO_x-Minderung mittels H₂ bei tiefen Temperaturen im mageren Abgas von stationären Gasmotoren. In: Förderkreis Abgasnachbehandlungstechnologien für Verbrennungskraftmaschinen e.V. (Hrsg.): *20. FAD-Konferenz : Herausforderung Abgasnachbehandlung*, S. 205–213
- [2] BURCH, R. ; COLEMAN, M.D: *An Investigation of Promoter Effects in the Reduction of NO by H₂ under Lean-Burn Conditions*. In: *Journal of Catalysis* 208 (2002), Nr. 2, S. 435–447
- [3] FRANK, B. ; EMIG, G. ; RENKEN, A.: *Kinetics and mechanism of the reduction of nitric oxides by H₂ under lean-burn conditions on a Pt–Mo–Co/ α -Al₂O₃ catalyst*. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 19 (1998), Nr. 1, S. 45–57
- [4] SCHOTT, F.J.P. ; BALLE, P. ; ADLER, J. ; KURETI, S.: *Reduction of NO_x by H₂ on Pt/WO₃/ZrO₂ catalysts in oxygen-rich exhaust*. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 87 (2009), 1-2, S. 18–29
- [5] LIU, Z. ; LU, Y. ; YUAN, L. ; MA, L. ; ZHENG, L. ; ZHANG, J. ; HU, T.: *Selective catalytic reduction of NO_x with H₂ over WO₃ promoted Pt/TiO₂ catalyst*. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 188 (2016), S. 189–197
- [6] EßER, E. ; SCHRÖDER, D. ; NARTOVA, A. V. ; DMITRACHKOV, A. M. ; KURETI, S.: *Reduction of NO_x by H₂ on WO_x-Promoted Pt/Al₂O₃/SiO₂ Catalysts Under O₂-Rich Conditions*. In: *Catalysis Letters* 152 (2022), Nr. 6, S. 1598–1610
- [7] EßER, E. ; SCHRÖDER, D. ; KURETI, S.: *Promoting effect exerted by WO_x on Pt/ZrO₂ catalysts during NO_x reduction using H₂ in the excess of O₂*. In: *Journal of Catalysis* 423 (2023), S. 129–144
- [8] KOCH, D. T. ; EßER, E. ; KURETI, S. ; SOUSA, A.: *H₂-deNO_x Catalyst for H₂ Combustion Engines*. In: *MTZ worldwide* 81 (2020), Nr. 6, S. 30–35
- [9] HAHN, C. ; ENDISCH, M. ; KURETI, S.: *Elementary Kinetic Mean Field Modelling of the Lean NO_x Reduction by H₂ on Pt/WO₃/ZrO₂ Catalyst*. In: *Topics in Catalysis* 60 (2017), 3-5, S. 238–242
- [10] HAHN, C. ; ENDISCH, M. ; SCHOTT, F. J.P. ; KURETI, S.: *Kinetic modelling of the NO_x reduction by H₂ on Pt/WO₃/ZrO₂ catalyst in excess of O₂*. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 168-169 (2015), S. 429–440
- [11] LIU, Z. ; WU, Jinpeng ; HARDACRE, Christopher: *Research Progress in the Selective Catalytic Reduction of NO_x by H₂ in the Presence of O₂*. In: *Catalysis Surveys from Asia* 22 (2018), Nr. 3, S. 146–155
- [12] HU, Z. ; YANG, R. T.: *110th Anniversary: Recent Progress and Future Challenges in Selective Catalytic Reduction of NO by H₂ in the Presence of O₂*. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 58 (2019), Nr. 24, S. 10140–10153
- [13] SCHRÖDER, D. ; KURETI, S.: *Low-Temperature NO_x Reduction by H₂ on Mo-Promoted Pt/ZrO₂ Catalysts in Lean Exhaust Gases*. In: *Topics in Catalysis* 66 (2023), 13-14, S. 787–796
- [14] SHIBATA, J. ; HASHIMOTO, M. ; SHIMIZU, K. ; YOSHIDA, H. ; HATTORI, T. ; SATSUMA, A.: *Factors Controlling Activity and Selectivity for SCR of NO by Hydrogen over Supported Platinum Catalysts*. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004), Nr. 47, S. 18327–18335

- [15] ZHANG, X. ; WANG, X. ; ZHAO, X. ; XU, Y. ; GAO, H. ; ZHANG, F.: *An investigation on N₂O formation route over Pt/HY in H₂-SCR*. In: *Chemical Engineering Journal* 252 (2014), S. 288–297
- [16] SAITO, M. ; ITOH, M. ; IWAMOTO, J. ; MACHIDA, K.: *Low-temperature Hydrogen-selective Catalytic Reduction of NO_x on Pt/Sulfated-ZrO₂ Catalysts under Excess Oxygen Conditions*. In: *Chemistry Letters* 37 (2008), Nr. 12, S. 1210–1211
- [17] ZHANG, X. ; WANG, X. ; ZHAO, X. ; XU, Y. ; LIU, Y. ; YU, Q.: *Promotion effect of tungsten on the activity of Pt/HZSM-5 for H₂-SCR*. In: *Chemical Engineering Journal* 260 (2015), S. 419–426
- [18] ERTL, G. ; KNÖZINGER, H. ; SCHÜTH, F. ; WEITKAMP, J.: *Handbook of heterogeneous catalysis*. 2., completely rev. and enl. ed. Weinheim : WILEY-VCH, 2008
- [19] TYAGI, B. ; SIDHPURIA, K. ; SHAIK, B. ; JASRA, R. V.: *Synthesis of Nanocrystalline Zirconia Using Sol–Gel and Precipitation Techniques*. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (2006), Nr. 25, S. 8643–8650
- [20] SCHEITHAUER, M. ; GRASSELLI, R. K. ; KNÖZINGER, H.: *Genesis and Structure of WO_x/ZrO₂ Solid Acid Catalysts*. In: *Langmuir* 14 (1998), Nr. 11, S. 3019–3029
- [21] GAZZOLI, D. ; VALIGI, M. ; DRAGONE, R. ; MARUCCI, A. ; MATTEI, G.: *Characterization of the Zirconia-Supported Tungsten Oxide System by Laser Raman and Diffuse Reflectance Spectroscopies*. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997), Nr. 51, S. 11129–11135
- [22] KANTCHEVA, M. ; KOZ, C.: *Spectroscopic characterization of tungstated zirconia prepared by equilibrium adsorption from hydrogen peroxide solutions of tungsten(VI) precursors*. In: *Journal of Materials Science* 42 (2007), Nr. 15, S. 6074–6086
- [23] FLEGO, C. ; CARLUCCIO, L. ; RIZZO, C. ; PEREGO, C.: *Synthesis of mesoporous SiO₂–ZrO₂ mixed oxides by sol–gel method*. In: *Catalysis Communications* 2 (2001), Nr. 2, S. 43–48
- [24] AGUILAR, D. H. ; TORRES-GONZALEZ, L. C. ; TORRES-MARTINEZ, L. M. ; LOPEZ, T. ; QUINTANA, P.: *A Study of the Crystallization of ZrO₂ in the Sol–Gel System: ZrO₂–SiO₂*. In: *Journal of Solid State Chemistry* 158 (2001), Nr. 2, S. 349–357
- [25] LEIGHT, M. ; SCHOTT, F. J.P. ; BRUNS, M. ; KURETI, S.: *NO_x reduction by H₂ on WO_x/ZrO₂-supported Pd catalysts under lean conditions*. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 117-118 (2012), S. 275–282
- [26] BURCH, R. ; SHESTOV, A. A. ; SULLIVAN, J. A.: *A Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis of the NO/O₂/H₂ Reaction over Pt/SiO₂ Catalysts*. In: *Journal of Catalysis* 188 (1999), Nr. 1, S. 69–82
- [27] KOMATSUBARA, M. ; KOGA, A. ; TANAKA, M. ; HAGIWARA, R. ; IWAMOTO, M.: *Three pathways to selective catalytic reduction of NO over Pt/Nb-AMCM-41 under H₂ with excess O₂*. In: *Catalysis Science & Technology* 6 (2016), Nr. 20, S. 7398–7407
- [28] SCHRÖDER V.: *Explosionsgrenzen von Wasserstoff und Wasserstoff/Methan-Gemischen* : *Forschungsbericht* 253, 2002
- [29] FERZIGER, Joel H. ; PERIĆ, Milovan: *Numerische Strömungsmechanik*. Berlin : Springer, 2008

- [30] PASCHEDAG, A. R.: *CFD in der Verfahrenstechnik : Allgemeine Grundlagen und mehrphasige Anwendungen*. Newark : Wiley VCH, 2006
- [31] WARNATZ, J. ; MAAS, U. ; DIBBLE, Robert W.: *Combustion : Physical and chemical fundamentals, modelling and simulation, experiments, pollutant formation*. 4th ed. Berlin : Springer, 2006
- [32] KEE, R. J. ; COLTRIN, M. E. ; GLARBORG, P.: *Chemically reacting flow : theory and practice : Theory and practice*. Hoboken, NJ : Wiley-Interscience, 2003
- [33] BIRD, Robert Byron ; STEWART, Warren E. ; LIGHTFOOT, Edwin Niblock: *Transport phenomena*. Rev. 2nd ed. New York [etc.] : John Wiley & Sons, op. 2007
- [34] WIEGLEB: *Gasesstechnik in Theorie und Praxis*. Wiesbaden : Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016

Anhang

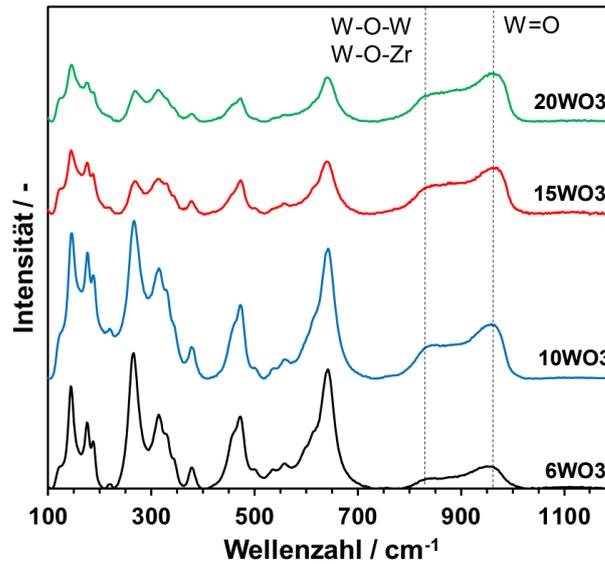


Abbildung A- 1: Laser-Raman-Spektren der Pt-Katalysatoren mit $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ -Mischoxiden als Trägermaterial, W-Anteil = 6...20 Ma. %.

Tabelle A 1: Mittels N_2 -Physisorption ermittelte spezifische Oberfläche S_{BET} , desorbierte Stoffmenge NH_3 in NH_3 -TPD Experimenten $n(\text{NH}_3)_{\text{des}}$ und aus CO -TPD Untersuchungen bestimmte Anzahl an verfügbaren Pt-Zentren $n_{\text{a}}(\text{Pt})$, und Platindispersion D_{Pt} der 0,25Pt/H-MFI-Katalysatoren.

Si/Al-Verhältnis	S_{BET}	$n(\text{NH}_3)_{\text{des}}$	$n_{\text{a}}(\text{Pt})$	D_{Pt}
/ -	/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	/ $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	/ %
12,5	65	30	8,3	64
25	81	73	8,2	63
45	94	75	8,7	67
107,5	98	78	7,9	62
300	98	13	8,7	67

Tabelle A 2: Maximaler NO_x-Umsatz X_{max}, Temperatur des maximalen Umsatzes T(X_{max}), Selektivität S(N₂) an X_{max} und maximale NH₃-Selektivität S(NH₃)_{max}, sowie spezifische Oberfläche S_{BET} (N₂-Physisorption), Kristallinität und Phasenzusammensetzung (XRD) der 0,25Pt/ZrO₂-Katalysatoren mit selbst synthetisierten Trägermaterial nach DoE-Ansatz.

Synthese Nr.	c(ZP)	c(NH ₃)	n(H ₂ O)/n(Zr)	T _{Kalz}
/ -	/ Ma. %	/ °mol·l ⁻¹	/ -	/ °C
I-1	10	0,2	8	375
I-2	10	0,001	8	625
I-3	70	0,2	2	375
I-4	70	0,2	8	625
I-5	70	0,001	8	375
I-6	40	0,015	5	500
I-7	10	0,2	2	625
I-8	70	0,001	2	625
I-9	10	0,001	2	375
II-10	10	0,2	8	475
II-11	10	0,2	8	550
II-12	10	0,2	4	375
II-13	10	0,2	4	475
II-14	10	0,2	4	550
II-15	10	0,2	6	375
II-16	10	0,2	6	475
II-17	10	0,2	6	550
II-18	10	0,2	10	375
II-19	10	0,2	10	475
II-20	10	0,2	10	550

t = tetragonal, m = monoklin, erstgenannte Phase ist dominant, geklammerte Phase nur wenig ausgeprägt

Tabelle A 3: Maximaler NO_x-Umsatz X_{max}, Temperatur des maximalen Umsatzes T(X_{max}), Selektivität S(N₂) an X_{max} und maximale NH₃-Selektivität S(NH₃)_{max}, sowie spezifische Oberfläche S_{BET} (N₂-Physisorption), Kristallinität und Phasenzusammensetzung (XRD) der 0,25Pt/ZrO₂-Katalysatoren mit selbst synthetisierten Trägermaterial nach DoE-Ansatz.

Synthese Nr.	X _{max}	T(X _{max})	S(N ₂) bei X _{max}	S(NH ₃) _{max}	S _{BET}	Kristallinität	Phase
/ -	/ %	/ °C	/ %	/ %	/ m ² ·g ⁻¹	/ %	/ -
I-1	37	199	47	32	86	72	t
I-2	67	176	46	33	7	66	t + m
I-3	66	169	36	26	30	64	t
I-4	63	178	40	42	6	67	m + t
I-5	43	187	38	33	120	50	t + m
I-6	72	134	55	6	3	65	t
I-7	79	151	38	13	2	72	t + m
I-8	64	112	29	1	0.5	81	t
I-9	65	171	62	41	10	64	t + m
II-10	73	174	34	48	24	61	t + m
II-11	67	175	37	50	9	68	t + m
II-12	62	181	32	53	15	65	t
II-13	66	177	34	51	8	69	t + (m)
II-14	68	175	35	48	5	69	t + m
II-15	61	198	36	45	48	60	t + (m)
II-16	65	174	36	47	18	64	t + m
II-17	68	170	37	45	11	67	t + m
II-18	56	186	37	43	85	53	t + (m)
II-19	66	175	38	48	27	64	t + m
II-20	69	170	37	46	14	67	t + m

t = tetragonal, m = monoklin, erstgenannte Phase ist dominant, geklammerte Phase nur wenig ausgeprägt