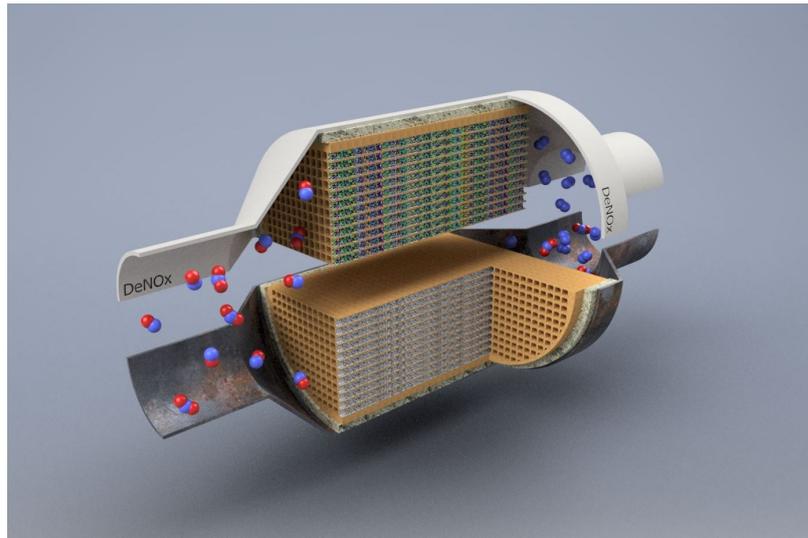


Individueller Schlussbericht zum Verbundvorhaben

„DeNOx“

FKZ: 13XP5042A



Verbundprojekt:

Effiziente DeNOx-Strategie für mager betriebene Verbrennungsmotoren

Teilvorhaben:

SCR- und H₂-Katalysator, Charakterisierung und Modellbildung der Materialien

Projektkoordinator:

Prof. Dr.-Ing. Stefan Pischinger (RWTH Aachen, Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen)

November 2021

Institut	Ansprechpartner	Adresse	Tel.	e-mail
VKA	Dr.-Ing Marco Günther	Forckenbeckstr. 4 52074 Aachen	0241 80-48080	marco.guenther@vka.rwth-aachen.de
ITMC	Prof. Regina Palkovits	Worringerweg 2 52074 Aachen	0241 80-26497	palkovits@itmc.rwth-aachen.de
IAC	Prof. Ulrich Simon	Landoltweg 1 52074 Aachen	0241 80-94644	ulrich.simon@ac.rwth-aachen.de
GFE	Prof. Thomas Weirich	Ahornstr.55 52074 Aachen	0241 80-24349	weirich@gfe.rwth-aachen.de

Inhaltsverzeichnis

I. Kurze Darstellung.....	1
1. Aufgabenstellung.....	1
2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	2
3. Planung und Ablauf des Vorhabens.....	4
4. Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens.....	7
5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen	10
II. Eingehende Darstellung	12
1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse	12
2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.....	55
3. Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeit.....	57
4. Voraussichtlicher Nutzen der Ergebnisse und fortgeschriebener Verwertungsplan.....	58
5. Darstellung des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	59
6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses.....	60
Kurzfassung.....	63
Summary.....	65

I. Kurze Darstellung

1. Aufgabenstellung

Stickoxide (NO_x) entstehen grundsätzlich bei jedem Verbrennungsprozess, wobei die mager betriebenen Verbrennungsmotoren eine der wesentlichen Quellen dieses Gases sind. Für die Reinigung des Abgases von diesem Schadstoff werden derzeit Katalysatoren verwendet, deren Wirksamkeit eingeschränkt ist. Ziel dieses Forschungsvorhabens ist die Herstellung eines neuen Katalysatortyps, der effizient die Stickoxide aus dem Abgas entfernt, bevor sie in die Umwelt gelangen. Aufbauend auf neuen Funktionsmaterialien soll hierbei eine neuartige Strategie umgesetzt werden, bei der zunächst NO_x im Katalysator eingelagert wird, der im Bedarfsfall immer in Ammoniak umgewandelt und ebenfalls zwischengespeichert wird. Dieses hochaktive Reduktionsmittel sorgt dann im laufenden Fahrbetrieb dafür, dass die Stickoxide in unschädlichen Stickstoff umgesetzt werden.

Ein erfolgversprechender erweiterter methodischer Ansatz wäre die Entwicklung neuartiger DeNO_x-Strategien unter Aufhebung der Systemgrenzen vom Motor und der bisher funktional getrennten DeNO_x-Katalysatoren zur weiteren Reduzierung der Stickoxidemissionen. Durch eine Neukombination von Funktionsmaterialien in Form eines SCR/NSK-Hybrid-Katalysators könnten in Verbindung mit einer gezielten motorischen Konditionierung zudem synergistische Wirkungspotentiale in einen neuen innovativen Lösungsansatz mit einbezogen werden. In diesem industriegeführten Verbundprojekt soll ein entsprechender Hybrid-Katalysator hergestellt sowie eine darauf aufbauenden effizienten DeNO_x-Strategie mit folgender übergeordneter Zielsetzung erarbeitet werden:

- Verringerung der Harnstoffdosiermenge durch die direkte Kombination eines SCR-Katalysators mit einer im Washcoat integrierten verbesserten NO_x-Speichertechnologie
- Effizienzsteigerung der AGN um bei PKW-Motoren die spez. NO_x-Emissionen auf 60 mg/km unter RDE Bedingungen
- Ausweitung der Magerbetriebsphase bei der NO_x-Einspeicherung und Reduzierung der Regenerationszeiten durch eine effektivere Reduktionsmittelnutzung
- Einhaltung zukünftiger Emissionsziele bei gleichzeitig reduzierten CO₂ Emissionen

IAC

AP 2.2: SCR-Katalysator (Institut für Anorganische Chemie, IAC)

Im Fokus dieses Arbeitspaketes 2.2 (AP 2.2) standen Kupfer (Cu) beladene Chabasite (in der frühen Förderphase SAPO-34, später Fokussierung auf SSZ-13), welche im Hinblick auf die im Gesamtverbund angestrebte DeNO_x Strategie eine hohe NH₃-SCR-Aktivität, bei gleichzeitig gesteigerter NH₃-Speicherkapazität, verringerter Neigung zur Bildung von Nebenprodukten (z.B. N₂O) und eine hohe hydrothermale Stabilität aufweisen. Aufgabe war die Herstellung der Katalysatoren durch postsynthetische Modifikationen in Zusammenarbeit mit dem assoziierten Projektpartner Clariant durchzuführen und deren Charakterisierung mit Hilfe spektroskopischer, physikalischer, elektrochemischer und elektronenmikroskopischer Methoden. Eine Kernaufgabe in diesem Zusammenhang waren Untersuchungen am Katalysestatus zur Identifizierung der katalytischen Eigenschaften der Materialien im Rahmen der SCR unter Modellbedingungen. Zusammen mit weiterführenden Untersuchungen an diesen Materialien bei den Projektpartnern (VKA, IEK-1, ITMC, GFE) sollte so ein Verständnis von Struktur-Aktivitätsbeziehung generiert werden, um weiterführende Systemoptimierungen zu ermöglichen.

ITMC

Am ITMC werden Mischoxide auf Basis von Pt/CuZn(Mg)Al als Katalysatoren für die Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGSR) erforscht, erprobt und optimiert. Eine hohe Aktivität im Niedertemperaturbereich, Stabilität auch in Gegenwart weiterer Abgaskomponenten und eine zusätzliche NO_x-Speicherfunktion stehen im Fokus. Aluminiumoxid soll potentiell die thermische Stabilität als Bindemittel für das Cu/Zn-Binärsystem verbessern, während die Einbindung von Spuren an Magnesium sowohl die Aktivität als auch die Stabilität des CuZnAl-Materials durch Stabilisierung der aktiven Cu⁺-Spezies in der WGS-Reaktion erhöhen könnte. Ein geringer Anteil an Platin und/oder Palladium soll die Aktivität und Stabilität des CuZn(Mg)Al-Systems noch weiter erhöhen durch Unterstützung der Redoxeigenschaften der Kupferspezies sowie durch Unterdrückung des oxidativen Sinterns aktiver Kupferspezies mittels Wasserstoff-Spillover von Platin/Palladium auf die Kupfernanopartikel.

GFE

Für den gesamten Projektverbund erfolgte durch das Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie (GFE) der RWTH Aachen. Im Fokus der durchgeführten Untersuchungen standen die strukturelle und chemische Charakterisierung der Phasen in katalytisch aktiven Materialien auf der Nanometerskala. Die elektronenmikroskopische Charakterisierung der Funktionsmaterialien, sowie der Katalysatoren in den verschiedenen Entwicklungsstadien

VKA

Die weiterführende experimentelle Untersuchung im Laborgasprüfstand und die Modellbildung sollen die im Verbund synthetisierten Materialien detailliert beschreiben. Dieses Vorgehen ermöglicht die neuen Materialien bereits in einem frühen Stadium der Materialinnovation unter realitätsnahen Bedingungen zu untersuchen. Nur so kann die Leistungsfähigkeit beurteilt werden und das nötige Verständnis über die ablaufenden Reaktionen gewonnen werden. Dies ist wiederum Grundvoraussetzung für eine zielorientierte Optimierung der im Projekt erforschten Materialien. Die Kombination aus den experimentellen Daten und den Materialmodellen kann entsprechende Vorschläge für die Optimierung der Materialien liefern. Durch die Modellierung der Materialien und ihrer Reaktion auf bestimmte Bedingungen können die Materialien auch frühzeitig auf ihr Zusammenwirken mit weiteren im Verbund entworfenen oder im System zu erwartenden Komponenten untersucht werden um auch das Gesamtsystemverhalten bereits in der Materialgestaltung zu berücksichtigen.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

IAC**AP 2.2: SCR-Katalysator (IAC)**

Für das Arbeitspaket 2.2 wurden insgesamt 36 Personalmonate für die Finanzierung wissenschaftlicher Mitarbeiter sowie insgesamt 7,5 Personalmonate für die Finanzierung der Technikerin, Frau Brigitte Hermanns, bewilligt. Frau Hermanns hat die wissenschaftlichen Mitarbeiter bei der Vorbereitung der Proben für die physikalisch-chemische Charakterisierung und bei der Synthese unterstützt.

Für Chemikalien und Laborbedarf standen diesem Arbeitspaket 19.420 Euro zur Verfügung. Darüber hinaus wurden 43.496,00 Euro für die Beschaffung eines UV/Vis Spektrometers für die spektroskopische Charakterisierung der Materialien mittels DR-UV/Vis bzw. DRIFTS, ein Definer für die Kalibrierung der Gasdurchflussmesser, sowie gemäß Änderungsbescheid vom 17.04.2018, ein vertikaler Röhrenofen für die postsynthetische Modifizierung mittels SSIE, und zusätzliche Gasdurchflussregler von MKS bewilligt.

Zur Ausstattung des Labors zählten zu Projektbeginn bereits ein Katalysemessstand, bestehend aus einem Gasanalysator von MKS sowie Gasdurchflussreglern und der entsprechenden Infrastruktur, bestehend aus Leitungen und Steuereinheit. Dieser Katalysemessstand wurde im Laufe des Projektes durch weitere Gasdurchflussregler sowie weitere Komponenten hinsichtlich der Anforderungen in dem Projekt

erweitert und optimiert. Darüber hinaus standen am IAC Geräte zur Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), Elementaranalyseverfahren (XRF, EDX) und zur FTIR-Spektroskopie (DRIFTS) zur Verfügung.

ITMC

Der Lehrstuhl für Heterogene Katalyse und Technische Chemie am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie (ITMC) besitzt eine ausgewiesene Expertise in der Präparation, Charakterisierung und Untersuchung von strukturierten heterogenen Katalysatoren. Die wesentlichen Anwendungsfelder umfassen Umweltkatalyse, Energietechnologien, Hochleistungsmaterialien und Biomassenutzung. Den Schwerpunkt der Arbeiten zur Autoabgaskatalyse bilden Struktur-Aktivitätsbeziehungen von Mischoxidkatalysatoren beispielsweise auf Basis von Hydrotalciten, Spinellen und Zeolithsystemen in der N_2O -Zersetzung, der selektive Oxidation von NH_3 zu N_2 und Wasser, der Ammoniakzersetzung sowie der NH_3 -SCR. Die Arbeiten reichen dabei von anwendungsorientierter Grundlagenforschung zum Verständnis der Natur der Aktivzentren der Katalysatoren unter idealen und realen Reaktionsbedingungen bis zu anwendungsnahen Untersuchungen der Katalysatorstabilität und Deaktivierungsmechanismen.

Für eine effiziente Gestaltung der beschriebenen Arbeiten verfügt das ITMC über eine umfassende Ausstattung in der Charakterisierung von Pulvermaterialien durch Röntgenstrukturanalyse, Stickstoffphysisorption, FT-Infrarotspektroskopie, Thermogravimetrie mit DSC, temperaturprogrammierte Oxidation/Reduktion/Desorption und ICP-OES. Kontinuierliche Laborreaktoren werden gemeinsam mit der hauseigenen Werkstatt konzipiert und konstruiert. Die Anlagensteuerung erfolgt, abhängig von den Reaktionsanforderungen, manuell oder durch eine geeignete Prozesssteuerung. Der Betrieb entsprechender Anlagen ist im zugeordneten Technikum möglich.

Das ITMC bringt insbesondere die Expertise zur Herstellung maßgeschneiderter Hydrotalcite ein. In vorausgehenden Arbeiten konnte bereits für verschiedene Anwendungsfelder die wesentliche Rolle von chemischer Zusammensetzung, Präparationsmethode sowie thermischer und ggf. reduktiver Behandlung für die katalytische Aktivität, Selektivität sowie Stabilität nachgewiesen werden. Diese Aspekte spielen auch für die vorgesehene Optimierung eines sogenannten H_2 -Katalysators eine wesentliche Rolle, um eine effiziente Bereitstellung von Reduktionsäquivalenten zu gewährleisten.

GFE

Das Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie (GFE) ist die zentrale wissenschaftliche Einrichtung der RWTH Aachen University für Analytik und Abbildung mit Elektronenstrahlen. Ein Schwerpunkt des GFE liegt auf der elektronenmikroskopischen Charakterisierung von katalytisch aktiven Materialien. Diese Aktivitäten sind durch zahlreiche gemeinsame Veröffentlichungen mit den Projektpartnern ITMC, IAC, TME (vormals VKA), und IEK-1 in referierten Fachzeitschriften dokumentiert [siehe hierzu 'Web of Science Researcher ID' K-7622-2013 (J.M) bzw. M-1604-2016 (T.E.W.)].

Für dieses Forschungsvorhaben wurde ein 200 kV Transmissionselektronenmikroskop für die Erweiterung durch das ASTAR-System der Fa. NanoMegas bereitgestellt. Personell wurde das Teilprojekt durch die Einstellung von M. Sc. Jonas Werner verstärkt.

VKA

Ein wichtiges Mittel zur Wirkungsgradsteigerung moderner Motoren ist der ungedrosselte (magere) Betrieb mit Luftüberschuss, der jedoch einen erheblichen Mehraufwand bei der Reinigung der Abgase von Stickoxiden erfordert. Die bis dato verwendeten Katalysatoren und DeNO_x-Verfahren sind jedoch nur eingeschränkt wirksam. Durch die im Forschungsvorhaben vorgesehene Innovation und Implementierung neuer Funktionsmaterialien in einen neuem SCR/NSK Hybridkatalysator, gekoppelt mit einer neuartigen DeNO_x Strategie, ermöglicht im Erfolgsfall eine effiziente NO_x-Minderung im

Abgas. Da weltweit in vielen Industrieländern strenge Grenzwerte für die Stickoxidemissionen von Fahrzeugen gelten, würde dies auch zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit der deutschen Automobilindustrie beitragen.

Einen wesentlichen Beitrag zum Erfolg dieses Vorhabens leistet die RWTH durch die Erforschung eines verbesserten SCR-Katalysatormaterials sowie eines neuen H₂-Katalysators und die Implementierung dieser Materialien in das neue DeNO_x-System. Eine anwendungsorientierte und zielgerichtete Materialinnovation wird dabei durch die umfassende Charakterisierung ermöglicht. Es werden Multischichtsysteme aufgebaut, die über große Längenskalen hinsichtlich der Mikrostruktur, der Phasenbildung und der Elementverteilung untersucht werden müssen. Die Analyse im Laborgasprüfstand ermöglicht eine zielgerichtete Abstimmung auf das spätere Anwendungsfeld. Damit können Materialien zielorientiert entworfen werden und entsprechend schneller in den Zielanwendungen zum Einsatz kommen.

Der Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen (VKA) verfügt über eine langjährige Expertise auf dem Gebiet der Antriebssysteme und Energiewandlungsmaschinen. Neben der Forschung an Brennverfahren und der Auslegung von Verbrennungsmotoren forscht das VKA auch im Bereich alternative Kraftstoffe und alternative Antriebstechnologien wie Hybrid- und Brennstoffzellen-Antriebe. Hierbei geht es nicht nur um die Kernkomponenten selbst sondern auch um Zusatzsysteme wie die Abgasnachbehandlung. Insbesondere auf dem Gebiet der Abgasnachbehandlung war das VKA in den letzten Jahren in verschiedenen Projekten aktiv. In diesen wurden verschiedene Kombinationssysteme aus NSK und SCR untersucht sowie der Einfluss einzelner Abgaskomponenten auf die Effizienz der Systeme. Insbesondere die Beeinflussung der Regeneration sowie die transienten Reaktionsmechanismen in dieser Phase waren dabei von Interesse.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

IAC

AP 2.2: SCR-Katalysator (IAC)

Das Arbeitspaket 2.2 umfasste die drei Teilpakete, *Synthese von Cu-beladenen Zeolithen* (AP 2.2.1), *Charakterisierung* der hergestellten Materialien (AP 2.2.2) und *Optimierung basierend auf modellhafter Beschreibung* (AP 2.2.3), mit dem Ziel ein Verständnis der Struktur-Aktivitätsbeziehung zu generieren.

Zu Projektbeginn war im AP 2.2.1 die Synthese und Optimierung des Alumophosphat-Ausgangsmaterials H-SAPO-34, die Beladung von H-SAPO-34 mit Kupfer im Rahmen eines Festphasenionenaustauschs („Solid State Ion-Exchange“, SSIE), sowie die Direktsynthese von Cu-SAPO-34 geplant.

Ein gesondertes Treffen mit dem assoziierten Projektpartner Clariant in der frühen Projektphase (November 2017) hatte eine Verschiebung des Fokus dieses Arbeitspakets zur Folge und damit entsprechend zu einer Modifizierung in der Formulierung des Halbzeitmeilensteins geführt (Änderungsantrag vom 19. Juli 2018, Bestätigung vom 31. Juli 2018). Anlass waren die langjährigen Erfahrungen, die Clariant mit der Herstellung und Handhabung von Zeolithen bereits zu diesem Zeitpunkt hatte. Die Empfehlung seitens Clariant lautete, neben den im Antrag ursprünglich geplantem SAPO-34 (Clariant Handelsbezeichnung: CZC) auch SSZ-13 (Clariant Handelsbezeichnung: CZC-13)¹ in die Materialentwicklung aufzunehmen, und entsprechend den Fokus auf die postsynthetische Modifizierung mittels Flüssigphasenionenaustausch („Liquid Ion Exchange“, LIE) und SSIE zu legen. Hierfür wurden dem Projekt von Clariant verschiedene Alumosilikat-Ausgangsmaterialien zur Analyse und weiteren Modifizierung zur Verfügung gestellt.

Diese Verschiebung des Fokus hatte zudem Änderungen der ursprünglich im Antrag geplanten Investitionen zur Folge (Änderungsantrag vom 5. Februar 2018). So wurde auf die Beschaffung von Autoklaven (12.944,12 Euro) zugunsten der Beschaffung eines Röhrenofens für die postsynthetische

¹ Im Projektverlauf und im vorliegenden Bericht wurden bzw. werden zur eindeutigen Kennzeichnung die kommerziellen Clariant Namen, CZC (Alumophosphat, SAPO-34) und CZC-13 (Alumosilikat, SSZ-13) verwendet.

Modifizierung (ca. 11.000 Euro) verzichtet. Darüber hinaus wurden für die Einbindung des Röhrenofens in den bestehenden Katalysesmesstand zusätzliche Gasdurchflussregler (MKS Regler) beschafft. Die hierfür benötigten Mittel wurden frei, da im Zuge der Änderungen lediglich ein statt der beantragten drei Definer zur Kalibrierung der MKS Regler benötigt wurden.

Die Herstellung von Cu-CZC-13, mit variierendem Cu Gehalt, erfolgte in Anlehnung an eine Synthesevorschrift von Grundner *et al.* für die Herstellung von Cu-Mordenit mittels LIE.² Dabei wurde NH₄-CZC-13 (NH₄-beladenes Basismaterial von Clariant) in Cu-Acetat Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen und unter Variation der Reaktionstemperatur gerührt.

Die Synthese von Cu-CZC-13, mit variierendem Cu Gehalt, mittels SSIE erfolgte basierend auf einer modifizierten literaturbekannten Prozedur.³ Dabei wurde H-CZC-13 bei hohen Temperaturen mit zum Ionenaustausch CuO umgesetzt. Der Ionenaustausch wurde in verschiedenen NH₃-haltigen Atmosphären (NH₃/N₂, or NH₃/NO/N₂, or NH₃/NO/O₂/N₂) durchgeführt, mit dem Ziel eine homogene Verteilung der Cu-Ionen im Gitter zu erreichen und die Reaktionstemperatur während des SSIE möglichst zu minimieren.

Mit dem Ziel, die hydrothermale Stabilität von Cu-CZC-13 darüber hinaus positiv zu beeinflussen, wurde versucht, Alkali- bzw. Erdalkalitionen durch Ionenaustausch in das Zeolithgitter einzubauen.

2.2.2: Charakterisierung

Die Eigenschaften der im Rahmen des Teilpaketes 2.2.1 erhaltenen Materialien wurden umfassend mittels Pulver-XRD (pXRD), Elektronenmikroskopie (REM, TEM), Elementaranalyseverfahren (ICP-OES, XRF, EDX), Stickstoffphysisorption, UV/Vis- und FTIR-Spektroskopie in diffuser Reflexion (DR-UV/Vis bzw. DRIFTS) analysiert. Darüber hinaus wurde eine Kombination von DR-UV/Vis und impedanzspektroskopischen (IS) Analysen genutzt, um die direkte Korrelation von Metall-Redoxprozessen, Oberflächenreaktionen und der Ionenmobilität von Cu-Chabasiten während der NH₃-SCR zu untersuchen.

Nach Durchlaufen der physikalisch-chemischen Charakterisierung wurden sowohl die NH₃-Speicherfähigkeit mittels temperaturprogrammierter Desorption von Ammoniak (NH₃-TPD) als auch die katalytische Aktivität (NO-Umsatz in der SCR) und die Bildung von Nebenprodukten (insbes. N₂O) untersucht. Auf diese Weise wurden diejenigen Materialien identifiziert, die sich im Hinblick auf die Kombinierbarkeit mit den anderen, im Projekt synthetisierten Materialien und damit bezogen auf das Gesamtziel dieses Projektes als besonders aussichtsreich erwiesen. Daran anschließend wurden die Materialien zur Herstellung von Katalysator-Granulaten und zur weiteren Charakterisierung am Motorprüfstand an die Projektpartner IEK-1 und VKA übergeben.

2.2.3: Optimierung basierend auf modellhafter Beschreibung

Basierend auf den Ergebnissen aus den Strukturanalysen, Impedanzmessungen und katalytischen Tests wurde eine Korrelation zwischen der Struktur der untersuchten Materialien, den elektrischen Eigenschaften und der Aktivität in der SCR abgeleitet. Dies ermöglichte, Charakteristika für die katalytische Aktivität von Cu dotierten CZC-13 zu identifizieren, welche bei der Optimierung neuer, möglichst aktiver SCR-Katalysatoren helfen können.

² S. Grunder, M. Markovits, G. Li, M. Tromp, E. Pidko, E. Hensen, A. Jentys, M. Sanchez-Sanchez & J. Lercher, *Nat. Commun.*, 2015, 6, 7546.

³ S. Shwan, M. Skoglundh, L.F. Lundegraad, R.R. Tiruvalam, T.V.W. Janssens, A. Carlsson, P.N.R. Venneström, *ACS Catal.* 2015, 5, 16.

ITMC

In der Materialforschung werden dazu zunächst Materialvorläufer für die Synthese hergestellt (AP 2.3.1). Für die H₂-Katalysator-Materialien werden CuZn(Mg)Al-Vorläufer mit unterschiedlichem Gehalt an Metallkationen durch ein Co-Fällungsverfahren aus Metallnitraten und NH₄OH/(NH₄)₂CO₃ als Fällungsmittel synthetisiert. Auch hierbei werden die Materialeigenschaften über die Variation der Randbedingungen gezielt eingestellt. Anschließend erfolgt die Dotierung der Trägermaterialien mit variierender Edelmetallbeladung. Nach der Synthese werden alle Materialien bezüglich ihrer physikochemischen Eigenschaften charakterisiert (AP 2.3.2) und im Laborversuch unter idealisierten Bedingungen bezüglich ihrer Leistungsfähigkeit beurteilt (AP 2.3.3). Durch detaillierte Elektronenmikroskopische Analysen können die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen untersucht werden um eine gezielte Materialoptimierung zu ermöglichen. Aussichtsreiche Materialien werden unter realitätsnahen Bedingungen am VKA untersucht. Somit kann die Leistungsfähigkeit beurteilt werden, und Analysen zu den Reaktionen in die Materialoptimierung zurückgespeist werden (AP 2.3.3).

GFE

Entgegen der ursprünglichen Planung konnten die Arbeiten im Teilprojekt erst mit mehrmonatiger Verzögerung ab Mitte Januar 2018 aufgenommen werden. Dieses hing zum einen mit der langwierigen Beschaffung des Systems für die Raster-Nanoelektronenbeugung unter Beachtung der gesetzlichen Vorschriften und der Suche nach geeignetem Personal für die zu besetzende Wissenschaftlerstelle zusammen. Der Arbeitsplan gestaltete sich dann wie folgt:

- **Phase I (1. Quartal 2018):** Installation des Systems, Einweisung und Funktionsüberprüfung von Hard- und Software
- **Phase II (2. Quartal 2018 – Mai 2021):** Messungen an den Materialien aus dem Projekt und Durchführung der methodischen Studien zur Steigerung der Ergebnisqualität.

VKA

Die Liste für die Arbeiten der Forschungsgruppen an der RWTH Aachen kann in der Tabelle gefunden werden.

Tabelle 1: Arbeitspakete von VKA der RWTH Aachen

Arbeitspakete von VKA
AP1: Definition der Anforderungsprofile
AP 3.2.2 Vorbereitung Prüfstand und Methoden
AP 3.2.3 Vermessung im Laborgasprüfstand
5.1. Modellbildung der Funktionsmaterialien
5.2. Simulation von Materialkombinationen
5.3. Anwendungsspezifische Optimierung
AP 7.1 Vermessung von Minikatalysatoren im LGP

Von den oben genannten Arbeitspaketen wurden Arbeiten aus dem Arbeitspaket 5. Auf Versuche am Motorenprüfstand verschoben. Dabei handelt es sich um die Variation der Materialkombination und der Modelloptimierung. Aufgrund dessen wurden die Optimierungen am VKA mit den Daten aus dem Laborgasprüfstand durchgeführt.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

IAC

AP 2.2: SCR-Katalysator (IAC)

Als Materialien für die SCR wurden bis dato Kupfer-dotierte und Eisen-dotierte Zeolithe (z.B. Cu-ZSM5, Beta) eingesetzt. Diese Materialkombination ist notwendig, um den kompletten Abgastemperaturbereich von 200°C bis 500°C abzudecken. Nachteil von Cu-ZSM5 und Zeolith Beta, ist die vergleichsweise geringe hydrothermale Stabilität. Zu Projektbeginn war bereits aus der Literatur bekannt, dass Cu-beladene Chabasite, insbesondere Cu-SAPO-34 und Cu-SSZ-13, sich als besonders stabil und zugleich hoch NH₃-SCR-aktive alternative Zeolithe eignen und entsprechend ein verbessertes Verhalten unter realen Abgasbedingungen erwarten lassen.⁴ Als ein wichtiger Parameter wurde die geringere Porengröße dieser Chabasite im Vergleich zum ZSM-5 bzw. zum Zeolith Beta genannt.

Während der SSZ-13 ein reines Alumosilikat ist, bei dem die Brønsted-Azidität aus dem Einbau von Al-Zentren resultiert, handelt es sich beim SAPO-34 um ein Alumophosphat, in dem Siliziumatome einzelne Phosphoratome substituieren und auf diese Weise Brønsted-Acidität bewirken.^{5,6} Der Einbau von Cu²⁺-Zentren führt zur Bildung von hoch-aktiven NH₃-SCR Zentren, die zudem die NH₃-Speicherfähigkeit wie auch die hydrothermale Stabilität bei niedrigen Temperaturen erhöhen.⁷

Der IAC verfügte zum Beginn des Vorhabens bereits über langjährige Erfahrung in der nasschemischen Synthese und Funktionalisierung von nanostrukturierten Materialien^{8,9}. Darüber hinaus zählte die Analyse von elektrischen, strukturellen und katalytischen Eigenschaften von mehreren technisch relevanten Zeolithen zum Gegenstand der Forschung. Besonderes Augenmerk galt dabei der Analyse der DeNO_x-SCR-Reaktion mittels Kombination von *situ*-Infrarotspektroskopie und Impedanzspektroskopie (IS).^{10,11,12,13,14,15,16,17} Mit Hilfe dieser Untersuchungen wurde erstmals die bevorzugte Bildung von leitfähigkeitsunterstützenden NH₄⁺-Intermediaten in Cu-beladene Zeolithen nachgewiesen. Diese Intermediatbildung könnte im Zusammenhang mit einer besseren Tieftemperaturaktivität gegenüber Fe-dotierter Zeolithe stehen.

Untersuchungen von SCR-Materialien mittels kombinierter Impedanz- und DRIFTS- bzw. DR-UV/Vis-Spektroskopie zur Aufklärung gezielter Struktur-Eigenschafts-/Aktivitätsbeziehungen waren zum Beginn des vorliegenden Teilprojektes, mit Ausnahme der o.g. Veröffentlichungen des IACs nicht literaturbekannt.

Die RWTH besaß und besitzt im Bereich der hier untersuchten Zeolithe keine eigenen Schutzrechte. Es existieren mehrere Patente zur Herstellung von Cu-SAPO-34 [WO 2008132452 (Johnson Matthey), US20140072508 A1 (Clariant)] and Cu-SSZ-13 [US 7601662 B2 (BASF)]. Unabhängig davon bot der

⁴ J. H. Kwak, R. G. Tonkyn, D. H. Kim, J. Szanyi, C. H. Peden, *Journal of Catalysis* 2010, 275, 187.

⁵ T. Yu, J. Wang, M. Shen, W. Li *Catal. Sci. Technol.* 2013, 3, 3234.

⁶ L. Wang, W. Li, S.J. Schmieg, D. Wenga, *J. Catal.* 2015, 324, 98.

⁷ J. Wang, D. Fan, T. Yu, J. Wang, T. Hao, X. Hu, M. Shen, W. Li, *J. Catal.* 2015, 322, 84.

⁸ B.S. Gutrath, I.M. Oppel, O. Presly, I. Beljakov, V. Meded, W. Wenzel, U. Simon, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2013, 52(12), 3529.

⁹ T. Saltzmann, M. Bornhöfft, J. Mayer, U. Simon, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 6632.

¹⁰ P. Chen, M. Jabłońska, P. Weide, T. Caumanns, T. Weirich, M. Muhler, R. Moos, R. Palkovits, U. Simon, *ACS Catalysis* 2016, 6(11), 7696.

¹¹ P. Chen, D. Rauch, P. Weide, S. Schönebaum, T. Simons, M. Muhler, R. Moos, U. Simon, *Catal. Sci. Technol.* 2016, 6, 3362.

¹² P. Chen, J. Simböck, S. Schönebaum, D. Rauch, T. Simons, R. Palkovits, R. Moos, U. Simon, *Sensors and Actuators B: Chemical* 2016, 236, 1075.

¹³ T. Simons, P. Chen, D. Rauch, R. Moos, U. Simon, *Sensors and Actuators B: Chemical* 2016, 224, 492.

¹⁴ D. Rauch, D. Kubinski, U. Simon, R. Moos, *Sensors and Actuators B: Chemical* 2014, 205, 88.

¹⁵ D. Rauch, M. Dietrich, T. Simons, U. Simon, A. Porch, R. Moos, *Topics in Catalysis* 2016, 60, 243.

¹⁶ M. Dietrich, D. Rauch, U. Simon, A. Porch, R. Moos, *Journal of Sensors and Sensor Systems* 2015, 4, 263.

¹⁷ P. Chen, R. Moos, U. Simon, *The Journal of Physical Chemistry C* 2016, 120, 25361.

Projektpartner Clariant dem Cu-SAPO-34 und dem Cu-SSZ-13 strukturell verwandte Produkte an (CZC bzw. CZC-13), was in die Katalysatoroptimierung im Rahmen des Vorhabens einbezogen wurde.

ITMC

Die WGSR ist eine der wichtigsten industriell genutzten chemischen Reaktion und findet neben der Anwendung im Haber-Bosch-Prozesses in vielen weiteren Prozessen Anwendung, beispielsweise in der Herstellung von Kohlenwasserstoffen mittels der Fischer-Tropsch-Synthese und der Herstellung von H_2 durch Dampfreformierung.^[1] Daher gibt es verschiedene etablierte Katalysatoren, die für diese Reaktion zum Einsatz kommen. Materialien auf Fe_2O_3/Cr_2O_3 Basis katalysieren die Reaktion bei Temperaturen über 300 °C und werden daher in der High-Temperature Shift Reaktion (HTS) bei $300\text{-}500\text{ °C}$ und $10\text{-}60\text{ bar}$ eingesetzt. Da diese Katalysatoren bei niedrigeren Temperaturen inaktiv sind, werden für die Low-Temperature Shift Reaction (LTS) im Bereich von $190\text{-}280\text{ °C}$ $CuO/ZnO/Al_2O_3$ Materialien bei Drücken von bis zu 40 bar verwendet. Da sowohl HTS als auch LTS Katalysatoren anfällig gegen die Vergiftung mit Schwefel sind, werden bei schwefelhaltigen Gasströmen Katalysatoren auf Co und Mn Basis verwendet.^[2] Durch das wachsende Interesse an Wasserstoff als Energiequelle gibt es neben den industriellen Anwendungen der chemischen Industrie auch ein immer größeres Interesse an der Nutzung der WGSR in Brennstoffzellen. Dabei stehen vor allem Katalysatoren auf Edelmetallbasis (bspw. Au und Pt) im Vordergrund.^[3] Weiterhin katalysieren die in konventionellen NSC eingesetzten Pt/CeO₂ Materialien ebenfalls die WGSR.^[4] Jede der erwähnten Materialklassen hat in seiner konventionellen Form jedoch gewisse Nachteile für die Anwendung im DeNO_x-System. Die $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Materialien sowie die Edelmetallbasierten Katalysatoren weisen nur eine geringe Temperaturstabilität bei erhöhten Temperaturen ($>300\text{ °C}$) auf, was bei den im DeNO_x-System auftretenden Temperaturen (bis zu 750 °C) zu starkem thermischen Sintern führt. Dies wiederum führt zu einer starken Abnahme der katalytischen Aktivität. Die Fe_2O_3/Cr_2O_3 Materialien hingegen weisen für Temperaturen $<400\text{ °C}$ nur eine geringe katalytische Aktivität auf, was sie gänzlich ungeeignet für große Betriebsbereiche des DeNO_x-Systems macht. Die Pt/CeO₂ Materialien zeigen zwar ausreichende thermische Stabilität sowie Aktivität bei niedrigen Temperaturen, fungieren aber auch als O₂-Speicher. Dies ist in konventionellen NSC-Systemen durchaus erwünscht, führt aber bei der Regeneration des NO_x-Speichers im DeNO_x-System zu einem stark erhöhten H₂-Verbrauch, was die gewünschte Produktion an NH₃ verringert und so die Treibstoffeffizienz senkt.

Nach Betrachtung der verschiedenen Vor- und Nachteile der einzelnen Materialklassen wurden $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Materialien und deren Dotierung mit Edelmetallen als vielversprechendster Ansatz für die Synthese des H₂-Katalysators identifiziert. Der Einfluss weiterer Abgaskomponenten und Effekte durch Integration in ein Katalysatorgesamtssystem, die Erhöhung der Temperaturstabilität sowie die Skalierbarkeit für eine industrielle Nutzung stellen wesentliche Fragestellungen des Vorhabens dar. Herausforderungen der Implementierung im Gesamtsystem unter realen Bedingungen wird durch umfassende Struktur-Aktivitätsbeziehungen begegnet. Verwandte Mischoxide sind kommerziell bereits für die Methanol-Herstellung im Einsatz, so dass eine grundsätzliche Skalierbarkeit derartiger Mischoxide gegeben ist.

Literaturreferenzen

- [1] K.-O. Hinrichsen, K. Kochloefl, M. Muhler, in Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 1 (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008, pp. 2905-2920.
- [2] C. Ratnasamy, J. P. Wagner, Catalysis Reviews 2009, 51, 325-440.
- [3] D. Mendes, A. Mendes, L. M. Madeira, A. Iulianelli, J. M. Sousa, A. Basile, Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering 2010, 5, 111-137.
- [4] R. J. Gorte, AIChE Journal 2010, 56, 1126-1135.

GFE

Das Ziel dieses Teilprojekts war die Erprobung und Einsatz eines automatisierten Systems, welches schnelle Rasternanoelektronenbeugung im TEM durch EDX-Analytik unterstützt. Beide Techniken werden bereits seit einiger Zeit im Bereich der konventionellen Rasterelektronenmikroskopie (REM) erfolgreich kombiniert (bspw. AZtecSynergy, Oxford Instruments, nano.oxinst.com). Eine entsprechende Kopplung der beiden Verfahren im TEM-Bereich ist bislang noch nicht verfügbar, obwohl auch hier die Vorteile für eine zuverlässigere Phasenidentifizierung offensichtlich sind. Die mit der Rasternanoelektronenbeugung erreichbaren hohen Abtastgeschwindigkeiten erlauben eine schnelle Kartierung des Phasenbestands über große Probenbereiche bei einem, für die TEM-Methode, vergleichsweise hohen Probendurchsatz. Im Fall von elektronenstrahlsensitiven Substanzen, wie bspw. die im Projekt bearbeiteten Zeolithmaterialien, werden zunächst nur die Beugungsdaten aufgenommen und im Nachgang mit den entsprechenden EDX-Messungen zusammengeführt. Für die Umsetzung dieses Konzepts wurde ein bestehendes analytisches Transmissionselektronenmikroskop (FEI Tecnai F20) mit einem kommerziellen System für Raster-Nanoelektronenbeugung (ASTAR, Fa. NanoMegas, nanomegas.com) nachgerüstet. Das dieser Methode hierbei zugrundeliegende ACOM Verfahren ist in *Z. Kristallogr.* 225 (2010) 103–109 (DOI 10.1524/zkri.2010.1205) näher beschrieben.

VKA

Der aktuelle Stand der Technik in der Materialforschung ist die Untersuchung von katalytisch aktiven Materialien in Pulverform oder als gepresste Tabletten im Labormaßstab. Dieses Vorgehen ist für die Beurteilung der Leistungsfähigkeit im Vergleich zu bekannten Materialien und bezogen auf definierte Teilreaktionen gängig und gut geeignet. Auf den Anwendungsfall als Abgasnachbehandlungssystem sind jedoch die dabei auftretenden Differenzen zum realen System signifikant. Da überwiegend Teilreaktionen untersucht werden fehlen in der Gaszusammensetzung oft wichtige Komponenten wie CO₂ und Wasser welche im Abgas immer in hohen Konzentrationen vorkommen und die Reaktionen maßgeblich beeinflussen. Des Weiteren sind die Stofftransportprozesse an den katalytischen Oberflächen relevant für die Leistungsfähigkeit des Systems. Diese Transportprozesse werden aber unter Verwendung von Pulvern nur unzureichend abgebildet. Die Untersuchung in granulierter Form bietet demgegenüber die Möglichkeit, Materialuntersuchungen bereits auf einem Synthesegasprüfstand vorzunehmen. Damit kann in frühen Phasen der Materialoptimierung ein vergleichsweise großes Probenaufkommen unter realistischen Bedingungen untersucht werden. Alternativ dazu werden Katalysatormaterialien heute auf Wabenkörper oder Keramikplatten aufgebracht, um ebenfalls in Synthesegasprüfständen mit Rund- oder Flachbettreaktoren untersucht zu werden. Dieses Verfahren hat den Vorteil, noch näher an den späteren Einsatzbedingungen zu sein, ist jedoch für große Probenumfänge zu aufwändig.

In der simulationsgestützten Untersuchung katalytischer Systeme werden abhängig vom Ziel verschiedene Ansätze verfolgt. In grundlagenorientierten Untersuchungen werden verschiedene kinetische Modelle aufgesetzt, um die Elementarreaktionen auf katalytischen Oberflächen zu beschreiben und zu erklären. Demgegenüber werden in der anwendungsorientierten Untersuchung Katalysatoren als Gesamtsystem kennfeldbasiert abgebildet. Ausgehend von experimentellen Daten der Gesamtsysteme wird die Leistung in Abhängigkeit der Randbedingungen modelliert und die ablaufenden Prozesse in einfachen globalen Gleichungen abgebildet. Mit diesem Ansatz lassen sich die Gesamtsysteme welche heute oft aus mehreren seriell hintereinander angeordneten Katalysatoren bestehen, berechnen und in Zusammenhang mit dem Motorbetrieb optimieren. Für eine kombinatorische Betrachtung von katalytischen Materialien sind diese Modelle jedoch nicht ohne weiteres einsetzbar und bedürfen einiger Verfeinerung. Die sehr detailliert arbeitenden kinetischen Modelle sind hingegen zu umfangreich und mit heute verfügbaren Rechenkapazitäten nicht effizient für einen Entwicklungsprozess einsetzbar.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

IAC

AP 2.2: SCR-Katalysator (IAC)

Neben den regelmäßig durchgeführten Konsortialtreffen (2 pro Jahr) erfolgte über die gesamte Projektlaufzeit hinweg fortwährend ein enger Material- und Informationsaustausch mit dem assoziierten Projektpartner Clariant, sowie mit den Projektpartnern vom GFE (RWTH), IEK-1 (FZ Jülich) und VKA (RWTH). Hierzu gab es mehrere Untergruppentreffen, sowie zum Teil direkten Austausch zwischen den jeweiligen projektverantwortlichen Mitarbeitern.

Die Bereitstellung der Basismaterialien (CZC und CZC-13) erfolgte in Abstimmung mit Clariant, wobei jeweils neu gewonnene Erkenntnisse auf beiden Seiten in die Materialauswahl einfließen. Die am IAC modifizierten Materialien wurden nach Vorcharakterisierung am Katalysemesstand in Abhängigkeit von der daraus resultierenden Eignung an die Projektpartner vom IEK-1 (FZ Jülich) zur Granulatenherstellung und im Folgenden an den Projektpartner am VKA (RWTH) zur weiteren Charakterisierung der Granulaten unter Fahrbetriebsbedingungen übergeben. Zudem wurden Materialproben in Kooperation mit den Partnern am GFE (RWTH) mittels ASTAR strukturell hoch aufgelöst analysiert.

ITMC

Entsprechend der dargestellten Ergebnisse wurde mit den Verbundpartnern innerhalb des Projektes zusammengearbeitet, um eine iterative Materialoptimierung zu erzielen. Die Zusammenarbeit umfasste insbesondere den engen Austausch mit Sasol zur Skalierbarkeit der Materialherstellung, mit dem VKA der RWTH Aachen zur Katalysatortestung unter realen Bedingungen, sowie zur Herstellung von Monolithen mit dem FZJ.

GFE

Außerhalb dieses Konsortiums wurde im Rahmen von Leistungstests während der Erprobungsphase mit dem Lehrstuhl für Werkstoffchemie (Materials Chemistry, MCh) an der RWTH Aachen University und der Fa. Meotec GmbH in Aachen zusammengearbeitet, da uns diese Partner entsprechende vorcharakterisierte Referenzmaterialien zur Verfügung stellen konnten.

VKA

Für den H₂-Katalysator erfolgt auf Basis umfassender Materialuntersuchungen ein Vorschlag zur Aufskalierung verschiedener Mischoxide bei Sasol. Diese Mischoxide werden zur Bewertung der Vergleichbarkeit mit dem Labormaßstab beim ITMC bezüglich ihrer WGS-Aktivität untersucht. Zudem erfolgen kleine Aufskalierungen beim ITMC, die am FZJ zu Granulaten für eine Testung am Laborgasprüfstand des VKA verarbeitet werden und als Referenz für die Sasolmaterialien dienen. Für edelmetalldotierte Systeme erfolgt ebenfalls eine breite Voruntersuchung zur Optimierung von Edelmetallgehalt, -typ und Dotiermethode. Qualifizierte Chargen von Sasol werden entsprechend durch Umicore mit Edelmetallen dotiert und dem FZJ für Formgebung und anschließende Testung beim VKA zur Verfügung gestellt. Analog werden dem IAC für das neue SCR-Material Chabasite als Basismaterial von Clariant zur Verfügung gestellt. Diese werden parallel zu den selbst synthetisierten Materialien modifiziert und in ausreichender Menge dem IEK1 zur Granulierung für die Versuche am VKA übergeben. Ausgewählte Strukturen werden folgend an Clariant übergeben, um eine Aufskalierung untersuchen zu können und somit das Material für die Beschichtungen an IEK1 und bei Umicore bereitzustellen. Zudem werden von IAC, ITMC und IEK1 Materialproben für die elektronenmikroskopische Charakterisierung an die GFE übergeben und für die experimentellen Untersuchungen ans VKA eingereicht. Für diese Tests im Laborgasprüfstand erhält das VKA darüber hinaus ein Referenzsystem von Umicore sowie verschiedene Variationen der Beschichtung vom IEK1.

Einige der Charakterisierungen werden zudem von externen Forschungsstellen bzw. in enger Zusammenarbeit mit anderen Forschungsgruppen durchgeführt. Die Zusammenarbeit zwischen den Forschungspartnern wurde in der folgenden Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Zusammenarbeit der Forschungspartner

Katalysator- typ	Material- forschung	Aufska- lierung	Granulaten und Minikatalysatoren	Untersuchungen am LGP	Katalysator- vorbereitung	Untersuchungen am Motor
SCR	IAC	Sasol	IEK-1	VKA	Umicore	Ford
WGS	ITMC	Sasol				
LNT	IEK-1	Clariant				

II. Eingehende Darstellung

1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

IAC

AP 2.2: SCR-Katalysator (IAC)

2.2.1: Synthese von Cu-beladenen Zeolithen

Die von Clariant zur Verfügung gestellten Basismaterialien wurden mit dem Ziel, verschiedene Grade an Cu-Dotierungen zu erreichen, mittels LIE und SSIE modifiziert. Insgesamt wurden 36 Chabasite mit variierendem Cu-Gehalt im Rahmen der Projektlaufzeit hergestellt.

Der LIE wurde in Anlehnung an eine Synthesevorschrift von Grundner *et al.* für die Herstellung von Cu-Mordenit durchgeführt.² Dabei wurde die Synthesevorschrift dahingehend modifiziert, dass eine höhere Reaktionstemperatur eingestellt und die Konzentration der Kupferquelle (Cu-Acetat Lösung) variiert wurde. Zusätzlich kam ein zweistufiger Ionenaustausch-Prozess zum Einsatz, wodurch schließlich eine signifikant höhere Cu-Beladung (Cu/Al-Verhältnis: 0,53) als bei dem von Clariant bereit gestelltem Cu-CZC-13 (Cu/Al-Verhältnis: 0,23) erzielt werden konnte.

Der SSIE erfolgte unter Reaktivgasbeaufschlagung (NH₃/NO/N₂), mit dem Ziel hierüber Einblicke in die über CuO verlaufenden Festphasenreaktionen im Material zu erhalten. Als Ausgangsmaterial diente H-CZC-13 (Clariant). Die Syntheseprozedur orientierte sich an einer literaturbekannten Vorschrift und wurde für die hiesige Fragestellungen modifiziert.³ H-CZC-13 wurde dabei mit CuO vermahlen und bei unterschiedlichen Temperaturen (250–500 °C) über einen Zeitraum von 5 h bis zu 9 h umgesetzt. Die Menge an CuO wurde in dem Bereich von 0.96–5.38 wt% variiert.

Weitere postsynthetische Modifizierungen von ausgewählten Cu-CZC-13-Materialien wurden mittels Flüssigphasenionenaustauschs von Ce-Ionen durchgeführt.

2.2.2: Charakterisierung

Alle unter 2.2.1 mittels LIE hergestellten Materialien wurden bei den Projektpartnern am VKA gemäß der im im September 2018 festgelegten hydrothermalen Alterungsbedingungen (800 °C, 16 h, 10% H₂O in Luft) gealtert und jeweils vor und nach Alterung mittels pXRD, REM, XRF, ICP-OES (Projektpartner: ITMC), Stickstoffphysisorption (ITMC), DR-UV/Vis und DRIFTS, charakterisiert.

Nach der physikochemischen Charakterisierung wurde die NH₃-SCR Performance der gealterten Materialien in einem Screening-Experiment am Katalysestatusstand untersucht. Die Materialien, die eine hinreichend hohe NH₃-SCR Aktivität aufwiesen, wurden im nächsten Schritt auch bezüglich unerwünschter NO- und NH₃-Oxidation sowie N₂O-Bildung und NH₃-Speicherkapazität (NH₃-TPD) untersucht, die schließlich die Gesamtpformance eines Katalysators ausmachen. Die Ergebnisse aus diesen katalytischen Untersuchungen wurden grafisch in Form eines Spinnennetzdiagramms dargestellt, um auf diese Weise die jeweilige Gesamtpformance der verschiedenen Katalysatoren direkt miteinander vergleichen zu können. Diese Darstellung diente dem Konsortium im Rahmen der Konsortialtreffen als Grundlage für die Festlegung der am den besten geeigneten Katalysatoren (Abb. 1a).

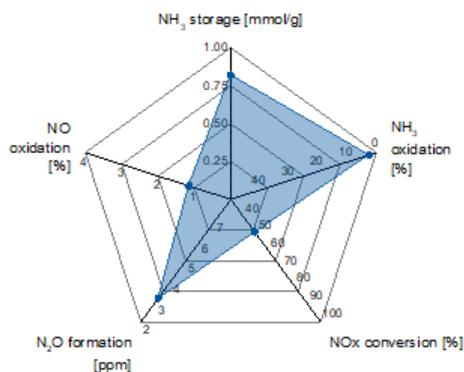


Abbildung 1a: Exemplarisches Spinnennetzdiagramm zur vereinfachten Darstellung der Gesamtleistung eines Katalysators.

Katalytische Untersuchungen in der frühen Projektphase (bis 2018) ergaben, dass das bis dahin hergestellte Material Cu-CZC-13, mit einem Cu/Al Verhältnis von 0.17 zunächst die beste Performance hinsichtlich SCR bei Temperaturen $<400^{\circ}\text{C}$ aufwies, auch wenn keine vollständige NO Umwandlung detektiert wurde. Entsprechend wurde dieses Material als Halbzeitmeilenstein definiert und Materialproben wurden im November 2018 den Projektpartnern am VKA und IEK-1 für die Untersuchungen an Granulaten unter Fahrbetriebsbedingungen übergeben.

Im Zuge der weiteren katalytischen Untersuchungen am von Clariant zur Verfügung gestelltem Cu-CZC-13 (Cu/Al $\approx 0,23$) unter den vorgegebenen Bedingungen hat sich gezeigt, dass dieses gegenüber den hergestellten Materialien die beste Performance im Hinblick auf NH_3 -SCR-Aktivität aufweist. Allerdings hat ein am IAC hergestelltes SCR-Material mit vergleichbarem Cu-Gehalt (Cu0.24-CZC-13) und vergleichbarer katalytischer Leistung, günstigere Eigenschaften hinsichtlich der unerwünschten N_2O -Bildung und NH_3 -Oxidation gezeigt (Abb.1b). In Absprache mit den Projektpartnern wurde zugunsten der leichter und schneller verfügbaren größeren Materialmenge von Cu-CZC-13 (Clariant, Cu/Al Verhältnis $\approx 0,23$) entschieden, dieses Material (im weiteren Berichtsverlauf als auch als

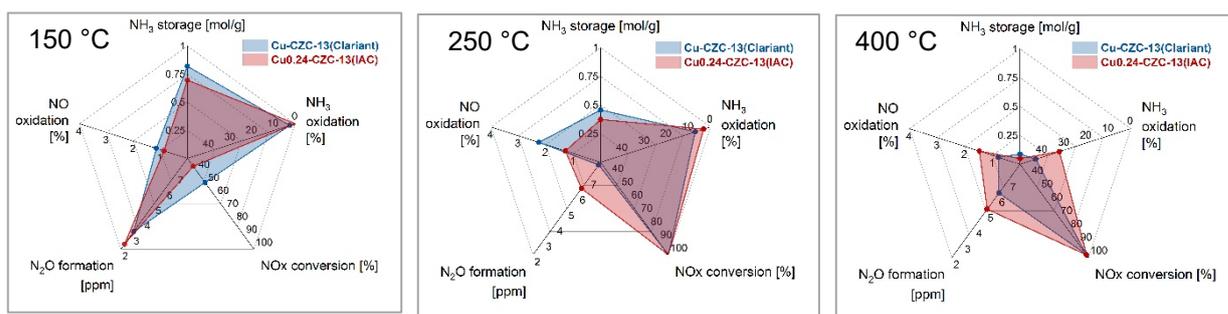


Abbildung 1b: Spinnennetzdiagramme der katalytischen Eigenschaften in der SCR von den von Clariant (Referenzmaterial, blau) zu Verfügung gestelltem und dem vom IAC (rot) synthetisierten Katalysatormaterial mit vergleichbarer Aktivität (bezogen auf die NO_x -Umwandlung).

Referenzmaterial bezeichnet) für die weiteren Untersuchungen in Form von Minikatalysatoren für ein Proof-of-Concept der postulierten DeNO_x-Strategie zu nutzen.

Die weiteren Untersuchungen am IAC zielten darauf, die Ursache für die Unterschiede in der beobachteten katalytischen Performance zwischen dem Material von Clariant und dem am IAC hergestellten Material mit vergleichbarem Cu-Gehalt zu erklären. Vor diesem Hintergrund wurden die Materialien am GFE mittels ASTAR in Bezug auf Morphologie, Zusammensetzung und Kristallinität untersucht. Diese Untersuchungen zeigten in Kristalliten beider Zeolithmaterialien im Z-Z-Kontrast

CuO-Nanopartikel in der Größe von wenigen Nanometern als Ausscheidungen auf/in den CZC-Nanokristalliten. Der Literatur ist zu entnehmen, dass CuO-Agglomerate die N₂O-Bildung erhöhen können.¹⁸ Das Vorliegen von CuO-Nanopartikeln könnte damit ein Grund für die unerwünschte N₂O-Bildung sein.

Detaillierter Analysen, unter anderem durch Überlagerung von virtuellen Hellfeldbildern („Visual Bright Field Images“, VBF) und „Index-Mapping“, ergaben zudem, dass lediglich in der gealterten Cu-CZC-13 von Clariant amorphisierte CZC-Kristallite beobachtet werden können. Die Ursache hierfür konnte nicht geklärt werden.

Die Materialien, die im SSIE unter Reaktivgasbeaufschlagung hergestellt wurden, wurden im Zusammenhang mit der Regeneration der Materialien untersucht. REM Aufnahmen belegen, dass die Morphologie der Zeolithkristalle nach erfolgtem SSIE unverändert geblieben ist, jedoch wurden Cu-haltige-Partikelagglomerate zwischen den Zeolithkristallen beobachtet. Dies steht im Einklang mit EDX Untersuchungen aus denen hervorging, dass kein Cu innerhalb einzelner Zeolithkristalle nachgewiesen werden kann. Pulver-XRD Messungen an Proben, die bei 350°C mittels SSIE modifiziert wurden, ergaben, dass diese Proben mitunter einen geringen Anteil metallischen Cu enthielten.

XRD- und DRIFTS-Untersuchungen wiesen darauf hin, dass die Reaktionszeit von 5 h unter 350 °C für einen quantitativen Umsatz des eingesetzten CuO nicht ausreicht. Aus diesem Grund wurde die Reaktionszeit zusätzlich bis zu 9 Stunden erhöht. Weiterführende Untersuchungen am ASTAR (GFE) ergaben, dass CuO auch nach einer Erhöhung der Reaktionszeiten bei 250 °C noch immer im Material detektiert wird. Außerdem bleiben die Morphologie und Kristallinität (i.e. monoklines CuO) auch nach Verlängerung der Reaktionszeiten unberührt. Am wahrscheinlichsten ist, dass es sich bei den detektierten CuO Agglomeraten um nicht umgesetztes CuO handelt oder dieses im Zuge der langen Reaktionszeit bei den hohen Temperaturen im SSIE wieder gebildet wird. Angesichts dieser letzten Ergebnisse wurde die Untersuchung von Cu-SSIE im Rahmen dieses Projekts nicht weiterverfolgt.

Das synthetisierte Ce-beladene Cu-CZC-13 (Ce/Cu-CZC-13) wurde nach hydrothormaler Alterung mittels NH₃-TPD untersucht. Die Untersuchungen ergaben zwar, dass die NH₃-Speicherkapazität im Vergleich mit dem Referenzmaterial von Clariant (Cu-CZC-13) durch diese Modifizierung leicht verbessert werden konnte, dennoch wurde in Abstimmung mit dem Konsortium entschieden, dieses Verfahren nicht zu weiter fortzuführen.

2.2.3: Optimierung basierend auf modellhafter Beschreibung

Dieses Arbeitspaket zielte auf die Erarbeitung eines Modells zur Identifizierung von Struktur-Aktivitätsbeziehungen.

In der Anfangsphase des Projektes (2017) wurde hierfür ein von Clariant zur Verfügung gestellter Cu-CZC für die eingesetzt. *In-situ*-Impedanzspektroskopie (*in-situ* IS) wurde dabei zur Beobachtung von Ionenleitungsprozessen verwendet. In der Literatur wurde postuliert, dass Kupferionen in Cu-beladenen Chabasiten mit NH₃ unter typischen SCR-Reaktionsbedingungen O-verbrückte Komplexe bilden, was die Mobilität von Cu-Ionen voraussetzt.¹⁹ Die Mobilität der Cu-Ionen durch eine Kombination von *in-situ*-IS, DRIFTS Untersuchungen und der Unterstützung von DFT-Berechnungen im Rahmen dieses Vorhabens erstmals auch experimentell nachgewiesen werden.^{20,21,22}

Vor diesem Hintergrund wurden die beiden Materialien, Cu-CZC-13 (Referenzmaterial von Clariant) und Cu_{0.24}-CZC-13 (IAC) mit entsprechenden Modellmaterialien vergleichend mittels

¹⁸ Kieger, S.; Delahay, G.; Coq, B.; Neveu, B. *J. Catal.* 1999, 183(2), 267.

¹⁹ C. Paolucci, I. Khurana, A. A. Parekh, S. Li, A. J. Shih, H. Li, J. R. Di Iorio, J. D. Albarracin-Caballero, A. Yezerets, J. T. Miller, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, W. F. Schneider, R. Gounder, *Science* 2017, 357, 898.

²⁰ P. Chen, A. Khetan, M. Jabłońska, J. Simböck, M. Muhler, R. Palkovits, H. Pitsch, U. Simon, *Appl. Catal. B: Environ.* 2018, 237, 263.

²¹ V. Rizzotto, P. Chen, U. Simon, *Catalysts* 2018, 8, 162.

²² P. Chen, V. Rizzotto, A. Khetan, K. Xie, R. Moos, H. Pitsch, D. Ye, U. Simon, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 8097.

Temperaturprogrammierter Reduktion (TPR beim Projektpartner ITMC) und DRIFTS analysiert. Aus der Literatur bekannt war, dass Cu-Ionen in den Cu-beladenen Chabasite grundsätzlich an zwei verschiedenen Gitterpositionen koordiniert sein können. Entweder an einem isolierten Aluminium-Zentrum („ZCuOH“-Position) oder an zwei Aluminium-Zentren („Z₂Cu“-Position). Eine Koordination über die ZCuOH-Positionen begünstigt gemäß Literatur die unerwünschte NH₃-Oxidation.²³ Als Modellmaterial wurden Zeolithe herangezogen, von denen bereits bekannt war, dass die Cu Ionen entweder ausschließlich an den ZCuOH (Cu-CHA-1Al) koordiniert sind oder ausschließlich an den Z₂Cu-Positionen (Cu-CHA-2Al).²⁴

Aus Vergleich mit den Daten der Modellmaterialien lässt sich ableiten, dass in dem von Clariant hergestellter Zeolith eine Koordination der Cu Ionen an ZCuOH-Stellen aufweist.²⁵ Im Unterschied dazu sind gemäß diesen Untersuchungen im Cu0.24-CZC-13 (IAC) beide Koordinationsstellen besetzt. Die DRIFTS-Messungen untermauern die Ergebnisse der H₂-TPR-Untersuchungen. Als Konsequenz aus diesen Untersuchungen bleibt anzunehmen, dass durch eine bessere Kontrolle der Cu-Verteilung im Katalysatormaterial eine Verbesserung der Materialien im Hinblick auf die unerwünschte NH₃-Oxidationsaktivität erreicht werden kann.

ITMC

Zu Beginn des Projektes wurde zunächst ein kontinuierlich betriebenes Reaktorsystem für Gasphasenreaktionen aufgebaut und so modifiziert, dass die Dosierung von gasförmigem H₂O für die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) in diesem System möglich ist. Die verschiedenen Gase werden dabei über Massenflussregler zu dosiert und in einem Reaktor in Form eines U-förmigen Quarzglasrohrs mit einem Durchmesser von 4 mm und einer porösen, gasdurchlässigen Fritte umgesetzt. Das austretende Gasgemisch wurde mittels eines Massenspektrometers analysiert. Das gezeigte Reaktorsystem wurde für die Katalysatorcharakterisierung (AP 2.3.2) sowie für die Materialqualifizierung in der Katalyse (AP 2.3.3) genutzt und ist in **Abbildung 2aa** gezeigt:

²³ Feng Gao, Nancy M. Washton, Yilin Wang, Márton Kollár, János Szanyi, Charles H.F. Peden, *J. Catal.*, 2015, 331, 25.

²⁴ John R. Di Iorio and Rajamani Gounder, *Chem. Mater.* 2016, 28, 2236–2247.

²⁵ Ja Hun Kwak, Haiyang Zhu, Jong H. Lee, Charles H. F. Peden and János Szanyi, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 4758.

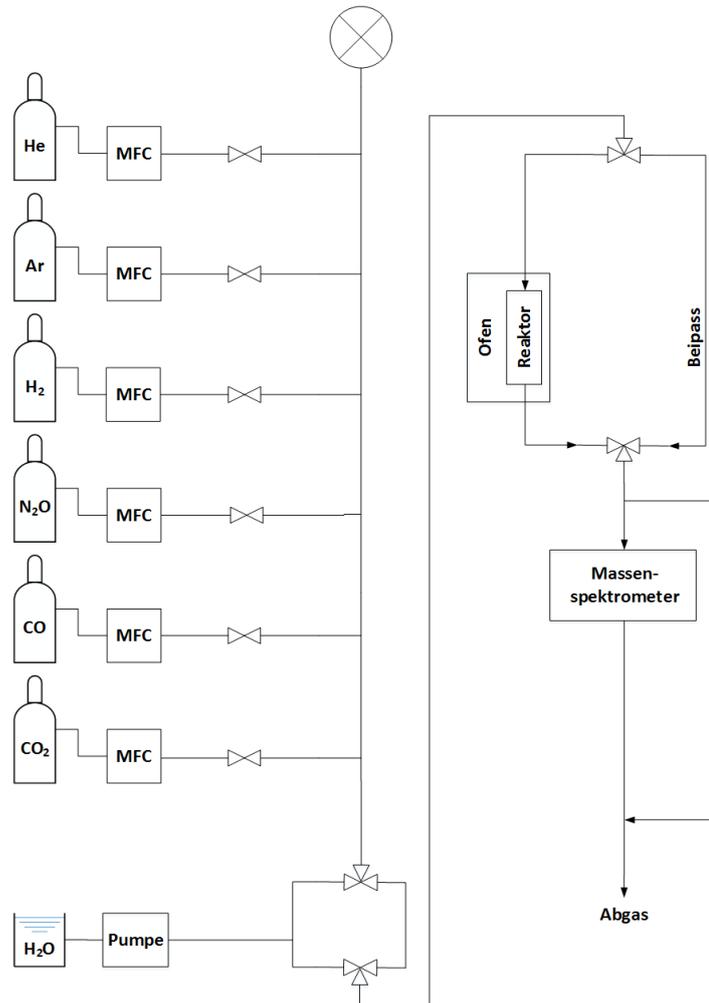


Abbildung 2a: Fließschema des in dieser Arbeit genutzten kontinuierlich betriebenen Reaktorsystems.

Bei der Durchführung der WGS in diesem Reaktorsystem trat in unregelmäßigen Zeitabständen eine Schwankung der CO_2 Konzentration im Massenspektrometer auf. Diese Signalschwankungen wurden durch Druckschwankungen an der CO_2 -Gasflasche verursacht, die sich möglicherweise durch den Aggregatzustand von CO_2 erklären lassen. In der Gasflasche liegt CO_2 bei Raumtemperatur und einem Flaschendruck von 60 bar als Flüssigkeit vor. Bei der Entnahme des CO_2 aus der Flasche wird der Druck auf 2 bar reduziert und es geht in den gasförmigen Zustand über. Dieser Phasenwechsel verursacht eine Schwankung im Ausgangsdruck der Flasche und tritt nur für geringe Flussraten auf (<40 mL/min). Diese Schwankungen traten zudem nur sporadisch auf und konnten nicht durch das Austauschen der genutzten Bauteile (Druckminderer, Massenflussregler, Kapillaren etc.) eliminiert werden. Auch die Anschaffung einer Gasflaschenheizung, um eine konstante Temperatur der Flasche zu gewährleisten, führte zu keiner Änderung. Die Durchführung der Versuche bei höheren Flussraten war aufgrund der vorgegebenen GHSV und Gaskonzentrationen ebenfalls nicht möglich. Um die Schwankungen im CO_2 Fluss dennoch zu reduzieren, wurde statt reinem CO_2 eine Mischung von 40 % CO_2 in 60 % Ar genutzt, was die Flussrate von 20,9 mL/min auf 50,25 mL/min steigerte. Dadurch konnten die Druckschwankungen an der Flasche für einen kurzen Zeitraum unterdrückt werden. Nachdem das Reaktorsystem einige Monate weiter betrieben wurde, traten die Schwankungen jedoch in unregelmäßigen Abständen wieder auf. Trotz identischer Versuchsführung traten die Schwankungen an einigen Tagen auf, während sie an anderen Tagen nicht beobachtet werden konnten. Im Vergleich zu den Schwankungen, die vor dem Austausch

des reinen CO₂ gegen das Gemisch auftraten, fallen die neuen Schwankungen jedoch wesentlich geringer aus (**Abbildung 1b**).

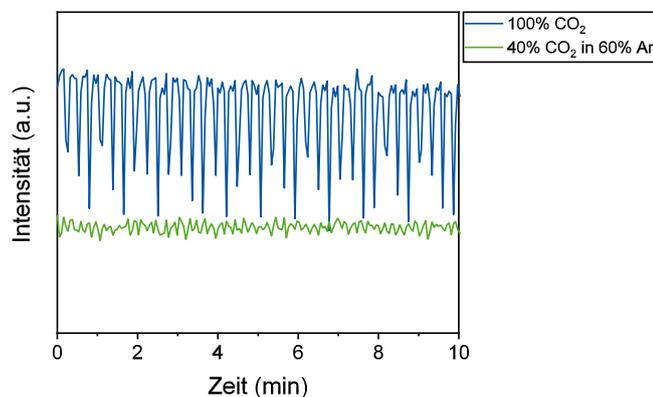


Abbildung 1b: CO₂-Signal während der Druckschwankungen.

Eine Lösung für den kontinuierlichen Betrieb ohne CO₂-Schwankungen konnte bis zum Ende dieses Projektes nicht gefunden werden. Da sich die verschiedenen Gase in der Analyse des Produktgases mittels des Massenspektrometers gegenseitig beeinflussen, wurden in der Auswertung teils CO-Umsätze von über 100 % erhalten. Da diese Messreihen jedoch jeweils unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, sind deren Ergebnisse dennoch innerhalb der Messreihen vergleichbar. Lediglich die absoluten Werte für den CO-Umsatz und die Turnover-Frequency (TOF) können nicht zwischen den Messreihen verglichen werden.

Parallel zum Aufbau des Reaktorsystems wurden erste Materialvorläufer für die H₂-Katalysatoren mittels einer modifizierten Co-Fällungsmethode hergestellt. Da Natrium als Katalysatorgift wirken kann, ist umfassendes Waschen der Katalysatoren nach der Synthese notwendig, wenn, wie üblicherweise, NaOH/NaCO₃ zur Fällung verwendet wird. Als Fällungsmittel wurden daher NH₄OH und (NH₄)₂CO₃ verwendet. Da Cu²⁺ mit NH₄⁺ einen stabilen Komplex bildet und nicht mit Zn²⁺, Al³⁺ und Mg²⁺ ausfällt, wird die Fällung zwischen pH = 6,5 und 7,0 statt bei pH = 10 durchgeführt.

Die Analyse der Katalysatorzusammensetzungen mittels ICP-OES führte zu stark variierenden Ergebnissen. Als Ursache für die abweichenden Ergebnisse der ICP-OES Analyse wurde der Aufschlussvorgang identifiziert. Die synthetisierten Mischoxidkatalysatoren lösen sich nicht vollständig mittels der am ITMC gängigen Aufschlussmethoden auf. So kommt es bei wiederholter Messung zu unterschiedlichen Ergebnissen. Um dies zu verhindern, wurden diverse Aufschlüsse mittels Schwefelsäure, Phosphorsäure, Flusssäure und Kombinationen dieser Säuren getestet. Keiner der getesteten Aufschlüsse konnte die Katalysatoren vollständig lösen. Nach Rücksprache mit Sasol zu den dort verwendeten Aufschlussmethoden wurde ein Aufschluss durch Erhitzen von Flusssäure in einer Mikrowelle als einzige mögliche Lösung identifiziert. Zur Durchführung dieses Aufschlusses wurde eine Flusssäure-beständige Mikrowelle (Mikrowellen Laborsystem MARS6, CEM GmbH) angeschafft. Die damit durchgeführten Aufschlüsse liefern ICP-OES Ergebnisse, die auch bei Wiederholung der Messungen übereinstimmende Ergebnisse liefern. Somit ist gewährleistet, dass die Zusammensetzung der synthetisierten Katalysatoren fehlerfrei analysiert werden kann.

Zur Bestimmung der idealen Zusammensetzung von Kupfer, Zink und Aluminium wurden Katalysatoren mit einem Cu:Zn Verhältnis von 1:1 und unterschiedlichem Al-Anteil synthetisiert. Analyse der Struktur mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) zeigt die Hydrotalcit-Vorläufer Struktur ([(Cu, Zn)₆Al₂CO₃(OH)₁₆ · 4 H₂O]) für alle Katalysatoren, mit Ausnahme des Materials mit dem niedrigsten Al-Gehalt, in dem nur amorphe Strukturen vorliegen. Die Bildung von Aurichalcit oder Malachit-Phasen wurde nicht

beobachtet, was durch den niedrigeren pH-Wert während der modifizierten Co-Fällung verursacht wird. Nach der Kalzinierung bei 600 °C zeigt die Analyse mittels XRD CuO und ZnO in allen Proben. Die Ausbildung von Hydrotalcit führt in der Regel zu kleinen und fein verteilten Kupferpartikeln auf der Katalysatoroberfläche, was in einer hohen Kupferoberfläche resultiert.^[1] Die spezifische BET-Oberfläche (Bestimmt aus N₂-Adsorption) und die spezifische Kupferoberfläche S_{Cu} (Bestimmt aus N₂O-Chemiesorption) der Katalysatoren sind kleiner als Literaturwerte, liegen aber in denselben Größenordnungen (AP 2.3.2). Die Unterschiede werden durch die erhöhten Kalzinierungstemperaturen im Vergleich mit der Literatur verursacht. Mit zunehmendem Aluminiumanteil steigt die spezifische Kupferoberfläche S_{Cu} an, da die Dispersion des CuO und ZnO auf Al₂O₃, zunimmt, was zu kleineren Kupferpartikeln führt. Die Betrachtung des CO-Umsatzes zeigte ein Maximum bei einer idealen HTL Zusammensetzung von ca. 25 % Aluminium. Für diesen Katalysator wurde das thermodynamische Gleichgewicht in der WGS bei einer Reaktionstemperatur von 350 °C erreicht. Um den Einfluss von Zink auf die Katalysatorstruktur zu untersuchen wurde in einem zweiten Schritt das Cu:Zn Verhältnis bei 25 % Al-Anteil variiert. Neben einer besseren Reduzierbarkeit der Materialien für höhere Zn-Anteile wurde jedoch kein eindeutiger Effekt des Zn-Anteils beobachtet. In beiden Versuchsreihen konnte ein inverser Zusammenhang zwischen der Turnover-Frequency (TOF) und S_{Cu} beobachtet werden. Nach der Untersuchung der Zusammensetzung wurde weiterhin der Einfluss der Kalzinierungstemperatur zwischen 500-800 °C untersucht (AP 2.3.1: Variation der Temperaturbehandlung), um die Eignung der Materialien für den Einsatz in der Autoabgaskatalyse zu testen (**Abbildung 2**).

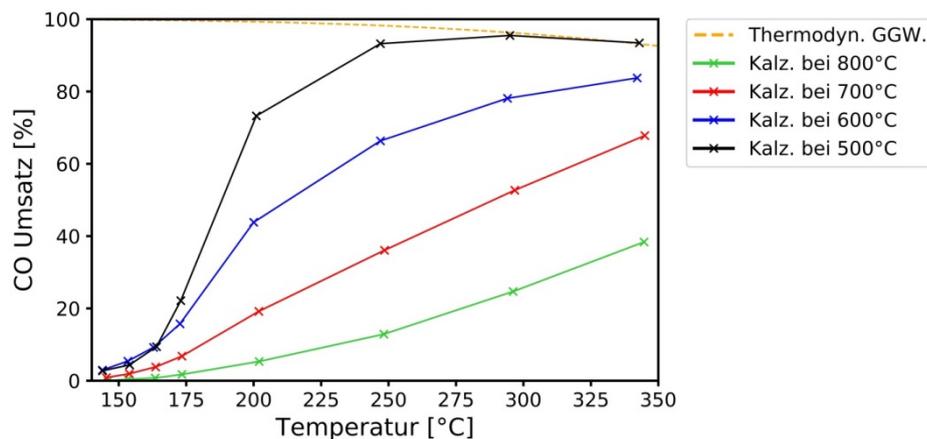


Abbildung 2: CO-Umsatz nach Kalzinierung des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators bei verschiedenen Temperaturen. Reaktionsbedingungen: 1 atm, 4000 ppm H₂, 12000 ppm CO, 10% CO₂, 10% H₂O.

Bei höheren Temperaturen tritt starkes thermisches Sintern der Materialien auf, was zu einem großen Verlust von spezifischer BET-Oberfläche sowie S_{Cu} führte und damit in einem Abfall des CO-Umsatzes resultierte. Für den bei 800 °C kalzinierten Katalysator konnte daher bei 350 °C lediglich ein CO-Umsatz von 30 % erreicht werden. Die Cu-basierten Katalysatoren mit HTL-Vorläuferstrukturen zeigen daher nicht die nötige Temperaturstabilität für den Einsatz in der Autoabgaskatalyse, in der Temperaturen bis 750 °C auftreten können.

Zur Verbesserung der Temperaturstabilität der Katalysatoren wurden Mischoxide mit verschiedenem Magnesiumgehalt hergestellt, da Magnesium in der Literatur das Potential für die Erhöhung der WGS-Aktivität gezeigt hat.^[2] Die Synthese erfolgte mittels der unmodifizierten Co-Fällungsmethode, da die modifizierte Methode nicht zu den erwünschten Zusammensetzungen führte. Für Magnesium wäre eine Einbindung in die Hydrotalcitvorläuferstruktur ($[(Cu, Zn)_6 Al_2 CO_3 (OH)_{16} \cdot 4 H_2 O]$) zu erwarten, in der

Mg²⁺-Ionen die Zn²⁺- oder Cu²⁺-Ionen substituieren. Die Röntgendiffraktogramme (XRDs) der erhaltenen Vorläuferstrukturen zeigen die Ausbildung der erwarteten Hydrotalcitstruktur. Nach der Kalzinierung bei 600°C für 6 h sind deutliche CuO, ZnO und MgO Reflexe im XRD erkennbar, was die Bildung der Oxide bestätigt. Al₂O₃ liegt amorph vor und zeigt daher keine Reflexe. Die Bestimmung von S_{Cu} zeigt eine zunehmende Kupferoberfläche bei steigendem Magnesiumanteil (**Abbildung 3a**):

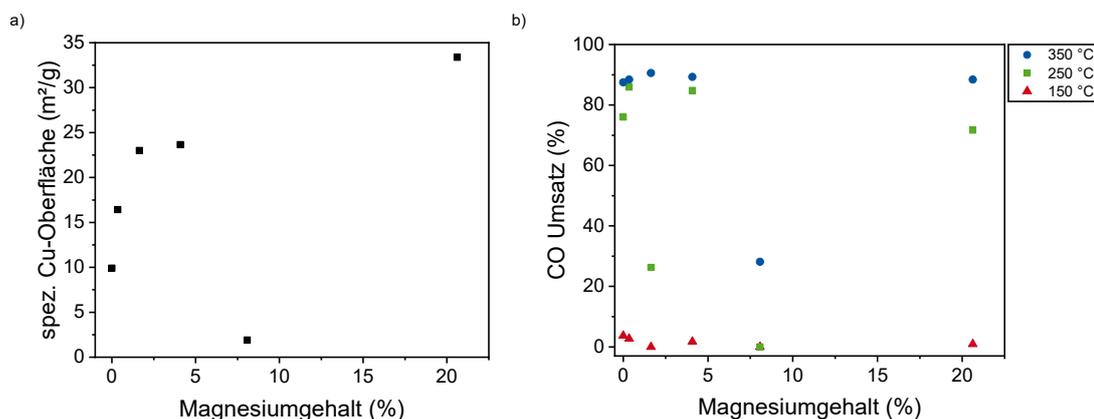


Abbildung 3: a) Spezifische Kupferoberfläche (300 ppm N₂O, 40 °C) und b) CO-Umsatz (18000 ppm CO, 7000 ppm H₂, 11 % CO₂, 9 % H₂O, GHSV = 80000 h⁻¹) für Katalysatoren mit verschiedenem Magnesiumgehalt.

Die starke Zunahme der Oberfläche liegt in der Einbindung der Mg²⁺-Ionen in die Hydrotalcitstruktur begründet. Die Mg²⁺-Ionen ersetzen Cu²⁺- und Zn²⁺-Ionen im Ionengitter, wodurch die Cu-Partikel auf der Katalysatoroberfläche weiter voneinander entfernt angeordnet sind. Dies erschwert die Agglomeration durch thermisches Sintern während der Kalzination und verringert den Oberflächenverlust beim Kalzinieren. Dadurch ergibt sich eine kleinere Partikelgröße und folglich eine höhere spezifische Oberfläche. Die einzige Ausnahme ist hier der Katalysator mit 8% Magnesium. Die Auswertung der Temperatur-programmierten Reduktion (TPR) des Katalysators zeigt einen Reduktionspeak bei 295°C und liegt damit wesentlich höher als die der anderen Katalysatoren (<250 °C). Der Reduktionspeak von Bulk-Kupferoxid befindet sich ebenfalls in diesem Temperaturbereich, was darauf schließen lässt, dass sich hier große Cu-Partikel mit Bulkeigenschaften gebildet haben.

Die Gaszusammensetzung für die folgenden Tests der WGS-Katalysatoraktivität wurde an diesem Zeitpunkt entsprechend der aktualisierten Projektvorgaben angepasst, sodass sich die Zusammensetzung auf 7000 ppm H₂, 18000 ppm CO, 11% CO₂ und 9% H₂O beläuft.

Für eine höhere S_{Cu} wird ein höherer CO-Umsatz in der WGS erwartet, da mehr Oberflächenkupferatome als aktive Zentren für die Reaktion zugänglich sind. Der CO-Umsatz folgt dieser Erwartung jedoch nicht (**Abbildung 3b**). Der höchste CO-Umsatz wird für einen Magnesiumanteil von 0,5% erhalten, wobei der CO-Umsatz für keinen Katalysator signifikant höher ist als für den Katalysator ohne Magnesium. Dies ist durch die bereits gezeigte inverse Korrelation von Partikelgröße und S_{Cu} begründet. Im Hinblick auf die praktische Anwendung des H₂-Katalysators für das DeNO_x Projekt ist der Einbau von Magnesium in die Katalysator-Struktur in geringen Mengen (<5%) sinnvoll.

Um die im Projekt festgelegten Alterungsbedingungen zu simulieren und die thermische Stabilität der Katalysatoren zu testen (AP 2.3.1), wurde der Katalysator mit der höchsten Kupferoberfläche bei 800°C kalziniert und für die WGS eingesetzt. Die Kupferoberfläche verringert sich von ca. 15 g/cm³ nach Kalzinierung bei 600°C auf 1 g/cm³ nach der Kalzinierung bei 800°C. Die Kupferoberfläche nimmt somit um ca. 95% ab. Dies stimmt mit den vorherigen Ergebnissen überein und zeigt, dass sich die Temperaturstabilität des Katalysators durch einen hohen Magnesiumanteil nicht verbessern lässt. Der

erreichte CO-Umsatz in der WGS ist allerdings dennoch höher im Vergleich mit dem industriell genutzten Referenzkatalysator, nachdem dieser ebenfalls bei 800°C kalziniert wurde. Die größere anfängliche Kupferoberfläche des Magnesium-haltigen Katalysators führt dazu, dass auch nach dem Verlust von 95% dieser Fläche noch ausreichend aktive Zentren vorhanden sind, um die Reaktion zu katalysieren. Allerdings ist der erreichte CO-Umsatz immer noch zu niedrig für eine praktische Anwendung, weshalb für die Herstellung eines Materialvorläufers (Arbeitspaket 2.3.1) für das DeNO_x-Projekt ein anderer Ansatz gewählt werden muss.

Neben der Zusammensetzung kann auch die Synthesemethode einen starken Einfluss auf die Katalysatoraktivität haben. Neben der Co-Fällungsmethode wurden Synthesemethoden basierend auf den Patenten US 9,289,751 B2 von Sasol und WO 2013/188664 A1 von BASF entwickelt. Beide Patente enthalten Methoden zur Herstellung diverser Mischmetalloxide, allerdings keine Synthesemethoden für Cu-haltige Oxide. Daher wurden die Synthesevorschriften auf das System für die Synthese des H₂-Katalysators angepasst. Im Unterschied zur Co-Fällungsmethode werden hier Aluminiumoxid oder Aluminiumoxidhydroxid-Trägermaterialien statt Aluminiumnitrat für die Synthese eingesetzt. Die Trägermaterialien (DISPERAL, DISPERAL HP14, DISPERAL P2, PURAL MG 5, PURAL MG 20) wurden von Sasol bereitgestellt. Es wurden Katalysatoren der Zusammensetzung 35% Cu, 35% Zn, 29,5% Al, 0,5% Mg mittels 9 verschiedenen Synthesemethoden synthetisiert. Ein Teil der erhaltenen Katalysatoren weicht dabei stark von der Zielzusammensetzung ab (**Abbildung 4a**).

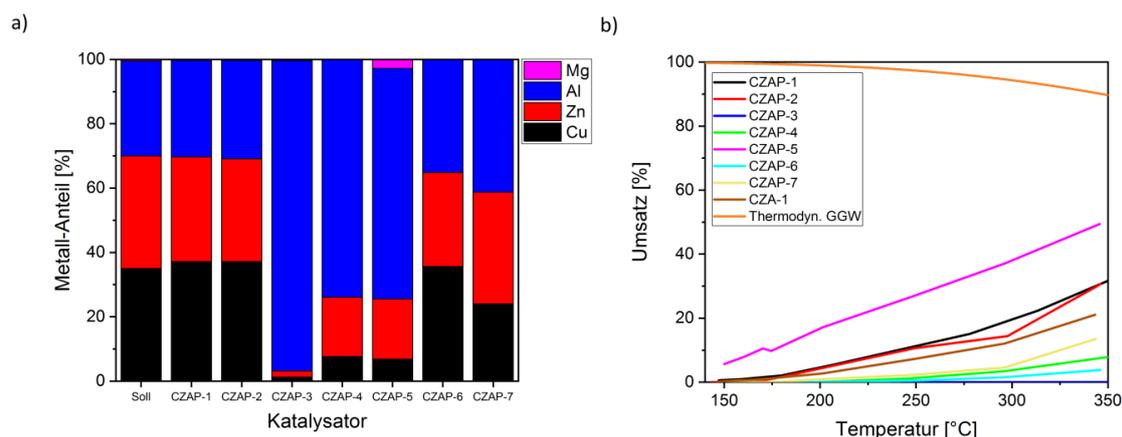


Abbildung 4: a) Zusammensetzung der Katalysatoren, die auf den Patent-basierten Synthesemethoden hergestellt wurden. b) CO-Umsatz der so synthetisierten Katalysatoren in der WGS (18000 ppm CO, 7000 ppm H₂, 11 % CO₂, 9 % H₂O, GHSV = 80000 h⁻¹).

Die XRD der Katalysatoren zeigt die Bildung von Hydrotalcit bei allen Vorläuferstrukturen. Damit werden bei den neuen Synthesemethoden dieselben Strukturen erzeugt, wie bei der Co-Fällungsmethode. Nach der Kalzinierung sind bei allen Katalysatoren CuO und ZnO sowie einige ZnAl₂O₄ Reflexe erkennbar. Die Reflexe der Zn/Al-Spinelle überlappen stark mit den ZnO Reflexen, was die genaue Bestimmung des Spinellanteils in der Struktur erschwert. Die Kupferoberfläche sowie der CO-Umsatz des Großteils der hergestellten Katalysatoren ist nach Kalzinierung bei 800°C geringer verglichen mit den bereits gezeigten Materialien (**Abbildung 4b**). Lediglich der Katalysator mit der Zusammensetzung von 6,8% Cu, 18,7% Zn, 71,6% Al und 2,8% Mg liefert einen höheren Umsatz. Dies lässt darauf schließen, dass ein hoher Aluminiumanteil die thermische Stabilität der Katalysatoren möglicherweise erhöhen kann.

Zu Erhöhung der thermischen Stabilität wurden daher Katalysatoren mit einem Al-Anteil zwischen 50 % und 90 % sowie einem Cu:Zn Verhältnis von 1:1 mit der modifizierten Co-Fällungsmethode synthetisiert.

Die Untersuchung der erhaltenen Vorläuferstrukturen mittels XRD zeigt für Al-Anteile zwischen 50 % und 70 % noch immer scharf ausgeprägte HTL-Reflexe, die für höhere Anteile vollständig verschwinden (**Abbildung 5a**).

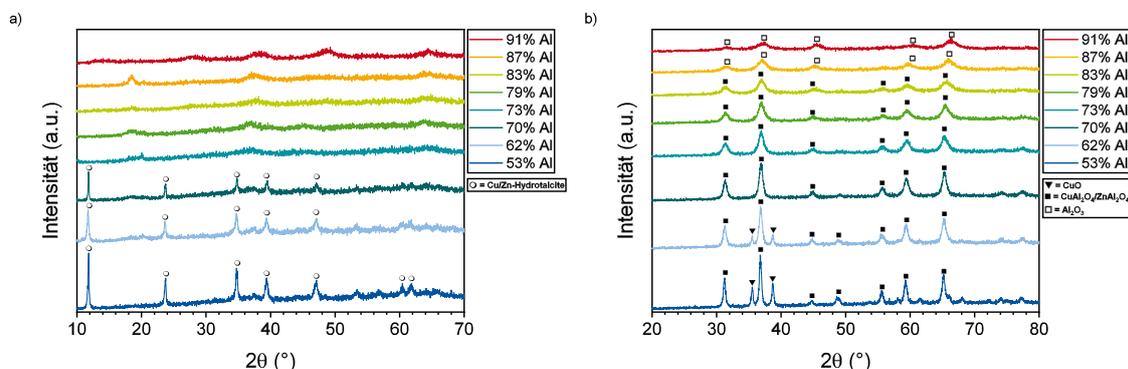


Abbildung 5: Vergleich der XRDs für die Katalysatoren CZA-1 bis CZA-8 (unten nach oben) mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt; **a)** Vor der Kalzinierung und **b)** Nach der Kalzinierung.

Das stöchiometrische Verhältnis der Al³⁺ Ionen zu den Cu²⁺ und Zn²⁺ Ionen ist mit 2:1 bis 9:1 weit von dem idealen 1:3 Verhältnis für HTL-Strukturen entfernt, weshalb die Ausbildung von Cu/Zn-Carbonaten als Vorläuferstruktur zu erwarten wäre (bspw. Malachit, Rosasit oder Aurichalzit). Dabei treten jedoch keine klaren Reflexe für die Materialien auf, sodass die Vorläuferstruktur mittels XRD nicht identifiziert werden kann. Nach der Kalzinierung bilden sich CuAl₂O₄- und ZnAl₂O₄-Spinelle aus (**Abbildung 5b**). Die beiden Strukturen weisen eine fast identische Reflexlage im XRD auf, was die Unterscheidung beider Strukturen auf Basis der XRD-Messungen unmöglich macht. Auch γ -Al₂O₃ weist Reflexe in diesem Bereich auf, da es ebenfalls in einer Spinellstruktur kristallisiert. Diese überlagern mit den Reflexen der Spinelle und können nicht vollständig getrennt werden. CuAl₂O₄-Phasen weisen lediglich eine kurzreichweitige Ordnung um die Cu-Zentren in ihrer Struktur auf, weshalb die erhaltenen Reflexe mit sinkendem Cu-Gehalt breiter werden.^[3] Für hohe Al-Anteile ist zudem eine Verschiebung der Reflexe zu höheren Winkeln sichtbar, da der Einfluss des γ -Al₂O₃ stärker wird. Für Katalysatoren mit einem Al-Anteil von 62 % und 53 % sind zudem Reflexe erkennbar, die kristallinem CuO zugeordnet werden können. Diese Reflexe liegen für höhere Anteile nicht vor. Um Kupfer und Zink vollständig in die Spinell-Strukturen einzubinden, ist ein Al-Anteil von 66 % nötig, was einem (Cu/Zn):Al Verhältnis von 1:2 entspricht. Bei Al-Anteilen über diesem Wert werden daher keine separaten Oxidphasen gebildet. Da es für diese Zusammensetzungen einen Überschuss an Aluminium gibt, muss zusätzlich noch amorphes Al₂O₃ vorliegen. Die Resultate decken sich damit mit Beobachtungen in der Literatur.^[4] Die Reduktion der Katalysatoren in der TPR zeigt einen deutlichen Reduktionspeak, der sich ab einem Al-Anteil von 69 % zu höheren Temperaturen verschiebt (**Abbildung 6a**).

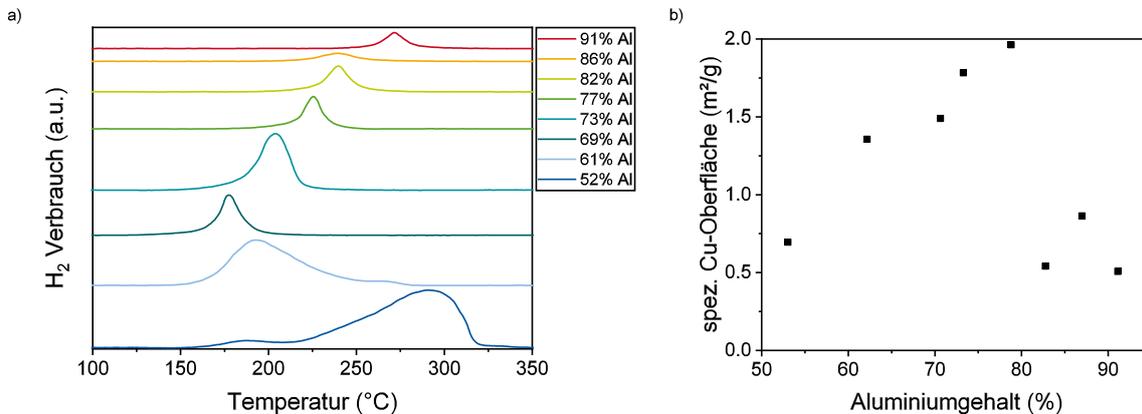


Abbildung 6: a) Temperaturprogrammierte Reduktion (5 % H₂, 10 K/min) und **b)** Spezifische Kupferoberfläche (300 ppm N₂O, 40 °C) für Katalysatoren mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt.

Der Katalysator mit 69 % Aluminium zeigt mit 190 °C die niedrigste Reduktionstemperatur, was auf fein dispergierte und leicht reduzierbare Cu-Partikel hindeutet. Die beiden Katalysatoren CZA-1 (52 % Al) und CZA-2 (61 % Al) zeigen zudem jeweils einen weiteren Reaktionspeak. Für CZA-1 verschiebt sich der größte Reduktionspeak zu hohen Temperaturen (ca. 290 °C) und auch der kleinere Peak für CZA-2 liegt bei einer ähnlichen Temperatur. Beide Katalysatoren zeigten Reflexe für CuO im XRD, weshalb es sich dabei vermutlich um die CuO-Phase handelt, deren Reduktion ähnlich zu Bulk CuO abläuft. Ein ähnliches Reduktionsverhalten konnte in der Literatur für reine CuAl₂O₄-Materialien bereits beobachtet werden und kann anhand der Spinellstruktur erklärt werden.^[5] Bei der Reduktion von CuAl₂O₄ bildet sich zunächst CuAlO₂. Dabei bleiben die Cu⁺-Ionen weiterhin in die Aluminiumstruktur eingebunden. Für die darauffolgende Reduktion der Cu⁺-Ionen zu Cu⁰ ist eine Migration der Cu⁺-Ionen aus dem Aluminiumgitter an die Oberfläche der CuAl₂O₄-Struktur notwendig. An der Oberfläche agglomerieren die Cu⁰-Atome und bilden reine Cu-Partikel. Diese beiden Reduktionsschritte laufen sehr schnell nacheinander und bei ähnlichen Temperaturen ab, weshalb in der TPR trotzdem nur ein einzelner Reduktionspeak zu sehen ist.^[6] Für höhere Al-Anteile liegt neben CuAl₂O₄ auch Al₂O₃ vor, was die Abstände der einzelnen Cu-haltigen Phasen im Material erhöht und sich ebenfalls in der Intensität der Reflexe im XRD widerspiegelt. Dies erschwert die Migration und Agglomeration der Cu-Atome und erhöht so die Reduktionstemperatur bei steigendem Al-Gehalt. Zudem resultiert dieser Reduktionsmechanismus in einer unvollständigen Reduktion des Kupfers, was sich im Reduktionsgrad der Materialien widerspiegelt. Lediglich zwischen 42 % und 68 % des Kupfers konnten reduziert werden, der Rest liegt weiter als CuAl₂O₄ oder CuAlO₂ vor. Die Existenz von Cu⁺-Ionen (CuAlO₂) auf der Katalysatoroberfläche konnte durch IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Plyasova *et al.*, die in ihrer Arbeit ebenfalls eine unvollständige Reduktion der Spinell-Phasen beobachteten. Dabei erreichte die Gruppe jedoch einen Reduktionsgrad von bis zu 80 % bei 400 °C für reine CuAl₂O₄-Materialien.^[7] Der geringere Reduktionsgrad der hier verwendeten Materialien wird möglicherweise durch die Zn²⁺-Atome verursacht, die ebenfalls in die Spinellstruktur eingebunden sind und so die Migration der Cu-Atome erschweren. Die Ausnahme bildet hier der Katalysator mit 52 % Aluminium, in dem Kupfer vollständig reduziert wurde. Die Reduktion der reinen CuO-Phasen läuft vollständig in einem Schritt von Cu²⁺ zu Cu⁰ ab. Die grundsätzliche Annahme für den Reduktionsmechanismus konnte durch *High-angle annular dark-field* Rastertransmissionselektronenmikroskopie (HAADF-STEM) und anschließender energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) nachgewiesen werden.

Ein Vergleich von S_{Cu} für die Katalysatoren zeigt ein Maximum von S_{Cu} bei einem Al-Anteil von 79 % (**Abbildung 6b**). Zu Beginn steigt S_{Cu} mit steigendem Al-Anteil an. Wird von einer vollständigen

Einbindung des Kupfers in die Spinell-Phase ausgegangen, führt ein höherer Al-Anteil zu einer breiteren Verteilung des Kupfers innerhalb der Katalysatorstruktur. Die größere räumliche Entfernung zwischen den Cu-Spezies kann in der Folge die Bildung kleinerer Cu-Partikel in der Reduktion begünstigen, die daher eine höhere Oberfläche aufweisen. Gleichzeitig nimmt jedoch die Gesamtmenge an Kupfer im Katalysator ab, während der Al-Anteil zunimmt. So ergibt sich ein gegenläufiger Effekt, der in einem Maximum von S_{Cu} bei $2,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für 79 % Aluminium resultiert. Danach reicht der Oberflächengewinn durch kleinere Cu-Partikel nicht mehr aus, um den Oberflächenverlust durch den niedrigeren Cu-Anteil auszugleichen. Im Gegensatz dazu nimmt die spezifische BET-Oberfläche der Materialien jedoch konstant zu, was durch die Bildung des amorphen Aluminiumoxids verursacht wird.

Die Betrachtung des CO-Umsatzes für die Katalysatoren zeigt einen Trend, der klar mit S_{Cu} korreliert, da Cu^0 die aktive Spezies in der WGS ist (**Abbildung 7a**).

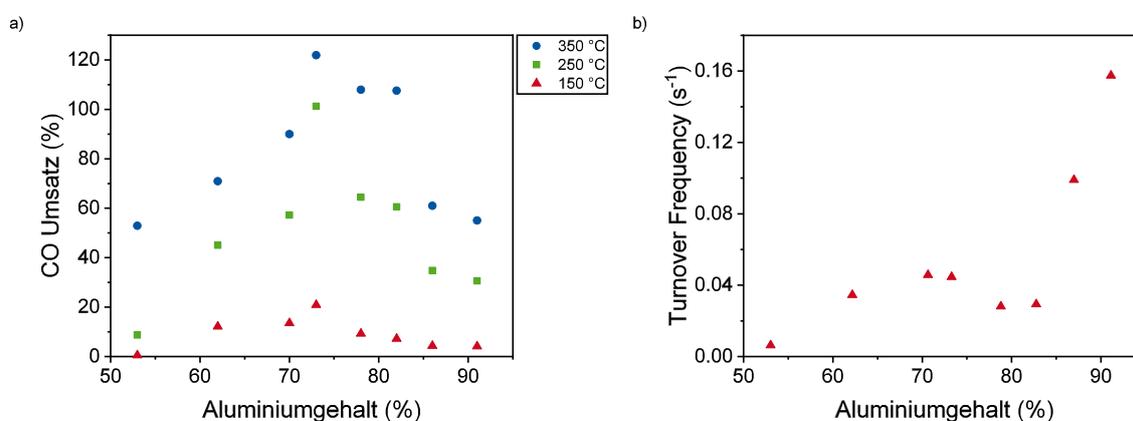


Abbildung 7: a) CO-Umsatz (18000 ppm CO, 7000 ppm H₂, 11 % CO₂, 9 % H₂O, GHSV = 80000 h⁻¹) und **b)** TOF bei 150 °C für die Katalysatoren CZA-1 bis CZA-8 (links nach rechts) mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt.

Die Erklärung dafür liefert die TOF der Katalysatoren, die für 79 % Aluminium leicht niedriger ist (**Abbildung 7b**). Auffällig ist jedoch, dass die TOF insgesamt mit dem Al-Anteil zunimmt. In Kombination mit den Erkenntnissen zur Cu-Partikelgröße, die aus dem Trend für S_{Cu} erhalten wurden, bedeutet dies einen Anstieg der TOF für kleine Partikel. Das Maximum für den CO-Umsatz bei 350 °C wird für 73 % Aluminium erreicht und ist damit leicht verschoben verglichen mit dem Maximum für S_{Cu} . Auf Basis dieser Ergebnisse konnten Materialien mit einem hohen Aluminiumanteil (>73 %) als geeignetes Basismaterial (AP 2.3.1) für weitere Optimierungen des Katalysators (AP 2.3.3) identifiziert werden.

Im nächsten Schritt wurde daher der Einfluss des Cu:Zn-Verhältnisses auf die Katalysatoraktivität untersucht. Katalysatoren mit einem Aluminiumgehalt zwischen 75% und 90% und verschiedenem Cu:Zn-Verhältnis wurden mittels der modifizierten Co-Fällungsmethode hergestellt. Für einen Al-Anteil von 85 % wurde weiterhin ein Katalysator ohne Zink präpariert. Die Charakterisierung der erhaltenen Katalysatorvorläufer mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie zeigt breite unspezifische Reflexe und lässt keine klare Identifizierung der Vorläuferstruktur zu. Lediglich einer der Katalysatoren zeigt wenige scharfe Reflexe, die eindeutig Cu-Al-Hydrotalcit zugeordnet werden können. Wie bereits bei den vorrausgegangenen Synthesen sind keine anderen Vorläuferstrukturen erkennbar. Erst nach der Kalzinierung bei 800 °C ist die Bildung kristalliner Strukturen sichtbar (**Abbildung 8a**).

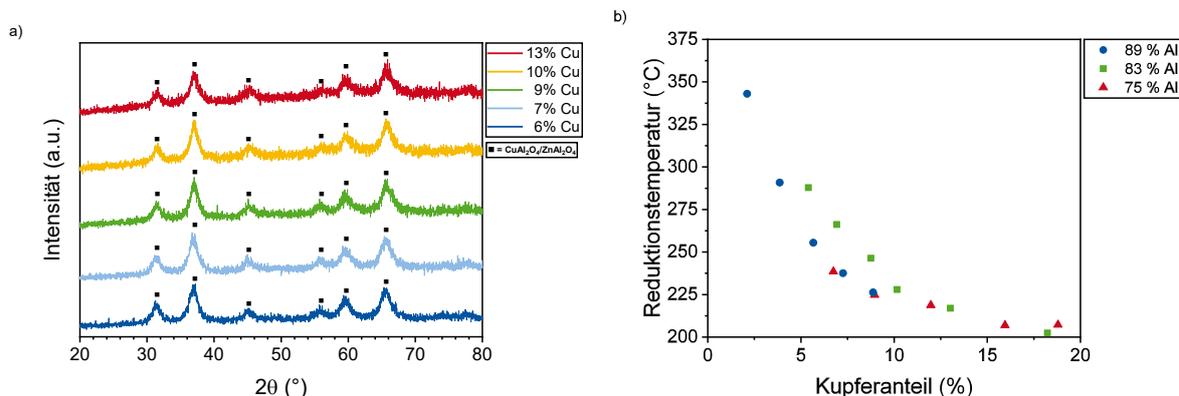


Abbildung 8: a) XRD für kalzinierte Katalysatoren mit unterschiedlichem Kupferanteil und b) Vergleich der Reduktionstemperaturen aus der TPR (5 % H₂, 10 K/min) für Katalysatoren mit unterschiedlichem Kupferanteil.

Für alle synthetisierten Katalysatoren kann die Bildung von Zink- und Kupfer-Spinellstrukturen (ZnAl₂O₄ und CuAl₂O₄) bestätigt werden. Die Bildung von kristallinem Kupferoxid kann dagegen nicht beobachtet werden, da die Cu²⁺-Ionen vollständig in die Spinellstruktur eingebunden werden.

Die TPR-Profile der Materialien zeigen einen einzelnen scharfen Reduktionspeak, der in die Spinellstruktur eingebundenem Cu²⁺ entspricht. In **Abbildung 8b** ist das Maximum der Reduktionstemperatur für alle Materialien kombiniert dargestellt, welche mit dem Cu-Anteil von 350 °C bis auf 200 °C abnimmt. Wie bereits erläutert, müssen die Cu²⁺-Ionen während der Reduktion durch die Spinellstruktur an die Katalysatoroberfläche diffundieren und dort agglomerieren. Liegt CuAl₂O₄ gleichmäßig und breit verteilt über das gesamte Katalysatormaterial vor (wie hier durch EDX Messungen bestätigt werden konnte), erleichtert ein höherer Cu-Anteil die Agglomeration des Kupfers an der Katalysatoroberfläche und führt somit zu einer niedrigeren Reduktionstemperatur. Die verbesserte Agglomeration der Cu-Partikel sollte in Kombination mit einem höheren Cu-Gehalt in einem höheren Wert für S_{Cu} resultieren. In der Literatur wird dagegen an verschiedenen Stellen beschrieben, dass Zink die Dispersion des Kupfers in Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren erhöht.^[8-9] Diese Studien wurden jedoch bei konventionellen Cu:Zn:Al-Zusammensetzungen durchgeführt, bei denen separate CuO und ZnO-Phasen vorliegen. Für die hier eingesetzten Materialien, die lediglich die Spinellphase ausbilden, lässt sich kein positiver Einfluss von Zink erkennen. Die Bestimmung von S_{Cu} zeigt höhere Werte für hohe Cu- und damit niedrigere Zn-Anteile (**Abbildung 9a**).

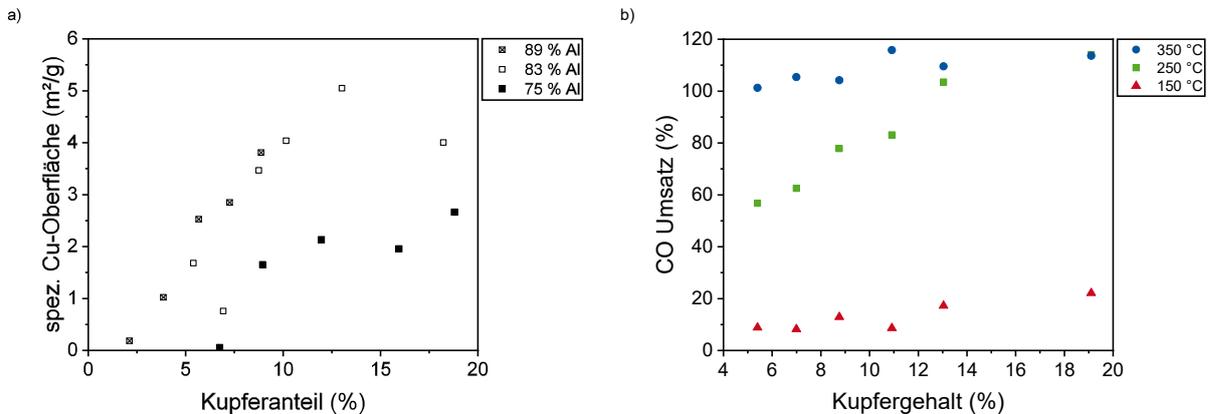


Abbildung 9: a) Spezifische Kupferoberfläche (300 ppm N_2O , 40 °C) und b) CO-Umsatz (18000 ppm CO, 7000 ppm H_2 , 11 % CO_2 , 9 % H_2O , GHSV = 80000 h^{-1}) für Katalysatoren mit unterschiedlichem Kupferanteil.

Die größere Menge Kupfer korreliert in den Spinellstrukturen daher direkt mit der spezifischen Kupferoberfläche. Das Maximum für S_{Cu} liegt bei einem Cu-Gehalt von 13 % und erreicht 5 m^2/g . Beim Vergleich von S_{Cu} für gleiche Cu-Anteile ist eine Zunahme mit höherem Al-Anteil erkennbar, was sich mit den Beobachtungen aus der Variation des Al-Anteils deckt. Die höheren Werte für S_{Cu} korrelieren ebenfalls mit einem höheren CO-Umsatz (**Abbildung 9b**). Für alle 3 Messreihen steigt der CO-Umsatz mit dem Cu-Anteil und daher mit S_{Cu} an, da mehr Cu^0 als aktive Spezies vorhanden ist. Der Trend wird für den CO-Umsatz bei 250 °C am deutlichsten, während bei 350 °C teils nur geringe Unterschiede auftreten. Dies ist dadurch begründet, dass sich der CO-Umsatz bei 350 °C an der Grenze des thermodynamischen Gleichgewichts bewegt, was einem CO-Umsatz von 90 % entspricht. Der Katalysator ohne Zink zeigt den höchsten CO-Umsatz. Ein Vergleich der TOF bei 150 °C zeigt eine breite, unregelmäßige Verteilung für alle Katalysatoren, für die kein Trend erkennbar ist. Zink scheint daher, im Gegensatz zu dem in der Literatur beschriebenen Verhalten, keinen eindeutigen positiven Einfluss auf die Aktivität der einzelnen Cu-Partikel zu haben.^[10]

Auf Basis der Ergebnisse der Variationen des Al-Anteils und des Cu:Zn-Verhältnisses wurde ein Aluminium-Anteil von 80 % in Kombination mit einem Kupfer-Anteil von 20 % für die $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Basismaterialien als Zusammensetzung für das Erreichen des höchsten CO-Umsatzes identifiziert. Da der Unterschied im CO-Umsatz zu weniger Cu-haltigen Materialien allerdings nur gering ist, wäre ein Basismaterial mit einem Cu:Zn-Verhältnis von 1:1 aus ökonomischer Sicht die sinnvollere Wahl für weitere Optimierungsarbeiten (AP 2.3.3), vor allem in Bezug auf ein Up-Scaling des Herstellungsprozesses. Mit der Identifizierung dieser Materialien konnte damit der Halbzeitmeilenstein des Arbeitspaketes 2.3 innerhalb der vorgesehenen Zeit erreicht werden.

Nachdem die Zugabe von Magnesium zur Katalysatorstruktur leicht positive Auswirkungen auf die HTL-basierten Katalysatoren hatte, wurde im Rahmen des Arbeitspaketes 2.3.1 der Effekt von Magnesium auf die Spinell-basierten Katalysatoren getestet. Zunächst wurde dazu 1 w% Magnesium auf einen Katalysator der Zusammensetzung 10 % Cu, 11 % Zn und 79 % Al mittels Nassimprägnierung (wetness impregnation) aufgebracht. Das Trägermaterial wurde dabei nach der Co-Fällungsreaktion bei 3 verschiedenen Temperaturen (300 °C, 600 °C und 800 °C) für 3 h kalziniert, um den Einfluss von Mg auf die Ausbildung der Spinellstruktur zu untersuchen. Nach der Imprägnierung erfolgte die reguläre Kalzinierung für 6 h bei 800 °C. Im XRD und der TPR konnten keine signifikanten Unterschiede beobachtet werden. S_{Cu} nimmt linear mit der Kalzinierungstemperatur ab, was aufgrund des thermischen Sinterns der Cu-Partikel zu erwarten ist. Insgesamt liegen die Werte für die Cu-Oberfläche jedoch bei vergleichsweise hohen Werten ($>4 m^2/g$). Der höchste CO-Umsatz wird dabei auch für die höchste

spezifische Kupferoberfläche erreicht. Daher wurde in der folgenden Versuchsreihe eine Kalzinierungstemperatur von 300 °C vor der Nassimprägnierung gewählt.

Die für die Variation der Mg-Dotierung erhaltenen XRDs sind identisch mit dem für das undotierte Trägermaterial und zeigen nur die typischen Reflexe für Spinellstrukturen. Unter diesen Reflexen könnten ebenfalls MgAl_2O_4 -Spinell Reflexe liegen, die mit denen von CuAl_2O_4 und ZnAl_2O_4 überlagern und daher nicht unterscheidbar sind. Da sich kein kristallines Magnesiumoxid ausgebildet hat, liegt die Vermutung nahe, dass das Magnesium während der Kalzinierung in die Spinellstruktur eingebunden wurde. In der TPR ergibt sich ab einem Mg-Gehalt von 1,5 % eine Aufspaltung des Peaks in zwei Signale, von denen sich eins zu höheren und eines zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Die Einbindung von Mg^{2+} in die Spinellstruktur ist vergleichbar mit einer Reduktion des Cu-Gehaltes. Wie bereits diskutiert, führt dies zu der Verschiebung zu höheren Reduktionstemperaturen. Die Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen ergibt sich aus dem Kontakt der CuO-Phasen mit Magnesium. Durch das simultane Auftreten beider Effekte ergibt sich die hier beobachtete Aufspaltung der TPR Peaks. Die spezifische BET-Oberfläche sinkt für höhere Mg-Anteile (**Abbildung 10a**).

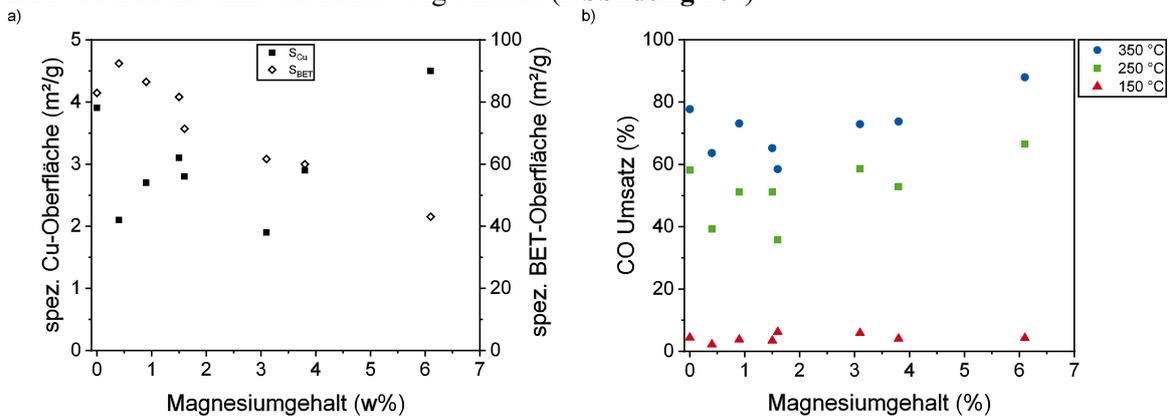


Abbildung 10: a) Spezifische Kupferoberfläche (300 ppm N_2O , 40 °C) und spezifische BET-Oberfläche sowie b) CO-Umsatz (18000 ppm CO, 7000 ppm H_2 , 11 % CO_2 , 9 % H_2O , $\text{GHSV} = 80000 \text{ h}^{-1}$) für Katalysatoren nach der Dotierung mit unterschiedlichen Gewichtsprozenten an Magnesium.

Mg-Partikel können sich bei der Imprägnation in die Poren des Trägermaterials setzen und diese blockieren, sodass die zugängliche Gesamtoberfläche verringert wird. Da die Cu-Phasen sich erst während der Reduktion ausbilden, beeinflusst dies nur die spezifische BET-Oberfläche und nicht die spezifische Kupferoberfläche. S_{Cu} sinkt im Vergleich zum undotierten Katalysator zunächst stark ab. Mit steigendem Mg-Gehalt nimmt S_{Cu} jedoch wieder zu, was die Bildung kleinerer Cu-Partikel voraussetzt. In die Spinellstruktur eingebundenes Magnesium hat daher einen positiven Einfluss auf die Dispersion der Cu-Partikel, obwohl es die Reduktion grundsätzlich erschwert. Basierend auf den bisherigen Ergebnissen wäre für den CO-Umsatz eine Korrelation mit S_{Cu} zu erwarten, die hier bei 250 °C auch vorliegt (**Abbildung 10b**). Jedoch hat nur der Katalysator mit dem höchsten Mg-Anteil einen höheren CO-Umsatz als der undotierte Katalysator. Die Einbindung von Magnesium in das Katalysatormaterial bringt damit keinen klaren Vorteil für den CO-Umsatz mit sich. Da Magnesium in der Autoabgaskatalyse auch als NO_x -Speicher genutzt werden kann, wäre die Einbringung von größeren Mengen Magnesium für die praktische Anwendung von Vorteil, wenn gleichzeitig keine starke Verringerung des CO-Umsatzes in der WGS auftritt. Eine generelle Eignung für die Imprägnierung der $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Basismaterialien ist daher gegeben.

Im Anschluss an die Mg-Dotierung der $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Materialien wurde ebenfalls die Dotierung mit Platin und Palladium im Rahmen des Arbeitspaketes 2.3.1 untersucht. Die Edelmetall-dotierten Katalysatoren wurden analog zu den Mg-dotierten Katalysatoren synthetisiert wie oben beschrieben. Die

erhaltenen Katalysatoren wurden mittels TPR und N_2O -Chemisorption charakterisiert (AP 2.3.2). In keiner der Analysemethoden lässt sich dabei jedoch ein Zusammenhang zwischen Edelmetallgehalt und Reduktionstemperatur oder S_{Cu} feststellen. In der WGSR lässt sich ebenfalls kein Trend in Bezug auf den Edelmetallgehalt erkennen (**Abbildung 11**). Generell kann jedoch festgestellt werden, dass die Dotierung mit Platin zu einer Verringerung des CO-Umsatzes führt, wohingegen die Dotierung mit Palladium zu einer Vergrößerung des CO-Umsatzes führt.

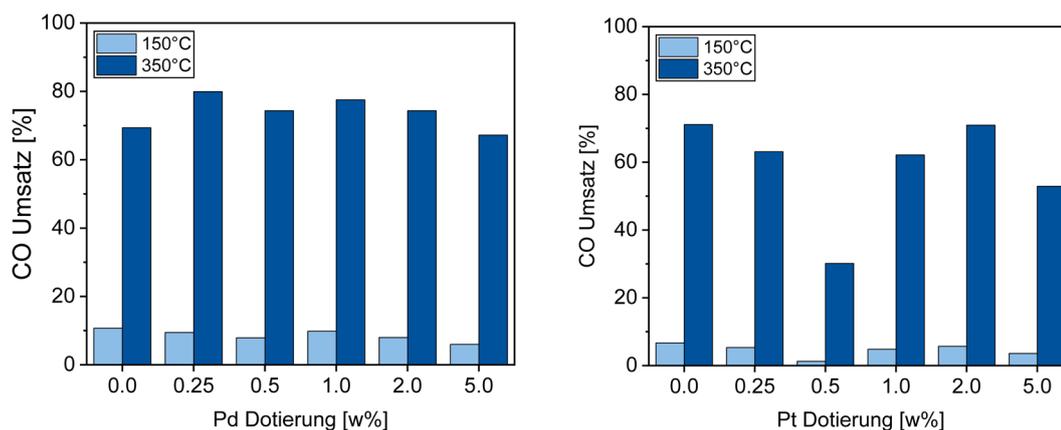


Abbildung 11: CO Umsatz in der Wasser-Gas Shift Reaktion (18000 ppm CO, 7000 ppm H_2 , 11 % CO_2 , 9 % H_2O , GHSV = 80000 h^{-1}) für Katalysatoren mit unterschiedlichen Anteil von a) Palladium und b) Platin.

Edelmetalle wie Platin unterstützen im DeNO_x-Hybridkatalysator durch H_2 -Spillover-Effekte die Bildung von Ammoniak im Fett-Betrieb. Aus diesem Grund wäre die Einbringung von größeren Mengen Platin und/oder Palladium für die praktische Anwendung von Vorteil, wenn gleichzeitig keine starke Verringerung des CO-Umsatzes in der WGSR auftritt. Eine generelle Eignung für die Imprägnierung der CuO/ZnO/Al₂O₃-Basismaterialien ist daher auch für die Edelmetalle gegeben.

Die Ergebnisse der bis hierhin erwähnten Arbeiten wurden in regelmäßigem Austausch mit dem Projektpartner Sasol besprochen und, parallel zu den bereits erwähnten Arbeiten, zur Identifizierung geeigneter Materialvorläuferstrukturen (AP 2.3.1) für die Herstellung im industriellen Maßstab genutzt. Basierend auf den Ergebnissen der Variation des Al-Gehaltes wurden daher von Sasol über die gesamte Dauer des Projektes immer wieder neue Materialien bereitgestellt. Die ersten drei Katalysatoren mit einer Zusammensetzung von ca. 78 % Al, 6 % Cu und 16 % Zn wurden mittels unterschiedlicher Verfahren hergestellt (M9926, M9927, M9928, siehe **Tabelle** am Ende des Abschnittes II.1). Im Vordergrund stand dabei die Maximierung von S_{Cu} , da diese eine direkte Korrelation mit dem CO-Umsatz zeigte. Um Vergleichbarkeit mit den bereits diskutierten Katalysatoren zu gewährleisten, wurden alle von Sasol erhaltenen Katalysatoren ebenfalls für 6 h bei 800 °C kalzinieren. Die XRDs der Materialien zeigen einen starken Unterschied zu den am ITMC hergestellten Katalysatoren (**Abbildung 12a**). Die scharfen Reflexe, die für M9926 und M9928 zu sehen sind, können kristallinem Zinkoxid zugeordnet werden. Die breiteren Reflexe, die am besten beim M9927 zu erkennen sind, entsprechen Al₂O₃ oder den Cu-/Zn-Spinellen. Die Kristallinität der Phasen ist dabei wesentlich geringer als die der ZnO-Phasen und macht eine genaue Unterscheidung unmöglich. Die breiten XRD-Reflexe sind identisch mit den schon zuvor beobachteten und diskutierten. Eine Änderung der Katalysatorstruktur nach der Kalzinierung bei 800 °C konnte nicht beobachtet werden.

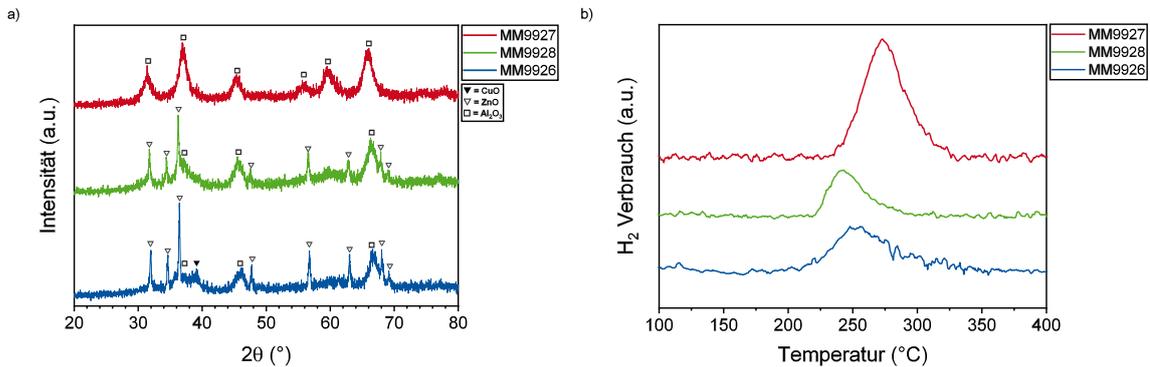


Abbildung 12: a) XRD und b) Temperaturprogrammierte Reduktion (5 % H₂, 10 K/min) für verschiedene von Sasol Germany GmbH bereitgestellte Katalysatoren.

M9926 und M9928 zeigen ein fast identisches Reduktionsverhalten in der TPR und nur eine geringe Abweichung der Reduktionstemperatur (**Abbildung 12b**). Diese liegt für M9927 mit 277 °C fast 30 °C höher als bei den anderen beiden Materialien, da die stärker ausgebildete Spinellstruktur die Reduktion zu Cu⁰ erschwert. Auffällig ist dabei für alle Katalysatoren ein sehr niedriger Verbrauch an Wasserstoff im Vergleich zu Materialien mit ähnlichem Cu-Anteil, was sich auch im Reduktionsgrad widerspiegelt. Der höchste Reduktionsgrad wird für M927 mit 34 % erreicht, während M9926 und M9928 gerade einmal zu 12-16 % reduziert werden. Dieser Unterschied spiegelt sich auch in S_{Cu} wieder, die bei M9927 den höchsten Wert erreicht (**Abbildung 13a**).

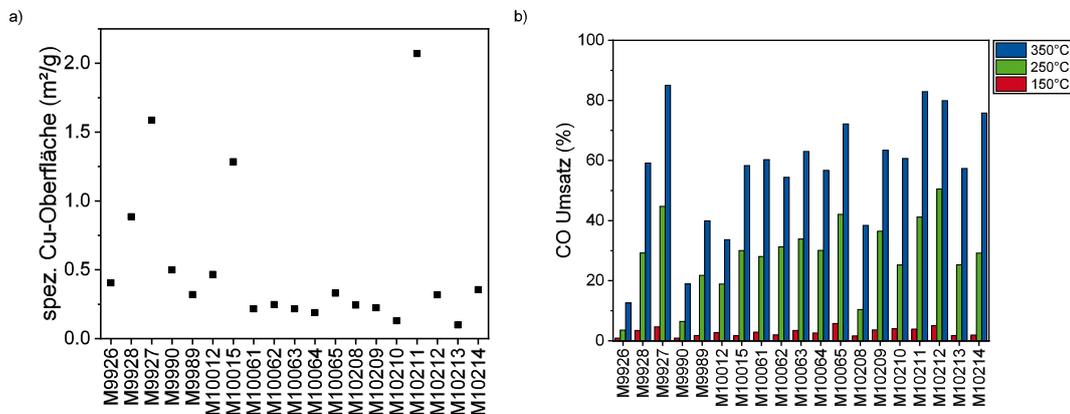


Abbildung 13: a) Spezifische Kupferoberfläche (300 ppm N₂O, 40 °C) und b) CO Umsatz (18000 ppm CO, 7000 ppm H₂, 11 % CO₂, 9 % H₂O, GHSV = 80000 h⁻¹) für verschiedene von Sasol bereitgestellte Katalysatoren.

Die erhaltenen Werte sind vergleichbar zu den Werten für die bereits diskutierten Katalysatoren, die eine ähnliche Zusammensetzung aufweisen. Da alle 3 Materialien die gleiche Zusammensetzung haben, wird der Unterschied für S_{Cu} voraussichtlich durch unterschiedliche Cu-Partikelgrößen verursacht. Um diese Annahme zu überprüfen, wurden TEM Aufnahmen der kalzinierten und unreduzierten Katalysatoren am GfE aufgenommen (**AP 2.3.2, Abbildung 14**).

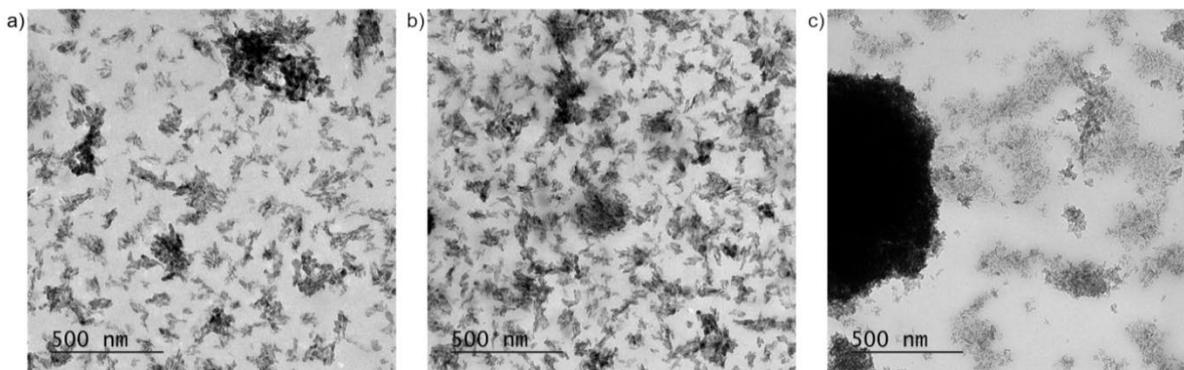


Abbildung 14: STEM Hellfeld-Aufnahmen der Materialien **a)** Sasol-1, **b)** Sasol-2 und **c)** Sasol-3.

Für alle Materialien sind kleine, stäbchenförmige Partikel im Nanometerbereich neben größeren Partikeln zu erkennen, die teils bis zu $1\ \mu\text{m}$ groß sind. In einer Vielzahl kleinerer Agglomerate (bis zu $500\ \text{nm}$) ist die grundlegende Stäbchenform der Partikel noch zu erkennen. Die stäbchenförmigen Partikel sind vermutlich bereits nach der Synthese vorhanden, während sich die großen Agglomerate erst nach der Kalzinierung bei $800\ ^\circ\text{C}$ ergeben. Die kleinsten Partikel wurden bei M9927 beobachtet und liegen größtenteils im Bereich von $10\text{-}20\ \text{nm}$. Für M9926 und M9928 nimmt die Partikelgröße leicht zu. Dies bestätigt die Annahme der gemessenen S_{Cu} aufgrund der Partikelgröße. Eine Analyse der Partikel mittels EDX zeigt insgesamt eine sehr gleichmäßige Verteilung von Kupfer, Zink und Aluminium über das gesamte Material und ist damit vergleichbar zu den bereits erwähnten HAADF-STEM Messungen. Der Vergleich des CO-Umsatzes (**Abbildung 13b**) zeigt einen Anstieg mit S_{Cu} und stimmt damit ebenfalls mit vorherigen Beobachtungen überein. Der höchste CO-Umsatz wird für M9927 erzielt und erreicht bei $367\ ^\circ\text{C}$ das thermodynamische Gleichgewicht.

Auf Basis dieser Ergebnisse, sowie der weiter oben diskutierten Ergebnisse zur Spinellstruktur, wurden weitere Materialien von Sasol synthetisiert und bereitgestellt (**Tabelle**). Bei einigen dieser Materialien lag der Fokus direkt auf der Erzeugung von kristallinen CuAl_2O_4 - und ZnAl_2O_4 -Spinellen. Für alle neuen Materialien wurden XRD-Aufnahmen erhalten, die die gleichen breiten Reflexe zeigen wie M9927, und damit die Ausbildung der Spinell-Strukturen bestätigen. Dabei wurden verschiedene Katalysatoren der gleichen Zusammensetzung mit unterschiedlichen Synthesemethoden hergestellt. S_{Cu} und der CO-Umsatz der neu getesteten Katalysatoren sind ebenfalls in **Abbildung 13** dargestellt. Der Umsatz korreliert dabei weder mit dem Cu-Anteil oder der Reduktionstemperatur, noch mit S_{Cu} . Dies zeigt den starken Einfluss der Synthesemethode auf die Katalysatoraktivität. Dieser Einfluss spiegelt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Beeinflussung der Größe der ausgebildeten Cu-Partikel wieder. Den höchsten Umsatz erreichen die Materialien M9927, M10211 und M10212.

Bei der Kalzinierung bei $800\ ^\circ\text{C}$ in Luft, die für alle Materialien durchgeführt wurde, handelt es sich um vereinfachte Alterungsbedingungen. Daher wurden die von Sasol bereitgestellten Katalysatoren am VKA bei realistischeren Bedingungen gealtert ($16\ \text{h}$ bei $800\ ^\circ\text{C}$ in Luft mit $10\ \%$ Wasser) und erneut am ITMC analysiert. Aufgrund der verlängerten Temperaturbehandlung ist eine Zunahme der Kristallinität der Oxidphasen zu erwarten, was durch die XRDs bestätigt wird. Die schmalere Reflexe erleichtern dabei eine genauere Identifizierung der vorhandenen Phasen und erlauben die eindeutige Zuordnung zu den jeweiligen Spinell-Strukturen. S_{Cu} nimmt für einige Materialien ab, da die längere Alterungszeit mit verstärktem thermischen Sintern der CuO-Phase einhergeht (**Abbildung 15a**).

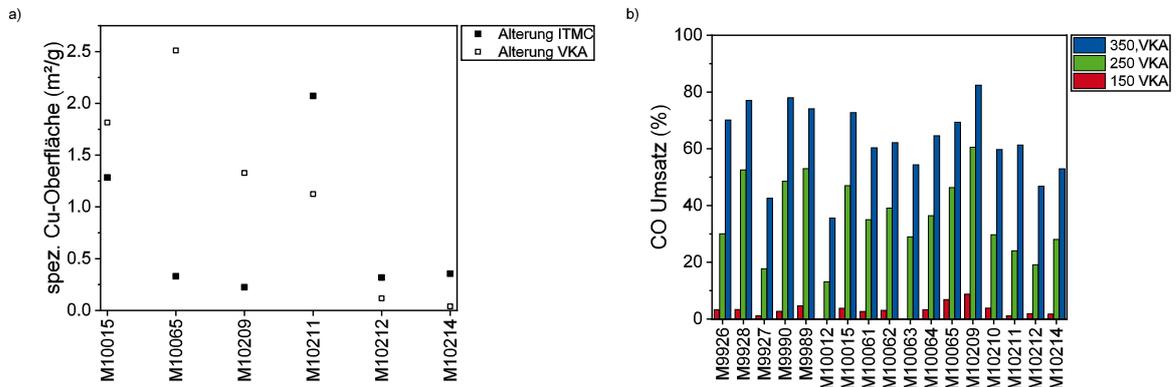


Abbildung 15: a) Spezifische Kupferoberfläche nach Alterung am ITMC und nach Alterung am Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen der RWTH Aachen (VKA) für verschiedene der von Sasol Germany GmbH bereitgestellten Materialien; b) CO-Umsatz (18000 ppm CO, 7000 ppm H₂, 11 % CO₂, 9 % H₂O, GHSV = 80000 h⁻¹) für verschiedene von Sasol bereitgestellte Katalysatoren nach Alterung am VKA.

Für andere Materialien nimmt S_{Cu} jedoch zu. Bereits bei der Variation des Al-Anteils konnte beobachtet werden, dass die verstärkte Ausbildung von CuAl₂O₄-Spinellen mit höheren Werten für S_{Cu} einhergeht, weshalb hier von einem ähnlichen Verhalten ausgegangen werden kann. Für die Spinellstrukturen tritt zudem kein thermisches Sintern der Cu-Phase auf, da diese erst in der Reduktion der Materialien ausgebildet wird. Der CO-Umsatz korreliert grob mit S_{Cu} . Daher nimmt er bei den härteren Alterungsbedingungen für einige Materialien ab (bspw. M9927), während er für andere zunimmt (Bspw. M9928, **Abbildung 15b**).

Nach Betrachtung aller Analytik-Ergebnisse verschiedener Materialien wurden die Muster M9927 und M9990 für erste Tests im Prüfstand des VKA ausgewählt. Eine größere Menge der Materialien wurde dazu von Sasol an das Forschungszentrum Jülich geschickt, um dort die Imprägnierung mit Platin sowie die Granulierung durchzuführen, die für die Tests im Prüfstand erforderlich waren. Die Ergebnisse für die durchgeführten Tests sind entsprechender Stelle des VKA Teilberichts zu finden.

Da der CO-Umsatz nach der Alterung das ausschlaggebende Kriterium für die praktische Eignung des Materials ist, wurden auf Basis von M9928 weitere Materialien unter optimierten Synthesebedingungen von Sasol bereitgestellt. Weiterhin wurde auf Basis der Ergebnisse der Mg-Dotierung ein großer Anteil an Magnesium in die Zusammensetzung eingebracht. Die Materialien wurden sowohl am ITMC als auch am VKA gealtert. Alle 4 Materialien zeigen nur eine geringe Veränderung des CO-Umsatzes mit härteren Alterungsbedingungen und weisen daher eine gute Temperaturstabilität auf (**Abbildung 16a** und b). Für das Material DG2720 wird ein CO-Umsatz von annähernd 80 % bei 350 °C erhalten, wobei bei 250 °C schon ein Umsatz von 60 % erreicht wird. Dieses Material ist damit einer der aktivsten der in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren und potentiell geeignet für den Einsatz in der Autoabgaskatalyse.

Jedoch müssen weitere Tests mit realen Gaszusammensetzungen und Betriebsbedingungen durchgeführt werden, um diese Eignung zu bestätigen. Weiterhin muss das Verhalten des Katalysators unter den dynamischen Betriebszyklen der angestrebten DeNO_x-Hybridkatalysatoren sowie seine Langzeitstabilität getestet werden.

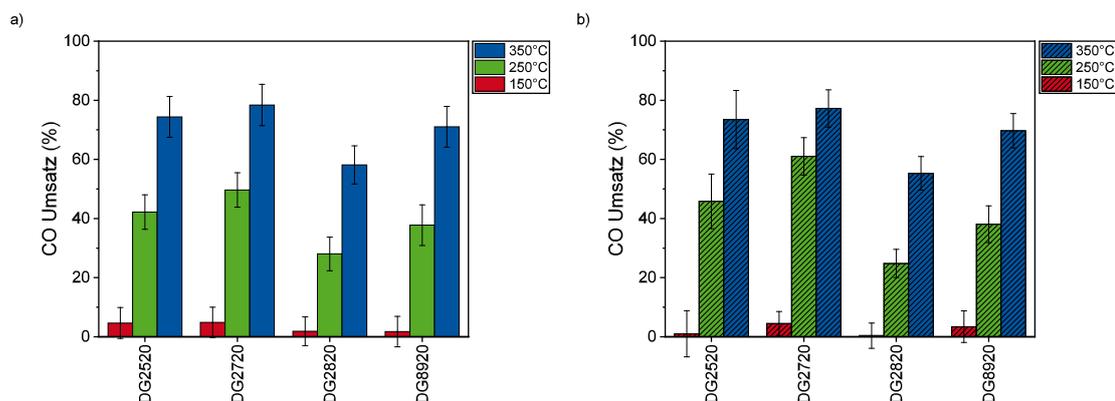


Abbildung 16: CO-Umsatz in der Wassergas-Shift-Reaktion für die von Sasol Germany GmbH bereitgestellten magnesiumhaltigen Katalysatoren **a)** nach der Alterung am ITMC und **b)** nach der Alterung am VKA.

Tabelle 3: Zusammensetzung der von Sasol bereitgestellten Katalysatoren.

Katalysator	Gemessene Zusammensetzung (mol%)			Reduktionstemperatur (°C)
	Cu	Zn	Al	
Sasol-1	4,1	9,2	86,8	255
Sasol-2	4,1	7,5	88,4	243
Sasol-3	3,1	9,0	87,9	290
Sasol-4	4,0	9,3	86,6	298
Sasol-5	11,4	8,8	79,8	203
Sasol-6	3,9	9,5	86,7	248
Sasol-7	9,8	8,3	81,8	274
Sasol-8	3,9	9,8	86,4	282
Sasol-9	4,2	8,9	86,9	256
Sasol-10	4,3	9,9	85,8	198
Sasol-11	4,9	8,9	86,2	264
Sasol-12	13,9	8,6	77,4	292
Sasol-13	3,8	8,5	87,7	179
Sasol-14	3,8	8,3	87,9	185
Sasol-15	4,7	26,1	69,2	271
Sasol-16	4,7	28,0	67,4	259
Sasol-17	4,5	8,8	86,7	250
Sasol-18	6,2	8,2	85,6	255
Sasol-19	3,6	8,1	88,4	243

Literaturreferenzen:

- [1] D. Li, S. Xu, Y. Cai, C. Chen, Y. Zhan, L. Jiang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, 56, 3175.
 [2] K. Nishida, D. Li, Y. Zhan, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, K. Takehira, *Applied Clay Science* **2009**, 44, 211.

- [3] M. Fernández-García, I. Rodríguez-Ramos, P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, *Journal of Catalysis* **1998**, *178*, 253-263.
- [4] B. R. Strohmeier, D. E. Levden, R. S. Field, D. M. Hercules, *Journal of Catalysis* **1985**, *94*, 514-530.
- [5] P. A. Kumar, M. P. Reddy, L. K. Ju, B. Hyun-Sook, H. H. Phil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, *291*, 66-74.
- [6] M. Fernández-García, I. Rodríguez-Ramos, P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, *Journal of Catalysis* **1998**, *178*, 253-263.
- [7] L. M. Plyasova, T. M. Yur'eva, I. Y. Molina, T. A. Kriger, A. M. Balagurov, L. P. Davydova, V. I. Zaikovskii, G. N. Kustova, V. V. Malakhov, L. S. Dovlitova, *Kinetics and Catalysis* **2000**, *41*, 429-436.
- [8] T. Fujitani, M. Saito, Y. Kanai, T. Watanabe, J. Nakamura, T. Uchijima, *Chemistry Letters* **1994**, *23*, 1877-1880.
- [9] T. M. Yurieva, T. P. Minyukova, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1985**, *29*, 55-61.
- [10] M. Ginés, N. Amadeo, M. Laborde, C. R. Apesteguía, *Applied Catalysis A: General* **1995**, *131*, 283.

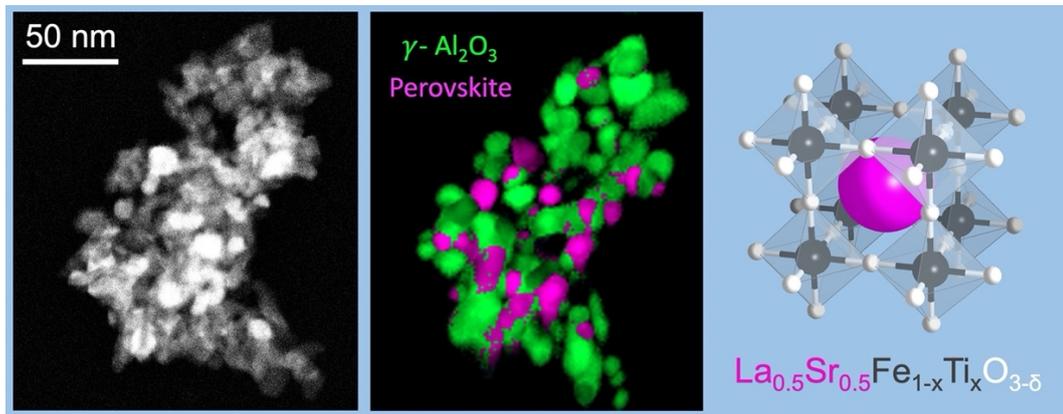
GFE

Die mit dem installierten Analysesystem durchgeführten Untersuchungen lassen sich grob in die Bereiche Systemerprobung und Anwendungsuntersuchung einordnen.

Im Rahmen der durchgeführten Leistungstests wurden zunächst Untersuchungen an nanokristallinem Reintitan und einer Ti-6Al-4V Legierung mit bekannter Kristallstruktur durchgeführt. Diese Messungen dienten vor allem dazu eine geeignete Strategie für die Messtechnik an ultrafeinkörnigen Materialien zu entwickeln. Im Rahmen einer weiteren Messkampagne an stark texturierten Proben mit unterschiedlichen Anteilen der Phasen Cr₂AlC und (Cr,Al)₂C_x konnten die zuvor ermittelten Mess- und Auswerteparameter weiter verfeinert und die Grenze der Phasenidentifizierung für zwei anhand ihrer chemischen Zusammensetzung praktisch nicht unterscheidbarer Phasen festgelegt werden. Im Rahmen eines abschließenden Leistungstests wurde das System mit dem thermomechanisch umgewandelten Stahl X210Cr12 getestet. Im Rahmen dieser Untersuchung sollte hauptsächlich die Frage beantwortet werden, ob das System in der Lage ist, das Raster-Nanoelektronenbeugung bei Beugungsmethoden bekannte *Martensitproblem* (= Unterscheidung von bcc Ferrit von tetragonalem Martensit) zu lösen, da dieses Problem in abgewandelter Form auch bei der Untersuchung der im Projekt bearbeiteten komplexen Mischkristallkatalysatoren auftritt. Die durchgeführten Leistungstests haben ergeben, dass das installierte ASTAR-System in der Lage ist, zwei geometrisch eng verwandte Strukturen zuverlässig zu unterscheiden, sofern die Zellparameter entlang einer Hauptachsen um mehr als 0.04 nm verschieden sind. Die untere Grenze bezüglich des untersuchbaren Kristallbereichs liegt bei 5 nm.

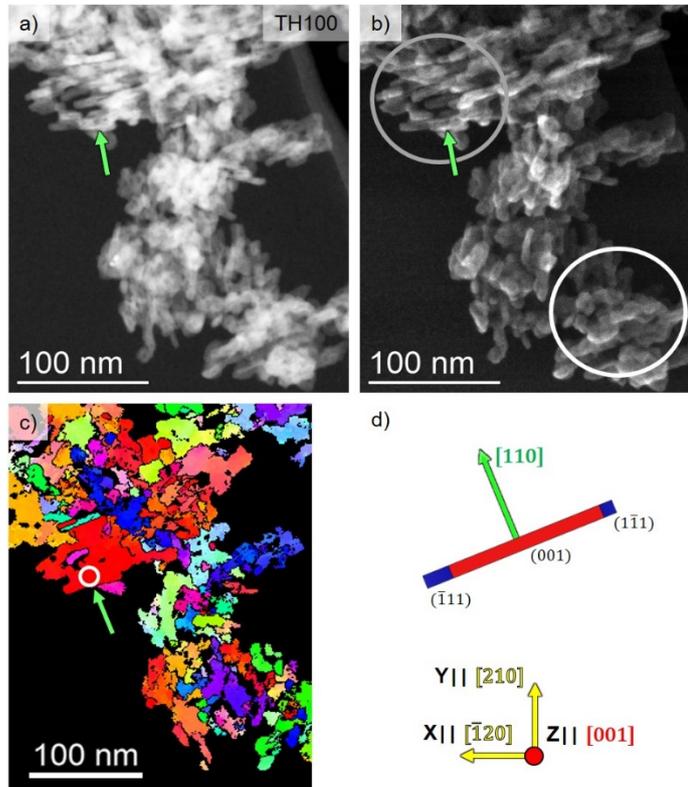
Um die Leistungsfähigkeit der im Rahmen dieses Verbundprojektes erarbeiteten Messtechnik zu demonstrieren, werden im Folgenden zwei Beispiele aus diesen Arbeiten vorgestellt.

A. Ein neuartiges La_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{1-x}Ti_xO_{3-δ} / γ-Al₂O₃ Infiltrationskomposit für die Anwendung als Niedertemperatur NO_x Speicher (siehe auch Ergebnisbericht Projektpartner IEK-1):



Die linke Abbildung zeigt eine konventionelle rastertransmissionselektronenmikroskopische Dunkelfeldaufnahme (ADF-STEM) von nanokristallinem LSFT ($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$) mit Perowskitstruktur (Abbildung rechts außen) auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Beide Phasen bilden ein komplexes nanokristallines Infiltrationskomposit, welches mit den Standardmethoden der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) nicht strukturell voneinander getrennt analysiert werden kann. Mittels des im Projekt aufgebauten Analysesystems und der ACOM Technik ist jedoch möglich beide kristalline Phasen deutlich voneinander zu unterscheiden (mittlere Abbildung) und jede der Phasen auf der Nanometerskala hinsichtlich ihrer Kristallstruktur, Kristallorientierung und Partikelgröße zu analysieren (Ergebnisse aus: Ecker *et al.*, Applied Catalysis B: Environmental, 286 (2021), 119919, DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.119919).

B. Synthesebedingungen und Thermostabilität von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hinsichtlich ihrer Verwendung in langzeitstabilen Infiltrationskompositen (siehe auch Ergebnisbericht Projektpartner SASOL):



Die beiden TEM-Abbildungen in (a) und (b) zeigen die Nanoplättchenstruktur des im Projekt verwendeten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysatorträgermaterials. Über die Auswertung der im Untersuchungsbereich aufgenommenen Nanoelektronenbeugungsaufnahmen kann die 3D-Kristallorientierung nahezu jedes Nanoplättchens in der Probe ermittelt und farblich kodiert dargestellt werden. So entsprechen bspw. alle grünen Bereiche in (c) einer pseudokubischen Orientierung $\langle 110 \rangle$ in -richtung des Betrachters, alle blauen Bereiche der Orientierung $\langle 111 \rangle$ und alle roten Bereiche entsprechend der Orientierung $\langle 001 \rangle$. Für den mit einem weißen Kreis markierten Bereich der Probe ist dies exemplarisch anhand des in (d) gezeigten Plättchenmodells mit $\langle 001 \rangle$ Orientierung dargestellt. Die mit der hier eingesetzten ACOM-Methode erhaltenen Ergebnisse haben wesentlich dazu beigetragen den Zusammenhang zwischen Synthesebedingungen des Katalysatorträgermaterials und seiner gebildeten Nanostruktur aufzuklären. Mit diesem neuen Wissen lässt sich die Nanostruktur des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysatorträgermaterials gezielt einstellen. Letzteres ist eine der Voraussetzungen um am Ende des Entwicklungsprozesses ein temperaturrobustes stabiles Katalysatorsystem zu erhalten (Ergebnisse aus: M. Schöneborn *et al.*, Journal of Catalysis, zur Veröffentlichung eingereicht.)

Um eine Dopplung der Darstellung der Untersuchungen zu vermeiden, wird an dieser Stelle auf die detaillierten Ergebnisberichte der anderen Teilprojekte verwiesen. Namentlich sind dies IEK-1 (LSF-T/N/Z Infiltrationskomposite), IAC (Cu-beladene CHA-Framework Zeolithe), ITMC, (Zn/Cu/Al-Oxide) und SASOL ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

VKAArbeitspaket 1:

In Rahmen des Arbeitspakets 1 werden Randbedingungen wie Gaszusammensetzungen, Temperaturen und Volumenströme für die Untersuchungen am Laborgasprüfstand von VKA mit den Projektpartnern FEV und Ford bestimmt. Dadurch werden realistische Abgaswerte aus einer motorischen Verbrennung unter Berücksichtigung des fetten bzw. mageren Luft-Kraftstoffverhältnisses ausgewählt. Wegen der anwendungsspezifischen Unterschiede werden zwei Gaszusammensetzungen für PKW- und NFZ-Applikationen untersucht, um möglichst viele Informationen aus den LGP-Vermessungen zu bekommen. Hierzu werden folgende Annahmen getroffen:

- Ein konstantes Luft-Kraftstoffverhältnis λ , das durch Brettschneider-Formel berechnet wird.

$$\lambda = \frac{\sum o_i \cdot \psi_i}{2 \cdot \sum c_i \cdot \psi_i + \frac{1}{2} \cdot \sum h_i \cdot \psi_i}$$

- Das Verhältnis von H-Atomen zu C-Atomen im Kraftstoff soll auch berücksichtigt werden. Für Dieselmotoren beträgt dieses Verhältnis 2,2, während es bei Ottomotoren 1,9 ist. Für die Berechnungen wird zwei als Annäherung an den Mittelwert angenommen.

$$\frac{n_H}{n_C} = \frac{\sum h_i \cdot \psi_i}{\sum c_i \cdot \psi_i} = 2$$

- Das konstante Stickstoff-Sauerstoff-Verhältnis von 21/79 wird bei der Bestimmung der Gaszusammensetzung ebenfalls berücksichtigt.

$$\frac{21}{79} = \frac{\sum o_i \cdot \psi_i}{\sum n_i \cdot \psi_i}$$

- Anschließend ergibt die Summe aller Gaskonzentrationen 1.

$$1 = \sum \psi_i$$

Mit Hilfe dieser Annahmen werden folgende magere und fette Gasmatrizen bestimmt:

Tabelle 4: Magere und fette Gasmatrizen für LGP-Vermessungen

Parameter	Mager	Fett
λ / -	1.5	0.93
NO / ppm	500	500
NO ₂ / ppm	0	0
CO / ppm	500	18000
C ₃ H ₆ / ppm	200	2000
H ₂ / ppm	0	7000
O ₂ / %	6.5	0.67
H ₂ O / %	9	9
CO ₂ / %	9	11
N ₂ / -	Rest	Rest

In der Tabelle werden zwei verschiedene magere Gasmatrizen für die Untersuchungen dargestellt, wobei die Konzentrationen von NO_x, C₃H₆ und CO mit Ford abgestimmt wurde. Die fetten Gasmatrizen, die bei der Beurteilung von der Güte der NO_x-Regeneration in Frage kommen, werden ebenfalls in der Tabelle 1 gezeigt.

Zusätzlich zu den Gasmatrizen werden Raumgeschwindigkeiten und Temperaturen für LGP-Vermessungen mit den Granulaten sowie den Wabenkörperkatalysatoren bestimmt. Tabelle zeigt eine Zusammenfassung von den Randbedingungen.

Tabelle 5: Randbedingungen für LGP-Vermessungen

Randbedingungen	Parameter
Temperatur / °C	150/200/250/350/450
Raumgeschwindigkeit / 1/h	80.000
Alpha / -	1 / 1.2

Da bei den Messungen mit den Granulaten eine klare Bestimmung von der Raumgeschwindigkeit im physikalischen Sinne schwierig ist, werden diese Messungen mit einem bestimmten Volumenstrom, der ungefähr eine Raumgeschwindigkeit von 80000 1/h entspricht, gefahren. Ein breites Temperaturfenster von 120°C bis 600°C ist gewählt, damit die Materialien und chemische Mechanismen in Abhängigkeit von der Temperatur genau charakterisiert werden können. Für die Messungen mit den SCR-Materialien werden NH₃/NO_x-Verhältnisse α zwischen 0.8 und 1.4 variiert. Für die Vermessungen mit den Wabenkörper werden auch NO_x-Konzentrationen zwischen 150 und 1500 ppm sowie NO₂/NO_x-Verhältnisse zwischen 0% und 50% variiert.

Im Rahmen des Arbeitspakets 1 sollen auch als Vorbereitung für das Arbeitspaket 5 im Sinne der Modellierung und Simulation unterschiedliche Betriebszyklen festgelegt werden. Hierzu werden Zertifizierungszyklen aus den aktuellen Abgasgesetzgebungen als Referenz definiert. Im PKW-Bereich werden in erster Linie WLTC-Zyklen (World Harmonised Light Vehicles Test Cycle) sowie RDE-Zyklen (Real Driving Emissions) aus den Vermessungen von Ford zur Verfügung gestellt.

Arbeitspaket 3.2

In diesem Arbeitspaket werden die Charakterisierungsmethoden für die neuen Funktionsmaterialien definiert und die Randbedingungen festgelegt. Hierbei müssen sowohl die für die Modellbildung nötigen Leistungsdaten, als auch die Bewertungskriterien zum Vergleich der Materialien untereinander und zum Stand der Technik, definiert werden.

Vor dem Beginn der Charakterisierung werden alle LNT-Materialien bei 800°C mit 10% Wasser in Luft für 16 Stunden gealtert. Um eine vergleichbare Basis für alle Materialien zu haben, wird die eingebaute Probe vor jedem Versuch konditioniert. Hierzu wird die Probe mit 500 ppm CO bei 450°C für 5 Minuten beaufschlagt. Für die Versuche bei höheren Temperaturen wird die Konditionierungstemperatur entsprechend erhöht. Beim Abkühlen auf die gewünschte Versuchstemperatur wird zusätzlich Sauerstoff dosiert, um den Sauerstoffspeicher aufzufüllen und für die Probe eine oxidierende Umgebung zu gewährleisten. Die wichtigsten Bewertungskriterien für LNT Materialien sind:

- NO_x-Speicherfähigkeit
- NO_x-Regenerationswirkungsgrad
- NO₂-Bildung

- CO-Light-off
- HC-Light-off
- Sauerstoffspeicher
- H₂-Produktion
- NH₃-Produktion
- N₂O-Bildung

Zusätzlich zu den LNT-Materialien wurden H₂-Katalysator-Materialien vom ITMC untersucht. Diese Materialien werden vor den Untersuchungen bei 800°C mit 10% Wasser in der Luft gealtert. Ihre Leistungen werden dann in Form von Granulaten am Laborgasprüfstand verglichen. Hierzu werden fette Gasmatrizen dosiert und die Temperatur des Volumenstroms am Probeneingang mit einer Rampe von 5 K/min erhöht. Die H₂- und CO- Produktion wird dann am Ausgang betrachtet. Diese Ergebnisse werden mit dem thermodynamischen Gleichgewicht verglichen, um das Potential zu bestimmen.

Für die SCR-Materialien des IAC gibt es zwei Alterungsstufen. Die ersten Materialien werden bei 750°C mit 10% Wasser in der Luft 16 Stunden lang gealtert. Nach den Untersuchungen werden die etablierten Materialien noch einmal hergestellt und bei 800°C mit 10% Wasser in der Luft 16 Stunden lang gealtert, damit die im Projekt abgestimmten allgemeinen Alterungsbedingungen eingehalten werden können. Bei allen Versuchen mit SCR-Materialien werden die Proben vor der Messung bei maximalen Temperaturen mit NO_x in einem NO₂/NO_x-Verhältnis von 50% konditioniert. Die wichtigsten Bewertungskriterien für SCR-Materialien sind:

- NH₃-Speicherfähigkeit
- NO_x-Wirkungsgrad bei verschiedenen NO₂/NO_x-Verhältnissen und NH₃/NO_x-Verhältnissen
- NO₂-Bildung
- NH₃-Oxidation
- N₂O-Produktion
- HC-Stabilität

Arbeitspaket 3.3

LNT-Materialien:

Zuerst werden die NO_x-Speichervermögen von gealterten LNT-Granulaten gemessen. Dabei werden die NO_x-Speicherkurven bei verschiedenen Temperaturen gefahren, wie sie im Arbeitspaket 3.2.2 beschrieben sind. Als erste Materialien kommen die Perowskitee 20% LSFT_{0.5} auf Al₂O₃ vom IEK-1 in Frage. Von demselben Material wurde auch ein Minikatalysator vom IEK-1 hergestellt und anschließend unter den gleichen Bedingungen im frischen Zustand getestet. Abbildung 17 zeigt den Vergleich von adsorbierten und desorbierten NO_x-Mengen zwischen Granulaten und Minikatalysatoren. Da die Minikatalysatoren mit einer Beschichtungsmenge von 200 g/L hergestellt werden, werden die massenspezifischen NO_x-Speichermengen der Granulaten mit diesem Wert korreliert, um eine Vergleichsbasis zwischen beiden Messungen zu bilden. Auf den ersten Blick kann eine Übereinstimmung der beiden Messungen bei hohen Temperaturen gesehen werden, während ein großer Unterschied bei niedrigen Temperaturen beobachtet wird. Generell kann aber festgestellt werden, dass eine einfache Korrelation des physikalischen Verhaltens von Granulaten und Minikatalysatoren unter diesen Bedingungen nicht nachgebildet werden kann, weil sich ihre NO_x-Speicherläufe bei denselben Randbedingungen anders verhalten. Die Makroporosität bei Granulaten und Minikatalysatoren muss optimal eingestellt werden, damit das Verhalten von beiden vergleichbar wird.

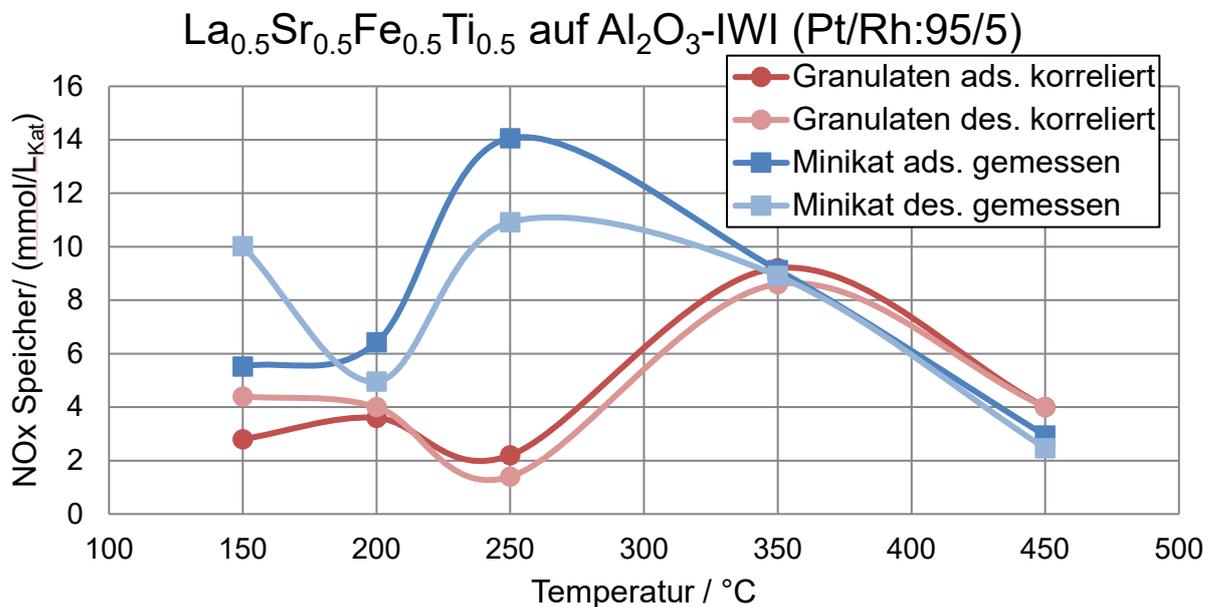


Abbildung 17: NO_x-Speichermessungen mit Granulaten (gealtert und korreliert mit 200 g/L) und Minikatalysatoren (frisch) bei SV = 80000 h⁻¹, $\psi_{\text{NO}} = 500$ ppm, $\psi_{\text{C}_3\text{H}_6} = 200$ ppm, $\psi_{\text{CO}} = 500$ ppm, $\psi_{\text{O}_2} = 6.5\%$, $\psi_{\text{CO}_2} = 9\%$, $\psi_{\text{H}_2\text{O}} = 9\%$.

Anschließend werden Fett-Mager-Zyklen mit den Minikatalysatoren gefahren, wie im Arbeitspaket 3.2.2 beschrieben. Hierzu wird zunächst ein Test bei 250°C gefahren und die Ergebnisse werden im Vergleich zu einem Referenzkatalysator aus vorherigen Untersuchungen im Institut in Abbildung 18 dargestellt. Der NO_x-Regenerationswirkungsgrad vom Perowskit-Minikatalysator ist deutlich niedriger als der der Referenz. Grundsätzlich liegt das daran, dass der NO_x-Speicher vom Minikatalysator um ca. 85% niedriger ist als der der Referenz. Untersuchungen des IEK-1 zeigen, dass durch eine geänderte lokale Anordnung von Edelmetallen hier deutliche Verbesserungen zu erwarten sind. Auf der anderen Seite hat der Minikatalysator eine erhöhte NH₃-Selektivität bezogen auf seinen NO_x-Speicher. Für ein Doppelschichtkatalysator bedeutet dieses Verhalten eine erweiterte passive NH₃-Erzeugung für die SCR-Schicht. Zusätzlich kann eine niedrige N₂O-Selektivität gemessen werden, was für mögliche zukünftige Emissionsvorschriften positiv sein kann. Weitere Fett-Mager-Zyklen bei verschiedenen Temperaturen werden mit weiteren Katalysatoren, die einen erhöhten NO_x-Speicher besitzen, durchgeführt.

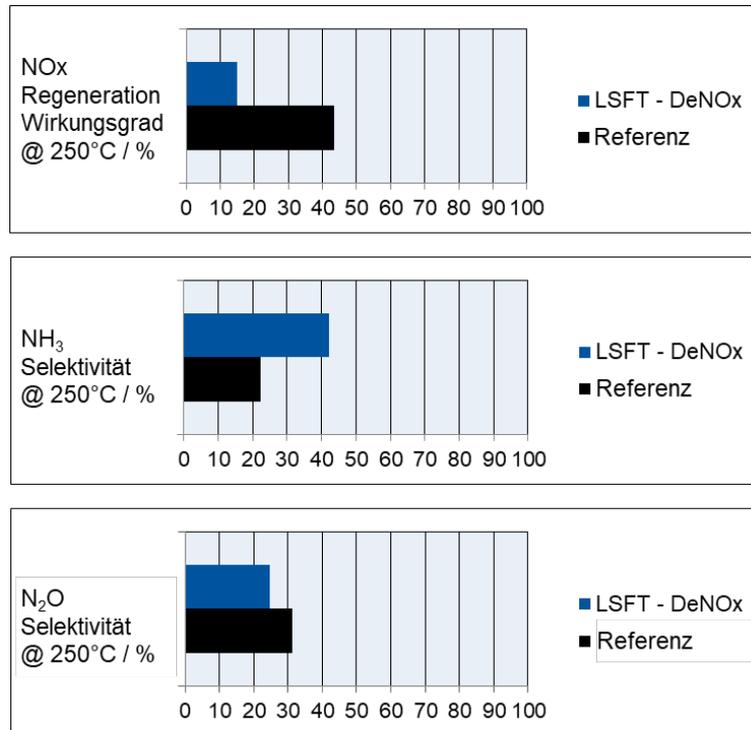


Abbildung 18: Vergleich von Perowskiten mit einem Referenzkatalysator bei Fett-Mager-Zyklen bezüglich des NO_x-Regenerationswirkungsgrades, der NH₃-Selektivität sowie der N₂O-Selektivität bei 250°C

Zum Schluss wird auch das Light-off Verhalten von LNT-Proben mit einer Temperaturrampe von 90°C auf 450°C untersucht. Die Ergebnisse werden an den Konsortium mitgeteilt.

Da im Allgemeinen keine LNT-Materialien bisher die erwartete Leistung zeigen, werden die Untersuchungen sowohl in Form von Granulaten im Sinne des Rankings als auch in Form von Minikatalysatoren weitergeführt. Weitere LNT-Materialien werden von Forschungspartnern eingeführt und am VKA untersucht.

SCR-Materialien:

Für SCR-Materialien werden zunächst CZC-13 von Clariant und Cu(17) vom IAC durch IEK-1 granuliert. Beide Granulate wurden am VKA bei 800°C mit 10% Wasser in der Luft 16 Stunden lang gealtert. Anschließend sind die Granulaten unter definierten Bedingungen mit folgenden Tests untersucht worden:

- Messungen mit einer Temperaturrampe
 - TPD (NH₃-Adsorption und -Desorption)
 - NO-Oxidation
 - TPR (3 verschiedene NO₂/NO_x-Verhältnisse)
 - NH₃-Oxidation
- NH₃-Speicherkurven
 - 5 verschiedene Temperaturen zwischen 170°C und 450°C
 - Verschiedene NH₃/NO_x-Verhältnisse 0% und 50%

Die Granulatenmessungen werden bei einer Raumgeschwindigkeit $SV = 80000 \text{ h}^{-1}$ durchgeführt. Vor den Untersuchungen werden die einzelnen Proben bei 110°C für 6 Stunden konditioniert und anschließend gewogen.

Die Ergebnisse der stationären NH_3 -Speicherkurven sind in Abbildung 19 dargestellt. Auf der X-Achse befindet sich die gespeicherte NH_3 -Menge im Katalysator. Die linke Y-Achse zeigt den NO_x -Wirkungsgrad, wobei die rechte Y-Achse den NH_3 -Schlupf darstellt. Bei niedrigen Temperaturen werden Versuche mit einem NO_2/NO_x -Verhältnis von $r_{\text{NO}_2/\text{NO}_x} = 50\%$ gefahren, da dieses Verhältnis mit einem vorgeschalteten DOC bei niedrigen Temperaturen eingestellt werden kann. Bei hohen Temperaturen herrschen grundsätzlich niedrige NO_2 -Emissionen aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts. Aus der Abbildung kann erkannt werden, dass der NH_3 -Speicher des Clariant Materials bis zu 350°C deutlich größer als der des IAC Materials ist. Bis zu dieser Temperatur zeigen beide Katalysatormaterialien vergleichbare NO_x -Wirkungsgrade. Ab 350°C hat das Clariant Material höhere Wirkungsgrade, wobei der NH_3 -Speicher von beiden Materialien auf ähnlichem Niveau ist. Im Allgemeinen hat der NH_3 -Speicher bei höheren Temperaturen niedrige Werte, da bei diesen Temperaturen NH_3 zusätzlich mit Sauerstoff oxidiert. Zusammenfassend zeigt das Clariant Material einen höheren NH_3 -Speicher und verbesserten NO_x -Umsatz bei den stationären Untersuchungen.

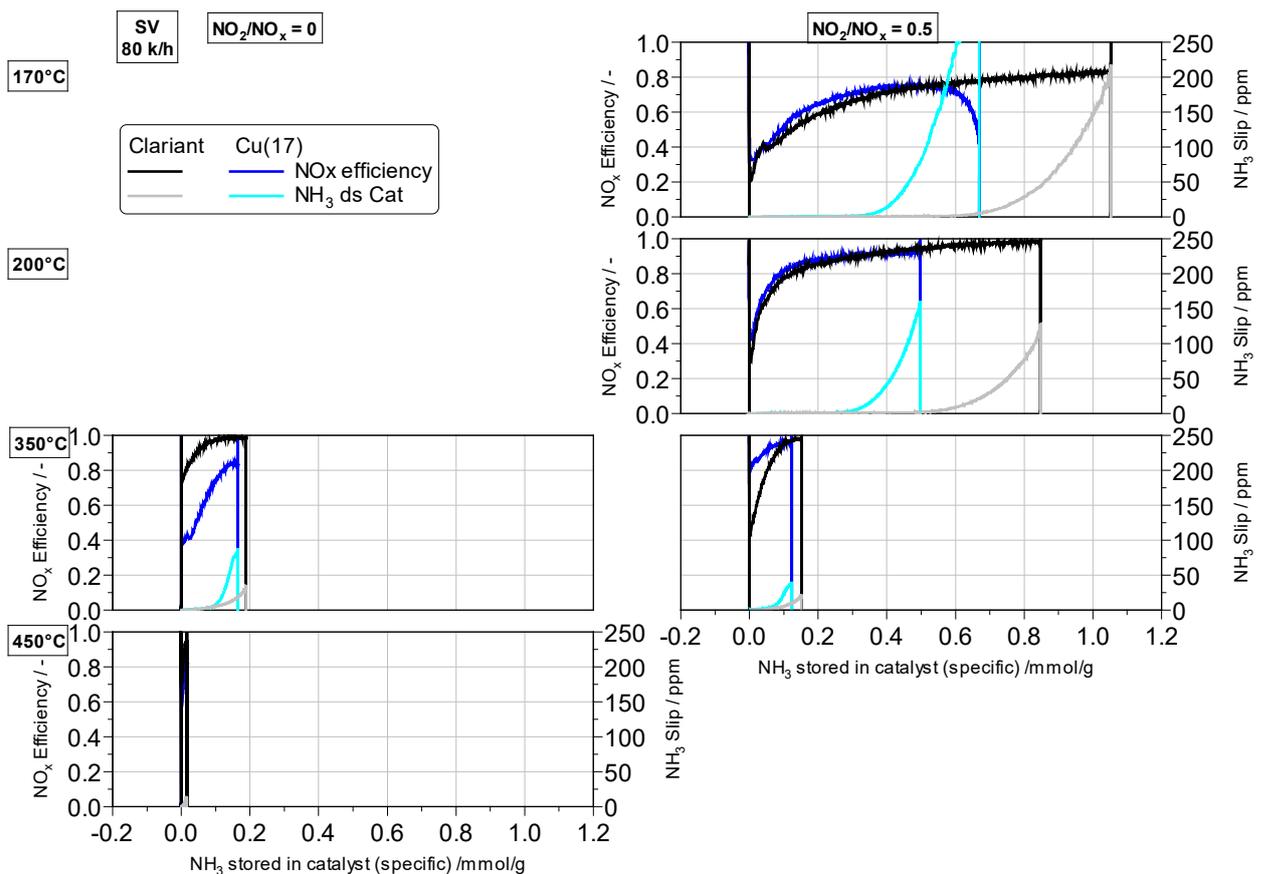


Abbildung 19: Vergleich von NH_3 -Speichercurven mit verschiedenen Materialien und bei verschiedenen Temperaturen sowie NO_2/NO_x -Verhältnissen bei einer Raumgeschwindigkeit von $SV=80000 \text{ h}^{-1}$

Auch bei den dynamischen Untersuchungen wie die thermisch programmierte Reaktion (TPR) können die höheren Wirkungsgrade vom Clariant Material bei verschiedenen NO_2/NO_x -Verhältnissen

beobachtet werden. Unterschiedliche Messungen werden bei NO_2/NO_x -Verhältnissen von $r_{\text{NO}_2/\text{NO}_x} = 0\%$, 50% und 75% durchgeführt. Beispielhaft wird in der Abbildung 20 ein TPR-Versuch bei einem NO_2/NO_x -Verhältnis von $r_{\text{NO}_2/\text{NO}_x} = 50\%$ mit einer Temperaturrampe von 150°C bis 450°C gezeigt. Aus dem NO_x -Verlauf nach der Probe kann erkannt werden, dass das Clariant Material einen besseren NO_x -Umsatz über den gesamten Temperaturbereich aufweist. Der Unterschied könnte an den Porenstrukturen von verschiedenen Zeolithmaterialien liegen. Das kann noch mit einer ausführlichen Analyse der Makroporosität untersucht werden. Generell weist das Clariant-Material eine geeignete Performance für weitere Untersuchungen in Form von Minikatalysatoren auf. Deswegen werden Minikatalysatoren von diesem Material im Laufe des Projektes hergestellt und untersucht.

VSR	6147 - 6216	SV / 1/h	80000	CO / ppm	500	CO ₂ / %	9
Test	TPR 0% NO ₂	T / °C	150 -> 450	C ₃ H ₆ / ppm	200	O ₂ / %	6.5
Catalyst	Clariant-Cu(17NH ₃ / ppm		600	NO ₂ / NO _x	250 / 500	H ₂ O / %	9

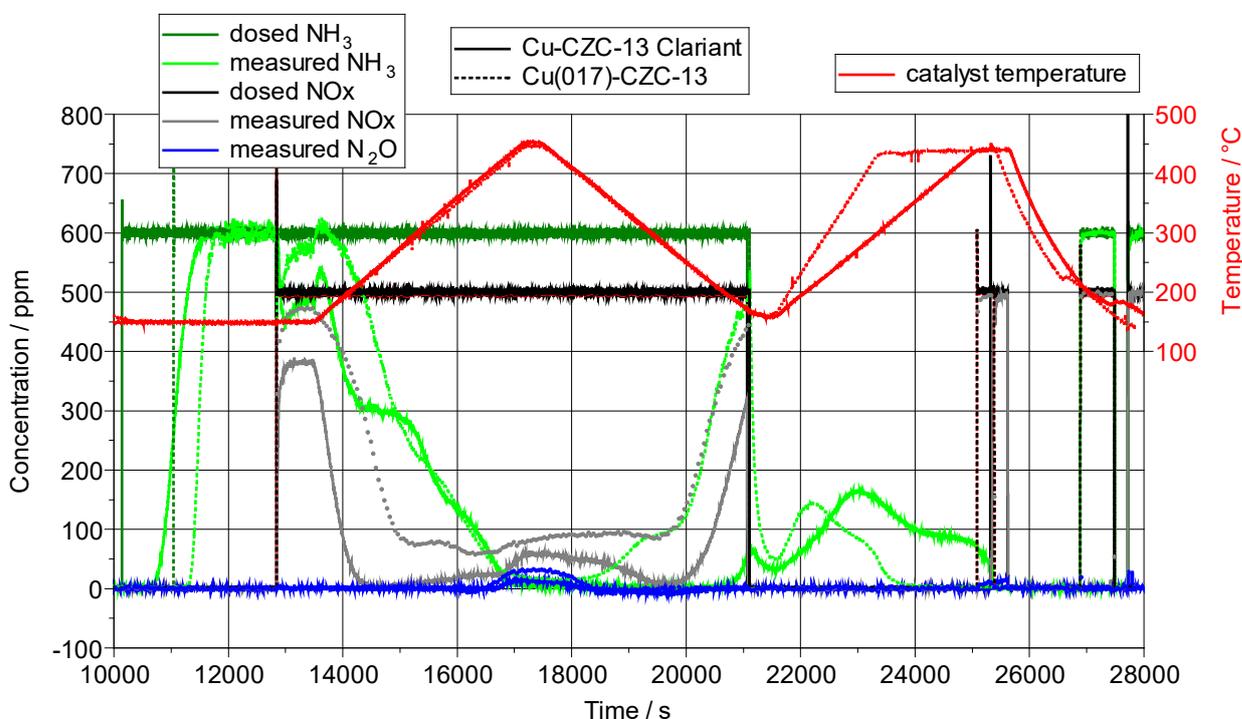


Abbildung 20: Thermisch programmierte Reaktion (TPR) Untersuchungen mit Clariant- und IAC-Material bei einem NO_2/NO_x -Verhältnis von $r_{\text{NO}_2/\text{NO}_x} = 50\%$ und einer Raumgeschwindigkeit von $\text{SV} = 80000 \text{ h}^{-1}$

WGS-Materialien:

Zusätzlich zu den LNT-Materialien werden Wassergas-Shift-Materialien (WGS-Materialien), auch H_2 Katalysator genannt, von ITMC und Sasol untersucht. Die Eigenschaften von diesen Materialien werden als erstes im frischen Zustand in Form von Granulaten am Laborgasprüfstand verglichen. Hierzu werden fette Gasmatrixen dosiert und die Temperatur am Probeneingang mit einer Rampe von 5 K/min erhöht. Die H_2 -Produktion wird dann am Ausgang betrachtet.

Im Konsortium wurde festgestellt, dass diese Messungen jedoch nicht die reale Fett-Mager-Umschaltungen in der Anwendung entsprechen, weshalb ein neuer Versuchsablauf eingeführt wurde, bei dem der Magerbetrieb während einer Temperaturrampe bei 250°C und 300°C durch eine einminütige

Fettphase unterbrochen wird und währenddessen die entstehenden Gase beobachtet werden. Mithilfe der H_2 - und NH_3 -Produktion können die Materialien verglichen werden.

In der Abbildung 21 werden Versuche bei $250^\circ C$ und $300^\circ C$ ohne NO -Dosierung dargestellt. Nach den zehnminütigen Magerphasen wird die fette Gasmatrix in die Probe eingeführt, um das Verhalten unter fetten Bedingungen zu beobachten. Anschließend wird dieser Zyklus zweimal wiederholt, um ein reproduzierbares Ergebnis zu erhalten. Die Wiederholungen werden in der Abbildung nicht gezeigt. Zwei konventionelle WGS-Werkstoffe aus der Serienproduktion, Aluminiumoxide mit Cerium (SA_WGS_G_CeAl_Pd_01) und Ceroxiden (FZ_WGS_G_CeO2_Pd_01), sowie zwei innovative Kupfer-Zink-Mischungen vom ITMC (TC_WGS_G_CuZn_Pt_01 und TC_WGS_G_CuZn_Pt_02) werden hinsichtlich ihrer H_2 -Produktion verglichen. Zunächst kann beobachtet werden, dass die Ce-Al-Mischung sowie die zweite Cu-Zn-Mischung eine schnellere und höhere H_2 -Produktion bei beiden Temperaturen aufweisen. Zusätzlich werden CO - und HC -Konvertierungsraten bei zwei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Ce-Al-Mischung kann CO -langsamer als die anderen Materialien konvertieren. Kohlenwasserstoffe können von Ceroxiden besser umgesetzt werden, weil hier die auf CeO_2 eingespeicherten Sauerstoffatome das Light-off-Verhalten in der Fettphase unterstützen.

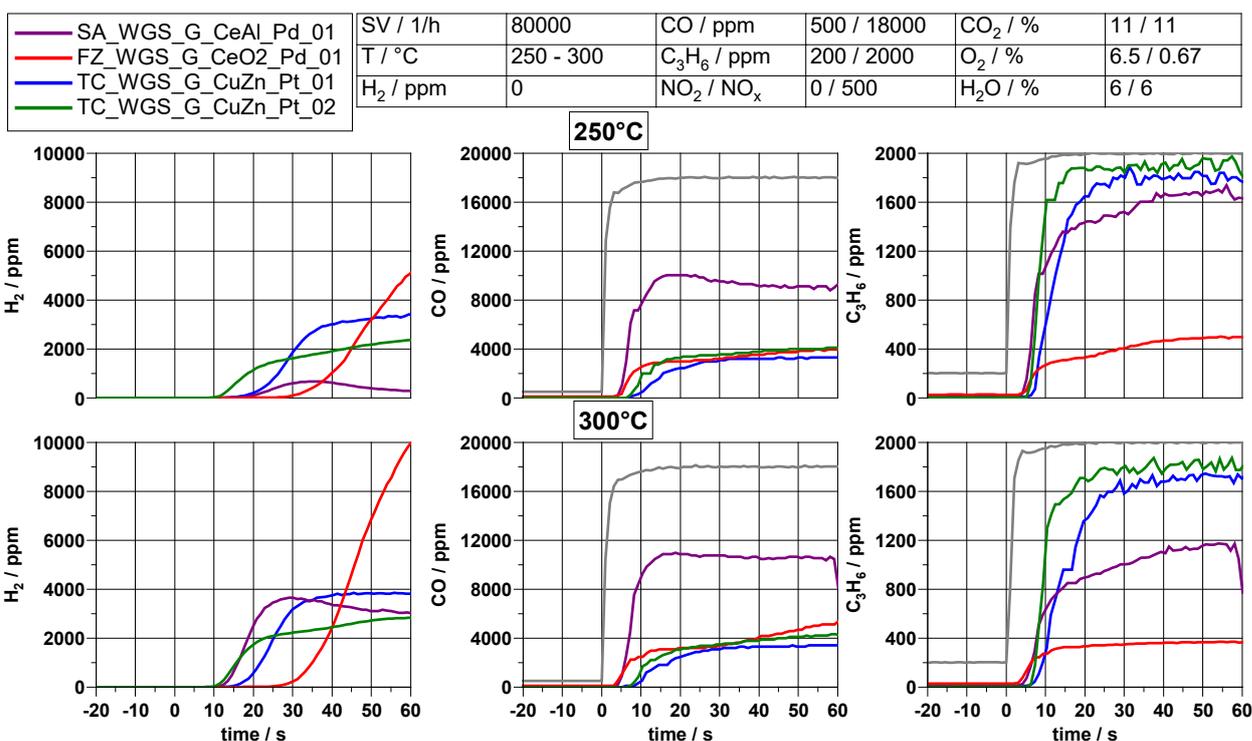


Abbildung 21: Fett-Mager-Zyklen mit WGS Granulaten bei $T_{inlet} = 250^\circ C$ und $300^\circ C$, $SV = 80000 \text{ h}^{-1}$, $\psi_{NO} = 0 \text{ ppm}$, $\psi_{C_3H_6} = 200/2000 \text{ ppm}$, $\psi_{CO} = 500/18000 \text{ ppm}$, $\psi_{O_2} = 6.5/0.67\%$, $\psi_{CO_2} = 11 \%$, $\psi_{H_2O} = 6\%$.

In Abbildung 22 werden die Versuche mit denselben Materialien bei $250^\circ C$ mit $\psi_{NO} = 500 \text{ ppm}$ im Feedgas dargestellt. Nach dem Umschalten auf fette Bedingungen bei der Sekunde „0“ zeigen Cu-Zn-Materialien im Vergleich zu herkömmlichen Materialien eine schnellere Bildung von H_2 . NH_3 kann auch von einer Ce-Al-Mischung besser produziert werden. Parallel zu der H_2 -Produktion durch katalysierte WGS-Reaktion von Cu-Zn-Materialien wandelt sich 90% des dosierten NO_x in der 40. Sekunde unter fetten Bedingungen zu NH_3 um. Die NH_3 -Bildung mit dem Kupfer-Zink-Material bleibt auch stabil während der ganzen Fettphase. Eine hohe NH_3 -Selektivität bei mittlerer Temperatur kann effektiv auf der SCR-Schicht des Doppelschichtkatalysators gespeichert werden. Zusätzlich ist die N_2O -Bildung am Anfang der Fettphase bei allen Materialien auf einem vergleichbaren Niveau.

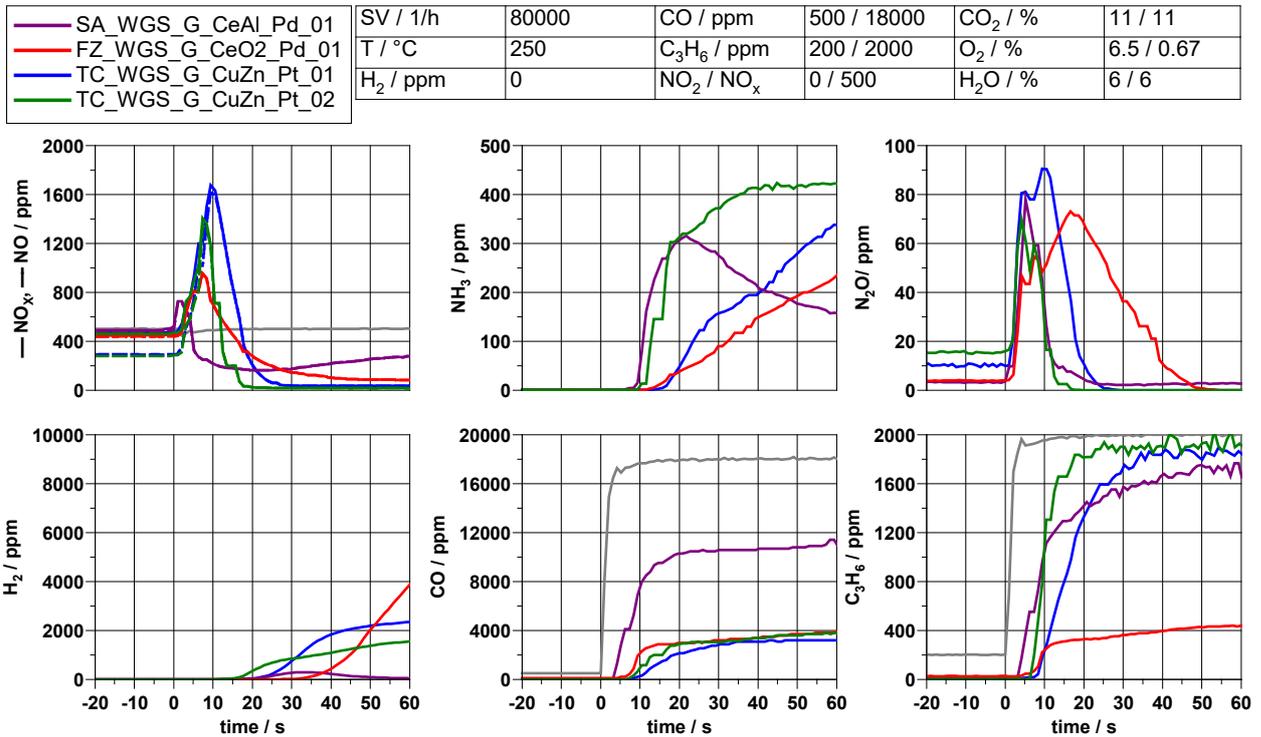


Abbildung 22: Fett-Mager-Zyklen mit WGS-Granulaten bei $T_{\text{inlet}} = 250^{\circ}\text{C}$, $\text{SV} = 80000 \text{ h}^{-1}$, $\psi_{\text{NO}} = 500 \text{ ppm}$, $\psi_{\text{C}_3\text{H}_6} = 200/2000 \text{ ppm}$, $\psi_{\text{CO}} = 500/18000 \text{ ppm}$, $\psi_{\text{O}_2} = 6.5/0.67\%$, $\psi_{\text{CO}_2} = 11 \%$, $\psi_{\text{H}_2\text{O}} = 6\%$.

Auch die Ergebnisse bei 300°C , die in der Abbildung 23 zu sehen sind, zeigen, dass SA_WGS_G_CeAl_Pd_01 und TC_WGS_G_CuZn_Pt_02 schneller die maximale Menge an NH_3 und H_2 produzieren können. Zusätzlich kann das mit Platin aktivierte Kupfer-Zink-Material die restlichen CO-Emissionen besser konvertieren. Bei der Konvertierung von höheren C_3H_6 -Konzentrationen zeigen die mit Palladium aktivierten Aluminiumoxide mit Cerium aufgrund des höheren Sauerstoffspeichers ein besseres Verhalten bei 300°C .

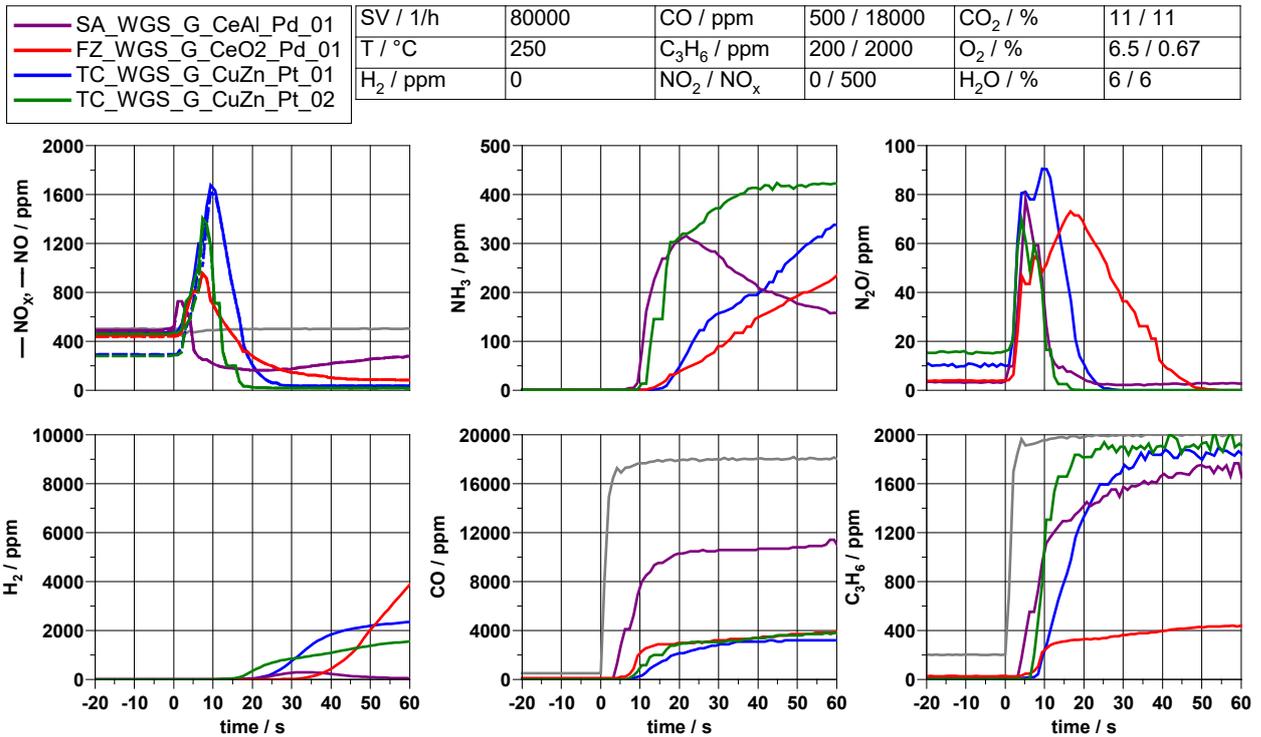


Abbildung 23: Fett Mager Zyklen mit WGS Granulaten bei $T_{\text{inlet}} = 300^{\circ}\text{C}$, $\text{SV} = 80000 \text{ h}^{-1}$, $\psi_{\text{NO}} = 500 \text{ ppm}$, $\psi_{\text{C}_3\text{H}_6} = 200/2000 \text{ ppm}$, $\psi_{\text{CO}} = 500/18000 \text{ ppm}$, $\psi_{\text{O}_2} = 6.5/0.67\%$, $\psi_{\text{CO}_2} = 11 \%$, $\psi_{\text{H}_2\text{O}} = 6\%$.

Angesichts dieser Ergebnisse werden die Materialien mit besserem Verhalten bezüglich H_2 - und NH_3 -Produktion weiterhin bei 800°C mit 10% Wasser in der Luft gealtert und noch einmal getestet. Da es noch weitere Verbesserungspotentiale gibt, werden neue Materialien produziert und nach der Alterung am VKA mit der neu vorgestellten Prozedur untersucht.

In Abbildung 21 und Abbildung 22 werden die fetten Phasen der Versuche bei $T_{\text{inlet},1} = 250^{\circ}\text{C}$ und $T_{\text{inlet},2} = 300^{\circ}\text{C}$ dargestellt. Nach den 10-minütigen Magerphasen bei konstanter Temperatur wird die fette Gasmatrix durch die Probe eingeführt. Anschließend wird dieser Zyklus zweimal wiederholt, um ein reproduzierbares Ergebnis zu erhalten. Die Wiederholungen werden in der Abbildung nicht gezeigt. Ein übliches WGS-Material, Aluminiumoxide mit Cerium (SA_WGS_G_CeAl_Pd_01) sowie drei Kupfer-Zink-Mischungen von ITMC und Clariant (TC_WGS_G_CuZn_Pt_01, TC_WGS_G_CuZn_Pt_02 und CL_WGS_G_CuZn_Pt_01) werden hinsichtlich ihrer H_2 - und NH_3 -Produktion verglichen. Zunächst kann beobachtet werden, dass die Ce-Al-Mischung sowohl bei den NH_3 - als auch bei den H_2 -Konzentrationen eine schnellere und höhere Produktion bei beiden Temperaturen aufweist. Diese Produktionssteigerung kann auch bei den N_2O -Konzentrationen beobachtet werden. Zusätzlich werden CO- und C_3H_6 -Konvertierungsraten bei zwei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Eine Ce-Al-Mischung kann CO langsamer als die anderen Materialien konvertieren, während die Kohlenwasserstoffe bei der Ce-Al-Mischung besser umgesetzt werden.

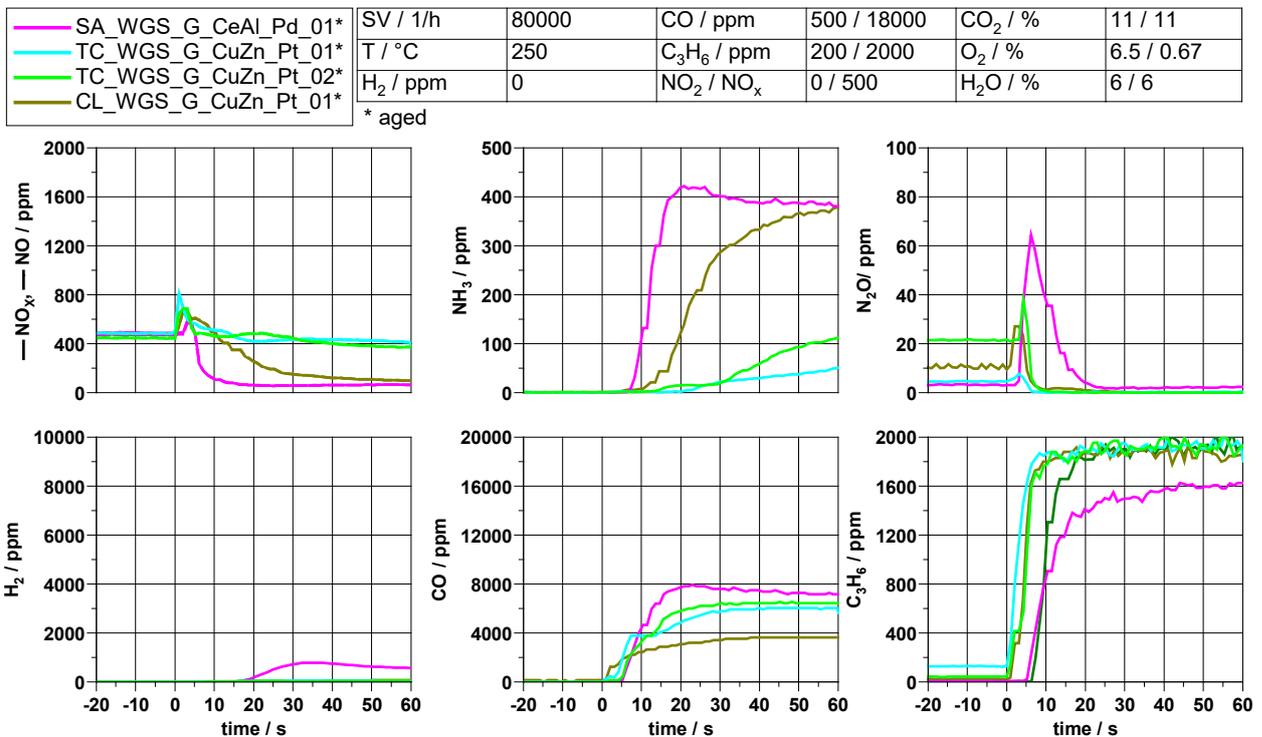


Abbildung 24: Fett-Mager-Zyklen mit den gealterten WGS-Granulaten bei $T_{\text{inlet}} = 250^{\circ}\text{C}$, $\text{SV} = 80000 \text{ h}^{-1}$, $\psi_{\text{NO}} = 0 \text{ ppm}$, $\psi_{\text{C}_3\text{H}_6} = 200/2000 \text{ ppm}$, $\psi_{\text{CO}} = 500/18000 \text{ ppm}$, $\psi_{\text{O}_2} = 6.5/0.67\%$, $\psi_{\text{CO}_2} = 11 \%$, $\psi_{\text{H}_2\text{O}} = 6\%$.

In Abbildung 22 kann ein noch verbessertes Verhalten mit der Ce-Al-Mischung bei $T_{\text{inlet}} = 300^{\circ}\text{C}$ beobachtet werden. Neben der schnellen NH_3 - und H_2 -Umsetzung können die C_3H_6 -Emissionen in der Fettphase von einer Ce-Al-Mischung zusätzlich zu der LNT-Schicht reduziert werden. Außerdem ist bei dieser Temperatur eine vergleichsweise niedrigere N_2O -Bildung sichtbar. Eine Korrelation der gewünschten H_2 -Bildung mit den unerwünschten N_2O -Emissionen liefert diese Ce-Al-Mischung als die effektivste WGS-Schicht, weswegen dieser für die weiteren Anwendungen ausgewählt werden kann.

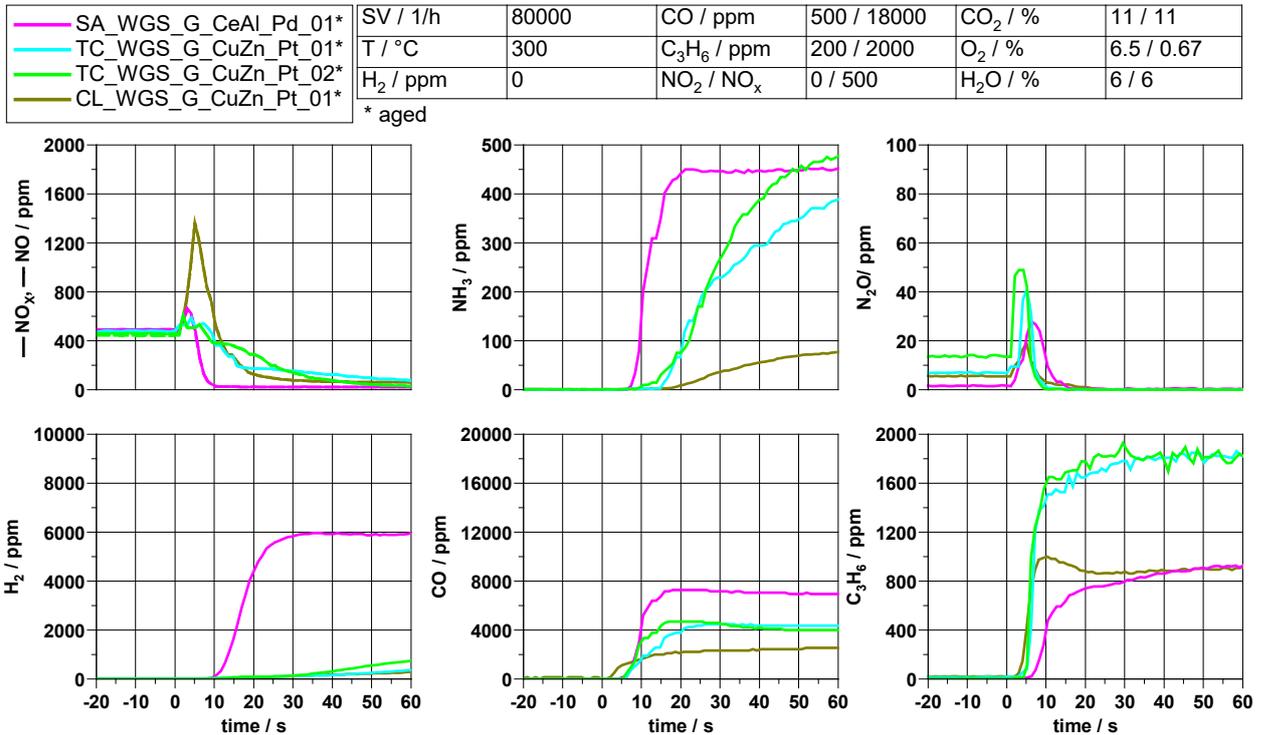


Abbildung 25: Fett-Mager-Zyklen mit den gealterten WGS-Granulaten bei $T_{\text{inlet}} = 300^{\circ}\text{C}$, $\text{SV} = 80000 \text{ h}^{-1}$, $\psi_{\text{NO}} = 500 \text{ ppm}$, $\psi_{\text{C}_3\text{H}_6} = 200/2000 \text{ ppm}$, $\psi_{\text{CO}} = 500/18000 \text{ ppm}$, $\psi_{\text{O}_2} = 6.5/0.67\%$, $\psi_{\text{CO}_2} = 11 \%$, $\psi_{\text{H}_2\text{O}} = 6\%$.

Im Arbeitspaket 3.2.3 werden verschiedene Typen von Funktionsmaterialien der unterschiedlichen Projektpartner in Form von Granulaten mit den im Arbeitspaket 3.2.2 definierten Prozeduren untersucht, die zu Beginn des Projektes als Halbzeitmeilenstein definiert werden. Aufgrund dieser Ergebnisse werden die ersten Kandidaten für Doppelschichtkatalysatoren ausgewählt. Für SCR-Materialien wird ein Minikatalysator mit dem ausgewählten Material hergestellt und getestet. Für LNT- und WGS-Materialien werden weitere Materialvariationen in Form von Granulaten untersucht. Die Materialien mit vielversprechender Performance werden als Minikatalysatoren getestet, um das Verhalten im Doppelschichtkatalysator getrennt beobachten und vermessen zu können.

AP 5.1

Im Arbeitspaket 5.1 soll das Verhalten vom Doppelschichtkatalysator modelliert und in den folgenden Arbeitspaketen simuliert werden. Die schon vorhandenen Modelle am Institut werden für die Anwendung im DeNO_x-Projekt vorbereitet. Diese Modelle werden auf Basis des Referenzsystems und der verfügbaren Daten aus früheren Untersuchungen zunächst kalibriert. Grundfunktionen für die Funktionsmaterialien, die im Modell berücksichtigt werden, werden unten aufgelistet:

- LNT-Modell
 - HC- und CO Oxidation (kennfeld- und kinetisch basiert)
 - NO_x-Speicher (kennfeldbasiert)
 - NO_x-Desorption (kennfeldbasiert)
 - NO_x-Reduzierung (kennfeld- und kinetisch basiert)
 - NO₂-Bildung (kennfeldbasiert)
 - NH₃-Bildung (kinetisch basiert)

- Sauerstoffspeicher (kennfeldbasiert)
- SCR-Modell
 - NH₃-Ad- und -Desorption (kinetisch basiert)
 - SCR-Reaktionen (kinetisch basiert)
 - Standard SCR-Reaktion (nur NO)
 - Schnelle SCR-Reaktion (NO + NO₂)
 - NO₂-SCR-Reaktion
 - NH₃-Oxidation (kinetisch basiert)
 - Ammoniumnitrat Bildung

Kinetisch basierte Modelle werden aus Experimenten am LGP unter Verwendung der Reaktionskinetik sowie der Wärme- und Stoffübergangsgesetze abgeleitet. Als Modellierungsansatz wird der Arrhenius-Ansatz verwendet. Die Reaktionskinetik wird von Diffusion durch Poren begrenzt, was auch bei der Modellierung berücksichtigt werden sollte. Insbesondere die Diffusion zwischen den Schichten von Mehrschichtkatalysatoren soll in der Modellierung näher betrachtet und implementiert werden. Kombinationen verschiedener Reaktionen und Diffusionsmechanismen können im Arrhenius-Diagramm dargestellt werden. In Abbildung 26 werden die exemplarischen Erweiterungen der Arrhenius-Geraden zu einer Kurve mit Rücksicht auf parallel oder nachfolgend laufende Reaktionen sowie Diffusionsvorgänge gezeigt.

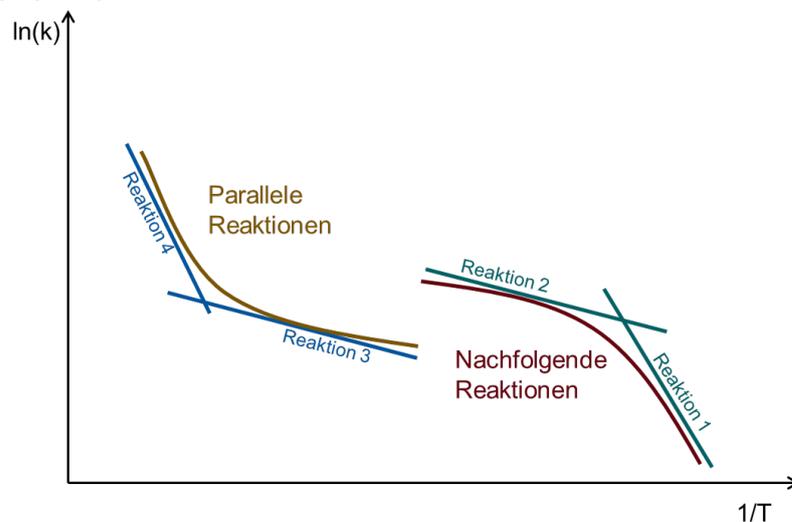


Abbildung 26: Exemplarische Erweiterung der Arrhenius-Gerade zu einer Kurve als Modellierungsansatz für Reaktionskinetik und Diffusionsvorgänge

Im Allgemeinen wird die physikalische Modellierung von Transportprozessen zwischen beiden Katalysatorschichten mit dem Fick'schen Gesetz berechnet.

Zusammenfassend wird das SCR-Modell in das LNT-Modell integriert, wie in Abbildung 27 schematisch dargestellt, wobei der Schwerpunkt auf dem Transfer der Komponenten NH₃ und NO_x liegt. Die Gesamtstruktur des LNT-Modells wird im LNT/SCR-Doppelschichtmodell beibehalten, so dass auch das kombinierte Modell aus zehn Scheiben besteht. Wenn die Abgasmatrix in das Modell eintritt, werden alle Komponenten gezwungen, durch das LNT-Modell zu durchströmen. Auch wenn dies in der Realität für die erste Scheibe des Katalysators nicht zutrifft, vereinfacht diese Annahme die Implementierung des Modells und ermöglicht die Reproduktion der Reaktionen sowohl unter mageren als auch unter fetten Bedingungen.

Unter mageren Bedingungen werden die restlichen CO-, HC- und NO_x-Spezies aus den Oxidations- und Speicherreaktionen an das SCR-Modell weitergeleitet, wo die NO_x-Spezies mit dem gespeicherten Ammoniak reagieren können, nachdem sie das LNT-Modell in der ersten Scheibe verlassen haben. Der NO_x- und NH₃-Schlupf aus dem SCR-Modell wird in den zweiten Slice transferiert und gelangt erneut in das LNT-Modell. Dieser Vorgang wiederholt sich für weitere neun Scheiben bis zum Auslass des Katalysators.

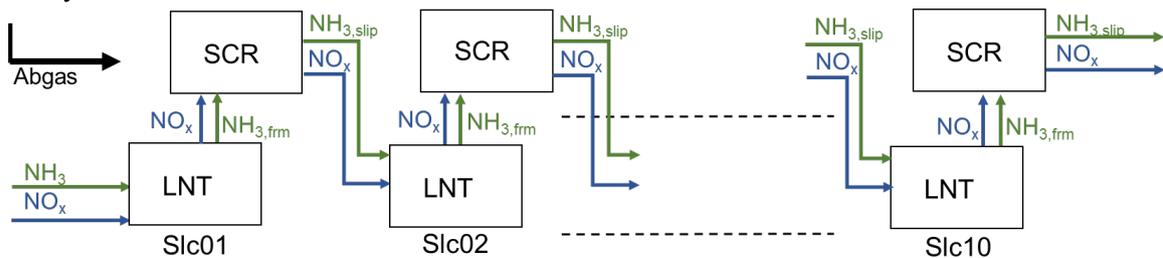


Abbildung 27: Struktur vom LNT+SCR-Modell, das im Rahmen des Projektes entwickelt wurde

Die Ammoniakproduktion und die Abwesenheit von Sauerstoff während der fetten Phasen führen zu einer Differenzierung der Gaskomponenten, die während der fetten Ereignisse ($\lambda < 1$) an das SCR-Modell weitergeleitet werden. Aufgrund des Fehlens oder der Minderheit der O₂-Atome können die SCR-Reaktionen und die NO-Oxidation nicht richtig ablaufen. Um die unrealistische NO_x-Umwandlung innerhalb der reichhaltigen Ereignisse im SCR-Modell zu vermeiden, werden die NO_x-Spezies ohne Wechselwirkungen in das LNT-Modell des nächsten Abschnitts gelassen. Allerdings wird das Ammoniak, das im LNT während des fetten Ereignisses gebildet wird, im SCR-Modell für die weitere Verwendung in den mageren Phasen gespeichert, wie auch bei den Prüfstandsuntersuchungen im Arbeitspaket 3.2.3 und 7.1.

AP 5.2

Nach Anpassungen in der Modellkalibrierung werden die Messungen mit den Simulationen verglichen. Hierzu wird eine Basiskalibrierung vom bestehenden SCR-Modell übernommen. Da das SCR-Modell nicht für fette Phasen ausgelegt wurde und das Ammoniak allerdings in diesen Phasen gespeichert wurde, muss das Modell angepasst werden. Im Anbetracht dessen wurde die Temperaturachse vom SCR-Modell verschoben, um die lokalen Temperaturänderungen im SCR-Modell zu kompensieren. Zusätzlich wurde die maximale NH₃-Speichermenge um das Fünffache reduziert, weil die SCR-Beschichtung in dem LNT+SCR-Katalysator um das Fünffache verringert wird. In Abbildung 28 wird beispielsweise der Vergleich von gemessenen und simulierten Konzentrationen von NH₃, NO_x, CO und HC während der Fett-Mager-Zyklen bei $T_{inlet} = 350^{\circ}\text{C}$ mit dem Katalysator Variante 1 aus dem AP7.1 gezeigt. Dieser Katalysator wird ausgewählt, weil er mit und ohne SCR-Schicht (Variante 1a) vorgekommen ist.

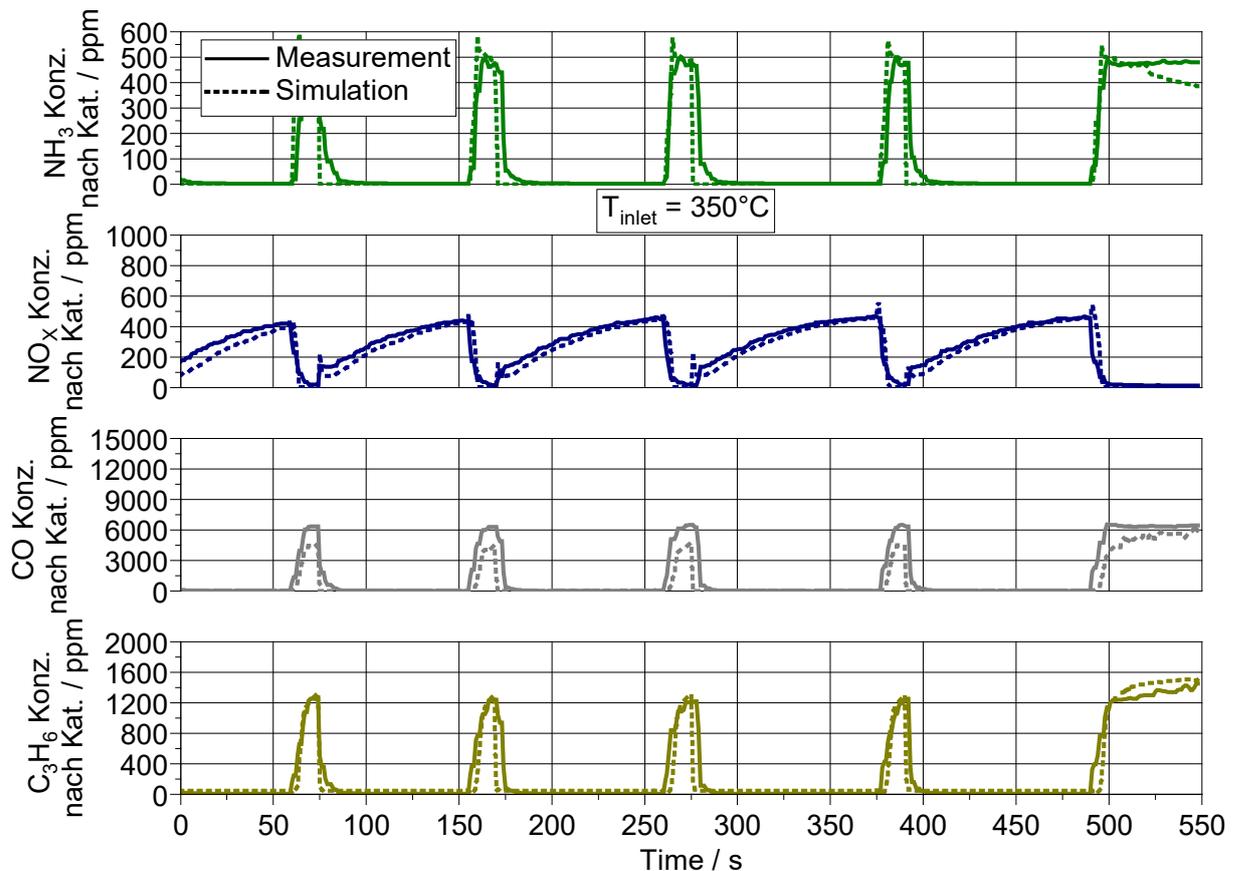


Abbildung 28: Vergleich von den gemessenen und simulierten Ergebnissen während der Fett-Mager-Zyklen bei $T_{\text{inlet}} = 350^{\circ}\text{C}$ mit dem Minikatalysator Variante 1

Die letzte kurze Spülung und der Beginn der langen Spülung werden für alle Gase erfasst. Der Beginn und die Spitzen der NH₃-Spuren stimmen mit den Messungen für magere und fette Ereignisse überein. Die zeitliche Abweichung des NH₃-Abfalls beim Wechsel von der fetten zur mageren Phase lässt sich wiederholen durch das Hängeverhalten von NH₃-Molekülen auf dem Prüfstand erklären. Der NO_x-Schlupf während der mageren Phase stimmt ebenfalls gut mit der Messung überein, während das NO_x-Desorptionsverhalten des LNT-Modells beim Wechsel in die fette Phase bei $T_{\text{inlet}}=350^{\circ}\text{C}$ verbessert werden kann. Für die Reduktionsmittel wurde eine gute Übereinstimmung erreicht.

Das LNT+SCR-Doppelschichtmodell kann die Untersuchungen am LGP mit einigen Anpassungen nachbilden. Insbesondere die Ammoniakbildung kann mit einer hohen Genauigkeit im Vergleich zu den LGP-Ergebnissen simuliert werden. Eine weitere Verbesserung und die Erweiterung der Grenzen für das Modell kann mit mehr Daten aus dem LGP oder Motorenprüfstand sowie Fahrzeugmessungen unter realistischeren Randbedingungen erreicht werden. Folgende Parameter können zum besseren Verständnis und zur Simulation des Katalysatorverhaltens variiert werden:

- Gasmatrix unter fetten Bedingungen, insbesondere die Zusammensetzung des Reduktionsmittels
- Raumgeschwindigkeit und Eintrittstemperatur
- Dauer von Magerphasen und fetten Ereignissen

Der Datensatz in Kombination mit den gesetzlichen Vorschriften oder RDE-Zyklen am Fahrzeug sowie speziellen Bedingungen wie hoher Last oder Kaltstart kann die Modellkalibrierung verbessern und die Anwendung weiterer Implementierungen für ein robusteres Modellverhalten bei der zukünftigen Anwendung fördern. Auch das Temperaturmodell kann durch diese Art von Daten genauer kalibriert

werden. Darüber hinaus kann die N₂O-Bildung aus dem gespeicherten NO_x zu Beginn und am Ende von fetten Ereignissen in das Modell aufgenommen werden. Eine aktive SCR-Strategie kann ebenfalls hinzugefügt werden, indem das Magerphasenverhalten des Katalysators mit einer Gasmatrix einschließlich NH₃ untersucht wird. Durch diese Verbesserungen kann das Modell die Offline-Kalibrierung des Fahrzeugs und die Definition der deNO_x-Strategie unterstützen, um das System optimal zu nutzen und eine höhere Effizienz sowohl des Katalysators als auch des Motors zu erreichen. Darüber hinaus kann das Modell auch bei der Auswahl des Katalysators helfen, einschließlich der Definition der Schichtstrukturen und der Beschichtungsbeladung, ohne dass ein erster Test am Motor erforderlich ist.

AP 7.1

Die Zusammensetzungen der unterschiedlichen Beschichtungen sollten zunächst im Arbeitspaket 7.1 am Laborgasprüfstand untersucht werden. Es werden Probenkörper mit den neuen Materialien in der definierten Zusammensetzung von IEK1 und Umicore beschichtet und anschließend am Laborgasprüfstand untersucht. Dies ermöglicht es eine größere Anzahl der erstellten Varianten auch experimentell zu validieren und bietet eine wesentlich höhere Flexibilität in der Variation der Betriebsparameter. Damit können auch in die Optimierung der Materialzusammensetzung und der Beschichtungsgestaltung experimentelle Daten einfließen. Ebenso wird damit die Optimierung der Betriebsstrategie sowie die Basisbedatung der Steuererätfunktionen mit den nötigen Eingangsdaten versorgt. Zudem können alle optimierten Beschichtungen zunächst am Laborgasprüfstand validiert werden bevor die Versuchsträger für die Motor- und Fahrzeugversuche erstellt werden. Alle in diesem Bericht vorkommenden Katalysatorproben mit jeweiligen Schichtsystemen und Herstellern werden in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Liste der in diesem Bericht vorkommenden Katalysatorsysteme

Katalysator	LNT	WGS	SCR	Beschichter
Ref. LNT+SCR	Ref. LNT	keine	Ref. SCR	Umicore
Ref. LNT	Ref. LNT	keine	keine	Umicore
Prototype 1*	LSFT	Pd-CeO ₂	Cu-CHA	Umicore
Prototype 2*	LSFT	Pd-CeO ₂ / Rh-CeO ₂	Cu-CHA	Umicore
LSFT Al-IWI	LSFT	keine	keine	IEK1
LSFT Al/Zr-IWI	LSFT	keine	keine	IEK1
LSFT+CeAl	LSFT	CeAl	keine	IEK1
BaCO ₃ +CeAl/LaPO ₄	BaCO ₃	CeAl/LaPO ₄	keine	IEK1
Variante 1a**	Ref. LNT	CeAl/LaPO ₄	keine	Umicore/IEK1
Variante 1**	Ref. LNT	CeAl/LaPO ₄	Cu-CHA	Umicore/IEK1
Variante 2**	Ref. LNT	CeAl/ZrO	Cu-CHA	Umicore/IEK1

*: Nähere Informationen über die Beschichtungen in Tabelle 7

** : Nähere Informationen über die Beschichtungen in Tabelle 8

Angefangen wurde mit zwei Prototypen von Umicore, die am Anfang des Jahres zur Verfügung gestellt wurden. Die Beschichtungen von diesen beiden Prototypen können aus der Tabelle 7 abgelesen werden. Zunächst werden die Prototypen mit einer perowskitbasierten NO_x-Speicherschicht hergestellt. Diese LNT-Beschichtung wurde im Rahmen des Projektes in der Zusammenarbeit von IEK1 und Sasol entwickelt. Als WGS-Schicht wurden Ce-Al-Mischungen aus dem Arbeitspaket 3.2.3. und CeO₂ von Umicore aufgetragen. Zusätzlich wurde SCFa140 als Binder von Sasol zusammengemischt. Das schon im Jahr 2019 festgelegte SCR-Material Kupfer-Chabazite von Clariant wird weiterhin in beiden Prototypen verwendet.

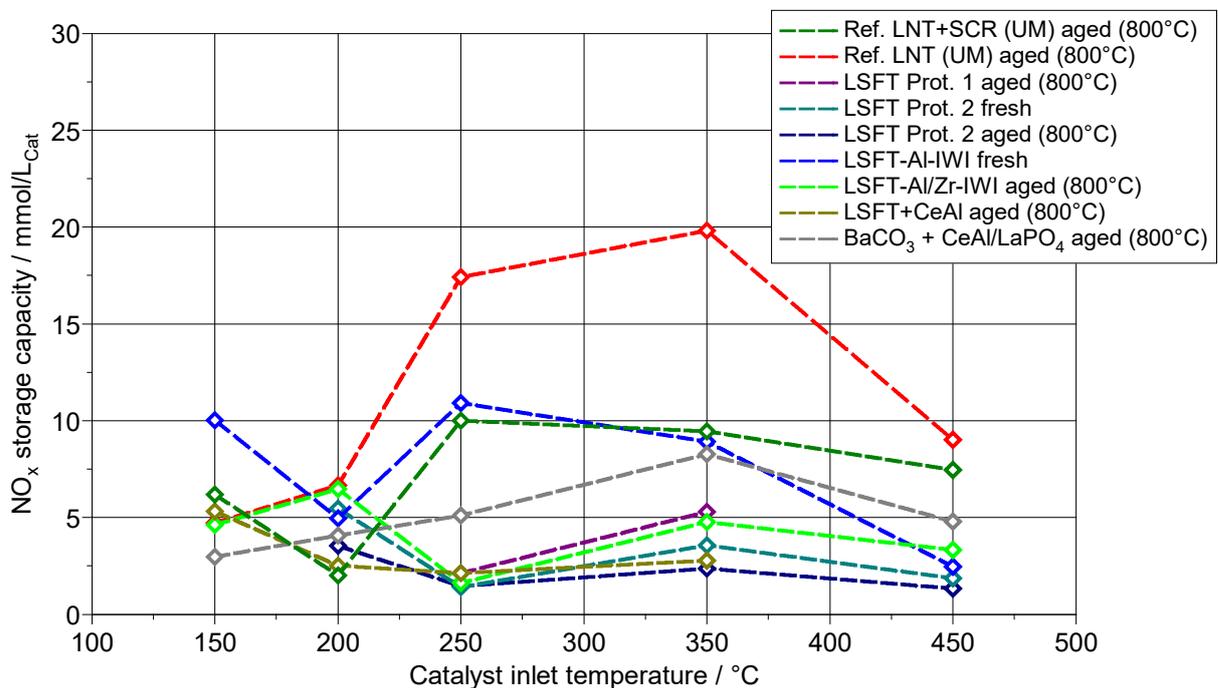
Tabelle 7: Perowskitbasierte Prototypen, die von Umicore hergestellt wurden

Katalysator	Beschichtung	Zustand
Prototype 1	<u>SCR</u> : 150 g/L - Cu-CHA <u>WGS</u> : 40 g/L – 20 g/ft ³ Pd auf CeO ₂ <u>LNT</u> : 220 g/L - Pt/Rh-(La _{0,5} Sr _{0,5} Fe _{0,5} Ti _{0,5} O ₃ /Al ₂ O ₃) Pd-CeO ₂	bei 800°C für 16h gealtert
Prototype 2	<u>SCR</u> : 150 g/L - Cu-CHA <u>WGS</u> : 45 g/L (15 g/L Pd-CeO ₂ + 20 g/L Rh-CeO ₂ + 10g/L SCFa140*) <u>LNT</u> : 220 g/L - Pt/Rh-(La _{0,5} Sr _{0,5} Fe _{0,5} Ti _{0,5} O ₃ /Al ₂ O ₃) Pd-CeO ₂	frisch + bei 800°C für 16h gealtert

*: Binder von Sasol

Zu Beginn werden die NO_x-Speicherfähigkeiten aller Minikatalysatoren, die im Rahmen des DeNO_x-Projektes am VKA vermessen wurden, in Abbildung 29 dargestellt. Aus der Abbildung 29 wird deutlich, dass die sowohl frischen als auch gealterten perowskitbasierten Minikatalysatoren (LSFT) kleinere NO_x-Speichervermögen als die Referenzkatalysatoren mit und ohne SCR-Schicht aufweisen. Selbst der NO_x-Speicher einer frischen Perowskitprobe (blaue Linie) ist geringer als der einer gealterten LNT+SCR-Probe.

VSR	div.	SV / 1/h	80000	CO / ppm	500	CO ₂ / %	9
Test	NSC	T / °C	div.	C ₃ H ₆	200	O ₂ / %	6.5
Catalyst	DeNO _x Cats	H ₂ / ppm	0	NO	500	H ₂ O / %	9

**Abbildung 29:** NO_x-Speicherkapazitäten von Minikatalysatoren bei verschiedenen Temperaturen

Trotz ihrer niedrigen NO_x-Speicherkapazitäten werden diese Prototypen durch Fett-Mager-Zyklen, deren Prozedur schon in den vorherigen Zwischenberichten bekanntgegeben wurde, getestet. Der Vergleich von beiden Prototypen mit dem Referenz LNT+SCR-Katalysator wird in Abbildung 30 gezeigt. Es ist erkennbar, dass beide Prototypen auch nach den Fettphasen weder eine Vergrößerung des NO_x-Speicherverhaltens noch eine NO_x-Reduzierung durch SCR-Reaktionen in der mageren Phase zeigen.

Beide Ereignisse können prinzipiell durch einen niedrigen NO_x-Speicher der Perowskite nach der Alterung erklärt werden. Auf diese Weise kommt es auch nicht zu einer ausreichenden NH₃-Bildung in der Fettphase, um in der folgenden Magerphase NH₃ für die NO_x-Konvertierung zur Verfügung zu stellen.

VSR	div.	SV / 1/h	80000	CO / ppm	500 / 18000	CO ₂ / %	9 / 11
Test	LRC	T / °C	250	C ₃ H ₆	200 / 2000	O ₂ / %	6.5 / 0.67
Catalyst	DeNO _x Cats	H ₂ / ppm	0 / 7000	NO	500 / 500	H ₂ O / %	9 / 9

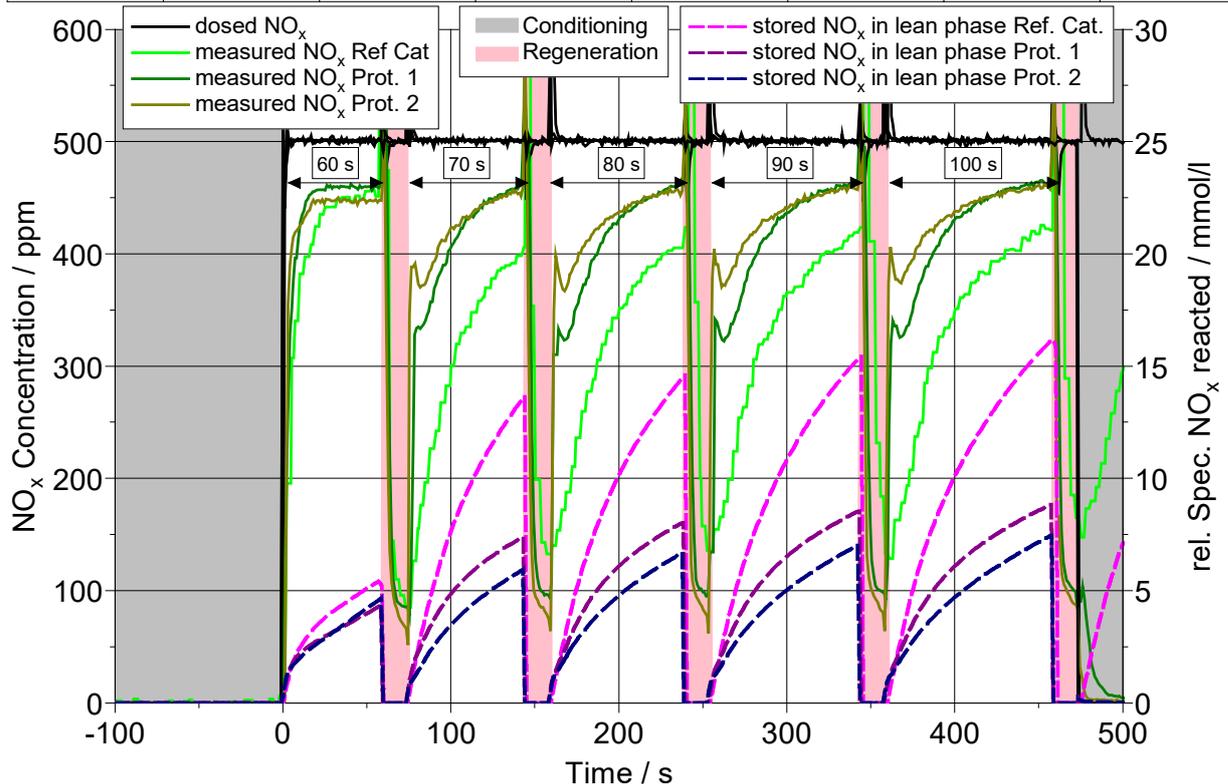


Abbildung 30: Fett-Mager-Zyklen bei $T_{\text{inlet}} = 150^{\circ}\text{C}$ und $\text{SV} = 80000 \text{ 1/h}$ mit den Prototypen und Referenzkatalysator von Umicore

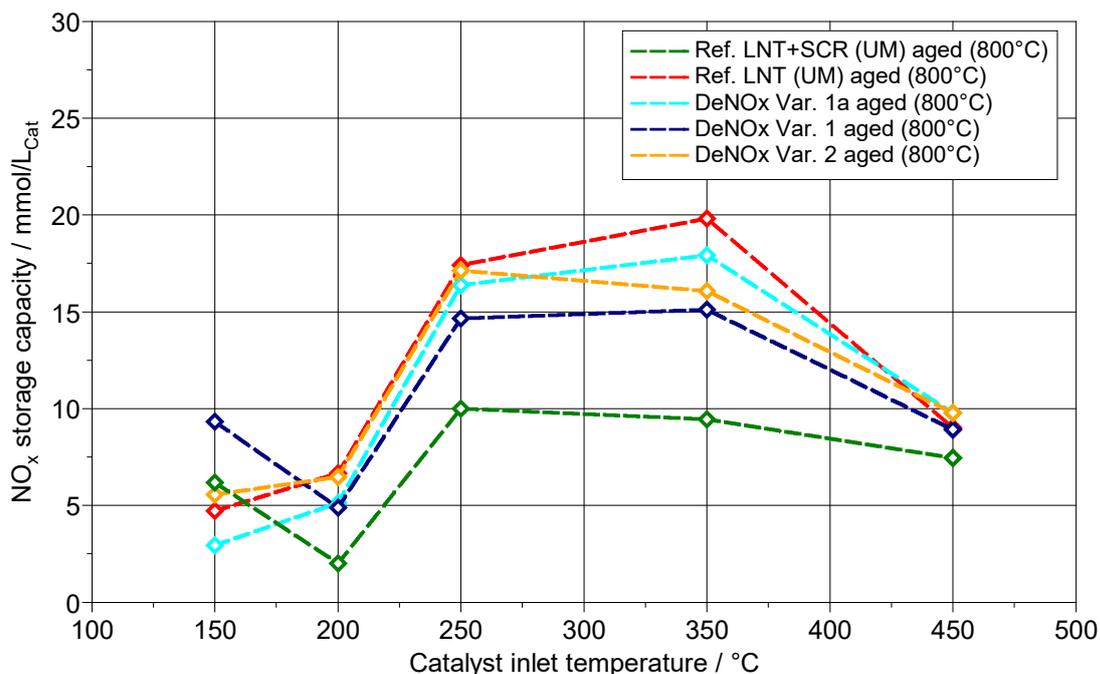
Diese Ergebnisse wurden im 7. Konsortialtreffen allen Projektpartnern vorgestellt. Zusätzlich zeigten die Motorenprüfstanduntersuchungen bei Ford ähnliche Ergebnisse. Nach einer Diskussion wurde gemeinsam entschieden, für die letzten Varianten am Laborgasprüfstand sowie für den Demonstrator am Motorenprüfstand bei Ford, das LNT-Material vom Umicore aus den Referenzkatalysatoren in der LNT-Schicht zu benutzen. Im Konsortium wurden anschließend die Katalysatorbeschichtungen, die aus der Tabelle 8 entnommen werden können, für die weiteren Untersuchungen an den Laborgasprüfständen von VKA und Ford definiert. Da die LNT- und SCR-Schicht schon festgelegt wurden, wird in dieser letzten Phase des Projektes eine Variation der im Konsortium entwickelten WGS-Schicht durchgeführt. Zusätzlich zu den Ce-Al-Mischungen werden zum einen LaPO₄ enthaltene Aluminiumoxide (Variante 1) zum anderen ZrO-basierte Materialien (Variante 2) hinzugefügt, um die NH₃-Selektivität zu erhöhen, während die N₂O-Bildung verringert wird. Zuvor wird eine Variante aus LaPO₄-haltigem Minikatalysator ohne SCR-Schicht (Variante 1a) für die Untersuchungen am VKA produziert, um die Reaktionen schichtspezifisch zu bewerten und die Daten später in der Modellierung von Dreischichtkatalysatoren nutzen zu können. Diese Varianten wurden von IEK1 produziert und an die jeweiligen Projektpartner geliefert.

Tabelle 8: Liste der Variante für Demonstrator, die am VKA untersucht werden

Katalysator	Beschichtung	Zustand
Variante 1a	WGS: 70 g/L - Pt/Pd auf Ce ₂₀ Al ₈₀ + Rh/LaPO ₄ LNT: 230 g/L - Umicore Referenz	bei 800°C für 16h gealtert
Variante 1	SCR: 50 g/L - Cu-CHA WGS: 70 g/L - Pt/Pd auf Ce ₂₀ Al ₈₀ + Rh/LaPO ₄ LNT: 230 g/L - Umicore Referenz	bei 800°C für 16h gealtert
Variante 2	SCR: 50 g/L - Cu-CHA WGS: 70 g/L - Pt/Pd auf Ce ₂₀ Al ₈₀ + Rh/ZrO LNT: 230 g/L - Umicore Referenz	bei 800°C für 16h gealtert

In Abbildung 31 werden die NO_x-Speicherkapazitäten von den zuletzt hergestellten Minikatalysatoren, die bei T_{Alterung} = 800 °C für t_{Alterung} = 16 Stunden gealtert wurden, dargestellt. Auf den ersten Blick ist eine Erhöhung im NO_x-Speichervermögen bei allen Varianten im Vergleich zur Abbildung 29 erkennbar. Ausgehend vom Referenz-LNT (Umicore, rote Linie) kann eine leichte Speicherverringerung bei Variante 1a (hellblaue Linie) gesehen werden, die durch eine WGS-Schicht bedingte Diffusionsbarriere hervorgerufen wird. Durch eine zusätzliche SCR-Schicht bei der Variante 1 (dunkelblaue Linie) ist eine weitere Senkung des NO_x-Speichers zu beobachten. Auch hier summiert sich eine erneute Diffusionsbarriere insbesondere bei höheren Temperaturen hinzu. Mit der Variante 2 ist dieser Effekt weniger sichtbar, weil die WGS-Schicht mit ZrO eine porösere Struktur aufweist. Beide LNT+SCR Varianten zeigen aber im Allgemeinen deutlich höhere NO_x-Speicherkapazitäten im Vergleich zum Referenz LNT+SCR-Katalysator, welches zum einen an der niedrigen SCR-Beladung zum anderen an der Auswahl der Materialien liegt.

VSR	div.	SV / 1/h	80000	CO / ppm	500	CO ₂ / %	9
Test	NSC	T / °C	div.	C ₃ H ₆	200	O ₂ / %	6.5
Catalyst	DeNOx Cats	H ₂ / ppm	0	NO	500	H ₂ O / %	9

**Abbildung 31:** NO_x-Speicherkapazitäten der Varianten im Vergleich mit den Referenzkatalysatoren bei verschiedenen Temperaturen

Nach den Untersuchungen des NO_x-Speichers werden die Fett-Mager-Zyklen mit den verschiedenen Varianten unter den im Projekt definierten Randbedingungen durchgeführt und in Abbildung 32 bezüglich ihrer NO_x-Wirkungsgrade (A), des NH₃- (B) sowie N₂O-Schlupfes (C) verglichen. Die NO_x-Wirkungsgrade von allen Varianten und des Referenzkatalysators sind auf einem vergleichbaren Niveau für den gesamten Temperaturbereich. Der Referenzkatalysator hat einen eindeutigen Vorteil beim NH₃-Schlupf, was auf seine höhere SCR-Beladung zurückzuführen ist. Mit einer erhöhten SCR-Beladung bei den Varianten 1 und 2 kann der NO_x-Wirkungsgrad bei den Temperaturen ab 250°C durch SCR-Reaktionen in den Magerphasen verbessert werden, weil die schlupfenden NH₃-Moleküle von der SCR-Schicht gespeichert und in den mageren Phasen zusätzlich mit den NO_x-Molekülen reagieren können. Außerdem ist zu sehen, dass Variante 1 einen höheren NH₃-Schlupf bei 350°C als Variante 2 hat, was auf die gleiche Weise zu einer relativen Erhöhung des NO_x-Wirkungsgrades führen kann. Eine weitere wichtige Information zeigt die Abbildung 32: Variante 2 weist einen höheren N₂O-Schlupf über dem gesamten Temperaturbereich auf. Eine genaue Differenzierung der zeitlichen N₂O-Verläufe beider Varianten wurde im 8. Konsortialtreffen detailliert vorgestellt. Zusätzlich kann die SCR-Schicht den N₂O-Schlupf verringern, wie aus dem Vergleich zwischen Variante 1 und 1a zu sehen ist.

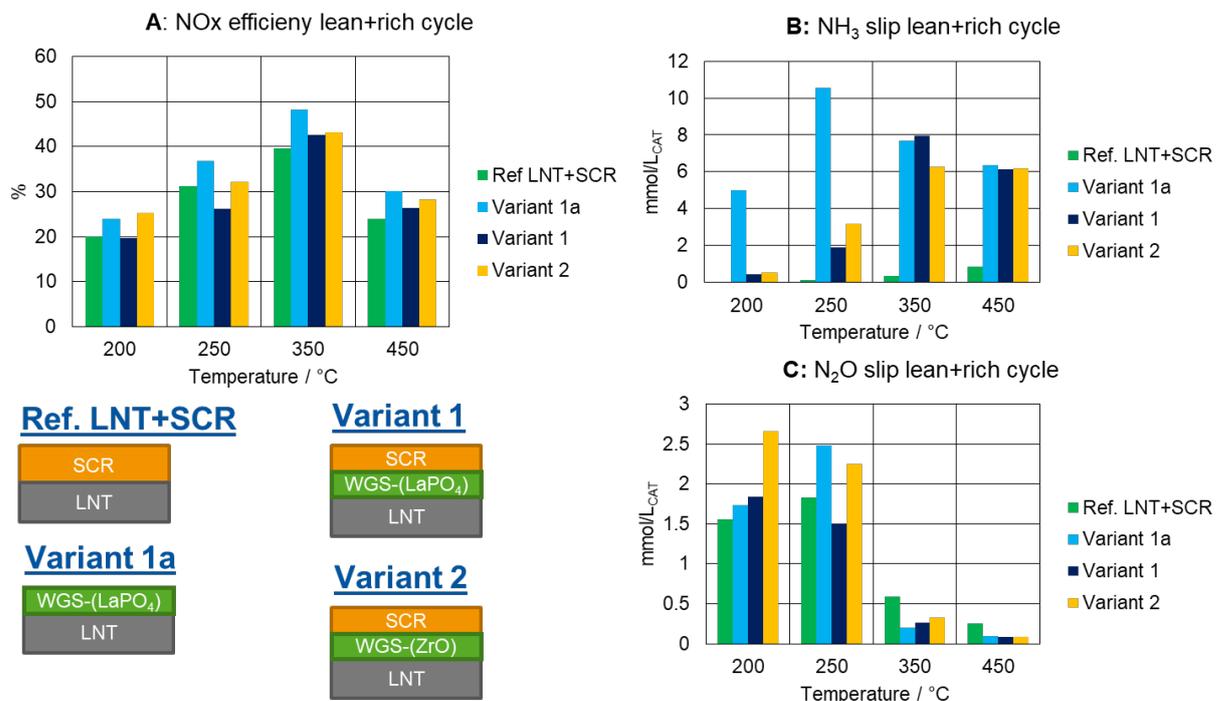


Abbildung 32: Vergleich aller LNT+SCR-Katalysatoren im DeNO_x-Projekt mit den Ergebnissen aus den Fett-Mager-Zyklen bei verschiedenen Temperaturen

Anhand dieser Untersuchungen am Laborgasprüfstand wurde eine Entscheidung über die Beschichtung des Demonstrators am Motorenprüfstand getroffen. Die Variante 1 wurde aus folgenden Gründen vom Konsortium als Kandidat für den Demonstrator definiert:

- Die Variante 1 besitzt einen vergleichbaren NO_x-Wirkungsgrad sowie eine vergleichbare NO_x-Speicherfähigkeit zu allen anderen Katalysatoren.
- Signifikant weniger N₂O-Schlupf wird mit der Variante 1 während den Fett-Mager-Zyklen produziert, was im Hinblick auf die zukünftigen Emissionsvorschriften (EU7) einen deutlichen Vorteil bringt.

- Durch eine erhöhte SCR-Beladung kann der NH₃-Schlupf gesenkt werden, während der NO_x-Wirkungsgrad in den mageren Phasen weiter steigt, so dass Variante 1 auch gegenüber dem Referenzkatalysator einen verbesserten NO_x-Wirkungsgrad verspricht.

Aufgrund dieser Überlegungen wird Umicore in den nächsten Phasen des Projektes einen Demonstrator mit folgender Beschichtung herstellen und an den entsprechenden Projektpartner liefern:

- Untere Schicht: 230 g/L Umicore Referenz-LNT-Material
- Mittlere Schicht: 70 g/L Pt/Pd auf Ce₂₀Al₈₀ + Rh/ZrO von Sasol
- Obere Schicht: 80 g/L Cu-CHA von Clariant

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

In der folgenden Tabelle 9 wurden alle Ausgaben von RWTH-Partnern über die Gesamtdauer des Projektes zusammengefasst.

Tabelle 9: Zusammenfassung der Gesamtausgaben der RWTH

Position	Ausgaben bis einschl. 2021 / €
0812 – Kosten wissenschaftliches Personal	827.038,28
0817 – Übriges Personal	72.557,17
0822 – Studentische Hilfskräfte	49.754,67
0831 – Gegenstände bis 800/417/400 Euro	2.897,80
0834 – Miete- und Recherkosten	5.378,80
0835 – Vergabe von Aufträgen	2.970,72
0843 – Sonstige allgemeine Verwaltungsausgaben	71.563,31
0846 – Kosten für Dienstreisen	14.080,87
0850 – Geräte	277.662,95
Summe	1.323.904,57

Zusätzlich sind die bestellten Geräte im Rahmen des DeNO_x-Projektes in der folgenden Tabelle 10 aufgelistet:

Tabelle 10: Zusammenfassung Ausgabenart 0850 der RWTH

Nr.	Zuordnung zur Pos. der Geräteliste des Zuwendungsbescheids	Bezeichnung der Gegenstände	Hersteller, Lieferant	EUR
1	Pos. Nr. 3 (Definer von Brooks)	Definer von Brooks	Brooks Instruments	2.981,97 €
2	Pos. Nr. 1 (UV-vis Spektrometer)	LAMBDA 640 Spectrophotometer UV WinLab	Perkin Elmer	18.698,47 €
3	Pos. Nr. 5 (Massenspektrometer)	Massenspektrometer	MKS	40.146,05 €
4	Pos. Nr. 9	Teilhabe MS Campus, Software für Steuerrechner UV-vis von PerkinElmer	Asknet AG	64,95 €

5	Pos. Nr. 8	Digistar ASTAR System	Emsis GmbH	143.633,00 €
6	Pos. Nr. 9	Steuerrechner für UV-vis von PerkinElmer	asterarbeit gGmbH	483,43 €
7	Pos. Nr. 9	Monitor für Steuerrechner für UV-vis von PerkinElmer	Cancom	122,57 €
8	Pos. Nr. 7	Optiplex 7450	asterarbeit gGmbH	800,64 €
9	Pos. Nr. 2	Leitungsdruckminderer	GasTech GmbH	1.887,09 €
10	Pos. Nr. 10	Vertikaler Laborklappofen	HTM Reetz GmbH	8.971,58 €
11	Pos. Nr. 11	4 Massenflussregler (MKS, Standard Warranty)	MKS	4.631,96 €
12	Pos. Nr. 6	Chromatographiegerät	Teckso GmbH	50.600,00 €
13	Pos. Nr. 2	Massenflussregler	MKS	4.641,24 €
Summe				277.662,95 €

IAC

AP 2.2: SCR-Katalysator (IAC)

Von der verausgabten Gesamtsumme in Höhe von 306.477,00 Euro wurden 63 % für die Finanzierung des wissenschaftlichen Personals und 13 % für technisches Personal. Wissenschaftliches und technisches Personal waren notwendig für die praktische Durchführung der Experimente sowie für die Auswertung und Interpretation der Ergebnisse.

Des Weiteren wurden 13 % von der verausgabten Gesamtsumme für Investmittel, 6 % für Chemikalien und Laborbedarf (**Lösungsmitteln, hochreine Testgase, Laborgläser, Filter, Pipette, Verschraubungen, Leitungen, Schläuche** etc.), sowie insgesamt 4,5% für die Finanzierung von Kleingeräten, Reisen und Vergabe von Aufträgen verausgabt. Publikationsmittel in Höhe von 2000 Euro wurden nicht verwendet.

Die Investitionsmittel wurden gemäß Änderungsbescheid vom 17.04.20218 für die Beschaffung folgender Positionen eingesetzt:

- UV/Vis Spektrometer (PerkinElmer LAS (Germany) GmbH, LAMBDA 640 Spektrophotometer), inkl. notwendigem Steuer-PC
- 1 Definer (Brooks Instrument GmbH) für die Kalibrierung der MKS Regler
- 1 HTM Reetz GmbH Hochtemperatur-Ofen
- 8 Gasdurchflussregler (MKS-Regler, MKS Instruments Deutschland GmbH).

ITMC

keine

GFE**Tabelle 11: Zusammenfassung der Gesamtausgaben des GFE**

Position	Ausgaben bis einschl. 2020	Ausgaben 2021	Ausgaben bis einschl. 2021
0812 - Kosten wissenschaftliches Personal	128.267,13	25.192,40	153.459,53
0843 - Allgem. Verwaltungsausgaben	632,82	11.560,17	12.192,99
0846 - Kosten für Dienstreisen	2.317,53		2.317,53
0850 - Investitionen (Digistar ASTAR System)	143.633,00		143.633,00
Summe:	274.850,48	36.752,57	311.603,05

VKA

keine

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeit

IAC**AP 2.2: SCR-Katalysator (IAC)**

Die durchgeführten Arbeiten haben einen signifikanten Erkenntnisgewinn im Bereich Materialeigenschaften und korrelierende katalytische Performance von Cu-CHA-basierten SCR-Materialien generiert. Darüber hinaus dienten die Arbeiten der Weiterqualifikation von Mitarbeitern. So hat eine aus dem Projekt finanzierte Mitarbeiterin im Rahmen der Laufzeit ihre Dissertation erfolgreich abgeschlossen.

ITMC

keine

GFE

Die Katalysatoreigenschaft fester Stoffe wird durch die lokale chemische Zusammensetzung, durch ihren atomistischen Aufbau (Kristallstruktur) und die Größe der zur Verfügung stehenden Kontaktfläche bestimmt. Eine naheliegende und auch oft relativ einfach umzusetzende Möglichkeit die katalytischen Eigenschaften eines Systems zu verbessern liegt demnach darin, die Korngröße des Materials drastisch zu verkleinern. Hiermit geht oft eine Vergrößerung des Porenvolumens und eine Zunahme der zur Verfügung stehenden Oberfläche um mehrere Größenordnungen einher. Diese Strategie hat zur Folge, dass fast alle heute technisch genutzten Katalysatorsysteme aus komplexen Gemischen mit Nanokristalliten bestehen. Diese Materialklasse stellt jedoch eine enorme Herausforderung für die Analytik dar, denn die konventionellen Verfahren sind im Regelfall lediglich in der Lage, integrale Analysen über vergleichsweise große Probenbereiche durchzuführen. Außer für sehr wenige elektronenstrahlunempfindliche Systeme stellt hier auch die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie keine grundsätzliche Abhilfe für dieses Problem dar. Um die im aktuellen Projekt bearbeiteten LSF-T/N/Z Infiltrationskomposite (IEK-1) und Cu-beladene CHA-

Framework Zeolithe (IAC) mit nanokristallinen und hoch elektronenstrahlempfindlichen Bestandteilen dennoch hinsichtlich ihrer lokalen Struktur und Phasenzusammensetzung eindeutig charakterisieren zu können, war die Nachrüstung eines TEM mit einer Raster-Nanoelektronenbeugungsanlage zwingend erforderlich. Nur hierdurch konnten die für die weitere Entwicklung und Verbesserung der Katalysatorsysteme benötigten Informationen generiert und zur Verfügung gestellt werden.

Alle im Rahmen dieses Projekts durchgeführten Messungen dienten entweder der Systemcharakterisierung (Leistungskontrolle und Verbesserung der Messtechnik) oder der Charakterisierung der im Rahmen des Projekts bearbeiteten Katalysatorsysteme.

VKA

Die Erforschung eines neuen SCR/NSK-Hybridkatalysators und der darauf basierenden neuartigen DeNO_x-Strategie zur effizienten Stickoxidminderung aus Abgasen magerbetriebener Motoren ist auf Grund der Komplexität des Systems nur im Verbund möglich. Die ineinander greifenden Forschungsstränge in der Materialinnovation, der Charakterisierung sowie der modellbasierten Systemauslegung erfordern ein hohes Maß an Kooperation und erzeugen damit eine starke Abhängigkeit der Projektpartner. An der RWTH ist ein großer Wissensstand mit Blick auf katalytisch aktive Materialien vorhanden. Während sich die bisherigen Forschungen in diesem Bereich aber weitestgehend auf Grundlagenforschung für verschiedenste Anwendungsfälle konzentrieren, soll in diesem Projekt eine weitreichende Kombination von Materialklassen in eine komplexe Anwendung gebracht werden,

Die finanziellen Risiken sind – trotz der grundsätzlich guten Erfolgsaussichten – angesichts des hohen Innovationsgrades der technischen Aufgaben, für die Projektpartner zu hoch, um die Gesamtkosten des Forschungs- und Entwicklungsprojektes übernehmen zu können.

Ohne die Zuteilung der beantragten Zuwendung ist die RWTH nicht in der Lage, die Forschungsarbeiten durchzuführen. Ohne eine Förderung würde der Aufwand für die notwendigen, im Verbund durchgeführten Untersuchungen und die Optimierung der Technologie sowie die Rückführung der erzielten Ergebnisse auf die Anwendungsfälle der Partner die Leistungsfähigkeit der Projektpartner übersteigen.

4. Voraussichtlicher Nutzen der Ergebnisse und fortgeschriebener Verwertungsplan

IAC

AP 2.2: SCR-Katalysator (IAC)

Die Ergebnisse wurden wissenschaftlich aufbereitet und sind Gegenstand von sechs wissenschaftlichen Publikationen in Peer-Review-Zeitschriften. Darüber hinaus wurden die Resultate auf internationalen Konferenzen vorgestellt und sind bei einer Doktorandin in die Dissertation eingeflossen. Die aus den Untersuchungen zur katalytischen Performance von Cu-CHA gewonnenen Erkenntnisse werden in Bezug auf ein potentiell Nachfolgeprojekt im Rahmen von Biohybrid-Kraftstoffen aktuell geprüft. Die Untersuchungen in diesem Arbeitspaket haben zudem zu einem Verständnis des Einflusses von Synthesebedingungen auf die katalytische Aktivität und der hydrothermalen Stabilität von Kupferausgetauschten Zeolithen beigetragen. Damit dienen die Ergebnisse direkt der weiteren Forschung im Bereich der Katalysatorentwicklung.

ITMC

Die Identifizierung von thermisch stabilen und katalytisch hoch-aktiven CuO/ZnO/Al₂O₃-Mischoxiden als Katalysatorvorläufer für die die WGS stellt einen Grundstein für die mögliche Nutzung dieser Materialklasse in der Autoabgaskatalyse dar. Auch zeigt er die generelle Eignung der Spinellstrukturen

als Vorläufer für die Katalyse der WGS und leistet die Vorarbeit für eine detaillierte Untersuchung der Struktur-Aktivitätsbeziehung dieser Materialien.

GFE

Die Ergebnisse aus dem vorliegenden Vorhaben ermöglichen, neu entwickelte Materialien bereits in ihren frühen Entwicklungsstadien nach Katalysatortests unter realitätsnahen Bedingungen hinsichtlich der Veränderungen in der atomistischen Struktur zu analysieren. Dieses trägt dazu bei, vorhandene Degradationsmechanismen frühzeitig zu erkennen und Vorschläge für die Optimierung des jeweiligen Materialsystems zu erarbeiten. Die erarbeitete Messtechnik gestattet es darüber hinaus die Materialien in einem frühen Stadium auf ihr Zusammenwirken mit weiteren im Verbund entwickelten Komponenten zu untersuchen, um auch das Verhalten des Gesamtsystems bei der Materialentwicklung zu berücksichtigen.

VKA

Durch die direkte Einbindung der industriellen Projektpartner die innerhalb des Verbundvorhaben für die Hochskalierung der Synthese von SCR-Katalysator und H₂-Katalysator auf die industrielle Produktionsebene zuständig sind, kann im Erfolgsfall von einer Weiterführung der Arbeiten durch die Industriepartner nach Projektende ausgegangen werden. Neben der intensiven Zusammenarbeit mit diesen Partnern während der Projektlaufzeit ist auch ein Know-How-Transfer nach Abschluss des Vorhabens, unter Wahrung der Verwertungsinteressen der RWTH geplant. Die im Projekt erzeugten Modelle flossen direkt in die Entwicklung der Funktionsstruktur und werden somit als Teilelement der Software auf dem Motorsteuergerät verwertet. Die weiterführende Verwendung bei den anwendungsorientierten Projektpartnern ist somit mit dem Einsatz des Systems direkt verbunden.

Die aus dem Projekt gewonnenen Ergebnisse wurden in einer Doktorarbeit am VKA diskutiert und wurden in Form der Dissertation bzw. in Fachpublikationen und Vorträgen unter Wahrung der Verwertungsinteressen der industriellen Projektpartner öffentlich präsentiert. Des Weiteren sollen im Erfolgsfall Schutzrechte angemeldet werden. Im Rahmen des Projektes wurden die Inhalte bereits in Form von Abschlussarbeiten in der Lehre genutzt und auch nach Projektabschluss in Vorlesungen und Praktika integriert. Ein Wissenstransfer in die Wirtschaft wird damit auch über die Ausbildung neuer Fachkräfte gewährleistet. Die erforschten Methoden und aufgebauten Werkzeuge werden der RWTH und den beteiligten Partnern auch nach Projektabschluss für weitere Forschungen in der Katalysatorentwicklung zur Verfügung stehen.

5. Darstellung des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

IAC

AP 2.2: SCR-Katalysator (IAC)

Im Projektverlauf sind keine weiteren wissenschaftlichen Publikationen erschienen, die direkten Einfluss auf die Vorhabensliste bzw. den Aufgabenplan hatten.

ITMC

keine

GFE

keine

VKA

Während der im Rahmen des Projektes durchgeführten Kooperationsarbeiten wurde ein Patent mit dem Namen „Steuervorrichtung für ein Abgasreinigungssystem eines Fahrzeugs“ in Kooperation mit FEV angemeldet. Es handelt sich um den Modellierungs- und Steuerungsansatz von Doppelschichtkatalysatoren

6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

IAC**6.1 Wissenschaftliche Veröffentlichungen****AP 2.2: SCR-Katalysator (IAC)**

- V. Rizzotto, P. Chen, U. Simon, „Mobility of NH₃-Solvated Cu^{II} Ions in Cu-SSZ-13 and Cu-ZSM-5 NH₃-SCR Catalysts: A Comparative Impedance Spectroscopy Study“, *Catalysts* 2018, 8, 162, doi:10.3390/catal8040162.
- P. Chen, A. Khetan, M. Jabłońska, J. Simböck, M. Muhler, R. Palkovits, H. Pitsch, U. Simon, „Local dynamics of copper active sites in zeolite catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃“, *Appl. Catal. B: Environ.* 2018, 237, 263, doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.091.
- P. Chen, V. Rizzotto, A. Khetan, K. Xie, R. Moos, H. Pitsch, D. Ye, U. Simon, „Mechanistic Understanding of Cu-CHA Catalyst as Sensor for Direct NH₃-SCR Monitoring: The Role of Cu Mobility“, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 8097, doi:10.1021/acsami.8b22104.
- P. Chen, V. Rizzotto, K. Xie, U. Simon, „Tracking mobile active sites and intermediates in NH₃-SCR over zeolite catalysts by impedance-based *in situ* spectroscopy“, *React. Chem Eng.* 2019, 4, 986, doi:10.1039/c8re00283e.
- V. Rizzotto, D. Chen, B.M. Tabak, J. Yang, D. Ye, U. Simon, P. Chen, „Spectroscopic identification and catalytic relevance of NH₄⁺ intermediates in selective NO_x reduction over Cu-SSZ-13 zeolites“, *Chemosphere* 2020, 250, 126272, doi:10.1016/j.chemosphere.2020.126272.
- H. Lei, V. Rizzotto, A. Guo, D. Ye, U. Simon, P. Chen, „Recent Understanding of Low-Temperature Copper Dynamics in Cu Chabazite NH₃-SCR Catalysts“, *Catalysts* 2021, 11(1), 52, doi: 10.3390/catal11010052.

Außerdem ist eine weitere Publikation über den Einfluss der Synthesebedingungen auf der katalytischen Aktivität und der hydrothermalen Stabilität von Kupfer-ausgetauschten Zeolithen in Vorbereitung.

6.2 Konferenzbeiträge**AP 2.2: SCR-Katalysator (IAC)**

- V. Rizzotto, K. Xie, U. Simon, „Effects of phosphorus-poisoning on zeolite-based NH₃-sensors for exhaust gas applications“, *17th International Meeting on Chemical Sensors*, Vienna, July 2018 (Poster).
- V. Rizzotto, P. Chen, U. Simon, „Probing the mobility of Cu-active sites in zeolite NH₃-SCR catalysts by *in situ* impedance spectroscopy“, *14th European Congress on Catalysis*, Aachen, August 2019 (Poster).

ITMC

Der Einfluss der Variation der Metallkonzentrationen in den CuO/ZnO/Al₂O₃-Mischoxiden auf die Struktur und Aktivität der Katalysatoren wurde auf folgenden Konferenzen dargestellt:

- Poster auf der Dechema Jahrestagung Reaktionstechnik, 2018, Würzburg, Deutschland
- Poster Präsentation auf der ProcessNet-Jahrestagung und 33. DECHEMA Jahrestagung der Biotechnologen, 2018, Aachen, Deutschland
- Poster auf dem 52. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 2019, Aachen, Deutschland
- Poster auf dem GDCh-Wissenschaftsforum Chemie, 2019, Aachen, Deutschland

Eine Veröffentlichung über die Eignung der hergestellten CuO/ZnO/Al₂O₃-Materialien für die WGS sowie über deren Performance im Prüfstand des VKA ist für das Ende des Jahres 2021 in Kooperation zwischen dem ITMC und dem VKA geplant.

GFE

1. S. Ecker, J. Dornseiffer, **J. Werner**, H. Schlenz, Y. J. Sohn, F. Sauerwein, S. Baumann, S., H. Bouwmeester, O. Guillon, **T. E. Weirich**, W. A. Meulenber, Novel low-temperature lean NO_x storage materials based on La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{1-x}M_xO_{3-δ}/Al₂O₃ infiltration composites (M = Ti, Zr, Nb), Applied Catalysis B: Environmental, 286 (2021), 119919, DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.119919
2. H. Rueß, **J. Werner**, Y. Unutulmazsoy, J. W. Gerlach, X. Chen, B. Stelzer, D. Music, S. Kolozsvari, P. Polcik, **T. E. Weirich**, J. M. Schneider, Effect of target peak power density on the phase formation, microstructure evolution, and mechanical properties of Cr₂AlC MAX-phase coatings, Journal of the European Ceramic Society, 41(2021), 1841, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.072
3. L. C. Ehle, J. Spille, H. Meyer, J. Kämmler, **J. Werner**, A. Schwedt, J. Epp, **T. E. Weirich**, **J. Mayer**, Controlled twinning and martensitic transformation in metastable AISI D3 (X210Cr12) steel by sequential deep rolling and liquid nitrogen cooling, Materials Today Communications, 28 (2021), 102484, DOI: 10.1016/j.mtcomm.2021.102484
4. F. D'Elia, M. Krystian, **J. Werner**, C. Zimmermann, M. Hinz, I. Schestakow, **T. E. Weirich**, B. Mingler, A. Kopp, Combined ECAP and rotary swaging processing of commercial purity titanium for advanced medical implant applications, in Vorbereitung.
5. M. Schöneborn, **J. Werner**, T. Harmening, **T. E. Weirich**, Advances in the Understanding of Mesoporous Transition Aluminas: Unveiling the Correlation between Morphology and Thermostability, Journal of Solid State Chemistry, zur Veröffentlichung eingereicht.
6. **J. Werner**, **T. E. Weirich**, Automated orientation imaging and phase mapping in the TEM: Detection limits for reliable martensite identification in steel., European Microbeam Analysis Society, 16th European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis, 19. – 23. May 2019, Trondheim, Norway, Book of Tutorials and Abstracts, p. 313. <https://www.microbeamanalysis.eu/activities/emas-shop/product/50-emas-2019-book-of-abstracts>

7. **J. Werner, T.E. Weirich**, Automated Orientation Imaging and Phase Mapping in the TEM: Detection Limits for Reliable Martensite Identification in Steels, Microanalysis Society Topical Conference on Quantitative Microanalysis, Minneapolis, Minnesota, USA, 24. – 27. June 2019, Program Guide, p. 140. <https://the-mas.org/wp-content/uploads/2019/06/QMA-2019-Program-final-1.1-HQ.pdf>

VKA

Die ersten Ergebnisse aus dem Projekt wurden am 24.04.2018 im Rahmen der Umbrella-Kooperation der RWTH-Aachen in Haifa dargestellt.

Eine Journal-Veröffentlichung zur Darstellung der Ergebnissen über die innovativen WGS-Materialien in Zusammenarbeit mit ITMC ist geplant.

Kurzfassung

Stickoxide (NO_x) entstehen grundsätzlich bei jedem Verbrennungsprozess, wobei die mager betriebenen Verbrennungsmotoren eine der wesentlichen Quellen dieses Gases sind. Für die Reinigung des Abgases von diesem Schadstoff werden derzeit Katalysatoren verwendet, deren Wirksamkeit eingeschränkt ist. Ziel dieses Forschungsvorhabens war die Herstellung eines neuen Katalysatortyps, der effizient die Stickoxide aus dem Abgas entfernt, bevor sie in die Umwelt gelangen. Aufbauend auf neuen Funktionsmaterialien sollte hierbei eine neuartige Strategie umgesetzt werden, bei der zunächst NO_x im Katalysator eingelagert wird, der im Bedarfsfall immer in Ammoniak umgewandelt und ebenfalls zwischengespeichert wird. Mit diesem Vorhaben bildeten unterschiedliche Institute der RWTH Aachen und Forschungspartner aus der Industrie ein Konsortium mit der Koordination vom Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen (VKA).

Im Fokus des Arbeitspaketes des IAC standen Untersuchungen an Kupfer-beladenen Chabasiten (Cu-CHA), welche im Hinblick auf die im Gesamtverbund angestrebte DeNO_x Strategie eine hohe NH₃-SCR-Aktivität, bei gleichzeitig gesteigerter NH₃ Speicherkapazität, verringerter Neigung zur Bildung von Nebenprodukten (z.B. NH₃-Oxidation, N₂O-Bildung) und hohe hydrothermale Stabilität aufweisen sollten.

Es wurden, teils unter Verwendung der vom assoziierten Projektpartner Clariant als Basismaterialien zur Verfügung gestellten Chabasite, Synthesen und postsynthetische Modifikationen zur Herstellung verschiedener Materialien etabliert. Die Materialien wurden systematisch hydrothermal gealtert und hinsichtlich ihrer NH₃-SCR-Performance untersucht. Anhand der katalytischen Untersuchungen wurde ein neuer, für ein Proof-of-Concept der avisierten DeNO_x-Strategie, optimierter Katalysator identifiziert und den Projektpartnern für den Aufbau der kombinierten Modellkatalysatoren zur Verfügung gestellt. Darüber hinaus ergaben die Untersuchungen, dass sich durch eine verbesserte Steuerung der Cu-Verteilung im Katalysatormaterial eine signifikante Verbesserung im Hinblick auf die unerwünschte NH₃-Oxidationsaktivität erzielen lässt.

Die Ergebnisse sind Gegenstand von sechs wissenschaftlichen Publikationen in Peer-Review-Zeitschriften. Die aus den Untersuchungen zur katalytischen Performance von Cu-CHA gewonnenen Erkenntnisse werden aktuell in Bezug auf ein potentiell Nachfolgeprojekt über Biohybrid-Fuels geprüft. Die durchgeführten Messungen haben zudem dazu beigetragen, das Verständnis hinsichtlich des Einflusses der Synthesebedingungen auf die katalytische Aktivität und die hydrothermale Stabilität von Cu-CHA zu erweitern. Die Ergebnisse stellen somit einen wichtigen Baustein in der weiteren Katalysatorentwicklung dar.

Innerhalb des Arbeitspaketes von ITMC wurden Mischoxide auf Basis von CuO/ZnO/Al₂O₃ als Katalysatoren für die Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGS) erforscht, erprobt und optimiert. Es konnte gezeigt werden, dass der Aluminiumgehalt der Materialien eine entscheidende Rolle für ihre thermische Stabilität spielt, was in der Ausbildung von CuAl₂O₄-Spinellen bei hohen Aluminiumanteilen begründet liegt. Der Zinkgehalt der Materialien spielt dahingegen nur eine untergeordnete Rolle. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Dotierung der Katalysatoren mit Magnesium, Palladium und Platin keine positive Auswirkung auf die katalytische Aktivität in der Wassergas-Shift-Reaktion zeigt. Der CO-Umsatz der Katalysatoren veränderte sich für die Dotierung mit größeren Mengen der jeweiligen Metalle allerdings nur geringfügig. Da Magnesium keinen stark negativen Einfluss auf die Katalysatoren hatte und eine zusätzliche Funktion als NO_x-Speicher erfüllen könnte, wurde die Dotierung mit Magnesium als sinnvoller Ansatz für die praktische Anwendung identifiziert. Das gleiche gilt für die Dotierung mit Platin zur Verbesserung der NH₃-Produktion des DeNO_x-Systems. Zudem wurden von Sasol Germany GmbH verschiedene Katalysator-Muster mit industriellen Herstellungsmethoden produziert und am ITMC getestet. Dabei wurde das Muster DG2720 mit einer Zusammensetzung von 7,6 % Kupfer, 13,3 % Zink, 63,0 % Aluminium und 16,1 % Magnesium als idealer Kandidat für die Anwendung als H₂-Katalysator im DeNO_x-System identifiziert.

Im Rahmen dieses Teilprojekts von GFE wurde ein automatisiertes kommerzielles System zur schnellen Kartierung nanokristalliner Materialien mittels Rasternanoelektronenbeugung im TEM aufgebaut und zur Charakterisierung der im Projekt entwickelten Katalysatormaterialien eingesetzt. Durch dieses neue Analyse-Instrument konnten diese Materialien bereits in einem sehr frühen Entwicklungsstadium hinsichtlich ihrer Veränderungen in der atomistischen Struktur und der chemischen Zusammensetzung detailliert untersucht werden. Das Spektrum der mit dieser Methode charakterisierten Materialien reicht von nanokristallinen Zn/Cu/Al-Oxiden, über neuartige Infiltrationskomposite auf Basis von γ -Al₂O₃ bis hin zu elektronenstrahlempfindlichen Cu-beladene CHA-Framework Zeolithen. Die mit dieser Messtechnik erhaltenen Informationen haben die Grundlage geschaffen, die jeweils ausgebildete Nanostruktur mit ihren katalytischen Eigenschaften zu verknüpfen und diese besser zu verstehen. Die hier etablierte Technik stellt somit einen bedeuten technischen Meilenstein bei der Entwicklung, der Verbesserung und der Praxiserprobung von innovativen Katalysatorsystemen mit komplexer Nanostruktur dar.

Zu Beginn der Arbeiten innerhalb von den Arbeitspaketen am VKA wurden Randbedingungen wie Gaszusammensetzungen, Temperaturen und Volumenströme sowie die Messprozeduren von einzelnen Katalysatortypen für die Untersuchungen am Laborgasprüfstand (LGP) von VKA mit den Projektpartnern FEV und Ford bestimmt. Dadurch wurden realistische Abgaswerte aus einer motorischen Verbrennung unter Berücksichtigung des fetten bzw. mageren Luft-Kraftstoffverhältnisses ausgewählt. In der ersten Phase der Untersuchungen an den unterschiedlichen Katalysatormaterialien wurden die Granulaten von verschiedenen Projektpartnern am LGP verglichen. Hierzu kamen zuerst NO_x-Speichermaterialien u. Ä. neuartige Perowskite in Frage, bei denen das temperaturabhängige NO_x-Speichervermögen beim mageren Abgas von besonderem Interesse war. Anschließend wurden die Wasser-Gas-Shift-Promotoren, besonders für Abgasnachbehandlung neuartiger Cu-Zn-Oxide, mit den Fett Mager Zyklen untersucht. Außerdem wurden die SCR Materialien bezüglich ihrer temperaturabhängigen NH₃-Speicherfähigkeit und ihres NO_x-Umsatzes verglichen. Die Materialien mit einer besseren Performance wurden für weitere Untersuchungen mit wabenförmigen Minikatalysatoren favorisiert.

Nach der Materialauswahl wurden Katalysatoren mit unterschiedlichen Schichtstrukturen am LGP unter den realitätsnahen Bedingungen untersucht. Alle Katalysatoren hatten eine LNT-Schicht in der untersten Ebene. Eine WGS-Promoter-Schicht wurde auch für die Katalysatoren eingesetzt, um die H₂-Bildung und die dazugehörige NH₃-Bildung bei den fetten Bedingungen zu erhöhen. Eine NH₃ speichernde SCR-Schicht wurde dann auf der obersten Ebene beschichtet. Alle diese Untersuchungen zeigten, dass ein vergleichbarer NO_x-Wirkungsgrad sowie eine vergleichbare NO_x-Speicherfähigkeit mit einem Dreischichtkatalysator erreicht werden konnte. Signifikant weniger N₂O-Schlupf wurde mit diesem Katalysator während den Fett-Mager-Zyklen produziert, was im Hinblick auf die zukünftigen Emissionsvorschriften (EU7) einen deutlichen Vorteil bringt. Aufgrund dieser Ergebnisse konnte der finale Prototyp für die Untersuchungen am Motor hergestellt werden.

In einem weiteren Arbeitspaket sollte das Verhalten vom neuartigen Katalysator modelliert und in den folgenden Arbeitspaketen simuliert werden. Die schon vorhandenen Modelle am Institut wurden für die Anwendung vorbereitet und mit Hilfe der Untersuchungen im Rahmen des Projektes weiterentwickelt. Das kinetisch basierte LNT+SCR-Doppelschichtmodell konnte die Untersuchungen am LGP mit einigen Anpassungen nachbilden. Insbesondere die Ammoniakbildung konnte mit einer hohen Genauigkeit im Vergleich zu den LGP-Ergebnissen simuliert werden. Darauf basierend kann das Modell die Offline-Kalibrierung des Fahrzeugs und die Definition der deNO_x-Strategie unterstützen, um das System optimal zu nutzen und eine höhere Effizienz sowohl des Katalysators als auch des Motors zu erreichen. Darüber hinaus kann das Modell auch bei der Auswahl des Katalysators helfen, einschließlich der Definition der Schichtstrukturen und der Beschichtungsbeladung, ohne dass ein erster Test am Motor erforderlich ist.

Summary

Nitrogen oxides (NO_x) in the air are formed mainly in lean-burn combustion engines. Catalysts are currently used to purify the exhaust gas of this pollutant, however their effectiveness is limited. The aim of this research project was to produce a new type of catalyst that efficiently removes nitrogen oxides from the exhaust gas before they are released into the environment. Based on new functional materials, a novel strategy was to be implemented in which NO_x is first stored in the catalyst, which is then converted into ammonia and also temporarily stored if necessary. For this project, different institutes of RWTH Aachen University and research partners from industry formed a consortium coordinated by the Institute for Combustion Engines (VKA).

Focus of this work packages of IAC was investigations related to Copper doped Chabasites with a high NH₃-SCR-activity and at the same time enhanced NH₃ storage capacity, decreased tendency for the formation of side products (e.g. NH₃ oxidation, N₂O formation) and high hydrothermal stability. In the course of this project various materials have been synthesized, partly by postsynthetic modification of SCR base material supplied from the associated project partner Clariant. The materials were hydrothermally aged in a systemic manner and investigated with respect to their NH₃-SCR performance. These catalytical investigations led to the identification of a most suitable new material for being applied by the project partners for the formation of a model catalyst, aiming at a proof-of-concept of the overall postulated DeNO_x-strategy in this project.

Additionally, the catalytic investigations revealed, that controlling the Cu distribution within the material can improve the properties of the SCR-performance of the materials with respect to the unwanted NH₃-oxidation.

The results obtained within this project have been published within six peer-reviewed papers. The knowledge gained from the investigations related to the catalytical performance of Cu-Chabasites are actually subject of further investigations in the context of a potential follow-up project addressing Biohybrid-Fuels. Additionally, the investigations significantly contribute to the understanding of the influence of synthetic conditions on the catalytic activity and the hydrothermal stability of Cu doped Chabasites. The results therefore provide an important input in the context of catalyst development.

Within work package of ITMC, mixed metal-oxides based on CuO/ZnO/Al₂O₃ were investigated, tested and optimized as catalysts for the water-gas shift reaction (WGS). It was shown that the aluminum content of the materials plays a crucial role in their thermal stability, which is due to the formation of CuAl₂O₄ spinels at high aluminum contents. The zinc content of the materials, on the other hand, plays only a minor role for their activity. Furthermore, it could be shown that doping the catalysts with magnesium, palladium and platinum has no positive effect on their catalytic activity in the water gas shift reaction. However, the CO conversion of the catalysts changed only slightly for doping with larger amounts of the respective metals. Since magnesium did not have a strong negative effect on the catalysts and could serve an additional function as NO_x storage, doping with magnesium was identified as a reasonable approach for practical application. The same applies to doping with platinum to improve the NH₃ production of the DeNO_x system. Furthermore, various catalyst samples were produced by Sasol Germany GmbH using industrial manufacturing methods and tested at the ITMC. In the process, sample DG2720 with a composition of 7.6% copper, 13.3% zinc, 63.0% aluminum and 16.1% magnesium was identified as an ideal candidate for application as an H₂ catalyst in the DeNO_x system.

An automated commercial system for rapid mapping of nanocrystalline materials using nano-beam electron diffraction in the TEM was set up and used to characterize the catalyst materials developed in

this project. This new analytical tool has allowed us to study these materials in terms of structural and chemical changes at a very early stage of their development. The spectrum of materials characterized by this method ranges from nanocrystalline Zn/Cu/Al oxides to novel infiltration composites based on γ -Al₂O₃ and electron beam sensitive Cu-loaded CHA framework zeolites. The information obtained with this new technique facilitated linking the formed nanostructures with their catalytic properties, thus enabling a better understanding of these materials. The technique used here is therefore an important technical milestone for the development, improvement and practical testing of innovative catalyst systems with complex nanostructures.

At the beginning of the work within the work packages of VKA, the boundary conditions such as gas compositions, temperatures and volume flows as well as the measurement procedures of individual catalyst types were determined for the investigations on the laboratory gas test bench (LGB) of VKA with the project partners FEV and Ford. Realistic exhaust gas conditions from an engine combustion were selected, taking into account the rich or lean air-fuel ratio.

In the first phase of the investigations on the different catalyst materials, granules from different project partners were compared at the LGB. For this purpose, NO_x storage materials, particularly novel perovskites, were considered at first place, for which the temperature-dependent NO_x storage capacity in lean exhaust gas was of particular interest. Subsequently, the water-gas shift promoters were investigated with the lean rich cycles. Especially Cu-Zn oxides were new for the field of catalytic exhaust gas aftertreatment. In addition, the SCR materials were compared in terms of their temperature-dependent NH₃ storage capacity and NO_x conversion under lean conditions. The materials with better performance were favored for further investigations with honeycomb mini-catalysts.

After the material selection, catalysts with different layer structures were investigated at the LGB under realistic conditions. All catalysts had an LNT layer in the bottom level. A WGS promoter layer was also used for the catalysts to increase H₂ formation and associated NH₃ formation under the rich conditions. An NH₃-storing SCR layer was coated on the top level. All of these studies showed that a comparable NO_x efficiency as well as a NO_x storage capability could be achieved with a three-layer catalyst. Significantly less N₂O slip was produced with this catalyst during the rich-lean cycles, which provides a significant advantage with respect to future emission regulations (EU7). Based on these results, the final prototype could be produced for the engine testing.

In a further work package, the behavior of the novel catalyst had to be modeled and simulated accordingly. The already existing models at the institute were prepared for the application and developed further via investigations within the project. The kinetic based LNT+SCR double layer model was able to reproduce the investigations at the LGB with some adjustments. In particular, the ammonia formation could be simulated with a high accuracy compared to the LGB results. Based on this, the model can support the offline calibration of the vehicle and the definition of the deNO_x strategy to make the best usage of the system and achieve higher efficiencies from both the catalyst and the engine. In addition, the model can also help in the selection of the catalyst, including the definition of the layer structures and the coating loading, without the need for an initial test on the engine.