

Bericht zum Chemisch-Technischen
Vertiefungspraktikum

Wechselwirkungen zwischen
Sauerstoff- und NO_x-Speicherung
in Diesellabgaskatalysatoren

Denise Chan

21. April 2009

Universität Karlsruhe
Institut für Technische Chemie und Polymerchemie
Arbeitsgruppe Prof. Dr. O. Deutschmann

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	4
2. Theoretische Grundlagen	6
2.1. Toxizität von Autoabgasen	6
2.2. Kraftstoffeffizienz	7
2.3. Autoabgaskatalyse	7
2.3.1. Dreiwegekatalysator	7
2.3.2. Sauerstoff-Speicherung	9
2.3.3. NO _x -Speicherung	10
2.3.4. Thermische Alterung	13
3. Experimenteller Teil	15
3.1. Methoden und Apparatur	15
3.1.1. OSC-Messungen	16
3.1.2. NO _x -Speichermessungen	17
4. Diskussion der Ergebnisse	19
4.1. Ergebnisse der OSC-Messungen	19
4.2. Ergebnisse der stationären NO _x -Speichermessungen	23
4.3. Ergebnisse der dynamischen NO _x -Speichermessungen	27
5. Zusammenfassung und Ausblick	30
6. Danksagung	33
A. OSC-Messergebnisse	i
A.1. DOC120	i
A.2. NSC120	ii
A.3. NSC850	iii
B. Ergebnisse der stationären NO_x-Speichermessungen	iv
B.1. DOC120	iv
B.2. NSC120	v
B.3. NSC850	vi

Inhaltsverzeichnis

C. Ergebnisse der dynamischen NO_x-Speichermessungen	vii
C.1. DOC120	vii
C.2. NSC120	ix

1. Einleitung

In den letzten Jahrzehnten hat die Mobilität des Einzelnen mit dem Anstieg des Kraftfahrzeugbestandes stark zugenommen. Allerdings gehen damit auch Umweltprobleme einher, die eine Herausforderung für die Automobilindustrie und für die Forschung darstellen. Bereits in den 1940er Jahren war in einigen Großstädten eine deutliche Verschlechterung der Luftqualität bemerkbar. Als in den 1960er Jahren Kraftfahrzeuge in die Massenproduktion gingen, drängte sich eine Gesetzgebung zur Begrenzung der Schadstoffemissionen auf. Die ersten Gesetze hierzu wurden in den 1970er Jahren zunächst in den USA und Japan, später auch in Europa verabschiedet und bewirkten eine erhebliche Verbesserung der Luftqualität. So konnten bereits 1996 die emittierten Schadstoffmengen im Vergleich zu 1970 um 96% reduziert werden [34]. Dies wäre mit der Erhöhung der Effizienz von Fahrzeugmotoren alleine nicht zu erreichen gewesen, stattdessen waren der Einsatz sowie die ständige Weiterentwicklung von Autoabgaskatalysatoren notwendig.

Eine sich über die Jahre verschärfende Gesetzgebung (s. Tabelle 1) macht weitere Forschungsanstrengungen auf diesem Gebiet erforderlich.

Schadstoff [$\frac{\text{g}}{\text{km}}$]	EURO 1 1992	EURO 2 1996	EURO 3 2000	EURO 4 2005	EURO 5 2009	EURO 6 2014
CO	2,72	1,0	0,64	0,5	0,5	0,5
HC	-	-	-	-	-	-
NO _x	-	-	0,5	0,25	0,2	0,08
HC + NO _x	0,97	0,9	0,56	0,3	0,25	0,17
Partikel	0,14	0,1	0,05	0,025	0,005	0,005

Tabelle 1: Europäische Abgasgrenzwerte für Pkw mit direkteinspritzendem Dieselmotor bis 3,5 t Gesamtgewicht [17, 33]

Aufgrund des intrinsisch geringeren Kraftstoffverbrauchs sowie der geringeren Rohemissionen von Dieselfahrzeugen, wird die Katalysatorforschung momentan besonders in diesem Bereich vorangetrieben. Eine besondere Herausforderung stellt dabei die effektive Reduktion von Stickoxiden dar, wobei man in NO_x-Speicher-katalysatoren einen vielversprechenden Ansatz sieht.

Für die vorliegende Arbeit wurden daher die NO_x- und Sauerstoff-Speicherkapazität unterschiedlicher Katalysatorsysteme sowie der Einfluss von Alterungsprozessen einer näheren Betrachtung unterzogen. Nach einem einführenden Abschnitt über die theoretischen

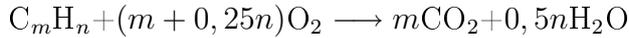
1. Einleitung

Grundlagen werden an dieser Stelle die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen aufgeführt und anschließend diskutiert.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Toxizität von Autoabgasen

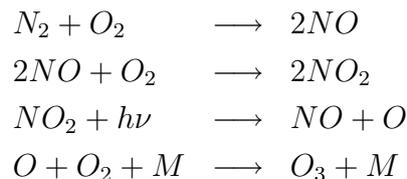
Unter idealen Bedingungen wird der Kraftstoff vollständig zu Kohlenstoffdioxid und Wasser verbrannt:



In der Realität erfolgt die Verbrennung jedoch unvollständig und nicht selektiv, wodurch unerwünschte Abgase entstehen, die die Gesundheit gefährden und der Umwelt schaden. Gründe dafür können zu niedrige Temperaturen (bspw. in der Kaltstartphase), der Mangel an Sauerstoff oder zu kurze Verweilzeiten sein.

Die wichtigsten Schadstoffe, die bei der Kraftstoffverbrennung entstehen, sind Kohlenwasserstoffe, CO und NO_x sowie Partikel im Abgas von Dieselmotoren. CO ist ein giftiges Gas, welches im Blut an Hämoglobin gebundenen Sauerstoff verdrängt und zur Erstickung führen kann, wenn es in größeren Mengen eingeatmet wird.

Stickoxide entstehen entweder durch Verbrennung stickstoffhaltiger Verbindungen, die in Form von Amiden, Aminen und heterocyclischen Verbindungen in Kraftstoffen vorhanden sind oder durch Reaktion atmosphärischen Stickstoffs mit Sauerstoff. Als Hauptprodukt entsteht dabei NO, welches unter atmosphärischen Bedingungen langsam zum giftigeren NO₂ oxidiert wird. NO_x trägt zum sauren Regen bei und kann Atemwegserkrankungen verschlimmern. Außerdem verursachen Stickoxide bei Sonneneinstrahlung die Entstehung troposphärischen Ozons [32], was zu Atemproblemen und Pflanzenschäden führt:



In der Stratosphäre hingegen sind Stickoxide Teil eines katalytischen Prozesses, der für den Abbau der Ozonschicht verantwortlich ist.

Aufgrund unvollständiger Vermischung von Kraftstoff und Luft entstehen in Dieselmotoren Rußpartikel, die aus Kohlenstoff, adsorbierten Kohlenwasserstoffen und Sulfaten bestehen. Besonders kleine Partikel (<100 nm) können die Gesundheit gefährden, da sie imstande sind, tief in die Atemwege einzudringen. Es wird sogar vermutet, dass sie in der Lage sind, Zellmembrane zu durchdringen.

2.2. Kraftstoffeffizienz

Neben der Vermeidung der oben genannten Schadstoffe in Autoabgasen ist auch eine Verminderung des Kraftstoffverbrauchs von Bedeutung. Zum einen liegt es auf der Hand, dass die begrenzten Ressourcen fossiler Energieträger geschont werden müssen, zum anderen spielen Umwelt- und Gesundheitsaspekte eine Rolle. So entstehen bei der Kraftstoffverbrennung unvermeidbar große Mengen an CO_2 , welches normalerweise zwar nicht zu den Schadstoffen gezählt wird, da keine Gefährdung der Gesundheit bekannt ist, aber bekanntlich als langlebiges Treibhausgas zur Erderwärmung beiträgt.

Im niedrigen und im mittleren Lastbereich sind mager arbeitende Verbrennungsmotoren dem um den stöchiometrischen Punkt betriebenen Ottomotor in der Kraftstoffeffizienz weit überlegen, was mit einem geringeren CO_2 -Ausstoß verbunden ist. Zudem führt bei Dieselmotoren die Einspritzung des Kraftstoffs in den Zylinder zur Rußbildung infolge stark inhomogener Mischungsverhältnisse. Durch den mageren Betrieb kann die Menge an anfallendem Ruß vermindert werden, da eine vollständige Verbrennung aufgrund des Sauerstoffüberschusses wahrscheinlicher wird.

Somit ist der breite Einsatz von Motoren, die unter mageren Konditionen betrieben werden, wie Dieselmotoren und Otto-Magermotoren mit Direkteinspritzung, erstrebenswert und stellt neue Anforderungen an Katalysatorsysteme hinsichtlich der NO_x -Reduktion.

2.3. Autoabgaskatalyse

Bis heute werden die meisten Pkws von Motoren mit Funkenzündung angetrieben, die unter stöchiometrischen Bedingungen arbeiten. Da diese Fahrzeuge aufgrund ihrer großen Anzahl sowie ihrer im Vergleich zu Diesel- und Otto-Magermotoren höheren Rohemissionen für den Großteil der Luftverschmutzung verantwortlich sind, war der Einsatz von Autoabgaskatalysatoren hier als erstes notwendig. So ist die Entwicklung der Technik in diesem Fall bereits weit fortgeschritten, wobei sich der Dreiwegekatalysator für die Abgasnachbehandlung bewährt hat.

2.3.1. Dreiwegekatalysator

Der Dreiwegekatalysator wird für Otto-Motoren standardmäßig eingesetzt. Sobald er auf Betriebstemperatur gebracht ist, können sehr hohe Umsätze der drei Hauptschadstoffe CO , Kohlenwasserstoffe (HC) und NO erzielt werden. Über 80% der Schadstoffemissionen erfolgen in der Kaltstartphase. Voraussetzung für den effizienten Betrieb des Dreiwegekatalysators ist eine exakte Regulierung des Luft-Kraftstoff-Gemisches.

2. Theoretische Grundlagen

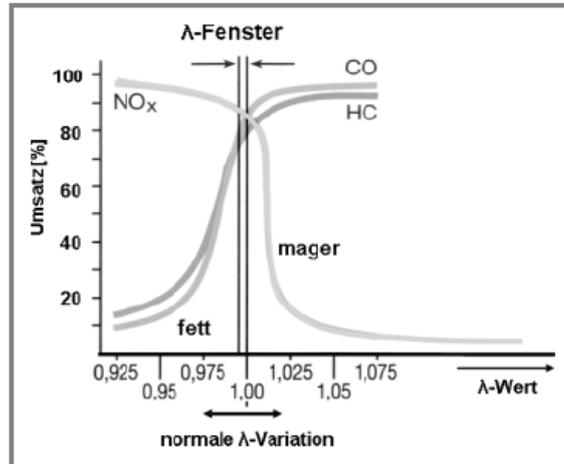
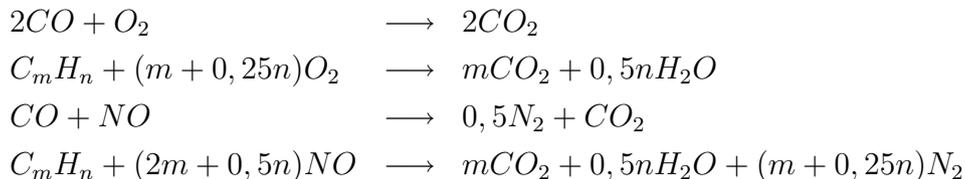


Abbildung 1: Umsatz von Schadstoffen an einem Dreiwegekatalysator in Abhängigkeit des λ -Wertes [5]

Da die Funktionsweise des Dreiwegekatalysators darauf basiert, dass an einem Edelmetall gleichzeitig die Oxidation von Kohlenwasserstoffen und CO und die Reduktion von Stickoxiden erfolgen, muss der λ -Wert, der als Quotient aus der tatsächlich zur Verfügung stehenden Luftmasse und der Mindestluftmasse, die für eine vollständige Verbrennung benötigt wird, definiert ist, kontinuierlich möglichst nahe 1 gehalten werden. Bei fetteren Zusammensetzungen des Abgases können CO und HC aufgrund des Mangels an Sauerstoff nicht ausreichend umgesetzt werden, während bei Luftüberschuss Sauerstoff die katalytische Reduktion von NO_x zu Stickstoff blockiert.



Um die benötigte stöchiometrische Zusammensetzung erhalten zu können, ist die rasche Erfassung und Angleichung des λ -Wertes essenziell. Mit Hilfe von λ -Sonden kann die Messung des λ -Wertes schnell und relativ einfach auf elektrochemischem Wege erfolgen. Bei Über- oder Unterschreiten des Wertes $\lambda = 1$, liefert die λ -Sonde eine sprunghafte Spannungsänderung, die die elektronische Motorsteuerung dazu veranlasst, die Einspritzmenge an Kraftstoff anzupassen. Diese motorischen Regelungen führen jedoch zu periodischen Schwankungen im λ -Wert, die die Breite des λ -Fensters deutlich überschreiten. Das in Abbildung 1 eingezeichnete λ -Fenster zeigt den optimalen Betriebsbereich

2. Theoretische Grundlagen

an, darunter ist die normale Schwankungsbreite der λ -Regelung zu sehen. Hinzuzufügen ist, dass es gerade bei sprunghaft veränderten Lastanforderungen an den Motor, wie es bei starker Beschleunigung oder bei Schaltvorgängen der Fall ist, zu kurzzeitigen Luftzahländerungen kommen kann, die weit außerhalb des λ -Fensters liegen.

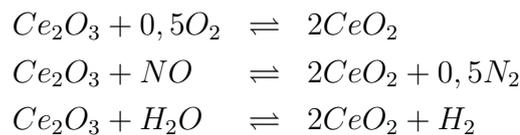
Aus diesem Grund enthalten Dreiwegekatalysatoren außer der für die Redoxreaktionen benötigten Edelmetallkomponente (meist Metalle der Platingruppe Pt, Pd und Rh) auch eine Sauerstoffspeicherkomponente, die bei $\lambda > 1$ Sauerstoff aufnimmt und bei $\lambda < 1$ Sauerstoff abgibt. Auf diese Weise können die durch die λ -Regelung bedingten periodischen Schwankungen fast vollständig abgefangen und die im vorangegangenen Absatz erwähnten starken Luftzahländerungen gedämpft werden.

2.3.2. Sauerstoff-Speicherung

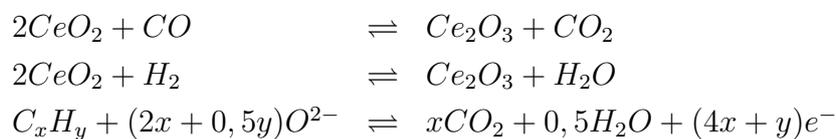
Sauerstoff-Speicherung findet nicht nur in Dreiwegekatalysatoren zur Minimierung der Schwankungen des λ -Wertes Anwendung, sondern ist auch für Katalysatoren, die für Diesel- und Magermotoren konzipiert sind, von Bedeutung.

Als Sauerstoffspeicher-Komponenten dienen CeO_2 und anorganische Mischoxide wie ZrO_2/CeO_2 . Diese Oxide sind in reduzierter Form in der Lage, bei magerer Gaszusammensetzung Sauerstoff aufzunehmen. Zur Regeneration des Sauerstoffspeichers sowie zur Reduktion von Stickoxiden, müssen Magermotoren zyklisch betrieben werden, wobei sich Phasen magerer Mischung mit einer Dauer von typischerweise 90 s und kurze Phasen fetter Abgaszusammensetzung abwechseln. Dabei laufen folgende Reaktionen ab:

Sauerstoffeinspeicherung unter mageren Bedingungen



Speicherregeneration unter fetten Bedingungen



Cer(IV)-Oxid besitzt eine Struktur vom Fluorit-Typ, in der die Cer-Atome eine kubisch dichteste Packung bilden und Sauerstoff alle Tetraederlücken besetzt (s. Abbildung 2).

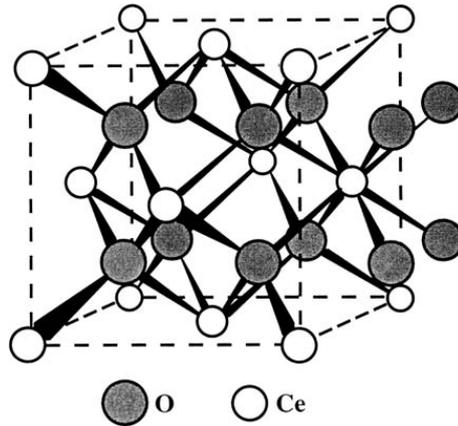
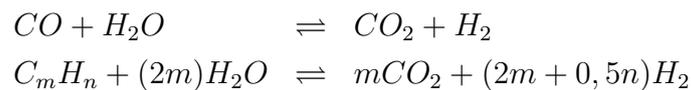


Abbildung 2: Die CeO_2 -Elementarzelle [31]

Bemerkenswert ist, dass diese Struktur selbst bei Verlust von großen Sauerstoffmengen und der damit verbundenen Entstehung von vielen Sauerstoff-Fehlstellen, erhalten bleibt. Dies führt dazu, dass CeO_{2-x} leicht wieder zu CeO_2 oxidiert werden kann. Aufgrund der hohen Beweglichkeit von Sauerstoff in Ceroxid, erfolgt die Einspeicherung sehr schnell, während die Reduktion deutlich langsamer verläuft, wobei die Reaktionsrate diffusionskontrolliert ist. Somit wird die Netto-Speicherkapazität bei zyklischem mager/fett-Wechsel durch die Kinetik der Reduktion bestimmt.

Ceroxid weist abgesehen von der Sauerstoffspeicherfähigkeit zahlreiche weitere Eigenschaften auf, die sich günstig auf die Umsetzung von Schadstoffen in Autoabgasen auswirken. So ist die Katalyse der Wassergasshift-Reaktion sowie der Wasserdampf-Reformierung eine weitere wichtige Eigenschaft von CeO_2 .



2.3.3. NO_x -Speicherung

Wie im Abschnitt 2.2 erwähnt, ist es von besonderem Interesse, Katalysatoren für Diesel- und Otto-Magermotoren im Bezug auf die NO_x -Reduktion zu verbessern. Da diese Motoren unter mageren Bedingungen arbeiten, stellt die selektive Reduktion von Stickoxiden zu Stickstoff bei Sauerstoffüberschuss eine besondere technische Herausforderung dar. Eine vielversprechende Möglichkeit zur Lösung dieses Problems ist der Einsatz von NO_x -Speicherkatalysatoren. In Abbildung 3 ist das Abgasnachbehandlungssystem von Dieselfahrzeugen, die einen NO_x -Speicherkatalysator enthalten, gezeigt.

2. Theoretische Grundlagen

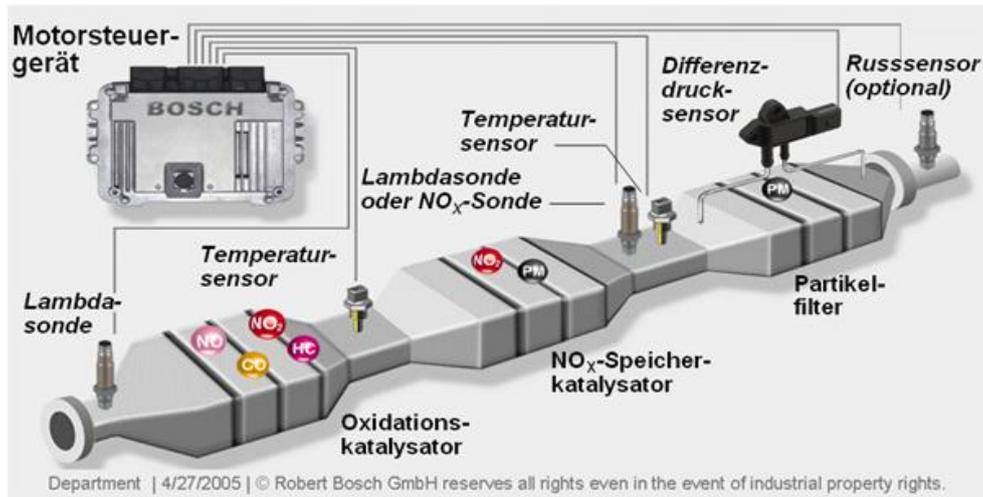
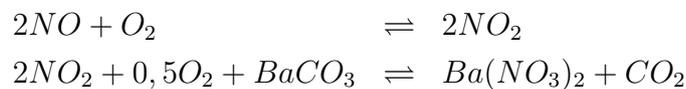
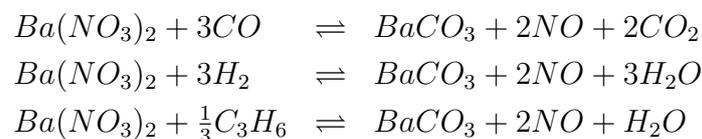


Abbildung 3: Abgasnachbehandlung bei Dieselfahrzeugen [5]

Dabei hat es sich gezeigt, dass $BaCO_3$ sich besonders gut als Speicherkomponente eignet. Das Prinzip der NO_x -Speicherung beruht auf der Tatsache, dass stark basische Erdalkali- und Alkalimetall-Oxide in der Lage sind, Nitrate zu bilden, die bis $600^\circ C$ stabil sind. Die Verwendung von Barium liegt in der einfachen Schwefelregeneration begründet, für die relativ milde Bedingungen ausreichen. Stark vereinfacht kann der Einspeicherungsprozess, der unter oxidierenden Bedingungen erfolgt, durch folgende Reaktionsgleichungen zusammengefasst werden:



Der NO_x -Speicher kann durch diverse Reduktionsmittel, die in Autoabgasen unter fetten Bedingungen in ausreichenden Mengen vorkommen, regeneriert werden, was folgendermaßen beschrieben werden kann:



Die detaillierten Mechanismen sind komplex und bis heute nicht vollständig verstanden. In dieser Arbeit wird im Rahmen der Diskussion der experimentellen Resultate näher darauf eingegangen. Man ist sich aber darüber einig, dass Pt sowohl die NO_x -Oxidation als auch die Zersetzung von gespeicherten Nitraten katalysiert, während Rh für die

2. Theoretische Grundlagen

Reduktion eine wichtige Rolle spielt, da es die Dissoziation von NO begünstigt [3]. So findet die Einspeicherung in direkter Nachbarschaft zu Platinpartikeln statt.

Im Gegensatz zur Sauerstoffeinspeicherung in Ceroxid erfolgt hier die Regeneration des Speichers rasch, während die NO_x -Einspeicherung relativ viel Zeit benötigt und zudem einen sich stetig verzögernden Verlauf aufzeigt. Zur Erklärung dieses Verhaltens wurde eine Modellvorstellung entwickelt, die auf der Tatsache beruht, dass das spezifische Volumen von Bariumnitrat mit $81,6 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ wesentlich größer ist als das von Bariumcarbonat mit $45,9 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$. Da anzunehmen ist, dass die Struktur durch den Washcoat stabilisiert wird, ist die in der Speicherphase vorliegende Nitratform deutlich dichter gepackt als in der Carbonatform (s. Abbildung 4).

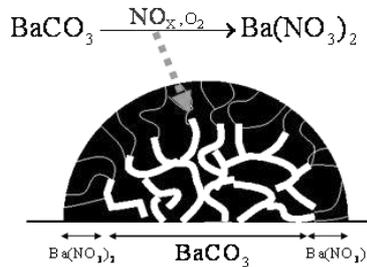


Abbildung 4: Modell der NO_x -Einspeicherung [5]

Dies führt dazu, dass sich bei der NO_x -Einspeicherung eine dichte Nitratschale bildet, in der mit zunehmender Dicke der Schale die Diffusion von NO_x - und CO-Molekülen in entgegengesetzten Richtungen immer schwieriger wird. Daher steht nicht die Gesamtmenge an BaCO_3 für die NO_x -Speicherung zur Verfügung, sondern nur Oberflächenregionen (s. Abbildung 5). Somit ist die zur Verfügung stehende Oberfläche der Bariumkomponente für NO_x -Speicherkapazität maßgeblich.

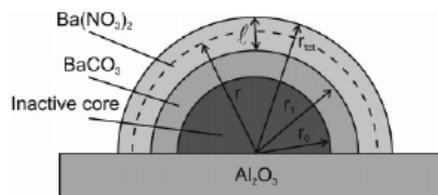


Abbildung 5: Shrinking-Core-Modell der Umwandlung von BaCO_3 in $\text{Ba(NO}_3)_2$ [24]

NO_x -Speicherfähigkeit von CeO_2 Wie bereits in Abschnitt 2.3.2 erwähnt, verfügt Ceroxid über ein großes Potenzial, Eigenschaften von Autoabgaskatalysatoren zu verbessern. Neben den bereits erwähnten Fähigkeiten, ist Ceroxid aufgrund seiner Redox-

2. Theoretische Grundlagen

Eigenschaften außerdem in der Lage, Stickoxide zu speichern. Dabei wird NO hauptsächlich in Form von Nitriten gespeichert, es bilden sich allerdings auch cis- und trans-Hyponitritspezies [26]. Bei Coadsorption von NO und O₂ sowie bei der Adsorption von NO₂ entstehen hingegen bevorzugt Nitrate, wobei dies im ersten Fall über die Oxidation von anfangs gebildeten Nitriten geschieht.

CeO₂ weist insbesondere bei relativ niedrigen Temperaturen (150-350°C) eine beachtliche NO_x-Speicherkapazität auf, die für Dieselabgaskatalysatoren genutzt werden kann, da Dieselabgase typischerweise niedrigere Temperaturen aufweisen als Abgase von Ottomotor. Für Pkws mit Dieselmotoren ist eine effektive NO_x-Reduktion vor allem in dem Temperaturbereich 200-300°C wichtig. Als zusätzliche Speicherkomponente zu BaCO₃ steigert CeO₂ die Effizienz der NO_x-Speicherung zwischen 200°C und 350°C und wirkt sich somit günstig auf den NO_x-Umsatz aus [19].

2.3.4. Thermische Alterung

Für die heterogene Katalyse ist die Verfügbarkeit einer möglichst großen Oberfläche essenziell. Nicht zuletzt aus ökonomischen Gründen befinden sich daher in Autoabgaskatalysatoren die katalytisch aktiven Edelmetalle nanodispers verteilt auf einem Washcoat, der die Oberfläche ca. um den Faktor 10000 vergrößert [34]. Der Washcoat besteht aus anorganischen Oxiden, meist γ -Al₂O₃ und hat nicht nur die Aufgabe, selbst bei extrem hohen Temperaturen, eine große Oberfläche aufrecht zu erhalten, sondern soll auch die Edelmetallpartikel stabilisieren. Denn aufgrund der Mobilität der Edelmetallpartikel bei hohen Temperaturen, sintern diese leicht zu energetisch günstigeren größeren Teilchen. Dies wird durch stark bindende Wechselwirkungen zwischen anorganischem Oxid und den Edelmetallclustern erschwert, kann jedoch nicht vollständig verhindert werden. So führen hohe Temperaturen bis über 1000°C, die in Autoabgasen auftreten können, zu einer Agglomeration der ursprünglich nanodispers verteilten Edelmetallpartikel. Aber auch die Partikelgröße der Speicherkomponenten CeO₂ und BaCO₃ nimmt zu [16, 25]. Außerdem kann es infolge thermischer Alterung zu unerwünschten Reaktionen zwischen unterschiedlichen Komponenten des Katalysators kommen, die ihre Funktionen stark beeinträchtigen. So setzt in Katalysatoren, die Barium- und Cerkomponenten enthalten, die Zersetzung von BaCO₃ bei 780°C unter Bildung des Mischoxids BaCeO₃ ein, was stärkere negative Auswirkungen auf die NO_x-Speicherung hat als die Abnahme der spezifischen Oberfläche [16].

Diese Alterungsprozesse haben einen deutlich verschlechterten Umsatz der Rohemissionen zur Folge.

2. Theoretische Grundlagen

OBD: on-board-diagnostics Die Verringerung der Sauerstoffspeicherkapazität infolge von Alterungsprozessen wird zur Überwachung der Funktionsfähigkeit der Abgasnachbehandlungsanlage genutzt, da sie in vergleichbarem Maße abnimmt wie andere Katalysatorfunktionen. Zudem ist ihre Messung mit Hilfe von λ -Sonden einfach zu realisieren.

3. Experimenteller Teil

Es wurden die Sauerstoffspeicherkapazität sowie die NO_x -Speicherung drei monolithischer Katalysatoren untersucht, die gleiche Edelmetallbeladungen aufweisen (s. Tabelle 2). Alle drei Katalysatoren wurden 16h lang an Luft mit 10% Wasser bei 700°C vorkonditioniert. Der Katalysator DOC120 ist ein Diesel-Oxidationskatalysator (DOC) und besitzt im Gegensatz zu den beiden NO_x -Speicherkatalysatoren keine Barium-Komponente. Somit ist hier CeO_2 die einzige Komponente, die zur NO_x -Speicherung dient. Der NSC850 ist vom selben Typ wie NSC120, wurde aber 16 h lang bei 850°C an Luft mit 10% Wasser thermisch gealtert.

Beladung $\left[\frac{\text{g}}{\text{ft}^3}\right]$	DOC120	NSC120	NSC850 ^a
Pt	115	115	115
Rh	5	5	5
Ce	405	405	405
Ba	0	600	600

^a16 h bei 850°C an Luft mit 10% H_2O gealtert

Tabelle 2: Daten der untersuchten Katalysatoren

3.1. Methoden und Apparatur

Alle Versuche wurden in einem Integralreaktor aus Quarzglas durchgeführt. Der Reaktor wurde mit einem Ofen von Gero (Typ SR-A 70-500/11) beheizt, wobei die Temperaturüberwachung mit K-Typ-Thermoelementen der Firma B+B erfolgte. Zur Analyse diente ein FT-IR-Spektrometer (MKS Multigas 2030), das am Reaktorausgang angeschlossen war. Zusätzlich wurde ein Magnos 16 von Hartmann & Braun verwendet, um die Sauerstoffkonzentration zu messen. Für die Kontrolle der Volumenströme wurden MFCs (Mass-Flow Controllers) der Firma Bronkhorst eingesetzt, Wasserdampf wurde über ein CEM-System (Controlled Evaporation and Mixing) vom Modell W202 derselben Firma dosiert.

Zum Abbrand der Quarzwolle, die der Fixierung des Katalysators im Reaktor diente, und um reproduzierbare Ausgangsbedingungen zu erreichen, wurden alle Katalysatoren durch schnelles Aufheizen auf 600°C mit 6% O_2 , einer 2-minütigen N_2 -Spülung bei dieser Temperatur und anschließender 5-minütiger Reduktion mit 2% H_2 bei einer Raumschwindigkeit von $50000 \frac{1}{\text{h}}$ vorbehandelt.

3.1.1. OSC-Messungen

Da die absolute Sauerstoffspeicherkapazität (Oxygen Storage Capacity) durch die Geschwindigkeit der Reduktion limitiert ist, wurde die Speicherkapazität aller drei Katalysatoren bei vier verschiedenen Reduktionstemperaturen untersucht. Der experimentelle Aufbau für diese Messungen ist in Abbildung 6 dargestellt.

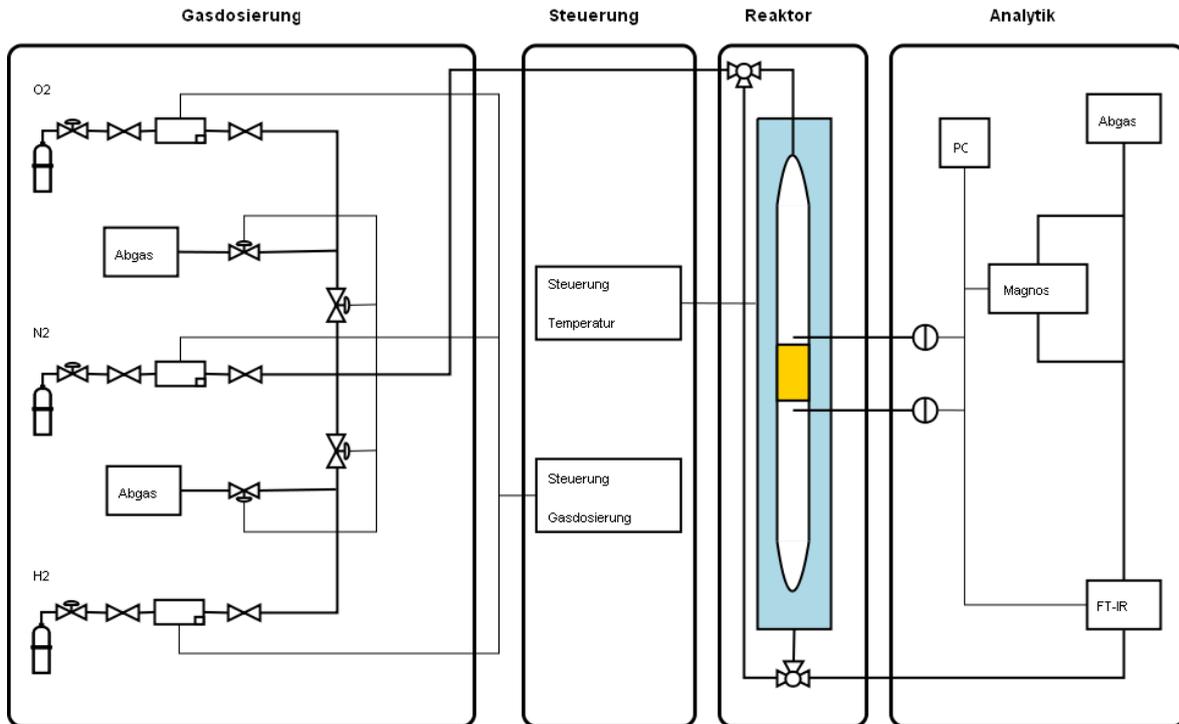


Abbildung 6: Versuchsaufbau für die OSC-Messungen

Die Sauerstoffeinspeicherung wurde jeweils 30 min lang bei 500°C mit 6% O₂ im N₂-Trägerstrom durchgeführt. Es wurde eine Raumgeschwindigkeit von $50000 \frac{1}{h}$ gewählt, da dies annähernd realistischen Bedingungen entspricht. Nach Beginn der Aufzeichnungen der Messwerte wurde stets 1 min lang mit Inertgas gespült. Die anschließende Reduktion erfolgte bei vier Temperaturen zwischen 400°C und 600°C jeweils 15 min lang mit 2% H₂. Alle Versuchsbedingungen sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst. Aus der Menge des während der Reduktion entstehenden Wassers lässt sich die Sauerstoffspeicherkapazität bezogen auf die Stoffmenge von Cer über das ideale Gasgesetz ableiten:

$$OSC = \frac{n(O_2)}{n(Ce)} = \frac{1}{n(Ce)} \cdot \frac{p\dot{V} \int_{t_1}^{t_2} n(H_2O) dt}{2RT}$$

3. Experimenteller Teil

		mager	fett
Gaszusammensetzung	H ₂ [vol. %]	0	2
	O ₂ [vol. %]	6	0
	N ₂	Rest	Rest
Raumgeschwindigkeit [$\frac{1}{h}$]		50000	50000
Dauer [min]		30	15
Temperatur [°C]		500	400, 475, 550, 600

Tabelle 3: Versuchsbedingungen für die OSC-Messungen

3.1.2. NO_x-Speichermessungen

Von allen drei Katalysatoren wurde die absolute NO_x-Speicherkapazität bei 150°C, 250°C, 350°C und 450°C bestimmt. Dazu wurde der NO_x-Speicher zunächst durch Reduktion entleert und anschließend der NO_x-Durchbruch während einer 20-minütigen Einspeicherungsphase unter mageren Bedingungen bei der jeweiligen Temperatur beobachtet. Auch hier wurde eine Raumgeschwindigkeit von $50000 \frac{1}{h}$ gewählt.

In Abbildung 7 ist die Anlage zur Durchführung der NO_x-Speichermessungen skizziert. Die Zusammensetzungen der Modellabgase sind Tabelle 4 zu entnehmen.

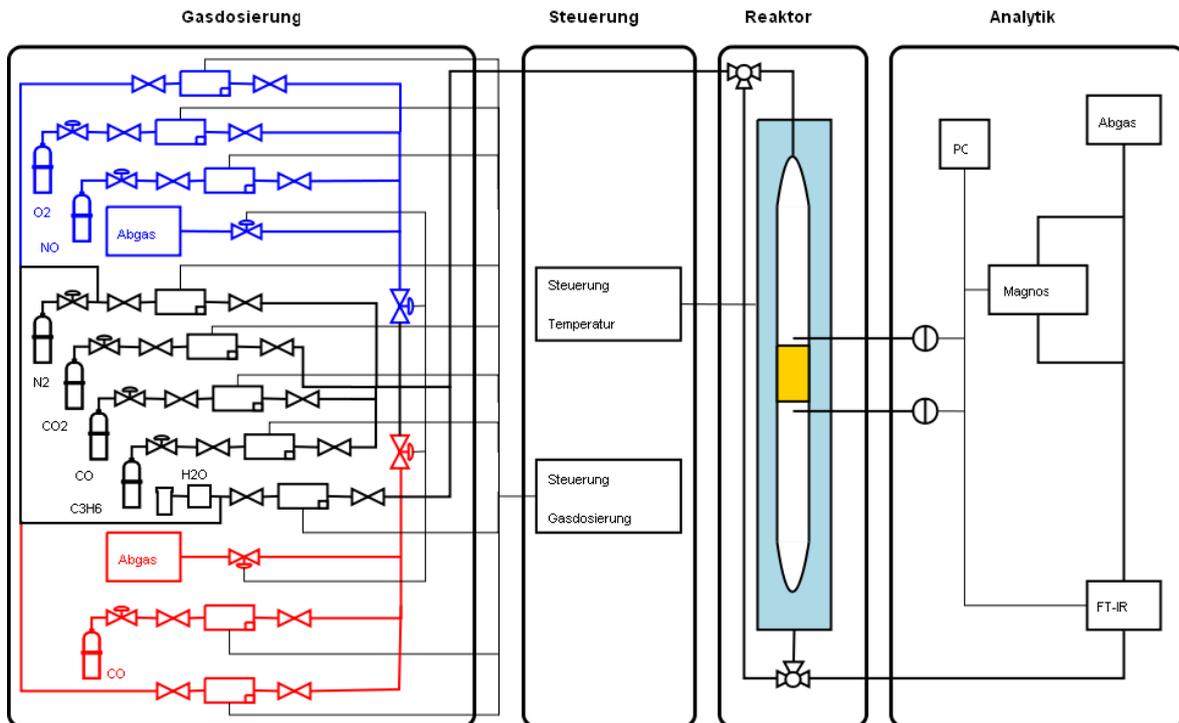


Abbildung 7: Versuchsaufbau für die NO_x-Speichermessungen

3. Experimenteller Teil

Gase	mager	fett
H ₂ O [vol. %]	10	10
CO ₂ [vol. %]	10	10
C ₃ H ₆ [vol. ppm]	270	270
CO [vol. ppm]	350	40350
NO [vol. ppm]	300	0
O ₂ [vol. %]	6	0
N ₂	Rest	Rest

Tabelle 4: Gaszusammensetzungen für die NO_x-Speicher-Messungen

Die absolute NO_x-Speicherkapazität S_{NO_x} entspricht der Differenz zwischen der Gesamtmenge an eingeleitetem NO und NO₂ und der Menge an Stickoxiden, die aus dem Reaktor austritt:

$$S_{NO_x} = [n_{NO_2}(t_2) + n_{NO}(t_2)](t_2 - t_1) - \int_{t_1}^{t_2} (n_{NO_2} + n_{NO})dt - 2 \int_{t_1}^{t_2} n_{N_2O}dt$$

Prinzipiell sollte der obigen Gleichung ein Term für die Entstehung von N₂ hinzugefügt werden. Jedoch ist die Menge an gebildetem N₂ unter den gegebenen Bedingungen vernachlässigbar klein [18].

Für die Katalysatoren DOC120 und NSC120 wurden zusätzlich die dynamischen NO_x-Speicherkapazitäten bei 250°C und bei 450°C gemessen. Dazu wurden jeweils 20 min lang die Gaskonzentrationen am Reaktorausgang unter zyklischen Bedingungen beobachtet, wobei ein Zyklus aus einer 10-sekündigen Phase fetter Abgaszusammensetzung und einer Phase von 90 s magerer Abgaszusammensetzung bestand.

4. Diskussion der Ergebnisse

4.1. Ergebnisse der OSC-Messungen

Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, wurde die absolute Sauerstoffspeicherkapazität aus den jeweiligen Messdaten (s. Anhang A) berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8 dargestellt.

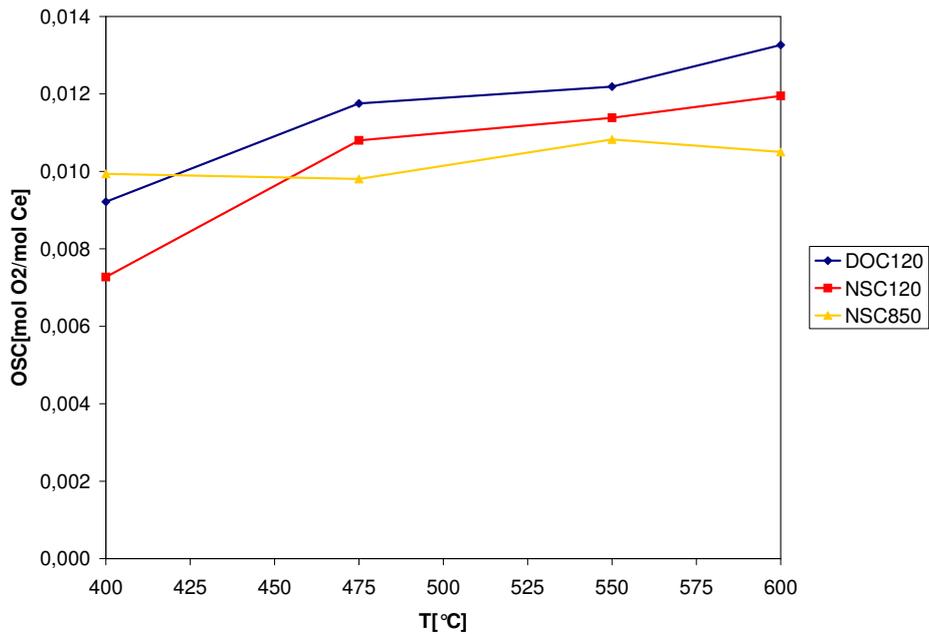


Abbildung 8: Verlauf der absoluten OSC in Abhängigkeit von der Temperatur

Wie erwartet steigt die absolute Sauerstoffkapazität bei den Katalysatoren DOC120 und NSC120 mit der Reduktionstemperatur, wobei sich bei beiden Katalysatoren ein ähnlicher Verlauf abzeichnet. Die Ursache hierfür liegt in der höheren Diffusionsgeschwindigkeit bei erhöhten Temperaturen sowie der verbesserten Ionenbeweglichkeit im CeO_2 . Ebenso entspricht die aufgrund höherer Dispersion bessere OSC des DOC dem NSC gegenüber den Erwartungen. Auffällig ist hingegen, dass sich bei der Temperaturabhängigkeit der OSC des gealterten Katalysators kein eindeutiger Trend abzeichnet. Dabei ist die absolute OSC des gealterten Katalysators im Allgemeinen geringer als die der beiden anderen Katalysatoren, was zum Teil auf die Verringerung der spezifischen Oberfläche der Katalysatorkomponenten infolge thermischer Alterungsprozesse zurückzuführen ist, hauptsächlich aber dem Vorhandensein von BaCeO_3 zuzuschreiben ist. Entgegen den angenommenen Erwartungen weist der gealterte Katalysator bei einer Reduktionstem-

4. Diskussion der Ergebnisse

peratur von 400°C die höchste OSC der drei untersuchten Katalysatoren auf. Dieses Ergebnis ist näher zu untersuchen.

Im Rahmen der OSC-Messungen wurde während der Reduktion mit Wasserstoff neben der Bildung von Wasser auch die Entstehung von Methan und Kohlenstoffmonoxid beobachtet. In Abbildung 9 ist zu erkennen, dass die gebildeten Mengen dieser beiden Verbindungen stark vom Katalysator sowie von der Reduktionstemperatur abhängen.

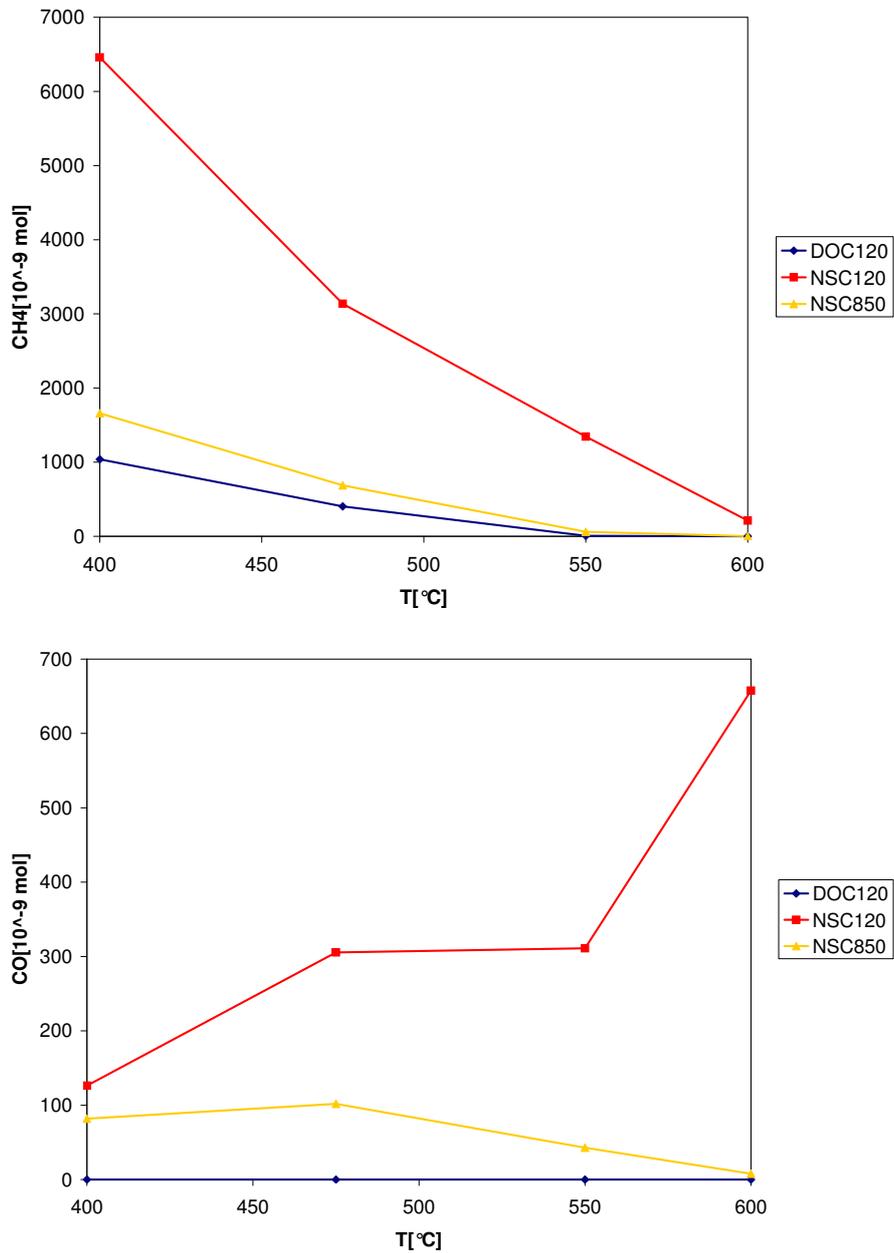


Abbildung 9: Während der Reduktion entstandene Mengen an CH₄ und CO

4. Diskussion der Ergebnisse

Allgemein ist festzuhalten, dass die entstehenden Mengen an CH_4 und CO in der Reihenfolge $\text{NSC120} > \text{NSC850} > \text{DOC120}$ abnehmen. Außerdem ist eine monotone Abnahme der Methanbildung mit der Reduktionstemperatur zu beobachten, wohingegen CO beim NSC120 eine stark zunehmende Tendenz zeigt und beim NSC850 bei 475°C ein Maximum durchläuft. Bemerkenswert ist, dass die Methanentwicklung beim DOC120 deutlich weniger ausgeprägt ist als bei den beiden NO_x -Speicher-katalysatoren und die CO -Bildung gleich null ist.

Diese Beobachtungen legen die Vermutung nahe, dass die Entstehung der beiden Kohlenstoffverbindungen mit der Pt -katalysierten Zersetzung der NO_x -Speicherkomponente BaCO_3 zusammenhängt. Die geringfügige Methanentwicklung beim DOC lässt sich aufgrund vollständiger Reduktion stabiler Carbonat- und Carboxylatspezies erklären, die sich durch Adsorption von CO_2 aus dem Abgas auf der basischen Oberfläche von Ceroxid gebildet haben [21].

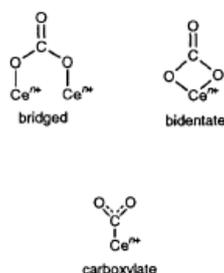


Abbildung 10: Stabile Carbonat- und Carboxylatspezies auf der Ceroxid-Oberfläche [4]

Ab einer Reduktionstemperatur von 600°C ist beim DOC120 keine Methanbildung zu beobachten, da die Carbonate und Carboxylate bei dieser Temperatur instabil sind und sich somit bereits vor der Reduktion zu CO_2 zersetzen [4].

Zum besseren Verständnis der CH_4 - und CO -Entwicklung während der Reduktion beider NSCs wird die zeitliche Reihenfolge der Entstehung der gebildeten Gase näher betrachtet. Die auffälligen Trends sind in den Abbildungen 11-13 dargestellt.

Bei den beiden frischen Katalysatoren nimmt die Zeit bis zum ersten Wasserdurchbruch mit steigender Temperatur ab, während sie beim gealterten Katalysator zunimmt. Für die Zeit bis zur ersten Detektion von Methan relativ zum Wasserdurchbruch fällt auf, dass sie bei allen drei Katalysatoren mit steigender Temperatur stetig zunimmt. Die Verzögerung der Detektion von CO bei den beiden NSCs dem Methan-Durchbruch gegenüber, zeigt hingegen eine abnehmende Tendenz. Festzuhalten ist, dass bei Temperaturen bis 475°C Methan das FT-IR vor CO erreicht, während bei höheren Temperaturen eine entgegengesetzte Situation vorliegt.

4. Diskussion der Ergebnisse

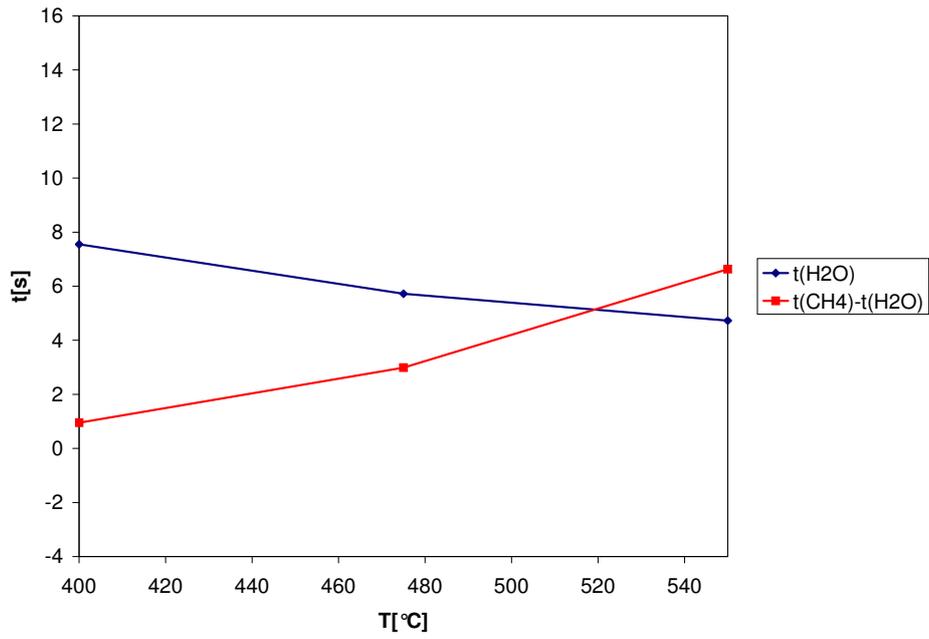


Abbildung 11: Zeitliche Reihenfolge der Detektion der beim DOC120 entstehenden Gase durch das FT-IR

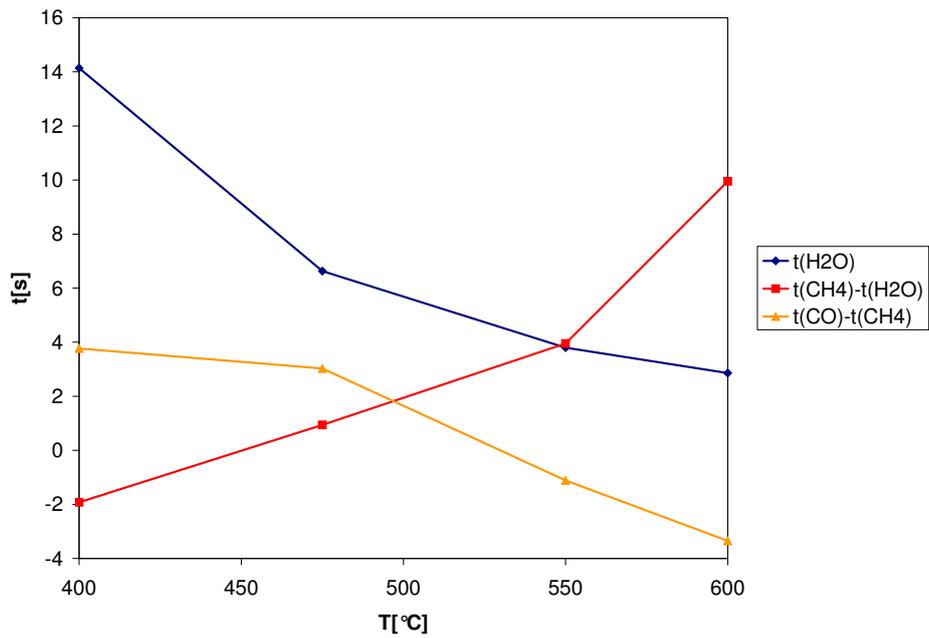


Abbildung 12: Zeitliche Reihenfolge der Detektion der beim NSC120 entstehenden Gase durch das FT-IR

4. Diskussion der Ergebnisse

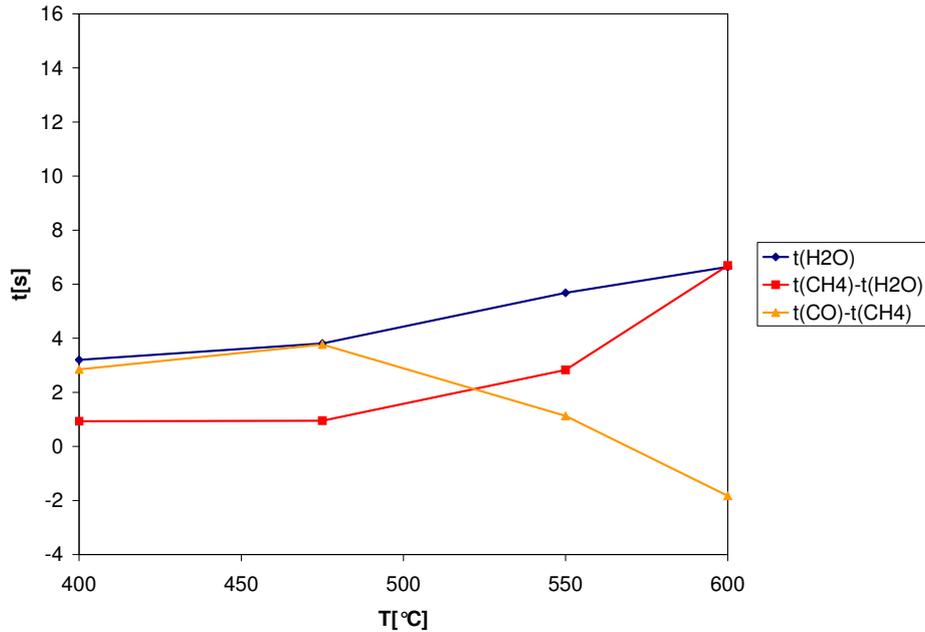
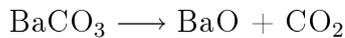


Abbildung 13: Zeitliche Reihenfolge der Detektion der beim NSC850 entstehenden Gase durch das FT-IR

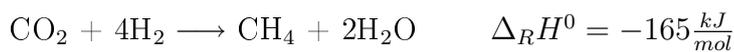
Aufgrund dieser Beobachtungen werden für die Bildung von CH₄ und CO folgende Reaktionsabläufe vorgeschlagen:

1. Pt-katalysierte Zersetzung von BaCO₃ unter Entstehung von CO₂:

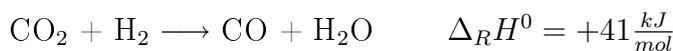


2. Reduktion des entstandenen Kohlenstoffdioxids mit Wasserstoff:

- Methanogese, bei niedrigen Temperaturen dominant:



- Inverse Wassergasshiftreaktion, bei hohen Temperaturen dominant:



4.2. Ergebnisse der stationären NO_x-Speichermessungen

Die Ergebnisse der NO_x-Speichermessungen sind Anhang B zu entnehmen. Im Diagramm in Abbildung 14 sind die absoluten NO_x-Speicherkapazitäten der jeweiligen Katalysatoren gegen die Temperatur aufgetragen.

Den Erwartungen entsprechend weist der NSC120 die höchste NO_x-Speicherkapazität auf. Alle drei Katalysatoren erreichen im Rahmen der vier untersuchten Temperaturen

4. Diskussion der Ergebnisse

bei 250°C ihre maximale NO_x-Speicherkapazität, was für die NO_x-Umsetzung in Dieselabgasen von großer Bedeutung ist, da die Katalysatortemperatur im Straßenbetrieb meistens im Bereich 200-300°C liegt. Auffällig sind die ähnlichen Verläufe der Kurven beider NSCs. Die absolute NO_x-Speicherkapazität des DOC hingegen, nimmt zwischen 250°C und 450°C bedeutend weniger ab als die der NSCs, weil die NO_x-Speicherfähigkeit hier ausschließlich auf Ceroxid beruht, während die NSCs zusätzlich eine Bariumkomponente enthalten, die hauptsächlich für die NO_x-Speicherung verantwortlich ist.

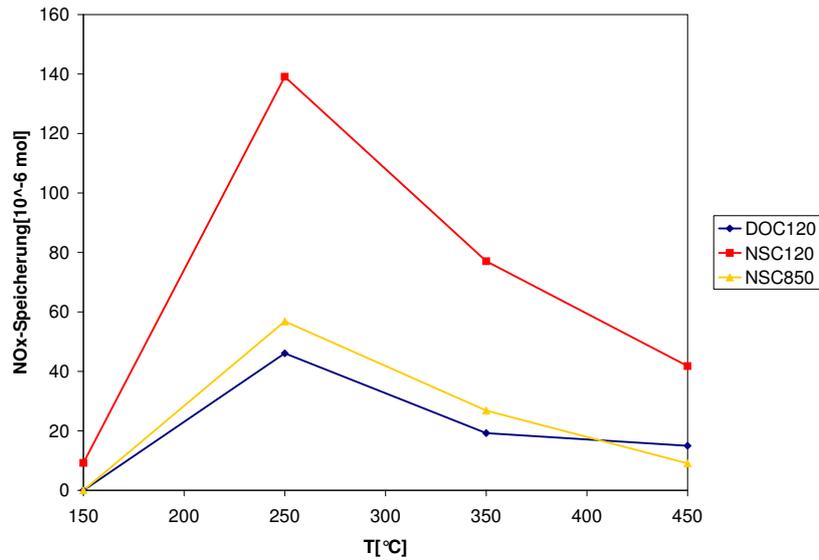


Abbildung 14: Absolute NO_x-Speicherkapazitäten in μmol

Man hat herausgefunden, dass die Anwesenheit von Ceroxid sich zwar bei Temperaturen zwischen 200°C und 350°C günstig auf die NO_x-Speicherkapazität von NO_x-Speicherkatalysatoren auswirkt, bei 450°C jedoch nachteilig sein kann [19]. Dieses Phänomen ist dadurch zu erklären, dass Nitrats in Katalysatoren, die Ceroxid enthalten, eine relativ geringe thermische Stabilität besitzen. Dadurch ist in der fetten Phase bei hohen Temperaturen eine extrem schnelle Zersetzung von Nitraten möglich, welcher die Reduktion nicht nachkommen kann. Dies führt zu einem hohen NO_x-Durchbruch und somit zu einer erheblichen Verminderung der NO_x-Speicherkapazität. Wie in Abbildung 15 zu sehen ist, gelangen bei hohen Temperaturen insbesondere große Mengen an NO₂ an den Reaktorausgang.

Bei 150°C läuft bei allen untersuchten Katalysatoren vor allem die stark diffusionskontrollierte NO_x-Einspeicherung zu langsam ab. Außerdem stehen in der fetten Phase die Zersetzung von gespeichertem NO_x und die Reduktion nicht im Gleichgewicht, was am

4. Diskussion der Ergebnisse

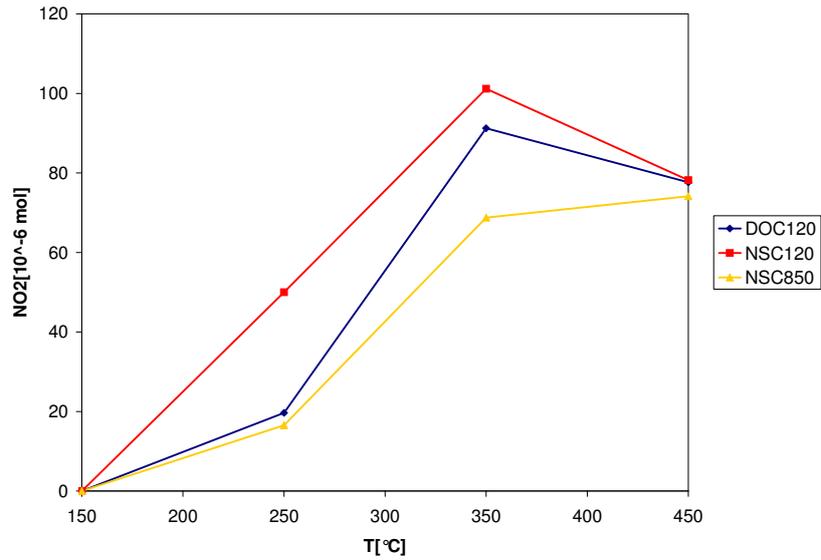


Abbildung 15: NO₂-Durchbruch in den ersten 10 min der Messung in μmol

Durchbruch großer Mengen an NO zu erkennen ist:

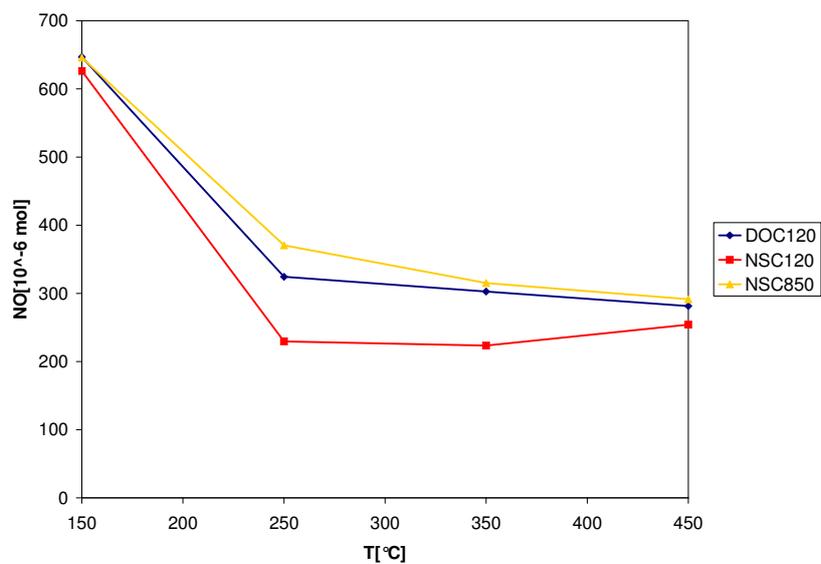


Abbildung 16: NO-Durchbruch in den ersten 10 min der Messung in μmol

Außerdem entstehen aufgrund partieller Reduktion bei allen Temperaturen kleinere Mengen an N₂O (s. Abbildung 17). Es ist zu beobachten, dass im Allgemeinen umso mehr N₂O entsteht, je höher die NO_x-Speicherkapazität ist, während bei NO das Gegenteil der Fall ist.

4. Diskussion der Ergebnisse

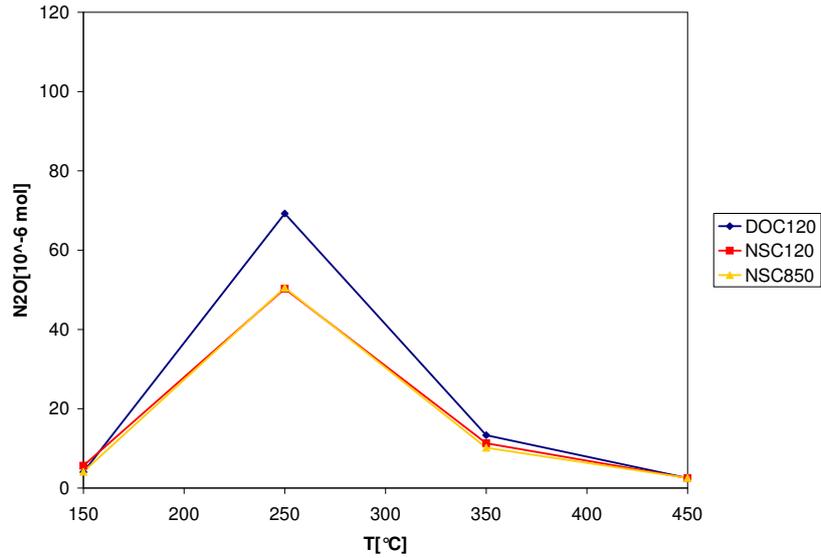


Abbildung 17: N₂O-Durchbruch in den ersten 10 min der Messung in μmol

Im folgenden Diagramm ist die absolute NO_x-Speicherkapazität bezogen auf die Bariumbeladung (für die beiden NSCs) bzw. die Cerbeladung (für den DOC120) aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass der gealterte Katalysator dabei am schlechtesten abschneidet, was die verheerende Auswirkung der Bildung von BaCeO₃ auf die NO_x-Speicherkapazität verdeutlicht.

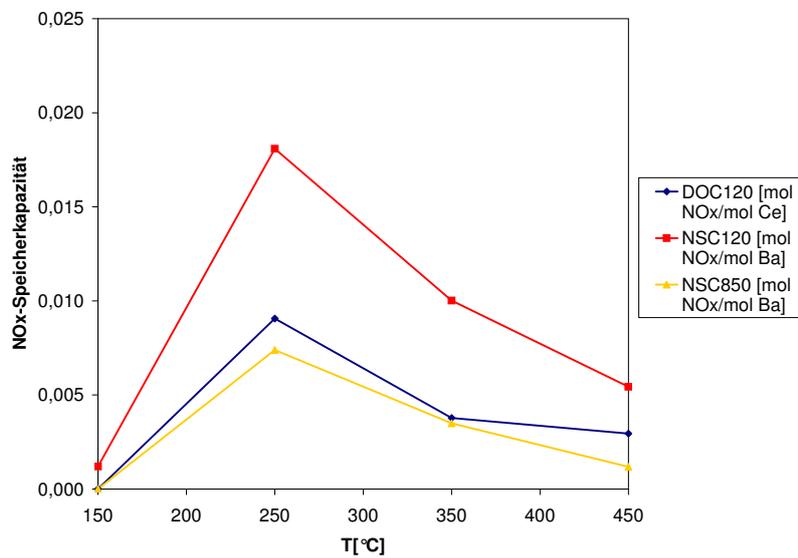


Abbildung 18: Absolute NO_x-Speicherkapazitäten

4.3. Ergebnisse der dynamischen NO_x -Speichermessungen

Die Ergebnisse der dynamischen NO_x -Speichermessungen sind in Anhang C aufgeführt, wobei sowohl während der Versuche entstehende Stickstoffverbindungen als auch die Wassergasshift-Reaktion berücksichtigt werden.

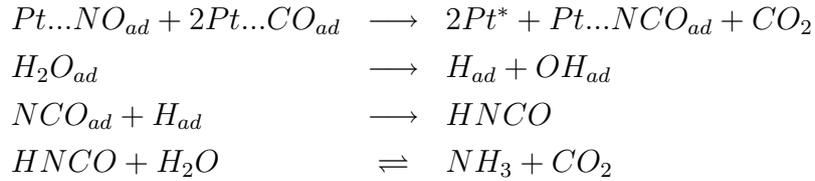
Erwartungsgemäß ist am NO -Durchbruch zu erkennen, dass der NSC120 gegenüber dem DOC120 eine durch die Barium-Komponente deutlich erhöhte dynamische NO_x -Speicherkapazität aufweist. In Übereinstimmung mit Fridell et al. [18] wurden für den NSC beim Wechsel von mageren zu fetten Bedingungen NO_x -Desorptionspeaks beobachtet, während diese beim DOC ausbleiben. Dies ist dadurch zu erklären, dass zur Reduktion von BaNO_3 aktives Platin benötigt wird und somit eine vorangehende Reduktion des in der mageren Phase oxidierten Edelmetalls voraussetzt.

Auffällig sind die hohen Ammoniak-Konzentrationen, die beim NSC120 während der Phasen fetter Abgaszusammensetzung entstehen. Außerdem war zu beobachten, dass die Wassergasshift-Reaktion beim NSC120 im Vergleich zum DOC120 verstärkt abzulaufen scheint. Bei beiden Katalysatoren entstehen zudem nicht vernachlässigbare Mengen an Isocyanensäure, die mit zunehmender Temperatur aufgrund der Hydrolyse zu NH_3 und CO_2 abnehmen.

In den Versuchen erfolgte die Reduktion des gespeicherten NO_x durch CO und kleine Mengen an Propen. Szailer et al. [30] berichteten von der Bildung von Isocyanaten bei der Reduktion von Oberflächen-Nitratspezies mit CO , die an oxidischen Komponenten des Katalysators adsorbieren. Unabhängig davon wurde die Bildung von HNCO und NH_3 bei der Reaktion von NO mit CO über Platingruppenmetallen auf oxidischen Trägern in Anwesenheit unterschiedlicher Wasserstoffquellen von Cant et al. eingehend untersucht [9, 10, 14]. Außerdem konnten sie zeigen, dass gespeicherte NO_x -Spezies rasch von der Barium-Komponente auf Platin überlaufen können, wo sie zu NO umgesetzt werden, welches weiter dissoziiert [7, 11]. Ihre Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei der NO_x -Reduktion durch CO in Anwesenheit von Wasser im Überschuss zunächst Isocyanate gebildet werden, die unter Aufnahme von oberflächlich adsorbierten Wasserstoffatomen zu Isocyanensäure konvertiert werden. Basische Oxide wie die in den untersuchten Katalysatoren enthaltenen Al_2O_3 , BaO und CeO_2 katalysieren die anschließende Hydrolyse

4. Diskussion der Ergebnisse

von Isocyansäure, wobei Ammoniak und Kohlenstoffdioxid entstehen.



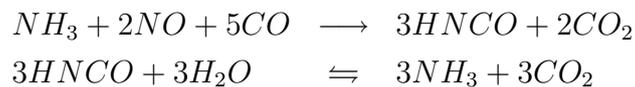
Die Bildung von Isocyansäure wird besonders über Platin begünstigt, da zum einen aufgrund der starken Bindung im untersuchten Temperaturbereich eine hohe Konzentration von adsorbiertem CO gewährleistet ist und zum anderen Platin im Bezug auf den Wassergasshift, der für die Bereitstellung von Wasserstoff-Atomen benötigt wird, katalytisch sehr aktiv ist. Auch auf Rhodium wurde die Bildung von Isocyanatspezies beobachtet, welche jedoch nur durch den Übergang auf basische Oxide, wie z.B. Ceroxid stabilisiert werden können, in Anwesenheit von Wasser aber rasch hydrolysiert werden [2, 28]. Da die Hauptedelmetallkomponente der untersuchten Katalysatoren Platin ist, lässt sich der Durchbruch von HNCO, welches aus am Katalysatorende gespeicherten Stickoxiden gebildet wird, trotz schnell ablaufender Hydrolyse verstehen. Allerdings wird die Hydrolyse bei hohen Temperaturen begünstigt, was sowohl an den bei 450°C im Vergleich zu 250°C verminderten Mengen an HNCO als auch an den höheren Ammoniakkonzentrationen zu erkennen ist.

Das gebildete Ammoniak ist in der Lage, gespeicherte Stickoxide selektiv zu Stickstoff zu reduzieren [22]. Dies würde sowohl die vermeintlich höhere Rate der Wassergasshift-Reaktion beim NSC als auch die Ammoniak-Bildung erklären. Weiterhin spricht für diesen Reaktionsweg die Tatsache, dass bei den stationären NO_x -Speichermessungen kein NH_3 am Rektorausgang beobachtet wurde. Unter zyklischen Bedingungen reicht die Zeit der mageren Phase nur zur Einspeicherung von NO_x in einer dünnen Schicht an der Oberfläche der Bariumkomponente sowie zur Adsorption zweizähliger Nitrate an der Ceroxid-Oberfläche aus, während stationäre Bedingungen zusätzlich die Einspeicherung in der Bulkphase zulassen. Dies führt dazu, dass dem Ammoniak, das bei stationären Versuchen in der fetten Phase entsteht, ausreichend gespeicherte Stickoxide zur Verfügung stehen, mit denen es unter Stickstoffentwicklung reagieren kann. Bei den dynamischen Messungen hingegen, erfolgt die Isocyanat-Bildung aus oberflächlich gespeichertem NO_x und somit die Entstehung von NH_3 insbesondere bei hohen Temperaturen so schnell, dass zu geringe Mengen an NO_x für die Oxidation von Ammoniak übrigbleiben, was dazu führt, dass nicht umgesetzter Ammoniak den Katalysator verlässt.

Beim DOC120 fällt aufgrund der deutlich kleineren Mengen an gespeichertem NO_x die

4. Diskussion der Ergebnisse

Entstehung von NH_3 und CO_2 sowie der damit verbundene CO - und Wasserverbrauch geringer aus. Die großen Unterschiede zwischen den beiden Katalysatoren bezüglich der Ammoniak-Entstehung beruhen darauf, dass bei dem hier vorliegenden H_2O - und CO -Überschuss Ammoniak in der Lage ist, autokatalytische Reaktionen einzugehen, weil es selbst eine Wasserstoffquelle für die Bildung von HNCO darstellt, welches wiederum zu Ammoniak hydrolysiert wird [8].



Außerdem wird gebildeter Ammoniak wegen der besseren Sauerstoffspeicherfähigkeit eher durch gespeicherten Sauerstoff oxidiert als beim NSC120, wobei NO und NO_2 entstehen. So sind die trotz hohem scheinbaren Wassergasshift geringen Mengen an NH_3 bei 450°C zu erklären.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Sauerstoff- und NO_x -Speicherkapazitäten eines Pt-Rh/BaO/CeO₂/Al₂O₃-Katalysators, eines bei 850°C hydrothermal gealterten Katalysators des selben Typs sowie eines Pt-Rh/CeO₂/Al₂O₃-Katalysators untersucht.

Die Messungen der absoluten OSC im Temperaturbereich 400°C-600°C ergaben für die beiden vorkonditionierten Katalysatoren eine mit der Temperatur steigende Sauerstoffspeicherkapazität, was auf die erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit sowie Ionenbeweglichkeit im Ceroxid zurückzuführen ist. Beim gealterten Katalysator hingegen war diesbezüglich kein eindeutiger Trend zu erkennen. Auch wies er aufgrund der Verringerung der spezifischen Oberfläche infolge thermischer Alterungsprozesse, aber vor allem wegen der Bildung von BaCeO₃ die niedrigste absolute OSC auf. Die beim DOC gegenüber den NSCs höhere Dispersion der Sauerstoffspeicherkomponente Ceroxid zeigte sich in der überlegenen absoluten OSC des DOC.

Neben der Bildung von Wasser bei der Reduktion mit Wasserstoff wurden während der OSC-Messungen auch die Bildung von Methan und Kohlenmonoxid beobachtet. Aufgrund der diesbezüglichen Unterschiede zwischen den drei Katalysatoren, der Temperaturabhängigkeit der CH₄- und CO-Konzentrationen sowie der Kinetik ihrer Entstehung, wird vermutet, dass beide Gase aus der Reduktion von CO₂ mit Wasserstoff stammen, wobei die Methanogenese bei niedrigen Temperaturen überwiegt, während bei hohen Temperaturen die inverse Wassergasshift-Reaktion dominiert. Da die CH₄- und CO-Konzentrationen bei den beiden NSCs erheblich höher sind als beim DOC, wird angenommen dass CO₂ durch die Zersetzung der NO_x -Speicherkomponente BaCO₃ entsteht. Die beim DOC trotz fehlender NO_x -Speicherkomponente beobachtete Methanbildung ist auf die vollständige Reduktion stabiler Carbonat- und Carboxylatspezies zu erklären, die sich durch Adsorption von CO₂ auf der basischen Ceroxid-Oberfläche bilden können.

Die Messungen der absoluten NO_x -Speicherkapazität zwischen 150°C und 450°C ergaben für alle drei Katalysatoren einen ähnlichen Verlauf der Speicherkapazität in Abhängigkeit von der Temperatur mit einem Maximum bei 250°C, was für die effektive NO_x -Umsetzung in Dieselabgasen wesentlich ist. Der DOC zeigte aufgrund der fehlenden Barium-Komponente erwartungsgemäß die niedrigste absolute NO_x -Speicherkapazität auf. Es war außerdem zu beobachten, dass die NO_x -Speicherkapazität von NSCs aufgrund thermischer Alterungsprozesse drastisch abnimmt. So beträgt die maximale Speicherkapazität des gealterten NSC nur 41% der Kapazität des vorkonditionierten NSC.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Hinzu kommt, dass die absolute NO_x -Speicherkapazität des gealterten Katalysators bezogen auf die Stoffmenge von Barium sogar der NO_x -Speicherkapazität des DOC bezogen auf die Cer-Beladung unterlegen ist, was die verheerenden Auswirkungen der Bildung des Mischoxids BaCeO_3 infolge thermischer Alterungsprozesse verdeutlicht.

Den Erwartungen entsprechend ist auch die dynamische NO_x -Speicherkapazität des nicht gealterten NSC höher als die des DOC. Die ausschließlich beim NSC beobachteten NO_x -Desorptionspeaks beim Wechsel von mageren zu fetten Bedingungen, zeigen dass zur Reduktion des in Form von BaNO_3 gespeicherten NO_x aktives Platin benötigt wird und somit eine vorangehende Reduktion des unter mageren Bedingungen oxidierten Edelmetalls voraussetzt. Als Hauptreduktionsmittel für die NO_x -Speichermessungen wurde CO in Anwesenheit von Wasser verwendet, was unter zyklischen Bedingungen sowohl zum Wassergasshift als auch zur Entstehung von Isocyanensäure und Ammoniak führte. Aufgrund der Tatsache, dass sowohl der Wassergasshift als auch die NH_3 - und CO_2 -Entstehung beim NSC stärker ausgeprägt ist als beim DOC und mit steigender Temperatur vermehrt ablaufen sowie nach Vergleich mit der Literatur, wurde angenommen, dass sich bei der Reduktion gespeicherter Stickoxide mit CO intermediär H₂CO bildet, welches in Anwesenheit von Wasser rasch zu NH_3 und CO_2 hydrolysiert wird. Das so gebildete Ammoniak ist in der Lage, gespeicherte NO_x anschließend selektiv zu Stickstoff zu reduzieren. Unter zyklischen Bedingungen kann während der kurzen mageren Phase die stark diffusionsbestimmte NO_x -Einspeicherung jedoch nur an der Oberfläche erfolgen, was zur Folge hat, dass in der fetten Phase ein großer Teil des gespeicherten NO_x so schnell zu NH_3 umgesetzt wird, dass NH_3 -Bildung und Reduktion übriggebliebener gespeicherter Stickoxide durch NH_3 nicht im Gleichgewicht stehen. Dies führt dazu, dass nicht umgesetzter Ammoniak den Katalysator verlässt. Aufgrund geringerer Mengen gespeicherter Stickoxide entsteht beim DOC weniger Ammoniak als beim NSC. Der Unterschied der beiden Katalysatoren diesbezüglich wird dadurch verstärkt, dass die Menge an Ammoniak sich infolge autokatalytischer Reaktionen vergrößern kann.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Umsetzung von Abgasen durch Dieseloxydationskatalysatoren und NO_x -Speicherkatalysatoren in den Regenerationsphasen auch unerwünschte Nebenprodukte in Mengen entstehen können, die nicht zu vernachlässigen sind. So ist es möglich, dass in der Phase fetter Abgaszusammensetzung bei Reduktion mit Wasserstoff, das in Autoabgasen vorhanden ist, CO und CH_4 als Nebenprodukte entstehen. Die Toxizität des ersteren wurde bereits im Abschnitt 2 erläutert. Der Ausstoß von Methan ist zu vermeiden, weil es als starkes Treibhausgas 30 Mal wirkungsvoller ist als Koh-

5. Zusammenfassung und Ausblick

lenstoffdioxid. Die beim NSC beobachteten hohen Ammoniak-Emissionen könnten ein ernsthaftes Problem für die Luftqualität in Städten darstellen, da es in der Atmosphäre mit Salpetersäure, das in photochemischen Smog gebildet wird, zu Ammoniumnitrat-Partikeln reagieren kann [13]. Zudem können erhöhte Ammoniak-Konzentrationen in Gewässern infolge pH-Wert-Erhöhung zu Fischsterben führen.

Es ist offensichtlich, dass weitere Forschungsbemühungen zur Optimierung der Katalysatoren für Diesel- und Ottomagermotoren notwendig sind. Insbesondere bei den NO_x -Speicher-katalysatoren ist eine Minimierung der Nebenprodukte unumgänglich. So sollte überprüft werden, ob sich eine Kombination der Edelmetalle Platin und Palladium hierauf günstiger auswirkt, da Palladium im Gegensatz zu Platin für die Reaktion zwischen Stickoxiden und Kohlenstoffmonoxid eine höhere katalytische Aktivität aufweist als für die Wassergasshift-Reaktion. Auch liegen Ergebnisse vor, die zeigen, dass bei Palladium-Katalysatoren kleinere Mengen an HNCO und NH_3 anfallen als bei Platin-Katalysatoren [10]. Eine potenzielle Lösung für die Vermeidung von Ammoniak-Emissionen stellt die Kombinierung von NO_x -Speicher-katalysatoren mit SCR-Katalysatoren (selective catalytic reduction), wie bereits 2007 von Honda vorgestellt, dar [23]. Zur Optimierung des NO_x -Umsatzes wurde ein zweischichtiger Katalysator vorgeschlagen, dessen untere Schicht ein NO_x -Speicher-katalysator ist. So können gespeicherte Stickoxide unter fetten Bedingungen zu Ammoniak reduziert werden, welches wiederum in der oberen Schicht, einem SCR-Katalysator, gespeichert werden kann und für die NO_x -Reduktion unter mageren Bedingungen zur Verfügung steht.

6. Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Deutschmann dafür, dass er mir ermöglicht hat, dieses Praktikum in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen und der Arbeitsgruppe selbst für die freundliche Aufnahme. Besonderer Dank gebührt Willi Boll für seine gute Betreuung und die damit verbundene Zeit, die er mir zur Verfügung gestellt hat.

Literatur

- [1] H. Abdulhamid, E. Fridell, and M. Skoglundh: *Influence of the type of reducing agent (H_2 , CO , C_3H_6 and C_3H_8) on the reduction of stored NO_x in a $Pt/BaO/Al_2O_3$ model catalyst*. Top. Catal., 31, 2004.
- [2] T. Bánsági, T.S. Zakar, and F. Solymosi: *An FTIR study on the formation of NCO surface complexes over Rh/CeO_2* . Applied Catalysis B: Environmental, 66(1-2):147 – 150, 2006, ISSN 0926-3373.
- [3] M. Bowker: *Automotive catalysis studied by surface science*. Chem. Soc. Rev., 37, 2008.
- [4] F. Bozon-Verduraz and A. Bensalem: *IR Studies of Cerium Dioxide: Influence of Impurities and Defects*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 90, 1994.
- [5] C. Brinkmeier *et al.*: *Autoabgasreinigung - eine Herausforderung für die Verfahrenstechnik*. Chem. Ing. Tech., 77, 2005.
- [6] R. Burch, J.P. Breen, and F.C. Meunier: *A review of the selective reduction of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinumum group metal catalysts*. Appl. Catal. B: Environ., 39, 2002.
- [7] N.W. Cant, D.C. Chambers, and I.O. Liu: *The amplification of ammonia by reaction with NO and CO over dual function platinum and palladium catalyst systems with isocyanic acid as an intermediate*. Applied Catalysis B: Environmental, 60(1-2):57 – 63, 2005, ISSN 0926-3373.
- [8] N.W. Cant, D.C. Chambers, and I.O. Liu: *The formation of isocyanic acid during the reaction of NH_3 with NO and excess CO over silica-supported platinum, palladium, and rhodium*. Journal of Catalysis, 231(1):201 – 212, 2005, ISSN 0021-9517.
- [9] N.W. Cant, D.C. Chambers, and I.O.Y. Liu: *The reduction of no by co in the presence of water vapour on supported platinum catalysts: Formation of isocyanic acid ($hnco$) and ammonia*. Applied Catalysis B: Environmental, 46(3):551 – 559, 2003, ISSN 0926-3373.
- [10] N.W. Cant, D.C. Chambers, and I.O.Y. Liu: *The formation of isocyanic acid and ammonia during the reduction of NO over supported platinum group metals*. Cataly-

- sis Today, 93-95:761 – 768, 2004, ISSN 0920-5861. Selections from the presentations of the 3rd Asia-Pacific Congress on Catalysis.
- [11] N.W. Cant, I.O. Liu, and M.J. Patterson: *The effect of proximity between Pt and BaO on uptake, release, and reduction of NO_x on storage catalysts*. Journal of Catalysis, 243(2):309 – 317, 2006, ISSN 0021-9517.
- [12] M. Casapu *et al.*: *Formation and stability of barium aluminate and cerate in NO_x storage-reduction catalysts*. Appl. Catal. B: Environ., 63, 2006.
- [13] X. Chen and J. Schwank: *Steam effect on NO_x reduction over lean NO_x trap Pt-BaO/Al₂O₃ model catalyst*. TOPICS IN CATALYSIS, 46(1-2):39–47, SEP 2007, ISSN 1022-5528.
- [14] R. Dümpelmann, N.W. Cant, and D.L. Trimm: *The Formation of Isocyanic Acid (HNCO) by Reaction of NO, CO, and H₂ over Pt/SiO₂ and Its Hydrolysis on Alumina*. Journal of Catalysis, 162(1):96 – 103, 1996, ISSN 0021-9517.
- [15] A. Drochner *et al.*: *DRIFT-spektroskopische Untersuchung der NO_x-Adsorption an NSR-Katalysator-Komponenten*. Chem. Ing. Tech., 77, 2005.
- [16] M. Eberhardt *et al.*: *Fundamental investigations of thermal aging phenomenon of model NO_x storage systems*. Top. Catal., 30, 2004.
- [17] *Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates*, 2007.
- [18] E. Fridell *et al.*: *NO_x Storage in Barium-Containing Catalysts*. J. Catal., 183, 1999.
- [19] Y. Ji *et al.*: *Influence of ceria on the NO_x storage/reduction behavior of lean NO_x trap catalysts*. Catal. Today, 136, 2008.
- [20] P. Koci *et al.*: *Transient behaviour of catalytic monolith with NO_x storage capacity*. Cat. Today, 119, 2007.
- [21] A. Laachir *et al.*: *Reduction of CeO₂ by Hydrogen*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87, 1991.
- [22] L. Lietti, I. Nova, and P. Forzatti: *Role of ammonia in the reduction by hydrogen of NO_x stored over Pt-Ba/Al₂O₃ lean NO_x trap catalysts*. J. Catal., 257, 2008.
- [23] T. Morita *et al.*: *Study on Low NO_x Emission Control Using Newly Developed Lean NO_x Catalyst for Diesel Engines*. Techn. rep., Honda R&D Co., Ltd., 2007.

Literatur

- [24] L. Olsson, R.J. Blint, and E. Fridell: *Global Kintetic Model for Lean NO_x Traps*. Ind. Eng. Chem. Res., 44, 2005.
- [25] M. Ozawa, M. Hattori, and T. Yamaguchi: *Thermal stability of ceria catalyst on alumina and its surface oxygen storage capacity*. J. Alloys Compd., 451, 2008.
- [26] S. Philipp *et al.*: *Investigation of NO adsorption and NO/O₂ co-adsorption on NO_x-storage-components by DRIFT-spectroscopy*. Top. Catal., 30, 2004.
- [27] F. Prinetto *et al.*: *FT-IR and TPD Investigations of the NO_x Storage Properties of BaO/Al₂O₃ and Pt-BaO/Al₂O₃ Catalysts*. J. Phys. Chem. B, 105, 2001.
- [28] F. Solymosi and T. Bánsági: *On the Participation of NCO Surface Species in the NO + CO Reaction*. Journal of Catalysis, 202(1):205 – 206, 2001, ISSN 0021-9517.
- [29] M.O. Symalla *et al.*: *IR-study of formation of nitrite and nitrate during NO_x-adsorption on NSR-catalysts-compounds CeO₂ and BaO/CeO₂*. Top. Catal., 42, 2007.
- [30] T. Szailer *et al.*: *Reduction of stored NO_x on Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃ catalysts with H₂ and CO*. J. Catal., 239, 2006.
- [31] A. Trovarelli: *Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials*, 1996.
- [32] M.V. Twigg: *Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions*. Appl. Catal. B: Environ., 70, 2007.
- [33] Umweltbundesamt: *Future Diesel, Abgasgesetzgebung Pkw, leichte Nfz und Lkw - Fortschreibung der Grenzwerte bei Dieselfahrzeugen*, 2003.
- [34] M. Votsmeier, T. Kreuzer und G. Lepperhoff: *Automobile Exhaust Control*. Techn. Ber., OMG AG & Co KG, 2005.

A. OSC-Messergebnisse

A.1. DOC120

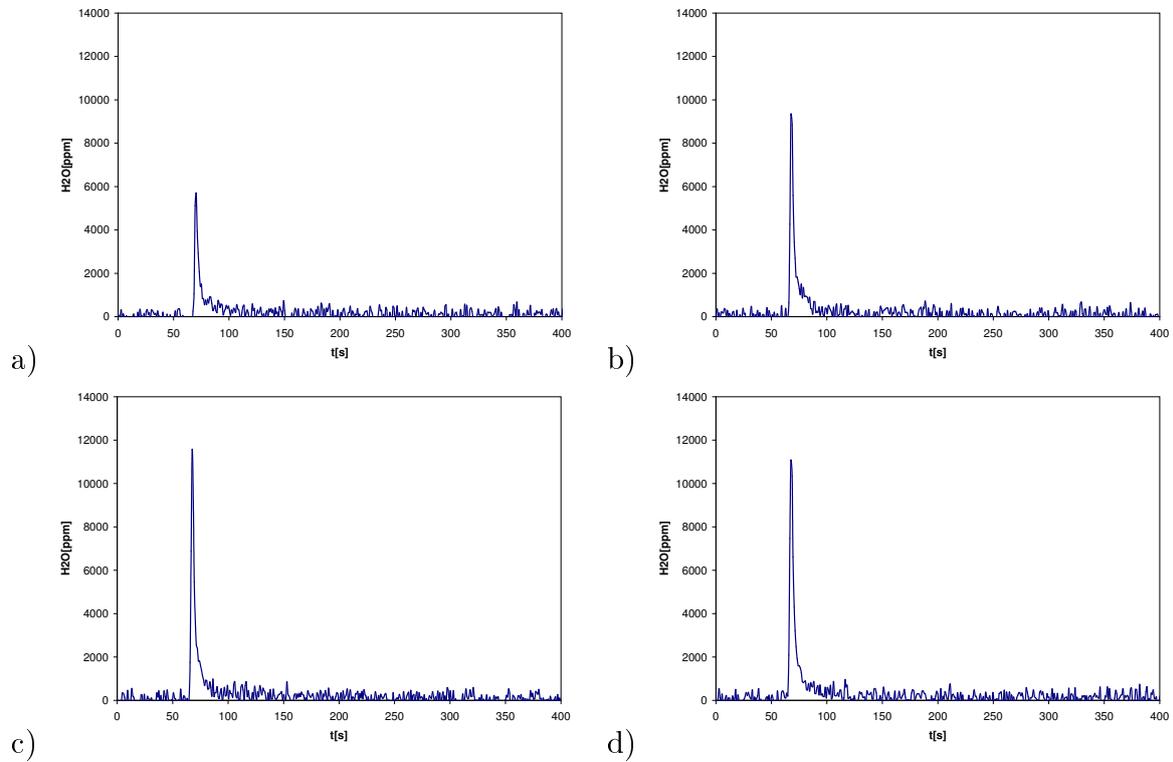


Abbildung 19: Wasserentwicklung beim DOC120 bei unterschiedlichen Reduktionstemperaturen: a) 400°C, b) 475°C, c) 550°C, d) 600°C

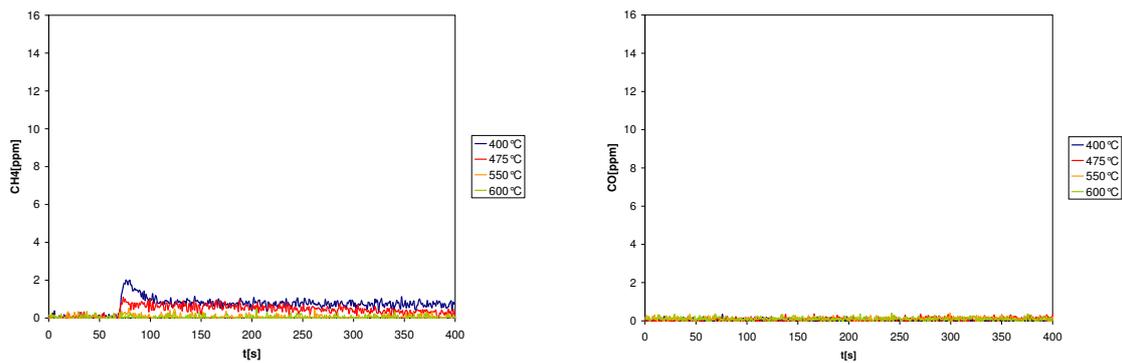


Abbildung 20: Methan- und CO-Entwicklung beim DOC120

A.2. NSC120

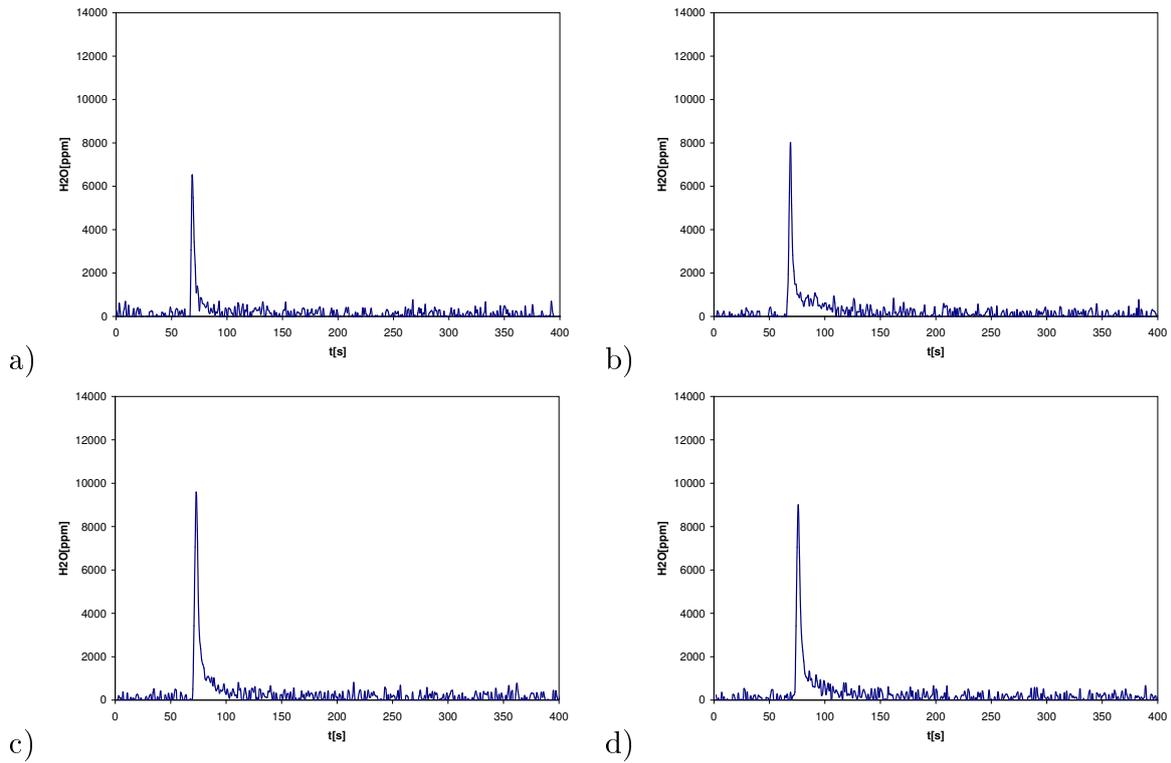


Abbildung 21: Wasserentwicklung beim NSC120 bei unterschiedlichen Reduktionstemperaturen: a) 400°C, b) 475°C, c) 550°C, d) 600°C

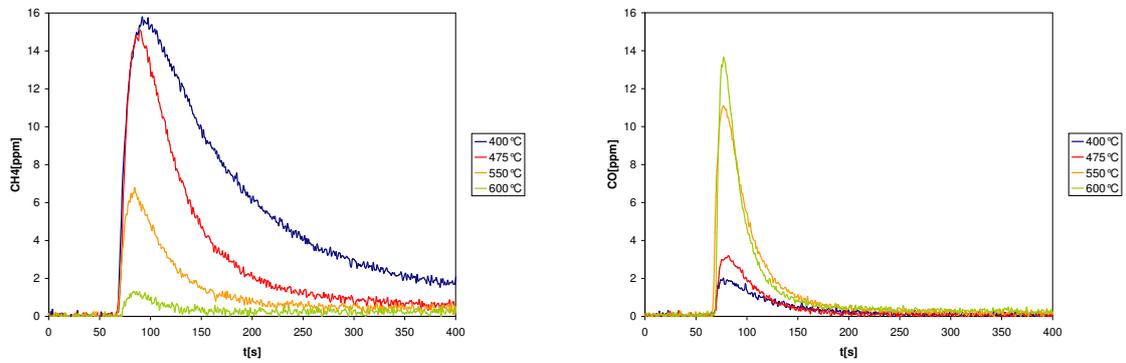


Abbildung 22: Methan- und CO-Entwicklung beim NSC120

A.3. NSC850

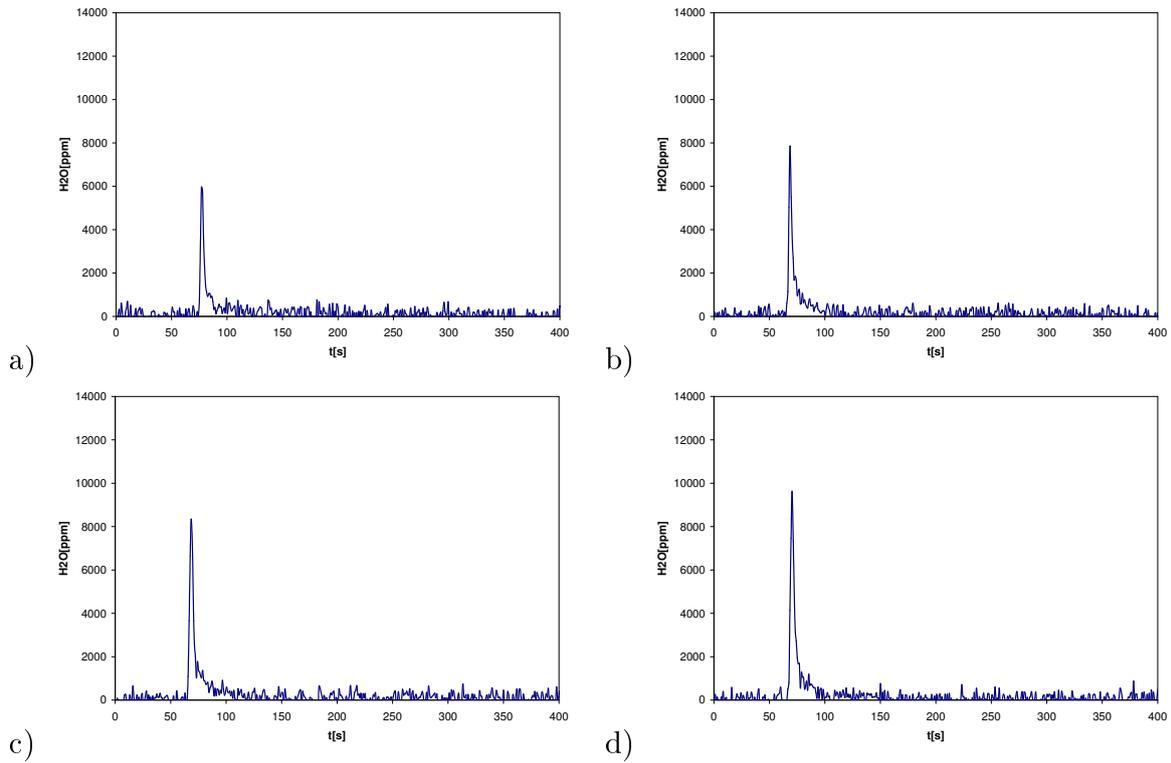


Abbildung 23: Wasserentwicklung beim NSC850 bei unterschiedlichen Reduktionstemperaturen: a) 400°C, b) 475°C, c) 550°C, d) 600°C

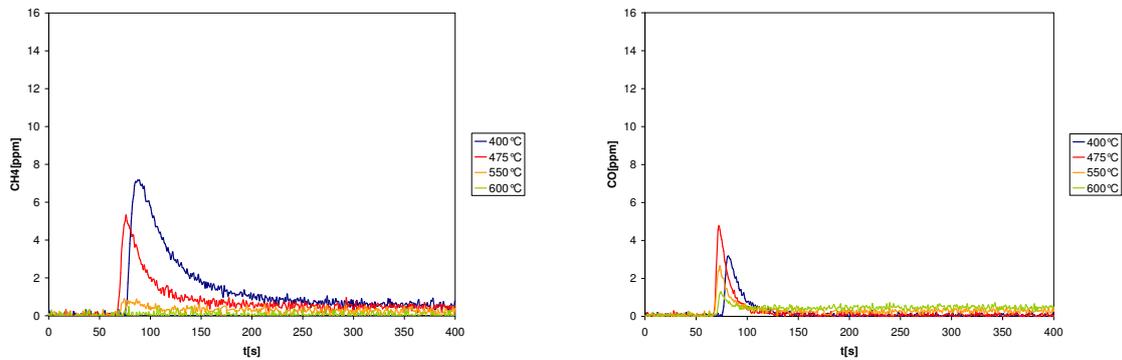


Abbildung 24: Methan- und CO-Entwicklung beim NSC850

B. Ergebnisse der stationären NO_x -Speichermessungen

B.1. DOC120

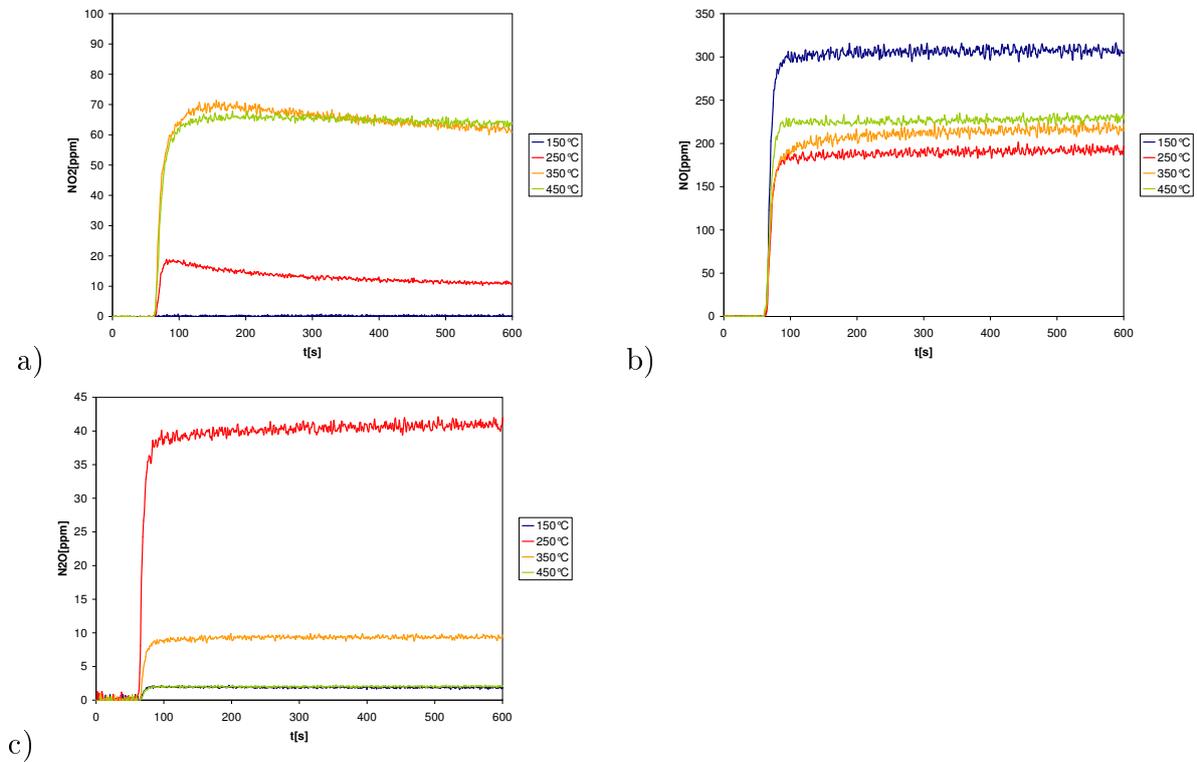


Abbildung 25: NO_x -Konzentrationen am Reaktorausgang während der Reduktion beim DOC120: a) NO_2 , b) NO , c) N_2O

B.2. NSC120

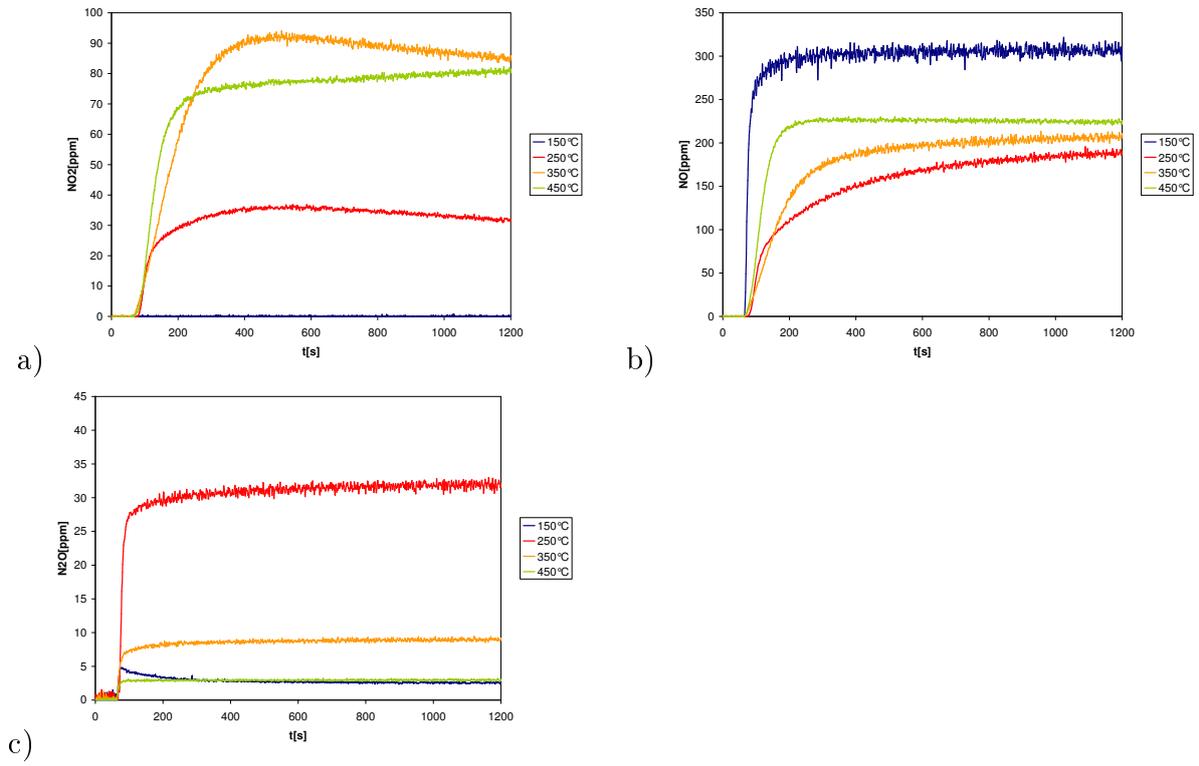


Abbildung 26: NO_x -Konzentrationen am Reaktorausgang während der Reduktion beim NSC120: a) NO_2 , b) NO, c) N_2O

B.3. NSC850

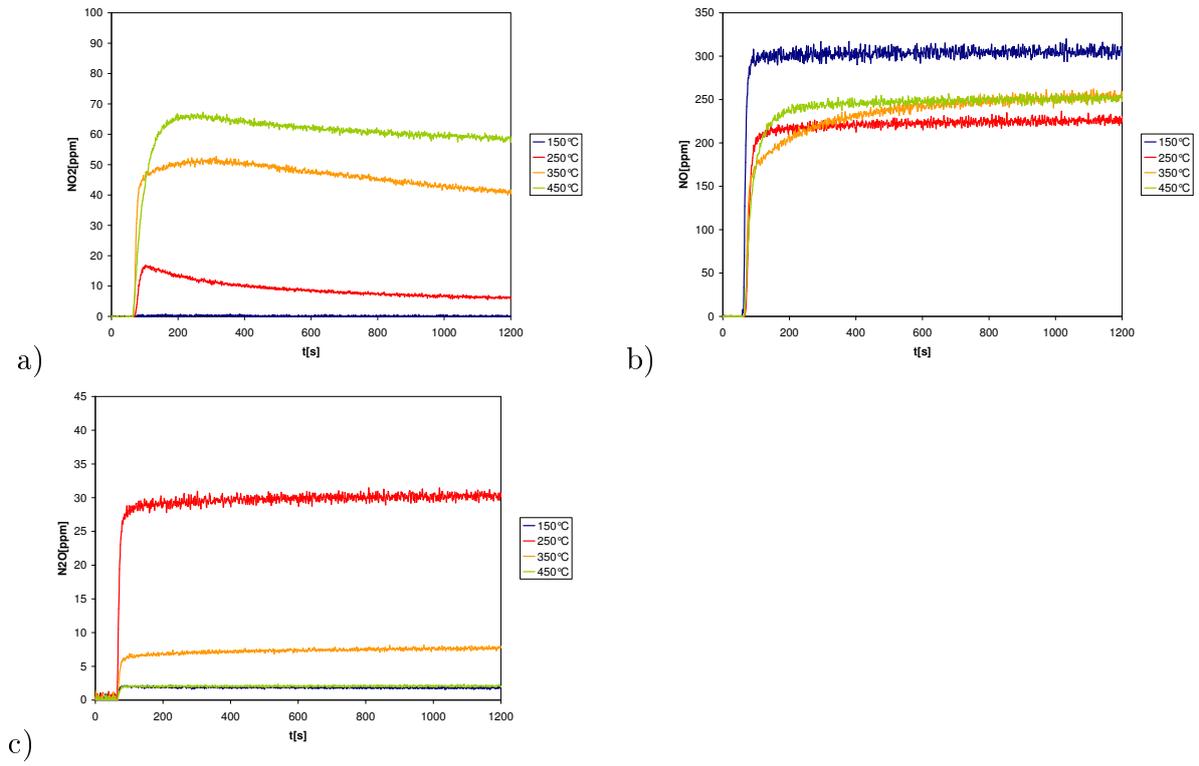


Abbildung 27: NO_x -Konzentrationen am Reaktorausgang während der Reduktion beim NSC850: a) NO_2 , b) NO , c) N_2O

C. Ergebnisse der dynamischen NO_x -Speichermessungen

C.1. DOC120

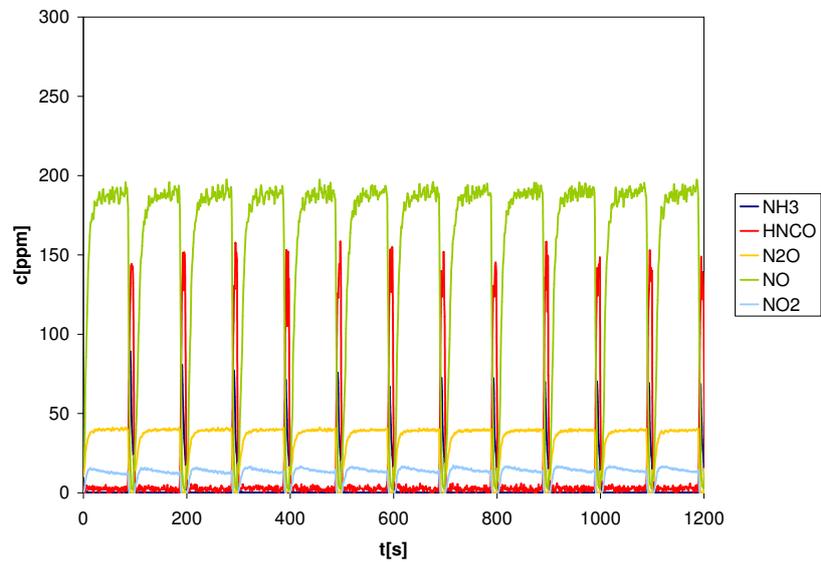


Abbildung 28: Konzentrationen entstehender Stickstoffverbindungen bei 250°C

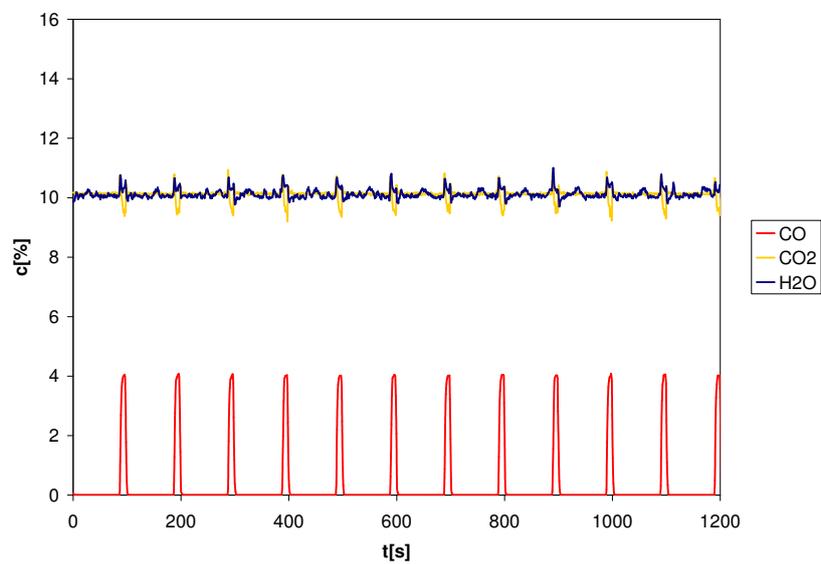


Abbildung 29: Wassergasshift-Reaktion bei 250°C

C. Ergebnisse der dynamischen NO_x -Speichermessungen

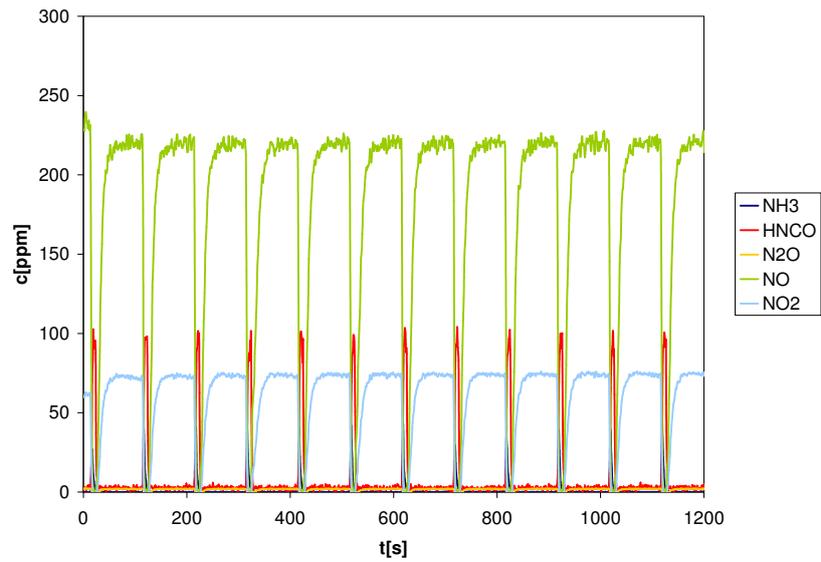


Abbildung 30: Konzentrationen entstehender Stickstoffverbindungen bei 450°C für den DOC120

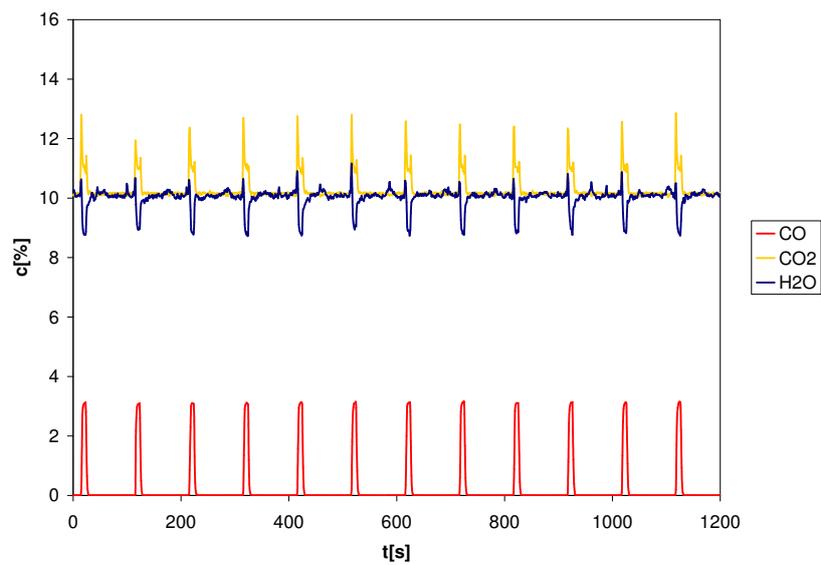


Abbildung 31: Wassergasshift-Reaktion bei 450°C für den DOC120

C.2. NSC120

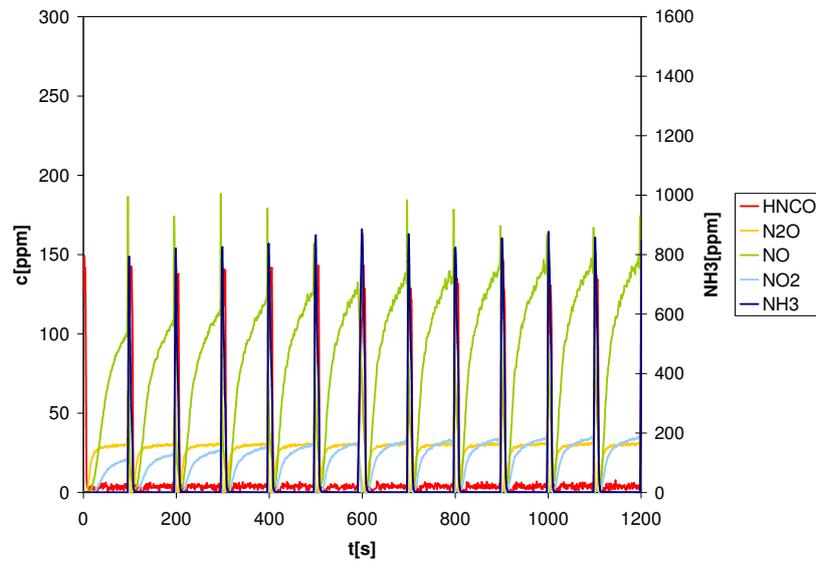


Abbildung 32: Konzentrationen entstehender Stickstoffverbindungen bei 250°C

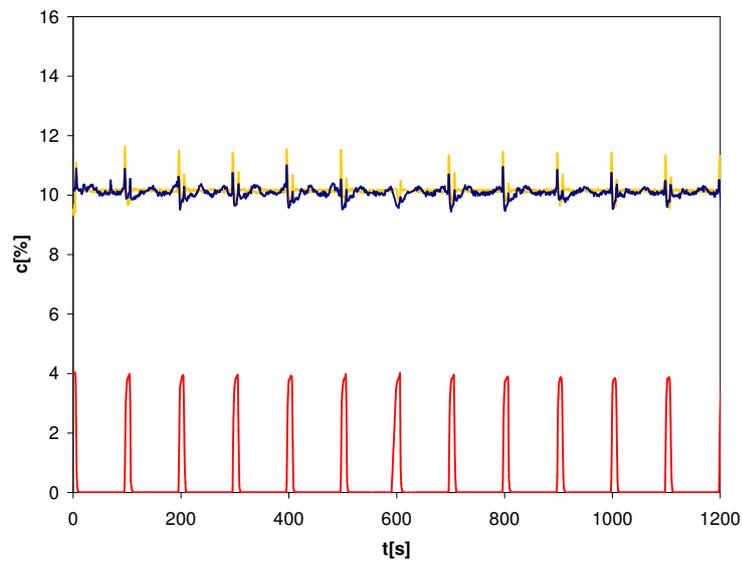


Abbildung 33: Wassergasshift-Reaktion bei 250°C

C. Ergebnisse der dynamischen NO_x -Speichermessungen

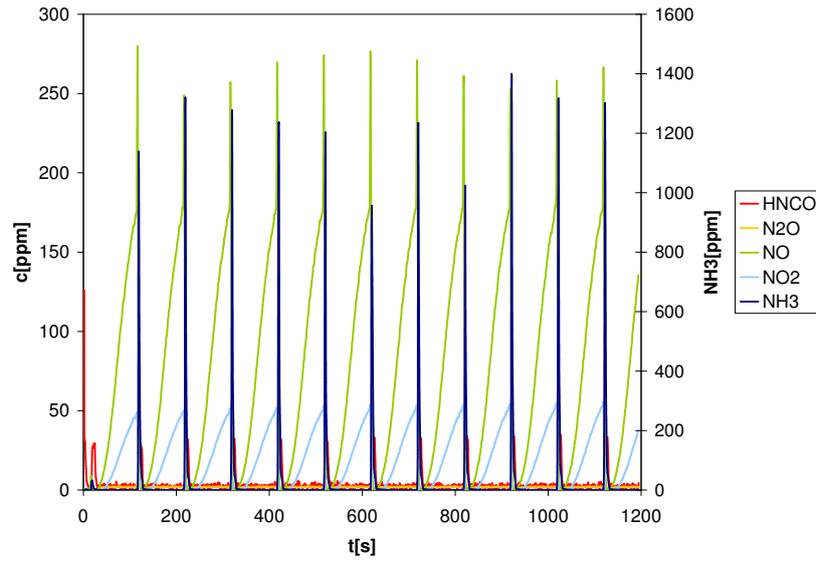


Abbildung 34: Konzentrationen entstehender Stickstoffverbindungen bei 450°C für den NSC120

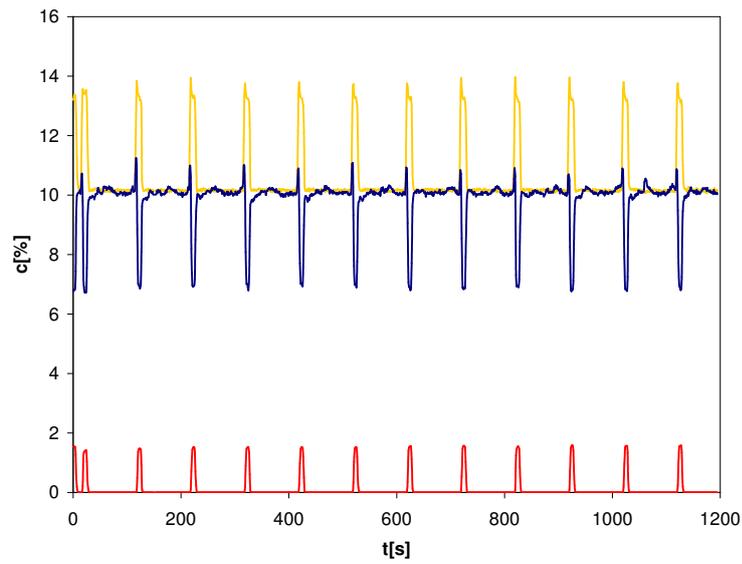


Abbildung 35: Wassergasshift-Reaktion bei 450°C für den NSC120