

Abschlussbericht

zum 30.04.2013

„KMU-innovativ – nanoSCR – Entwicklung von nanoskaligen SCR-Katalysatoren für die kombinierte NOx- und Ruß-Minderung bei Dieselmotoren“

Zuwendungsempfänger:	NanoScape AG
Förderkennzeichen:	03X0079B
Vorhabenbezeichnung:	<i>nanoSCR - Entwicklung von nanoskaligen SCR-Katalysatoren für die kombinierte NOx- und Ruß-Minderung bei Dieselmotoren</i>
Laufzeit des Vorhabens:	01.05.2010 bis 30.04.2013
Berichtszeitraum:	01.05.2010 bis 30.04.2013

Federführer:

- HJS Fahrzeugtechnik GmbH & Co KG, Dieselweg 12, 58706 Menden/Sauerland (Federführer)
Herr Dipl.-Ing. Simon Steigert, Leiter Werkstoffe und Chemie)

Projektpartner:

- NanoScape AG, Am Klopferspitz 19, 82152 Planegg-Martinsried
Herr Dr. Wayne Daniell, CEO
- TU Bergakademie Freiberg, Akademiestr 6, 09596 Freiberg
Herr Prof. Dr. Sven Kureti
- NANO-X GmbH, Theodor-Heuss-Str 11a, 66130 Saarbrücken
Herr Dr. Frank Groß, Abteilungsleiter

Inhaltsverzeichnis

1. Aufgabenstellung	3
2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	4
3. Planung und Ablauf des Vorhabens	5
4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	7
4.1 Bisherige Arbeiten der Verbundpartner	8
4.2 Projektbezogene Voruntersuchungen	10
5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen	10
6. Erzielte Projektergebnisse	11
6.1 Entwicklung von Syntheserouten zur Herstellung von Zeolithstrukturen mit nicht-agglomerierten Partikelgrößen < 1 µm.....	11
6.2 Optimierung der Syntheseroute um gezielte Si:Al Verhältnisse zu erreichen:.....	12
6.3 Aufskalierung der Synthesen in den Labormaßstab	13
6.4 Ergebnisse der Zeolithsynthesen	15
6.5 Metallionenbeladung der NanoZeolithe	17
6.6 Beschichtung von SMF-Ronden	20
6.7 Optimierung der Prozesse und scale-up	26
7. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Projektergebnisse	27
8. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	27
9. Erfolgte und geplante Veröffentlichung der Forschungsergebnisse	28

1. Aufgabenstellung

Die Abgasgesetzgebung sieht weltweit eine weitere Verringerung der motorischen Emissionen vor. Um dem auch bei kleiner werdenden Bauräumen über eine spezialisierte Abgasnachbehandlung Rechnung tragen zu können, sollte im Rahmen des Verbundvorhabens eine Beschichtung für Partikelfilter, speziell Sintermetallfilter, entwickelt werden. Die Aufgabenstellung lag in der Entwicklung neuartiger Beschichtungen, die es ermöglichen, Sintermetallfilter mit der Funktionalität zur Minderung von Stickoxiden auszustatten. Als Verfahren wurde dazu die selektive katalytische Reduktion (SCR) gewählt, die die Verwendung von Harnstoff als Reduktionsmittel vorsieht.

Um die Beschichtung von porösen Medien mit Poren im Mikrometer-Bereich zu ermöglichen, zu denen auch der Rußpartikelfilter gehört, sind nanoskalige Partikel sehr vorteilhaft. Durch die geringe Teilchengröße von Nanopartikeln sollte es beim Beschichten von porösen Medien zur keiner nennenswerten Veränderung der Porenstruktur kommen.

Ein solches kombiniertes SCR/DPF-System sollte in erster Linie bei Bussen, Lkw und Baumaschinen („Off-Road-Bereich“) zum Einsatz kommen, könnte prinzipiell jedoch auch auf Schiffsmaschinen, Schienenfahrzeuge und den Pkw-Sektor übertragen werden. Zudem könnte der Nano-SCR-Katalysator auch bei anderen Substraten, etwa reinen Katalysatorträgern, und anderen Antriebsaggregaten angewendet werden.

Folgende Parameter wurden im Rahmen eines Lastenheftes zusammen mit der Firma HJS definiert:

- Katalysatortyp: Zeolith (Fe- bzw. Cu-) ausgetauscht oder Mischoxide
- Katalysatorform: Partikel, in Wasser dispergierbar
- Größe der Katalysatorpartikel: $d_{90} < 1 \mu\text{m}$ in Entwicklungsstufe 1, $d_{90} < 0,5 \mu\text{m}$ in Entwicklungsstufe 2. d_{10} jeweils $> 10 \text{ nm}$ um Agglomeratbildung gering zu halten.
- Porenradien der Zeolithe: 0,6-0,7nm
- Silizium-Aluminium-Verhältnis der Zeolithe: 10-20.
- Eisengehalt bei Zeolithen: Im Bereich 0,5 bis 5 % erwartet
- BET-Oberfläche: Im Bereich $100 \text{ m}^2/\text{g}$.
- Feststoffgehalt in Suspensionen: Mind. 10 Gewichts-%, max. 25 % benötigt
- Dichte der Katalysators: max. $9 \text{ g}/\text{cm}^3$
- Farbe des Katalysators: nicht relevant
- Lagerstabilität/Topfzeit der Suspensionen: mind. 6 Wochen (ggf. unter Rühren)
- pH-Wert der Suspensionen: 3 bis 10
- Viskosität der Suspensionen: $< 10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (Brookfield-Methode, Low Viscosity Adapter, 30 U/min)
- Verbotene Elemente: Radioaktive Substanzen, karzinogene Substanzen, Blei, Cadmium, Quecksilber und deren Verbindungen, Chrom VI.
- Unerwünschte Elemente in den Suspensionen: Alkali und Erdalkali, Chlor, Phosphor, Schwefel, Platin, Palladium, Gold
- REACH: Registrierung, sofern erforderlich
- Suspensionsbasis: Wasser, Alkohole sind möglichst zu vermeiden
- Zersetzungstemperatur von organischen Suspensions-Additiven: $450 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 h an Luft
- Maximale Trocknungstemperatur bis Wiederbeschichtbarkeit: $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 h an Luft
- Auftrags-Verfahren: Tauchen, sprühen, rollen
- Lager- und Transporttemperatur: 5 bis $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 bis 95 % rel. Feuchte, reduziertes Tageslicht

- Veränderungen des Sintermetallfilter durch eine Beschichtung: Luftdurchlässigkeit: Mind. 50 m³/h/m² bei 200 Pa Differenzdruck und 20 °C
- Keine Vergiftung des Katalysators durch AdBlue® oder durch dessen Zersetzungsprodukte.
- Keine Vergiftung des Katalysators durch übliche Abgasbestandteile (N₂, O₂, CO, CO₂, H₂O, C_xH_y, Ruß)
- Geringe Vergiftung des Katalysators durch übliche Begleitbestandteile des Abgases: Schwefel und Schwefel-Verbindungen, Phosphor und Phosphor-Verbindungen, Calcium und Calcium-Verbindungen, Zink und Zink-Verbindungen, Magnesium und Magnesium-Verbindungen, Chloride, Natrium und Natrium-Verbindungen, Silizium, Aluminium, Eisen, Chrom
- Geringe Alterung durch thermische Belastung: Die Restaktivität nach der 2. thermischen Alterung soll noch 50 % betragen
- Zielpreis bei Abnahmemengen von > 1.000kg Suspension (10%ig) pro Jahr: <200Euro/kg getrockneter Katalysator (>20Euro/kg 10%ige-Suspension)

Für die Arbeitspakete der NanoScape ergaben sich daraus folgende Aufgabenstellungen:

- Entwicklung einer Syntheseroute zur Herstellung von MFI-, FAU- und BEA-Zeolithstrukturen.
- Optimierung der Syntheseroute zum Erreichen gezielter Si/Al-Verhältnisse (mit Werten zwischen 10 und 20).
- Reproduzierbare Zeolith-Herstellung und Beladung der Zeolithe mit Eisen, Kupfer u.ä. (Fe-Gehalt: 0,2 - 5,0 wt.%)
- Reduzierung der Partikelgröße: < 500 nm, möglichst < 100 nm
- geringe Dichte nicht dispergierbarer Agglomerate (> 2 µm Größe)
- Skalierbarkeit des Herstellungsverfahrens (50 - 100 g Mengen für erste Versuche; ca. 500 g für Prüfstandtests; Ausblick für Aufskalierung Richtung 1 - 10 kg Ansätze).

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Da es sich bei der Herstellung von nanoskaligen Zeolithen um neue Prozessverfahren handelt, die nicht einfach aus der traditionellen Zeolithsynthese übernommen werden können, lagen zu Beginn des Projekts bei NanoScape vor allem Erfahrungen mit kleinporigen Zeolithen (z.B. LTA) vor, welche für die geplanten katalytischen Anwendungen ungeeignet sind. Die Partner HJS, NanoScape und AK Prof. Kureti haben gemeinsam projektrelevante Voruntersuchungen auf der Basis neuer Fe-haltiger SCR-Zeolithkatalysatoren durchgeführt. Dabei hat NanoScape erste Herstellungsverfahren aus bekannter Literatur für Zeolithmaterialien in Größen ca. 1 µm angewandt, um Materialien zur Verfügung stellen zu können. Bei HJS wurden die Katalysatoren auf SMF-Labormuster aufgebracht und bei UKA getestet. Diese ersten Ergebnisse waren sowohl im Hinblick auf Aktivität, und Hydrodynamik bzw. Gegendruckverhalten vielversprechend, so dass diese Ergebnisse eine wichtige Basis für das geplante Vorhaben darstellten.

Großporige Zeolithe mit Partikelgrößen im Mikrometerbereich wurden bei NanoScape bereits zur Verkapselung von z.B. Farbstoffen eingesetzt, jedoch zeigten sich in der Vergangenheit dabei große Herausforderungen an die ökonomische Skalierung der Herstellung der Zeolithe vom Mikrometer- in den Nanometer-Maßstab.

Auch die Metallionenbeladung (z.B. mit Eisenionen) von mikroskaligen Zeolithen wurde bei NanoScape bereits zu Beginn des Vorhabens eingesetzt, jedoch mussten neue Verfahren entwickelt werden, um die Agglomeration der nanoskaligen Zeolithe bei Aufreinigungs- und Waschschritten während der Synthese und Metallionenbeladung zu vermeiden.

Eine Eisenbeladung erfolgt zweckmäßig in erster Linie durch einen Ionenaustausch. Hierzu können Eisensalze verwendet werden, wobei eine zu hohe Ionenkonzentration während des Austauschs den kolloidalen Zustand der Nano-Zeolithe stören wird. Die Wahl des verwendeten Eisensalzes und die Prozessbedingungen sind entscheidend für den Erfolg der Modifizierung. Es sollten Eisensalze mit einer geringen Neigung zur Hydrolyse verwendet werden, da eine Hydrolyse während des Ionenaustauschs die Austauschkinetik entscheidend beeinflusst und die bevorzugten Gitterplätze für Eisenionen ändern wird.

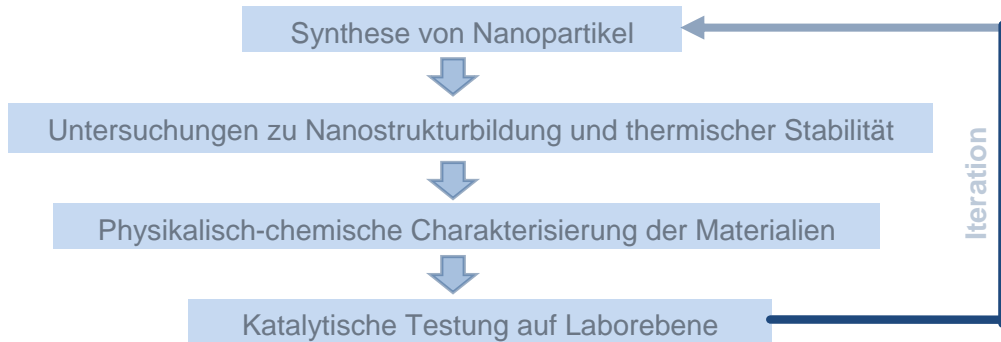
Aus diesen Gründen wurden bei NanoScape zuerst Synthesevorschriften entwickelt und getestet, um die gewünschten Zeolithstrukturen mit den geeignetsten SiO₂:Al₂O₃-Verhältnissen herstellen zu können. Bei erfolgreicher Struktursynthese musste dann an der Verkleinerung der Partikelgrößen gearbeitet werden, sowie an Verfahren zur Metallionenbeladung entwickelt werden, welche die wässrigen Suspensionen nicht stören (z.B. gelieren) oder zu einer Agglomeration der Zeolithpartikel führen.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

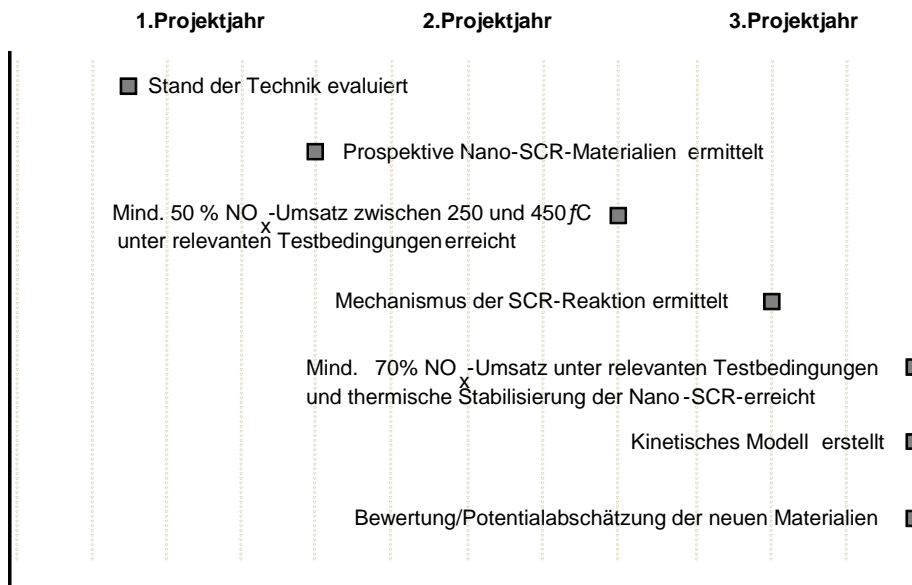
Der Arbeitsplan zur Realisierung der Aufgabenstellung im Rahmen des Forschungsvorhabens gliederte sich bei NanoScape in 12 Arbeitspakete:

- AP1** Entwicklung einer Syntheseroute zur Herstellung der ausgewählten FAU- und BEA-Zeolithe Strukturen in < 1 µm Größe.
- AP2** Optimierung der Syntheseroute um gezielte Si:Al Verhältnisse zu erreichen.
- AP3** Herstellung erster Zeolith-Muster und Beladung der Zeolithe mit Eisen
- AP4** Physikalisch-chemische Charakterisierung der hergestellten Zeolithe (Kleinwinkelröntgenbeugung, REM, BET). Lieferung an AK Prof. Kureti für Screening-Tests.
- AP5** Weitere Reduzierung der Partikelgröße Richtung < 500 nm (möglichst < 100nm)
- AP6** Weitere Modifizierung der Syntheseroute (abhängig von Ergebnissen der UKA) hinsichtlich Si:Al Verhältnis und Fe-Beladung
- AP7** Herstellung Fe-beladene Zeolith-Proben < 500nm (möglichst < 100nm).
- AP8** Physikalisch-chemische Charakterisierung der neu-hergestellten, Fe-beladenen Zeolithe (Kleinwinkelröntgenbeugung, REM, BET). Lieferung an UKA für weitere Screening-Tests.
- AP9** Weitere Modifizierung der Syntheseroute hinsichtlich hydrothormaler Stabilisierung der Nano-Zeolithe.
- AP10** Herstellung und Lieferung weitere Proben als Suspension (für Screening Untersuchungen auf SMF Träger).
- AP11** Herstellung von Materialien für die Prüfstanduntersuchungen.
- AP12** Aufskalierung der Synthese in den Labormaßstab, um die Verfügbarkeit des Materials zu erhöhen und gleichzeitig die Kosten zu senken (und dadurch den Weg zur weiteren Aufskalierung und evtl. Kommerzialisierung vorzubereiten).

Die Arbeitspakete bauten inhaltlich stark aufeinander auf und erforderten eine stetige Rückkopplung zwischen den Projektpartnern. Da das Konzept der wissensbasierten Entwicklung der nanoSCR-Katalysatoren für das Vorhaben zugrundegelegt und von den Projektpartnern auch sehr gut abgedeckt wurde, wurde das Konzept der hierarchischen Verzahnung der Einzelschritte und der Iteration bei der Entwicklung der Zeolithe angewendet:



Während der Projektlaufzeit wurden mehrere Gesamtprojekt-Meilensteine und ein Abbruchkriterium definiert, deren Kriterien aus Sicht der Projektpartner erfüllt wurden:



Abbruchkriterium bei Meilenstein nach 24 Monaten Projektlaufzeit:

- Mindestens 50% NO_x-Umsatz zwischen 250°C und 450°C unter relevanten Testbedingungen

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Das wesentliche Ziel des Vorhabens war die Weiterentwicklung der kombinierten Ruß- und NO_x-Minderung bei Dieselmotoren durch die Implementierung eines neuartigen Nano-SCR-Katalysators in Partikelfiltersysteme. Dabei lag der Fokus der Projektarbeiten ausschließlich auf der Verwendung von Sintermetallfiltern, die ich bei der Firma HJS Fahrzeugtechnik und deren Kunden seit langem bestens bewährt haben. Durch die Kombination des SCR-Katalysators mit dem Partikelfilter in einem Bauteil lässt sich die Abgasnachbehandlung wesentlich kompakter gestalten und verschiedensten Abgassystemen wie z.B. bei Bussen, LKW und Baumschienen einsetzen.

Die Aufgabe des Forschungsvorhabens bestand darin, in einem interdisziplinären Ansatz neue nanoskalige, toxikologisch unbedenkliche Katalysatormaterialien auf der Basis von Eisen und Cer zu finden, die die SCR-Reaktion im Dieselabgas nachhaltig beschleunigen und insbesondere auch eine hohe thermische und chemische Stabilität aufweisen; die genannten Aktivkomponenten bieten sich auf Grundlage von Voruntersuchungen und Literaturveröffentlichungen an ^{1, 2, 3}. Neben den Vorteilen auf katalytischer Ebene (hohe Aktivität und Selektivität) bieten nanoskalige Katalysatoren bereits heute Vorteile bei der Herstellung beschichteter Substrate. So kann über die nanoskaligen Rohstoffe sicher gestellt werden, dass es insbesondere bei Partikelfiltern nicht zu einer nennenswerten Veränderung der Porenstruktur kommt. Mit mikroskaligen Katalysatoren verändern sich bei Abgas-Katalysatoren und insbesondere bei Partikelfiltern die Gegendruckeigenschaften. Erhöhter Gegendruck durch die klassischen Katalysatorenssysteme führt aber zu einem Kraftstoff-mehrverbrauch und damit wieder zu erhöhten Emissionen der Verbrennungskraftmaschine. Durch die breit gefächerten Möglichkeiten der Beschichtungstechnik für nanoskalige Katalysatoren (z. B. Tauch- und Sprühverfahren) sollten sich auch komplexe Geometrien verfahrenssicher mit dem Katalysator beschichten lassen. Anders als bei konventionellen groben Katalysatoren ist die Beschichtung auch in kleineren Stückzahlen gut realisierbar, sodass es kaum Einschränkungen bei der späteren wirtschaftlichen Umsetzung geben dürfte.

Zur NO_x-Entfernung aus Dieselabgas werden derzeit zwei alternative Nachreinigungsverfahren favorisiert, nämlich die NO_x-Speicher-Katalysator-Technik (NSK) und die SCR-Technologie (Selective Catalytic Reduction). Die NSK-Technik ⁴ wurde ursprünglich für den mager betriebenen Ottomotor entwickelt und wird seit einigen Jahren auf Dieselmotoren übertragen. Der NSK besteht aus den Edelmetallkomponenten Platin und Rhodium sowie basischen Speichermedien, wie etwa Al₂O₃, BaCO₃ und CeO₂. In der normalen mageren Betriebsphase werden am Platin CO und unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) zu CO₂ bzw. H₂O oxidiert und so aus dem Abgas entfernt. Zudem kommt es zur Oxidation des NO zu NO₂, welches nachfolgend an den Speichermedien chemisorbiert wird. Ist die NO_x-Speicherkapazität erschöpft, wird das Abgas kurzzeitig angefettet. Hierbei werden die gespeicherten Stickstoffoxide wieder freigesetzt und an den Edelmetallkomponenten mit den unter diesen Bedingungen vorhandenen Reduktionsmitteln CO, HC und H₂ umgesetzt. Ein erheblicher Nachteil der NSK-Technologie besteht allerdings in der hohen Vergiftungsanfälligkeit der NO_x-Speichermedien gegenüber dem im Abgas vorhandenen SO₂.

¹ R.Q. Long, R.T. Yang, J. Catal. 188 (1999) 332.

² G. Qi, R.T. Yang, Appl. Catal. B 60 (2005) 13.

³ Y. Li, H. Cheng, D. Li, Y. Qin, S. Wang, Chem. Comm. (2008) 1470.

⁴ N. Fekete, R. Kemmler, D. Voigtländer, B. Krutzsch, E. Zimmer, G. Wenninger, W. Strehlau, J.A.A. van den Tillaart, J. Leyrer, E.S. Lox, W. Müller, SAE paper 960133, 1996.

Bei der SCR-Technik^{5, 6} wird NO_x kontinuierlich durch Ammoniak an einem Katalysator zu Stickstoff und Wasser umgesetzt. Dieses Verfahren ist bereits seit den 1980er Jahren zur Entstickung stationärer Kraftwerksanlagen im Einsatz und ist die einzige Technologie, die in der Lage ist, NO_x unter sauerstoffreichen Bedingungen selektiv zu Stickstoff zu reduzieren. Für die Applikation bei Dieselanwendungen wird die Freisetzung des Reduktionsmittels „on board“ aus einer wässrigen Harnstoff-Lösung („AdBlue“) favorisiert. Neben generellen verfahrenstechnischen Herausforderungen, z. B. im Hinblick auf die exakte Dosierung des Harnstoffs, besteht ein erheblicher Nachteil des Verfahrens in der thermischen Instabilität des bislang verwendeten V₂O₅/WO₃/TiO₂-Katalysatorsystems. Diese Katalysatorsysteme sind daher nur bis zu einer Temperatur von etwa 600 °C spezifiziert und daher für die direkte Kombination mit Partikelfiltern, bei denen Spitzentemperaturen über 800 °C auftreten können, ungeeignet. Zudem ist die katalytisch aktive Komponente V₂O₅ giftig und umweltgefährlich. Der MAK-Wert von V₂O₅ beträgt 0,05 mg/m³ und so dass diese Substanz strenger reglementiert ist als Bleioxid (0,1 mg/m³)⁷. Ein eventueller Austrag an Katalysatormasse, der im Fahrzeugbetrieb durch mechanischen Abrieb oder Sublimation (Smp.: 650 °C) erfolgen kann, ist folglich unbedingt zu vermeiden. Als alternative SCR-Katalysatoren haben sich vor allem eisenoxidbasierte Materialien in Kombination mit Zeolithen erwiesen. In jüngster Zeit sind auch vielversprechende Ergebnisse an CeO₂-Systemen bekannt geworden.

Hinsichtlich der Minderung der Rußemission wird die Verwendung von Diesel-Partikelfiltern in Betracht gezogen, die in bestimmten Intervallen durch motorseitige Erhöhung der Abgastemperatur regeneriert werden. Die Zündtemperatur des Rußes kann dabei durch den Einsatz von Metallkomponenten, die etwa in Form von Kraftstoffadditiven zugeführt werden, deutlich verringert werden⁸. Eine weitere Verfahrensweise ist die CRT-Technik, welche die kontinuierliche Entfernung des am DPF abgeschiedenen Rußes durch Stickstoffdioxid vorsieht^{9, 10}. Bei dieser Reaktion werden hauptsächlich CO₂ und NO als Produkte gebildet. Das erforderliche Stickstoffdioxid wird durch die Konvertierung von NO mit Sauerstoff an einem vorgeschalteten Oxidationskatalysator erzeugt.

Neben diesen Konzepten zur NO_x- und Ruß-Minderung wurde in den letzten Jahren von Toyota die DPNR-Technik (Diesel Particulate NO_x Reduction) entwickelt, welche die gleichzeitige Entfernung der beiden Schadstoffe durch Kombination aus DPF und NSK beinhaltet¹¹. Das u.a. von HJS Fahrzeugtechnik entwickelte SCRT-Verfahren sieht ebenfalls die simultane Entfernung von NO_x und Ruß vor, wird jedoch hier durch die Verknüpfung der SCR- und CRT-Technologie in separaten Modulen erreicht.

4.1 Bisherige Arbeiten der Verbundpartner

Die Partner des Verbundprojekts verfügen über eine einschlägige Expertise, die für die Durchführung des Vorhabens von großem Nutzen war.

Die Firma HJS hat vor 5 Jahren einen neuartigen Rußpartikelfilter auf den Markt gebracht, der aus einem porösen metallischen Filtermaterial besteht. Dieses Filtermaterial lässt einen hohen Freiheitsgrad bei der Filtergestaltung zu. Damit war es möglich, entgegen bisher verbreiteten keramischen Filtern, eine hohe Speicherfähigkeit für nichtregenerierbare Aschen zu realisieren. Zudem ist die Reinigung dieser Sintermetallfilter sehr einfach und effizient durch-

⁵ V. Tufano, M. Turco, Appl. Catal. B 2 (1993) 9.

⁶ R.M. Heck, Catal. Today 53 (1999) 519.

⁷ Sicherheitsdatenblatt gemäß EG-Richtlinie 91/155/EWG.

⁸ B. van Setten, P. Russo, S.J. Jelles, M. Makkee, P. Ciambelli, J.A. Moulijn, React. Kinet. Catal. Lett. 67(1) (1999) 3.

⁹ B.J. Cooper, J.E. Thoss, SAE Paper 890404, 1989.

¹⁰ A. Setiabudi, B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B 35 (2002) 159.

¹¹ T. Fujimura, S. Matushita, T. Tanaka, K. Kojima, Tagungsband 23. Wiener Motorensymposium, 2002.

zuführen. Die Filter sind für eine Einsatzdauer im Bereich der Motorenlebensdauer und darüber hinaus geeignet.

Für die Regeneration der Sintermetallfilter wurde auf Basis von nanoskaligen Oxidkeramiken und Platingruppen-Edelmetallen eine Beschichtung entwickelt, die optimal zu mikro- und makroskaligen Struktur des Sintermetallfilters passt. Klassische Beschichtungsmaterialien ließen sich nur mit erheblichen Hürden und Nachteilen aufbringen. Durch die gut haftende Nano-Beschichtung mit Al₂O₃- und SiO₂-Partikeln können die Filter auch mehrmals mit einem einfachen Nassreinigungsverfahren von Aschen befreit werden. Ziel ist es, die positiven Produktmerkmale dieser bereits bekannten und produktionstechnisch beherrschten Regenerationsbeschichtung auch auf die deutlich komplexeren Beschichtungen zur Stickoxidreduzierung zu übertragen.

Seit dem Jahre 1998 beschäftigt sich HJS zudem mit der Entwicklung von SCR-Systemen für die Abgasnachbehandlung bei Dieselmotoren. Hierbei konnte die Erteilung einiger Patente¹² erzielt werden. Das Interesse potentieller Kunden an SCR-Systemen begann erst wieder mit der Einführung der Abgasstufe Euro IV (2005) zu steigen, sodass die Konzepte bisher nicht wirtschaftlich in den Nachrüstmärkten umgesetzt werden konnten. Im nennenswerten Umfang konnten von HJS erst seit 2008 SCR und SCRT-Systeme für die Nachrüstung, vor allem im Personennahverkehr, vermarktet werden.

NanoScape ist ein führender Hersteller von porösen, nanokristallinen Materialien und Entwickler von Anwendungslösungen für u.a. CleanTech Märkte (z.B. Luft- und Wasserreinigung). Zu den Produkten gehören nanokristalline Kieselsäureverbindungen und Aluminiumsilikate, u.a. Zeolithe, als Pulver oder Suspension sowohl in wässrigen, als auch in organischen Lösungsmitteln. Das Ziel von NanoScape besteht darin, kundenangepasste Technologien zu entwickeln, um so neue Märkte erschließen zu können. NanoScape ist bereits mit einigen Nano-Zeolithtypen (u.a. LTA, LTL, FAU) auf dem Markt und beliefert Kunden aus den Bereichen der „CleanTechnology“ (Wasser- und Luftreinigung; Wärmerückgewinnung), der Verpackungsindustrie und der Analytik. Mit dem Produkt NanoZeolith-LTA (mit einer Partikelgröße von 300nm) ist es der Firma in den letzten Jahren gelungen ein Material in 200kg-Ansätzen herzustellen (jährliche Produktion > 2 Tonnen) und damit die weltweite Vermarktung neuartiger Wärmerückgewinnungsanlagen zu ermöglichen.

NANO-X entwickelt und produziert neuartige Werkstoffe der chemischen Nanotechnologie mit multifunktionellen Eigenschaften. Die Dienstleistungen des Unternehmens reichen dabei von der Technologieberatung über zielgerichtete Anpassungsentwicklungen bis hin zur Produktion der gewünschten Systemlösungen. Zu dem Produktportfolio von NANO-X gehören Industriebeschichtungen auf Glas, Keramik, Metallen und Kunststoffen. Hier sind u.a. selbstreinigende Oberflächen auf Basis der Photokatalyse (Nanotitandioxid) für Thermoplasten (PC, PMMA, PVC) sowie katalytisch wirkende Nanokomposite als geruchs-, ruß- oder schadstoffzersetzende Beschichtungen für Glas oder Metalle zu nennen. Die Applikation erfolgt in der Regel beim Kunden über gängige Nassbeschichtungsverfahren (z.B. Walzen, Sprühen, Tauchen). NANO-X produziert die genannten Beschichtungsmaterialien qualitätsgesichert im Tonnenmaßstab für breit gefächerte Kundenanwendungen. NANO-X verfügt über einen umfangreichen Kenntnisstand in der Entwicklung, Herstellung und Applikation von Träger- bzw. Katalysatorbeschichtungen. Das Unternehmen synthetisiert beispielsweise ein nanostrukturiertes Trägermaterial zur kommerziellen Beschichtung von Dieselmotorsintermetallfiltern beim Projektpartner HJS. Darüber hinaus entwickelt die NANO-X im Bereich der automobilen und stationären Abgaskatalyse Nanokomposit-Werkstoffe, die zum Ziel haben teures Platin in den Katalysatorträgern gegen gut verfügbare und kostengünstigere, edelme-

¹² DE 19720209, DE 19912374.

tallfreie Alternativen zu ersetzen. Hier liegen bereits vielversprechende Ansätze und Ergebnisse vor.

Die Universität Karlsruhe (UKA) verfügt über langjährige Erfahrungen auf dem Gebiet der katalysierten Abgasreinigung, vor allem in Bezug auf die Schadstoffe Ruß, CO, NO_x und N₂O. Neben den konkreten Projektzielen verfolgen die Forschungsaktivitäten das übergeordnete Konzept, ein fundamentales Verständnis für die Oberflächenchemie von katalytischen Fe₂O₃-Strukturen zu entwickeln. So werden bei der CO-Oxidation¹³, der Ruß/O₂-, Ruß/NO_x/O₂-^{14, 15} und SCR-Reaktion^{16, 17, 18, 19, 20} systematisch eisenoxidhaltige Katalysatoren eingesetzt. In den einzelnen Projekten werden die Art der aktiven Fe₂O₃-Zentren, der Reaktionsmechanismus und die intrinsische Kinetik ermittelt, auf deren Grundlage jeweils ein kinetisches Modell erstellt wird. Das Fernziel besteht darin, die systemspezifischen Modelle in ein umfassendes Gesamtkonzept zu integrieren, das die gezielte, also wissenschaftsbasierte Entwicklung neuer Fe₂O₃-Abgaskatalysatoren ermöglicht. Im Hinblick auf das Thema des vorliegenden Antrags wurde gemeinsam mit der Fa. HJS das DBU-Projekt „Entwicklung eines vanadiumfreien SCR-Katalysators und Implementierung in das SCRT®-System zur gleichzeitigen Entfernung von Stickstoffoxiden und Ruß aus Diesel-Abgas“ bearbeitet, in dem UKA einen neuen mikroskaligen Fe/HBEA-Zeolith entwickelte^{17,19}. Die Zielrichtung dieses Projekts lag darin, den SCR-Katalysator auf gängige Keramikwaben aufzubringen, die dem Sintermetallfilter nachgeschaltet sind. Für die direkte Integration in das Partikelfiltersystem, auf die das hier beantragte Vorhaben fokussiert, kommt dieser mikroskalige SCR-Katalysator aus Gründen der Hydrodynamik nicht in Frage. Vielmehr müssen die Katalysatormaterialien auf den Nano-Bereich herunterskaliert und damit in besonderer Weise thermisch stabilisiert werden. Zudem waren zum Projektbeginn des damaligen DBU-Projekts Nano-Zeolithe noch nicht in Betracht gekommen. Jedoch fließen die vorhandenen Projektergebnisse in das neue, hier beantragte Projekt mit ein. So stehen die Erkenntnisse zu den katalytischen Mechanismen, die Größenordnungen der Eisen-Dotierungen und der Alterungsbetrachtung nun diesem neuen Projekt zur Verfügung und verbessern damit die Effizienz des Projektes Nano-SCR.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des Projektes wurde bei NanoScape nur mit dem Projektkonsortium und dem Lehrstuhl Prof. Bein, physikalische Chemie der LMU München, zusammengearbeitet. Mit diesem Lehrstuhl hat die Firma NanoScape eine langjährige Kooperationserfahrung und profitiert von der umfassenden Synthese- und Analytikkompetenz der Mitarbeiter des Lehrstuhl.

¹³ S. Wagloehner, D. Reichert, D. Leon-Sorzano, P. Balle, B. Geiger, S. Kureti, J. Catal. 260(2) (2008) 305.

¹⁴ D. Reichert, H. Bockhorn, S. Kureti, Appl. Catal. B 80(3-4) (2008) 248-259.

¹⁵ D. Reichert, T. Finke, N. Atanassova, H. Bockhorn, S. Kureti, Appl. Catal. B 84 (2008) 803-812.

¹⁶ N. Apostolescu, B. Geiger, K. Hizbullah, M.T. Jan, S. Kureti, D. Reichert, F. Schott, W. Weisweiler, Appl. Catal. B 62(1-2) (2006) 104-114.

¹⁷ P. Balle, B. Geiger, S. Kureti, Appl. Catal. B 85(3-4) (2009) 109.

¹⁸ S. Djerad, B. Geiger, F.J.P. Schott, S. Kureti, Catal. Commun. 10(7) (2009) 1103.

¹⁹ P. Balle, B. Geiger, D. Klukowski, M. Pignatelli, I. Zirkwa, S. Kureti et al., Appl. Catal. B in press.

²⁰ D. Klukowski, P. Balle, B. Geiger, S. Wagloehner, S. Kureti et al., eingereicht.

6. Erzielte Projektergebnisse

Die erzielten Projektergebnisse werden im Folgenden entsprechend der oben aufgeführten Arbeitspakete zusammengefasst vorgestellt.

6.1 Entwicklung von Syntheserouten zur Herstellung von Zeolithstrukturen mit nicht-agglomerierten Partikelgrößen < 1 µm

Zusammen mit den Projektpartnern wurde zu Projektbeginn ein Anforderungsprofil erstellt, welches folgende gewünschte Eigenschaften der Zeolithkatalysatoren beinhaltet:

- Struktur: großporiger Zeolith, z.B. BEA oder FAU
- molares Si:Al-Verhältnis am besten zwischen 10 und 20
- Fe-Gehalt: 0,2 – 5,0 wt%
- mittlere Partikelgröße: <500nm, möglichst <100nm
- geringe Dichte nicht dispergierbarer Agglomerate (>2mm Größe)
- Skalierbarkeit des Herstellungsverfahrens

Im Rahmen dieses ersten Arbeitspakets konnten zu Beginn des Projekts erste Synthesen zur Darstellung von Faujasit (FAU)- und Beta (BEA)-Zeolithen mit Partikelgrößen kleiner 1µm entwickelt werden. Hierbei gelang es Beta-Zeolithe mit ~600 nm und Faujasit-Zeolithe mit 1 µm Größe herzustellen. Darüber hinaus konnten Materialien mit verschiedenen Modulen (d.h. SiO₂:Al₂O₃ Verhältnissen) hergestellt werden. Das Modul ist für die Stärke der Adsorptionszentren auf der Zeolithoberfläche ausschlaggebend, und beeinflusst dadurch die Adsorption von Ammoniak.

6.2 Optimierung der Syntheseroute um gezielte Si:Al Verhältnisse zu erreichen

Da nicht nur die Zeolithstruktur (also das Porensystem) und die Größe der Partikel für den Erfolg des Projekts ausschlaggebend waren, sondern auch das Verhältnis der Si:Al-Atome im Zeolithgerüst, wurden verschiedene Herstellungsmethoden untersucht, um dieses ebenfalls einstellen zu können. Dabei gibt es zwei prinzipielle Herangehensweisen:

- 1) Die Prozessparameter können während der Synthese dahingehend verändert werden, dass mehr Siliciumatome in die favorisierte Gerüststruktur eingebaut werden.
ABER: Die Änderung der Synthesezusammensetzung hat starken Einfluss auf die Nukleationsrate so dass sich die Größe der Partikel ändern kann.
- 2) Stellt sich heraus, dass Variante 1 nicht möglich ist, kann eine postsynthetische Modifizierung vorgenommen werden (z.B. Säurebehandlung). Dabei werden mit einer chemischen Behandlung der synthetisierten Zeolithstrukturen einzelne Atome (z.B. Aluminium) aus dem Strukturgerüst herausgelöst und dadurch das Modul erhöht.

Beide Methoden sind bei mikrokristallinen Zeolithen bekannt. Bei Übertragung auf nanokristalline Zeolithe liegt die Herausforderung in der Erhaltung des kolloidalen Zustands der Zeolithe während der Modifizierung.

Um für die Variante 1 ein schnelles Screening verschiedener Rezepte durchführen zu können stand bei NanoScape ein 12-fach-Reaktorsystem mit Behältervolumen von 20ml zur Verfügung. Dieses ermöglichte es variabel bis zu 12 Synthesen bei identischen Bedingungen

(Temperatur, Rührgeschwindigkeit) in 20ml Hochdruckautoklaven durchzuführen. Damit konnte ein wesentlich höherer Durchsatz bei den Variationen der Zeolithsynthese erreicht werden, als bei herkömmlichen, seriellen Einfachansätzen.



Abbildung 1: 20ml Hochdruckautoklav mit Schraubverschluss und Berstscheibe

Die 20ml Edelstahlgefäße können innen mit Teflonzylindern und Teflondeckeln ausgestattet werden um aggressive, insbesondere für den Stahl korrosiv wirkende Lösungen wie sie in der Zeolithsynthese eingesetzt werden, von der Stahlwand zu trennen. Die Zylinder werden mit der gewünschten Synthesezusammensetzung gefüllt, über einen Gewindedeckel mit Berstscheibe mit dem Stahlkörper verschraubt und können dann bei Temperaturen bis zu 250°C und einem Druck bis zu 120Bar gelagert werden.



Abbildung 2: 12-fach Reaktor, hier mit sechs 20ml-Hochdruckautoklaven, eingespannt in ein Haltesystem und gelagert auf einer rotierenden Zentralachse.

Die mit Syntheselösung beschickten und verschraubten Edelstahlzylinder werden dann symmetrisch in ein Stahlgestell eingebaut, welches auf einer zentralen, auf Hochtemperaturstabilen Kugellagern gelagerten Welle ruht. Diese Welle geht durch die Ofenwand und wird aussen von einem Motor angetrieben. Durch den flexiblen Aufbau können 4, 6 oder 12 der Minireaktoren an dem Gestell befestigt werden.



Abbildung 3: rotierendes 12-fach Reaktor-System in Hochtemperaturofen; links im Bild: regelbarer Motor mit Welle durch die Ofenwand, um eine definierte Rotationsgeschwindigkeit des Reaktorsystems einstellen zu können.

Die damit hergestellten Zeolithsuspension wurden in diesem Massstab über einen Saugfilter gereinigt getrocknet und mittels Röntgenbeugung (XRD) auf die Kristallstruktur und somit den Zeolithtyp untersucht. Bei festgestellter Kristallinität und definierter Struktur wurden die Teilchengrößen mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) bestimmt.

6.3 Aufskalierung der Synthesen in den Labormaßstab

Bedeutsam für die erfolgreiche Umsetzung der Projektziele ist die Zurverfügungstellung von nanoskaligen Materialien durch NanoScape und die Skalierung der Materialherstellung in eine Größenordnung, die ein wirtschaftlich verwertbares Produkt absehen lässt. Dazu musste die Skalierung der Prozessparameter der im Kleinen erfolgreichen Synthesen in einen größeren Massstab überführt und weiterentwickelt werden. Dafür wurde im Rahmen dieses Arbeitspakets ein Druck-Reaktorsystem verwendet, welches aus Edelstahl-Reaktoren der Fa. Berghof besteht und wie die Minireaktoren auch, mit Teflon-Einsätzen beschickt werden kann.

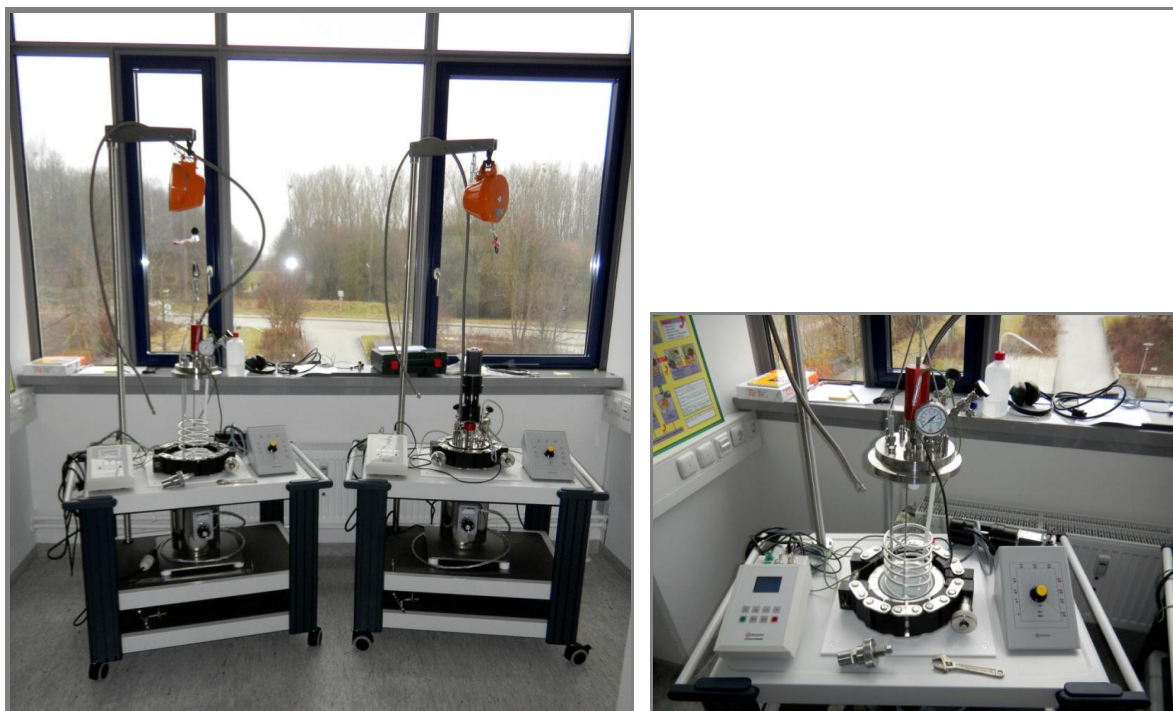


Abbildung 4: 5L-Hochdruckreaktoren der Fa. Berghof

Da traditionelle Techniken zur Reinigung von hochalkalischen oder stark sauren Suspensionen - üblicherweise mit Hilfsstoffen und organischen Templaten verunreinigt - mit nanoskaligen Partikeln nicht mehr ökonomisch durchführbar sind, wurde ein neuartiges, bei NanoScape entwickeltes Verfahren angewandt.

Sehr kleine Partikel führen bei der klassischen Filtration sehr schnell zu einem Filterkuchen, der auch mittels Druckfiltration keine Flüssigkeit mehr durchlässt und somit ein Waschen der Partikel unmöglich macht. Auch eine Konzentration der Partikel mittels zentrifugieren und anschliessendem aufschlämmen und waschen scheitert bei größeren Mengen in der Praxis an der geringen Kapazität der Zentrifugen und der sehr hohen Kräfte die nötig sind um nanoskalige Partikel von der Flüssigphase durch zentrifugieren zu trennen.

Eine Reinigung der Suspensionen mittels Eintrocknen und wiederholtem Aufschlämmen kommt bei Nanopartikeln auch nicht in Frage, da bei der Trocknung von nanokristallinen Materialien, insbesondere Zeolithen, eine sehr starke Agglomeration der Partikel eintritt und diese Agglomerate in der Regel nicht wieder zu einzelnen Nanopartikeln redispergiert werden können.

Aus diesen Gründen setzt die NanoScape ein Verfahren ein, welches mittels einer chemikalienstabilen Membran und ebenfalls chemikalienstabiler Pumpen und Verrohrungen eine Aufreinigung der Zeolith-Synthesuspensionen erlaubt. Diese Apparatur bietet in weiteren Entwicklungsschritten eine einfache Möglichkeit stabile Nanopartikel-Suspensionen auch in industriell relevanten Mengen zu waschen und zu reinigen.

6.4 Ergebnisse der Zeolithsynthesen

Wie geplant konnten bei NanoScape alle gewünschten Zeolithstrukturen (BEA, FAU und MFI) und Module durch Variation der Syntheseparameter hergestellt werden.

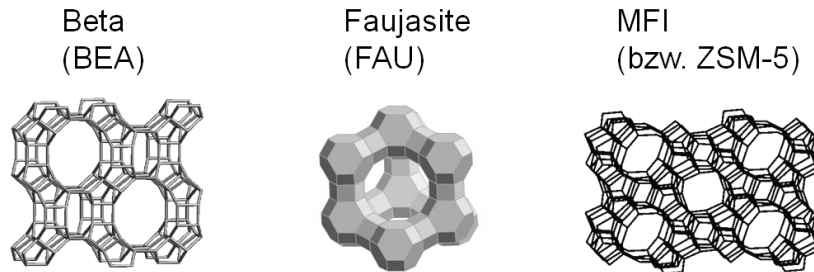


Abbildung 5: Zeolithstrukturen

Auch bei der Verkleinerung der Partikel im Rahmen des Arbeitspakets 5 war das Projekt erfolgreich. Es konnten folgende Zeolithe reproduzierbar hergestellt und für weitere katalytische- und Beschichtungs-Untersuchungen den Projektpartnern zur Verfügung gestellt werden:

Tabelle 1: Erfolgreich synthetisierte Zeolithe

Struktur	SiO ₂ :Al ₂ O ₃	Partikelgröße	Porengröße
BEA	25	<100nm	~0,6nm
BEA	300	~500nm	~0,6nm
FAU	5	~700nm	~0,7nm
FAU	12	~1000nm	~0,7nm
FAU	30	~1000nm	~0,7nm
FAU	80	~800nm	~0,7nm
FAU	250	~600-1000nm	~0,7nm
MFI	25	~800nm	~0,5-0,6nm
MFI	280	~1000nm	~0,5-0,6nm
MFI	800	~800nm	~0,5-0,6nm

Die MFI-Zeolithstruktur sollte laut Literatur besonders temperaturstabil sein. Durch Variation der Synthesezusammensetzung, der Temperatur und der Reaktionszeiten konnte aber nur mikroskaliger MFI synthetisiert werden. Dieser hat sich in den Beschichtungs- und Katalyseversuchen auf Ronden als nicht einsetzbar herausgestellt und wurde somit nicht

weiterverfolgt. Nebenprodukte der Syntheseversuche waren NanoZeolithe vom Strukturtyp EMT und LTI, welche für NanoScapes Produktportfolio sehr wertvoll sein können.

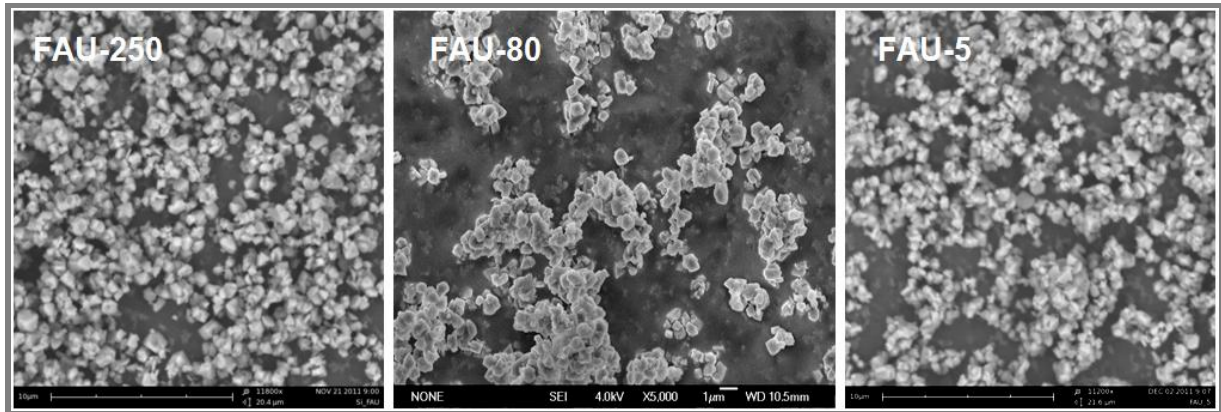


Abbildung 6: REM-Aufnahmen der Zeolithe FAU mit den Moduln 250, 80 und 5

Abbildung 6 zeigt beispielhafte REM-Bilder der kleinsten FAU-Zeolithe. Die letztlich erreichte Primärpartikelgröße liegt bei allen FAU-Zeolithen unter 1000nm, wobei der FAU-5 die kleinsten Partikelgrößen aufweist (~700nm) und auch eine sehr gleichförmige Größenverteilung, ohne Agglomerate zeigt.

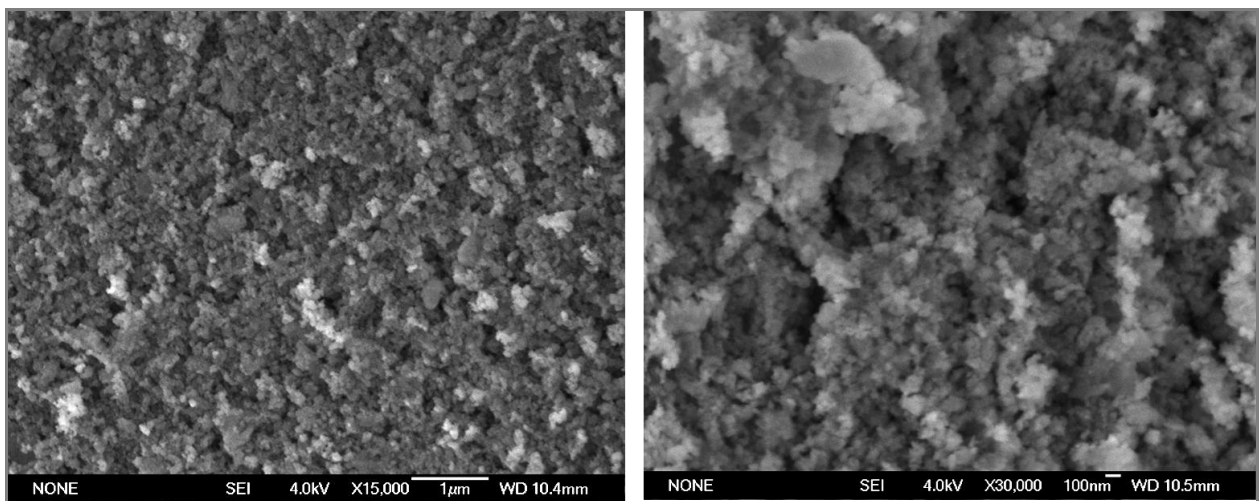


Abbildung 7: REM-Aufnahmen des NanoBEA-25

Abbildung 7 zeigt ein REM-Bild des kleinsten BEA-25 mit einer Partikelgröße <100nm.

Trotz erheblichen Aufwands ist es im Rahmen des Projekts nicht gelungen die Synthesebedingungen so einzustellen, dass alle Zeolithstrukturen in bevorzugt sehr kleinen Partikeln unter Ausschluss der größeren kristallisieren. Dabei wurden nur zum aktuellen Stand der Technik ökonomisch sinnvolle Syntheseverfahren verfolgt. In der wissenschaftlichen Literatur gibt es viele Hinweise das Wachstum kleiner Zeolithkristalle zu beeinflussen, aber nur unter Einsatz teuer Template oder unwirtschaftlichen Prozessbedingungen, die eine Skalierung der Synthese für den angestrebten Einsatzzweck wirtschaftlich uninteressant machen.

Nach der Synthese geeigneter Zeolithe, lag ein weiterer Schwerpunkt auf der Stabilisierung der Zeolithsuspensionen im wässrigen System.

Wie sich bei den vielen Tests gezeigt hat, muss die Beladung der Sintermetallfilter (SMF)-Substrate relativ hoch sein, um bessere Ergebnisse bei Alterung und unter StandardSCR-Bedingungen zu erhalten. Dafür ist es zwingend notwendig stabile Suspensionen mit möglichst Agglomerat-freien Partikeln zu erhalten. Dies ist bei Zeolithsuspension bekanntermaßen schwierig. Der NanoBEA-25 mit einer Primärpartikelgröße von ~100nm sollte sich theoretisch sehr gut für die Beschichtung eignen, jedoch zeigte sich in der Praxis, dass es durch Bildung von Agglomeraten immer wieder zur Verstopfung der Substratporen kommt. Aus diesem Grund wurden bei NanoScape zahlreiche Versuche zur Stabilisierung der NanoBEA-Suspensionen mit Hilfe von organischen Stabilisierungsmitteln gemacht. Es wurden z.B. Versuche mit unterschiedliche Eisensalzen und Dispergiermitteln durchgeführt. Eisenlactat und -sulfat zeigen sich als Precursor besonders geeignet. Andere Salze (z.B. Fe-Citrat, Fe-Nitrat, Fe-Acetat) zeigen einen deutlichen negativen Einfluss auf die Permeabilität der SMF nach Beschichtung. Industriell verwendete Dispergiermittel führen bei Zeolithsuspensionen unter den gegebenen Bedingungen meist zu einer Gelbildung und verhindern damit die Beladung der SMF. Somit konnten nur Fe-sulfat, -lactat und Fe-Sulfat mit Dispergiermittel MEEAA als geeignete Precursor für die Fe-Beladung des NanoBEA-25 identifiziert werden.

6.5 Metallionenbeladung der NanoZeolithe

Um die Metallionenbeladung der hergestellten Zeolithe wie im Lastenheft gefordert in stabilen wässrigen Suspension durchführen zu können wurden bei NanoScape zwei Möglichkeiten durchgeführt:

- 1) Die Eisenbeladung erfolgt zweckmäßig in erster Linie durch Ionenaustausch. ABER: klassischer Weg über Tränkipregnung nicht möglich, da trockene Phase vermieden werden muss! (-> irreversible Agglomeration, Verlust der Nanoskaligkeit in Suspension). Somit wurden Versuche durchgeführt, erst die Zeolithbeschichtung auf den Ronden durchzuführen und in einem zweiten Schritt den Ionenaustausch an der getrockneten Zeolithschicht mit einer Eisensalzlösung durchzuführen. Diese Versuche brachten keine reproduzierbaren katalytischen Ergebnisse und wurden daher später nicht weiter verfolgt.
- 2) Ionenaustausch mit Eisensalzen in wässriger Suspension:
Zu hohe Ionenkonzentration während des Austauschs kann den kolloidalen Zustand der NanoZeolithe stören. (-> evtl ausfiltern der Ionen, OHNE durch die trockene Phase zu gehen, ABER: NanoPartikel schwierig zu filtern). Auf diesem Wege wurde versucht Metallionensalze und Prozessbedingungen zu finden, welche einen Ionenaustausch zulassen, ohne die Suspension zu beeinflussen. Dabei wurden folgende Eisensalze getestet und mit dem Eisenlactat ein Salz gefunden, welches eine reproduzierbare Metallionenbeladung der Zeolithe zulässt:

Tabelle 2: Eisenbeladung der Zeolithsuspensionen

Salz/Dispergiermittel	Rondenbeschichtung möglich	Kommentar
Fe-Sulfat	Ja	Sulfat muss abgetrennt werden NanoBEA-25-Fe1A
Fe-Nitrat	„Ja“	Nicht mehr als ~20mg/Ronde
Fe-Citrat	„Ja“	Nicht mehr als ~15mg/Ronde
Fe-Lactat	Ja	NanoBEA-25-Fe1C
Fe-Acetat	Nein	Gelierung
Fe-Sulfat/MEEAA	Ja	NanoBEA-25-Fe1B

Mit dieser Methode wurden im Folgenden auch Cu- und Mn-Beladungen der Zeolithe erfolgreich durchgeführt.

Ein Beispiel für die Problematik der Metallionenbeladung von NanoZeolithen ist die Beladung aus einer Eisensulfat-Lösung. Abbildung 8 zeigt die katalytischen Ergebnisse unter FastSCR-Bedingungen von drei verschiedenen Chargen einer mit Eisensulfat behandelten NanoBEA-Suspension:

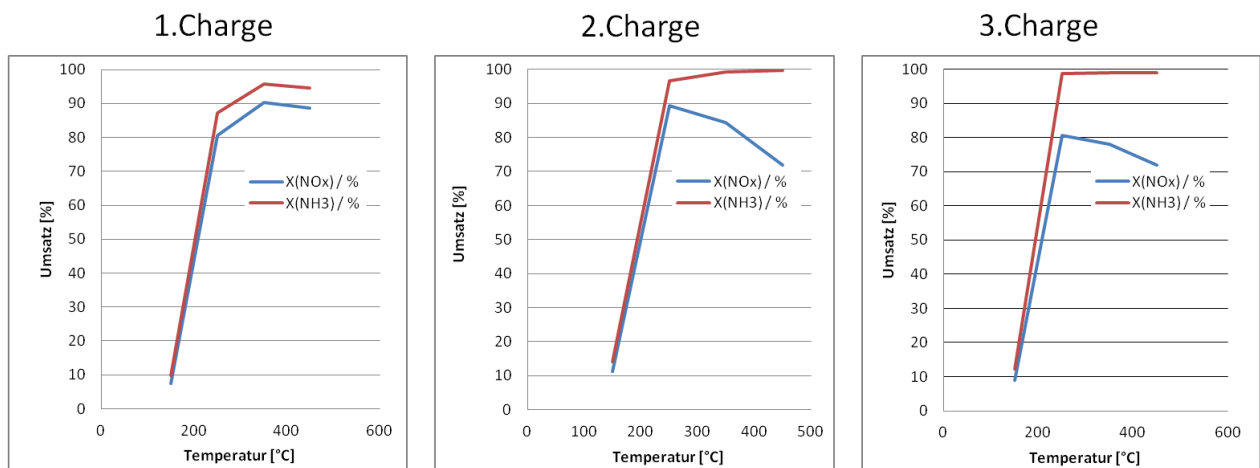


Abbildung 8: NanoBEA-25-Fe1A Chargenunterschiede (40mg Pulver/FastSCR)

Dabei wird deutlich, dass der NOx-Umsatz von Charge zu Charge erheblich schwankt. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt ist der unterschiedliche Rest-Sulfat-Gehalt der Suspensionen: Nach der Aufreinigung der Suspensionen um das Sulfat zu entfernen (Sulfat kann als Katalysatorgift wirken), scheint es unterschiedliche Restmengen an Sulfat in den Suspensionen zu geben, welche die katalytischen Unterschiede erklären können. Da der Membranaufreinigungsprozess sehr kostenrelevant ist, wurde in diesem Fall die weitere Entwicklung auf ein anderes Eisensalz konzentriert.

Bei der Eisenbeladung des MFI-Zeoliths zeigte sich entgegen den Erwartungen aus Literaturergebnissen, dass der Fe-MFI eine deutlich Alterung in den katalytischen Tests aufweist:

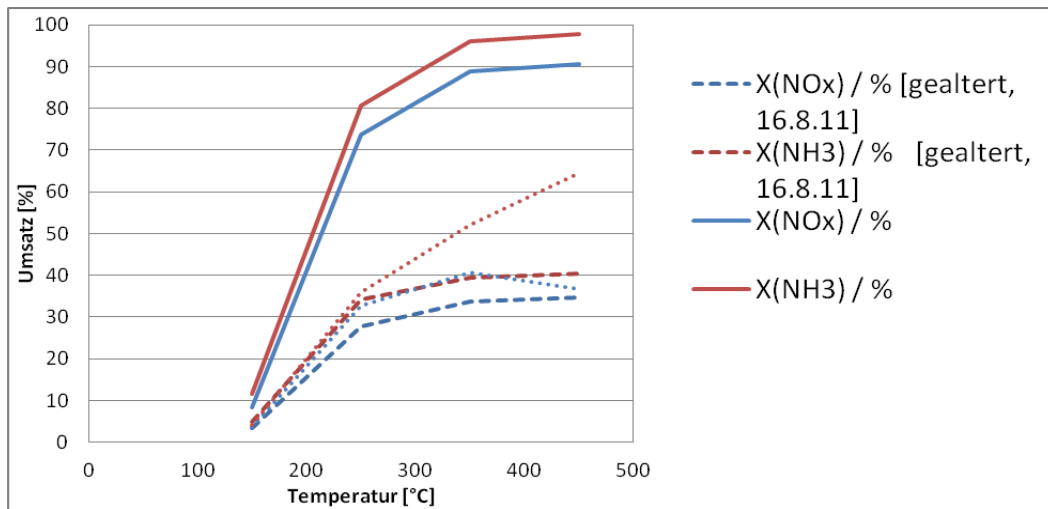


Abbildung 9: Alterung MFI-25-Fe1A (550°C/24h)

Nach 5h bei 800°C fällt der NO_x-Umsatz des Fe-MFI von 90% auf ca. 35%, was eine erhebliche Verschlechterung der Performance darstellt. Unter anderem aufgrund aus dieser Ergebnisse wurde die Weiterentwicklung in der Folgezeit auf den Zeolith BEA konzentriert.

Auch die Variation der Metallionen wurde nach Literaturrecherche getestet und konnte mit Cu.- und Mn-Ionen erfolgreich durchgeführt werden:

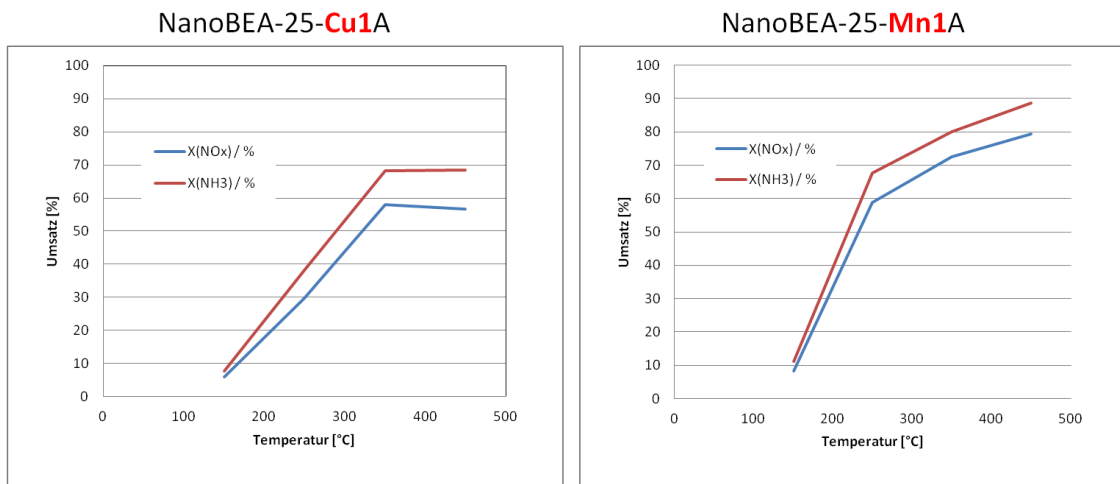


Abbildung 10: 1Gew% Cu- und Mn-Beladung NanoBEA-25 (40mg/FastSCR)

Beide Varianten zeigen sich aber in den katalytischen Tests im Vergleich zu dem besten System NanoBEA-25-Fe1C sehr viel schlechter. Auch eine Variation der Cu-Mengen (von 0,5 bis 5 Gew%) zeigte kein bessere Performance in den Test, wodurch der Fokus der Entwicklung weiterhin auf die BEA-Systeme gelegt wurde.

Eine weitere Fragestellung, welche im Rahmen des Projekts bearbeitet wurde, war der Einfluss des Eisengehalts auf die thermische Stabilität und das Alterungsverhalten. Da die kataly-

tischen Tests an beschichteten SMF-Ronden eventuell fehlerbehaftet sind (siehe dazu unten), wurden die Alterungstest an Pulverproben durchgeführt.

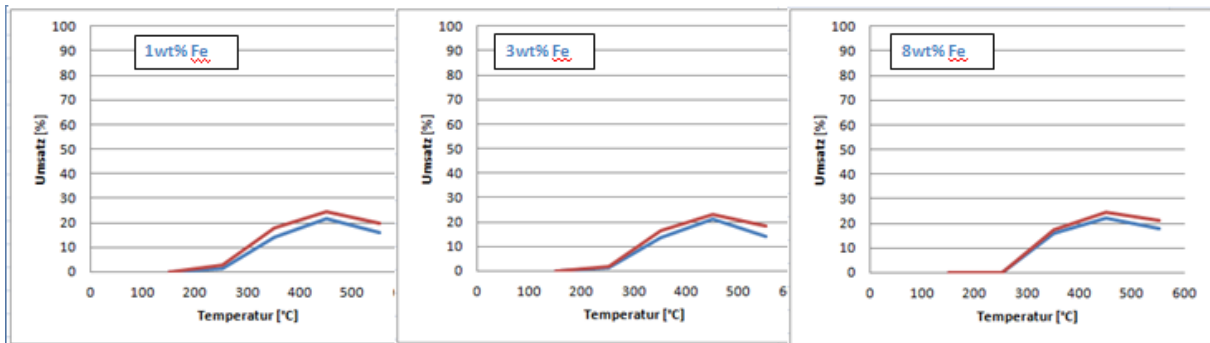


Abbildung 11: Alterungstest (8h, 800°C, hydrothermal) an NanoBEA-25 mit verschiedener Fe-Gehalt (Pulverproben).

Abbildung 11 zeigt die Ergebnisse der katalytischen Aktivität von NanoBEA-25-Katalysatoren mit unterschiedlichen Eisengehalt (1, 3 und 8Gew%) nach einer hydrothermalen Behandlung von 8h bei 800°C. Im Rahmen des Fehlers lässt sich kein Unterschied zwischen den einzelnen Eisenbeladungen feststellen. Somit wurde der weitere Fokus auf des Material mit 1Gew% Eisenbeladung gelegt.

6.6 Beschichtung von SMF-Ronden

Nachdem sich in der ersten Projekthälfte mit dem NanoBEA-25-Fe1 (ein mit 1GEw% Fe beladener NanoZeolithe BEA mit Modul 25) ein katalytisch sehr aktives (90% NOx-Umsatz unter FastSCR-Bedingungen) und in stabilen Suspensionen herstellbares System herausgestellt hat, wurden bei NanoScape neben der Skalierung der Synthese in den Labormaßstab verstärkt Untersuchungen zur Beschichtung von SMF (Sintermetallfilter)-Ronden durchgeführt. Es zeigte sich dabei, dass es sehr starke Schwankungen in der katalytischen Aktivität gibt, und dass es keinen einfachen Zusammenhang der katalytischen Aktivität mit der Beladungsmasse an Zeolith auf der Ronde gibt. Dies widersprach den Erwartungen aus bisherigen Katalysatorerfahrungen.

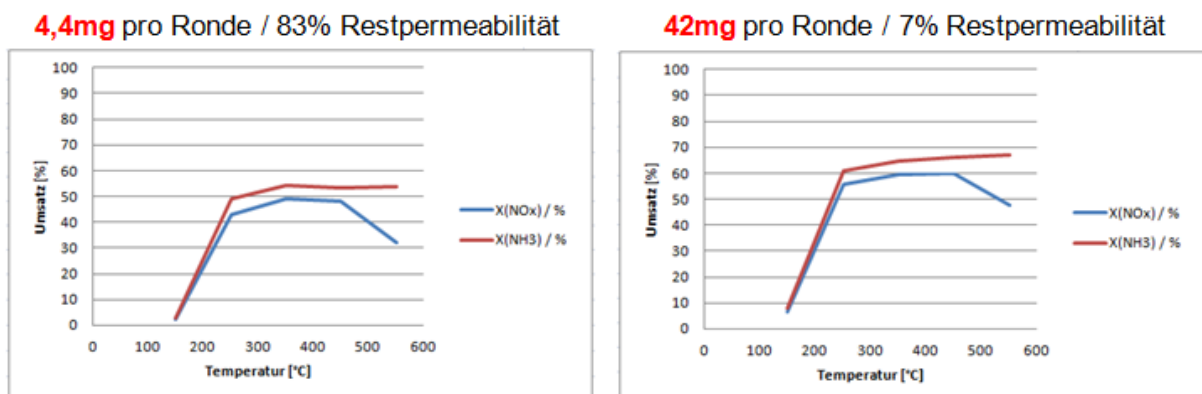


Abbildung 12: NanoBEA-25-Fe1C / unterschiedliche Massen auf SMF-Ronden

Wie man beispielhaft in Abbildung 12 erkennen kann, gibt es deutliche – und nicht-reproduzierbare - Unterschiede zwischen einer SMF-Ronde, welche mit einer NanoBEA-25-Fe1C-Masse von 4,4mg beladen ist und einer mit 42mg beladenen Ronde. Trotz ca. 10facher aktiver Masse zeigen die Messungen nur eine leicht erhöhte katalytische Aktivität. Da dieses Phänomen bei Pulvermessungen nicht auftrat (dort skaliert die Aktivität mit den Massen wie erwartet), mussten weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Bei NanoScape wurden hierzu REM(Raster-Elektronen-Mikroskop)-Untersuchungen gemacht, um zu festzustellen, ob es sichtbare Eigenschaften gibt, welche das beschriebene Phänomen erklären können:

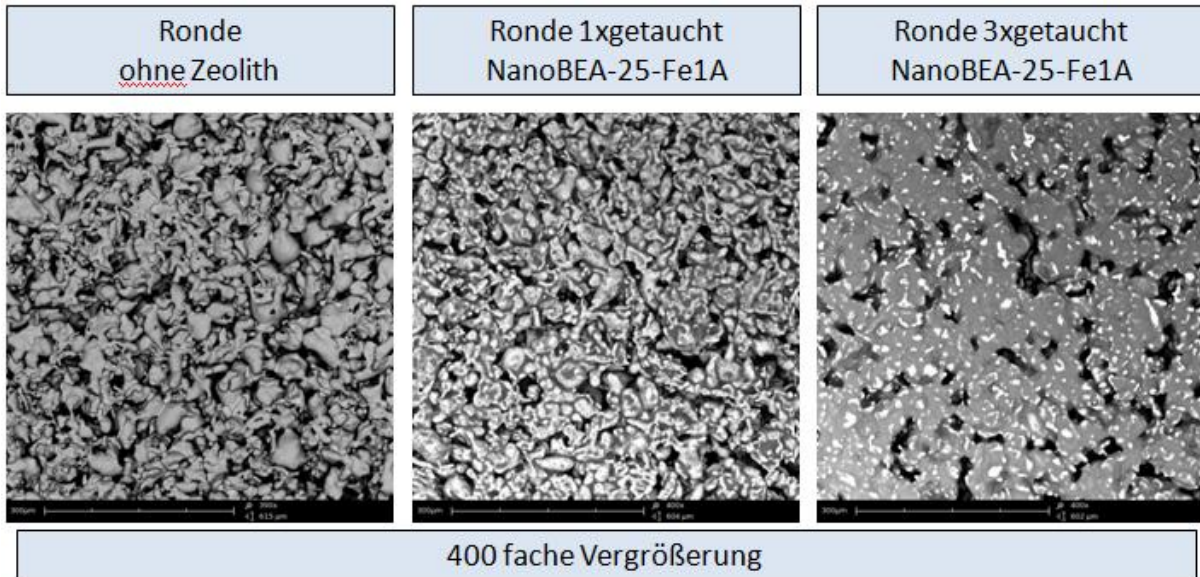


Abbildung 13: REM-Aufnahmen an unterschiedlich beladenen SMF-Ronden

In Abbildung 13 kann man deutlich erkennen, dass die Porenstruktur der Ronde (unbeschichtete Ronde ganz links) mit zunehmender Beladungsmasse (mittleres Bild bis rechtes Bild) immer weiter verstopft wird.

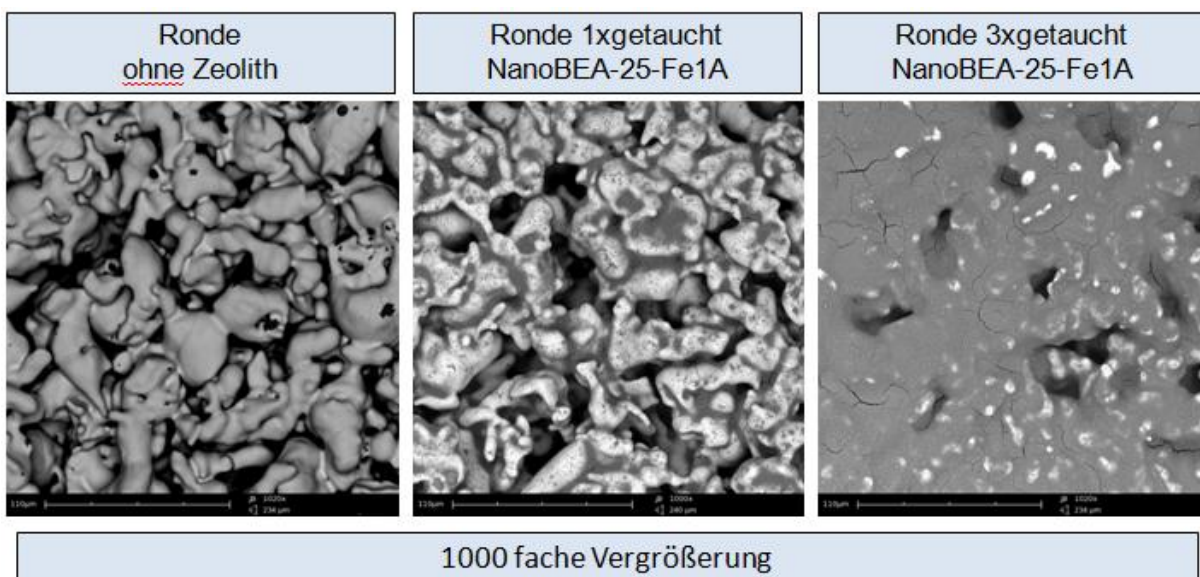


Abbildung 14: REM-Aufnahmen an unterschiedlich beladenen SMF-Ronden

Bei weiterer Vergrößerung in Abbildung 14 kann man neben den verstopften Poren (rechtes Bild) auch Risse in der Zeolithschicht an den Oberflächen der Ronde feststellen. Die Beladungsmasse ist auf dem rechten Bild nach dreimal tauchen ca. 45mg, auf dem mittleren Bild nach einmal tauchen ca. 15mg.

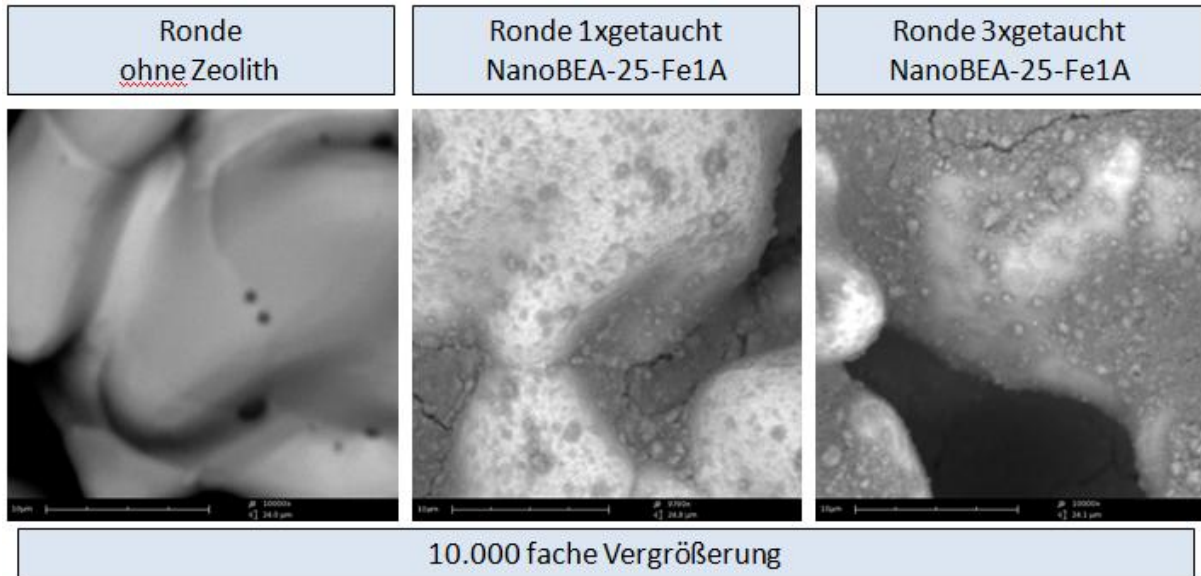


Abbildung 15: REM-Aufnahmen an unterschiedlich beladenen SMF-Ronden

Bei noch weiterer Vergrößerung kann man die einzelnen Zeolithkristalle und –agglomerate, welche beim Trocknen entstehen gut erkennen. Auch ist erkennbar, dass sich die Zeolithschicht bevorzugt in konkaven Mulden anlagert und dort eintrocknet.

Eine Messung der katalytischen Eigenschaften beschichteter Ronden bei ungefähr gleicher Beladungsmasse zeigt Abbildung 16:

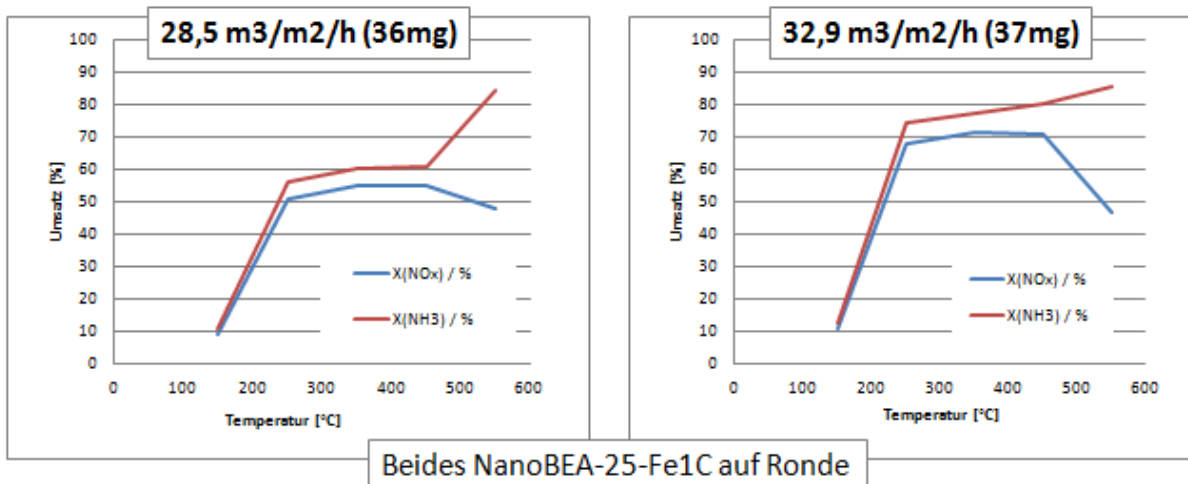


Abbildung 16: Vergleich ähnlicher Beladung auf der Permeabilität und die katalytische Aktivität

Trotz fast identischer Beladung zeigen beide Ronden deutlich unterschiedliche Aktivität und auch Permeabilität. Daraus, und aufgrund der REM-Untersuchungen lässt sich schließen, dass die Beschichtung von SMF-Ronden mit NanoZeolith-Suspensionen nur schlecht möglich ist. Der Zeolith lagert sich hauptsächlich an der Oberfläche der Ronden ab, was auch

Querschnittsbilder der Ronden in REM-Aufnahmen des AK Prof. Kureti bestätigten. Es gibt eine relativ dicke Zeolithschicht an den Aussenseiten der Ronden, wohingegen im Volumen der Ronden kaum Zeolith zu finden ist. Diese dicke Schicht ist sozusagen „tote“ Masse für die Katalyse. Berechnungen zur freien Weglänge von NO_x-Molekülen in Zeolithschichten bei den vorhandenen Raumgeschwindigkeiten im AK Prof. Kureti bestätigten diese Annahme.

Um das Beschichtungsverhalten von Substraten mit größeren Poren zu untersuchen wurden von HJS Ronden gefertigt, welche deutlich größere Porenstrukturen aufweisen:

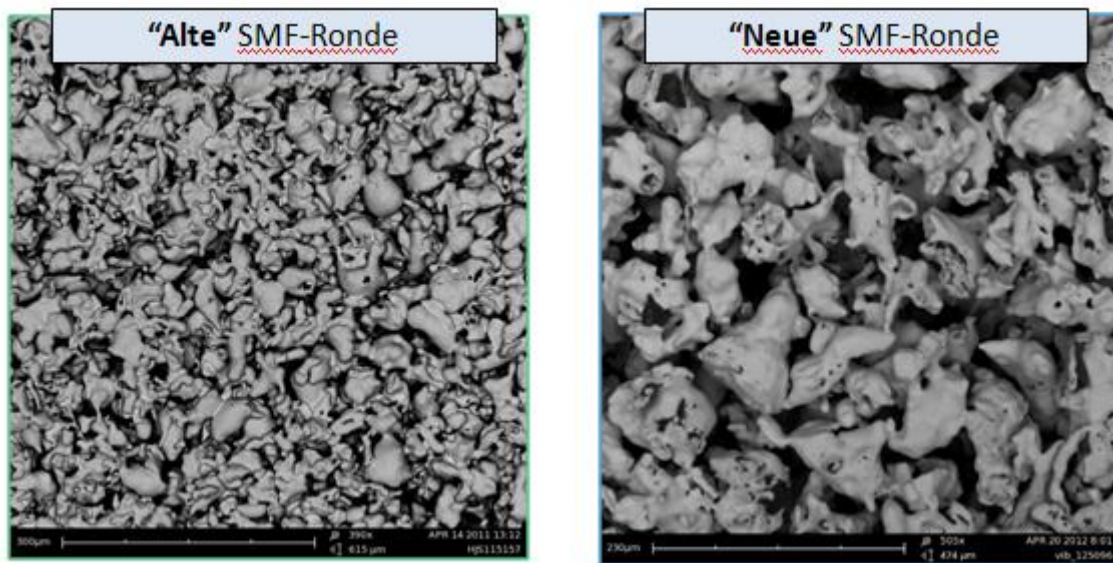


Abbildung 17: Standard-SMF-Rondenmaterial und "neues", hochporöses Material in REM-Aufnahmen

Versuche mit diesen hochporösen SMF-Ronden wurden durchgeführt um eventuell gleichmässiger Beschichtungen mit den Zeolith-Suspensionen (weniger „Verstopfungen“) zu erhalten.

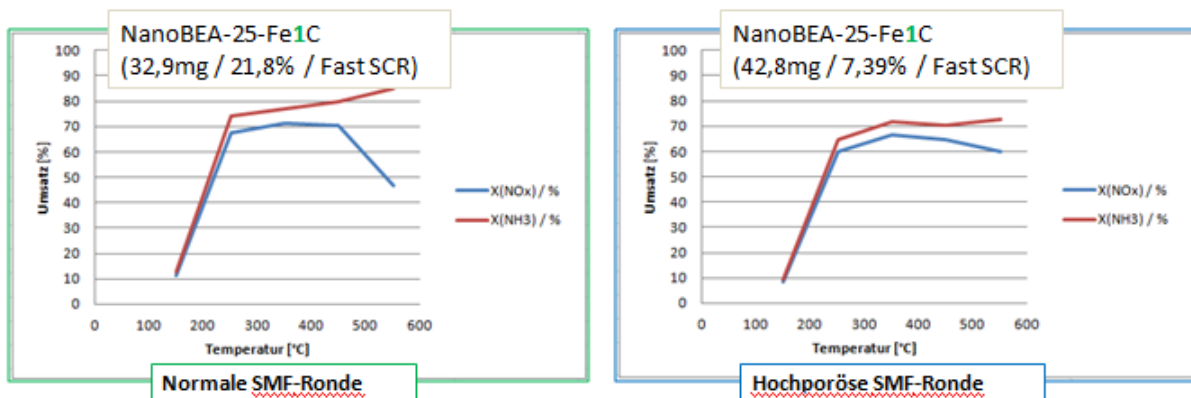


Abbildung 18: Katalytischer Vergleich der beschichteten Ronden

Die katalytischen Ergebnisse von beschichteten „normalen“ Ronden und den beschichteten hochporösen Ronden in Abbildung 18 zeigen sehr ähnliche Ergebnisse. Auch an den hoch-

porösen Ronden gibt es Verstopfungen, die Ronden sind hauptsächlich an den beiden Oberflächen mit Zeolith beschichtet. Auch wenn die Beladung bei gleicher Aktivität leicht erhöht werden kann, sind auch die neuen Ronden nicht gleichmäßig beschichtbar.

Um einen Eindruck zu bekommen, ab welcher Zeolithbeladung die katalytische Performance in Sättigung kommt, wurden an den hochporösen SMF-Ronden eine Reihe von aufsteigenden Beladungen durchgeführt. Da es bisher nicht möglich war einen systematischen Trend zwischen Beladung, Permeabilität und katalytischer Aktivität aufzuzeigen, wurden nun katalytische Tests an den hochporösen Ronden mit sehr geringen Beladungen durchgeführt und die Zunahme der „Verstopfungen“ anhand von REM-Bildern der Rondenoberflächen gezeigt:

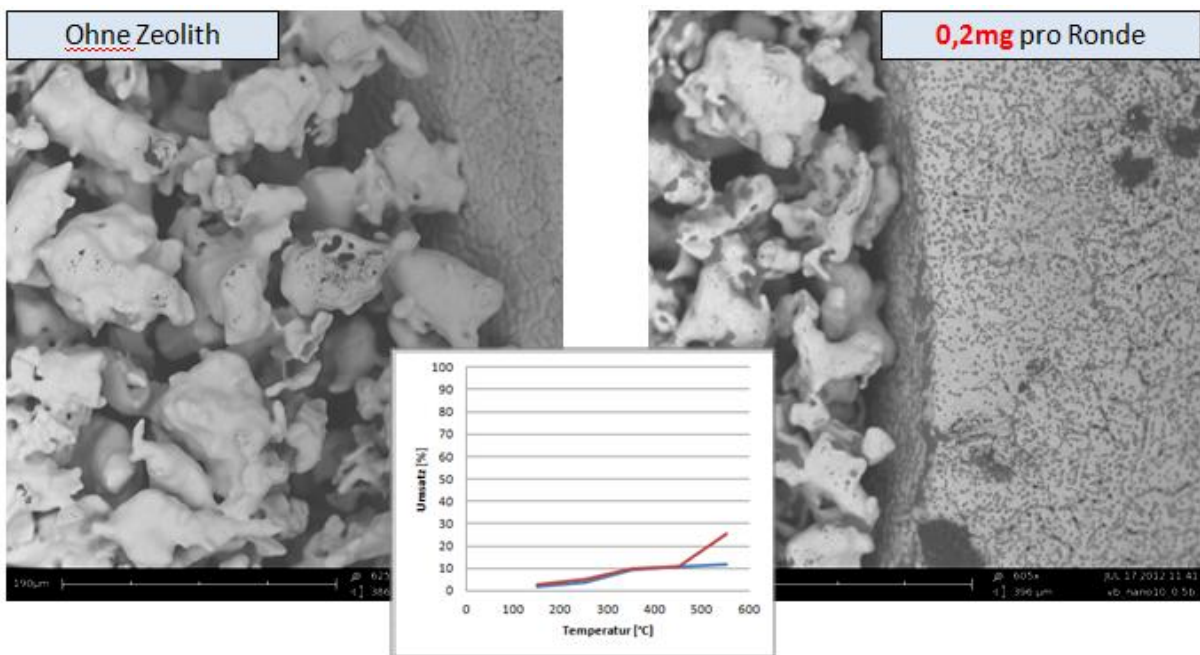


Abbildung 19: REM-Bilder der Ronden (unbeladen und beladen), sowie FastSCR-Ergebnisse an beladener Ronde.

Bei niedrigeren Beladungen (0,2mg und 1,8mg pro Ronde) sind im REM keine „dichten“ Stellen erkennbar. Bei einer Zeolithbeladung von 0,2mg pro Ronde ist die katalytische Aktivität kaum vorhanden und auch die REM Bilder zeigen nur sehr vereinzelt kleine Zeolithinseln auf den Stegen der Ronde

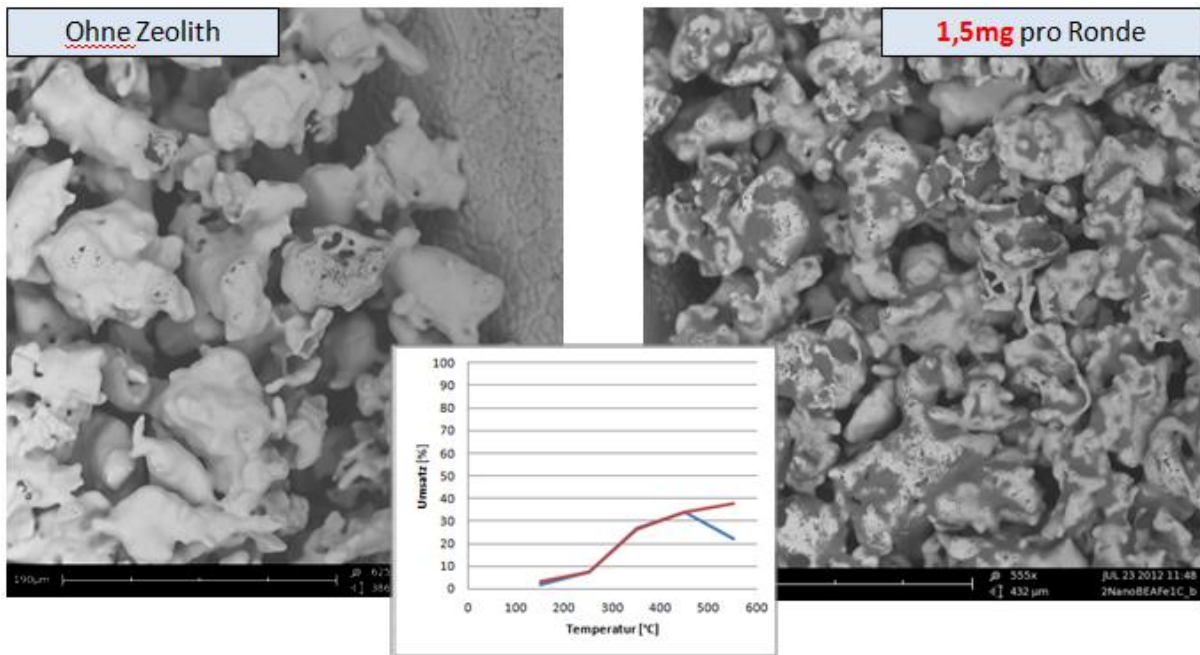


Abbildung 20: REM-Bilder der Ronden (unbeladen und beladen), sowie FastSCR-Ergebnisse an beladener Ronde.

Ab 1,5mg NanoBEA-25-Fe1 auf einer Ronde ist eine deutliche Aktivität unter FastSCR-Bedingungen zu erkennen, diese hat bei 2,8mg pro Runde (90% Restpermeabilität) bereits die in der Vergangenheit gemessenen Werte erreicht und erhöht sich auch mit zunehmender Beladung nicht mehr. Auf den REM-Bildern sind bereits erste konkave Mulden an der Aussenseite komplett mit Zeolith bedeckt.

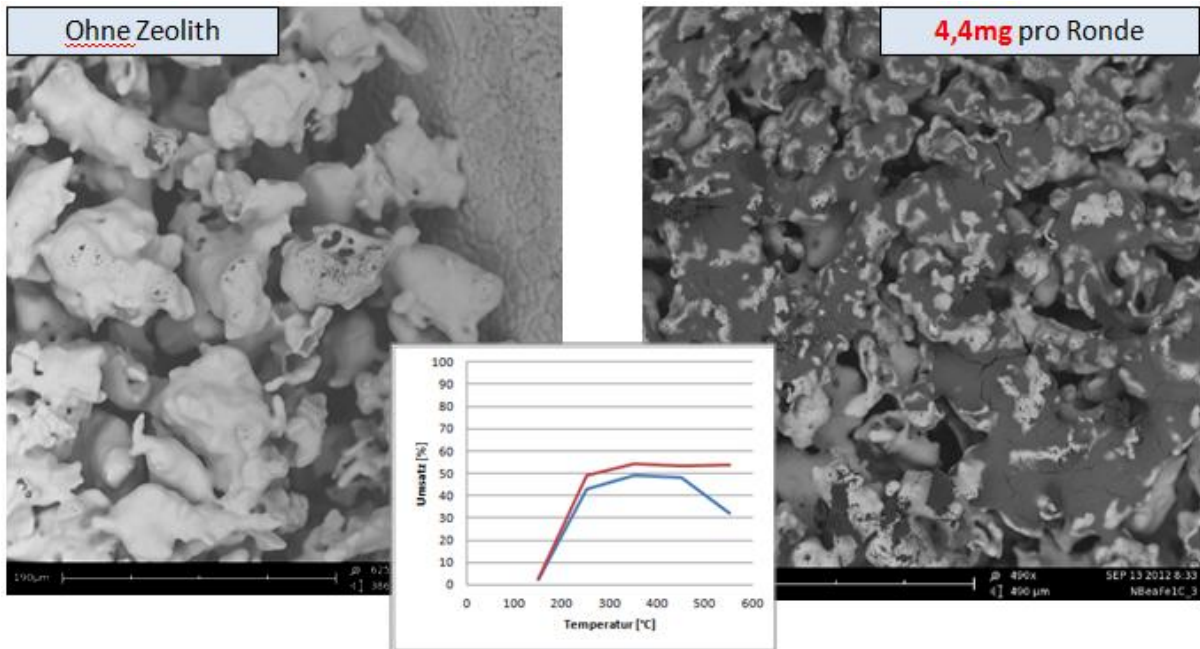


Abbildung 21: REM-Bilder der Ronden (unbeladen und beladen), sowie FastSCR-Ergebnisse an beladener Ronde.

Ab einer Zeolithbeladung von 4,4mg pro Runde hat man bereits die katalytische Aktivität erreicht, die auch bei höher beladenen Ronden auftritt. Somit kann davon ausgegangen

werden, dass ab dieser Masse weiterer Zeolith nur noch auf den Aussenseiten aufwächst. Die REM Bilder bestätigen diese Vermutung, da dort bereits eine fast geschlossene Zeolithschicht an der Aussenseite der Ronden zu erkennen ist. Auch erniedrigt sich die Restpermeabilität merklich auf ca. 83%.

Um eine besser Benetzung der Rondenoberfläche mit der Zeolithsuspension zu gewährleisten wurden auch Versuche mit Netzmitteln (und REM-Aufnahmen davon) gemacht. Diese sollten eine bessere Benetzung der SMF-Oberflächen bewirken und somit die Verstopfungen reduzieren. Jedoch konnte an keinem der untersuchten Systeme ein im REM sichtbarer positiver Einfluss des Netzmittels gezeigt werden.

Des Weiteren wurden Versuche gemacht den Einfluss der Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels bei der Beschichtung abschätzen zu können. Dazu wurden bei NanoScape von wässrigen Zeolithsuspensionen das Wasser gegen Isopropanol (IPA) ausgetauscht. Damit beschichtete SMF-Ronden wurden wieder mittels REM untersucht. Auch dabei gab es starke Verstopfungen an der Rondenoberfläche, was darauf hinweist, dass auch die erhöhte Trocknungsgeschwindigkeit des IPA immer noch eine leichte Wanderung der Zeolithpartikel mit der Trocknungsfront erlaubt.

Im Ergebnis scheint die gleichmäßige Beschichtung der komplexen dreidimensionalen Oberfläche der Sintermetallfilter nicht einfach möglich zu sein. Alle Untersuchungen zeigten immer eine Wanderung der NanoPartikel mit der Trocknungsfront, so dass sich an den Stellen, an denen das letzte Wasser verdunstet immer vermehrt Feststoff abscheidet. Verstärkt wird dieser Effekt durch Kapillarkräfte in dem engmaschigen Porensystem. Diese Anhäufung von Material führt dazu, dass es viele Stellen im SMF gibt bei denen der Stofftransport limitiert ist und viel katalytisch aktives Material nicht mehr genutzt werden kann, was von der TU Freiberg auch in Berechnungen der Porendiffusion detailliert gezeigt wurde.

6.7 Optimierung der Prozesse und scale-up

Im Rahmen des Projekts musste die Materialherstellung soweit optimiert werden, dass sich über eine zukünftige weitere Skalierung ein wirtschaftlich verwertbares Produkt absehen lässt. Dazu musste die Skalierung der Prozessparameter der im Kleinen erfolgreichen Synthesen und Modifizierungen, sowie die Metallionenbeladung in einen größeren Maßstab überführt und weiterentwickelt werden. Folgende Ergebnisse konnten dabei erzielt werden:

- In den vorhandenen Hochdruckreaktoren konnte eine reproduzierbare Herstellung der entwickelten Zeolithe gezeigt werden (Ausbeute zw. 100- 500g/Batch). Die entwickelten Rezepte sind einfach in größere Standardreaktoren übertragbar.
- Die Zeolithsynthesen wurden kostenoptimiert und sind nun teilweise ohne teures Templat und bei deutlich erniedrigten Temperaturen durchführbar.
- Die Aufreinigung von NanoZeolith-Suspensionen und vor allem der mit Metallionenbeladenen Suspensionen konnte reproduzierbar skaliert werden.
- Es wurde eine skalierbare Methode zur Beladung von wässrigen Zeolithsuspensionen mit Metallionen entwickelt.

7. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit der Projektergebnisse

Die NanoScape hat sich in diesem Projekt einen erheblichen Erkenntnisgewinn bei der Herstellung von neuartigen, nanokristallinen und porösen Materialien erarbeitet. Im Rahmen des Projekts wurden Prozesse entwickelt, welche die Herstellung und Aufarbeitung dieser Materialien zukünftig in einem wirtschaftlich verwertbaren Rahmen sicherstellen.

Auch bei der Beladung von porösen Materialien mit Metallionen kann die NanoScape auf dem Erkenntnisgewinn aus diesem Projekt aufbauen. Gleiches gilt für die Herstellung stabiler Suspensionen unter anderem mit dem Einsatz von Dispergiermitteln, was gerade für wässrige Suspensionen unter dem Gesichtspunkt der Umweltverträglichkeit von großem Wert für NanoScape ist.

Im Rahmen des Projekts wurden von NanoScape Katalysatoren für die SCR-Reaktion entwickelt (z.B. NanoBEA-25-Fe1), deren Wirksamkeit in KFZ-Prüfstandtests gezeigt werden konnte und welche die gleichen katalytischen Eigenschaften wie kommerzielle Katalysatoren auf diesem Gebiet aufweisen. Gleichzeitig wurde vom AK Prof. Kureti gezeigt, dass sich der Reaktionsmechanismus der SCR-Reaktion an den von NanoScape entwickelten NanoZeolith-Katalysatoren erheblich von den mikroskaligen Standardkatalysatoren unterscheidet. Die Auswirkungen dieser Entdeckung sind aktuell noch nicht abzuschätzen, könnten aber für NanoScape, als ein technologiegetriebenes Unternehmen noch von großer Bedeutung sein. Zur Verwertung dieser neuen Katalysator-Materialien führt die NanoScape Marktrecherchen durch, um den Markt für NanoKatalysatoren besser verstehen zu können. In ersten Gesprächen mit Forschungseinrichtungen zeigte sich bereits, dass der Einsatz der NanoScape Materialien in z.B. Beschichtungen für Sensoren eingesetzt werden könnten. Erste Versuche mit der TU Dresden werden bereits durchgeführt.

Das im Projekt erworbene Know-how in der Beschichtung von Metallsubstraten mit Zeolithen kann für NanoScape erweiterte Einsatzmöglichkeiten in den Geschäftsfeldern „Wärmetauscher“ und „Filter“ von großem Nutzen sein.

Aufgrund der nicht erfolgreichen Beschichtung von Sintermetallpartikelfiltern mit NanoZeolithkatalysatoren von NanoScape gibt es keine direkte Verwertungsmöglichkeit durch die Kommerzialisierung von kombinierten Rußpartikelfilter-SCR-Katalysatoren durch HJS.

8. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

NanoScape sind keine Ergebnisse von dritter Seite bekannt geworden, die auf dem Gebiet des Projektes relevant sind.

9. Erfolgte und geplante Veröffentlichung der Forschungsergebnisse

Neben Posterpräsentationen und Vorträgen auf den jährlichen Clustertreffen der Fördermaßnahmen NanoCare und NanoNature hat die NanoScape keine weiteren Veröffentlichungen durchgeführt.

Die NanoScape wird sich in Absprache mit der TU Bergakademie Freiberg an Veröffentlichungen der Ergebnisse in wissenschaftlichen Publikationen beteiligen.

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung