
Gerhard Öhlmann

Katalyse und Automobil – Wege zur Nachhaltigkeit der Mobilität

Vortrag in der Klasse Naturwissenschaften der Leibniz-Sozietät am 16. Mai 2002

1. Automobil und Gesellschaft

Das Automobil ist aus der modernen Welt nicht mehr weg zu denken. Sein gesellschaftliches Image jedoch ist sehr widersprüchlich. Die Wertungen reichen vom Objekt gesellschaftlichen Prestiges bis zur Verdammung als Verschmutzer der Umwelt. Bei allem Für und Wider müssen wir uns doch eingestehen, dass das Automobil uns eine Mobilität verleiht, die kaum jemand mehr missen möchte. Aufgabe kann es deshalb nur sein, diese Mobilität nachhaltig zu machen.

Das gilt um so mehr als die Entwicklungstrends der marktwirtschaftlichen Gesellschaft auf solchen Gebieten wie der Raum- und Landschaftsgestaltung, der Produktionslogistik sowie auch der Preise für Personen- und Gütertransportleistungen in Deutschland zu einer zunehmenden Entkopplung der wichtigsten Bereiche menschlicher Tätigkeit wie Arbeiten, Wohnen, Einkaufen und Freizeitgestaltung führen.¹ Damit verbunden steigt die Gesamtfahrleistung im Straßenverkehr, wodurch fahrzeugtechnische Verbesserungen zur Emissionsminderung zum Teil wieder kompensiert werden.

So stieg die Fahrleistung aller Kraftfahrzeuge von 1991 bis 1999 um 70,6 Mrd km auf 680,9 Mrd km. Davon entfallen über 55 Mrd km allein auf Pkw und Kombi, deren Fahrleistung in dieser Zeit um ca. 10 % zunahm. Problematischer noch ist der sprunghafte Anstieg der Lkw-Fahrleistungen, der mit 26 % noch deutlich höher lag. Entsprechende Zuwächse der Verkehrsleistungen im Personen- und Güterverkehr (in Personen x km und Tonnen x km) lassen sich für diesen Zeitraum feststellen. Die Personenverkehrsleistung wuchs um 9,2 %, die Güterverkehrsleistung dagegen nahm um 23,5 % zu (ohne Rohrfernleitungen). Der Anteil des motorisierten Individualverkehrs erhöhte sich um 7,3 %, wodurch seine dominierende Stellung an der gesamten Perso-

1 H. Keimel, C. Ortmann, M. Pehnt, „Nachhaltige Mobilität in einem integrativen Konzept nachhaltiger Entwicklung“, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt; TA-Datenbank-Nachrichten, No. 4/9.Jahrgang, Dezember 2000, S. 43–50

nenverkehrsleistung (1991: 81,6 %; 1999: 80,1 %) nur geringfügig beeinflusst wurde. Dagegen erhöhte sich der Anteil der Güterverkehrsleistungen auf der Straße von 61,7 % 1991 auf 69,5 % 1999. Das geht im wesentlichen zu Lasten der Bahn deren Anteil an der Güterverkehrsleistung in dieser Zeit von 20,2 % auf 14,5 % gefallen war.²

Schaut man sich die Fahrzwecke des Personenverkehrs an, so stellt man fest, dass der Urlaubs- und Freizeitverkehr mit 48 % sowie der Berufs und Ausbildungsverkehr mit 21 % die größten Anteile ausmachen. Die Anteile von Dienst- und Geschäftsreisen sowie Einkaufsfahrten betragen 16 % bzw. 11 %.

Der durchschnittliche Kraftstoffverbrauch von Pkw sank in der Zeit von 1991 bis 1999 trotz erheblicher fahrzeugtechnischer Fortschritte nur um 0,3 l/100 km. Ursache hierfür ist die Tendenz der Kunden zum Erwerb von Kraftfahrzeugen mit höherer Leistung, die jedoch durch das entsprechend erhöhte Angebot des Automobilbaus nicht gerade gebremst wird. So wurden 1999 etwa 7,3 Mrd Liter Kraftstoff, d. h. 11,6 %, mehr verbraucht als 1991. Im Personenverkehr stieg der Kraftstoffverbrauch allerdings nur um 2,5 %, während er im Güterverkehr um fast 39 % anstieg. Damit wuchs der Anteil des Güterverkehrs an der im Straßenverkehr verbrauchten Kraftstoffmenge von 27 % (1991) auf 31 % (1999).

Nach Einschätzung des BMVBW³ werden die Verkehrsleistungen im Personenverkehr bis 2015 weiter ansteigen und zwar im Vergleich zu 1999 von 955 auf 1156 Mrd Personenkilometer (Laisser faire-Szenario). Der Anteil des motorisierten Individualverkehrs wird sich ohne Einleitung von Gegenmaßnahmen nur unwesentlich verringern und nahe bei 80 % verbleiben. Obwohl bereits heute mehr als 70 % des Kfz-Bestandes aus schadstoffarmen Kraftfahrzeugen besteht, wird diese Entwicklung die Gesellschaft mit einer ganzen Reihe von Problemen konfrontieren, deren Lösung im Interesse einer nachhaltigen Entwicklung mit erheblichen Kosten verbunden sein wird. Dazu gehören:

- die Schädigung der Ökosysteme und der menschlichen Gesundheit durch Luftschadstoffemissionen,
- die Emissionen von Klimagasen, insbesondere von CO₂,
- Flächenverbrauch, Landschaftszerschneidung, Unfälle, Lärmbelastung, Verluste durch Behinderungen in den Verkehrsabläufen (Staus, u. a.).

2 Umweltbundesamt, Daten zur Umwelt 2000

3 Verkehrsbericht 2000 des BMVBW, Kurzfassung, S. 25

In Rahmen dieses Vortrages steht die Katalyse mit ihren Lösungsmöglichkeiten im Vordergrund, die sich, wie leicht einsichtig, nur auf die ersten beiden Problemkreise beziehen können. Sieht man als wichtiges Kriterium der Nachhaltigkeit nicht nur die Vermeidung von Gefahren und unvermeidbaren Risiken für den Menschen durch anthropogene Einwirkungen, sondern auch die Notwendigkeit, dass die Nutzung einer fossilen Ressource nicht größer sein sollte als die Rate der Substitution ihrer Funktion durch regenerative Quellen, so wird deutlich, dass dies, wenn überhaupt, nur in einem langwierigen Entwicklungsprozess erreicht werden kann. Es muss Chancengleichheit für alle Menschen heute und in Zukunft geben, Zugang zu einer Grundversorgung mit Verkehrsdienstleistungen zu haben.

In den nachfolgenden Darlegungen wird ausgehend vom gegenwärtigen Stand vor allem von näherliegenden, möglichen neuen Lösungen, soweit sie mit der Katalyse verbunden sind, die Rede sein. Mit ihnen allein ist das Problem der Nachhaltigkeit im oben genannten Sinne aber nicht lösbar. Deshalb wollen wir im nächsten Abschnitt auch kurz auf die längerfristigen Lösungsmöglichkeiten eingehen, die geeignet sein können, auch diesen Anforderungen gerecht zu werden. Wir werden uns außerdem auf Kraftfahrzeuge des motorisierten Individualverkehrs beschränken.

2. Ziele für einen nachhaltigen, motorisierten Individualverkehr

Die wichtigsten Ziele auf dem Wege zu einer nachhaltigen, also einer dauerhaft umweltgerechten Entwicklung der verkehrsmittelgebundenen Mobilität sind:

- Gewährleistung einer ausreichenden Luftqualität im regionalen und städtischen Bereich zum Schutz der menschlichen Gesundheit,
- Schutz des Klimas durch Reduzierung der Emission von Treibhausgasen, vor allem von CO₂,
- Schonung der fossilen Ressource,
- Kontinuierliche Erweiterung der Nutzung regenerativer Ressourcen.

Obwohl die Katalyse grundsätzlich Beiträge zur Verwirklichung aller genannten Ziele leisten kann und auch leistet, soll im Rahmen dieses Vortrags nur von den Beiträgen zur Erreichung der drei erstgenannten Ziele die Rede sein. Schauen wir uns aber alle vier Ziele zunächst ein wenig genauer an.

2.1 Luftqualität und Emissionen

Eine weitere Verbesserung der Luft kann sich nicht allein an den derzeitigen technischen Möglichkeiten der weiteren Reduzierung der Emission der drei durch den Dreiwegekatalysator kontrollierten Schadstoffe, Kohlenmonoxid, flüchtige organische Verbindungen (VOM's) und Stickoxide orientieren. In den letzten Jahren hat sich viel mehr die Erkenntnis durchgesetzt, dass die Lösung des Emissionsproblems ausgehen muss von den gesundheitlichen Erfordernissen der Luftqualität, deren Charakterisierung auch sekundär gebildete Schadstoffe einbezieht, die in der bodennahen Atmosphäre unter Mitwirkung von direkt emittierten Schadstoffen gebildet werden. Gemeint ist hier in erster Linie das besonders gesundheitsschädliche, bodennahe Ozon, das wegen seiner relativ hohen Konzentration als Leitsubstanz für weitere, besonders im Sommer, über das natürliche Maß hinausgehend, gebildete Photooxydantien dient (Sommersmog). Ebenfalls besondere Aufmerksamkeit unter den unmittelbar gesundheitsgefährdenden Schadstoffen beansprucht die Konzentration der überwiegend von Dieselfahrzeugen emittierten Partikel (particulated matter, PM) mit einem Durchmesser < 10 nm. Diese sind die Hauptursache der krebserzeugenden Wirkung von Dieselausgasen.⁴ Die Abgase von Kfz mit Otto-Motoren enthalten ebenfalls krebsauslösende Schadstoffe. Hier sind vor allem Benzen und polyzyklische Aromaten zu nennen, die allerdings in den Fahrzeugen mit Dreiwege-Katalysator zu mehr als 90 % aus dem Abgas entfernt werden. Dennoch werden in Ballungsgebieten Benzolbelastungen der Luft zwischen 2 und 12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen, während im ländlichen Bereich Werte um 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ normal sind.

Im europäischen Rahmen sind gemeinsam mit der WHO Grenzwerte und Zielgrößen für die entscheidenden gesundheitsgefährdenden Schadstoffe der Luft NO_x, CO, Partikel < 10 nm, Benzen und Ozon erarbeitet worden, die eine bessere Luftqualität auch in Ballungsgebieten gewährleisten sollen. Sie sind in Tabelle 1 zusammengefasst.⁵

4 UBA-Berichte 02/99; Erich Schmidt Verlag Berlin, ISBN 3-503-04862-6

5 Europäische Umweltagentur, Umweltsignale 2001, Umweltbericht Nr. 8, S. 73

Schadstoff	Mittelungs- periode	schützt	Wert	Anzahl Über- schreitungen(Ziel)	zu erreichen bis	EU Richtlinie
			Mikro-g / m ³			
SO ₂	1h	Gesundheit	350	<25 mal	01-01-2005	1999/30/EC
SO ₂	24h	Gesundheit	125	<4 mal	01-01-2005	1999/30/EC
SO ₂	Jahr/Winter	Ökosysteme	20	keine	19-07-2001	1999/30/EC
NO ₂	1h	Gesundheit	200	< 19 mal	01-01-2010	1999/30/EC
NO ₂	Jahr	Gesundheit	40	keine	01-01-2010	1999/30/EC
NO ₂	Jahr	Ökosysteme	30	keine	19-07-2001	1999/30/EC
PM10 (1)	24h	Gesundheit	50	<36 mal	01-01-2005	1999/30/EC
PM10 (1)	Jahr	Gesundheit	40	keine	01-01-2005	1999/30/EC
Blei (2)	Jahr	Gesundheit	0.5	keine	01-01-2005	1999/30/EC
Ozon	8h	Gesundheit	120	<26 Tage	2010	COM (2000)613 final (3)
Ozon	Mai-Juli	Ökosysteme	AOT40<18 mg/m ³ .h (4)	keine		COM (2000)613 final (3)
Benzen	Jahr	Gesundheit	5	keine	01-01-2010	2000/69/EC
CO	8h	Gesundheit	10 mg/m ³	keine	01.01.05	2000/69/EC

Anmerkungen:

- (1): diese Grenzen sollten bis 2005 erreicht werden; strengere Werte später, abhängig von Prüfung 2003-2004
- (2): andere Werte in Umgebung von Industrieunternehmen
- (3): Aufgebessert in der Gemeinsamen Position. EEA 10-10-2000
- (4): AOT steht für „akkumulierte Ozon-Exposition“ > 40 ppb (80 mikro-g/m³)

Tabelle 1:

Luftqualität, Grenz- und Schwellenwerte der Umgebungsluft. Quelle: EEA

Die totale Emission von Ozon-Vorgänger-Substanzen war in der EU zwischen 1990 und 1998 vor allem als Folge der Einführung der katalytischen Konverter um 22 % zurückgegangen, in Deutschland sogar um ca. 39 %. Dennoch konnten die im 5. Umwelt Aktionsprogramm der EU für die Reduzierung von NO_x geforderten 30 % zum Jahre 2000 nicht erreicht werden. Auch der in Tabelle 1 angegebene Schwellenwert für Benzol von 5 µg/m³ im Jahresmittel wird, wie ein Vergleich mit den oben genannten Werten zeigt, vielerorts noch um mehr als 100 % überschritten. Dagegen ist verbleites Benzin an deutschen Tankstellen seit 1997 restlos verschwunden.

Zur Erreichung dieser Luftqualitäten sind für die einzelnen Länder der EU nationale Emissions-Höchstwerte für die jährlichen Emissionen von SO₂, NO_x, VOM und NH₃ vereinbart worden, die bis 2010 zu erreichen sind. Für Deutschland sind diese in Tabelle 2 zusammengefasst und mit den Istwerten von 1998 verglichen. Die erforderlichen Senkungen sind für alle aufgeführten Schadstoffe beträchtlich. Man erkennt auch, dass der Straßenverkehr einen bedeutenden Anteil an den Gesamt-Emissionen von NO_x und den flüchtigen organischen Verbindungen (VOM) hat und dem zufolge einen deutlichen Beitrag zur Erreichung dieser Grenzwerte leisten muss.

Schadstoff	Höchstwert kt	Stand 1998 kt	erforderl. Senkung um %	Straßen- verkehr 1998 kt	Anteil 1998 in %
SO ₂	463	1290	63	27	2
NO _x	1051	1781	41	853	48
NM _{VO} C	924	1725	45	409	28
NH ₃	413	632	35	0	0

Tabelle 2:

Nationale Emissions-Höchstwerte für Deutschland im Vergleich zum Stand 1998⁶

Um dem gerecht zu werden, sind sowohl neue, höhere Anforderungen an die Senkung der Schadstoffkonzentrationen in den Autoabgasen als auch an die Kraftstoffqualität (98/70/EG) zu stellen. Für beides gibt es Richtlinien der Europäischen Kommission. Orientierten sich die Grenzwerte der Abgasvorschriften der EU bis zur Euro-II-Norm am technologisch umsetzbaren Standard, so war die Basis für die neuen Normen Euro III und Euro IV das Ergebnis des sogenannten Auto-Öl-Programms II, eines Forschungsprojektes, mit dem die Europäische Kommission gemeinsam mit der Automobil- und Mineralölindustrie kosteneffektive Lösungen zu finden suchte, um die Vorgaben für die Luftqualität der EU für die Zeit bis 2010 zu erfüllen. In Tabelle 3 sind die Grenzwerte für Pkw-, Otto- und Dieselmotoren – wiedergegeben. Festgelegt wurden ebenfalls die Grenzwerte für leichte und schwere Nutzfahrzeuge.

	Einführungs-	CO		HC		NO _x		HC+NO _x		PM
		g/km		g/km		g/km		g/km		g/km
Kfz-Antrieb	Jahr	Benzin	Diesel	Benzin	Diesel	Benzin	Diesel	Benzin	Diesel	Diesel
	1972	14		-		-		60		
EURO I	1993	3,16				-		1,13		
EURO II	1996/97	2,7		0,34		0,25		0,59		
EURO III	Jan 00	2,3	0,64	0,2	-	0,15	0,5	0,35	0,56	0,05
EURO IV	Jan 05	1	0,5	0,1	-	0,08	0,25	0,18	0,3	0,025
USA Stufe I	Jan 94	2,1		0,16		0,25				
USA Stufe II	Jan 04	1		0,08		0,12				

Tabelle 3:

Pkw-Abgasgrenzwerte der Euro-III- und Euro-IV-Normen im Vergleich zu 1972, 1993 und 1996 (Richtlinie 98/69/EG)

Auffallend an den Grenzwerten der Tabelle 3 sind vor allem die deutlich höheren zulässigen NO_x-Emissionswerte beim Diesel. Neben den Grenzwerten

6 Daten aus: National Emission ceilings of pollutants, EC, A5-0067/2001

werden in der EU Richtlinie weitere Anforderungen definiert. Dazu gehören ein neuer Prüfzyklus (ab Euro III), der den Startvorgang mit einbezieht und die Begrenzung der Emissionen bei tiefen Temperaturen ($-7\text{ }^{\circ}\text{C}$) durch speziell hierfür festgelegte Grenzwerte regelt. Außerdem wird die Verdunstungsemission enger begrenzt und ab 2005 müssen Diagnosesysteme in den Kfz (OBD, onboard diagnostic) eingebaut sein.

In Europa soll nach Einschätzung des Bundesumweltamtes die Reduzierung der Emissionen von Benzinfahrzeugen entsprechend der Euro-IV-Norm dann ausreichen, um die notwendigen Luftqualitätsziele zu erreichen.⁷ Verbunden mit den Euronormen III und IV sind ebenfalls die Anforderungen an charakteristische Kennwerte der Kraftstoffe. Diese sind in Tabelle 4 wiedergegeben und den Forderungen der Assoziation der Europäischen Automobilproduzenten (ACEA) gegenüber gestellt.

	Euro 3	Euro 4	Forderung ACEA
Ottokraftstoffe			
Dampfdruck (Sommer)	< 60 kPa		< 58 kPa
Benzol	< 1 Vol %	< 1 Vol %	< 1 Vol %
Aromaten	< 42 Vol %	< 35 Vol %	< 35 Vol %
Schwefel	< 150 ppm	< 50 ppm	< 30 ppm
Diesekraftstoffe			
Cetanzahl	>51	>51	> 58 / 55
Dichte	< 845 kg/m ³	< 845 kg/m ³	< 820-840 kg/m ^d
Aromaten	< 11 Gew. %		< 10 Vol %
Schwefel	< 350 ppm	< 50 ppm	< 30 ppm

Tabelle 4:
Zukünftige Anforderungen an Kraftstoffe⁸

Neben der Senkung des Aromatengehalts ab 2000 auf < 42 % und 2005 auf < 35 % sowie der Herabsetzung des Benzen-Gehalts auf < 1 %, im Benzin, ist vor allem die Forderung nach einer deutliche Senkung des Schwefelgehalts sowohl im Benzin als auch im Diesekraftstoff hervorzuheben. Die Wirkungen dieser Maßnahme sind eher indirekter Natur: sie führen zu einer effektiveren Funktion des Dreiwegekatalysators, erlauben den Einsatz von neuen Katalysatoren zur NO_x-Reduktion in sauerstoffreichen Abgasen von Diesel- und Benzin-Kraftfahrzeugen, und bilden bei der Verbrennung im Dieselfahrzeug deutlich geringere Mengen pathogener Partikel. Aus diesen Gründen wurden in Deutschland ab November 2001 von der Erhöhung der Mineralölsteuer um 3 Pfennig Kraftstoffe mit < 50 ppm Schwefel ausgenom-

7 UBA, Internet, Kfz/Pkw der Zukunft

8 M. Peht, DLR, STB-Bericht 24, Stuttgart Juni 2001, S. 59

men. Seit dieser Zeit produzieren die deutschen Raffinerien nur noch in dieser schwefelarmen Qualität, wobei mit dem Tanken dieses Kraftstoffs die oben genannten positiven Effekte sofort wirksam werden. Die Bundesrepublik hat darüber hinaus bei der EU beantragt, ab Januar 2003 schwefelfreie Kraftstoffe mit einem Schwefelgehalt < 10 ppm auf den Markt zu bringen und diese neue Qualität dann steuerlich gegenüber der schwefelarmen Qualität zu begünstigen. Die in Tabelle 4 enthaltenen Grenzwerte für den Schwefelgehalt sind also offenbar kosteneffizient zu unterbieten.

2.2 Klimaschutz und Schonung fossiler Ressourcen

Bisher hatten wir es mit Spurenkomponenten der Luft zu tun, die wegen ihrer relativ kurzen Verweilszeit in der Luft von eher lokaler bzw. regionaler Bedeutung sind. Von globaler Bedeutung dagegen sind Spurenkomponenten mit Verweilszeiten von vielen Jahren wie, CO_2 , N_2O , CH_4 und einige andere Gase, die aber in diesem Zusammenhang nicht relevant sind. Die Anwesenheit dieser Gase in der Atmosphäre führt, so weit sie anthropogen verursacht sind, zu einer Verstärkung des natürlichen Treibhauseffektes. Obwohl dieser Anteil nur 0,5–1,5 % ausmacht, steigt die CO_2 -Konzentration in der Luft deutlich an und wird mit der vor allem im letzten Jahrzehnt registrierten globalen Erwärmung im Zusammenhang gesehen und diese wiederum auf den anthropogenen Treibhauseffekt zurückgeführt.⁹

Die anthropogenen, globalen CO_2 -Emissionen betragen 1996 28 Mrd t/a. Davon entfielen auf den gesamten Verkehr etwa 18 %, 11,5 % allein auf den Straßenverkehr (Pkw und Lkw). Während weltweit die emittierte Menge CO_2 bis zum Jahr 2000 weiter anstieg, sanken in Deutschland die energiebedingten CO_2 -Emissionen im Zeitraum von 1990 bis 1999 um 15,3 %. Von dieser Senkung nicht betroffen ist neben den Haushalten der Straßenverkehr, dessen Emissionen sich von 150 Mio t/a auf 168 Mio t/a also etwa um 11 % erhöhten. Erst im Jahr 2000 sanken die CO_2 -Emissionen im gesamten Verkehr um 1,9 %. In wie weit davon der Straßenverkehr betroffen ist, geht aus den gegenwärtig bekannten Daten noch nicht hervor. Trotz dieser Minderung muss damit gerechnet werden, dass die CO_2 -Emissionen 2030 deutlich über den heutigen liegen werden, wenn dem nicht entgegen gesteuert wird.¹⁰ Deutschland strebt aber an, bereits bis 2005 eine Senkung der CO_2 -Emissi-

9 3. Sachstandsbericht des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2001

10 Umweltbundesamt, Beiträge zur nachhaltigen Entwicklung, Nachhaltige Entwicklung in Deutschland, Erich Schmidt Verlag, Kurzfassung Februar 2002

onen um 25 % zu erreichen, was jedoch nach jüngsten Schätzungen ohne zusätzliche Klimaschutzmaßnahmen kaum zu realisieren sein dürfte.¹¹

Der Verkehr kann hierzu in folgender Weise einen Beitrag leisten:

- durch Senkung des spezifischen Kraftstoffverbrauchs der Automobile,
- durch Senkung der Fahrleistungen, vor allem im motorisierten Individualverkehr,
- durch stärkere Anwendung von klimaneutralen Kraftstoffen.

Diese drei Wege beinhalten gleichzeitig die Schonung fossiler Ressourcen.

Seit 1998 existiert eine Selbstverpflichtung des Verbandes der europäischen Automobilhersteller, den mittleren CO₂-Ausstoß aller neu zugelassenen Pkw von 187 g/km im Jahre 1995 bis 2008 auf 140 g/km, d.h. um 25 % zu senken. Eine erste Überprüfung dieser Zusage durch die Europäische Kommission ergab für die Zeit bis 1999 eine Senkung der mittleren CO₂-Emission um etwa 1,5 % jährlich, ein Wert, der sich noch erhöhen müsste, wenn das Ziel von 25 % erreicht werden soll. Gleichzeitig hat aber die mittlere Motorleistung um durchschnittlich 4 % pro Jahr bei zusätzlich steigendem Fahrzeuggewicht zugenommen, was der CO₂-Reduktion entgegen wirkt.¹²

Hinzu kommt, dass sich die Reduktion der Emission vor allem auf die deutliche Erhöhung des Anteils von Diesel-Pkw auf jetzt 28 % des Pkw-Bestandes erklärt. Diese werden heute überwiegend mit sparsamen, direkteinspritzenden und mit Turbolader ausgerüsteten Motoren gebaut, deren Emissionswerte zwar gerade noch die Grenzwerte Euro III, nicht aber die von Euro IV erfüllen. Ein solcher Diesel-Pkw besitzt im Durchschnitt eine etwa zehn mal höhere NO_x-Emission als ein entsprechendes Kfz mit Ottomotor und Dreiwegkatalysator. Da die meisten heutigen Diesel-Pkw noch nicht mit Partikelfiltern ausgerüstet sind, kommt die erhöhte gesundheitsgefährdende Partikelbelastung noch hinzu. Das zeigt wie dringend notwendig hier Lösungen für beide Schadstoffe beim Dieselmotor sind.

Die Bundesregierung fördert verbrauchsarme Pkw im Rahmen der Kfz-Steuer (Förderung des 3-Liter-Autos und Fortführung der Förderung des 5-Liter-Autos). Die Europäische Kommission hat zur weiteren Senkung der spezifischen CO₂-Emission von Pkw als Ziel bis 2005 spätestens aber bis 2010 einen Wert von 120 g/km vorgegeben. Das entspricht einem Durch-

11 Mineralölwirtschaftsverband, MWV Aktuell 10. Mai 2000

12 UBA, Jahresbericht 2000, Kapitel 7

schnittsverbrauch von 5 l/100 km für Benzinfahrzeuge und von 4,4 l für Dieselfahrzeuge.¹³ Hierzu wird im Abschnitt 3 Näheres ausgeführt, da wesentliche Aspekte zu dieser Frage mit der Entwicklung neuer Abgaskatalysatoren verbunden sind.

Nach dem Effizienz-Szenario des Umweltbundesamtes kann durch diese und eine ganze Reihe anderer Maßnahmen die technische Effizienz der Verkehrsmittel so weit erhöht werden, dass unter diesen Voraussetzungen die CO₂-Emissionen des gesamten Verkehrs von 181 Mio t 1990 bis zum Jahr 2030 auf 141 Mio t sinken. Dennoch wird das nicht ausreichen, wenn es nicht zusätzlich auch zu einer Senkung der Fahrleistungen, d. h. zur Verkehrsvermeidung kommt.¹⁴ Die Senkung der Fahrleistungen im motorisierten Individualverkehr und im Straßen-Güterverkehr ist nicht nur aus Gründen der Senkung des CO₂-Abstoßes erforderlich, sondern auch aus Gründen der Beherrschung der Verkehrsinfrastruktur und ihrer Entwicklung. Es ist daher ein Anliegen der Bundesverkehrswegeplanung, die in verschiedenen Szenarien¹⁵ danach strebt, die Anteile der Verkehrsleistungen (ausgedrückt in Personen-km bzw. Tonnen-km) zwischen den Verkehrswegen Straße, Schiene, Luft und Wasser durch Veränderung der Kostenbelastungen der Nutzer zugunsten der Schiene bzw. des Busses im Stadtverkehr zu verändern. Mit keinem dieser Szenarien wird jedoch eine Senkung der absoluten Leistungen im Straßen-Personenverkehr erreicht, mit dem bevorzugten Integration-Szenario lediglich eine geringe Abnahme seines Anteils am gesamten Verkehr (von 79,6 % 1997 auf 77,3 % 2015). Ähnlich sieht es im Güterverkehr aus. Wegen des stark unterschiedlichen Primärenergieverbrauchs, bezogen auf Platz-Kilometer von Personenkraftwagen im Vergleich mit anderen Verkehrsmitteln (z.B. Bus), ließe sich aber grundsätzlich auf diesem Wege eine Senkung des CO₂-Ausstoßes denken. Für den Stadtverkehr sind solche Abschätzungen vorgenommen worden.¹⁶ Da die öffentlichen Verkehrsmittel unabhängig von ihrer tageszeitlichen Auslastung nach ihrem Zeitplan fahren, ist jeder Umstieg vom eigenen Pkw auf Bus oder Bahn ein Gewinn für die Umwelt. Ohne wirksame Maßnahmen zur Verkehrsvermeidung wird eine Reduktion des CO₂-Ausstoßes nicht zu erreichen sein.

13 Bulletin EU 10–2000, Umwelt (9/20)

14 Siehe Fußnote 2, S. 6

15 BMVBW, Verkehrsbericht 2000, November 2000

16 Udo Lambrecht, Harald Diaz-Bone, Ulrich Höpfner, „Bus, Bahn und Pkw auf dem Umweltprüfstand – Vergleich von Umweltbelastungen verschiedener Stadtverkehrsmittel“, IFEU, Heidelberg

Im neuesten Nachhaltigkeitsszenario des Umweltbundesamtes¹⁰ werden eine ganze Reihe von staatlichen Maßnahmen genannt, mit deren Einführung es gelingen könnte, den CO₂-Ausstoß des Verkehrs bis 2030 auf 50 % des Wertes von 1990 zu senken. Zu diesen Maßnahmen gehören z.B. die kontinuierliche Anhebung der Mineralölsteuer, eine nach CO₂-Ausstoß differenzierte Kfz-Steuer, emissionsabhängige Straßenbenutzungsgebühren für Lkw und Anreize zur Vermeidung bzw. Verlagerung von Individualverkehr auf den öffentlichen Verkehr durch Ausbau der Bahn und des öffentlichen Personennahverkehrs. Auch an den Entstehungsbedingungen des Verkehrs ist vieles zu verändern, ohne dass die Mobilität eingeschränkt wird.

Die Möglichkeiten zur Senkung des CO₂-Ausstoßes durch alternative Kraftstoffe sind natürlich nur dann gegeben, wenn diese pro Energieeinheit weniger CO₂ produzieren oder aus regenerativen Primärenergien gewonnen werden. Komprimiertes Erdgas ist ein Kraftstoff, der ein günstigeres Wasserstoff/Kohlenstoff-Verhältnis aufweist und theoretisch ca. 25 % weniger CO₂ pro erzeugter Energieeinheit bildet (56,1 kg CO₂/GJ im Vergleich zu 74,1 für Benzin), wenn dieser Vorteil im Motor von städtischen Autobussen und Taxen, für die er aus Gründen begrenzter Reichweite besonders geeignet scheint, auch nutzbar gemacht werden kann. Leider ist das bisher nicht der Fall, denn die mit Erdgasantrieb arbeitenden Otto-Motoren haben noch einen höheren spezifischen Verbrauch (bis zu 30 %) als Dieselmotoren, die sie ersetzen sollen. So kommt es, dass sie zwar nicht mehr, aber auch nicht weniger CO₂ ausstoßen¹⁷. Der Einsatz von Erdgasfahrzeugen besitzt jedoch eine Reihe anderer Vorteile, auf die hier aber nicht eingegangen werden soll.

Die Nutzung von Biokraftstoffen in Gestalt von Biodiesel oder Biogas ist bezüglich des CO₂-Ausstoßes klimaneutral, wenn der Energieaufwand zur Verarbeitung der pflanzlichen Rohstoffe nicht aus fossilen Energieträgern kommt, denn bei ihrer Verbrennung entsteht natürlich nicht mehr CO₂ als vorher beim Pflanzenwachstum aus der Atmosphäre entnommen wurde. Eine generelle Lösung des CO₂-Problems ist damit aber wohl kaum zu erreichen, denn aus Gründen, die hier nicht näher behandelt werden können, werden die Biokraftstoffe wohl nur eine Teillösung bleiben.

2.3 Substitution fossiler Kraftstoffe

Die Frage nach dem Kraftstoff der Zukunft, der den Anforderungen einer strengen Nachhaltigkeit gerecht wird, ist bereits heute von großer gesell-

17 Verkehrsclub Deutschland, „Alternative Antriebe“

schaftlicher Relevanz, denn in Abhängigkeit von ihrer Beantwortung müssen schon jetzt die Weichen gestellt werden. Außerdem sollte die Einführung dieses Kraftstoffs nach Möglichkeit bereits mittelfristig zur Senkung der CO₂-Emission im Verkehr beitragen. Die Ansichten darüber, welcher Kraftstoff das sein könnte und welches Antriebsaggregat am günstigsten sein wird, gehen noch auseinander. Vor allem betrifft das den Zeithorizont, über den die notwendigen Schritte und Maßnahmen zur kontinuierlichen Steigerung des Anteils erneuerbarer Energien und zur sukzessiven Verminderung der Verwendung fossiler Primärenergieträger und der Schaffung der dadurch notwendigen neuen Infrastrukturen zu realisieren sind. Diese müssen nicht nur den ökologischen Anforderungen gerecht werden, sondern auch wirtschaftlichen Kriterien genügen, sozial verträglich sein, und müssen selbstverständlich Bestandteil eines mittel- und langfristigen volkswirtschaftlichen Gesamtkonzepts der Energieversorgung sein.

Grundsätzlich gibt es zwei Wege zur Herstellung von Kraftstoffen aus erneuerbaren Primärenergieträgern:

- die Erzeugung von Wasserstoff durch Elektrolyse mit erneuerbar erzeugtem Strom (Sonne, Wasser, Wind) als Sekundärenergieträger,
- die Erzeugung aus Biomasse als Primärenergieträger (Ethanol, Rapsöl, Biodiesel, Biogas, Methanol und Wasserstoff).

Auch eine Kombination beider Wege ist möglich. Eine 1998 von sieben Firmen aus dem Automobilbereich (BMW, Daimler-Chrysler, MAN, VW) und dem Energiesektor (ARAL, RWE, Shell) mit Unterstützung der Bundesregierung gestartete Initiative hat sich die Aufgabe gestellt, gemeinsam eine verkehrswirtschaftliche Energiestrategie¹⁸ zu erarbeiten, deren Ziel es ist, sich auf einen, maximal zwei nach technischen, ökonomischen und ökologischen Kriterien geeignete, alternative Kraftstoffe für Personen- und Nutzfahrzeuge zu einigen. Für die Auswahl gelten folgende Kriterien:

- möglichst unabhängig vom Erdöl,
- herstellbar aus erneuerbaren Rohstoffen,
- herstellbar in Verbindung mit einer weiteren Reduktion von Schadstoff- und CO₂-Emissionen in der gesamten Energiekette,
- einsetzbar für ein breites Spektrum von Antriebsaggregaten (Verbrennungsmotor, Brennstoffzelle plus Elektromotor).

18 BMVBW, „Kraftstoff der Zukunft“ Verkehrswirtschaftliche Energiestrategie. (Internet)

Ein abschließendes Ergebnis dieser Initiative liegt bis jetzt nicht vor.¹⁹ Die Projektgruppe hat zunächst aus einer breiten Palette von zehn Kraftstoffen Erdgas, Methanol und Wasserstoff in die engere Wahl genommen. Bisher setzt nur BMW allein auf Wasserstoff und plädiert für seine direkte Verbrennung in Otto-Motoren als Antriebsaggregat, während eine zusätzliche Brennstoffzelle Strom nur für den Betrieb der Klimaanlage erzeugt. Entsprechende Versuchsmodelle laufen bereits einige Zeit. Sie arbeiten mit flüssigem Wasserstoff, der sich in einem doppelwandigen Kryo-Tank befindet und für ca. 350 km reicht. Je eine Wasserstoff-Tankstelle in Europa gibt es bisher erst in München und in Mailand. Ein Netz solcher Tankstellen aufzubauen würde etwa 20 Jahre dauern.

Bisher wird der Wasserstoff aus Erdgas gewonnen. In einer Kooperation von BMW mit der BP soll versucht werden, das in diesem Prozess entstehende CO₂ nicht in die Atmosphäre zu entlassen, sondern zu binden. Das letztendliche Ziel von BMW aber besteht darin, den Wasserstoff durch Wasserelektrolyse mit regenerativem Strom zu erzeugen.

Eine andere Position wird von Daimler-Chrysler vertreten. Mit einer Reihe von Versuchsmodellen, die unter dem Namen Nekar I-V bekannt geworden sind, experimentiert die Firma seit längerem mit Brennstoffzelle und Elektromotor. Als Kraftstoffe dienen Wasserstoff und Methanol. Die Brennstoffzelle hat mit ihrem hohen Wirkungsgrad (60–70 %) und dem niedrigen Schadstoffausstoß große Vorteile, allerdings findet die starke Fixierung auf die Anwendung im Automobil nicht überall Zustimmung.²⁰ So nimmt das Umweltbundesamt zur mobilen Anwendung der Brennstoffzelle eine kritische Haltung ein.²¹ So lange Wasserstoff oder Methanol aus Erdgas hergestellt werden müssen, kann die Brennstoffzelle nur dann energetische Vorteile bringen, wenn die mit der Kraftstoffherstellung verbundenen Energieverluste durch den hohen Wirkungsgrad der Antriebseinheit selbst aufgewogen werden. Nach jetzigem Stand müsste ihr Wirkungsgrad mindestens 30–35 % über dem Wirkungsgrad eines Fahrzeuges mit Benzin- oder Erdgasmotor liegen. Das dürfte aber sehr schwer erreichbar sein, da der technische Fortschritt auch bei den konventionellen Motoren schnell voranschreitet.

19 Öffentliche Anhörung der Enquete-Kommission des Deutschen Bundestages „Nachhaltige Energieversorgung unter den Bedingungen der Globalisierung und der Liberalisierung“, Beitrag von B. Nierhauve, Aral AG, Bochum

20 „Mit Wasserstoff in die ferne Zukunft“, Neues Deutschland v. 08.12.2000

21 www.umweltbundesamt.de/uba-info/daten/brennstoffzelle

Leider ist bei der Herstellung und Aufbereitung von Wasserstoff durch Wasserelektrolyse selbst mit regenerativem Strom der Energiebedarf bisher mindestens doppelt so hoch wie bei der Herstellung und Aufbereitung von Benzin aus fossilem Rohöl. Daher ist aus der Sicht des Klimaschutzes der effektivere Weg, den Strom direkt zu nutzen und damit andere fossile Energieträger, wie Braun- und Steinkohle, bei der Stromerzeugung zu ersetzen. Beim Einsatz von Methanol, das aus Erdgas gewonnen werden soll, entstehen Vorteile nur durch die verminderte Emission von NO_x. Der Primärenergiebedarf läge deutlich höher als bei der direkten Verbrennung des Erdgases im Ottomotor. Durch die notwendigen Umwandlungen vom Erdgas über Methanol und Wasserstoff zum Strom wird der an sich hohe Wirkungsgrad der Brennstoffzelle nahezu vollständig kompensiert und der Wirkungsgrad des Gesamtsystems wird kaum günstiger als der eines direkt einspritzenden Turbodieselmotors.²² Die traditionellen Motoren sind also durchaus nicht aus dem Rennen.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist aus all diesen Gründen weder die Frage nach dem zukünftigen Kraftstoff, noch die nach dem geeignetsten Antriebsaggregat endgültig entschieden.

3. Neue Entwicklungen in der Abgaskatalyse

Die in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen Anforderungen an Luftqualität und Klimaschutz sind entscheidende Triebkräfte für Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet der Motortechnologie und der Abgaskatalyse. Einerseits verlangen die neuen Abgasgrenzwerte von Euro III und Euro IV neue Lösungen auf Basis des Dreiwegekatalysators im traditionellen Ottomotor, andererseits fordern Klimaschutz und Ressourcenschonung dessen Weiterentwicklung zu neuen, sparsameren Antriebsaggregaten, für deren Abgasreinigung der Dreiwegekatalysator nicht, oder nicht mehr allein ausreicht. Der Grund hierfür besteht darin, dass sich neue Ottomotoren mit Direkteinspritzung und Schichtladebetrieb als besonders sparsam erweisen, wenn die motorische Verbrennung bei deutlichem Luftüberschuss erfolgt. Die Arbeit des Dreiwegekatalysators ist aber sehr streng an ein stöchiometrisches Luft/Kraftstoffverhältnis gebunden. Nicht umsonst wurde zur ständigen Kontrolle dieses Verhältnisses die Lambda-Sonde eingeführt. Unter den Bedingungen von Sauerstoffüberschuss kann der Dreiwegekatalysator den dritten Weg, die Reduktion des NO_x nicht mehr realisieren. Hier sind neue Lösungen erforder-

22 Pressearchiv 1999/I, VDI Nachrichten vom 01.04.99, S. 14, Peter Weidenhammer/WOP

lich. Zugleich entstehen neue Parallelen zum Dieselmotor und seinen Abgasproblemen, da dieser ebenfalls mit Sauerstoffüberschuss arbeitet und seine NO_x-Emissionen, obwohl deutlich geringer als beim Otto-Motor ohne Dreiwegekatalysator, durchaus zu einem Problem werden können, denn diese liegen deutlich über den Werten, wie sie in Euro III und IV für den Otto-Motor verlangt werden. Betrachten wir nun die in der Entwicklung befindlichen Lösungen bzw. Lösungsansätze im einzelnen.

3.1 Der Dreiwegekatalysator und die Euro-III- und Euro-IV-Normen

Erinnern wir uns zunächst an die wesentlichen Parameter, die mit der Autoabgaskatalyse an Dreiwegekatalysatoren verbunden sind. In der Tabelle 5 sind sie zusammengefasst:

Reaktion	Arbeitsbedingungen: T (°C): 250 – 850, (400-600); RG (h-1): 5700-124000; Schadstoff-Konzentrationen: 0,02 - 1%; O ₂ : ~1- 0,5%; Stationarität selten. 1. CO + 0,5 O ₂ → CO ₂ ; 2. C _x H _{2y} + (x+y/2) O ₂ → xCO ₂ + yH ₂ O; bevorzugt am Rhodium; 3. 2NO + 2CO (oder 2H ₂) → N ₂ + 2CO ₂ (oder 2H ₂ O). Enges Luft/Kraftstoff-Fenster nahe 14,7:1 wegen Konkurrenz zu NH ₃ -Bildung bei < 14,7 und O ₂ (anstatt NO) + CO(H ₂) bei Luftüberschuss
Reaktor	Monolith-Wabekörper (Zellen/cm ²): 60-70, Wandstärken bis 0,15mm, Keramik (Cordierit) o. Metall; Reynolds-Zahl: 13-280; Volumen ~ Hubraum; Hohe Thermoschock Beständigkeit + mechan. Festigkeit, höchste Lebensdauer
Katalysator	Washcoat (γ-Al ₂ O ₃) + hochdisperse Edelmetalle (Pt, Rh: 5:1; im Durchschnitt 1,5 + 0,3 g/l;) aktive Oberfl.: 18000 m ² /l; Promotor: Ceroxid. Lebensdauer = der des Autos
Integration ins Automobil	Unterboden Montage , λ - Sonde zur Einhaltung des Luft / Kraftstoffverhältnisses von ~ 14,7 im Motor.

Tabelle 5:

Wesentliche Parameter der Katalyse am Dreiwegekatalysator

Im optimalen Arbeitsbereich des Dreiwegekatalysators lassen sich etwa 95–96 % der emittierten Kohlenwasserstoffe und des CO und ca. 75 % des NO_x entfernen. Nach der seit 2000 gültigen Euro-III-Abgasnorm entfällt aber im Abgasprüfzyklus die 40 s Warmlaufphase zu Beginn des Zyklus. Da etwa 80 % der überhaupt emittierten Kohlenwasserstoffe in den ersten 1–2 Minuten nach dem Kaltstart, wenn der Katalysator noch nicht angesprungen ist, emittiert werden, steigen die so gemessenen Abgaswerte stark an und liegen über der neuen Norm. Ihre Einhaltung zwingt zu deutlicher Verkürzung der Anspringszeit des Katalysators, d. h. der Zeit, die der Konverter benötigt, um sich auf 250–280 °C aufzuheizen (als Ansprings-temperatur bezeichnet man die Temperatur, bei der der Umsatz 50 % beträgt).

Es gibt unterschiedliche Konzepte zur Erreichung dieses Ziels, grundsätzlich unterscheidet man aktive und passive Systeme.²³ Im ersten Fall wird die notwendige Wärme durch zusätzliche Maßnahmen zugeführt (z.B. elektrische Heizung, optimierte Sekundärlufteinblasung), bei der passiven Lösung dagegen wird die Abgaswärme effektiver genutzt. Das geschieht durch motornahe Anbringung (im Bereich des Abgaskrümmers) eines zusätzlichen, kleineren katalytischen Konverters, der sich durch eine geringe Wärmekapazität und eine deutlich erhöhte, geometrische Monolithoberfläche auszeichnet. Für ihn hat sich in der Literatur die Bezeichnung „Start- oder Vorkatalysator“ eingebürgert. Erreicht wird das in der Regel vor allem durch Anwendung äußerst dünnwandiger metallischer (aber auch keramischer) Monolithe mit sehr hoher Zelldichte und dementsprechend großer geometrischer Oberfläche. Keramische Monolithe mit Zelldichten bis zu 140 Zellen/cm² und Wandstärken von nahezu 0,05 mm sind heute herstellbar (Ende der siebziger Jahre ca. 60 Zellen/cm²!). Stahlmonolithe ermöglichen sogar noch höhere Dichten (180–190) und Wandstärken bis 0,025 mm. Neben der Vergrößerung der geometrischen Oberfläche ist dabei auch eine deutliche Verringerung des Strömungswiderstandes (Druckverlust) wesentlich. Die vergrößerte geometrische Oberfläche wird für eine deutliche Erhöhung der katalytisch aktiven Oberfläche genutzt. Basierend auf dieser Technik lassen sich motornahe Konverter in weniger als 20 s auf die Anspringtemperatur (250–280 °C) des Katalysators bringen, wodurch in Kombination mit einem Unterboden-Dreiwegekatalysator die europäischen Abgasnormen Euro III und IV (auch die USA-Normen LEV, ULEV, und SULEV) erfüllt werden können.

Problematisch bei dieser Lösung ist aber die Tatsache, dass der Startkatalysator wegen seiner Nähe zum Motor, teilweise Temperaturen über 1000 °C aushalten muss (z.B. bei hochlastigen Autobahnfahrten), ohne Verlust an aktiver Oberfläche. Bei diesen Temperaturen verläuft aber bereits die Umwandlung der γ -Al₂O₃ Phase mit ihrer hohen spezifischen Oberfläche über verschiedene Zwischenstufen in die α -Al₂O₃ Phase, die nur eine sehr geringe spezifische Oberfläche besitzt. Die Folge ist eine starke Abnahme der Al₂O₃-Oberfläche und verbunden damit eine Verminderung der Edelmetall-Dispersität. Das Edelmetall wird teilweise sogar vom Aluminiumoxid eingeschlossen. Um das zu vermeiden, muss dieser Phasenübergang durch Zusätze von Erdalkalien, Seltenen Erden und Zirkonoxyd gehemmt werden.²⁴ Die Wir-

23 T. Hauber, M. Keck, M. Nording, MTZ Motortechnische Zeitschrift 60 (1999) 4

24 C. D. Keith, US Pat. No. 4, 171, 288

kung von z.B. Lanthanoxid und Bariumoxid wurde auf die Bildung einer Oberflächenschicht dieser Oxide auf dem Aluminiumoxid²⁵ bzw. auf die Substitution anionischer Leerstellen durch das Additiv zurückgeführt.²⁶ Diese Substitution behindert die Oberflächen- und Volumendiffusion im Aluminiumoxid und hemmt dadurch den Sinterprozess. Die letztgenannte Interpretation ist experimentell in der zitierten Arbeit überzeugend belegt. Ihr wird heute der Vorzug gegeben.²⁷ In diesem Sinne wirken sowohl die Seltenen Erden als auch alle Erdalkalien und zwar um so effektiver, je größer ihre Atommasse ist.

Die Frage nach der Natur der als Startkatalysator in der Praxis verwendeten Edelmetalle ist schwierig zu beantworten, offensichtlich ist dies Bestandteil des Know-how der Katalysatorfirmen und es gibt sicher unterschiedliche Lösungen. Allgemein aber lässt sich eine Tendenz feststellen, stärker Platin durch Palladium zu ergänzen oder gar zu ersetzen, d. h. Palladium in Kombination mit Rhodium einzusetzen. Das hat wohl z.T. ökonomische Gründe, denn weltweit werden derzeit etwa 40 % des Gesamtverbrauchs an Platin und sogar 90 % des Rhodiums²⁸ für die Herstellung von Auto-Abgaskatalysatoren benötigt – und die Vorräte sind nicht unbegrenzt (Lieferung hauptsächlich aus Südafrika und Russland). Sicher aber ist seine Verwendung als Startkatalysator auch den besseren Eigenschaften des Palladiums als Katalysator der Totaloxydation von Kohlenwasserstoffen (höhere Aktivität, daher geringere Anspringtemperaturen) zuzuschreiben, um die es ja beim Startkatalysator bevorzugt geht. Darüber hinaus besitzt Palladium im Vergleich mit Platin und Rhodium eine geringere Neigung zum Sintern in oxydierender Atmosphäre, ein Vorteil, der vor allem bei Motoren mit magerer Gemischzusammensetzung zum Tragen kommt. Die Kombination von Platin/Rhodium mit Palladium bringt offenbar eine so deutliche Herabsetzung der Anspringtemperatur des Katalysators, dass sich ein motornaher Startkatalysator u. U. auch erübrigen kann. So bietet die Fa. Engelhard einen Katalysator mit diesem Anspruch unter der Bezeichnung „TrimaxTM“ an. Die Firma hat allerdings auch einen sogenannten „Hi-TempTM“ Katalysator im Angebot, der speziell für motornaher Unterbringung entwickelt wurde.²⁹ Gleichzeitig wird

25 H. Schaper, E. B. M. Doesburg, L. C. van Reijen, Appl. Catal. 1983, 7, 211

26 J. S. Church, N. W. Cant, D. L. Trimm, Appl. Catal. 1993, 101,105

27 D. L. Trimm, in „Handbook of Heterogeneous Catalysis“ Band 3, Kapitel 7, S.1278, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1997

28 Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Internet-Seite „Katalysatoren“

29 Internet: www.engelhard.com

auf die von der Firma patentierte „segregierte Washcoat-Technologie“ zur Herstellung solcher, besonders thermostabiler Katalysatoren verwiesen. Dabei handelt es sich um getrennte Deponierung der Edelmetalle (z.B. Pt, Rh) in einzelnen Schichten auf dem Monolith in der Weise, dass sich z.B. das Platin in einer unten liegenden ersten Schicht von stabilisiertem und mit Cerium als Sauerstoffspeicher promotierten Aluminiumoxids befindet, während sich das Rhodium in einer darüber liegenden Schicht aus Oxiden der Seltenen Erden und des Zirkons befindet. Diese ist wiederum kombiniert mit Platin (oder/und Palladium) auf stabilisiertem Aluminiumoxid. Das ist notwendig, weil Zirkonoxid selbst eine geringere spezifische Oberfläche besitzt als γ -Aluminiumoxid und ihre Thermostabilität auf Grund von Phasenübergängen (mono-klin zu tetragonal) in einem breiten Temperaturbereich nicht ausreicht. Auf diese Weise können Festkörperreaktionen zwischen den Edelmetallen (nichtuniforme Legierungsbildung) sowie zwischen dem Rhodium und dem modifizierten Aluminiumoxid (Migration des Rh^{3+} in das Al_2O_3) eingeschränkt werden.³⁰

3. 2 Abgaskatalyse bei Sauerstoff-Überschuss ($\lambda \gg 1$)

Die Kraftstoffeinsparpotenzen eines direkt einspritzenden Otto-Motors (DISI-Motor, direct injection, spark ignited), die an sich schon z.B. durch die Eliminierung des Kraftstoffniederschlags im Saugrohr beim Kaltstart gegeben sind, erhöhen sich deutlich, wenn er mit Luftüberschuss betrieben wird. Erreicht man mit einem stöchiometrischen Gemisch Einsparungen von 5–9 % und gleich große CO_2 -Reduktionen, so liegen diese Werte für ein Luft/Kraftstoffverhältnis von 24 : 1 ($\lambda = 1,63$) bei 11–15 % und für ein Verhältnis von 40–50 : 1 ($\lambda = 2,7$ –3,4) sogar bei 17–20 %. Ein derartig hoher Lambda-Wert ist allerdings nur realisierbar, wenn der Motor mit Schichtladung betrieben wird, weil ein derartig mageres Gemisch sich als homogenes Gemisch nicht mehr zünden ließe.

Natürlich bringt ein Motor mit solchen Gemischen bei gleichem Hubvolumen eine geringere maximale Leistung, da der Gemischheizwert geringer wird. Er müsste also größer gebaut werden, um auf gleiche maximale Leistung zu kommen. Das aber bedeutet mehr Gewicht und mehr Reibungsverluste und hat damit seine Grenzen. Das Optimum, vor allem bei kleineren Motoren ist deshalb ein Motor, der nur im Teillastbetrieb, d.h. bei geringerem Leistungsbedarf (z.B. im Stadtverkehr) mit sehr magerem Luft/Kraftstoff-

30 US Patentschrift 5, 057, 483

Gemisch und dann im Schichtladungsbetrieb gefahren wird, und bei Vollast mit stöchiometrischem Gemisch maximale Leistung erbringt.

Wie wir bereits sahen, kann der Dreiwegekatalysator unter diesen sauerstoffreichen Bedingungen die Reduktion des NO zu N₂ nicht mehr realisieren, da im Bereich hoher λ -Werte am Rhodium praktisch nur noch die Reduktion des Sauerstoffs durch CO und H₂ abläuft. Mit anderen Worten, in der Konkurrenz der Oxydationsmittel NO und O₂ siegt der Sauerstoff. Platin allein reduziert NO_x unter diesen Bedingungen nur in geringem Ausmaß (30–40 %) und in einem sehr schmalen Temperaturbereich (180–300 °C) mit Kohlenwasserstoffen im Abgas als Reduktionsmittel und außerdem noch bevorzugt zu N₂O. Dieser Mangel ist auch durch motorische Maßnahmen, die an sich zur Absenkung der NO-Bildung beitragen, wie z.B. die Abgasrückführung, nicht ausreichend zu beheben. Zur Lösung des Problems bleibt daher nur die Entfernung des NO_x aus dem Abgas. Der Ersatz des Rhodiums durch Iridium, das seine NO_x reduzierende Wirkung auch unter oxydierenden Bedingungen behält, und deshalb von der Firma Mitsubishi 1996 in ihrem ersten Otto-Motor mit Direkteinspritzung und magerem Gemisch angewandt wurde,³¹ führt auch nicht zum Ziel, unter anderem deswegen, weil es mit der Verfügbarkeit des Iridiums noch schlechter bestellt ist, als mit der des Rhodiums.

Zur Lösung des Problems werden gegenwärtig hauptsächlich drei Wege beschritten, die bisher noch einen sehr unterschiedlichen Entwicklungsstand aufweisen. Es sind dies:

- die Anwendung von NO_x-Speicherkatalysatoren mit diskontinuierlicher Reduktion des NO_x zu Stickstoff am Dreiwegekatalysator,
- die selektive, kontinuierliche Reduktion des NO_x durch Kohlenwasserstoffe im Abgas,
- die kontinuierliche Reduktion des NO_x durch Zusatz von Ammoniak oder Verbindungen, aus denen dieser freigesetzt werden kann, an Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysatoren, in Analogie zu dem in stationären Verbrennungsanlagen angewandten Verfahren.

Betrachten wir die ersten beiden Wege im einzelnen und verzichten auf eine nähere Behandlung des dritten Weges, deren Realisierung in Pkws ohnehin wenig wahrscheinlich sein dürfte

31 F. Zhao, M.-C. Lai, D. L. Harrington, Progress in Energy and Combustion Science 1999, 25:5:437–562

3.2.1 Diskontinuierliche NO_x-Reduktion, der NO_x-Speicherkatalysator

Die ersten Aktivitäten, das Abgasreinigungssystem den Erfordernissen von Motoren mit magerer Gemischzusammensetzung anzupassen, waren auf eine kontinuierliche NO_x-Reduktion mit Hilfe von Kohlenwasserstoffen gerichtet. Die Ergebnisse ließen auf eine schnelle Lösung aber nicht hoffen. Grundlegende Untersuchungen erschienen notwendig, die bis heute noch nicht zu einer technisch reifen Lösung geführt haben.

In den letzten Jahren ist daher ein anderer Weg immer mehr in den Vordergrund gerückt, der NO_x-Speicher-Reduktions-Katalysator. Die offenbar ersten öffentlichen Verlautbarungen über eine mögliche Lösung des NO_x-Problems bei Automobil-Motoren durch die Fa. Toyota mit Hilfe eines alternierenden Prozesses aus NO_x-Adsorption und reduktiver Entfernung des adsorbierten NO_x als N₂, stammen aus dem Jahr 1995 von S. Matsumoto.³² Im gleichen Jahr wurden der Firma eine ganze Reihe von Patenten erteilt,³³ in denen sie sich verschiedene Varianten dieser Abgastechnologie schützen ließ. Im Prinzip handelt es sich dabei um einen Dreiwege-Katalysator, der zusätzlich ein Erdalkali und/oder ein Alkalimetall als Oxid oder Carbonat enthält. Wenn auch zu Einzelheiten des genauen Reaktionsmechanismus noch Forschungsbedarf besteht, kann man sich die grundsätzliche Wirkungsweise dieser Katalysator-Technologie wie in Bild 1 schematisch wiedergegeben, vorstellen.³⁴

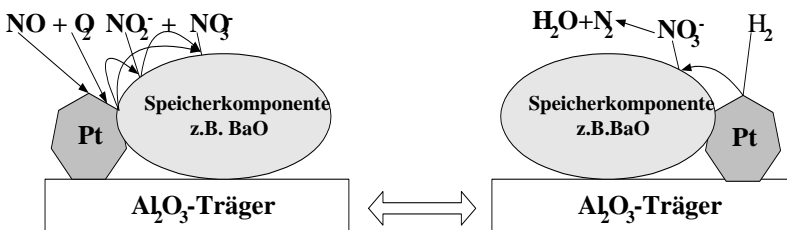


Abbildung 1:
Schema der Wirkungsweise des NO_x-Speicher-Reduktions-Katalysators

In der Adsorptionsphase des NO_x aus dem sauerstoffhaltigen Abgas bilden sich an der Speicherkomponente, z.B. Barium als BaO, Ba(OH)₂ oder

32 S. Matsumoto, Catal. Today 29 (1996) 43; M. Misono, Appl. Catal. 129 (1995)

33 z.B. US 5, 423, 181; US 5, 433, 074 und andere

34 K. H. Glück, U. Göbel, H. Hahn, J. Höhne, R. Krebs, T. Kreuzer, E. Pott, MTZ Motortechnische Zeitschrift 61 (2000) 6

BaCO₃, je nach Zusammensetzung des Abgases, zunächst sowohl Nitrat-Ionen (NO₃⁻) wie auch Nitrit-Ionen (NO₂⁻), die aber im Verlauf der Adsorptionsphase nahezu vollständig zu Nitraten oxydiert werden³⁵. Für die Nitratbildung sind wahrscheinlich Platinzentren in unmittelbarer Nachbarschaft mit der Speicherkomponente, z.B. BaO, verantwortlich. Ein zweiter Zentrentyp am Platin bewirkt die Sauerstoffaktivierung.³⁶ Kurz bevor die Speicherkomponente völlig mit NO₂ gesättigt ist, erhält der Motor von einer NOx-Sonde ein Signal und schaltet für sehr kurze Zeit auf stöchiometrisches Gemisch um. Die Reduktion des gespeicherten NOx zu N₂ ist z.B. mit Wasserstoff eine sehr schnelle Reaktion. Die Zeitdauer beider Betriebsphasen kann sich daher etwa wie 30 : 1 verhalten. Als Speicherkomponente kommen vor allem die Erdalkalien, Alkalien aber auch Elemente der Seltenen Erden zum Einsatz. Je höher ihre Atommasse ist, um so besser sind sie geeignet. Entscheidend für die Speicherkapazität ist nicht nur die Optimierung ihrer Menge, sondern vor allem ihre Dispersität auf der Trägeroberfläche. Da die Speicherung des NOx in einem Temperaturbereich von 250–550 °C optimal wirksam sein muss (> 80 %), ist die Temperaturstabilität der Dispersitäten sowohl der Edelmetall-Phase, wie auch die der Speicherkomponente von großer Bedeutung. Der untere Bereich des Temperaturfensters wird durch die Edelmetallaktivität bestimmt, da Voraussetzung für die Adsorption die Oxydation des NO zu NO₂ ist. Die Ausdehnung des oberen Temperaturbereichs hängt von der Speicherkomponente ab, die bei hohen Temperaturen (> 750 °C) sowohl an Dispersität verliert als auch durch Wechselwirkung mit Trägerkomponenten deaktiviert wird. Alterung durch hohe Temperaturen ist also mit einer Einengung des wirksamen Temperaturbereichs verbunden.³⁷ In dieser Beziehung ist hier der Entwicklungsstand des normalen Dreiwegekatalysators offenbar bis jetzt noch nicht erreicht. Im ersten deutschen Pkw, das diesen Speicherkatalysator in einem Serienfahrzeug einsetzt, dem VW Lupo FSI, geschieht dies in Reihe mit einem Startkatalysator, der nicht nur die Abgasgrenzwerte zu erfüllen hilft, sondern auch den Speicherkatalysator vor thermischer Überbelastung schützt.

Die Temperaturstabilität ließe sich durch die Verwendung von Kalium anstelle des Bariums deutlich erhöhen. Kalium bildet aber Sulfate, die erst bei deutlich höheren Temperaturen reduziert werden können. Damit sind wir bei einem weiteren Faktor der Leistungsbegrenzung des Speicherkatalysators,

35 L. Lietti, P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, J. Catal. 204 (2001) 1, S. 175–191

36 H. Mahzoul, J. F. Brilhac, P. Gilot, Appl. Catal. B: Environmental 1999, 20:1:47–55

37 M. Deebe, J. K. Hochmuth, MTZ 2/2002, Jahrgang 63

seiner Reaktivität gegenüber SO_2 , dessen Menge vom Schwefelgehalt des Kraftstoffs abhängt und das nach Oxydation zu SO_3 am Platin als Sulfat in Konkurrenz zum Nitrat gespeichert wird. Die Regenerierung der Speicherkomponente durch Reduktion des Sulfats bedarf höherer Temperaturen, die bei höherer Motorlast auf natürliche Weise auftreten und somit eine Selbstreinigung des Katalysators bewirken. Im Teillastbetrieb dagegen sind aktive Maßnahmen erforderlich.³⁸ Im VW Lupo FSI wird die aktive Entschwefelung alternierend mit mageren und fetten Gemischen betrieben um zu vermeiden, dass sich unter reduzierenden Bedingungen an Stelle von SO_2 , Schwefelwasserstoff bildet. Die Umschaltung erfolgt geregelt durch einen NO_x/O_2 -Sensor in der Weise, dass für die fette Periode noch genügend gespeicherter Sauerstoff auf dem Katalysator vorhanden ist, um die Entstehung des H_2S zu verhindern. Natürlich verbraucht diese Regenerierung zusätzlich Kraftstoff und wird daher auf das notwendige Minimum beschränkt. Man erkennt, wie notwendig die weiter oben angesprochene Senkung des S-Gehalts im Kraftstoff ist.

Angesichts der Bedeutung dieser Frage hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Schwefelresistenz des Speicherkatalysators durch seine Modifizierung zu verbessern. Mit Hilfe von thermogravimetrischen und Fourier-Transform-IR-Untersuchungen an gealterten NO_x -Speicherkatalysatoren war festgestellt worden, dass die Desaktivierung sowohl durch die Bildung von Bariumsulfat als auch von Aluminiumsulfat verursacht wird.³⁸ Die Wirkung von Zusätzen musste also in einer Verstärkung der Schwefeldesorption vom Katalysator bestehen. Tatsächlich wird für ein Gemisch aus TiO_2 und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ die SO_2 -Adsorption vermindert.³⁹ Außerdem setzt die SO_2 -Desorption von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, das mit Lithium anstatt mit anderen Alkali- oder Erdalkali-Metallen dotiert wurde bei tieferen Temperaturen ein.

Beschrieben ist in einer anderen Arbeit auch die Modifizierung eines Pt/Rh-Dreizegkatalysators mit TiO_2 , der sich als hocheffizient in der NO_x -Reduktion und als hochschwefelresistent erwies⁴⁰. Schon bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ und einer GHSV (Gas hourly space velocity) von 30000 h^{-1} lieferte er nach 5 Stunden im mager-fett Wechsel in Gegenwart von 100 ppm SO_2 und $2,3\%$ Wasser noch 90% NO_x -Umsatz. Selbst bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ wurden immer noch 70% umge-

38 M. Winterkorn, P. Bohne, L. Spiegel, G. Söhlke, MTZ Motortechnische Zeitschrift 61(2000) 6

39 S. Matsumoto, Y. Ikeda, H. Suzuki, M. Ogai, N. Miyosha, Appl. Catal. B: Environmental 2000, 25:2-3:115-124

40 H. Y. Huang, R. Q. Long, R. T. Yang, Appl. Catal. B: Environmental 2001, 33:2:127-136

setzt. Der Barium anstelle von TiO_2 enthaltende Vergleichskatalysator setzte nach gleicher Vorbehandlung nur noch 30 % NO_x bei 300 °C um. Allerdings ist die Speicherkapazität des $\text{Pt/Rh/Ba/Al}_2\text{O}_3$ wesentlich höher als die des Katalysators mit TiO_2 , was bei seiner Anwendung im Abgas-System häufigere Reduktionsphasen und damit einen höheren Kraftstoffverbrauch zur Folge hätte. Letztlich wäre das also ein Optimierungsproblem. Immerhin sei hier aber daran erinnert, dass die Firma Honda in ihrem 2000 auf den Markt gebrachten Wagen „Insight“ einen $\text{Pt/Ti/Na/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator einsetzte.⁴¹

Systematisch ist der Einfluss der Elemente Fe, Co, Ni, und Kupfer im $\text{Pt/Ba/Al}_2\text{O}_3$ Katalysator untersucht worden.⁴² Dabei zeigte sich, dass der Zusatz von Eisen den Schwefelgehalt des Katalysators im Vergleich zum unmodifizierten Katalysator nach gleicher Vorbehandlung deutlich erniedrigt. Als Ursache fanden die Autoren eine Hemmung des Wachstums der Bariumsulfat-Partikel, eine Förderung der Zersetzung des Sulfats und der Desorption der Schwefelverbindung unter reduzierenden Bedingungen.

Auch der Ersatz des Platins im Speicherkatalysator $\text{Pt/Ba/Al}_2\text{O}_3$ durch Palladium ist untersucht worden.⁴³ Der Palladium-Kontakt besitzt bei einer Temperatur um 300 °C eine höhere Speicher- und Reduktions-Kapazität, bei 400 °C ist der Platin-Kontakt jedoch etwas besser. Die Aktivität des Palladium gegenüber der Oxydation des NO zu NO_2 ist jedoch im Vergleich zum Platin deutlich weniger ausgeprägt. Eine Kombination beider Elemente könnte die Vorzüge beider Metalle vielleicht vereinigen.

NO_x -Speicherkatalysatoren haben bis heute trotz aller Probleme einen Entwicklungsstand erreicht, der es in Kombination mit einem motornahen Startkatalysator möglich macht, in sauerstoffreichen Abgasen nicht nur die notwendigen Reduzierungen von CO und VOC 's zu erreichen, sondern auch die Stickoxyde um ca 90 % zu senken. Dieser Fortschritt wird allerdings mit einem deutlichen Mehraufwand an Mess- und Regeltechnik erkauft. Zu den Hauptproblemen dieser Technologie scheint noch immer die präzise Steuerung des Einschubs der Regenerationsphase während ausgedehnter Perioden im Teillastbetrieb zu gehören.⁴⁴

41 Honda, Internet Homepage

42 K. Yamazaki, T. Suzuki, N. Takahashi, K. Yokota, M. Sugiura, Appl. Catal. B: Environmental 2001, 30:3–4:459–468

43 S. Salasc, M. Skoglundh, E. Fridell, Appl. Catal. B: Environmental 2002, 36:2:145–160

44 F. Zhao, M.-C. Lai, D. L. Harrington, Progress in Energy and Combustion Science 1999, 25:5:437–562

3.3.2 Kontinuierliche, selektive, katalytische NO_x-Reduktion durch Kohlenwasserstoffe (HC-SCR)

Das Ziel, einen kontinuierlich arbeitenden Dreiwege-Katalysator für sauerstoffreiche Abgase zu entwickeln, stand, wie bereits zu Beginn des vorigen Abschnitts erwähnt, am Anfang der Bemühungen, dem Otto-Motor mit Direkteinspritzung und hohen Lambda-Werten des Kraftstoff/Luftgemisches zum Durchbruch zu verhelfen. In wie weit das Prinzip des Speicherkatalysators dieser Entwicklung den Rang abläuft, bleibt abzuwarten. Hinsichtlich des Anteils von Patenterteilungen ist das in den letzten beiden Jahren schon geschehen. Es scheint, als habe die Industrie ihre Entscheidung bereits getroffen. Bei den wissenschaftlichen Publikationen überwiegen noch immer Arbeiten, die sich mit kontinuierlich arbeitenden Katalysatoren befassen. Im Mittelpunkt steht dabei die selektive Reduktion der Stickoxide durch Kohlenwasserstoffe (HC-SCR). In geringerem Umfang wird an der Übertragung der selektiven NO_x-Reduktion durch NH₃ an Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysatoren, wie sie von stationären Verbrennungsanlagen her bekannt ist, auf Kraftfahrzeuge gearbeitet. Hier steht allerdings der Dieselmotor größerer Leistung im Vordergrund.

Erwähnt sei schließlich noch, dass es sicher die einfachste Lösung wäre, den Zerfall des NO in seine Elemente zu katalysieren, denn NO ist unter den Bedingungen des Abgases thermodynamisch metastabil und existiert nur, weil sein Zerfall kinetisch gehemmt ist. Trotz intensiver Suche, konnte bisher aber kein Katalysator gefunden werden, der diesen Zerfall in Gegenwart von Sauerstoff hinreichend stark und nachhaltig beschleunigt. Es sollte aber gesagt werden, dass die Entdeckung der HC-SCR aus den Untersuchungen zum NO-Zerfall an Cu-ZSM-5-Katalysatoren hervorgegangen ist.⁴⁵

3.3.2.1. Charakter der Reaktionen

Wenn Sauerstoff in größerer Konzentration mit NO_x im Abgas koexistiert, dann haben wir es mit zwei Oxydationsmitteln zu tun, die um die oxydierbaren Bestandteile des Abgases konkurrieren:

1. NO_x + RH → N₂ + CO₂ + H₂O
2. O₂ + RH → CO₂ + H₂O

45 M. Iwamoto, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol.84, 1994, 1395–1410

Handelt es sich dabei um Kohlenwasserstoffe, dann hängt der Ausgang dieser Konkurrenz von folgenden Faktoren ab:

- Temperatur und Katalysatortyp
- Art des Kohlenwasserstoffs (Aromat, Olefin, Paraffin)
- Kohlenwasserstoff / NO_x-Verhältnis
- Konzentration des Sauerstoffs und des Kohlenwasserstoffs

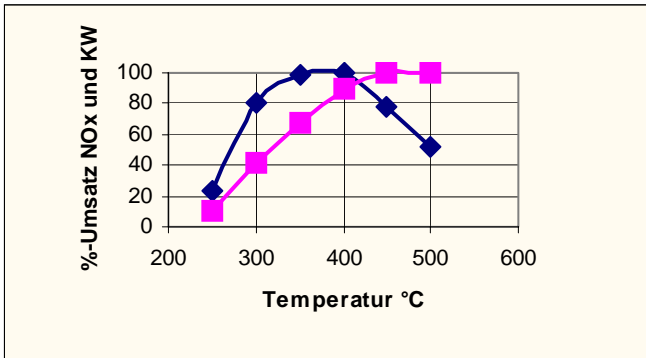


Abbildung 2:

(n) NO-Umsatz zu N₂, (u) n-Oktan zu CO₂, 2% Ag-Al₂O₃, HC: 6000 ppm, NO: 1000 ppm, 10% O₂

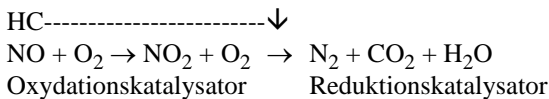
Bemerkenswert ist, dass trotz dieser Konkurrenz auch die Reaktion 1 nur in Gegenwart eines Überschusses von Sauerstoff abläuft und dass an den für diese Reaktion aktiven Katalysatoren CO und H₂ als Reduktionsmittel nicht geeignet sind. Die Abbildung 2 zeigt den typischen Verlauf der Umsatzkurven der konkurrierenden Reaktionen 1 (schwarz) und 2 (grau) in Abhängigkeit von der Temperatur.⁴⁶ Die Breite des Temperaturfensters, in dem der NO_x-Umsatz z.B. > 80 % beträgt, hängt im Bereich der tiefen Temperaturen von der Aktivität des Katalysators in der NO_x-Reduktion ab, im oberen Bereich von seiner Aktivität gegenüber der Oxydation des Kohlenwasserstoffs durch molekularen Sauerstoff. Im angeführten Beispiel ist n-Oktan oberhalb 425 °C praktisch völlig verbraucht und steht daher für die NO_x-Reduktion nicht mehr zur Verfügung. Der Umsatz des NO_x fällt also schnell ab. Gesucht wird demzufolge ein Katalysator, der die Reduktion des NO_x bereits bei 200–250 °C gut katalysiert, und bis in den Bereich hoher Temperaturen die Oxydation

46 K. Shimizu, J. Shibata, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Hattori, Appl. Catal. B: Environmental 30 (2001) 151–162

des Kohlenwasserstoffs durch den Sauerstoff nur mäßig beschleunigt. Verlangt wird also eine hohe Selektivität der Wechselwirkung des Kohlenwasserstoffs mit dem NO_x, wobei man möglichst mit den Kohlenwasserstoffen, wie sie im Abgas auftreten, auskommen möchte. Bei zu geringer Selektivität läßt sich die obere Temperatur zwar noch durch eine höhere Konzentration des Kohlenwasserstoffs (Erhöhung des HC/NO_x-Verhältnisses) nach oben verschieben, leider ist das mit dem realen Abgas aber nur begrenzt möglich und würde bei Zusatz natürlich den Kraftstoffverbrauch erhöhen.

Die Aufgabenstellung erwies sich jedoch als noch schwieriger, denn aus einer Reihe experimenteller Fakten ließ sich schließen, dass der Reduktion des NO seine Oxydation zum NO₂ vorgelagert sein muss.⁴⁷ Möglicherweise gilt das nicht für alle Katalysatoren und hängt wahrscheinlich auch von der Art des (in den Laboruntersuchungen) verwendeten Kohlenwasserstoffs und Katalysators, sowie sicher auch vom Temperaturbereich ab. Dennoch sollte der Katalysator zusätzlich noch die Fähigkeit besitzen, das NO zu NO₂ zu oxydieren, um die NO_x-Reduktion vor allem schon bei tieferen Temperaturen zu katalysieren.

Hier soll zuerst auf ein interessantes Lösungskonzept eingegangen werden, in dem versucht wird, diese Funktionen des Katalysatorsystems durch räumliche Trennung besser zu beherrschen. Das kann auf zweierlei Weise geschehen. Erstens durch Verwendung von zwei hintereinander geschalteten Reaktoren, von denen der erste einen typischen Oxydationskatalysator z.B. auf Basis von Platin enthält und der zweite mit einem Katalysator gefüllt ist, der eine geringe Oxydations – aber eine gute Reduktionsaktivität für NO₂ besitzt. Das Reduktionsmittel, der Kohlenwasserstoff, wird erst zwischen den beiden Reaktoren zugeführt:



Diese Verfahrensweise wurde von japanischen Forschern vorgeschlagen und im Labor erprobt.⁴⁸ Dabei kann jeder Katalysator für seine spezielle Funktion optimiert werden. Mit einer Kombination eines Pt-MFI-Zeoliths im ersten Reaktor und eines Zn-MFI-Zeoliths im zweiten erreichten sie eine Umwand-

47 M. Shelef, Chem. Rev. 1995, 95, 209–225

48 M. Iwamoto, T. Zengyo, A. M. Hernandez, H. Araki, Appl. Catal. B: Environmental 17 (1998) 259–266

lung von NO_x zu N₂ von 54 % bei 300 °C, im Vergleich zu 5 % mit dem Zn-MFI-Zeolith allein bzw. von 6 % mit dem Pt-MFI-Zeolith allein. Der Effekt ist also deutlich. Zu seiner kommerziellen Realisierung wäre jedoch eine zusätzliche, wenn auch geringe Kraftstoffeinspeisung notwendig, abgesehen davon, dass der Reduktionskatalysator noch keineswegs den Anforderungen genügt und es außerdem gezeigt werden konnte, dass unter den Bedingungen eines realen Abgases ein Teil des gebildeten NO₂ wieder in NO zurück verwandelt wird.

Der zweite Weg ist von Martens und Mitarbeitern beschritten worden.⁴⁹ Sie nutzen das Prinzip der Molekularsiebung an Zeolithen. Die räumliche Trennung der Oxydations- und Reduktionsfunktion erfolgt hier innerhalb eines Labor-Reaktors, der mit einem Gemisch aus einem die NO-Oxydationsfunktion (Pt) tragenden, kleinporigen Zeolith (0,5 % Pt/H-Ferrierit, Chabasit) und einem die NO_x-Reduktion katalysierenden, großporigen Zeolithkatalysator (5 % Ag/H-Mordenit) gefüllt ist. Als Kohlenwasserstoffe dienten n-Okтан (typisch für Diesel) und Isookтан (typisch für Benzin). Der Zugang des Kohlenwasserstoffs zu den Platinzentren im kleinporigen Pt-Zeolith ist im Falle des Isookтans im Vergleich zum n-Okтан erschwert. Seine Oxydation wird daher an diesem Katalysator um etwa 50 °C zu höheren Temperaturen verschoben. Die Bildung von leichteren Crackprodukten des Isookтans (z.B. Isobuten) an der äußeren Oberfläche der Zeolithkristallite, für die die kleinen Poren leicht zugänglich sind, verhindert einen noch deutlicheren Molsieb-Effekt. Der großporige Silber-Mordenit Katalysator besitzt nur eine geringe Aktivität zur Oxydation von NO zu NO₂. An ihm allein verläuft deshalb eine NO_x-Reduktion durch die Kohlenwasserstoffe auch nur in geringem Umfang, da nicht genug NO₂ gebildet wird. In einem mechanischen Gemisch beider Komponenten (30 : 70 Masse-%, Gas-Zusammensetzung: 500 ppm NO, 350 ppm Isookтан, 6 % O₂, 12 % Wasser, 10 % CO₂, 350 ppm CO, Rest Helium) dagegen erreichen die Autoren mit Isookтан als Reduktionsmittel bei 260 °C einen maximalen Umsatz des NO_x von 86 %. Nur etwa 60 % davon zu N₂, der Rest ist Lachgas, dessen Bildung für Platin charakteristisch ist, während Silber für sich genommen die Reduktion mit fast 100 %-iger Selektivität zu N₂ katalysiert. Mit n-Okтан als Reduktionsmittel im mechanischen Gemisch beider Katalysatoren werden nur maximale NO_x-Umsätze von ca. 55 % erzielt, weil n-Okтан auch im kleinporigen Pt-Zeolith in höherem Maße

49 J. A. Martens, A. Cauvel, F. Jayat, S. Vergne, E. Jobson, Appl. Catal. B. Environmental 29 (2001) 299–306

oxydiert wird und deshalb im Silber-Mordenit für die NO_x-Reduktion weniger zur Verfügung steht. Ob diese interessante Herangehensweise auch unter realistischen Bedingungen im Abgas eines Automobils zum Ziel führt, bleibt abzuwarten. Schließlich kann man dort den Kohlenwasserstoff nur dann frei wählen, wenn man ihn dem Abgas zusetzt, was nicht gerade als erstrebenswert erscheint.

Darüber hinaus war schon Mitte der 90-er Jahre an Co-ZSM-5 Katalysatoren festgestellt worden, dass sich die Kohlenwasserstoffe unterschiedlicher Struktur und Größe zwar hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber dem NO_x (maximaler NO_x-Umsatz und Temperatur bei der dieser erreicht wird) relativ stark unterscheiden, nicht aber hinsichtlich ihrer Selektivität in der Reduktion von NO_x und O₂. Das gilt selbst für solche Kohlenwasserstoffe, deren Zugang zu den Aktivzentren im ZSM-5 eigentlich begrenzt sein sollte, mit Ausnahme von Tetraethylmethan (Neononan)⁵⁰. Obwohl der Zeolith Ferrierit wegen seines kleineren Porenquerschnitts (0,42 x 0,54 nm) der Größe des KW-Moleküls sicher größere Beschränkung auferlegt als der hier untersuchte ZSM-5, muß dem Verhältnis von innerer Oberfläche und äußerer Oberfläche zur Erzielung von Selektivitätsunterschieden durch die Struktur des Kohlenwasserstoffs an Zeolithkatalysatoren sicher größere Aufmerksamkeit gewidmet werden (z.B. durch die Kristallitgröße). Außerdem sollte die Protonenkonzentration im Zeolith möglichst gering sein, um Spaltreaktionen weitgehend zu vermeiden.

Schauen wir uns nun den gegenwärtigen Entwicklungsstand zur Katalysatorentwicklung etwas näher an, wobei der Aspekt des Fortschritts in Richtung einer praktischen Anwendbarkeit der Katalysatoren für die in diesem Rahmen beschränkte Auswahl ausschlaggebend sein soll.

3.3.2.2 Katalysatoren

Die selektive katalytische NO_x-Reduktion wurde zuerst an kupfer-ausgetauschten Zeolithen von Iwamotos Gruppe⁵¹ in Japan sowie Held und Mitarbeitern⁵² in den USA entdeckt. Seit dieser Zeit ist eine kaum noch übersehbare Anzahl wissenschaftlicher Publikationen und Patente zur Anwendung von Katalysatoren auf Basis von ionen-ausgetauschten Zeolithen erschienen, über die Weitkamp⁵³ und Mitarbeiter für die Zeit bis 1998 in ei-

50 F. Witzel, G. A. Sill, W. K. Hall, J. Catal. 149, 229–237 (1994)

51 siehe Fußnote 1, S. 16

52 W. Held et al., SAE paper 900496 (1990)

53 Y. Traa, B. Burger, J. Weitkamp, Microporous and Mesoporous Materials 30 (1999) 3–41

ner Übersicht zusammenfassend berichten (mit Ausnahme der Cu-Zeolithe). Da eines der Hauptprobleme der bisher beschriebenen Zeolithkatalysatoren in ihrer für eine praktische Anwendung unzureichenden Standfestigkeit besteht, werden in neueren Arbeiten auch nichtzeolithische Trägermaterialien, vor allem γ -Aluminiumoxid verstärkt untersucht. Die metallischen Komponenten sind meistens die gleichen wie in den Zeolithen:

Edelmetalle der Platingruppe vor allem Platin und Palladium, neuerdings verstärkt Silber, sowie Ionen bzw. Oxyionen des Kupfers, Kobalts und Eisens und einiger anderer, weniger häufig beschriebener Metalle wie Gallium, Indium, Cerium, Nickel und Mangan. Auch Kombinationen mehrerer dieser Metall-Ionen sind zu finden. Das gilt besonders für die umfangreiche Patentliteratur, in der beispielsweise solche Kombinationen wie Cu/Ag (US 5968466) oder Cu/Fe/Co (US 596861) beansprucht werden.

Unter den Zeolith-Typen findet man nahezu alles, was an Materialien auch sonst in die Katalyse Eingang gefunden hat: mikroporöse Zeolithe mit Porendurchmessern mittlerer Größe (0,45–0,60 nm) wie ZSM-5, Ferrierit, Zeolithe mit größeren Porenquerschnitten bzw. Fensteröffnungen (0,6–0,8 nm) zu den größeren Hohlräumen wie Mordenite und Faujasite, Zeolith beta; vereinzelt wird auch über die Anwendung von mesoporösen Materialien berichtet.

Zeolithe sind bekanntlich Gerüstsilikate, die sich aus Sauerstoff-Tetraedern, TO_4 , des Siliciums und Aluminiums als primären Struktureinheiten aufbauen, indem sie sich über Sauerstoffatome miteinander zunächst zu sekundären Struktureinheiten, einfachen Ringen und Prismen verschiedener Größe verbinden und daraus eine Vielzahl uniformer räumlicher Strukturen mit käfig- oder kanalförmigen Poren bilden. Da die Al-Tetraeder wegen der Dreiwertigkeit des Aluminiums eine negative Ladung tragen, ist das sich bildende Gerüst ein anionisches Gitter, dessen negative Ladungen durch Protonen oder andere Kationen kompensiert werden. Die Zahl dieser austauschbaren Kationen steht demzufolge in direkter Relation zu der Zahl der Al-Tetraeder im Gitter.

Der am häufigsten angewandte Zeolith, H-ZSM-5, gehört zur Familie der Si-reichen MFI- oder auch Pentasil-Zeolithe, dessen Si/Al-Verhältnis bei etwa 11 beginnt und der bis zum praktisch aluminiumfreien Silikalit hergestellt werden kann. Seine Porenstruktur besteht aus geraden Kanälen 10-gliedriger Ringe entlang der kristallographischen c-Achse, deren leicht elliptischer Querschnitt die Maße 0,53 x 0,56 nm besitzt und die von zick-zackförmigen Kanälen gleicher Ringstruktur gekreuzt werden. Diese haben einen

etwas stärker elliptischen Querschnitt (0,51 x 0,56 nm). Mordenite haben ein Si/Al-Verhältnis von 5 und besitzen ebenfalls kanalförmige Poren aus 12-gliedrigen Ringen mit schwach elliptischem Querschnitt (0,67 x 0,7 nm) entlang der kristallographischen c-Achse. Die kanalförmigen Poren entlang der b-Achse bestehen aus Taschen mit einem stark elliptischen Querschnitt von 0,29 x 0,57 nm und sind für die meisten Moleküle unzugänglich. Von den Faujasiten sind hier nur die Zeolithe vom Typ Y sowie deren stabilisierte Form USY von Interesse. Im Unterschied zu den vorgenannten Typen besitzen sie keine ein- oder mehrdimensionalen kanalförmigen Poren, sondern ein durch Fensteröffnungen miteinander verbundenes dreidimensionales Hohlraumssystem. Diese sogenannten Superkäfige, deren Volumen fast 50 % des Volumens des dehydratisierten Kristalls ausmacht, haben einen Durchmesser von 1,2 nm und die Fenster bestehen aus 12-gliedrigen Ringen mit einer Weite von 0,8 nm. Das Si/Al-Verhältnis liegt zwischen 1,5–3.

Für eine Katalysatorentwicklung nach Maß bieten die Zeolithe wegen ihrer gut definierten Strukturen und der gut realisierbaren Variationsbreite ihrer Eigenschaften große Vorteile. Im Vordergrund steht hier natürlich die Austauschfähigkeit der Kationen, die Methode des Ionenaustauschs, die Größe und Form der Poren in Abhängigkeit vom Zeolith-Typ, das Si/Al-Verhältnis, mit dem die maximale Konzentration der ausgetauschten Ionen, sowie die räumliche Distanz zwischen ihnen vorgegeben werden kann. Diese Vielfalt der Möglichkeiten kann von Vorteil sein, wenn man bedenkt, welche Anforderungen an einen der Praxis genügenden Katalysator gestellt werden. Im einzelnen seien genannt:

- ein möglichst breites Temperaturfenster der katalytischen Aktivität (250–550 °C) im Bereich von Raumgeschwindigkeiten zwischen 15000–120000 h⁻¹,
- mittlere Umsätze in diesem Temperaturbereich von mindestens 60 %,
- hohe Selektivität der NO_x-Umwandlung zu N₂,
- gute Selektivität der NO_x-Reduktion (in Relation zu der Oxydation des KW durch Sauerstoff,
- geringe Abhängigkeit von der Natur des Kohlenwasserstoffs als Reduktionsmittel,
- geringe Empfindlichkeit der Aktivzentren gegenüber anderen Abgasbestandteilen wie H₂O und SO₂,
- hohe thermische und hydrothermale Stabilität des Trägers und damit der Dispersität der Aktivphase.

Zum Einfluss der Kationen

Die Edelmetalle Platin und Palladium in Zeolithen und auf anderen Trägern sind sehr aktiv und katalysieren sowohl die NO_x-Reduktion wie auch die Totaloxydation der Kohlenwasserstoffe im niederen Temperaturbereich von 200–250 °C. Der bisher nicht überwundene Nachteil besteht allerdings darin, dass sich dabei zu überwiegend nicht N₂, sondern N₂O bildet. Außerdem ist das Temperaturfenster auf Grund der hohen Oxydationsaktivität der Edelmetalle sehr schmal. Katalysatoren auf Basis der Übergangsmetalle dagegen reduzieren NO_x erst im höheren Temperatur-Bereich oberhalb von 300 °C und nahezu vollständig zum Stickstoff. Ihre Aktivität ist jedoch noch nicht ausreichend. Hinzu kommt, dass einige von ihnen unzureichend schwefelresistent sind und in Gegenwart von Wasser (Cu-, Co-, aber auch Ga-, In-ZSM-5) reversibel oder irreversibel deaktiviert werden.

Von besonderem Interesse sind Fe-ZSM-5 Katalysatoren. Es wurde ausgelöst durch eine Arbeit von Feng und Hall,⁵⁴ die für ein auf besondere Weise hergestellten Fe/ZSM-5 Zeolith (Eintausch von [FeOH]⁺ aus einer wässrigen Oxalatlösung) mit Isobutan als Kohlenwasserstoff Umsätze zu N₂ von 95 % bei 500 °C in Gegenwart von 20 % Wasser und 150 ppm SO₂ gefunden haben. Selbst nach 2500 Stunden Dauertest konnte noch keine Desaktivierung des Katalysators festgestellt werden. Die Autoren schrieben dieses Verhalten der Tatsache zu, dass der Zeolith keine Protonen mehr enthält.

Versuche anderer Autoren, dieses Ergebnis zu reproduzieren, schlugen allerdings fehl. Sie führten den Misserfolg darauf zurück, dass die Eigenschaften solcher Katalysatoren sehr stark von der Vorgeschichte des jeweiligen Zeoliths abhängen.⁵⁵ Möglicherweise geht es dabei um Unterschiede in der Konzentration von herstellungsbedingten Strukturdefekten der Zeolithe, einem Umstand, der unter dem Aspekt der Langzeitstabilität bisher vielleicht zu wenig beachtet wurde.

Die Autoren der zitierten Arbeit kamen aber dennoch zu Fe-ausgetauschten Proben mit einem Fe/Al-Verhältnis von 1 und sehr guten Eigenschaften, und zwar durch Sublimation von FeCl₃. Sie beobachteten ebenfalls mit Isobutan eine Umwandlung von NO_x zu N₂ von 76 % bei ca. 350 °C. Auch die Anwesenheit von 10 % H₂O veränderte dieses Ergebnis nicht. Im Gegenteil, im unteren Bereich des Temperaturfensters ließ sich sogar eine Erhöhung der Aktivität beobachten. Ähnlich gute Eigenschaften wurden auch an durch

54 X. Feng, W. K. Hall, J. Catal. 166,368–376 (1997)

55 H.-Y. Chen, W. M. H. Sachtler, Catalysis Today 42 (1998) 73–83

Festkörper-Ionenaustausch hergestellten Fe-ZSM-5 Katalysatoren für die simultane Reduktion von NO und N₂O gefunden.⁵⁶

Deutliche Verbesserungen der Eigenschaften können sich auch durch Eintausch eines zweiten Kations ergeben. Im Falle des Eisenzeoliths erbrachte die Einführung geringer Mengen Lanthan (La/Al = 0,003, bei Fe/Al = 1) eine Erhöhung der NO_x-Reduktion mit Isobutan bei 350 °C auf 90 %. Dieser Effekt kommt zustande, weil das Lanthan die Aktivität des Katalysators gegenüber der Oxydation des Isobutans vermindert. Auch hier haben 10 % H₂O keinen negativen Einfluss, bei tieferen Temperaturen sogar eher einen positiven Effekt. Nach 100 Stunden Testlauf ließen sich noch keine Anzeichen einer Zerstörung der Zeolithstruktur nachweisen.⁵⁷

Viel Aufmerksamkeit ist in den letzten 2–3 Jahren auch der Verbesserung der Selektivität der NO_x-Reduktion von Edelmetall-Katalysatoren gewidmet worden. Es lag nahe, die guten N₂-Selektivitäten der NO_x-Reduktion an Katalysatoren mit Übergangsmetallen mit der hohen Aktivität und Stabilität des Platinkatalysators zu kombinieren. So konnte am System Co/ZSM-5 mit 2,74 Masse-% Co durch Zusatz von optimal 0,13 Masse-% Platin die Aktivität der NO_x-Umwandlung fast verdoppelt werden, wobei die N₂-Selektivität (bei 350 °C mit Propen als Reduktionsmittel) von 85 % für den reinen Co/ZSM-5 Katalysator nur auf 80 % zurückging, was gegenüber den 45 % am Pt/ZSM-5 unter gleichen Bedingungen ein erheblicher Fortschritt ist.⁵⁸ Die Autoren realisierten mit diesem Katalysator bei 300 °C mit Propen im wasserfreien Testgas einen Dauertest über mehr als 20 Stunden ohne Aktivitätsverlust. Dabei lagen die NO_x-Umsätze bei 67 % mit ca 87 %-iger N₂-Selektivität. Zusätze von bis zu 6 % H₂O wurden bei 350 °C untersucht und beeinflussten weder den NO-Umsatz noch die N₂-Selektivität.

Schon früher war gezeigt worden, dass bei Verwendung von niederen organischen Verbindungen, wie z.B. Propen als Reduktionsmittel Katalysatoren auf Basis von Silber zu den aktivsten und beständigsten gehören,⁵⁹ obwohl eine gewisse Empfindlichkeit gegenüber der Vergiftung durch H₂O und SO₂ beobachtet wurde. In neueren Veröffentlichungen werden die guten Eigenschaften mit Propen aber auch für Methan und für höhere Paraffine wie

56 M. Kögel, V. H. Sandoval, W. Schwieger, A. Tissler, T. Turek, J. Catal. Vol. 182, 2, March (1999)

57 H.-Y. Chen, W. M. H. Sachtler, Catalysis Letters 50 (1998) 125–130

58 S. E. Maisuls, K. Seshan, S. Fast, J. L. Lercher, Appl. Catal. B: Environmental 29 (2001) 69–81

59 siehe Arbeit von Li und Flytzani-Stephanopoulos

n-Oktan bestätigt und hinsichtlich der Wasser- und SO_2 -Toleranz Fortschritte erzielt. Beide Kohlenwasserstoffe besitzen ja als Reduktionsmittel ein großes Interesse; Methan u.a. im Zusammenhang mit der NO_x -Reduktion von Abgasen von Gasturbinen oder Erdgasmotoren, und n-Oktan als typischer Bestandteil von Diesel-Abgasen. An einem mit Cerium promotierten Silber-Zeolith, Ce-Ag-ZSM-5, und Methan als Reduktionsmittel wurde zwar eine deutliche Verminderung der katalytischen Aktivität nach hydrothormaler Vorbehandlung gefunden, aber die danach verbliebenen Umsätze von NO_x zu N_2 von 30–40 % im Temperaturbereich von 550–600 °C sind in Gegenwart von Wasser und SO_2 stabil. Wasser fördert die Migration des Silbers im Zeolith und das Sintern zu Silberpartikeln, die kaum aktiv sind in der SCR-Reaktion, wohl aber in der Oxydation des Methans. SO_2 verursacht bei 500 °C zwar durch starke Chemisorption eine deutliche Abnahme der Aktivität, die aber bei höherer Temperatur wiederhergestellt wird.⁶⁰ Eine promotierende Wirkung des Ceriums wurde auch für Pd-HMOR und Pd-ZSM-5 beobachtet, wobei im Falle des Ce-Pd-HMOR nicht nur die Aktivität im trockenen Testgas mit Dodekan als Reduktionsmittel bei 350 °C von 10 % auf ca. 70 % erhöht wurde, sondern auch in Anwesenheit von 15 % Wasser und 40 ppm SO_2 dauerhafte Umsätze zu N_2 von ca. 60 % erzielt wurden.⁶¹

Mit n-Oktan, das sich im Vergleich zu kürzerkettigen Vertretern der Aliphaten hier als bestes Reduktionsmittel erwies, wirkt sich die Anwesenheit von Wasser im Reaktionsgas an einem Ag- Al_2O_3 -Katalysator sogar positiv aus. Als Ursache der höheren Aktivität wird die Unterdrückung der Vergiftung der Aktivzentren durch Carbonat- und Carboxylat-Spezies nachgewiesen.⁶² Allerdings betrug der Wassergehalt im Reaktionsgas in diesen Untersuchungen nur 2 %. Negative Einflüsse verstärken sich aber oft mit zunehmender Wasserkonzentration. So wird der Maximalwert der Umwandlung von NO_x zu N_2 mit Propen als Reduktionsmittel an einem Katalysator von 1,2 % Silber auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch Zusatz von 12 % Wasser von 90 % bei 450 °C *reversibel* auf ca. 70 % bei 520 °C gesenkt (was signifikant weniger ist als für Nickel, Kobalt und Indium auf gleichem Träger gemessen!). Dieser Wert blieb aber in einem Testlauf bei 542 °C über 50 Stunden nicht nur stabil, sondern schien sich mit der Betriebszeit sogar noch zu erhöhen. Die Anwesenheit des Wassers führt zugleich zu einer erhöhten Nutzung des Redukti-

60 Z. Li, M. Flytzani-Stephanopoulos, Appl. Catal. B: Environmental 22 (1999) 35–47

61 L. F. Cordoba, M. Flytzani-Stephanopoulos, C. M. de Correa, Appl. Catal. B: Environmental 33 (2001) 25–33

62 K. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori, Appl. Catal. B: Environmental 25 (2000) 239–247

onsmittels für die NO_x-Reduktion. Die Reversibilität der partiellen Deaktivierung durch H₂O lässt auf eine konkurrierende Adsorption desselben mit zumindest einem der Reaktanden schließen.⁶³

Zum Trägereinfluss

Der Träger dient nicht nur, wohl aber in erster Linie der optimalen Verteilung und Stabilisierung der Aktivkomponenten. Entscheidend hierfür ist bei dieser Reaktion – wegen der Anwesenheit von Wasser – seine eigene hydrothermale Beständigkeit auch bei sehr hohen Temperaturen. Wenngleich auch der Mechanismus der Einbeziehung des Trägers in die Reaktion selbst noch nicht hinreichend geklärt ist, so besteht eine Möglichkeit doch darin, dass seine sauren Brönsted- oder Lewis-Zentren für die Aktivierung des Kohlenwasserstoffs verantwortlich sind. Bei den Zeolithen sollte außerdem die Zugänglichkeit zu den Poren von Bedeutung sein.

In jüngster Zeit sind Pt-Katalysatoren auf Basis von γ -Al₂O₃, ZSM-5, USY und Aktivkohle untersucht und mit einander verglichen worden. Das Ergebnis zeigt, dass sich die Aktivitäten der beiden Zeolith-Katalysatoren kaum unterscheiden, sie erreichen gemeinsam mit dem Katalysator auf Aktivkohle bei ca. 200 °C einen fast hundertprozentigen NO_x-Umsatz. Deutlich hebt sich hiervon die Aktivität des Katalysators auf γ -Al₂O₃ ab, der bei 250 °C nur etwa 50 % NO_x-Umsatz bringt. Die N₂-Selektivitäten genügen jedoch auf keinem der Träger praktischen Anforderungen, sie liegen zwischen 15–30 %.⁶⁴

Neben der Wahl verschiedener Zeolith-Typen ist auch das Si/Al-Verhältnis ein veränderlicher Parameter, mit dem sich z.B. bei Crackreaktionen Aktivität und thermische Stabilität signifikant beeinflussen lassen. Es konnte am Vergleich von Cu-Katalysatoren auf Basis von synthetischem Mordenit, natürlichem Mordenit und ZSM-5, sowie an unterschiedlich dealuminierten, synthetischen Mordeniten gezeigt werden, dass Aktivität und hydrothermale Stabilität auch in der SCR-Reaktion mit Propen um so besser sind, je höher das Si/Al-Verhältnis ist.⁶⁵ Mit maximalen NO_x-Umsätzen von ca. 60 % im Bereich von 350–500 °C genügen die Katalysatoren den Zielvorstellungen allerdings noch nicht, um so mehr als die künstliche Alterung durch 24-stündige Behandlung bei 800 °C in einer Atmosphäre von 10 % Wasserdampf

63 F. C. Meunier, R. Ukropec, C. Stapleton, J. R. H. Ross, Appl. Catal. B: Environmental 30 (2001) 163–172

64 J. M. Garcia-Cortes, J. Perez-Ramirez, M. J. Illan-Gomez, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, C. Salinas-Martinez de Lecca, Appl. Catal. B: Environmental 30 (2001) 399–408

65 S. Y. Chung, S.-H. Oh, M. H. Kim, I.-S. Nam, Y. G. Kim, Catalysis Today 54 (1999) 521–529

eine Verschiebung des auf ca. 50 % verminderten, maximalen NO_x-Umsatzes in Richtung höherer Temperaturen (ca. 500 °C) bewirkt.

3. 3 Besonderheiten der Abgasnachbehandlung von Dieselmotoren

Es war bereits darauf hingewiesen worden, dass die Untersuchungen zur Entwicklung von DeNO_x-Katalysatoren für sauerstoffreiche Abgase auch die Lösung dieses Problems für Dieselmotoren mit verfolgen. Nicht zuletzt deswegen wurden in vielen Arbeiten ja auch sehr langkettige Paraffine als Reduktionsmittel getestet. Diesellabgase unterscheiden sich aber von Abgasen normaler Otto-Motoren durch eine Reihe wesentlicher Besonderheiten:

- sie enthalten neben den üblichen gasförmigen Bestandteilen auch flüssige Komponenten aus unverbranntem Kraftstoff, Schmieröl vermischt mit Wasser und SO₃, verbunden mit relativ großen Mengen von Feststoff-Partikeln auch im Bereich unter 10 nm, die eine besonders große Gefahr für die menschliche Gesundheit darstellen und deren Ausstoß durch die Euro-III-Norm bereits ab Januar 2000 für Diesel-Pkw auf 0,05 g/km begrenzt wurde (ab 2005 nur noch 0,025 g/km),
- ihre Temperaturen sind niedriger, sie liegen im Teillastbetrieb zwischen 180–350 °C und stellen damit höhere Anforderungen an die Aktivität von Katalysatoren und bei den zur Zeit noch üblichen Schwefelgehalten im Dieseldieselkraftstoff,
- sie enthalten höhere Konzentrationen von SO₂ (20–50 ppm).

Die Stickoxyde betragen nur etwa 10–20 % von dem, was der Otto-Motor ohne Katalysator emittiert, bei diesem aber durch Katalysatoren weit unter die Diesellwerte reduziert wird. Es ist also sowohl das Partikel-Problem wie auch das NO_x-Problem zu lösen.

Gegenwärtig eingesetzte Oxydationskatalysatoren beseitigen CO, die gasförmigen Kohlenwasserstoffe und die Flüssigbestandteile der Feststoffpartikel. Dabei sollen sie möglichst geringe Aktivität gegenüber der Oxydation von SO₂ zu SO₃ besitzen. Platin und Palladium sind für mittlere und schwere Lkws wenig geeignet, da beide Metalle auch SO₂ sehr gut oxydieren. Als sehr erfolgreich hat sich für diese Fahrzeugklasse die Verwendung von CeO₂ auf γ -Al₂O₃ erwiesen. Beim Diesel-Pkw ist das Problem der SO₂-Oxydation weniger relevant (kälteres Abgas, weniger SO₂), hier werden Platinkatalysatoren mit höheren Metallbelastungen verwendet.⁶⁶

66 R. M. Heck, R. J. Farrauto, Appl. Catal. A: General 221 (2001) 443–457

Die Oxydationskatalysatoren lösen das Problem der Partikelreduktion nicht, oder nicht vollkommen genug. Zur Erfüllung der Anforderungen der Euronormen III und erst recht IV ist der Einbau von Partikelfiltern unumgänglich. Solche Filtersysteme auf Basis von Monolithen aus Cordierit, Siliciumcarbid, Sintermetall oder keramischen Geweben sind bekannt. Sie alle sind sehr effektiv, verursachen aber einen nicht zu vernachlässigenden Strömungswiderstand, der mit zunehmender Partikelbelastung wächst. Eine periodische Regenerierung des Filters durch Abbrennen der Kohlenstoffpartikel ist daher unumgänglich. Die zu ihrer Verbrennung erforderliche Temperatur liegt aber oberhalb von 600 °C, die in modernen Dieselmotoren selbst im Vollastbetrieb kaum erreicht werden. Zur Lösung des Problems werden deshalb zur Zeit folgende Wege der diskontinuierlichen bzw. kontinuierlichen Filter-Regenerierung besprochen⁶⁷:

1. Diskontinuierlicher Zusatz von Additiven zum Kraftstoff kombiniert mit einer diskontinuierlichen Zusatzeinspritzung von DK zur Anhebung der Temperatur in einem vor dem Filter befindlichen Oxydationskatalysator (auf etwa 500 °C) mit elektrischer Vorheizung. Die Additive enthalten Kupfer, Eisen oder Cerium, die sich im Filter abscheiden und als Katalysatoren die Temperatur um ca. 100° senken. Nachteilig ist die allmähliche Anhäufung von Asche. Zur Vermeidung von Porenblokkierungen muss das Filter nach etwa 80 000 km gereinigt werden. Erstmals haben Peugeot und Citroen gemeinsam ein solches System zur Serienreife geführt⁶⁸.
2. Kontinuierlich regenerierendes Filtersystem, bei dem kombiniert mit motorischen Maßnahmen das aktivere Oxydationsmittel NO₂, erzeugt über einem Oxydationskatalysator vor dem Filter aus dem NO des Abgases, zur Verbrennung der Rußpartikel genutzt wird. Diese Reaktion verläuft mit NO₂ bereits ab ca. 220 °C. Allerdings ist dazu ein NO₂/C-Massenverhältnis von 8–12 : 1 erforderlich, das zwar überwiegend aber dennoch nicht in allen Betriebszuständen des Motors erreicht wird.

Das von der Firma Johnson Matthey entwickelte CRT-System (Continuous Regenerating Trap) arbeitet nach diesem Prinzip und verwendet zur NO-Oxydation einen Platinkatalysator. Das System ist sehr schwefelintolerant, einerseits weil der Umsatz von NO zu NO₂ in Gegenwart von SO₂ geringer ist und höhere Temperaturen zur Rußverbrennung notwendig sind, und zum anderen weil der Pt-Katalysator das SO₂ sehr effektiv zu

67 H. O. Herrmann, O. Lang, I. Mikulic, V. Scholz, MTZ 9 (2001) Jahrg. 62, 652–660

68 Internet: Johnson Matthey, Catalytic Systems Division, Continuously Regenerating Technology (CRTTM)

SO₃ oxydiert und dieses nach Bindung von Wasser auf dem Filter absorbiert wird. Verlangt wird daher ein Dieseldieselkraftstoff mit < 20 ppm Schwefel. Hinzu kommt, dass nicht unter allen Betriebsbedingungen das erforderliche NO₂/C-Verhältnis trotz zusätzlicher motorischer Maßnahmen (Anpassung der Einspritzparameter, Abgasrückführungs-Verhältnis, Ladedruck) erreicht wird (unterhalb 4 bar Mitteldruck) und der dabei angestaute Ruß auf dem Filter diskontinuierlich verbrannt werden muss. Zu diesem Zweck kann eine elektrische Heizung das Abgas schnell bis zur Anspringtemperatur aufheizen. Selbstverständlich sind solcher Art aktiver Eingriffe in das System mit einem erhöhten Kraftstoffverbrauch verbunden.

Die Entwicklung auf dem Gebiet der Dieselfilter ist noch in vollem Gange. Zahlreiche Untersuchungen und andere Lösungsvorschläge zur Senkung der notwendigen Oxydationstemperaturen des gefilterten Rußes sind bekannt und werden aktiv bearbeitet. Dazu gehören die Erzeugung aktiver Radikale im Abgas mit Hilfe von nicht-thermischem Plasma, gekoppelt mit katalytisch aktiven Filtern oder auch nur die Anwendung katalytischer Filter allein.

Eine interessante Entwicklung auf diesem letztgenannten Gebiet sind Lösungsansätze auf Basis von Katalysatoren, die unter Betriebsbedingungen als flüssige Phasen auf dem Filter vorliegen, da diese durch Umfließen der C-Partikel mit ihnen einen besonders intensiven Kontakt herstellen können. Dabei handelt es sich um Mehrkomponenten-Katalysatoren wie zum Beispiel Caesiummetavanadat (CsVO₃), Caesiumpyrovanadat (Cs₄V₂O₇) und Kombinationen dieser Verbindungen mit Silber-, Caesium- oder Kaliumchlorid.⁶⁹ Probleme bereiten die noch nicht ausreichend katalytische Aktivität der Systeme und die Optimierung der Porenstruktur des Filters, die eine möglichst hohe Dispersität der Partikelverteilung erhalten sollte, um die katalytisch aktive Phase maximal zu nutzen.

4. Abschlussbemerkungen

Auf dem Weg zu nachhaltiger Mobilität kann die Katalyse wichtige Beiträge leisten. Neue Lösungen in der Abgaskatalyse werden neue Möglichkeiten in der Motortechnologie zur Kraftstoffeinsparung anzuwenden gestatten. Über die Reinhaltung der Luft hinaus kann damit die Katalyse zur Schonung fossiler Ressourcen beitragen. Auch auf anderen Gebieten, wie der Kraft-

69 G. Sarraco, N. Russo, M. Ambrogio, C. Badini, V. Specchia, *Catalysis Today* 60 (2000) 33–41

stoffherstellung und Verarbeitung, oder bei der weiteren Entwicklung von Brennstoffzellen, Probleme also, die im Rahmen dieses Vortrages ausgespart wurden, sind die Beiträge der Katalyse gefragt.

Das Problem der Nachhaltigkeit der Mobilität aber ist außerordentlich komplex und bedarf besonders im Hinblick auf die Substitution der fossilen Kraftstoffe durch regenerative Energieträger weiterer Diskussion und Forschung. Dabei sind auch alle Rohstoffe, die zur Produktion eines Kfz gebraucht werden, einzubeziehen (volle Ökobilanz), einschließlich der Probleme ihrer Rezyklisierung. Das gilt auch, und vielleicht sogar – wegen des kürzeren Zeithorizonts – besonders, für die Rohstoffe der Katalysatorherstellung, vor allem der Edelmetalle Platin, Rhodium und Palladium. Stärkere Beachtung ist auch möglichen Nebeneffekten der Katalysatoranwendung (z.B. N_2O -Bildung, Pt-Staub-Ablagerung u. a.) zu schenken.

Angesichts dieser Sachlage muss es oberstes Handlungsgebot sein, alles zu tun, um der eingangs zitierten Entkopplung der verschiedenen Bereiche menschlicher Tätigkeiten planmäßig entgegen zu wirken, da dies ein wichtiger Weg ist, um unnötigen Verkehr vermeiden zu helfen. Hierzu ist jedoch in erster Linie die Politik auf allen gesellschaftlichen Ebenen gefragt.