

**Experimentelle Untersuchungen zur Oxidation von
Formaldehyd über Pt-basierten Katalysatoren unter
Abgasbedingungen mager betriebener
Erdgasmotoren**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) - Universitätsbereich

genehmigte
DISSERTATION

von
M.Sc. Thomas Schedlbauer
aus
Frankfurt a. M.

Dekan:	Prof. Dr. Reinhard Fischer
Referent:	Prof. Dr. Olaf Deutschmann
Korreferent:	Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt
Tag der mündlichen Prüfung:	07.02.2019

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung

Abstract

1	Einleitung	2
2	Stand der Forschung und Technik	7
2.1	Entstehung von Emissionen	7
2.2	Grundlagen der Abgasnachbehandlung bei Verbrennungsmotoren	10
2.3	Abgasnachbehandlung bei Methan betriebenen Motoren	13
2.4	Deaktivierung von Pt-basierten Oxidationskatalysatoren	16
3	Experimentelle Methoden und Anlagen	20
3.1	Synthesegasanlage für katalytische Messungen	20
3.2	Formaldehyddosierung	22
3.3	Versuchsbedingungen	24
3.3.1	Übersicht der durchgeführten katalytischen Versuche	26
3.3.2	Synthese der Pulverkatalysatoren	28
3.3.3	Experimentelle Parameter der Charakterisierungsmethoden	29
4	Ergebnisse der kommerziellen Pt-basierten Katalysatoren	34
4.1	Gasphasenreaktionen und Leerrohrmessung	34
4.1.1	Modellgas	34
4.1.2	Simuliertes Realabgas	35
4.2	Vergleich der Katalysatoren im Modellgas	37
4.2.1	Messungen bei einer Raumgeschwindigkeit von $50\,000\text{ h}^{-1}$	37
4.2.2	Messungen bei einer Raumgeschwindigkeit von $100\,000\text{ h}^{-1}$	38
4.2.3	Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die katalytische Aktivität	39
4.3	Katalysatorperformance im schwefelfreien simulierten Realabgas	40
4.4	Aktivität im simulierten Realabgas mit $5\text{ mg/Nm}^3\text{ SO}_2$	53
4.5	Untersuchung der katalytischen Aktivität der Feld-gealterten Katalysatoren	65
4.6	Untersuchungen an Katalysator C im simulierten Realabgas mit 7 ppm SO_2	79
4.6.1	Alterung bei konstanter Temperatur von 500 °C	79

4.6.2	Alterung mit konstanter Heiz-/Kühlrate	81
4.7	Schlussfolgerung und Zusammenfassung	83
5	Eigenschaften der Pt-basierten Modellkatalysatoren	85
5.1	Charakterisierung	86
5.1.1	Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie	86
5.1.2	N ₂ -Physisorption	86
5.1.3	Ergebnisse der TEM-Untersuchung	87
5.1.4	Ergebnisse der XAS-Messungen	88
5.2	Ergebnisse der Aktivitätsmessung der Pt-basierten Modellkatalysatoren . .	93
5.2.1	Ergebnisse der Voruntersuchung im Modellgas	93
5.2.2	Vermessung der katalytischen Eigenschaften an beschichteten Wa- benkörpern	95
5.2.3	Untersuchungen zum Einfluss der Gaskomponenten auf die Aktivität	100
5.3	Schlussfolgerungen und Zusammenfassung	105
6	Untersuchungen zum Formaldehydoxidationspotential von SCR-Katalysatoren	107
6.1	Aktivitätsmessungen am geträgerten 2 Gew.-% VWT-Katalysator	108
6.2	Screening verschiedener SCR-Katalysatoren	112
6.3	Schlussfolgerungen und Zusammenfassung	116
7	Schlussfolgerung und Ausblick	119
8	Anhang	124
8.1	Abkürzungsverzeichnis	124
8.2	Zusätzliche Resultate	125
8.2.1	Katalysatorperformance im schwefelfreien simulierten Realabgas . .	125
8.2.2	Aktivität im simulierten Realabgas mit 5 mg/Nm ³ SO ₂	130
8.2.3	Untersuchung der katalytischen Aktivität der Feld-gealterten Kata- lysatoren	136
8.2.4	Untersuchungen an Katalysator C im simulierten Realabgas mit 7 ppm SO ₂	145
8.3	Charakterisierung	146
	Literaturverzeichnis	149

Kurzfassung

Die Klassifizierung von Formaldehyd als karzinogener Stoff der Kategorie 1B durch die EU hat zur Folge, dass Grenzwerte für dessen Ausstoß in den Mitgliedsstaaten verschärft werden.

Davon besonders betroffen sind Gasmotoren, welche im Zuge der Energiewende verstärkt eingesetzt werden. Diese zeichnen sich durch eine hohe Effizienz, Flexibilität, geringere CO₂ Emissionen sowie der Möglichkeit regenerativ hergestellte Treibstoffe zu verwenden aus. Da die zukünftigen Formaldehyd-Grenzwerte (≤ 15 ppm) durch innermotorische Maßnahmen nur mit einem hohen Effizienzverlust und stark erhöhten NO_x-Emissionen zu realisieren sind, wurden in der vorliegenden Arbeit außermotorische Maßnahmen, in Form von Oxidationskatalysatoren eingehend untersucht, mit dem Ziel die verschärften Grenzwerte ohne negative Auswirkungen auf die Gesamteffizienz zuverlässig einzuhalten. Zu diesem Zweck wurden fünf industrielle Katalysatoren sowie zwei synthetisierte Modellkatalysatoren und eine Auswahl an SCR-Katalysatoren in verschiedenen Gasmischungen (Modellgas, simuliertes Realabgas, Feldalterung, SO₂-haltige Abgasmischungen) auf ihre Aktivität und Stabilität zur Formaldehydoxidation untersucht. Die Modellkatalysatoren wurden zudem eingehend charakterisiert und einer ersten grundlegenden mechanistischen Studie unterzogen.

In Messungen mit einem vereinfachten Modellgas, das neben Formaldehyd ausschließlich Wasser und CO₂ enthielt, konnte mit Pt-basierten Katalysatoren ein nahezu vollständiger Umsatz über den gesamten betrachteten Temperaturbereich erzielt werden, was die relativ leichte Oxidierbarkeit von Formaldehyd aufzeigt. In einem deutlich anwendungsorientierterem, simulierten Realabgas wurde mit den Katalysatoren ebenfalls ein hoher Umsatz erzielt, jedoch mit einer stark reduzierten Aktivität bei niedrigen Temperaturen (≈ 150 °C). Vergleichbare katalytische Eigenschaften konnten auch nach einer Alterung über 100 Stunden unter simulierten Bedingungen beobachtet werden. Eine Deaktivierung konnte erst nach einer 100-stündigen Alterung in Anwesenheit des Katalysatorgifts SO₂ festgestellt werden. Während niedrige Konzentrationen nur zu einem geringen Abfall der katalytischen Aktivität führten, zeigten die Feld-gealterten sowie die mit höheren SO₂-Konzentrationen gealterten Proben eine deutliche Abnahme der Aktivität. Anhand einer alternativen Alterung mit transientem Temperaturverlauf, welche häufige Kaltstarts simulieren soll, konnte zudem demonstriert werden, dass dauerhaft hohe Temperaturen im

Verlauf der Alterung zu einer geringeren Deaktivierung führen, da nur geringe Mengen an SO_2 auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert werden.

Die Charakterisierung der Modellkatalysatoren mittels Elektronenmikroskopie (TEM), Röntgendiffraktometrie (XRD) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) ergab in beiden Fällen eine hohe Anzahl sehr kleiner Platinpartikel auf der Oberfläche der verschiedenen Trägermaterialien. Unterschiede aufgrund des Trägermaterials konnten hingegen beim Oxidationszustand der Pt-Partikel und der adsorbierten Schwefelmenge im Verlauf der SO_2 -Alterung beobachtet werden. Während auf Aluminiumoxid geträgertes Platin nahezu vollständig oxidiert vorlag, wurde ein hoher Anteil an metallischem Platin auf dem Titan-Silica-Träger detektiert. In beiden Fällen nahm der metallische Charakter der Nanopartikel mit steigenden Temperaturen unter *operando* Bedingungen weiter zu, was einen möglichen Hinweis auf die aktive Pt-Spezies für die Formaldehydoxidation gibt. Um den Gründen für die Unterschiede im Umsatzverhalten nachzugehen, wurden Messungen in verschiedenen Abgasmischungen durchgeführt, die einen stark inhibierenden Effekt von Stickstoffmonoxid auf die Formaldehydoxidation demonstrierten. Wurde hingegen Kohlenmonoxid zur Gasmischung zugegeben, verbesserte sich die Aktivität in gewissen Temperaturbereichen. In Anwesenheit beider Abgaskomponenten zeigten die Katalysatoren eine vollständige Deaktivierung bei $150\text{ }^\circ\text{C}$, gefolgt von einem rapiden Anstieg des Umsatzes, was den inhibierenden sowie fördernden Effekt von Kohlenmonoxid zeigt. Diese sind durch die kompetitive Adsorption, aber auch der oxidierenden (NO_2) bzw. reduzierenden (CO) Wirkung der Gase zu erklären.

Als Alternative zu teuren Edelmetall-basierten Oxidationskatalysatoren wurden verschiedene SCR-Katalysatoren auf ihr Potential zur Verringerung der Formaldehydemissionen untersucht. Betrachtet wurden Vanadium-Wolfram-Titanoxid (VWT) Katalysatoren mit unterschiedlichen Vanadiumbeladungen sowie zwei Eisen-Zeolithe (Fe/BEA und Fe/ZSM-5). Unter Modellbedingungen zeigten drei der vier untersuchten Katalysatorsysteme ein lineares Umsatz-Temperatur-Verhalten mit maximalen Umsätzen von 70 bis 90 % bei $500\text{ }^\circ\text{C}$. Diese Charakteristik ist für Anwendungen eher ungeeignet, da typische Betriebstemperaturen oft niedriger ausfallen, weswegen solche Systeme nur eine Nachoxidation der Abgase erlauben. Dem entgegen konnte der Fe/ZSM-5 Katalysator ein charakteristisches LightOff-Verhalten, mit einem vollständigen Umsatz ab ungefähr $350\text{ }^\circ\text{C}$ aufweisen. Für die Messungen im simulierten Realabgas wurde der niedrig beladene VWT-Katalysator aufgrund seiner höheren SO_2 -Resistenz ausgewählt. Hierbei zeigte sich gegenüber den Pulvermessungen, bedingt durch Transportlimitierung in den Kanälen, eine Abnahme der Aktivität. Diese Verluste wurden zum Teil kompensiert, wenn zusätzlich zur Formaldehydoxidation auch die SCR-Reaktionen abliefen. Wie bei den Katalysatoren auf Pt-Basis ist eine mögliche Erklärung die kompetitive Adsorption von NO_x und Formaldehyd an der Oberfläche sowie die oxidierende Wirkung von NO_2 an den aktiven Zentren. Im Rahmen dieser Studie wurden jedoch keine weiteren Untersuchungen zum Oxidationszustand der

V₂O₅-Partikel unter Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Die durchgeführten Messungen demonstrieren, dass eine Einhaltung der zukünftigen Grenzwerte für Formaldehyd mit aktuellen Oxidationskatalysatoren auch über längere Zeiträume sowie im Beisein von geringen Konzentrationen des Katalysatorgifts SO₂ zuverlässig sichergestellt werden kann. Zudem wurde der signifikante Einfluss der Betriebsparameter, sowie der Gaszusammensetzung auf das Umsatzverhalten Pt-basierter Katalysatoren aufgezeigt. Die gesammelten Ergebnisse stellen eine attraktive Grundlage für weitergehende Studien zum Mechanismus der Formaldehydoxidation über Edelmetall-basierten Katalysatorsystemen dar und zur Suche nach neuen Katalysatorformulierungen für die effiziente Entfernung von Formaldehyd.

Abstract

The classification of formaldehyde as a Category 1B carcinogenic substance by the EU has the effect of tightening emission limits in the Member States. Particularly affected are gas engines, which are increasingly being used in the course of the energy transition, due to their high efficiency, flexibility and the possibility to use renewable fuels (e.g. solar fuels). As the future limits for formaldehyde (≤ 15 ppm) can only be achieved through in-engine measures with high efficiency losses and greatly increased NO_x emissions, in the present work non-motorized measures, in the form of oxidation catalysts, were investigated in detail. The aim is to reliably meet the tightened limit values without negatively affecting the overall efficiency. For this purpose, five industrial catalysts, as well as two synthesized model catalysts and a range of SCR catalysts in different gas mixtures (model gas, simulated real exhaust, field aging, SO_2 -containing exhaust gas mixtures) were tested for their activity and stability for formaldehyde oxidation. The model catalysts were also characterized in detail including *operando* monitoring of the active species.

During measurements with a simplified model gas containing only water and CO_2 in addition to formaldehyde, almost complete conversion over the entire temperature range was observed, achieved with Pt-based catalysts, indicating the relatively easy oxidation of formaldehyde. In a much more application-oriented, lean simulated real exhaust gas, the catalysts also achieved high conversions, but with significantly reduced activity at low temperatures (≈ 150 °C). A similar behaviour could also be observed after aging for over 100 hours under simulated conditions. A more pronounced deactivation was detected after a 100-hour aging in the presence of the catalyst poison SO_2 . While low SO_2 concentrations led to only a small decrease in activity, a higher concentration of SO_2 as well as field aging led to a marked decrease in activity. On the basis of an alternative aging procedure with a transient temperature profile, which is supposed to simulate frequent cold starts, it was also possible to demonstrate that persistent high temperatures during aging lead to less deactivation, as smaller amounts of SO_2 are adsorbed on the catalyst surface compared to lower temperatures.

The characterization of the model catalysts by electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray absorption spectroscopy (XAS) revealed in both cases a high number of very small platinum particles on the surface of the different support materials. Differences due to the carrier material, on the other hand, could be observed

also in the oxidation state of the Pt particles and the adsorbed amount of sulfur in the course of the SO₂ aging step. While supported on alumina platinum was almost completely oxidized a high fraction of metallic platinum was detected on the titania-silica support. In both cases, the metallic nature of the nano particles continued to increase with increasing temperatures under *operando* conditions, suggesting a potential active Pt-species for formaldehyde oxidation. In order to investigate the reasons for the differences in the conversion behaviour, activity measurements were carried out in different exhaust gas mixtures, which demonstrated a strongly inhibiting effect of NO_x on the formaldehyde oxidation. In contrast, when carbon monoxide was added to the gas mixture, the activity improved once the CO oxidation was completed. In the presence of both exhaust gas components CO and NO_x, the catalysts showed complete deactivation at 150 °C, followed by a rapid increase in conversion, demonstrating the inhibiting and promoting effect of carbon monoxide. This can be explained by the competitive adsorption, but also by the oxidizing (NO₂) or reducing (CO) effect of the gases on the noble metal sites.

As an alternative to the expensive precious metal-based oxidation catalysts, various SCR catalysts have been investigated for their potential to reduce formaldehyde emissions. V₂O₅-WO₃-TiO₂ (VWT) catalysts with different vanadium loadings as well as two Fe-exchanged zeolites (Fe-BEA and Fe-ZSM-5) were considered. Under model conditions, three of the four catalyst systems studied, showed a linear increase of conversion as function of temperature with maximum values of 70 % (Fe-BEA) to 90 % (2 wt% VWT) at 500 °C. This characteristic is only suitable for applications downstream to a noble metal oxidation catalyst. In contrast to these catalysts, the Fe-ZSM-5 catalyst showed a characteristic lightoff behaviour with a complete conversion starting at about 350 °C. For simulated exhaust gas measurements with coated monoliths, the VWT catalyst was chosen due to its higher SO₂ resistance compared to zeolites. This catalyst showed a decrease in activity compared to the powder measurements due to transport limitation in the channels. Such losses were partially compensated if, in addition to the formaldehyde oxidation, the SCR reactions also took place. As on the Pt-based catalysts a possible explanation is the competitive adsorption of NO_x and formaldehyde on the surface as well as the oxidizing effect of NO₂ on the active sites. However, no further investigation on the oxidation state of the V₂O₅ particles under reaction conditions was performed within the scope of this study.

The measurements carried out in this work demonstrate that compliance with the future limit values for formaldehyde can be ensured over longer periods of time with current oxidation catalysts, as well as in the presence of low concentrations of the catalyst poison SO₂. In addition, the significant influence of the operating parameters as well as the gas composition on the conversion behaviour of Pt-based catalysts was demonstrated. The results obtained provide an attractive basis for the application of catalysts to remove formaldehyde from the exhaust gas of natural gas fueled engines and for finding new cata-

lyst formulations for efficient formaldehyde removal. The optimization of the condition may be improved by conducting further *in-situ* and *operando* studies to unravel the mechanisms for the reaction as well as the deactivation in sulfur containing gas atmosphere.

1 Einleitung

Formaldehyd (IUPAC: Methanal), als das entsprechende Aldehyd des Methans, ist ein Naturstoff, der in geringen Mengen sowohl als Zwischenprodukt beim Stoffwechsel von Säugetieren, als auch in Früchten oder Holz vorkommt. Eine weitere Quelle für Formaldehyd ist die unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, vor allem von Methan und Methanol. In der chemischen Industrie zählt Formaldehyd zu den wichtigsten organischen Grundstoffen (Produktionskapazität der BASF 2016 $\geq 600\,000$ t [1]) und dient als Edukt für viele chemische Verbindungen. Anwendung findet Formaldehyd als Ausgangsstoff für Polymere, wie Polyoxymethylen (POM) oder Harnstoff-Formaldehyd-Harzen, als Konservierungsmittel in Kosmetika, als Lösungsmittel für Farbstoffe, aber auch als Desinfektionsmittel in der Medizin. Da der Kontakt mit Formaldehyd zu Reizungen der Haut und Atemwege führen kann sowie eine Exposition über einen längeren Zeitraum in Tierversuchen mit Ratten nachweislich karzinogene Wirkung zeigte [2], wurde der Arbeitsplatzgrenzwert nach den Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 900) ab dem Jahr 2006 stufenweise von $0,62\text{ mg/m}^3$ auf $0,37\text{ mg/m}^3$ herabgesetzt [3]. Durch die Verordnung 605/2014 der EU wurde Formaldehyd offiziell als karzinogene Verbindung (Kategorie 1B) eingestuft, womit die Mitgliedstaaten zu einer Verschärfung der aktuellen Grenzwerte angehalten werden [4]. Der Bundesverband für Energie- und Wasserwirtschaft (BDEW) schloss sich dieser Verordnung mit einer Vollzugsempfehlung an in der eine Überarbeitung der TA-Luft [5] vorgeschlagen wird, nach der mit methanhaltigen Kraftstoffen betriebene Verbrennungsmotoranlagen auf einen Formaldehydemissionswert von 20 mg/m^3 begrenzt werden sollen, was einer Konzentration von ≤ 15 ppm entspricht [6].

Hiervon betroffen sind besonders moderne Gasmotoren, wie sie z.B. in Blockheizkraftwerken eingesetzt werden. Verbunden mit effektiven Zündsystemen und weiteren Technologien, wie beispielsweise Millersteuerzeiten, lassen sich mit dem Magerkonzept effektive Wirkungsgrade von über 45 % für den Verbrennungsmotor realisieren, welche im Verbund mit Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) auf annähernd 90 % für das Gesamtsystem gesteigert werden kann [7].

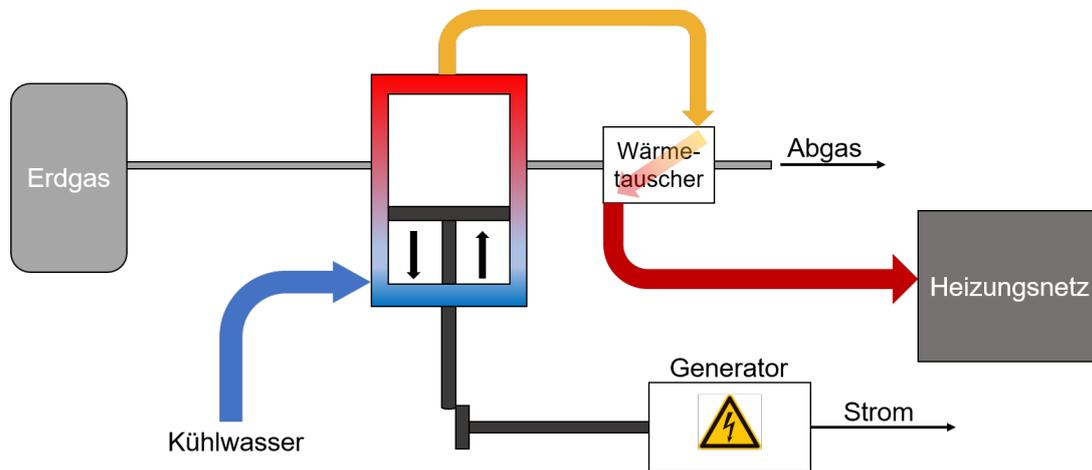


Abbildung 1.1: Aufbau eines Blockheizkraftwerks und der Kraft-Wärme-Kopplung über Generator und Wärmetauscher.

Weitere vorteilhafte Eigenschaften gegenüber Großkraftwerken stellen die erhöhte Flexibilität, wodurch auf Schwankungen bedingt durch regenerative Stromquellen (Photovoltaik, Windenergie) effizienter reagiert werden kann sowie die Möglichkeit einer Entlastung des Stromnetzes durch dezentrale Generatoren dar. Durch den molekularen Aufbau des Methans, dem Hauptbestandteil von Erdgas, mit seinem günstigen Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnis (4:1) ist zudem ein verbessertes CO_2 -Emissionsverhalten sowie verminderte HC, NO_x und Ruß-Emissionen gegenüber anderen fossilen Kraftstoffen verbunden. So fallen die CO_2 -Emissionen bezogen auf die produzierte Energiemenge gegenüber Benzinmotoren um ungefähr 20 % und im Vergleich zu Dieselmotoren um rund 4 % [8]. Durch eine Substitution des fossilen Erdgases mit Methan aus regenerativen Quellen ist eine weitere Verminderung der CO_2 Emissionen möglich. Neben Biogas und Grubengas eignet sich vor allem Methan aus sogenannten Power-to-Gas Prozessen. Dieser wird aus Wasserstoff, welcher über Elektrolyse gewonnen wird und CO_2 z.B. aus Abgasen synthetisiert (siehe Abb. 1.2). Bei der Verwendung von regenerativem Strom (z.B. Photovoltaik) wird somit eine nahezu neutrale CO_2 -Bilanz erreicht. Mit dieser Methode lässt sich zudem überschüssige Elektrizität effizient chemisch speichern. Da der Treibstoff gasförmig vorliegt und für eine optimale Gemischaufbereitung nicht zuerst verdampft werden muss, erfolgt keine Verbrennung von Kraftstofftröpfchen unter lokalem Sauerstoffmangel, wodurch Ruß-Emissionen nahezu vollständig entfallen. Bei den HC-Emissionen muss differenziert werden. Die Menge an toxischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen (z.B. Benzol) kann durch den Einsatz von Erdgas signifikant reduziert werden, während eine geringfügige Zunahme für CO-Emissionen auftritt [8].

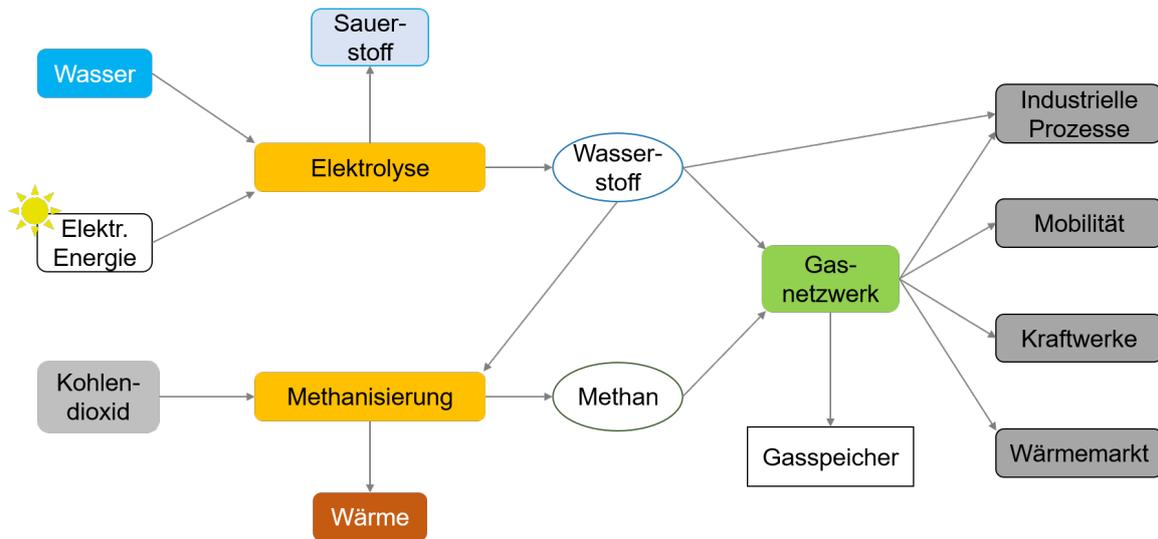


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Energiespeicherung mit Hilfe des Power-to-Gas Konzepts. Grafik adaptiert von www.gasunie.de [9].

Der verstärkte Einsatz von stationären Gasmotoren im urbanen Umfeld wirft die Frage nach Maßnahmen zur Einhaltung der gesetzlichen Grenzwerte von 15 ppm für Formaldehyd auf. Die technischen Möglichkeiten einer Reduzierung der Formaldehydemissionen lassen sich in innermotorische Maßnahmen und außermotorische Maßnahmen (Abgasnachbehandlung) einteilen. Die innermotorischen Stellhebel der Reduzierung der Emissionen an Formaldehyd liegen zum einen in einer konstruktiven Optimierung des Brennraums hin zu minimalen Schadvolumina (z.B. Feuersteg, wie dargestellt in Abb. 1.3), als auch zu einer optimierten Prozessführung in Form einer Homogenisierung des Luft-Brenngas-Gemisches sowie einer erhöhten Brenngeschwindigkeit [10]. Als Schadvolumina werden Bereiche im Brennraum bezeichnet in die die Flammenfront nicht vordringen kann, sodass dort befindlicher Brennstoff nicht vollständig verbrannt wird. Eine Homogenisierung zielt darauf ab einen gleichförmigen Verbrennungsablauf zu gewährleisten und ein Verlöschen der Flammenfront z.B. aufgrund besonders magerer Gemischbildung in Wandnähe zu verhindern. Eine wesentliche Größe des Motorprozesses ist das Verbrennungsluftverhältnis, da sie auch die Klopfneigung des Gemisches und die realisierbaren Verbrennungsschwerpunktlagen, sowie die NO_x - und Formaldehydemissionen beeinflusst.

Als außermotorische Maßnahmen stehen Abgasrückführung (AGR), regenerative thermische Oxidationsreaktoren und Oxidationskatalysatoren zur Verfügung. Die AGR ist ein häufig eingesetztes Mittel zur Verminderung der NO_x -Emissionen von Verbrennungsmotoren, indem ein Teil der Frischluft durch Verbrennungsgase ersetzt wird, lässt sich eine Absenkung der Brennraumtemperatur erreichen. Bei Gasmotoren kann so der Anteil, sowie die Oxidation von unverbranntem Kraftstoff im Abgastrakt verringert werden. Regenerative, thermische Oxidationsreaktoren, welche Methan im Abgas bei etwa 800 °C verbrennen

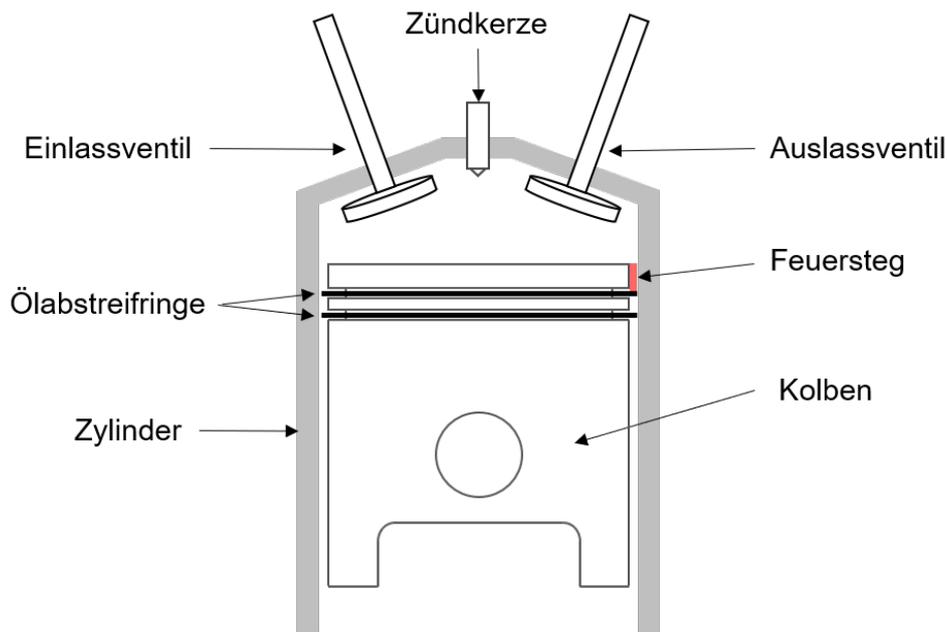


Abbildung 1.3: Schematischer Querschnitt durch den Brennraum eines Hubkolbenmotors mit Bezeichnung wichtiger Komponenten.

und bei ausreichender Methankonzentration autotherm betrieben werden können, zeichnen sich durch eine hohe Effektivität aus. Nachteilig wirkt sich bei bedarfsgesteuerten BHKWs das träge Anfahrverhalten eines solchen Oxidationsreaktors sowie die hohen Baukosten und der benötigte Bauraum aus [11]. Da zudem die Methankonzentration im Abgas von hocheffizienten BHKW zu gering für einen autothermen Betrieb sind, muss diese über eine nachträgliche Kraftstoff-Einspritzung angehoben werden, was eine Steigerung der CO_2 -Emissionen und Betriebskosten bedeutet. Oxidationskatalysatoren hingegen bieten den Vorteil, dass mit geringem Bauraumbedarf bei niedrigen Temperaturen hohe Umsätze erreicht werden [12]. Die geforderten geringen Konzentrationen ($\leq 15 \text{ ppm}$) stellen hierbei jedoch hohe Ansprüche an die Aktivität und Stabilität gegenüber Deaktivierung der verwendeten Katalysatoren. Es gilt daher zu untersuchen, ob solch niedrige Konzentrationen bei den geforderten hohen Raumgeschwindigkeiten erreicht werden können, beziehungsweise eine weitere Absenkung technisch möglich ist.

Unter diesen Gesichtspunkten wurden in der vorliegenden Arbeit fünf industrielle, Pt-basierte Oxidationskatalysatoren auf ihre Aktivität unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (Variation von Raumgeschwindigkeit und Abgaszusammensetzung) sowie ihre Stabilität unter verschiedenen Alterungsbedingungen untersucht, mit dem Ziel die verschärften Grenzwerte, ohne negative Auswirkungen auf die Gesamteffizienz, zuverlässig einzuhalten. Hierzu wurden die Katalysatoren unter simulierten Abgasbedingungen im Labor für jeweils 100 Stunden im schwefelfreien Abgas sowie bei niedriger und hoher Schwefelkonzentration gealtert, wobei auch der Einfluss der Temperatur auf die Deaktivierung einbezogen wurde. Zur Vergleichbarkeit der Deaktivierung unter Laborbedingungen

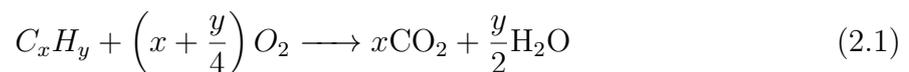
wurden frische Proben für 200 Tage an einem Blockheizkraftwerk, welches mit Biogas betrieben wurde, eingesetzt. Die so gealterten Proben wurden mittels Light-Off und Temperatur-programmierter (TPR) SO₂-Desorptions Messungen auf ihre Restaktivität und die gespeicherte Schwefelmenge untersucht.

Um den Einfluss des Trägermaterials bewerten zu können und eine Vergleichsbasis zu den kommerziellen Katalysatoren zu erhalten, wurden zusätzlich zwei Pt-basierte Katalysatoren (Pt/Al₂O₃ und Pt/TiO₂-SiO₂) hergestellt, welche mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie (XRD), Elektronenmikroskopie (TEM) sowie *in-situ* und *operando* Röntgenspektroskopie (XAS) charakterisiert wurden. Diese Modellkatalysatoren wurden in Form von Pulvermessungen eingehend auf ihre Aktivität, die Resistenz gegenüber SO₂ Vergiftung sowie den Einfluss verschiedener Abgaskomponenten auf den Formaldehydumsatz untersucht. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde ein Modellkatalysator ausgewählt und auf einen keramischen Wabenkörper aufgetragen, mit welchem die zuvor für die industriellen Proben beschriebenen Messungen durchgeführt wurden. Abschließend wurde die Möglichkeit getestet, Formaldehyd mittels Katalysatoren zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden zu oxidieren. Da die kontinuierliche Steigerung der Effizienz von Verbrennungsmotoren oft mit einem Anstieg der NO_x-Emissionen einhergeht, werden solche SCR-Katalysatoren auf V₂O₅ beziehungsweise Fe- oder Cu-Basis immer häufiger eingesetzt um die strengen Grenzwerte einzuhalten. Die Zusammenfassung der Reaktionsprozesse (Formaldehydoxidation/NO_x-Reduktion) in einem Bauteil, ähnlich einem 3-Wege-Katalysator, verringert nicht nur den konstruktiven Aufwand sowie den Abgasgedruck, sondern ermöglicht zudem den Verzicht auf einen teuren Oxidationskatalysator auf Edelmetallbasis.

2 Stand der Forschung und Technik

2.1 Entstehung von Emissionen

In Verbrennungsmotoren werden zumeist fossile Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff aus der Luft umgesetzt. Die chemisch Energie wird bei diesem Prozess in Form von Wärme freigesetzt und kann über den Effekt der thermischen Expansion z.B. in einem Hubkolbenmotor über den Kurbeltrieb in Arbeit umgewandelt werden. Im Idealfall entstehen bei dieser Reaktion nur die gesundheitlich unbedenklichen Produkte, Kohlenstoffdioxid und Wasser.



Im Realfall entstehen durch unvollständige Verbrennung, welche ein radikalischer Prozess ist, Schadstoffe wie Kohlenmonoxid (CO), Ruß, Stickoxide (NO_x) und abhängig vom Kraftstoff verschiedene Kohlenwasserstoffe. Gründe für die unvollständige Verbrennung sind zum einen eine unzureichende Homogenisierung des Kraftstoff-Luft-Gemisches und zum anderen sogenannte Quenching-Prozesse, bei denen aufgrund des Wand-Wärme-Übergangs die Flammenfront in Wandnähe verlöscht [13]. Diesen Effekten kann gegengesteuert werden z.B. durch Sauerstoffüberschuss, einer optimierten Vermischung oder geschichteten Brennvorgängen, bei dem ein brennfähiges Gemisch ausschließlich um die Zündquelle herum erzeugt wird, wodurch jedoch die Bildung anderer Schadstoffe begünstigt werden kann. Besonders häufig geht mit der Steigerung des Wirkungsgrads eine Erhöhung der Produktion der Stickoxide (NO und NO₂) einher. Diese sind Nebenprodukte der Verbrennung bei Anwesenheit von Luft-Stickstoff, welcher bei den hohen Verbrennungstemperaturen mit Luft-Sauerstoff (Zeldovich-Mechanismus) reagiert [14]. Das Verhältnis von dosierter Luftmasse zur Luftmasse, welche für eine stöchiometrische Verbrennung des eingespritzten Kraftstoffs benötigt wird, ist als Verbrennungsluftverhältnis oder auch Luftzahl λ definiert. Dieses beeinflusst den Verbrennungsverlauf, also die Flammenfrontgeschwindigkeit sowie den erreichbaren Umsatz maßgeblich, sodass die dimensionslose Kennzahl λ oftmals genutzt wird um die Brenntemperaturen, den Wirkungsgrad sowie die Schadstoffentstehung zu beschreiben [15].

$$\lambda = \frac{\text{dosierte Luftmasse}}{\text{stöchiometrisch benötigte Luftmasse}} \quad (2.2)$$

Bei einem Luftüberschuss wird von einer "mageren" Verbrennung ($\lambda > 1$) gesprochen, wohingegen ein Betrieb unter Luftmangel als "fette" Verbrennung ($\lambda < 1$) bezeichnet wird. Eine vollständige Verbrennung wird theoretisch bei einem stöchiometrischen Gemisch erreicht. Im Realfall können jedoch aufgrund von unzureichender Durchmischung lokale Inhomogenitäten auftreten, wodurch Teile des Brennstoffs unvollständig verbrennen. Bei ausreichender Abgastemperatur können diese Emissionen im Abgastrakt beziehungsweise im Katalysator in einer Nachverbrennung mit Restsauerstoff umgesetzt werden [15]. Im Realfall lässt sich eine vollständige Verbrennung durch einen moderaten Sauerstoffüberschuss erreichen. Dieses magere Brennverfahren zeichnet sich durch sehr hohe Wirkungsgrade und damit sehr hohe Brennraumtemperaturen aus, was die Bildung von Stickoxiden begünstigt. Exemplarisch für die magere Verbrennung steht der Selbstzünder (Diesel), der aufgrund der hohen Kompression ausreichend hohe Temperaturen erreicht, um den Kraftstoff ohne eine externe Zündquelle auch bei sehr hohen λ -Werten (1,3-2,0) zu entzünden. Daher zeichnen sich Dieselmotoren durch eine überdurchschnittlich hohe Effizienz im Vergleich zu anderen Verbrennungsmotoren aus, weisen aber auch besonders hohe NO_x -Emissionen auf [16]. Eine häufig angewendete innermotorische Maßnahme gegen diese erhöhten Emissionen ist die Abgasrückführung (AGR). Hierbei werden heiße Verbrennungsprodukte, aus dem Abgastrakt erneut in den Zylinder geleitet und sorgen dort aufgrund des erhöhten Energieeintrags zu einer besseren Durchmischung sowie zu einer Verdünnung des Reaktionsgemisches, wodurch die Verbrennungsendtemperatur und damit die thermische NO_x -Bildung verringert wird. Bei den sogenannten geschichteten Brennverfahren wird der Quenching-Effekt umgangen, indem der Kraftstoff relativ kurz vor der Zündung (bei fremd gezündeten Motoren) direkt eingespritzt wird. Hierdurch wird ein zündfähiges Gemisch zumeist im Zentrum des Brennraums generiert, sodass eine Verlöschung der Flammenfront durch Wand-Wärme-Übergänge aufgrund der Distanz zur Zylinderwand vermieden wird. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist die stark verkürzte Gemischaufbereitungszeit, wodurch zum Zeitpunkt der Zündung der flüssige Kraftstoff noch nicht vollständig in die Gasphase übergegangen ist. Aufgrund des höheren Siedepunkts von Kraftstoff wird dieser Faktor beim Selbstzünder (Diesel) zusätzlich verstärkt. Bei der Verbrennung neigen diese Tröpfchen, aufgrund des lokal fetten Gemisches zu Rußpartikelbildung [15]. Die Menge an gebildetem Ruß (PM – Particulate Matter) steht dabei im inversen Verhältnis zu den NO_x -Emissionen (NO_x -PM Trade-Off) [17]. Abhängig von der Partikelgröße kann dieser schädliche Auswirkungen auf die Umwelt und Gesundheit haben. Größere Partikel können zumeist über die Nase herausgefiltert werden. Als hochgradig gesundheitsschädlich werden hingegen Partikel mit einer Größe $< 2,5 \mu\text{m}$ (Feinstaub-Kategorie $\text{PM}_{2,5}$) angesehen. Diese können ungehindert in die Lunge vordringen und über die Lungenbläschen in den

Blutkreislauf aufgenommen werden, was zu Schleimhautreizungen oder Thrombose führen kann [18]. Rußpartikel aus aromatischen Verbindungen und teiloxidierten Verbindungen wie Aldehyden können zudem kanzerogen oder mutagen wirken [19].

Gasförmige Kraftstoffe bieten den Vorteil äußerst rußarm zu verbrennen und im Fall von Methan ein günstiges Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnis zu bieten, sodass bei der Verbrennung geringere Mengen des Treibhausgases CO_2 pro erzeugter Leistung (Watt) entstehen. Nachteilig wirkt sich hingegen die Reaktionsträgheit von Methan aus. Die dadurch bedingt langsame Brenngeschwindigkeit erlaubt zwar eine hohe Kompression, allerdings wird auch Quenching begünstigt. Daher weisen Erdgasmotoren oftmals einen höheren Anteil an CO und unverbranntem Methan sowie Formaldehyd im Abgas auf. Letzteres wurde nach neuesten Studien als karzinogener Stoff eingestuft und ist daher im Abgas streng limitiert (15 ppm) [4, 5]. Formaldehyd ist ein partielles Verbrennungsprodukt von Methan, welches beim Abbruch des Reaktionspfades hin zu Kohlenstoffdioxid entsteht (siehe Reaktionspfad Methanoxidation in Abbildung 2.1) [20]. Vergleichbar zur Entstehung der Methanemissionen wird Formaldehyd in kälteren Regionen des Motors gebildet (unvollkommene Verbrennung), wie sie beispielsweise während der Expansionsphase oder in der Nähe kälterer Brennraumwände auftreten [21]. In Studien zum Abgasverhalten von Erdgasmotoren wurde ein proportionaler Anstieg der Formaldehydemissionen mit den Methanemissionen beobachtet [11].

Dies ist vor allem bei Magermotoren der Fall, da durch den Luftüberschuss ein niedrigeres Temperaturniveau im Zylinder mit einem hohen Anteil an Restsauerstoff erreicht wird. Quellen für unverbrannte Kohlenwasserstoffe sind zudem auch Schadvolumina wie der Feuersteg (siehe auch Abbildung 1.3), in welche die Flammenfront nicht eindringen kann und somit der dort befindliche Kraftstoff erst in der Expansionsphase in den Brennraum gelangt. Weitere Ursachen der Kohlenwasserstoffemissionen bei Magermotoren sind eine unzureichende Durchmischung der Zylinderladung. Eine nähere Betrachtung der Formaldehyd-Bildung, sowie der Wirkmechanismen zur innermotorischen Vermeidung von Formaldehyd wurde von Bauer et al. im Rahmen eines FVV-Forschungsvorhabens durchgeführt [10]. Zusätzlich zur verringerten Temperatur haben auch andere Parameter Einfluss auf die Zu- oder Abnahme der Formaldehydemissionen. Zum Beispiel scheint die Anwesenheit von anderen Kohlenwasserstoffen im verwendeten Kraftstoff die Menge an Formaldehyd im Abgas zu verringern [22].

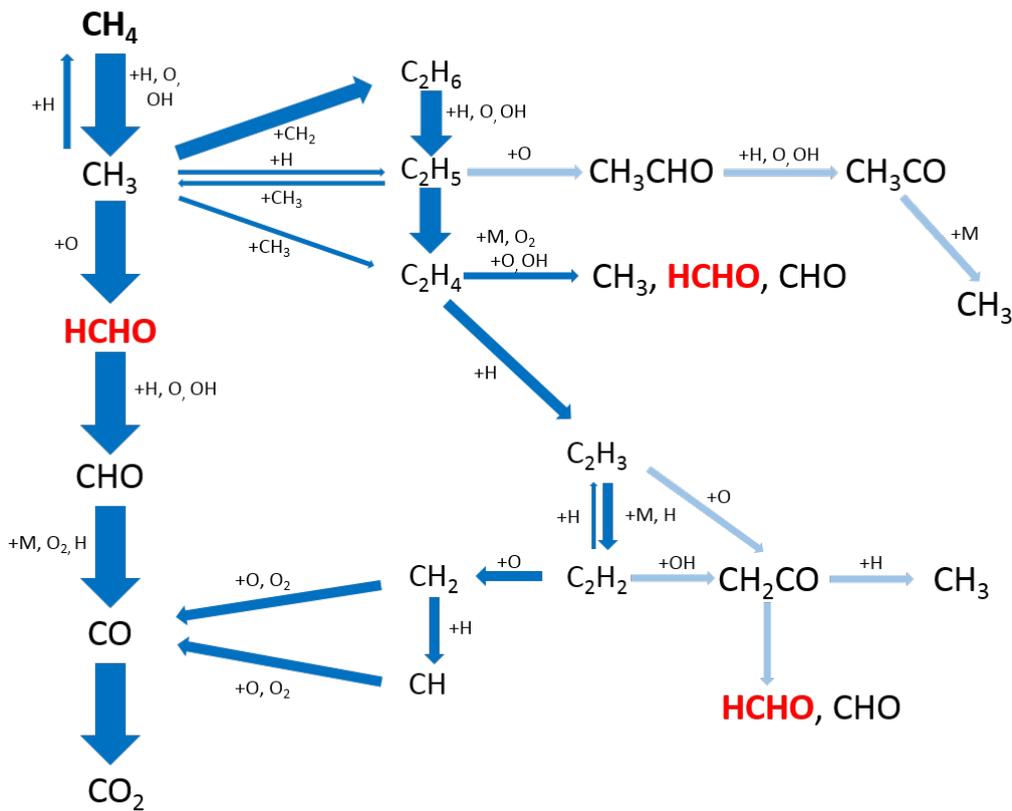
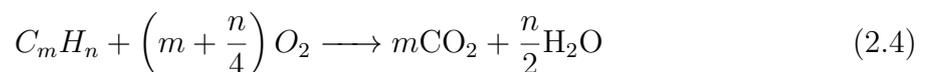


Abbildung 2.1: Reaktionspfade der Methanoxidation mit möglichen Formaldehydquellen, adaptiert von [20].

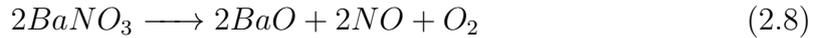
2.2 Grundlagen der Abgasnachbehandlung bei Verbrennungsmotoren ¹

Mit stringenteren Grenzwerten ist eine Zunahme der Komplexität von an Verbrennungsmotoren gekoppelten Abgassträngen zu beobachten. Bei stöchiometrisch betriebenen Benzinmotoren können mit Hilfe eines sogenannten 3-Wege-Katalysators (TWC - Three Way Catalyst) nahezu sämtliche Emissionen (CO, HC und NO_x) umgesetzt werden (siehe Gl. 2.3 - 2.5). Die Aufrechterhaltung aller drei Reaktionen ist jedoch nur in einem engen Betriebsbereich um $\lambda=1$ gewährleistet.

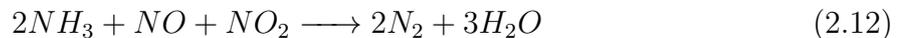
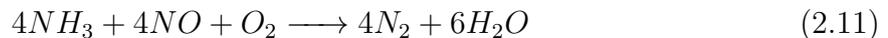


¹Teile dieses Kapitels wurden in folgendem Bericht verwendet: „Reduzierung der Formaldehydemissionen bei Magergasmotoren“ T. Schedlbauer, A. Schröder, FVV Abschlussbericht Projekt-Nr 1187, 2017

Bei einem modernen, direkt einspritzenden Magermotor, welcher abhängig vom Lastprofil in einem breiten λ -Bereich betrieben wird, erfüllt der TWC im effizienten Magerbetrieb nur die Funktion eines Oxidationskatalysators (Gl.2.3 und Gl.2.4). Für die Umsetzung der Stickoxidemissionen, welche im Vergleich zum stöchiometrischen Betrieb höher ausfallen, werden zusätzlich Katalysatoren benötigt. Für kleinvolumige Motoren hat sich hierfür der NSC-Katalysator (NO_x Storage Catalyst) etabliert, da er einen geringen Bauraumbedarf aufweist. Ein NSC enthält zumeist auf Al_2O_3 oder CeO_2 geträgertes BaCO_3 bzw. $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ und Pt, wodurch Stickoxide weiter zu NO_3^- oxidiert und in Form von BaNO_3 im Kristallgitter gespeichert werden, wobei CO_2 freigesetzt wird. Durch kurze fette Verbrennungsphasen kann dieser Prozess umgekehrt und das freigesetzte NO_x entweder direkt umgesetzt oder über einen nachgeschalteten TWC reduziert werden.



Diese Prozessführung ist für Diesel- und große Benzinmotoren nur in geringem Umfang sinnvoll, da häufig deutlich größere Mengen an NO_x anfallen und beim Diesel konzeptbedingt eine fette Verbrennung nur durch eine nachträgliche Einspritzung von Kraftstoff in den Abgasstrang realisierbar ist [23]. Im mobilen Sektor werden daher vermehrt die gegenüber dem NSC deutlich effizienteren SCR-Katalysatoren eingesetzt, welche durch die Verwendung eines Reduktionsmittels (NH_3) in der Lage sind, Stickoxide kontinuierlich auch bei magerem Motorbetrieb umzusetzen und ohne den Einsatz von Edelmetallen auskommen, was sie deutlich preiswerter macht [24]. Dabei wird zwischen der Standard-SCR (2.11), der Fast-SCR (2.12) und der NO_2 -SCR (2.13) unterschieden [25]. Da NO einen Großteil der NO_x -Emissionen darstellt, läuft in einem SCR-Katalysator vorwiegend die Standard-SCR-Reaktion ab. Häufig wird jedoch mit einem vorgeschalteten Oxidationskatalysator das Gleichgewicht Richtung NO_2 verschoben, um die wesentlich schnellere Fast-SCR-Reaktion zu begünstigen [26, 27].



Da aus sicherheitstechnischen Gründen das Reduktionsmittel nicht im gasförmigen Zustand mitgeführt werden kann, wird es in Form einer wässrigen Harnstofflösung (Adblue[®]) mitgeführt und vor dem SCR-Katalysator eingespritzt. Über Thermolyse- (Gl.2.14) sowie Hydrolyse-Reaktionen (Gl.2.15) wird der Harnstoff zersetzt und Ammoniak freigesetzt [24, 28].



Grundlegender Nachteil eines solchen Systems ist die Inaktivität unterhalb der Zersetzungstemperatur von ungefähr 180 °C der Harnstofflösung. Bei niedrigeren Temperaturen findet die Verdampfung schneller statt als die Zersetzung, wodurch Ablagerungen (z.B. Biuret und Cyanursäure) entstehen, welche z.B. negative Auswirkungen auf das Strömungsprofil (erhöhter Gegendruck) haben können [29–31]. Durch eine Optimierung der Einspritzung sowie der katalytischen Zersetzung kann das Arbeitsfenster erweitert werden. In einigen Kraftfahrzeugen werden aktuell eine Kombination von NSC und SCR-Katalysatoren eingesetzt, um bei niedrigen Temperaturen, z.B während des Kaltstarts, NO_x speichern zu können und dieses bei höheren Temperaturen wieder freizusetzen, um es dann mit Hilfe des SCR-Katalysators umzusetzen [32].

Es existiert eine breite Auswahl an verschiedenen SCR-Katalysatoren zur Entfernung der Stickoxide aus Abgasen, welche entsprechend der jeweiligen Anforderungen zum Einsatz kommen. So erfordern z.B. stationär betriebene Anlagen ein kleineres Arbeitsfenster auf die Betriebstemperatur bezogen in dem der Katalysator aktiv sein muss, als Motoren im mobilen Sektor (PKW, LKW, Nutzfahrzeuge). Daher finden für stationäre Großmotoren hauptsächlich vanadiumbasierte Katalysatoren Verwendung. Diese enthalten Vanadiumoxid (V₂O₅ 1-3 Gew.-%) als aktive Komponente, sowie Wolframoxid (WO₃ 8-10 Gew.-%) als Promotor auf Titanoxid als Trägermaterial [27, 33]. Das WO₃ steigert hierbei die katalytische Aktivität des V₂O₅ [34, 35], die Anzahl acider Zentren sowie die Stabilität der Anatasmodifikation des TiO₂ und verhindert somit eine Umstrukturierung (Anatas → Rutil) bei hohen Temperaturen, womit eine Abnahme der Oberfläche verbunden wäre [36]. Der Katalysator weist zudem eine hohe Resistenz gegenüber SO₂-Vergiftung auf, was für Anwendungen auf dem maritimen Sektor eine besondere Relevanz hat, da hier Kraftstoffe mit einem deutlich höheren Schwefelgehalt verwendet werden. Die thermische Stabilität von VWT-Katalysatoren ist jedoch eingeschränkt, bedingt durch die Neigung des Trägermaterials zum Sintern sowie aufgrund von Umstrukturierungen der katalytisch aktiven V₂O₅-Monolage [37] bei Temperaturen oberhalb von 550 °C. Zudem ist Vanadiumoxid bei solchen Temperaturen teilweise flüchtig und in der Lage, toxische Vanadiumverbindungen

(alle Verbindungen der Oxidationsstufen V^{+4} und V^{+5} nach TRGS900) zu bilden [3, 38]. Daher werden für Anwendungen auf dem mobilen Sektor thermisch stabilere Fe- und Cu-Zeolithe, wie z.B. Zeolithe mit den Strukturen ZSM-5, BEA oder SSZ-13 eingesetzt [39–45]. Die Unterscheidung dieser Strukturen erfolgt anhand der Porengrößen und der Vernetzung der Kanäle [46]. So erhöht beispielsweise eine dreidimensionale Vernetzung der Kanäle die Diffusion innerhalb der Kristallite. Die katalytische Aktivität solcher SCR-Katalysatoren ergibt sich aus der hohen spezifischen Oberfläche von Zeolithen und den damit verbundenen Ionen-Austauschplätzen, sowie der hohen Anzahl saurer Zentren, welche NH_3 speichern können. An den redoxaktiven Metallionen (Fe^{3+} und Cu^{2+}) kann dieses NH_3 dann zusammen mit NO_x zu N_2 und H_2O reagieren [47]. Die Cu-Zeolithen zeichnen sich vor allem durch ihre ausgezeichnete Niedrigtemperaturaktivität aus, während Fe-Zeolithe vor allem bei hohen Temperaturen beständig sind [48, 49]. Dies ist im mobilen Sektor relevant, da zum einen Kaltstarts, in denen ein Großteil der Gesamtemissionen ausgestoßen wird, wesentlich häufiger vorkommen, aber auch höhere Temperaturen z.B. zur Regeneration von Diesel-Partikel-Filtern (DPF) regelmäßig erreicht werden. Ein weiterer Vorteil gegenüber VWT-Katalysatoren ist die höhere Flexibilität beim NO_2 -Gehalt im Abgas [27].

Nachteilig bei zeolithbasierten Systemen wirkt sich die erhöhte Empfindlichkeit gegenüber SO_x -Vergiftung vor allem bei der Verwendung von Cu-Ionen aus. Eine verringerte Aktivität zeigt sich schon bei kleinen Konzentrationen von SO_2 [50]. Deutlich gravierender ist die Deaktivierung durch SO_3 im Abgas, das durch Oxidation an vorgelagerten Edelmetall-Katalysatoren (DOC, TWC) entstehen kann. Diese Neigung ist auf die erleichterte Bildung von Sulfaten bei Al-basierten Systemen im Gegensatz zu Ti-basierten Systemen zurückzuführen [51–54]. Für Fahrzeuge, welche mit schwefelarmen Kraftstoffen betrieben werden, stellen zeolithbasierte SCR-Katalysatoren daher eine hocheffiziente Möglichkeit zur Abgasnachbehandlung dar. In Märkten in denen Kraftstoffe von geringerer Güte eingesetzt werden, sind weiterhin häufig VWT-Katalysatoren anzutreffen, was eine entsprechende Applikation der gesamten Abgasnachbehandlung erfordert.

2.3 Abgasnachbehandlung bei Methan betriebenen Motoren

Bei der Verbrennung von Methan entstehen als unerwünschte Emissionen – wie schon in Kapitel 2.1 ausgeführt – hauptsächlich Kohlenmonoxid und Formaldehyd. Aufgrund der unvollständigen Verbrennung kommt es allerdings auch zu einem nicht unerheblichen Schlupf an Methan, sogenannter Methan-Slip. Methan ist zwar für den Menschen nicht giftig, verfügt jedoch über einen mehr als 20-fach höheren Treibhauseffekt als CO_2 [55].

Dies wirkt der Intention entgegen Erdgasmotoren aufgrund ihres günstigen Wasserstoff zu Kohlenstoff-Verhältnisses (1:4) als umweltfreundlichen Antrieb einzusetzen. Die partiell oxidierten Abgaskomponenten CO und Formaldehyd sind hoch reaktiv, weswegen ihnen mit einem herkömmlichen Oxidationskatalysator begegnet werden kann. Methan als thermodynamisch stabilstes Alkan erfordert hingegen hoch aktive Katalysatoren zur Oxidation. In eingehenden Studien hat sich Palladium als aktivstes Element für die Methanoxidation herausgestellt[56–59]. Eine Herausforderung beim Einsatz von Pd-Katalysatoren ist deren Deaktivierung aufgrund von Wasser [60] und Schwefelkomponenten [61] im Abgas. Wie in Gleichung 2.1 gezeigt, ist Wasser ein elementarer Bestandteil im Abgas von Verbrennungsmotoren, welche mit Kohlenwasserstoffen betrieben werden. Schwefelverbindungen kommen hingegen als Verunreinigung beziehungsweise Odorierungsmittel von Erdgas vor und werden im Verlauf des Verbrennungsprozesses zu Sulfaten oxidiert, welche sich durch eine hohe Affinität zu Metallen auszeichnen. In neueren Studien zur Methanoxidation im Abgas von Gasmotoren werden daher bimetallische Pd/Pt Katalysatoren eingesetzt, die eine deutlich verbesserte Stabilität unter realen Bedingungen versprechen [61–66].

Im Gegensatz zur Umsetzung von Methan, welche hohe Temperaturen erfordert ($> 300\text{ °C}$) erfolgt die Oxidation von Formaldehyd typischerweise bei wesentlich niedrigeren Temperaturen. Bislang wurden verschiedene Katalysatorsysteme in der Literatur zur Reduktion von Formaldehydemissionen vorgestellt, wobei die meisten jedoch nicht im Umfeld der Abgasnachbehandlung angesiedelt sind [67, 68]. Insbesondere Edelmetall-basierte Systeme wurden für die katalytische Reduktion von Emissionen an Verbrennungsmotoren [69, 70], sowie anderen industriellen Anwendungen [71–74] getestet und zeigten vielversprechende Ergebnisse. Neben den besonders aktiven Edelmetallen Palladium und Platin [75] konnten vor allem auch Übergangsmetalle wie Mangan [76], Silber [77] oder Gold [78] eine hohe Aktivität gegenüber Formaldehyd demonstrieren. So konnte z.B. Álvarez-Galván et al. [79] zeigen, dass Mangan basierte Katalysatoren Formaldehyd und Methanol bei Temperaturen zwischen 180 und 250 °C umsetzen. Hierbei wurde die Aktivität allerdings nur in einer vereinfachten Gaszusammensetzung untersucht (Sauerstoff, Stickstoff, Formaldehyd und Methanol). Bei der Zugabe geringer Mengen Palladium ($< 1\%$) verbesserte sich die Aktivität des Katalysators signifikant und die Light-Off-Temperatur verschob sich zu geringeren Temperaturen ($\Delta T = 60 - 80\text{ °C}$) [79]. Es wurde jedoch auch festgestellt, dass der Formaldehydumsatz während des Langzeitbetriebes abnimmt ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mn-Pd}$ -Katalysator), was für einen kontinuierlichen Betrieb an Motoren ein großes Problem darstellt. Interessante Ergebnisse wurden auch auf dem Gebiet der Raumluftreinigung mit Hilfe von Katalysatoren erhalten. In einer Veröffentlichung von Ma et al. [80] wurden hoch aktive Katalysatoren basierend auf Silber und Ceroxid synthetisiert. Spezielle Partikelgeometrien, so genannte „nanospheres“ [81] zeigten deutlich geringere Light-Off-Temperaturen im Vergleich zu konventionell hergestellten Ag/CeO_2 -Katalysatoren oder reinem CeO_2 . Eine

hohe Aktivität bei Raumbedingungen konnte auch für Gold-basierte [82, 83] und Platin-basierte Katalysatoren [73, 74, 84] gefunden werden. Da die Verbrennung von Benzin oder Dieselmotoren nur geringe Mengen an Formaldehyd hervorruft, rückte die Forschung nach Katalysatoren zur Formaldehydoxidation erst mit der Einführung von Methanol als Kraftstoffzusatz beziehungsweise -ersatz in den Fokus der Wissenschaft. Sodhi et al. [85] untersuchten dazu Anfang der 90er Jahre die Kinetik der Formaldehydoxidation über Platinkatalysatoren, wie sie auch als Drei-Wege-Katalysator eingesetzt werden in einem beheizten Batch-Reaktor und erzielten damit hohe Umsätze. Peng et al. [68] führten Untersuchungen zu verschiedenen Metallen als aktive Spezies zur Formaldehydoxidation geträgert auf TiO_2 durch und konnten zeigen, dass Platin gefolgt von Rhodium und Palladium die höchste Aktivität aufweist.

Tabelle 2.1: Formaldehydumsätze über verschiedenen TiO_2 geträgerten Katalysatoren bei zwei Temperaturen. Daten entnommen aus Peng et al. [68].

Temp	Pt/ TiO_2	Pd/ TiO_2	Rh/ TiO_2	Mn/ TiO_2	Cu/ TiO_2
40 °C	80 %	15 %	15 %	5 %	0 %
90 °C	98 %	60 %	59 %	11 %	8 %

In einer Studie von Mogi et al. [69] aus dem Jahr 1999 erwiesen sich auf Aluminiumoxid geträgerte Platinkatalysatoren im Abgas von Dieselmotoren schon bei sehr geringen Beladungen (ausgehend von 0,02 g Pt/l) als vielversprechende Katalysatoren zur Reduzierung von Formaldehyd. Die hohe Effektivität von Edelmetall-basierten Oxidationskatalysatoren zur Reduktion von Formaldehydemissionen wurde schon von Ayala et al. [86] in einer Studie zur Abgasnachbehandlung von CNG-Nahverkehrsbussen (compressed natural gas) demonstriert. In dieser wurde das Abgas von drei Bussen (davon 2 mit Oxidationskatalysator ausgerüstet) analysiert und eine Abnahme der Formaldehydemissionen von bis zu 96 % beobachtet. Weitere Studien unterstützen diese Ergebnisse und zeigen zudem, dass energetisch effizientere Magermotoren aufgrund der höheren Brennraumtemperaturen signifikant höhere Emissionen an Formaldehyd und Stickoxiden entwickeln, während stöchiometrisch betriebene Motoren äußerst emissionsarm verbrennen [87–90].

Der Mechanismus der Formaldehydoxidation auf Platin-basierten Metalloxid geträgerten Oxidationskatalysatoren erfolgt Zhang et al. [73] zufolge über die Bildung von Formaten. Die Edelmetallzentren dienen hierbei hauptsächlich der Aktivierung des Sauerstoffs, welcher dann mit Formaldehyd zu einem gebundenen Format unter Abspaltung von Wasserstoff reagiert (siehe Abbildung 2.2). In einem zweiten Reaktionsschritt erfolgt die Oxidation des Formats zu CO_2 und Wasser. In der Literatur existieren jedoch auch wesentlich komplexere Modelle, wie zum Beispiel der von Konnov et al. [91] vorgestellte Mechanismus, welcher

höheren Temperaturen vor allem durch ein Sintern der Nanopartikel ab. Hierfür sind vor allem zwei Mechanismen bekannt, die Partikelmigration und die Ostwald-Reifung, benannt nach dem Chemiker und Nobelpreisträger Wilhelm Ostwald [98]. Die Migration von Edelmetallpartikeln wird speziell bei mittleren Temperaturen (400-700 °C) stark durch die anliegende Atmosphäre beeinflusst. So kann nicht nur Wasserdampf, sondern auch das Anliegen einer oxidierenden Atmosphäre den Sinterungsprozess fördern [95, 99]. Dieser Effekt korreliert mit der höheren Mobilität von Edelmetalloxiden gegenüber der korrespondierenden metallischen Phase, was sich in den Schmelz- und Tamman-Temperaturen widerspiegelt [99]. Wie von Auvray et al. [100] für Pt/Al₂O₃ Katalysatoren, welche bei 500 °C für 2 h in 8 % O₂ und 500 ppm NO in Ar konditioniert wurden und mit hoher Wahrscheinlichkeit oxidiertes Platin enthalten, beobachtet, sinkt die Dispersion unter inerten oder oxidierenden Bedingungen schneller, als in einer reduzierenden Atmosphäre. Zudem ist die Rate mit der der Katalysator sintert stark gesteigert, wenn Schwefel in der Atmosphäre enthalten ist. Dies wird durch eine signifikante Abnahme in der Platindispersion verdeutlicht, welche zwischen 500-600 °C auftritt [100].

Zusätzlich zur Temperatur und der Gasatmosphäre spielt die Interaktion der Nanopartikel mit dem Trägermaterial eine entscheidende Rolle. Zum Beispiel ermöglicht das Vorhandensein von starken Metall-Träger-Wechselwirkungen, welches typisch für reduzierbare Trägermaterialien wie CeO₂ oder TiO₂ ist, die Aufrechterhaltung einer hohen Dispersion von Platin unter oxidierenden Bedingungen [95].

Eine Vergiftung des Katalysators durch z.B. Schwefel oder Phosphor ist ein Prozess, welcher in verschiedenem Ausmaß sowohl die Edelmetallkomponente, als auch das Trägermaterial auf struktureller, elektronischer und morphologischer Ebene beeinflusst [101]. So führt die hohe Affinität von Schwefel- bzw. Phosphorverbindungen gegenüber Edelmetallen zu einer Blockierung der aktiven Zentren, während eine Sulfatisierung/Phosphatisierung der Nanopartikel oder des Trägermaterials eine Abnahme der Dispersion bzw. spezifischen Oberfläche sowie eine Änderung der elektronischen Eigenschaften (Bindungsaffinität gegenüber Reaktanden) hervorruft. Die Anwesenheit von Schwefel im Abgas geht auf das Erdgas selbst oder Odorier- und Schmiermittel zurück. Schwefeldioxid, welches den Hauptbestandteil an Schwefelspezies im Rohabgas darstellt, wird durch die Edelmetallkomponenten bei Temperaturen oberhalb von 200 °C zu SO₃ oxidiert. In Anwesenheit von Wasser wird H₂SO₄ gebildet, wie von Kröcher et al. und Hamzhelouyan et al. anhand von Pt-Al₂O₃ Modelproben sowie einer Reihe Pt-basierter, kommerzieller Katalysatoren gezeigt wurde [102, 103]. Diese Schwefelsäure ist in der Lage Poren des Trägermaterials zu verschließen und somit die Oberfläche zu verringern bzw. aktive Zentren in Poren für die Reaktion unzugänglich zu machen [104] und wirkt zudem stark sulfatisierend. Die Sensibilität der Edelmetallkomponenten gegenüber Sulfatisierung steigt in der Reihenfolge Rh<Pt<Pd [54]. Einem Modell von Sharma et al. [105] folgend, liegt unter oxidierenden und

sulfatisierenden Bedingungen, wie sie in einem Abgasstrang eines mager betriebenen Gasmotors vorherrschen, Palladium in oxidierter Form vor und weist aufgrund dessen eine deutlich höhere Affinität gegenüber SO_2 und der Bildung von PdSO_4 auf. Im Gegensatz dazu liegt Platin unter den gleichen Bedingungen metallisch vor und ist deutlich stabiler, was mit der niedrigeren Sensitivität gegenüber einer Sulfatisierung korreliert. Trotzdem kann SO_2 bei niedrigen und mittleren Temperaturen auf der Oberfläche von Platin absorbieren und mit Sauerstoff zu SO_3^{-2} und schließlich zu SO_4^{-2} reagieren. Dies wurde von Streber et al. [106] für eine mit Sauerstoff bedeckte Pt(111) Oberfläche beobachtet, auf der anfänglich adsorbiertes SO_2 zu adsorbiertem SO_3^{-2} und anschließend zu SO_4^{-2} reagierte, welches ausschließlich bei Temperaturen oberhalb von 200-300 °C desorbierte. In zahlreichen Studien mit geträgerten Pt-Katalysatoren konnte jedoch beobachtet werden, dass das so geformte SO_3 und SO_4 dazu tendiert zum Trägermaterial zu migrieren (siehe Abb.2.3) anstatt Oberflächensulfate mit dem Edelmetall zu bilden [54]. Dort können an den Oberflächen oder in tiefer liegenden Schichten Sulfate und Sulfite gebildet werden, abhängig von der Resistenz des Trägermaterials [53, 107]. Für Pt/ Al_2O_3 Katalysatoren ist eine Formierung von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ oberhalb von 200 °C in Anwesenheit von Wasser zu erwarten. Der verbleibende Vergiftungseffekt von SO_2 auf Platinzentren scheint daher hauptsächlich auf die Inhibierung der O_2 Dissoziation zurückzugehen, welche auftritt sobald die Schwefelbedeckung ein gewisses Level erreicht [101].

Mehrere Studien zum Einfluss von Schwefelspezies auf das Ausmaß der Vergiftung haben gezeigt, dass die eingelagerte Menge an Schwefelverbindungen mit der Reihenfolge $\text{SO}_2 < \text{SO}_3 < \text{H}_2\text{SO}_4$ zunimmt [103]. Die Bildung von sogenannten Bulk-Sulfaten, welche durch Edelmetalle begünstigt wird, führt zu wichtigen strukturellen Änderungen,



Abbildung 2.3: Vorgeschlagener Mechanismus der Schwefelmobilität auf der Oberfläche eines DOC. Mechanismus entnommen aus [107].

die eine Abnahme der Oberfläche zur Folge haben und ebenfalls Poren blockieren können [93, 108].

Die Stabilität der eingelagerten Schwefelverbindungen in Abhängigkeit vom Trägermaterial

wurde von mehreren Gruppen untersucht [61, 99, 109]. Auf der Grundlage solcher Erkenntnisse ist die Ausarbeitung einer Strategie zur Regeneration der Katalysatoren möglich. Eine systematische Untersuchung wurde von Luo et al. [110] durchgeführt, welche den signifikanten Einfluss der Gasatmosphäre während der Regeneration eines schwefelvergifteten Pt/Al₂O₃ Modellkatalysators demonstriert. Demzufolge wurden Schwefelverbindungen, welche unter inerten Bedingungen durch SO₂ + O₂ Adsorption bei 200 °C gebildet wurden, bei Temperaturen oberhalb von 450 °C freigesetzt. Unter reduzierenden Bedingungen (CO oder H₂) wurde SO₂ und H₂S schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen von 250 °C detektiert. In Gegenwart einer oxidierenden Atmosphäre wurde SO₂ ebenfalls oberhalb von 450 °C freigesetzt, wobei die Sauerstoffkonzentration scheinbar keinen signifikanten Einfluss auf das Verhalten hat. Die ausgeprägte SO₂ Desorption mit einem Maximum bei etwa 450-500 °C wurde ebenfalls für eine Serie von Pt-basierten kommerziellen DOCs beobachtet [102]. Die hohe Effizienz von reduzierenden Atmosphären für die Regeneration von schwefelvergifteten Edelmetallkatalysatoren wurde auch in einem kürzlich vorgestellten Bericht der FVV zu PdPt-Katalysatoren zur Methanoxidation gezeigt [111]. Die Ergebnisse der Labor- und Motormessungen weisen eine signifikante Steigerung der Katalysatoraktivität, selbst bei kurzem Kontakt mit einer reduzierenden Atmosphäre auf. Mit Hilfe dieser Ergebnisse können möglicherweise Regenerationsstrategien für Katalysatoren in der Abgasnachbehandlung von Gasmotoren entwickelt werden.

3 Experimentelle Methoden und Anlagen

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden und die zur Testung der Katalysatorproben genutzten Anlagen beschrieben.

3.1 Synthesegasanlage für katalytische Messungen

Katalysatorproben in Form von Wabenkörpern werden in dieser Arbeit an einer für hohe Flüsse (max. 100 L/min) ausgelegten Anlage (Fließschema in Abbildung 3.1) getestet. Der grundlegende Aufbau der Anlage unterteilt sich in die Gasversorgung, den in einem geschlossenen Ofen gelagerten Reaktor und die Messanalytik. Die Gasversorgung mit den simulierten Emissionen (z.B. CO, NO₂, CH₄) wird über synthetisch hergestellte Gase (Firma Air Liquide) aus Druckgasflaschen sichergestellt, welche über 14 Massendurchflussregler (Mass-Flow-Controller, MFC, Firma Bronkhorst) einzeln dosiert werden können. Gasförmiger Stickstoff wird durch Verdampfen aus einem Flüssigstickstofftank, Druckluft über einen Kompressor bereitgestellt. Die Dosierung von gasförmigem Wasser erfolgt über eine kontrollierbare Verdampfeinheit (Controlled Evaporator and Mixer, CEM, Firma Bronkhorst). Die Steuerung erfolgt mit Hilfe eines LabView-Programmes (Firma National Instruments) via Computer. Über beheizte Edelstrahlrohre gelangt das Gasgemisch in den Reaktor. Die Dosierung von SO₂ und NO erfolgt separat zu den restlichen Gasen um Nebenreaktionen zu vermeiden. Die beiden Gasströme werden kalt geführt und erst kurz vor dem Katalysator mit dem Hauptgasstrom vermischt.

Der Reaktor besteht aus einem zylindrischen Quarzglasrohr mit einem Innendurchmesser von 40 mm. Dieses ist liegend montiert und bis auf die Gasanschlüsse vollständig von einem 1,4 m langem Strahlungsofen (Katalysatortestofen, Firma Reetz) umgeben. Der Ofen ermöglicht Temperaturen von >800 °C und verfügt über ein integriertes Kühlsystem, welches durchströmende Pressluft als Kühlmedium verwendet. Zudem ist eine Umgehung des Reaktors im Betrieb über einen Bypass möglich. Eine Schaltung zwischen den zwei Routen ist über pneumatische Ventile möglich.

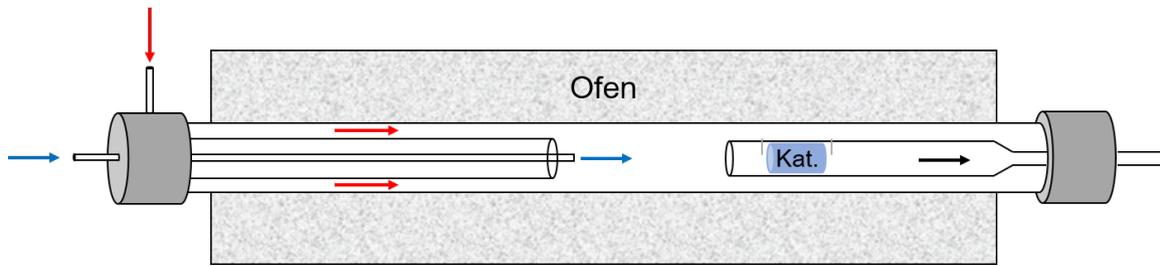


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Reaktors mit eingebauter Katalysatorprobe.

Massenspektrometers (HPR-20, Firma Hiden Analytical) analysiert, wobei für jeden Punkt ein Mittelwert über 5 min gebildet wird. Für die Bewertung der Gesamtaktivität des Katalysators wird wie bei den zuvor aufgeführten Aktivitätsmessungen ein FTIR (MultiGas Analyzer 2030, Firma MKS) am Reaktorausgang verwendet.

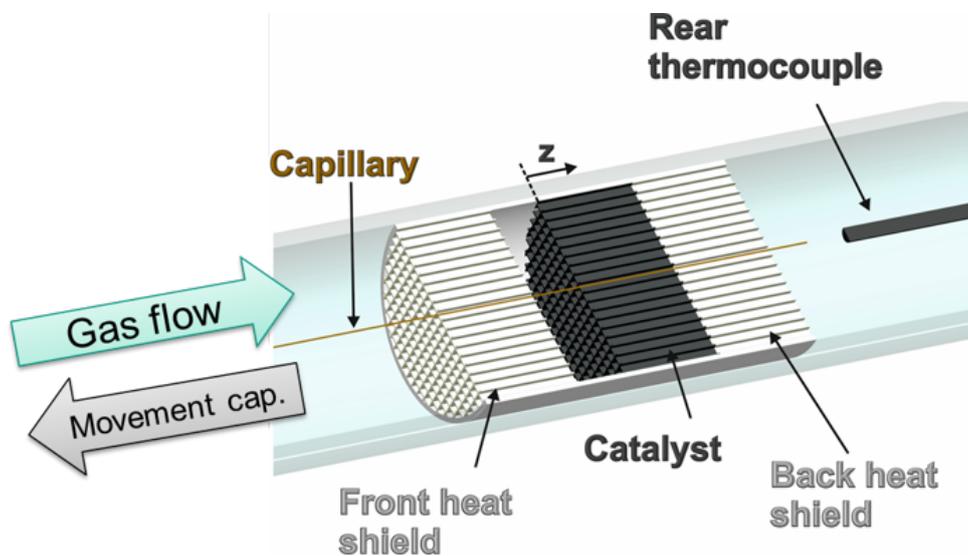


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Funktionsweise des SpaciPro-Prüfstandes, kopiert aus [112].

3.2 Formaldehyddosierung

Für die Dosierung von Formaldehyd wurden mehrere Verfahren in Erwägung gezogen. Beispielsweise sind mögliche Quellen für Formaldehyd die Zersetzung von Trioxane, die Depolymerisation von Polyoxymethylen, die Sublimierung von Paraformaldehyd, sowie die Verdampfung von Formalin. Die thermische Zersetzung von Trioxane erfolgt säurekatalysiert in wässrigen Lösungen bei hohen Temperaturen [113]. Eine thermische Zersetzung von festem Trioxan über einem beheizten Katalysator ist zwar ebenfalls möglich, jedoch stark diffusionslimitiert, sodass höhere Konzentrationen in den angestrebten großen Volumenströmen nicht realisiert werden können [113]. Die Sublimation von festem Paraformaldehyd

scheint eine geeignete Methode zur Dosierung von Formaldehyd bei kleinen Volumenströmen zu sein, für größere Volumenströme ergibt sich die Schwierigkeit eine gleichmäßige Beheizung des Feststoffbetts sicherzustellen, zudem entsteht bei dem Prozess eine signifikante Menge Methansäure [114]. Die thermische Depolymerisation von Polyoxymethylen ist ein zweistufiger Prozess, der sehr hohe Temperaturen erfordert und als Spaltungsprodukt Wasser beinhaltet [114]. Die Verdampfung von Formalin ermöglicht zwar ebenfalls keine wasserfreie Formaldehyddosierung jedoch erlaubt die Methode eine einfache Skalierung und eine stabile Dosierung auch über lange Zeiträume [115, 116].

Für das vorliegende Forschungsvorhaben in dem für Langzeitversuche eine konstante Formaldehydkonzentration sichergestellt werden musste, wurde daher ein beheizter Sättiger zur Dosierung des Formaldehyds aufgebaut. In diesem wurde eine 2%-ige Formalin-Lösung (ausgehend von 16%-iger Formalin-Lösung Firma Science Services) auf $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperiert und mit einem konstanten Stickstoffstrom von 2 L/min durchströmt. Der Formaldehyd-Gasstrom wurde dann über beheizte Edelstahlrohre dem Hauptgasstrom zugeführt. Es ist dabei darauf zu achten, dass keine sogenannten „Cold-Spots“ auftreten, an denen Wasser auskondensieren kann, da sich aufgrund der hohen Löslichkeit von Formaldehyd in Wasser in solchen Tropfen Formaldehyd aus der Gasphase anreichert. Wird dieser angereicherte Wasserstropfen von der Strömung mitgerissen und verdampft erneut, kommt es zu starken Schwankungen in der Dosierung.

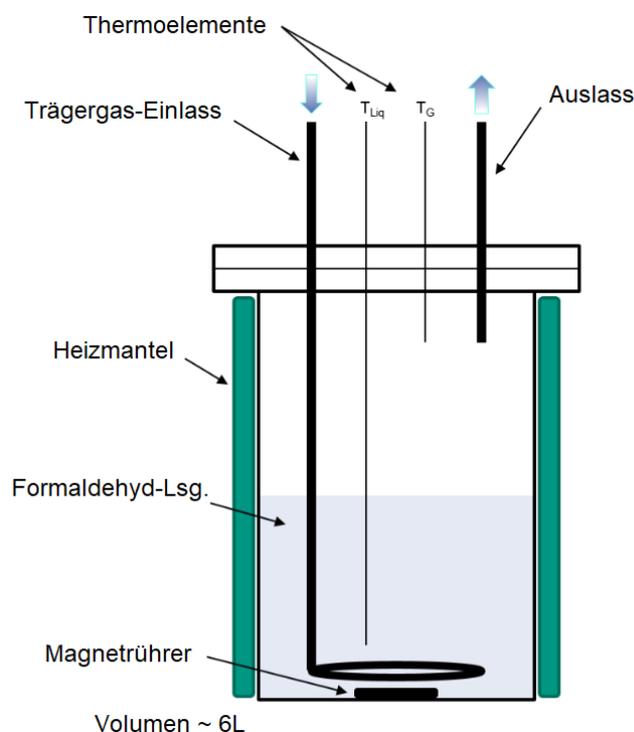


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des verwendeten Formaldehyd-Sättigers.

Die Stabilität der Formaldehyddosierung wurde über 21 Stunden hinweg in Stickstoff

bei einer Reaktortemperatur von 120 °C zur Vermeidung von Kondensation geprüft. In Abbildung 3.5 ist die Formaldehydkonzentration über die Zeit aufgetragen. Die maximale Abweichung vom Sollwert (80 ppm \simeq 107 mg/Nm³) beträgt 5 ppm (6,7 mg/Nm³). Die beobachteten zyklischen Ausschläge sind auf die Temperaturregelung des Sättigers zurückzuführen, welche mit abnehmendem Füllstand stärkere Schwankungen aufweist.

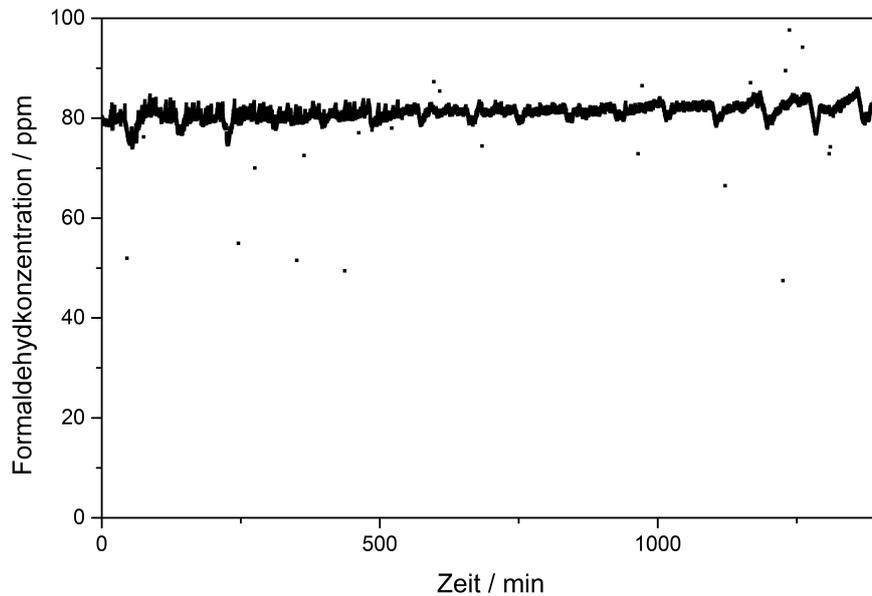


Abbildung 3.5: Konzentrationsprofil der Stabilitätsmessung des Sättigers.

3.3 Versuchsbedingungen

Für die Versuche wurden fünf verschiedene Gasmischungen verwendet. Ein reduziertes Modellgas bestehend aus 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂ und 80 Vol.-ppm Formaldehyd (HCHO), sowie ein simuliertes Realabgas, das zusätzlich Kohlenwasserstoffe, Stickoxide, verschiedene Konzentrationen Schwefeldioxid beziehungsweise Ammoniak (NH₃) zur selektiven katalytischen Reduktion enthält (Zusammensetzung in Tabelle 3.1). Der Gesamtfluss wurde für fast alle Versuche auf eine Raumgeschwindigkeit (Gas Hourly Space Velocity, GHSV) von 100 000 h⁻¹ eingestellt. Zusätzlich wurde ein Versuch im Modellgas mit einer Raumgeschwindigkeit von 50 000 h⁻¹ durchgeführt um deren Einfluss auf den Formaldehyd-Umsatz zu bestimmen.

In Abbildung 3.6 ist die Testprozedur dargestellt, die für sämtliche Proben angewendet wurde, mit Ausnahme der zusätzlichen Alterung bei zyklischer, thermischer Beanspruchung unter Bedingungen mit hoher Schwefelkonzentration (High Sulfur). Die Katalysatoren wurden im frischen Zustand drei Light-offs mit einer konstanten Heiz-/Kühlrate von

Tabelle 3.1: Zusammensetzung der verwendeten Gasmischungen zusätzlich zu 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂ und 80 Vol.-ppm Formaldehyd.

Gasmischung	CH ₄	CO	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	NO	NO ₂	SO ₂	NH ₃
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Simuliertes Realabgas	1500	700	100	50	20	250	100	0	0
Low sulfur	1500	700	100	50	20	250	100	1,75	0
High sulfur	1500	700	100	50	20	250	100	7	0
SCR	1500	700	100	50	20	250	100	0	270

5 K/min unterzogen, bevor sie für 100 h bei 500 °C im jeweiligen Reaktionsgemisch gealtert wurden. Im Anschluss wurde die Aktivität im gealterten Zustand ebenfalls mit drei Light-offs und einer Heiz-Kühlrate von 5 K/min gemessen. Die Starttemperatur wurde auf 150 °C festgelegt um Kondensation im Reaktor zu vermeiden. Die obere Temperaturgrenze von 500 °C wurde entsprechend der Herstellerangaben an die maximale Arbeitstemperatur von großvolumigen stationären Gasmotoren festgesetzt.

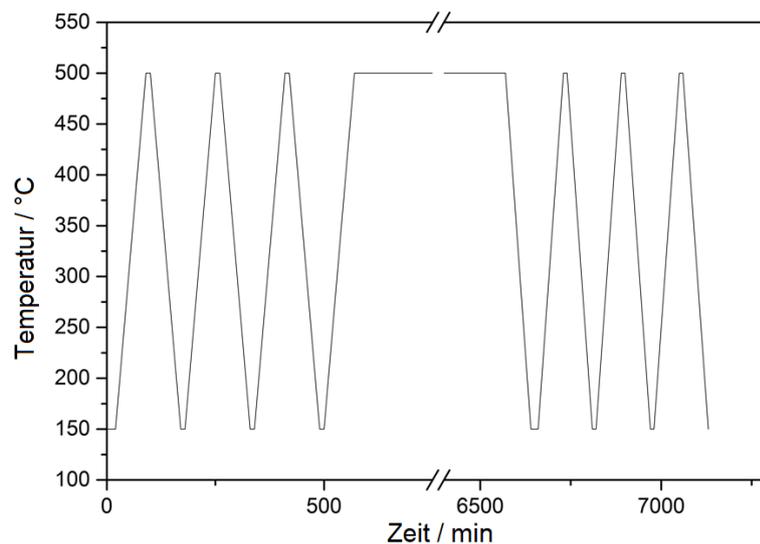


Abbildung 3.6: Darstellung der verwendeten Testprozedur für die Aktivitätsmessungen und Alterung.

3.3.1 Übersicht der durchgeführten katalytischen Versuche

Leerrohrmessungen

Um auszuschließen, dass Gasphasenreaktionen ablaufen oder Formaldehyd an den Oberflächen des Wabenkörpers beziehungsweise des Reaktors umgesetzt wird, wurden Leerrohrmessungen im Modellgas und im simulierten Realabgas durchgeführt. Als Versuchsbedingung wurde eine Raumgeschwindigkeit von $100\,000\text{ h}^{-1}$ und ein Temperaturbereich von 100 bis 500 °C gewählt.

Aktivitätsmessungen

Geträgerte Proben (Wabenkörper)

Die Aktivitätsmessungen wurden mit fünf industriellen Katalysatoren (Bezeichnung A bis E), einem Pt-basierten Modellkatalysator als Referenz, sowie einem Vanadium-Wolfram-Katalysator (VWT) in fünf verschiedenen Gaszusammensetzungen und bei zwei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten durchgeführt. Die Proben weisen einen Durchmesser von 2,54 cm bei einer Länge von 5 cm auf, mit einer Zelldichte von 200 cpsi. Die industriellen Katalysatoren besitzen eine Edelmetallbeladung von 40 g/ft^3 auf gewickelten Metallfolien Wabenkörpern und der Pt-basierte Modellkatalysator eine von 20 g/ft^3 . Der in Kapitel 6 eingesetzte VWT-Katalysator weist eine Vanadium-Beladung von 93 g/ft^3 auf. Es handelt sich bei den selbst beschichteten Proben um Wabenkörper (200 cpsi) aus Cordierit, wie sie in vielen Abgasnachbehandlungssystemen Anwendung finden. Eine Übersicht der durchgeführten Versuche ist in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Tabelle 3.2: Übersicht der durchgeführten Versuche sowie der eingesetzten geträgerten Katalysatoren

Gasmischung	Versuche	GHSV	Katalysatoren
Modellgas	Light-Offs	50 k h^{-1}	A-E
Modellgas	Light-Offs, gealterte Proben	100 k h^{-1}	A-E, Modellkat, VWT
Sim. Realabgas	Light-Offs, Alterung	100 k h^{-1}	A-E, Modellkat, VWT
Sim. Realabgas	Light-Offs	100 k h^{-1}	Feldgealterte A-E
Low Sulfur	Light-Offs, Alterung	100 k h^{-1}	A-E, Modellkat
High Sulfur	Light-Offs, Alterung	100 k h^{-1}	C
SCR	Light-Offs	100 k h^{-1}	1,1 % VWT

Die Light-Off-Messungen wurden wie in Kapitel 3.3 Abb. 3.6 beschrieben jeweils vor und anschließend an die 100 h Alterung bei 500 °C durchgeführt. Die Proben aus den Versuchen mit simuliertem Realabgas wurden für die Messungen mit niedrigem Schwefelgehalt verwendet und abschließend im Modellgas untersucht, um den Effekt von schwefelhaltigem Abgas zu verdeutlichen. Für die Versuche mit hoher Schwefelkonzentration wurde jeweils eine frische Probe von Katalysator C eingesetzt.

Pulverkatalysatoren

Sowohl zur Bestimmung eines geeigneten Modellkatalysators für die Wabenkörpermessungen als auch für weitergehende systematische Studien wurden zwei Pt-basierte Pulverkatalysatoren wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, hergestellt. Diese wurden analog zu den Messungen der geträgerten Katalysatoren im Modellgas auf ihre Aktivität, sowie Stabilität gegenüber SO₂-Vergiftung untersucht. Zudem wurde die Auswirkung einzelner Gaskomponenten auf die Aktivität der Katalysatoren analysiert. Die Oxidationseigenschaften der verschiedenen SCR Katalysatoren wurde ebenfalls anhand von Pulvermessungen untersucht. Hierfür wurden 16 mg des Pt-basierten Pulverkatalysators (Einwaagen der SCR Katalysatoren in Tabelle 3.3) mit einer Siebfraktion von 125-250 μm mit 484 mg Quarzsand der selben Korngröße verdünnt um sogenannte Hot-Spots zu vermeiden. Diese würden zu einer Verfälschung der katalytischen Aktivität führen. Der so vorbereitete Katalysator wird mittels Glaswolle in einem Quartzglasreaktor mit einem Innendurchmesser von 8 mm fixiert, sodass sich ein Reaktorbett von 1 cm ergibt. Der Gesamtfluss wurde auf 850 ml/min eingestellt, sodass sich mit den Konzentrationen des Modellgases (siehe Tabelle 3.1) vergleichbare Mengen Formaldehyd pro Milligramm Platin zu den industriellen Wabenkörperproben ergeben. Für die Schwefelalterung wurde eine Konzentration von 3 mg SO₂ für 15 h bei 500 °C gewählt. Der verwendete Prüfstand ist analog zu dem in Kapitel 3.1 beschriebenen aufgebaut, jedoch auf die kleineren Flüsse angepasst.

Tabelle 3.3: Einwaagen von Katalysatorpulver und Verdünnungsmaterial für die Pulvermessungen.

Typ	Einwaage Katalysator	Einwaage SiO ₂
	mg	mg
0,5 % Pt/Al ₂ O ₃	16	484
0,5 % Pt/Al ₂ O ₃	16	484
1,1 % & 2,9 % VWT	95	405
Fe-BEA & Fe-ZSM5	250	250

Temperaturprogrammierte Desorption

Im Anschluss an die Aktivitätsmessungen der feldgealterten Katalysatoren wurden diese einer temperaturprogrammierten Desorption (TPD) zur Ermittlung der eingespeicherten Schwefelmenge unterzogen. Hierfür wurden die Proben in einem konstanten Stickstoffstrom von 4 L/min mit einer konstanten Heizrate von 10 °C/min von 120 °C auf 925 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 30 min gehalten. Die Desorptionsprodukte wurden mittels FTIR-Detektor analysiert. Für die TPD-Messung des Pulverkatalysators wurden anlagenbedingt die Parameter angepasst, was in einem Stickstoffstrom von 1 L/min und einer Höchsttemperatur von 900 °C resultierte.

3.3.2 Synthese der Pulverkatalysatoren

Die Pulverkatalysatoren wurden über Trockenimprägnierung (Incipient Wetness Impregnation, IWI) hergestellt. Als Trägermaterial kamen für die Pt-basierten Katalysatoren Al_2O_3 und aufgrund seiner höheren Resistenz gegenüber Sulfatisierung TiO_2 mit einem Anteil von 10 % SiO_2 zur thermischen Stabilisierung ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, Firma Cristal Global) zum Einsatz. Als Precursor wurde Tetraaminplatin(II)-nitrat ($(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, Firma Alfa Aesar) verwendet.

Für die Vanadium-Wolfram-Titanoxid Katalysatoren wurde Titanoxid (Firma Alfa-Aesar) zuerst mit 9 wt-% Wolfram ($(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, Firma Fluka) imprägniert und anschließend bei 450 °C für 1 h kalziniert, bevor die benötigte Vanadiummenge (NH_4VO_3 , Firma Sigma) ebenfalls über Trockenimprägnierung aufgetragen wurde.

Zur Herstellung der zeolith-basierten SCR-Katalysatoren wurden die Zeolithe H-BEA (Firma Alfa-Aesar) und $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$ (Firma Clariant) über einen wässrigen Ionenaustausch mit Eisennitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, Firma VWR) auf die Soll-Konzentration von 1,5 % beladen. Hierzu wurde das Trägermaterial für 36 h bei 80 °C unter Rühren in einer 0,0024 molaren Eisennitratlösung dispergiert.

Die imprägnierten Katalysatoren wurden über Nacht bei 70 °C getrocknet und anschließend für 5 h bei 550 °C in Luft kalziniert.

Tabelle 3.4: BET Oberfläche der verwendeten Trägermaterialien.

	Al_2O_3	$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	TiO_2	H-BEA	$\text{NH}_4\text{-ZSM5}$
BET Oberfläche $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	175	104	134	597	392

3.3.3 Experimentelle Parameter der Charakterisierungsmethoden

N₂-Physisorption

Für die Physisorptionsmessungen wurde ein Adsorptionsmessgerät der Firma Rubotherm GmbH (Belsorp-mini II) verwendet. Die pulverförmigen Proben wurden bei 300 °C für 2 h im Vakuum ausgeheizt, bevor sie mit flüssigem Stickstoff auf -196 °C abgekühlt wurden. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurde die sogenannte BET-Methode, benannt nach deren Erfindern Brunauer, Emmett und Teller, angewendet [117]. Es wurde eine Standard-Isotherme gemessen, bis alle Poren vollständig gesättigt sind (max. 4 Punkte).

Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktionsmessungen wurden an einem Diffraktometer der Firma Bruker (D8 Advance) durchgeführt. Als Röntgenstrahlungsquelle kommt an diesem Gerät eine Kupferanode (Cu K α Strahlung) zum Einsatz. Es wurde ein Winkelbereich von $2\Omega=15-80^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,0247^\circ$ und einer Messzeit von 2 s pro Schritt untersucht.

Transmissionselektronenmikroskopie

Die Rastertransmissionselektronenmikroskopie (RTEM; Englisch STEM für scanning transmission electron microscope) Messungen wurden an einem FEI Titan3 80-300 mit einer Beschleunigungsspannung von 300 keV am Labor für Elektronenmikroskopie (LEM) des KIT durchgeführt. Für die Bilderzeugung wurde ein Fischione model 3000 HAADF STEM Detektor und für energiedispersive Röntgenspektren ein EDAX SUTW EDX Detektor verwendet. Ein High-Angle Annular Dark Field Detektor (HAADF) ist ein ringförmiger Sensor, der Anstelle einer Apertur zur Erfassung von stark gestreuten Elektronen (Rutherford Streuung) verwendet wird. Dies ermöglicht einen deutlich höheren und breiteren Erfassungswinkel, was eine bessere Unterscheidung zwischen Bragg und Rutherford gestreuten Elektronen ermöglicht und damit eine hohe Auflösung erlaubt. Die Proben wurden mittels Ultraschall in Ethanol dispergiert und ein Tropfen der Suspension auf einem Goldgitter, welches mit einem löchrigen, amorphen Kohlenstofffilm überzogen ist, aufgebracht. Nach Verdunsten des Ethanols bleibt ein dünner Film von Katalysatorpartikeln auf dem Träger zurück, der untersucht werden kann.

Röntgenabsorptions-Spektroskopie (XAS)

Mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie ist eine elementspezifische Untersuchung der elektronischen und atomaren Struktur von Katalysatoren möglich. Dabei können heterogene Katalysatoren sowohl *ex-situ* als auch unter *in-situ/operando* Bedingungen untersucht werden, bei gleichzeitiger kontinuierlicher Detektion der katalytischen Aktivität [118, 119]. Die Methode erlaubt zudem die Untersuchung von Proben mit einer sehr geringen Beladung, sowie sehr kleiner Partikel, welche typischerweise nicht mit konventionellen Charakterisierungsmethoden, wie beispielsweise XRD, zugänglich sind.

Die Erzeugung der verwendeten hoch energetischen Röntgenstrahlung erfolgt an Synchrotronstrahlungsquellen. In diesen Teilchenbeschleunigern werden Elektronen auf annähernd Lichtgeschwindigkeit beschleunigt und in einem sogenannten Speicherring mittels Magnetfeldern gehalten. Durch Ablenkung dieser Elektronen aufgrund der angelegten Magnetfelder entsteht weißes Röntgenlicht (nach Impulssatzerhaltung). Durch den Einsatz von sogenannten Wiggler oder Undulatoren kann diese weiter intensiviert werden. Hierbei sind mehrere Magnetfelder mit abwechselnder Ausrichtung in Reihe geschaltet, sodass das Elektron auf eine sinusförmige Flugbahn gelenkt wird, wobei es Synchrotronstrahlung abgibt. Diese wird anschließend fokussiert und über einen Monochromator kann die benötigte Energie/Wellenlänge ausgewählt werden. Abhängig vom zu untersuchenden Element wird die Energie in einem Bereich um die jeweilige Röntgenabsorptionskante (z.B. Pt L3-Kante, 11564 eV) variiert. Mit Hilfe von Ionisationskammern vor und hinter der Probe kann die Intensität gemessen werden. Bei Proben mit einer geringen Durchlässigkeit bzw. als alternative oder zusätzliche Informationsquelle kann mit einer dritten Ionisationskammer die durch die Strahlung erzeugte Fluoreszenz gemessen werden [120].

Die Abschwächung von elektromagnetischen Wellen beim Durchtritt von Materie wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben:

$$I_1 = I_0 e^{-\mu d} \quad (3.1)$$

I Intensität

μ linearer Absorptionskoeffizient

d Dicke der Probe

Das Lambert-Beersche Gesetz beschreibt die Absorption von Licht und bildet die Grundlage für die Auswertung von XAS-Messungen. Danach nimmt die Intensität exponentiell

mit der Dicke und dem linearen Absorptionskoeffizienten ab. Der lineare Absorptionskoeffizient ist dabei abhängig von der Wellenlänge und nimmt mit steigender Energie der Röntgenstrahlung ab. Ist die Energie der durchstrahlenden Röntgenstrahlen ausreichend hoch, um kernnahe Elektronen der Atome in der Probe auszulösen (Photoeffekt), steigt der Absorptionskoeffizient rapide an. Dieser Sprung wird als Absorptionskante bezeichnet und mit der Hauptquantenzahl der Schale, aus der das Elektron (K, L, M. . .) herausgelöst wurde, benannt. Die Nahkantenabsorptionsspektroskopie (XANES, X-ray Absorption Near Edge Structure) nutzt die Informationen im energetischen Bereich um die Absorptionskante um den elektronischen Zustand des absorbierenden Atoms zu bestimmen (siehe Abbildung 3.7). Im ionisierten Zustand wird das Photoelektron in unbesetzte elektronische Zustände angeregt, welche empfindlich auf den Oxidationszustand, die Länge sowie den Winkel der Bindungen zum nächsten Nachbaratom reagieren [121]. Mit zunehmender kinetischer Energie, ist die einfallende Röntgenstrahlung in der Lage kernnahe Elektronen aus ihrer Schale zu schlagen. Diese unbesetzte Position wird durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt, wobei die Energiedifferenz zwischen den zwei Positionen in Form elektromagnetischer Strahlung freigesetzt wird (Relaxation). Die herausgeschlagenen Elektronenwellen wechselwirken mit den umliegenden Elektronenschalen und bilden aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus eine stehende Elektronenwelle. Diese wird an den Elektronenschalen von Nachbaratomen gestreut, wodurch es zu einer Änderung der Wellenfunktion kommt, welche konstruktiv oder destruktiv mit der initialen Elektronenwelle interferieren. Diese Interferenzeffekte beeinflussen die Wahrscheinlichkeit der Absorption und damit den Absorptionskoeffizienten, sodass sich oberhalb der Absorptionskante eine oszillationsartige Feinstruktur ergibt (EXAFS, Extended X-ray Absorption Fine Structure). Aus dieser Feinstruktur lassen sich Informationen über die Art und Anzahl der nächsten Nachbarn sowie deren Abstand erhalten.

Die Feinstruktur ist durch die EXAFS-Funktion $\chi(E)$ beschrieben, welche ein oszillierendes Verhalten als Funktion der Energie des Photoelektrons zeigt. Zur Ermittlung der EXAFS-Funktion wird von dem gemessenen Absorptionsspektrum ein Hintergrundspektrum, welches die Absorption eines isolierten Atoms simuliert subtrahiert und dies durch den Wert des Kantensprungs dividiert. Für die Analyse wird die oszillatorische EXAFS-Funktion in den sogenannten k -Raum transformiert, ausgedrückt als Funktion der Wellenzahl des Photoelektrons.

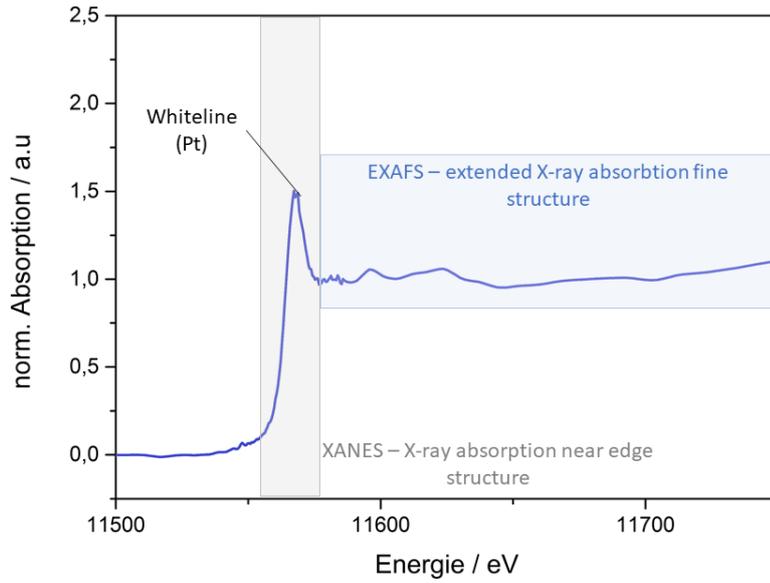


Abbildung 3.7: Beispielhaftes Röntgenabsorptionsspektrum eines Pt-Katalysators mit der charakteristischen L3-Absorptionskante (whiteline), um welche der für XANES-Messungen wichtige Bereich in hellgrau markiert ist. Der für EXAFS-Messungen relevante Bereich ist in hellblau eingezeichnet.

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu(E_0)} \quad (3.2)$$

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j F_j(k)}{kr_j^2} e^{-2k^2\sigma_j^2} e^{\frac{-2r_j}{\Lambda(k)}} \sin(2kr_j + \phi_j) \quad (3.3)$$

$$k = \frac{\sqrt{2m(E - E_0)}}{h^2} \quad (3.4)$$

- $\chi(E)$ EXAFS-Funktion
- $\mu(E)$ gemessene Absorption
- $\mu(E_0)$ Absorption des Hintergrunds
- N_j Koordinationszahl der j-ten Koordinationsschale
- r_j Abstand Absorber - Rückstreuer
- $F_j(k)$ Amplitudenfunktion des Rückstreuers
- σ_j Debye-Waller-Faktor
- $\Lambda(k)$ mittlere freie Weglänge des Photoelektrons
- ϕ_j gesamte Phasenverschiebung des Elektrons

Die XAS-Versuche wurden an der Messlinie P65 der PETRA III Röntgenstrahlungsquelle am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY, Hamburg) und an der CAT-ACT Messline an der Synchrotronstrahlungsquelle des KIT durchgeführt. Der Energiebereich wurde bei allen Experimenten auf die Pt-L₃-Kante bei 11560 keV eingestellt. Aufgrund der hohen Röntgenabsorption des Trägermaterials (Ti) wurde ein Fluoreszenz-Detektor (Si-PIPS Diode, Abkürzung für **P**assivated, **I**mplanted, **P**lanar **S**ilicon Detektor) verwendet. Zur Charakterisierung des Katalysators wurden sowohl ex-situ Messungen, als auch in-situ-Messungen durchgeführt. In beiden Fällen wurde eine Siebfraktion des Katalysators von 100 bis 200 μm eingesetzt. Für die in-situ-Messungen wurde das Katalysatorpulver in eine Quarzkapillare mit 1 mm Durchmesser gefüllt und das 5 mm lange Katalysatorbett an beiden Enden mit Quarzglaswolle fixiert. Der so präparierte Reaktor wurde über einem Gasblower (Firma: FMB Oxford) fixiert und an ein Massenspektrometer zur Analyse der Produkte angeschlossen. Dieser Aufbau wurde schon in verschiedenen Arbeiten des Arbeitskreises verwendet und beschrieben [122, 123].

Der Fluss wurde für die Temperatur-programmierte-Reduktion (TPR) auf 50 mL/min und für die *operando*-Messung auf 30 mL/min eingestellt. Die Gaszusammensetzung für die TPR-Messung bestand aus 10 % Wasserstoff in Helium, während für die *operando*-Messung ein Gasstrom von 10 % Sauerstoff in Helium durch einen auf 70 °C beheizten Sättiger, gefüllt mit einer 16 %-igen Formalin-Lösung geleitet wurde. Parallel zu den XAS-Messungen wurden die Reaktionsprodukte mit einem Massenspektrometer analysiert. Die TPR-Messungen wurden zwischen 38 und 200 °C mit einer Temperaturrampe von 3 K/min aufgenommen, während die *operando* Messung zwischen 150 und 530 °C mit einer Temperaturrampe von 4 K/min durchgeführt wurden.

Die Daten wurden mit Hilfe der Programme Athena und Artemis von IFEFFIT analysiert [124]. Hierzu wurden die Spektren energiekalibriert, der Hintergrund abgezogen und normalisiert. Die Interpretation der XANES-Spektren erfolgte über eine Linearkombination von bekannten Referenzspektren. Für die Einordnung des Oxidationszustandes von Platin wurde eine Platinfolie sowie Platinoxid (PtO₂) als Referenz verwendet. Für die Auswertung der EXAFS-Daten wurden die energieabhängigen Oszillationen der Intensität in Abhängigkeit der Wellenzahl k aus dem Spektrum extrahiert, woraus mittels einer k -gewichteten Fouriertransformation eine pseudo Radialverteilung erhalten wird. Über die k -Wichtung lässt sich hierbei der Einfluss leichterer Atome verstärken. Aus dieser Funktion können die benachbarten Atome, welche die Elektronenwelle gestreut haben, identifiziert und ein theoretisches Modell abgeleitet werden. Durch Variation verschiedener Parameter wird versucht eine Übereinstimmung des theoretischen Modells mit den Messdaten zu erreichen, wodurch sich Koordinationszahlen, Bindungsabstände, sowie Bindungsnachbarn bestimmen lassen.

4 Ergebnisse der kommerziellen Pt-basierten Katalysatoren¹

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der fünf kommerziellen Katalysatoren auf Pt-Basis dargestellt, welche auf ihre Fähigkeit Formaldehyd, unter für Erdgas betriebene Magermotoren typischen Bedingungen, zu oxidieren (siehe Kap. 3.3), getestet wurden. Besondere Aufmerksamkeit wurde hierbei dem Alterungsverhalten und der zuverlässigen Einhaltung gesetzlicher Grenzwerte beigemessen. Dazu wurden die Katalysatoren in schwefelfreiem sowie schwefelhaltigem simuliertem Realabgas (siehe Tab. 3.1) über 100 h bei 500 °C gealtert. Zusätzlich wurden Proben für 200 Tage Feld-gealtert und unter transienten Temperaturbedingungen in schwefelhaltigem simuliertem Abgas gealtert, was häufige Kaltstarts (Motorstart/-stopp) simulieren soll.

4.1 Gasphasenreaktionen und Leerrohrmessung

Da es sich bei Formaldehyd, ähnlich wie bei Kohlenmonoxid um ein hoch reaktives Molekül handelt, wurden für beide Gaszusammensetzungen (Modellgas und simuliertes Realabgas) zunächst Leerrohrmessungen durchgeführt. Dabei wird wie in Kapitel 3.3 beschrieben die Gasmischung über einen unbeschichteten Wabenkörper im zu untersuchenden Temperaturfenster geleitet und Konzentrationsabweichungen detektiert. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Leerrohrmessungen dargestellt.

4.1.1 Modellgas

Abbildung 4.1 zeigt den Konzentrationsverlauf von Formaldehyd im relevanten Temperaturbereich zwischen 100 und 500 °C im Modellgas.

¹Teile dieses Kapitels wurden als Publikation veröffentlicht: „Impact of the gas mixture and aging conditions on formaldehyde conversion over a series of Pt-based commercial catalysts“ T. Schedlbauer, M. Casapu, O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt, SAE Technical Papers, 2018-01-5021 **2018**

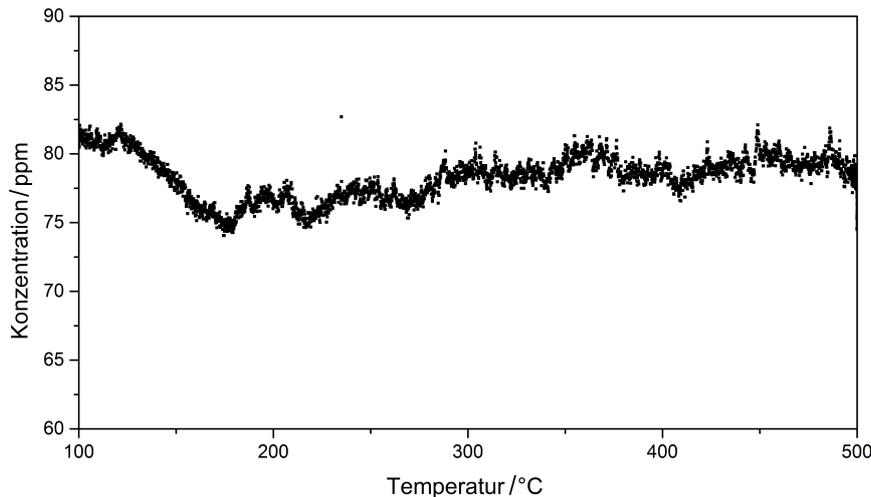


Abbildung 4.1: Formaldehydkonzentration über den Verlauf der Leerrohrmessung im Modellgas (80 ppm HCHO, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

Nach einem anfänglichen Abfall um 6 ppm sind keine weiteren Veränderungen der Konzentration über die Temperatur zu beobachten. Diese minimalen Schwankungen sind wahrscheinlich auf eine Drucksensibilität des Sättigers zurückzuführen. Durch Umschalten zwischen Bypass, über den die Gasmischung eingestellt wird und Reaktor kann es sowohl zu einer anfänglichen Druckschwankung sowie einem veränderten Gegendruck aufgrund der Volumenänderung kommen. Im oberen Temperaturbereich ist ein konstanter Konzentrationsverlauf zu beobachten, woraus geschlossen werden kann, dass keine thermische Oxidation ohne einen aktiven Katalysator die Ergebnisse der folgenden Messungen beeinflusst.

4.1.2 Simuliertes Realabgas

In Abbildung 4.2 sind die Konzentrationsverläufe der Leerrohrmessung im simulierten Realabgas aufgezeigt. Im Gegensatz zum Modellgas sind schwache Gasphasenreaktionen im oberen Temperaturbereich zu beobachten. Schon bei etwa 300 °C tritt eine leichte Abnahme der Kohlenmonoxid-Konzentration auf. Diese Abnahme verläuft linear bis etwa 450 °C und erreicht einen maximalen Wert von 5 % Umsatz. Bei Temperaturen oberhalb von 450 °C kehrt sich dieser Trend um, so dass bei 500 °C eine Zunahme gegenüber dem Startwert von etwa 5 % beobachtet werden kann. Ab ebenfalls 450 °C ist eine schwache Abnahme der Konzentrationen von Methan, Ethan und Propen zu beobachten. Die Konzentration von Formaldehyd unterliegt den konstruktionsbedingten leichten Schwankungen des Sättigers, welche schon in Kapitel 3.2 festgestellt wurden. Für Ethen sind ebenfalls keine Veränderungen zu beobachten. Größere Änderungen treten bei den Konzentrationen

von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid auf, so nimmt ab 400 °C die Konzentration von Stickstoffmonoxid deutlich ab, während gleichzeitig die Konzentration von Stickstoffdioxid zunimmt. In Simulationsergebnissen von Torkashvand et al. [60] für die Abgasverhältnisse in modernen Erdgas betriebenen Magermotoren sind vergleichbare Trends, wenn auch schwächer ausgeprägt zu beobachten.

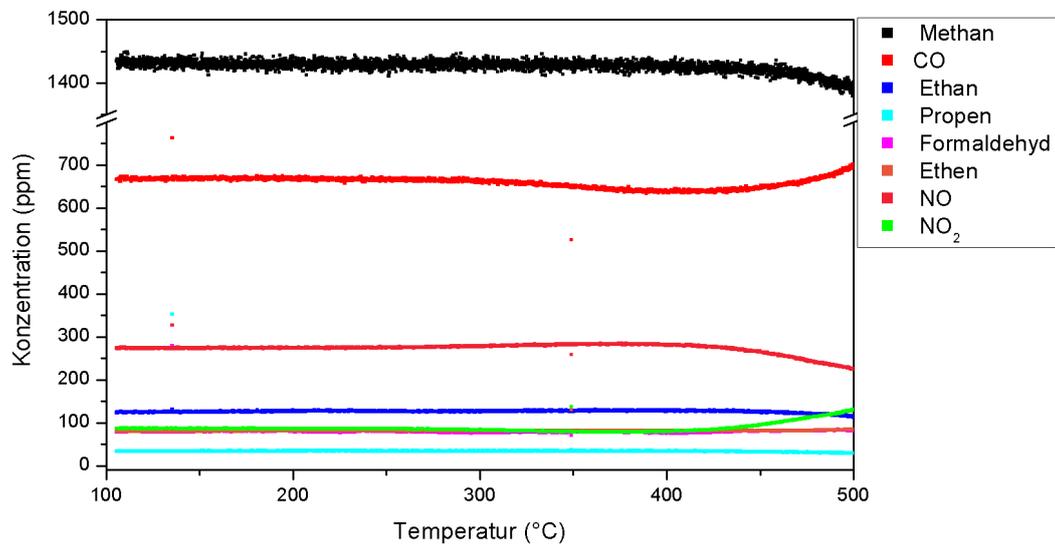


Abbildung 4.2: Konzentrationsprofile der verschiedenen Abgaskomponenten im Verlauf der Leerrohrmessung im simulierten Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

In Abbildung 4.3 sind die Umsätze der Leerrohrmessung gegen die Temperatur aufgetragen. Aus dieser Auftragung ist deutlich zu erkennen, dass Methan, Ethan und Propen partiell umgesetzt werden, wohingegen CO und Ethen gebildet werden. Die Schwankungen der Formaldehydkonzentration werden durch die Umsatzkurven stärker hervorgehoben. Zudem ist ein verstärkter Abfall ab 450 °C zu beobachten, was ebenfalls für eine Bildung steht und zu einer Partialoxidation von Methan, Ethan und Ethen ebenso passen würde, wie die erhöhte Bildung von CO.

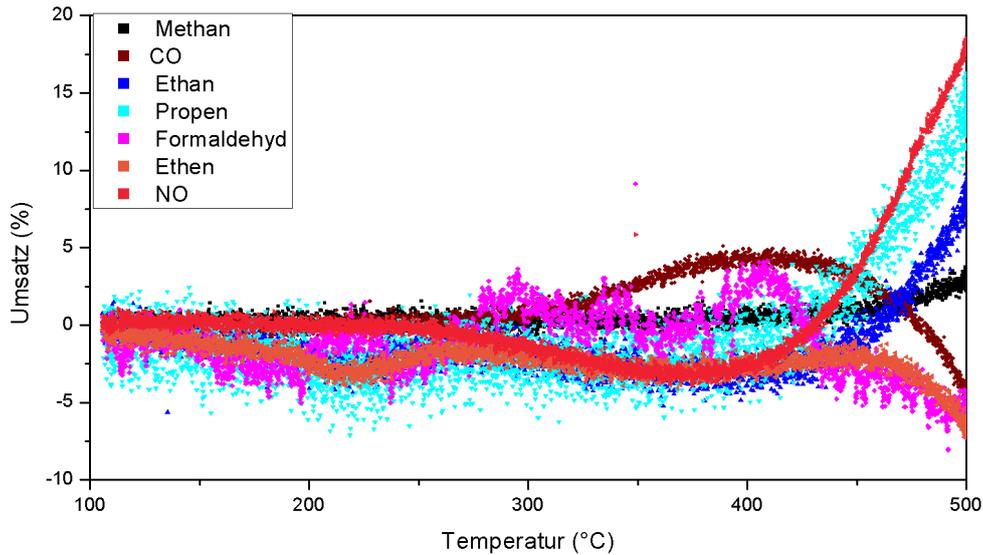


Abbildung 4.3: Umsätze der verschiedenen Abgaskomponenten im Verlauf der Leerrohrmessung im simulierten Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

4.2 Vergleich der Katalysatoren im Modellgas

4.2.1 Messungen bei einer Raumgeschwindigkeit von 50 000 h⁻¹

Abbildung 4.4 zeigt die Formaldehyd-Umsätze der fünf industriellen Katalysatoren im Modellgas bei einer Raumgeschwindigkeit (GHSV) von 50 000 h⁻¹. Unter diesen Bedingungen zeigen die Katalysatoren A, D, und E konstant hohe Umsätze von 97-98% über den gesamten Messbereich. Katalysator C erreicht geringfügig niedrigere Umsätze zwischen 94 und 95%, wobei eine schwache Zunahme mit steigender Temperatur zu beobachten ist. Katalysator B hingegen weist bei 150 °C einen Umsatz von nur 88% auf und erreicht erst bei 350 °C das Niveau der anderen Katalysatoren.

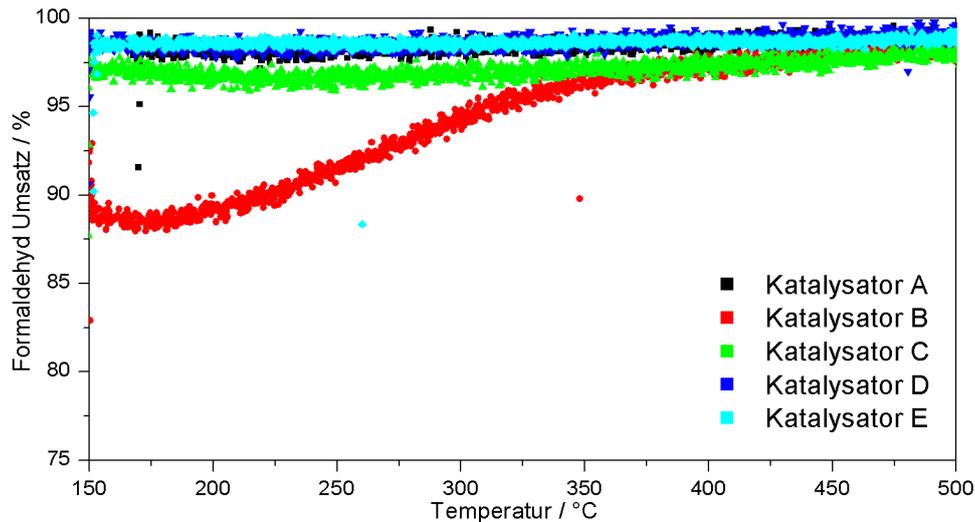


Abbildung 4.4: Formaldehydumsätze der industriellen Katalysatoren im Modellgas bei einer Raumgeschwindigkeit von $50\,000\text{ h}^{-1}$ (80 ppm HCHO, 12 Vol.-% H_2O , 10 Vol.-% O_2 , 6 Vol.-% CO_2).

4.2.2 Messungen bei einer Raumgeschwindigkeit von $100\,000\text{ h}^{-1}$

Die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen in Modellgas bei einer GHSV von $100\,000\text{ h}^{-1}$ sind in Abbildung 4.5 aufgezeigt. Vergleichbar mit den Ergebnissen bei niedriger GHSV weisen alle Katalysatoren hohe Umsätze (min. 78 % - max. 98 %) über den gesamten Messbereich auf. Wie schon zuvor bei niedriger Raumgeschwindigkeit ist der Umsatz von Katalysator B bei niedrigen Temperatur geringer und steigt mit zunehmender Temperatur an. Im Gegensatz zur vorangegangenen Messung sind die Umsätze von Katalysator A merklich niedriger und erreichen auch bei 500 °C nicht das Niveau der restlichen Katalysatoren. Auf die Aktivität der Katalysatoren B-E hat die verringerte Kontaktzeit bedingt durch die höhere Raumgeschwindigkeit einen signifikant schwächeren Einfluss. Die geringe Restmenge Formaldehyd am Reaktorausgang ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine begrenzte Diffusionsgeschwindigkeit bedingt durch die niedrige Konzentration zurückzuführen. Durch interne und externe Massentransportlimitierung sinkt hierbei die Reaktionsgeschwindigkeit soweit ab, dass für einen vollständigen Umsatz ein längerer Katalysator benötigt würde. Aufgrund der fehlenden Zusammensetzung der kommerziellen Katalysatoren ist keine Schlussfolgerung für die verringerte Aktivität möglich.

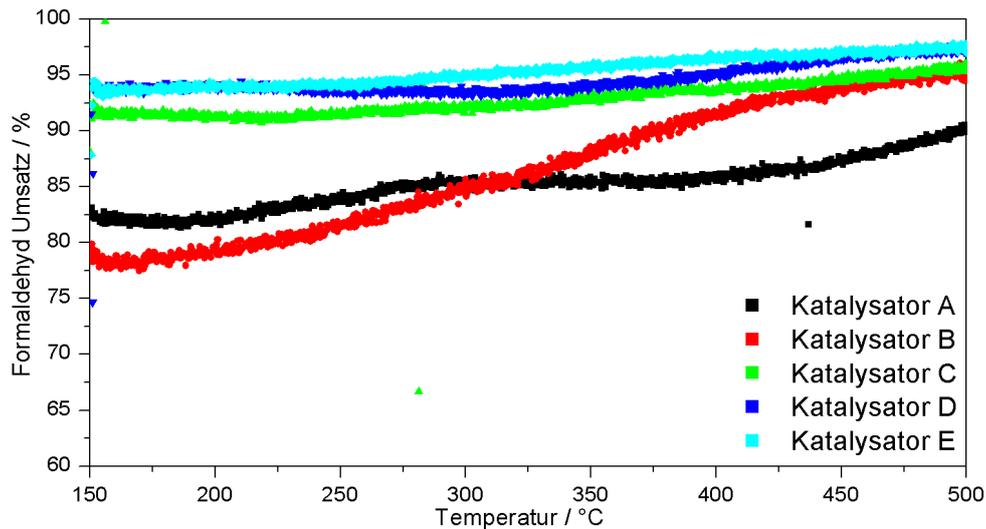


Abbildung 4.5: Formaldehydumsätze der industriellen Katalysatoren im Modellgas bei einer Raumgeschwindigkeit von $100\,000\text{ h}^{-1}$ (80 ppm HCHO, 12 Vol.-% H_2O , 10 Vol.-% O_2 , 6 Vol.-% CO_2).

4.2.3 Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die katalytische Aktivität

Abbildung 4.6 zeigt den Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf den Formaldehyd-Umsatz am Beispiel von Katalysator B, sowie den inversen Hystereseeffekt zwischen der Heiz- und der Abkühlkurve. Die Steigerung der Raumgeschwindigkeit verringert den Umsatz bei niedrigen Temperaturen um etwa 10 %, wohingegen der Unterschied bei hohen Temperaturen nur etwa 5 % beträgt. Zudem wird mit zunehmender Raumgeschwindigkeit der Hystereseeffekt bei niedrigen Temperatur stärker. Aufgrund der verringerten Kontaktzeit ist ein solcher Effekt zu erwarten. Die hohe Reaktivität von Formaldehyd sowie die hohe Aktivität der getesteten Katalysatoren führt jedoch nur zu einer geringen Abnahme der Konversion.

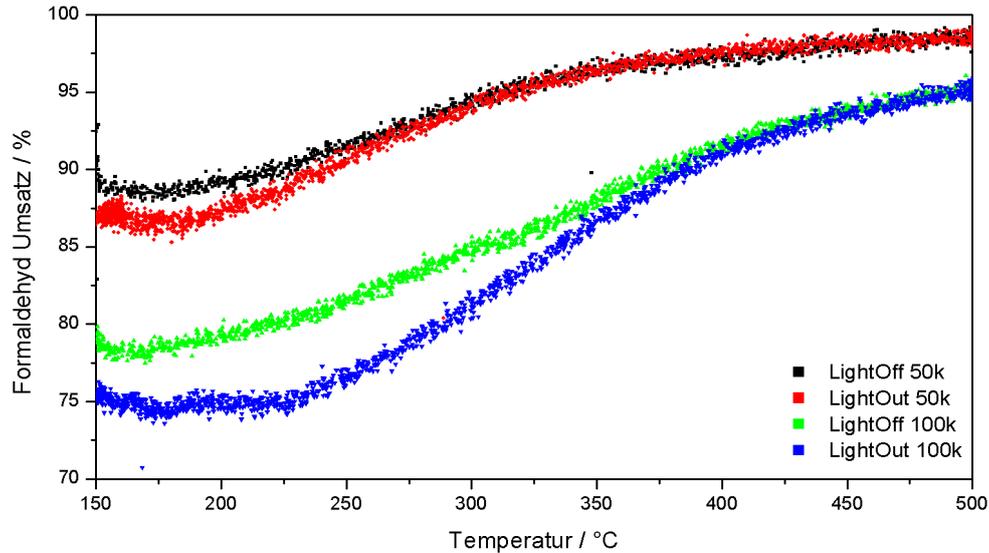


Abbildung 4.6: Vergleich des Formaldehydumsatzes von Katalysator B in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit in Modellgas (80 ppm HCHO, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂).

4.3 Katalysatorperformance im schwefelfreien simulierten Realabgas

Im Folgenden werden die Umsätze der verschiedenen Katalysatoren im simulierten Realabgas bei einer Raumgeschwindigkeit von $100\,000\text{ h}^{-1}$ bei einer Katalysatorlänge von 5 cm gezeigt. Hierbei werden drei Light-Off Kurven im frischen Zustand mit drei Light-Off Kurven der Katalysatoren nach einer 100 h Alterung bei 500 °C im simulierten Realabgas verglichen (siehe Kapitel 3.3). In diesem Kapitel werden die Umsätze von Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Ethen als Stellvertreter für ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Methan als Stellvertreter für gesättigte Kohlenwasserstoffe diskutiert. Die Umsatzkurven für ungesättigte und gesättigte Kohlenwasserstoffe sind für eine bessere Lesbarkeit des Kapitels im Anhang (Kapitel 8) dargestellt.

Katalysator A

In den Abbildungen 4.7 und 4.8 sind die Formaldehyd- und CO-Umsätze von Katalysator A im frischen und gealterten Zustand dargestellt. Für beide Abgaskomponenten werden hohe Umsätze schon bei niedrigen Temperaturen erreicht. Die Light-Off-Temperaturen (T_{50}) liegen für diese Komponenten bei etwa 220 °C. Die genauen T_{50} -Werte sind in Tabelle

4.23 auf Seite 53 zusammengefasst. Einen Einfluss der Alterung lässt sich nur im Falle von Formaldehyd feststellen, wo der maximale Umsatz um etwa 7% abnimmt. Im Falle von CO und Ethen (siehe Abbildung 8.1 im Anhang) lassen sich keine Unterschiede nach 100 h Alterung bei 500 °C beobachten. Eine Gemeinsamkeit für die genannten Komponenten ist eine höhere Aktivität (etwa 5%) des Katalysators im ersten Light-Off oberhalb von 225 °C sowohl im frischen als auch im gealterten Zustand. Hier werden die maximalen Umsätze früher erreicht und konstant bis zur Temperaturobergrenze gehalten. Dabei werden für CO auch nach 100 h bei 500 °C die gleichen Umsatzwerte erhalten wie im frischen Zustand des Katalysators. Für Methan weist der Katalysator in Anbetracht der Leerrohrmessung (siehe Kapitel 4.1) keine Aktivität auf. Ebenso sind die maximalen Umsätze für Ethan mit etwa 12% sehr niedrig (Umsatzkurven für Methan und Ethan im Anhang, Kapitel 8).

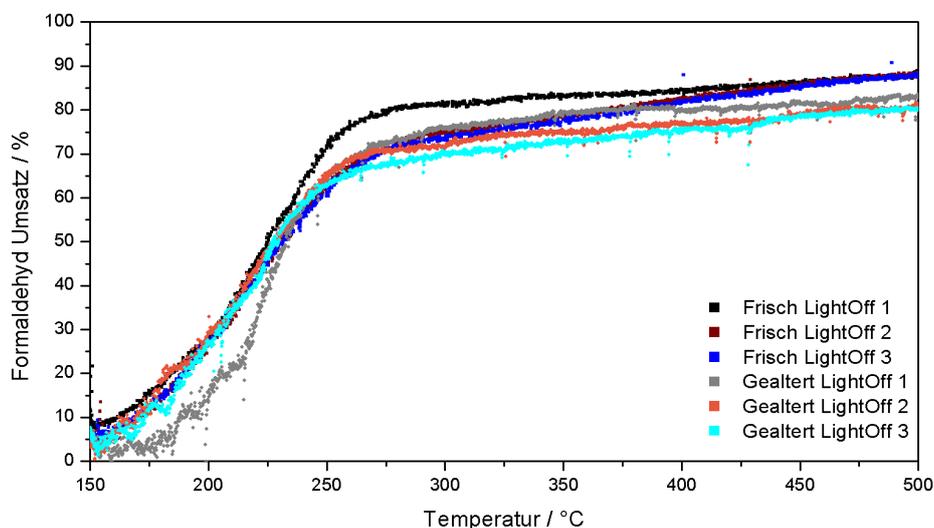


Abbildung 4.7: Formaldehydumsatz von Katalysator A in simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

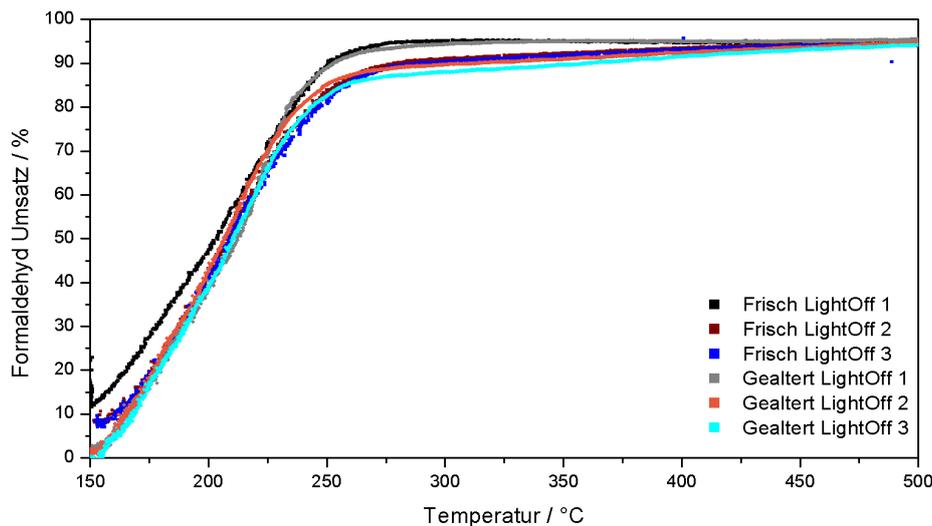


Abbildung 4.8: Kohlenmonoxidumsatz von Katalysator A in simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

Katalysator B

In den Abbildungen 4.9 und 4.10 sowie im Anhang in Abbildungen 8.3 und 8.4 werden die Umsätze der verschiedenen Gaskomponenten im frischen und gealterten Katalysatorzustand dargestellt. Die Light-Off-Temperaturen für Formaldehyd, CO und die ungesättigten Kohlenwasserstoffe liegen für Katalysator B unterhalb von 200 °C. Für den ersten Light-Off im frischen Zustand sind die Umsatzkurven deutlich zu höheren Temperaturen verschoben. Obwohl für Formaldehyd im ersten Light-Off ein Umsatz von 30 % schon bei 150 °C vorliegt, ist der T₅₀-Wert zu signifikant höheren Temperaturen verschoben. In den nachfolgenden Light-Offs werden bei der Starttemperatur nur noch etwa 13 % Umsatz erreicht mit deutlich niedrigeren Light-Off-Temperaturen. Es scheint, dass im Verlauf des ersten Light-Offs Änderungen des Katalysators stattfinden, welche das Umsatzverhalten beeinflussen. Durch die Alterung kommt es für diese vier Komponenten zu einer geringfügigen Verbesserung der Light-Off-Temperatur (für Formaldehyd T₅₀ im jeweils dritten Light-Off 198 °C → 190 °C). Während im frischen Zustand mit jedem sukzessiven Light-Off eine Verbesserung der T₅₀ einhergeht, ist bei der gealterten Probe ein gegenläufiges Verhalten zu beobachten (T₅₀ = 184 °C → 189,5 °C → 190 °C). Für die gesättigten Kohlenwasserstoffe werden im frischen Zustand höhere Umsatzwerte als bei Katalysator A erreicht. Im Gegensatz zu den Formaldehyd- und CO-Umsatzkurven verschlechtern sich die T₅₀-Werte durch die Alterung für die gesättigten Kohlenwasserstoffen.

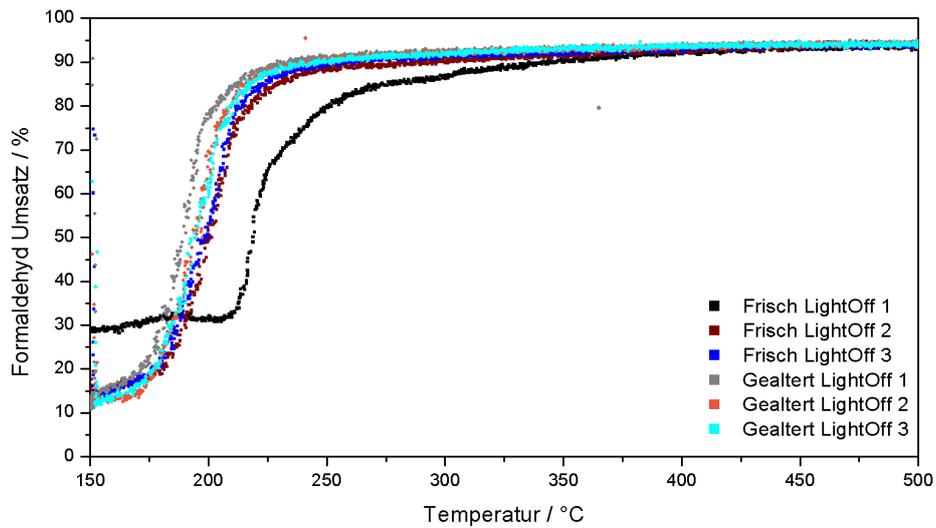


Abbildung 4.9: Formaldehydumsatz von Katalysator B in simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

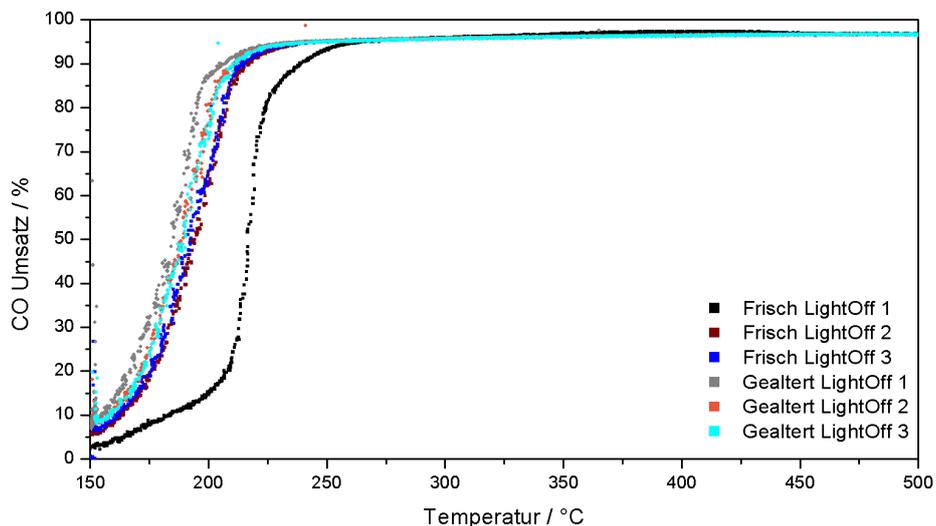


Abbildung 4.10: Kohlenmonoxidumsatz von Katalysator B in simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

Katalysator C

Die Abbildungen 4.11 und 4.12 sowie Abbildungen 8.5 und 8.2 im Anhang (Kapitel 8) zeigen den Umsatz der verschiedenen Gaskomponenten für Katalysator C im frischen und gealterten Zustand. Wie bei den vorher bereits beschriebenen Katalysatoren werden Formaldehyd, Kohlenmonoxid sowie die ungesättigten Kohlenwasserstoffe schon bei niedrigen Temperaturen in hohem Maße umgesetzt. Die Alterung bewirkt für diese vier Abgaskomponenten eine Verbesserung der Light-Off-Temperatur, jedoch fällt im Falle von Formaldehyd und Ethen der Umsatz zwischen 200 und 400 °C geringfügig niedriger aus, als im frischen Zustand, steigt in diesem Bereich allerdings kontinuierlich an und kann bei höheren Temperaturen ähnliche Werte wie im frischen Zustand erreichen. Für Kohlenmonoxid weicht der dritte Light-Off im gealterten Zustand deutlich von den vorangegangenen Durchläufen ab. Aufgrund eines Versuchsfehlers ist an dieser Stelle die Stickstoffdosierung (NO_2) ausgefallen. Da die Stickstoffmonoxid-Dosierung unabhängig weiterläuft, bleibt im Reaktor das Verhältnis von NO zu NO_2 aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts konstant, die Konzentration beider Komponenten nimmt jedoch ab [125]. Vergleichbar mit Katalysator A und B ist der Effekt der 100h Alterung bei 500 °C am ausgeprägtesten sichtbar an der Abnahme des Ethanumsatzes von 25 auf 15 %, während für Methan keine nennenswerte Aktivität festgestellt wird.

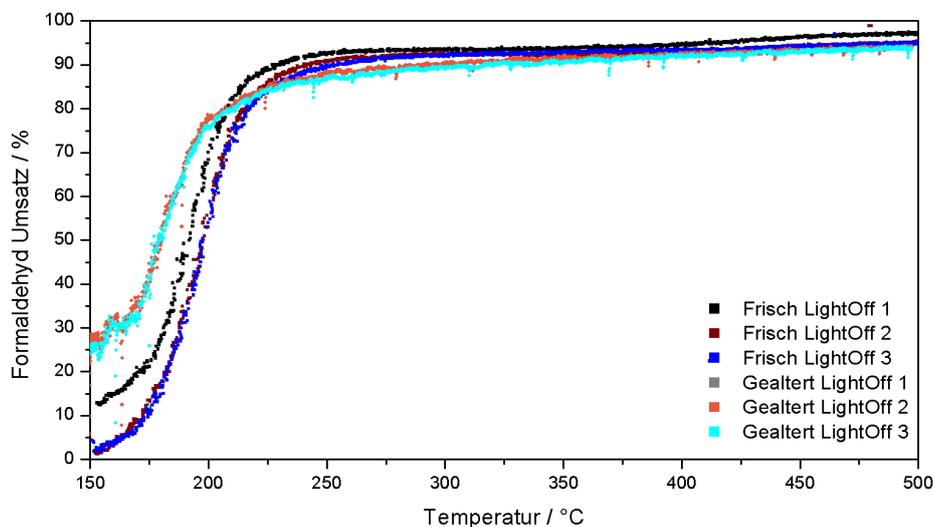


Abbildung 4.11: Formaldehydumsatz von Katalysator C in simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH_4 , 700 ppm CO, 100 ppm C_2H_6 , 50 ppm C_2H_4 , 20 ppm C_3H_6 , 250 ppm NO, 100 ppm NO_2 , 12 Vol.-% H_2O , 10 Vol.-% O_2 , 6 Vol.-% CO_2)

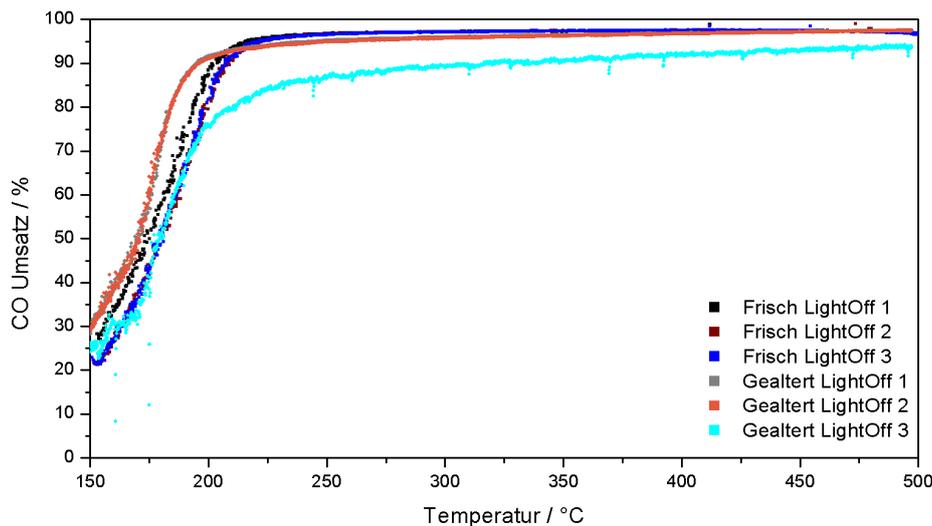


Abbildung 4.12: Kohlenmonoxidumsatz von Katalysator C in simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

Katalysator D

In den Abbildung 4.13 und 4.49 sowie im Anhang in Abbildung 8.7 und 8.8 sind die Umsätze von Katalysator D für die verschiedenen Gaskomponenten gegen die Temperatur aufgetragen. Für Formaldehyd, Kohlenmonoxid sowie die ungesättigten Kohlenwasserstoffe werden bei niedrigen Temperaturen wiederum hohe Umsätze erreicht. Wie bei Katalysator B beobachtet, weicht der erste Light-Off erkennbar von den darauffolgenden Durchgängen ab. Im Gegensatz zu Katalysator, wo eine Verbesserung nach dem ersten Durchgang zu beobachten ist, verschiebt sich für Katalysator D die T₅₀ bei weiteren Light-Offs zu höheren Werten für alle vier genannten Abgaskomponenten. Die gealterten Proben weisen eine weitere Verschiebung der Light-Off-Temperatur zu höheren Temperaturen auf, während die maximalen Umsätze im Vergleich zum frischen Katalysator bei deutlich niedrigeren Temperaturen erreicht werden und bis zur oberen Temperaturgrenze konstant gehalten werden. Für Formaldehyd ist zudem eine Absenkung der Umsätze bei 150 °C aufgrund der Alterung zu beobachten. Startete der Umsatz im frischen Zustand noch bei etwa 25 %, fällt er nach der Alterung auf rund 10 % bei 150 °C ab. Der Umsatz für Ethan beträgt bei 500 °C etwa 23 % und nimmt geringfügig durch die Alterung ab. Für Methan wird bis zur Temperaturobergrenze keine nennenswerte Konversion gemessen.

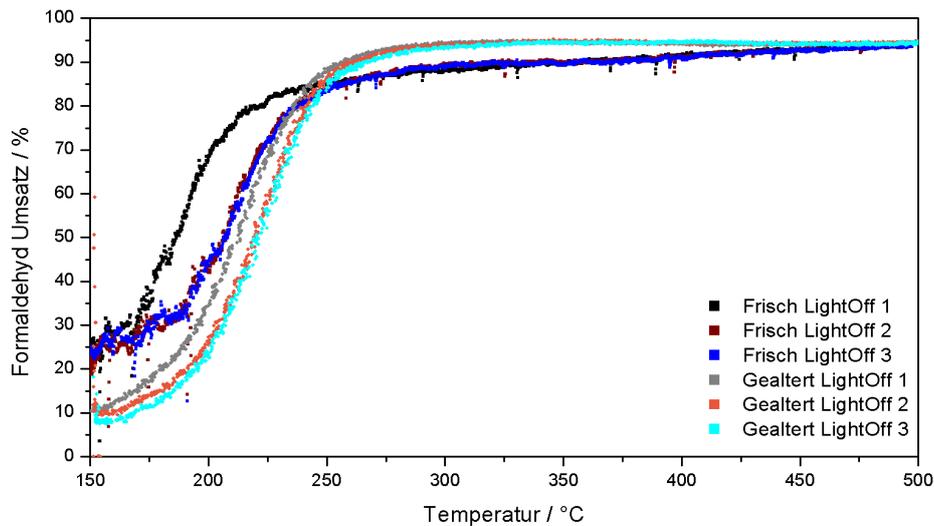


Abbildung 4.13: Formaldehydumsatz von Katalysator D in simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

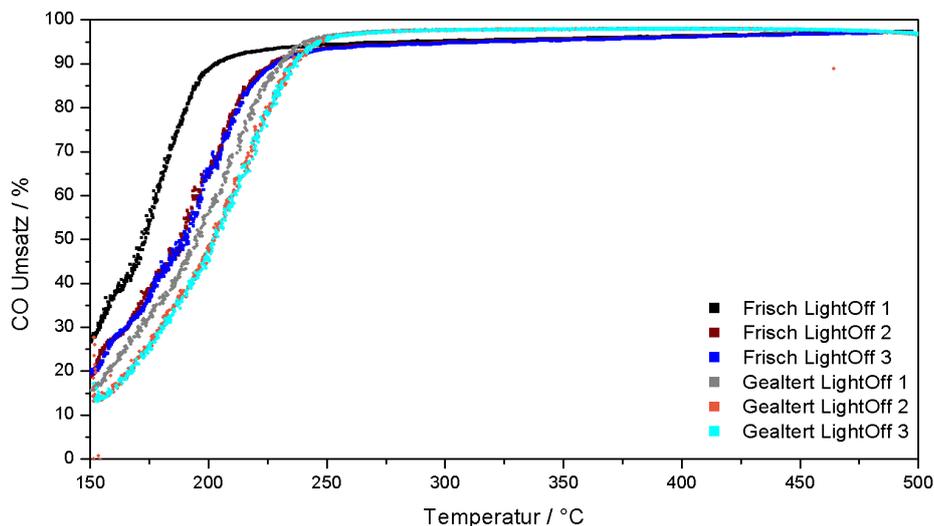


Abbildung 4.14: Kohlenmonoxidumsatz von Katalysator D in simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

Katalysator E

Abbildungen 4.15 und 4.16 sowie Abbildungen 8.9 und 8.10 im Anhang (Kapitel 8) zeigen die Umsätze von Katalysator E für die verschiedenen Gaskomponenten. Katalysator E erreicht ebenfalls für Formaldehyd, Kohlenmonoxid und die ungesättigten Kohlenwasserstoffe sehr hohe Umsätze bei niedrigen Temperaturen. Die Unterschiede zwischen gealtertem und frischem Katalysator sind weniger ausgeprägt und für Formaldehyd gegensätzlich zu Kohlenmonoxid und den ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Für diese verschiebt sich die Light-Off-Temperatur durch die Alterung zu höheren Werten. Im Gegensatz dazu verbessert sich die Aktivität für Formaldehyd über dem gealterten Katalysator, erkennbar sowohl an den geringfügig niedrigeren Light-Off-Temperaturen (etwa 10 °C) als auch am früher anliegenden Maximum der Konversion. Für Kohlenmonoxid liegen für den frischen Katalysator sogar Light-Off-Temperaturen unterhalb des gemessenen Temperaturbereichs vor. Katalysator E erreicht zudem gute Umsatzwerte für Ethan, welche auch in den Messungen nach der Alterung nur geringfügig abnehmen. Für Methan werden Werte von bis zu 6 % Umsatz im frischen Zustand erhalten. Wie bei den anderen Gaskomponenten ist der Alterungseffekt auch hier nur sehr schwach ausgeprägt.

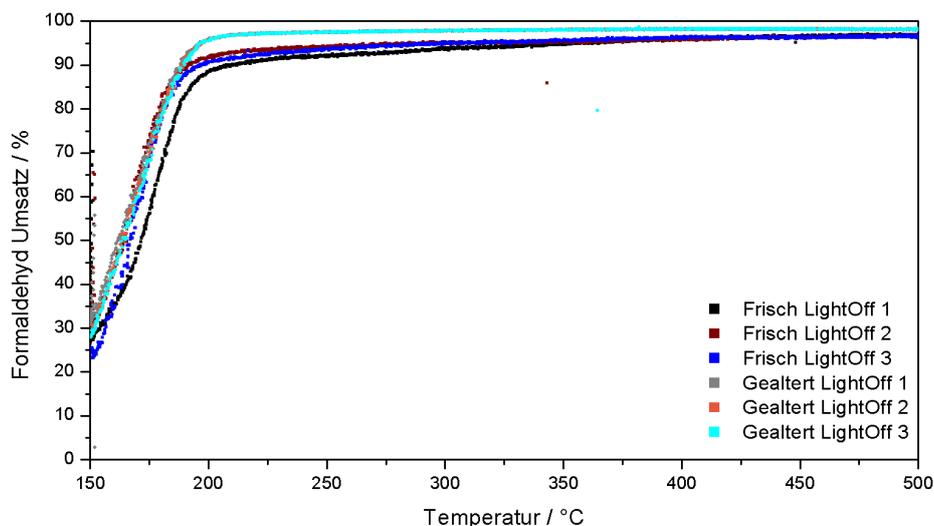


Abbildung 4.15: Formaldehydumsatz von Katalysator E in simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

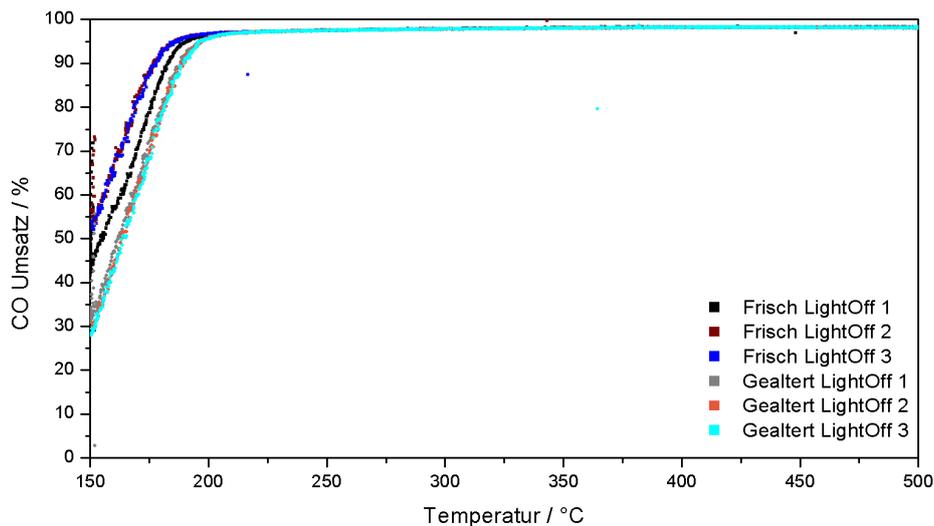


Abbildung 4.16: Kohlenmonoxidumsatz von Katalysator E in simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

Zusammenfassung: simuliertes Realabgas

In Abbildung 4.17 sind die Umsätze für Formaldehyd der fünf industriellen Katalysatoren im simulierten Realabgas vor und nach der 100 h Alterung vergleichend zusammengefasst. Die Light-Off-Temperaturen liegen bei niedrigen 165-230 °C und mit Ausnahme von Katalysator A erreichen alle Katalysatoren Umsätze von deutlich über 90 %. Katalysatoren B, D und E erzielen nach der Alterung geringfügig bessere Umsätze, wobei sich die Light-Off-Temperatur von Katalysator D um etwa 20 °C zu höheren Temperaturen verschiebt. Für Katalysator C und vor allem A wird eine Abnahme der maximalen Umsätze beobachtet, gleichzeitig erreicht Katalysator C die Light-Off-Temperatur etwa 15 °C früher. Unter diesen Bedingungen ist vor allem Katalysator E hervorzuheben, dessen Light-Off-Temperaturen am unteren Rand des gemessenen Temperaturbereichs liegen, worauf ein steiler Anstieg des Umsatzes zum in dieser Arbeit höchsten, gemessenen Wert erfolgt. Generell erzielen sämtliche Katalysatoren einen hohen Umsatz, auch nach einer thermischen Alterung, was auf eine vergleichbar einfache Entfernung von Formaldehyd im Abgas hindeutet wie CO. Das unterschiedliche Verhalten der Katalysatoren zeigt den starken Einfluss der Katalysatorzusammensetzung auf die Aktivität. Zudem wird gegenüber den Messungen im Modellgas der deutlich zu höheren Temperaturen verschobene Light-Off sichtbar, was auf einen inhibierenden Effekt durch eine der zusätzlichen Abgaskomponenten hinweist.

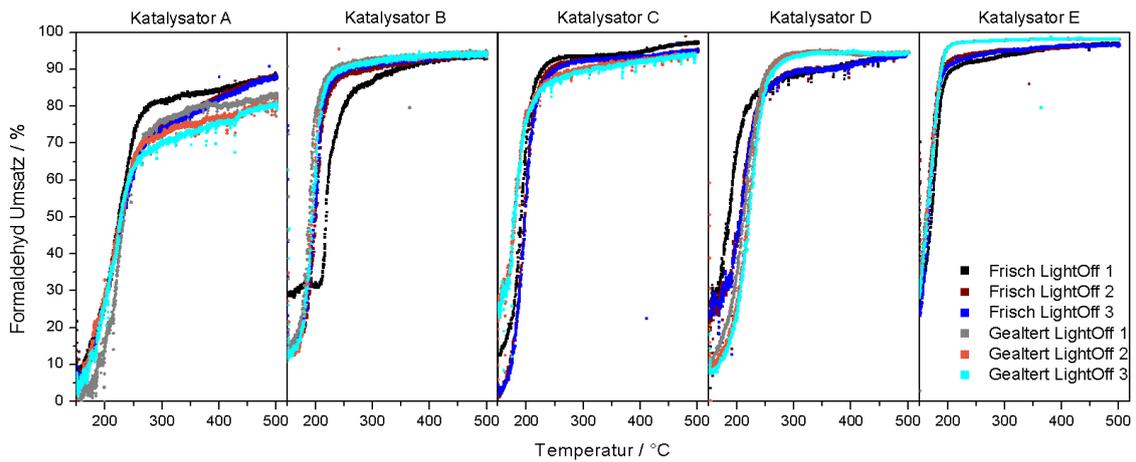


Abbildung 4.17: Vergleich der Formaldehydumsätze der industriellen Katalysatoren in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

Abbildung 4.18 zeigt die Umsätze für Kohlenmonoxid der fünf industriellen Katalysatoren im simulierten Realabgas vor und nach der Alterung. Im Gegensatz zum Formaldehydumsatz erreichen sämtliche Katalysatoren äußerst hohe Umsätze (bis zu 97-98 % Umsatz), was vor allem auf die signifikant höhere Startkonzentration zurückzuführen ist, wie auch schon von Torkashvand et al. [126] demonstriert. Die Katalysatoren weisen zudem nahezu keine Alterungserscheinungen auf.

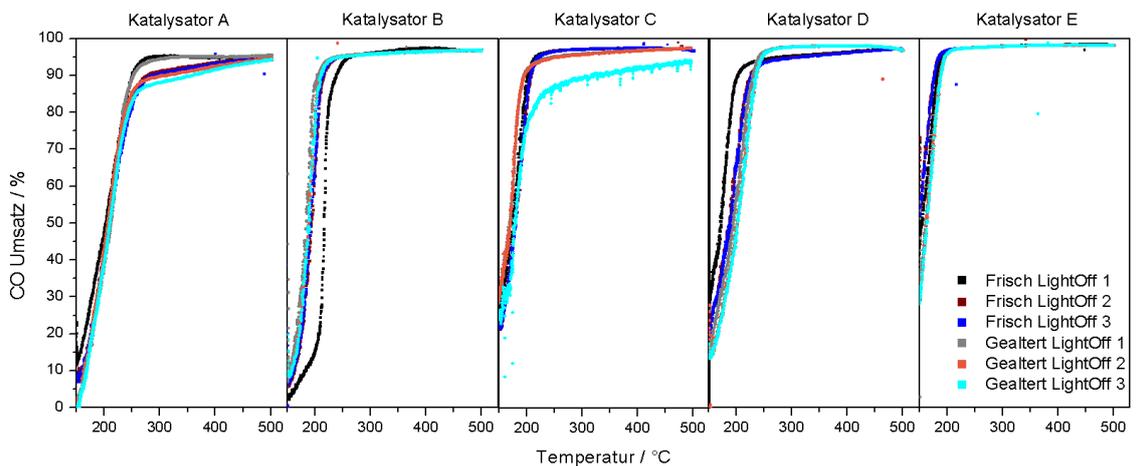


Abbildung 4.18: Vergleich der Kohlenmonoxidumsätze der industriellen Katalysatoren in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

In Abbildung 4.19 und Abbildung 4.20 sind die Umsätze der fünf getesteten Katalysatoren für Ethen und Propen im frischen, sowie im gealterten Zustand dargestellt. In beiden Fällen werden hohe Umsätze und niedrige Light-Off-Temperaturen, mit geringen Unterschieden zwischen den einzelnen Katalysatoren, sowie zwischen den Zuständen (frisch/gealtert) erreicht. Katalysator A zeigt für den jeweils ersten Durchgang einen höheren Umsatz direkt im Anschluss an den Light-Off. Zu höheren Temperaturen erfolgt ein Abfall der Konversion, sodass in allen sechs Durchgängen der gleiche Umsatz bei 500 °C erreicht wird. Eine leichte Steigerung des maximalen Umsatzes kann für Katalysator E festgestellt werden, wohingegen Katalysator C einen leichten Rückgang zu verzeichnen hat. Für Propen hingegen nimmt nach der Alterung der Umsatz von Katalysator A signifikant zu, während für die restlichen Proben keine Veränderung in der maximalen Konversion beobachtet werden kann. Generell zeichnet sich der Trend ab, dass Formaldehyd, CO sowie die ungesättigten Kohlenwasserstoffe relativ einfach zu oxidieren sind, während die gesättigten Kohlenwasserstoffe weitaus schwieriger umgesetzt werden können.

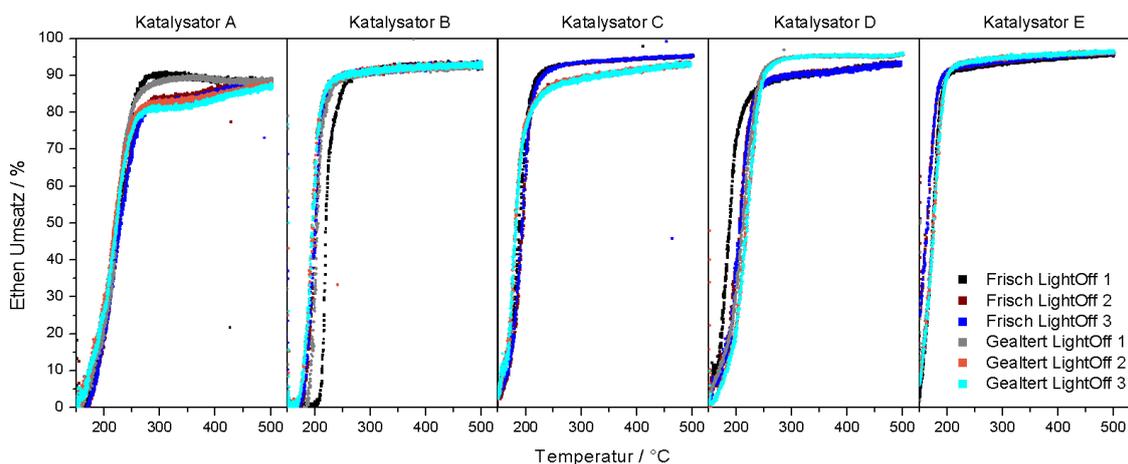


Abbildung 4.19: Vergleich der Ethenumsätze der industriellen Katalysatoren in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

Abbildung 4.21 zeigt die Ethanumsätze der fünf Katalysatoren vor und nach der Alterung. Es sind große Unterschiede zwischen den einzelnen Katalysatoren zu erkennen, so weist Katalysator A mit deutlichem Abstand den niedrigsten Umsatz auf, wohingegen Katalysator B mit ebenso deutlichem Abstand den höchsten Umsatz erreicht. In sämtlichen Fällen wird deutlich, dass die Oxidation von Ethan mit platinbasierten Katalysatoren erst oberhalb von 350 °C einsetzt und Light-Off-Temperaturen zwischen 500-600 °C benötigt. Vergleichbar zu den bei Formaldehyd, Kohlenmonoxid und ungesättigten Kohlenwasserstoffen beobachteten Umsätzen erscheint Katalysator E am beständigsten gegenüber Alterung bei den vorliegenden Bedingungen (schwefelfrei).

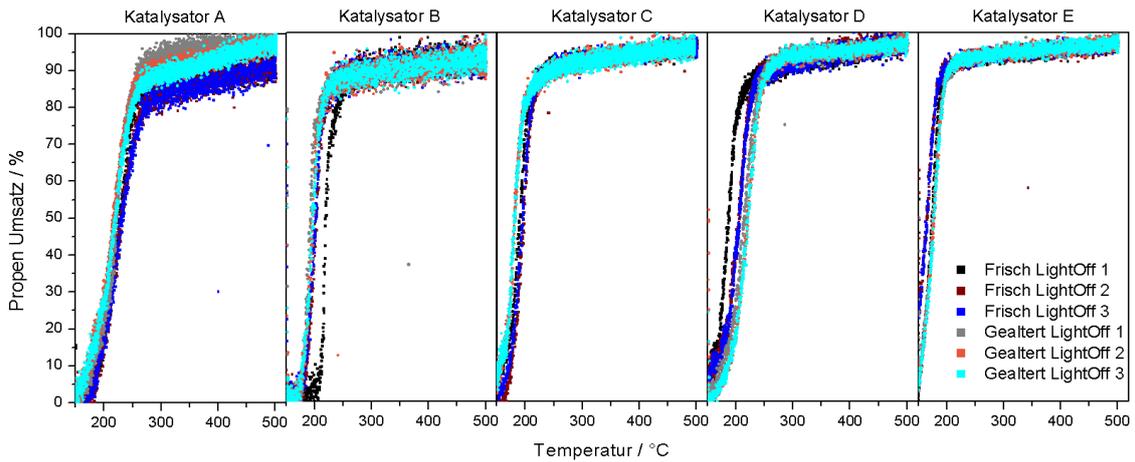


Abbildung 4.20: Vergleich der Propenumsätze der industriellen Katalysatoren in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

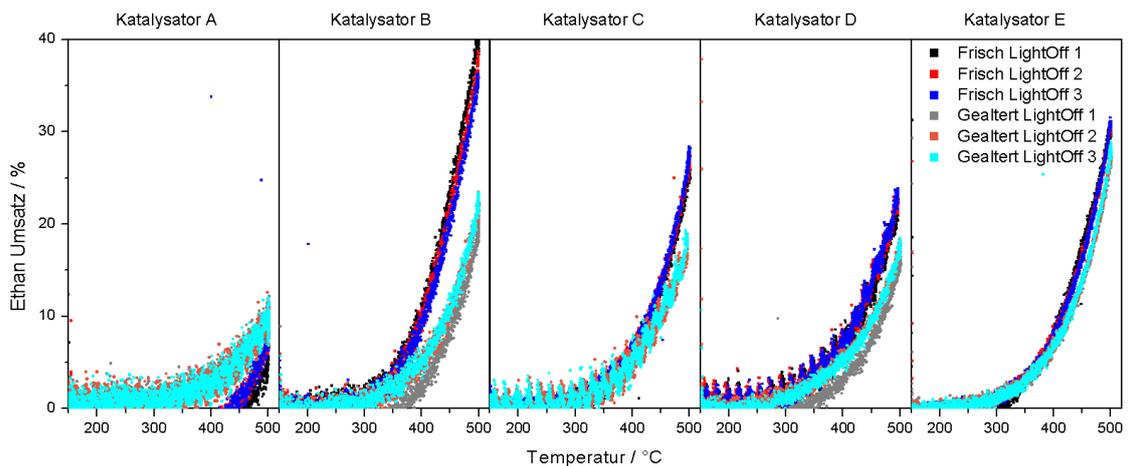


Abbildung 4.21: Vergleich der Ethanumsätze der industriellen Katalysatoren in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

Die Methanumsätze der fünf industriellen Katalysatoren vor und nach der Alterung sind in Abbildung 4.22 dargestellt. Mit knapp 9% erreicht Katalysator B im frischen Zustand den höchsten Umsatz im Testfeld, dieser bricht jedoch nach der Alterung drastisch ein und weist nur noch maximal 2% Konversion auf. Katalysator E kommt im frischen Zustand auf den zweithöchsten Umsatz mit 6% und weist aufgrund seiner hohen Stabilität den höchsten Umsatz im gealterten Zustand (4%) auf. Die restlichen drei Katalysatoren erreichen etwa 2% Umsatz bei 500°C, was verdeutlicht, dass der Fokus bei der Entwicklung dieser Katalysatoren nicht auf gesättigten Kohlenwasserstoffen liegt.

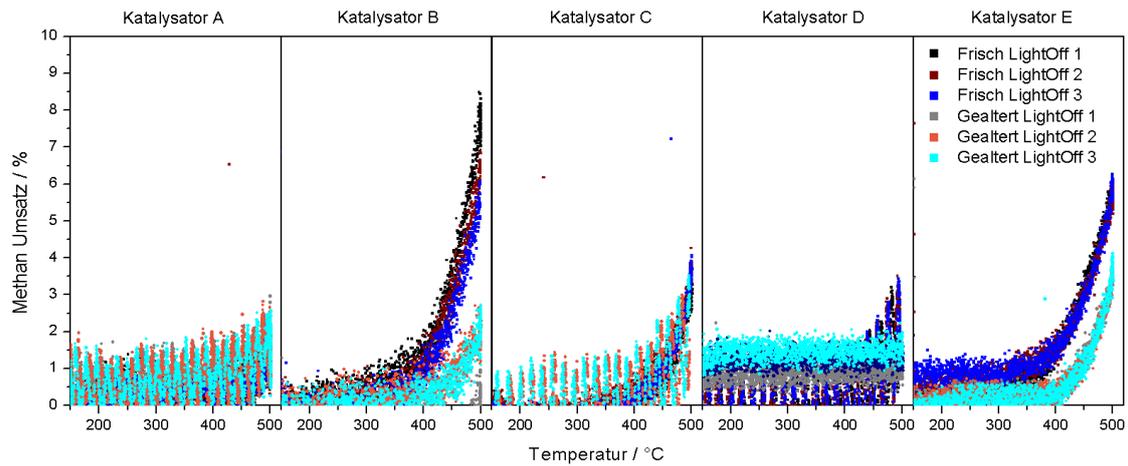


Abbildung 4.22: Vergleich der Methanumsätze der industriellen Katalysatoren in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

In der Literatur zu Formaldehydoxidationskatalysatoren, welche schon bei Raumtemperatur hohe Umsätze erreichen,[75, 78, 84] wird die hohe Reaktivität von Formaldehyd demonstriert. Die guten Leistungen der untersuchten Katalysatorsysteme hinsichtlich der Formaldehydoxidation bei Temperaturen von 150-500 °C entsprechen daher den Erwartungen. In Messungen am Fahrzeug konnten Nylund et al. [87] zeigen, dass auch die hohen Raumgeschwindigkeiten sowie zusätzliche Abgaskomponenten den maximalen Umsatz nur geringfügig beeinflussen. Dies deckt sich mit den hier ermittelten Ergebnissen, wobei durch die Variation der Abgaszusammensetzung gezeigt werden konnte, dass die zusätzlichen Abgaskomponenten eine signifikante Verschiebung der Light-Off-Temperatur zur Folge haben. Zusammenfassend wurden abhängig von der Katalysatorzusammensetzung geringe Abweichungen bei Leistung und Stabilität während der Langzeitmessungen in simuliertem Realabgas beobachtet, besonders im Temperaturbereich zwischen 400-450 °C, welcher aus technischer Sicht besonders interessant ist. Unter den vorliegenden Bedingungen erscheint Katalysator E als leistungsfähigster und stabilster Katalysator.

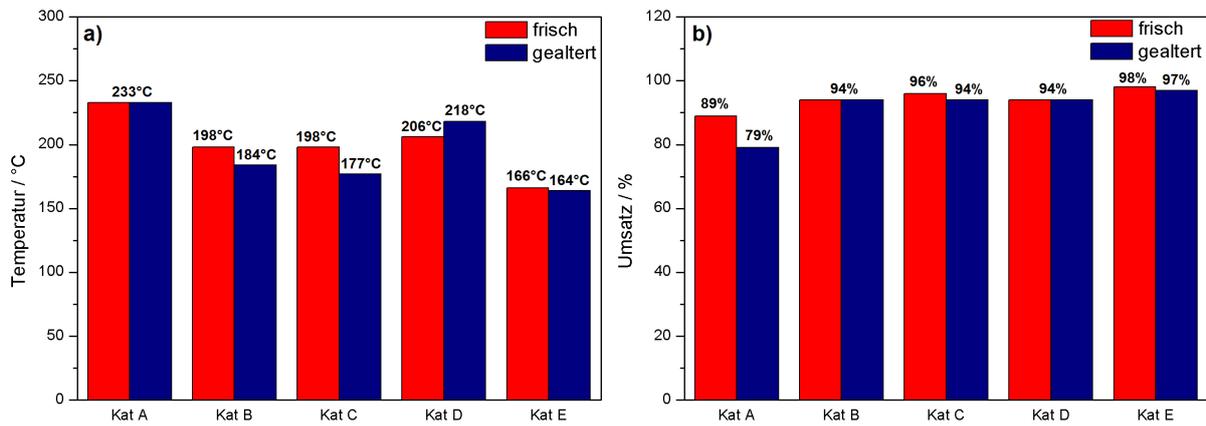


Abbildung 4.23: a) T₅₀-Werte sowie b) maximaler Umsatz bei 500 °C der fünf industriellen Katalysatoren im frischen Zustand und nach 100-stündiger Alterung in simuliertem Realabgas.

4.4 Aktivität im simulierten Realabgas mit 5 mg/Nm³ SO₂

Im folgenden Kapitel werden die Umsätze der zuvor im simulierten Realabgas gealterten Katalysatoren in schwefelhaltigem simuliertem Realabgas gezeigt. Wie zuvor werden die drei Light-Offs vor der Alterung mit den drei Light-Offs der gealterten Probe, jeweils im schwefelhaltigen Realabgas aufgenommen, miteinander verglichen (siehe Kapitel 3.3). Der Schwefelgehalt beträgt 1,75 ppm, was umgerechnet einem Massenanteil von 5 mg/Nm³ SO₂ entspricht. Auf die Auswirkungen der Schwefelalterung wird zum Ende dieses Kapitels näher eingegangen, indem die Umsätze der Katalysatoren bei Anwesenheit von Schwefel mit Umsätzen in schwefelfreiem Abgas verglichen werden.

Katalysator A

In den Abbildung 4.24 und 4.25 sowie im Anhang in Abbildungen 8.11 und 8.12 werden die Umsätze der verschiedenen Abgaskomponenten von Katalysator A zum Anfang und im Abschluss an die Schwefelalterung dargestellt. Im gealterten Zustand ist der Umsatz von Formaldehyd konstant größer als in den frischen Proben. Während der erste Light-Off im schwefelhaltigen Abgas eine vergleichbare Light-Off-Temperatur zur Messung in schwefelfreiem Abgas aufweist, ist im darauffolgenden Light-Off eine Zunahme der T₅₀ um etwa 30 °C zu beobachten. Der maximale Umsatz beschreibt zwischen 200 °C und 300 °C ein Plateau bei etwa 60 %, darüber steigt er auf etwa 80 % an. Die gealterte Probe weist im schwefelhaltigen Realabgas eine deutlich höhere Konversionsrate bei niedrigen

Temperaturen auf, was auch an einer Light-Off-Temperatur von etwa 225 °C zu sehen ist. Nach dem Light-Off erreicht der gealterte Katalysator direkt einen Umsatz von rund 80 %, ohne einen weiteren Anstieg bei höheren Temperaturen aufzuweisen. Aufgrund der Langzeitbelastung des Detektors durch Schwefel sowie einer abweichenden Reihenfolge der durchgeführten Messungen zu den hier gezeigten Ergebnissen, ist ein verstärktes Rauschen in der Messung von Katalysator A für Formaldehyd zu beobachten. Vor Durchführung weiterer Messungen wurde der Detektor daher gründlich gereinigt und neu kalibriert. Die Umsatzkurven von Kohlenmonoxid, Ethen und Propen zeigen ähnliche Trends wie die Formaldehydumsatzkurve, jedoch nicht so ausgeprägt. So wird in allen drei Fällen im ersten Light-Off eine niedrigere Light-Off-Temperatur erreicht, in den beiden anschließenden Durchläufen verschiebt sich diese dann zu deutlich höheren Temperaturen. Ebenso wird nach dem Light-Off ein niedrigerer Umsatz erreicht, der ab 400 °C weiter ansteigt und so das Niveau der gealterten Proben erreicht. Generell ist bei den gealterten Proben eine sehr geringe Abweichung zwischen den einzelnen Light-Offs zu beobachten. Für Methan ist kein Umsatz feststellbar, wohingegen für Ethan konstant 10 % Konversion erreicht werden, ohne Alterungserscheinungen.

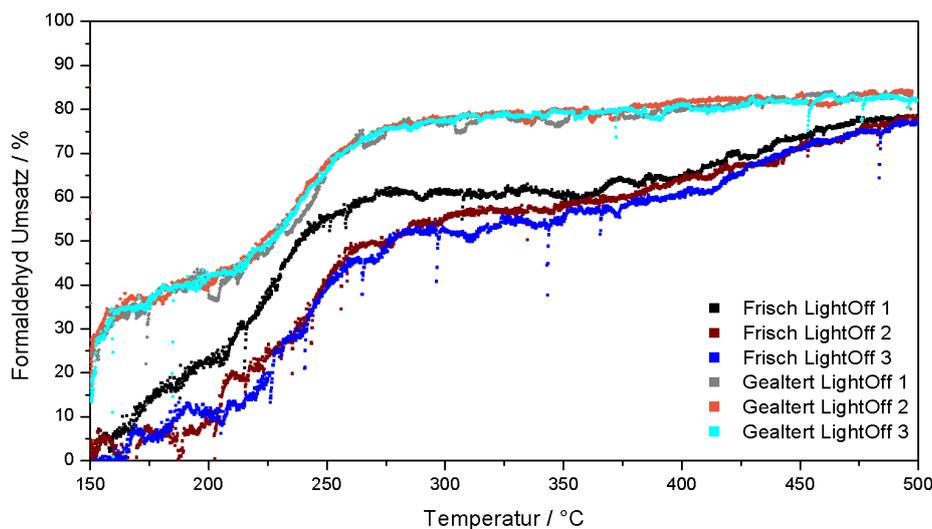


Abbildung 4.24: Formaldehydumsatz von Katalysator A in schwefelhaltigem, simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

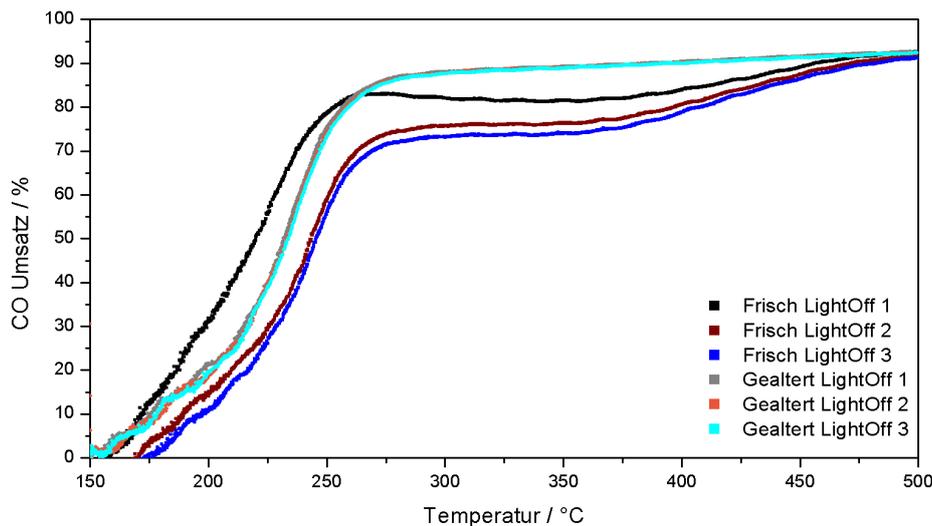


Abbildung 4.25: Kohlenmonoxidumsatz von Katalysator A in schwefelhaltigem, simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

Katalysator B

In den Abbildungen 4.26 und 4.27 sowie im Anhang in den Abbildungen 8.13 und 8.14 werden die Umsätze der verschiedenen Gaskomponenten von Katalysator B im schwefelhaltigen simulierten Realabgas gezeigt. Der erste Light-Off nach Umschalten auf das schwefelhaltige Abgas zeigt eine deutlich niedrigere Light-Off-Temperatur als die nachfolgenden Durchgänge für Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Propen und Ethen. Im Gegensatz zu den anderen Katalysatoren ist jedoch nur ein geringer Einfluss der Alterung zu erkennen. So weisen die drei Light-Offs des für 100 h in schwefelhaltigem Abgas gealterten Katalysators kaum Abweichungen zu den Light-Offs 2 und 3 im frischen Zustand auf. Ebenso wird für sämtliche Komponenten des Abgases der gleiche maximale Umsatz wie im frischen Zustand erreicht. Für Ethan wird ein maximaler Umsatz von 15 % im frischen Zustand gemessen, während im gealterten Zustand maximale Werte von 12 % erreicht werden. Der Kurvenverlauf deutet an, dass höhere Konversionsraten bei Temperaturen oberhalb von 500 °C erreicht werden können. Wie zuvor bei Katalysator A können keine nennenswerten Umsätze für Methan beobachtet werden.

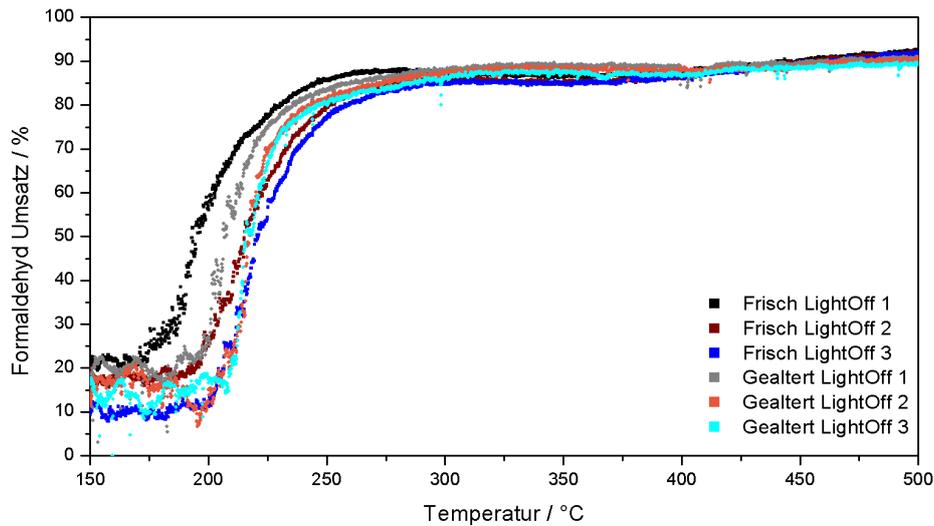


Abbildung 4.26: Formaldehydumsatz von Katalysator B in schwefelhaltigem, simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

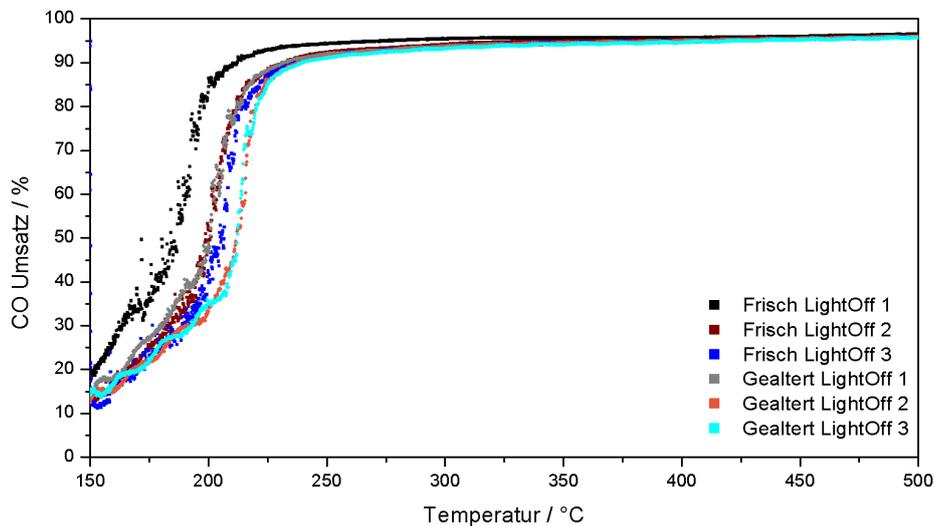


Abbildung 4.27: Kohlenmonoxidumsatz von Katalysator B in schwefelhaltigem, simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

Katalysator C

Die Umsätze von Katalysator C während der Light-Off Messungen im schwefelhaltigen simulierten Realabgas sind für Formaldehyd und CO in den Abbildung 4.28 und 4.29 sowie für Ethan/Ethen bzw. Methan/Propen in den Abbildungen 8.15 und 8.16 im Anhang aufgezeigt. Vergleichbar zu den beiden zuvor gezeigten Katalysatoren weist der erste Light-Off von Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Propen und Ethen im schwefelhaltigen Abgas eine niedrigere Light-Off-Temperatur auf, als die folgenden beiden Light-Offs. Nach dieser ersten Konditionierung des Katalysators sind auch nach 100 h bei 500 °C im schwefelhaltigen Abgas keine Veränderungen festzustellen. Sowohl in der Light-Off-Temperatur als auch im maximalen Umsatz gibt es keine signifikanten Unterschiede für sämtliche Gaskomponenten. Für Ethan werden mit rund 22 % vergleichsweise hohe Umsätze gemessen, während für Methan auch bei 500 °C wie im simulierten Realabgas ohne schwefelhaltige Komponenten keine nennenswerten Umsätze beobachtet werden.

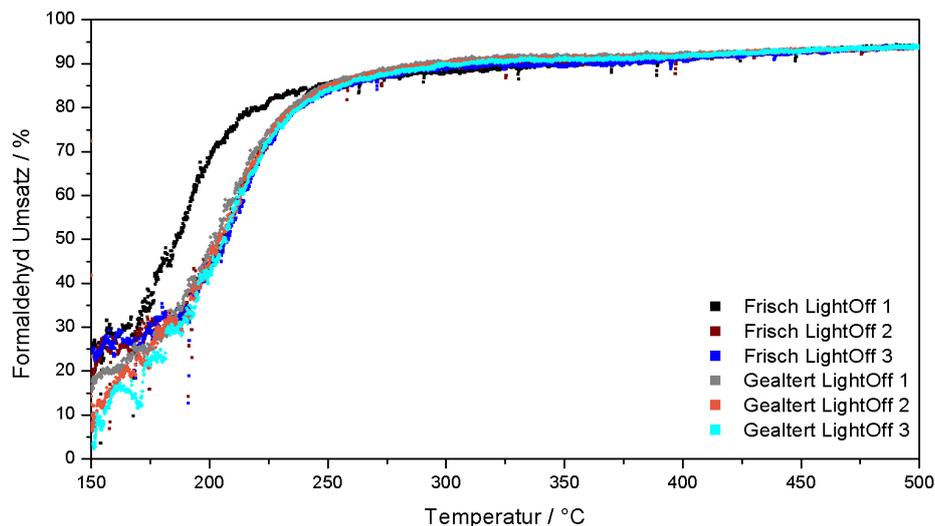


Abbildung 4.28: Formaldehydumsatz von Katalysator C in schwefelhaltigem, simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

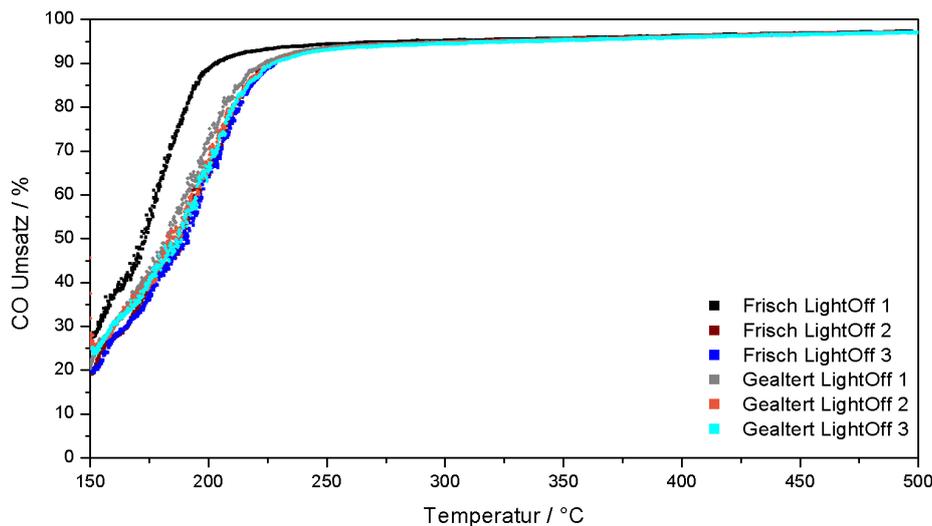


Abbildung 4.29: Kohlenmonoxidumsatz von Katalysator C in schwefelhaltigem, simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

Katalysator D

In den Abbildung 4.30 und 4.31 sowie im Anhang in den Abbildungen 8.17 und 8.18 sind die Umsätze der verschiedenen Gaskomponenten von Katalysator D im schwefelhaltigen simulierten Abgas aufgetragen. Für Formaldehyd werden im ersten Light-Off schon bei der Starttemperatur von 150 °C Umsätze von annähernd 50 % beobachtet. Im zweiten Durchgang werden direkt nach Beginn der Heizphase ebenfalls Umsätze von fast 50 % gemessen, welche jedoch nach kurzer Zeit deutlich abfallen und ab etwa 170 °C mit den Umsätzen des dritten Light-Offs übereinstimmen. Da ein vergleichbarer Prozess für Kohlenmonoxid, Ethen und Propen nicht beobachtet werden kann und in den bisher betrachteten Auswertungen eine gute Übereinstimmung des Umsatzverhaltens dieser vier Komponenten festgestellt wurde, ist eine Aussage, ob es sich um eine Umsetzung oder nur eine Adsorption von Formaldehyd handelt, nicht möglich. Im gealterten Zustand ist für Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Ethen und Propen eine deutliche Erhöhung der Light-Off-Temperatur zu beobachten, während eine Abnahme des maximalen Umsatzes nur im Fall von Formaldehyd und Ethen festgestellt werden kann. Für Ethan und Methan werden Umsätze von etwa 22 %, respektive 3 % gemessen.

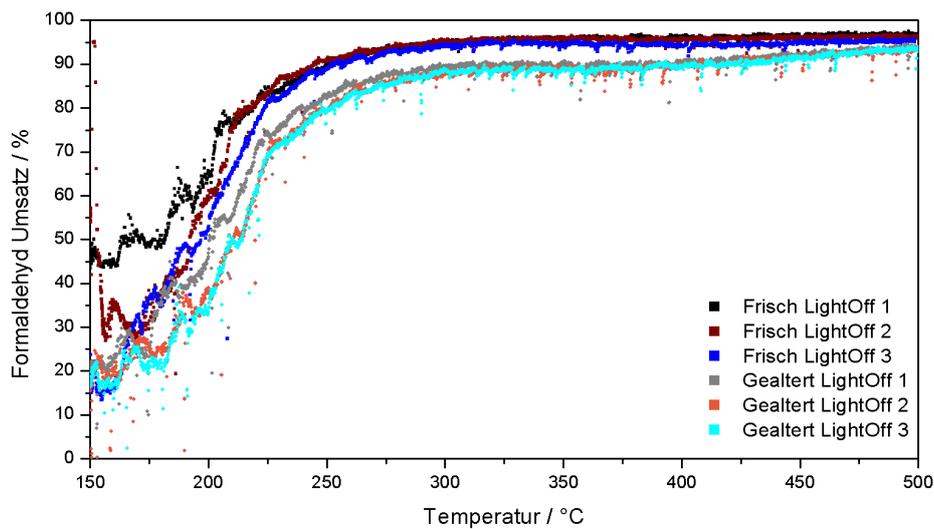


Abbildung 4.30: Formaldehydumsatz von Katalysator D in schwefelhaltigem, simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

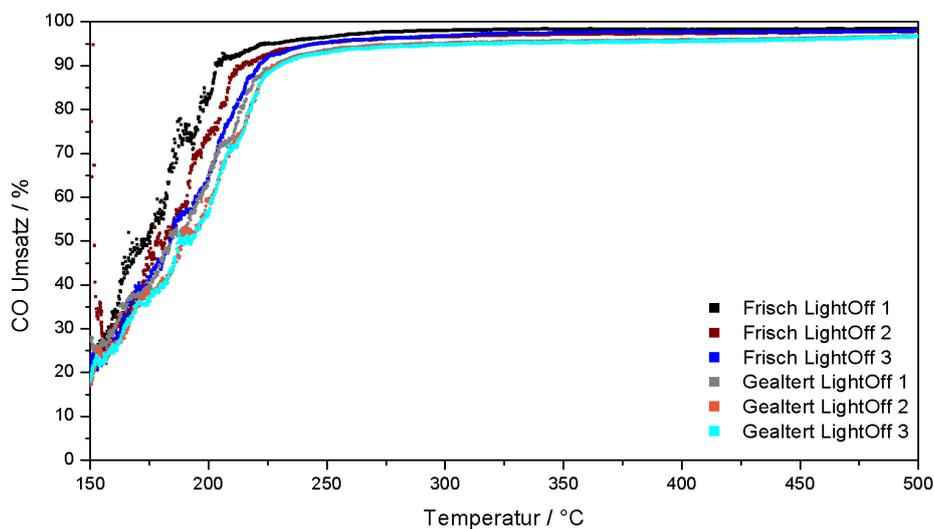


Abbildung 4.31: Kohlenmonoxidumsatz von Katalysator D in schwefelhaltigem, simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

Katalysator E

Abbildung 4.32 und 4.33 sowie 8.20 und 8.20 zeigen die Umsätze der verschiedenen Gaskomponenten von Katalysator E im schwefelhaltigen simulierten Realabgas. Der erste Light-Off für Formaldehyd und Kohlenmonoxid zeigt wie zuvor eine niedrigere Light-Off-Temperatur im Vergleich zu den folgenden Durchgängen. Für Ethen und Propen ist der Effekt deutlich weniger stark ausgeprägt. Nach diesem ersten Light-Off sind geringfügige Alterungserscheinungen beim Umsatzverhalten von Formaldehyd festzustellen, während für Kohlenmonoxid, Ethen und Propen nahezu keine Unterschiede zu beobachten sind. Die Alterungserscheinungen zeigen sich in einer geringeren Steigung des Light-Offs und einem niedrigeren Umsatz direkt nach dem Light-Off. Diese Abweichung im maximalen Umsätze des gealterten Katalysators wird durch einen Anstieg zwischen 350 °C und 450 °C ausgeglichen. Für Ethan werden im frischen Zustand Konversionen von bis zu 30 % gemessen, welche im gealterten Zustand geringfügig auf rund 28 % abnehmen. Für Methan wird ein maximaler Umsatz von 5 % beobachtet.

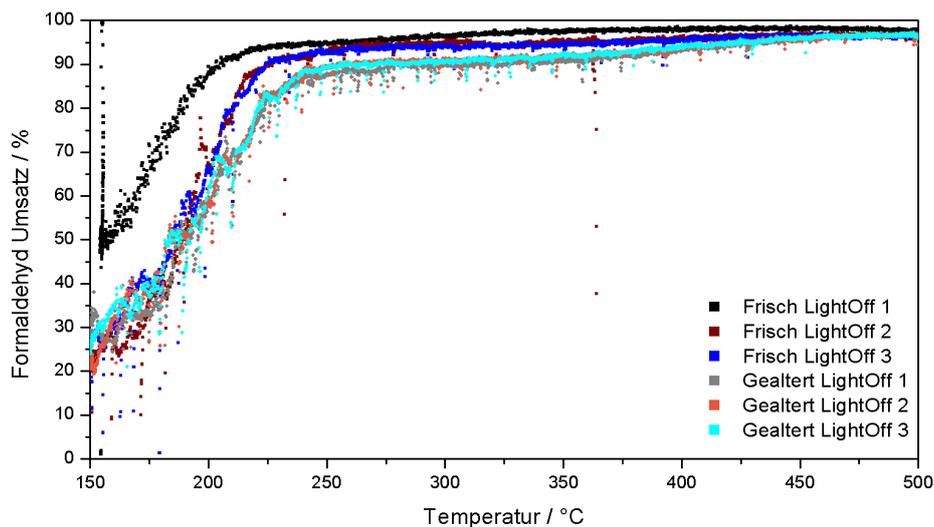


Abbildung 4.32: Formaldehydumsatz von Katalysator E in schwefelhaltigem, simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

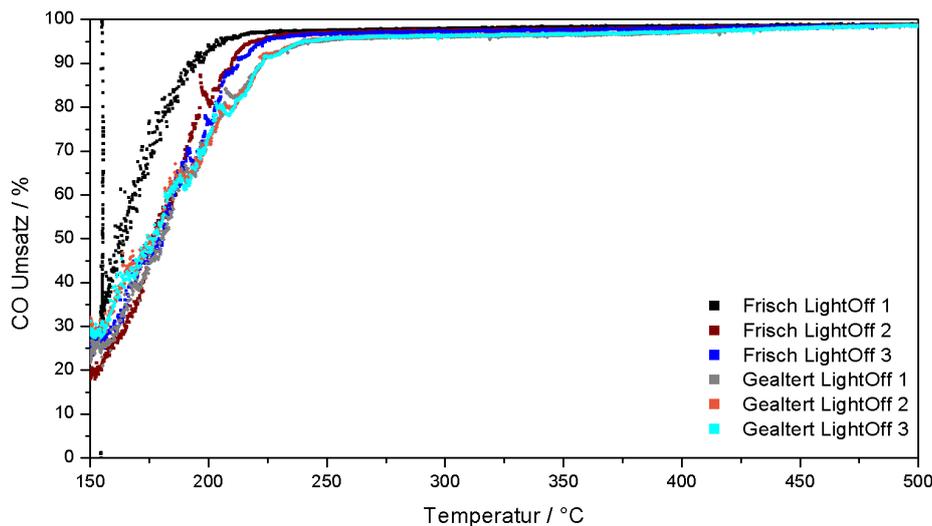


Abbildung 4.33: Kohlenmonoxidumsatz von Katalysator E in schwefelhaltigem, simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

Zusammenfassung: Simuliertes Realabgas mit 5 mg/Nm³ SO₂

In Abbildung 4.34 ist ein Vergleich des Formaldehydumsatzes der fünf getesteten Katalysatoren im schwefelhaltigen Realabgas vor und nach der Alterung dargestellt. Im Fall von Katalysator B, D und E ist eine Abnahme des Umsatzes, besonders im Temperaturbereich direkt nach dem Light-Off zu beobachten. Ausschließlich Katalysator D verliert auch bei 500 °C gegenüber der frischen Probe wenige Prozentpunkte Umsatz. Gegen den Trend verhält sich auch Katalysator A, der wie zuvor beschrieben deutlich in der Aktivität zunimmt, über die Alterung. Generell ist eine Annäherung der Leistung der einzelnen Katalysatoren zu beobachten, so liegt der maximale Umsatz zwischen 84 und 96 %.

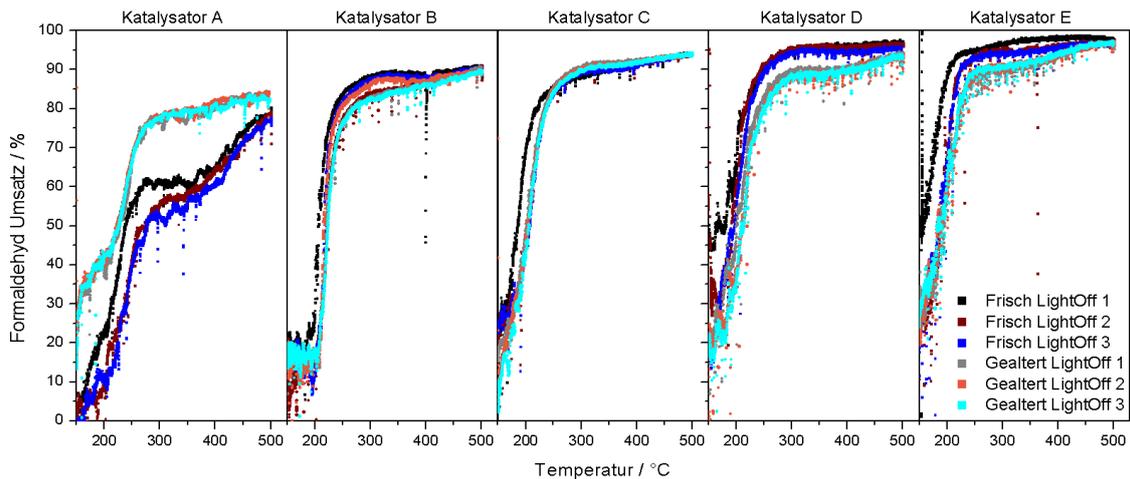


Abbildung 4.34: Vergleich des Formaldehydumsatzes der industriellen Katalysatoren im schwefelhaltigen, simulierten Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

Abbildung 4.35 vergleicht den Umsatz von Formaldehyd während des dritten Light-Offs der fünf industriellen Katalysatoren nach der Alterung im schwefelfreien (SEG gealtert) und im schwefelhaltigen Abgas (SO₂ gealtert). Für Katalysator B und E ist sowohl eine Verschiebung der Light-Off-Temperatur zu höheren Werten, als auch ein Abfall des maximalen Umsatzes festzustellen. Im Falle von Katalysator E erfolgt jedoch ein zweiter Anstieg des Umsatzes, oberhalb von 300 °C, sodass zur gemessenen Temperaturobergrenze nahezu der gleiche Umsatz, wie vor der Schwefelalterung erreicht wird. Ein ähnliches Verhalten ist auch für Katalysator D zu beobachten, nur dass die Light-Off-Temperatur von der Alterung so gut wie nicht beeinflusst wird. Im Gegensatz dazu ist bei Katalysator C ausschließlich eine Verschiebung der Light-Off-Temperatur zu beobachten, während der maximale Umsatz keinerlei Einfluss der Schwefelalterung erkennen lässt. Wie schon zuvor beschrieben, nimmt die Aktivität von Katalysator A im Verlauf der Schwefelalterung gegen den Trend zu. Auch ein Vergleich mit dem Umsatz im schwefelfreien simulierten Realabgas zeigt eine Verbesserung. Dort weist der Katalysator bei niedrigen Temperaturen nahezu keinen Umsatz auf, worauf mit steigender Temperatur ein steiler Anstieg bis etwa 70 % Umsatz bei 250 °C erfolgt, mit einer anschließenden mäßigen Steigerung auf rund 80 % bei 500 °C. Nach der Schwefelalterung weist der Katalysator schon bei 150 °C eine Konversion von etwa 30 % auf, worauf ein steiler Anstieg auf rund 80 % erfolgt. Bei der maximal beobachteten Temperatur von 500 °C beträgt der Unterschied nur etwa 4 %. Die Katalysatoren zeigen insgesamt eine sehr hohe Aktivität gegenüber Formaldehyd, auch unter den hier getesteten Bedingungen. Die Anwesenheit des Katalysatorgifts Schwefel hat einen deutlich geringeren Einfluss auf den Umsatz von Formaldehyd, als beispielsweise auf

Methanoxidationskatalysatoren unter vergleichbaren Bedingungen [61].

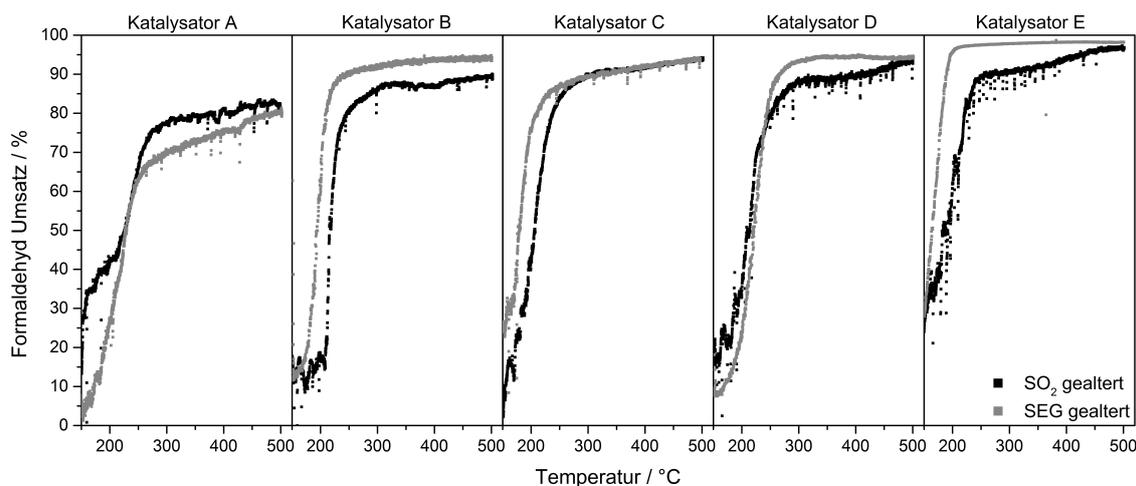


Abbildung 4.35: Vergleich des Formaldehydumsatzes der industriellen Katalysatoren SEG gealtert mit schwefelgealterten Proben.

In Abbildung 4.36 sind die Umsätze der fünf industriellen Katalysatoren für Kohlenstoffmonoxid über den Verlauf der Schwefelalterung dargestellt. Für die Katalysatoren B-E sind nur geringe Erhöhungen der Light-Off-Temperatur zwischen dem ersten Light-Off im schwefelhaltigen Abgas und den darauffolgenden Durchgängen, sowie den Light-Offs im gealterten Zustand zu erkennen. Wiederum abweichend, verhält sich Katalysator A, bei dem im frischen Zustand der direkt nach dem Light-Off erreichte Umsatz niedriger ausfällt, um oberhalb von 350 °C erneut anzusteigen. Im gealterten Zustand steigt der Umsatz während des Light-Offs deutlich höher (88 %) und nimmt anschließend geringfügig linear mit der Temperatur zu, wobei der maximale Umsatz im frischen und gealterten Zustand gleich ist. Der Einfluss der Schwefelalterung fällt hier noch geringer aus, als zuvor bei der Formaldehydoxidation, was jedoch auch auf die unterschiedlichen Startkonzentrationen zurückzuführen ist. Es wird an dieser Stelle nicht gesondert auf die Umsätze von Ethen und Propen eingegangen, da die Verläufe nahezu identisch mit denen von Kohlenmonoxid sind. Die entsprechenden Abbildung 8.21 und Abbildung 8.22 sind im Anhang beigelegt.

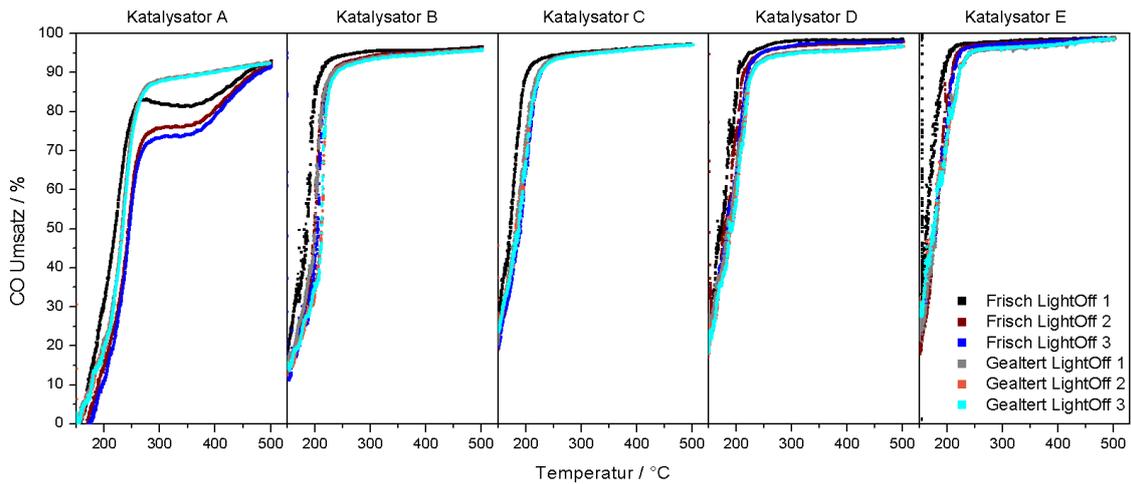


Abbildung 4.36: Vergleich des Kohlenmonoxidumsatzes der industriellen Katalysatoren im schwefelhaltigen, simulierten Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

Die Umsätze der fünf industriellen Katalysatoren für Ethan im schwefelhaltigen Abgas sind in Abbildung 4.37 dargestellt. Katalysator E weist die höchsten Umsatzraten unter den getesteten Bedingungen auf, zeigt aber auch als einziger leichte Alterungserscheinungen. Mit etwa 25 % erreichen Katalysator C und D das zweitbeste Ergebnis, während Katalysator A und B maximal 15 % Umsatz bei 500 °C erreichen.

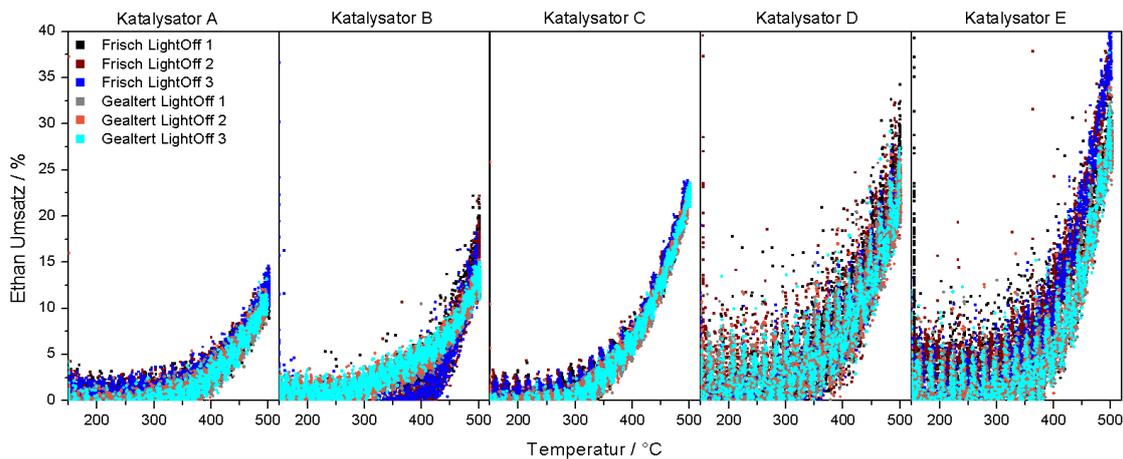


Abbildung 4.37: Vergleich des Ethanumsatzes der industriellen Katalysatoren im schwefelhaltigen, simulierten Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

4.5 Untersuchung der katalytischen Aktivität der Feld-gealterten Katalysatoren

Für diese Untersuchungen wurde jeweils eine Probe der fünf getesteten Katalysatoren für 4809 h simultan im Abgasstrang eines Blockheizkraftwerks, welches mit Biogas betrieben wird, gealtert. Der Schwefelgehalt im Abgas unter diesen Bedingungen entspricht ca. 10 mg/Nm₃ (3,5 ppm) SO₂. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Feld-gealterten Katalysatoren bei anschließenden Messungen im schwefelfreien simulierten Realabgas gezeigt und mit den Messungen im frischen Zustand (siehe Kapitel 4.3) verglichen.

Katalysator A

Die Abbildungen 4.38 und 4.39 sind die Umsätze für Formaldehyd und CO von Katalysator A im frischen und Feld-gealterten Zustand dargestellt. Die Umsatzkurven für Ethan, Propen und Ethen sind im Anhang in den Abbildungen 8.23 bis 8.25 aufgeführt. Das Umsatzverhalten nach der Feldalterung unterscheidet sich für Formaldehyd deutlich. Der Einfluss auf die Light-Off-Temperatur ist relativ gering, jedoch erreicht der Katalysator im ersten Light-Off nach der Alterung einen maximalen Umsatz von annähernd 60 % direkt nach dem ersten Anstieg. Ab 400 °C ist ein erneuter Anstieg auf etwa 75 % Umsatz zu beobachten. In den darauffolgenden Durchläufen steigt der Umsatz direkt nach dem Light-Off auf Werte, vergleichbar mit jenen im frischen Zustand (etwa 80 %). Anschließend erfolgt ein leichter Rückgang auf das Maximum, das schon im ersten Light-Off nach der Alterung gemessen wurde. Die Steigerung der Aktivität nach dem ersten Light-Off geht vermutlich auf die partielle Regeneration des Katalysators während der Aufheizphase auf 500 °C zurück. Wie in Kapitel 2.4 beschrieben tritt die Desorption von SO₂ unter vergleichbaren Bedingungen schon bei Temperaturen von 300 °C ein. Für Ethen kann der gleiche Effekt beobachtet werden, jedoch erreicht der Katalysator in allen Durchgängen einen vergleichbaren, hohen Umsatz von 90 %. Im ersten Light-Off nach der Alterung wird bei etwa 300 °C ein lokales Maximum erreicht, worauf ein schwacher Abfall des Umsatzes erfolgt, bevor bei 400 °C ein starker Anstieg zum Maximum einsetzt. Ähnlich, wenn auch deutlich weniger stark ausgeprägt ist der Effekt auch für Propen zu beobachten. Für Kohlenmonoxid kann dieses Verhalten allerdings nicht festgestellt werden, was für unterschiedliche Mechanismen der Oxidation dieser Komponenten spricht. Hier erfolgt der erste Light-Off mit einer geringfügig niedrigeren Steigung, sodass das Maximum erst bei höheren Temperaturen erreicht wird. In den darauffolgenden Durchgängen ist jedoch eine Verbesserung zu beobachten, die dazu führt, dass im mittleren Temperaturbereich sogar geringfügig höhere Umsätze als im frischen Zustand (Light-Off 2 & 3) erreicht werden.

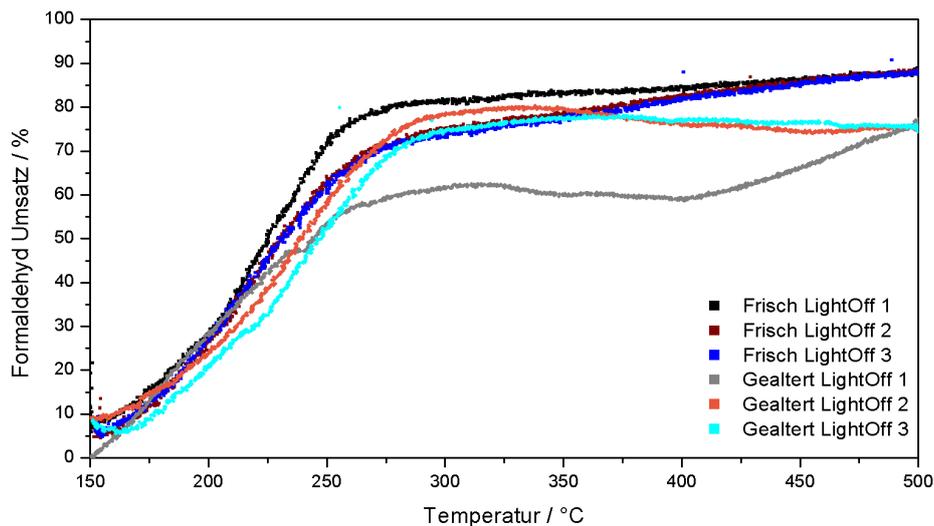


Abbildung 4.38: Formaldehydumsatz des Feld-gealterten Katalysator A in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

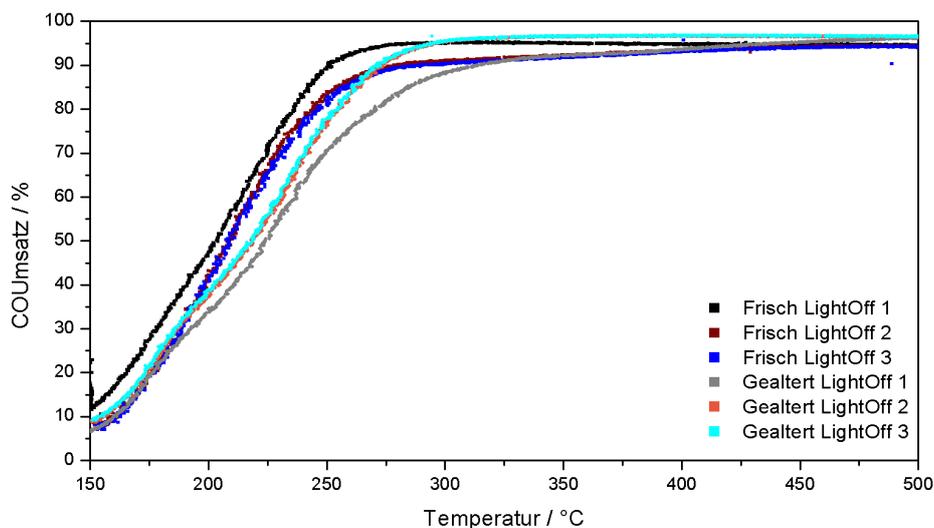


Abbildung 4.39: Kohlenmonoxidumsatz des Feld-gealterten Katalysator A in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

Für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe Ethen und Propen ist ein vergleichbares Verhalten zu beobachten. Im Fall von Ethan ist eine deutliche Steigerung des Umsatzverhaltens aufgrund der Alterung zu beobachten. Konnte im frischen Zustand unterhalb von 400 °C keinerlei Ethanumsatz registriert werden, zeigt der Feld-gealterte Katalysator schon ab

etwa 300 °C schwache Aktivität und erreicht bei 500 °C einen um etwa 5 % höheren Umsatz, was bezogen auf den Ausgangswert von 7,5 % einer Steigerung von fast 70 % entspricht. Da nahezu kein Umsatz von Methan festgestellt werden konnte, sind die entsprechenden Kurven in dieser Arbeit nicht aufgeführt.

Abbildung 4.40 zeigt die Ergebnisse der temperatur-programmierten Desorption (TPD) des Feld-gealterten Katalysators A, im Anschluss an die Aktivitätsmessungen im schwefelfreien simulierten Realabgas. Aufgrund der Versuchsreihenfolge können schwach adsorbierte Schwefelspezies nicht detektiert werden, da diese schon während der Aktivitätsmessung desorbieren und durch den hohen verwendeten Volumenstrom für eine Detektierung zu stark verdünnt werden. Aus Abbildung 4.41 geht hervor, dass die Schwefel-Desorption im vorliegenden Fall in zwei Schritten abläuft, wobei die Schulter bei 870 °C als dritte Stufe interpretiert werden kann. Bei etwa 620 °C wird ein erstes Maximum mit etwa 30 ppm SO₂ erreicht, mit einem anschließenden Minimum bei 700 °C, bevor bei rund 800 °C das Maximum der Desorption mit 65 ppm erreicht wird. Kurz vor der Temperaturobergrenze ist ein starker Abfall der Schwefelkonzentration zu beobachten. Nach Erreichen der Höchsttemperatur von 925 °C dauert es rund 400 s bis kein Schwefel mehr detektiert werden kann. Dies lässt die Vermutung zu, dass Schwefelverbindungen mit einer höheren thermischen Stabilität anwesend sind.

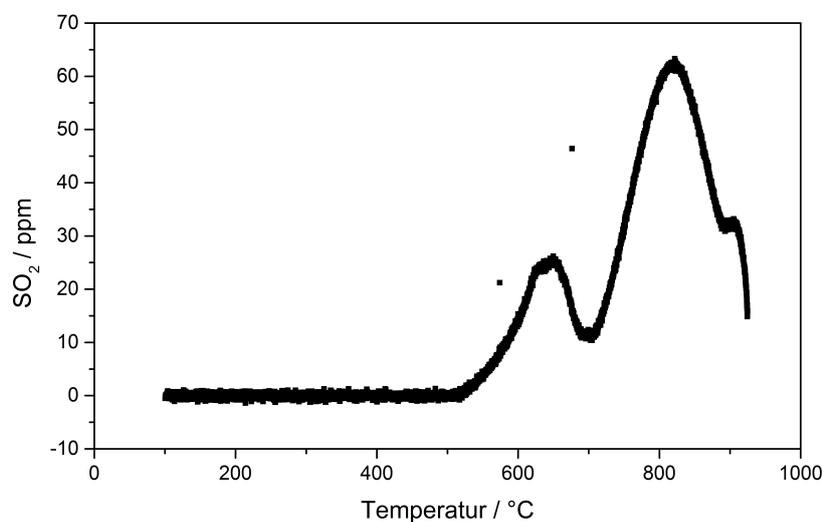


Abbildung 4.40: Ergebnis der TPD von Katalysator A, in 4 L/min N₂ mit einer Heizrate von 10 K/min.

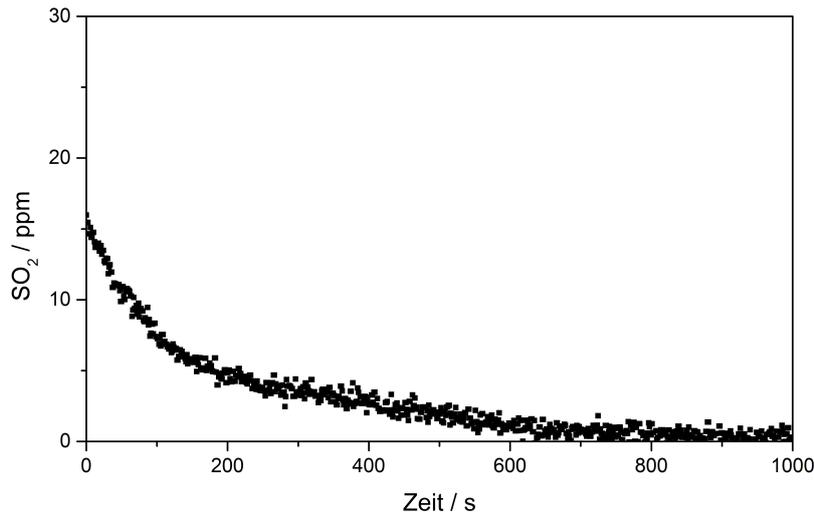


Abbildung 4.41: Schwefeldesorption von Katalysator A über die Zeit bei 925 °C.

Katalysator B

In den Abbildungen 4.42 und 4.43 sowie 8.26 bis 8.28 ist der Umsatz von Katalysator B für die verschiedenen Abgaskomponenten im simulierten Realabgas nach der Feldalterung zusammen mit den Ergebnissen im frischen Zustand dargestellt. In sämtlichen Fällen ist eine ausgeprägte Verschiebung der Light-Off-Temperatur zu höheren Werten zu beobachten. Während für Kohlenmonoxid der maximale Umsatz durch die Feldalterung nicht beeinflusst wird, ist für die restlichen Gaskomponenten eine Absenkung zu erkennen. Am stärksten hiervon betroffen ist der Umsatz von Formaldehyd, der im Vergleich zum frischen Zustand um etwa 10 % bei 500 °C abnimmt. Gleichzeitig weist die sehr stark ausgeprägte Verschiebung der Light-Off-Temperatur zu höheren Werten aufgrund der Alterung, darauf hin, dass Katalysator B deutlich empfindlicher auf die Schwefelalterung reagiert als Katalysator A. Im Fall von Formaldehyd und Ethen kann zudem der gleiche Effekt wie bei Katalysator A beobachtet werden. Der erste Light-Off im gealterten Zustand erreicht ein geringeres Niveau, steigert sich ab 400 °C dann aber auf den gleichen Wert, der auch im zweiten und dritten Durchgang erreicht wird, bei diesen wird dieser Wert jedoch direkt nach dem Light-Off bei etwa 250 °C erreicht. Für Ethan wird ein starker Rückgang des Umsatzes aufgrund der Alterung beobachtet. Erreichte der Katalysator im frischen Zustand noch sehr hohe Werte von 40 % bei 500 °C, werden nach der Alterung nur noch etwa 8 % Ethan umgesetzt, wobei eine deutliche Steigerung zwischen dem ersten und zweiten Light-Off vorliegt.

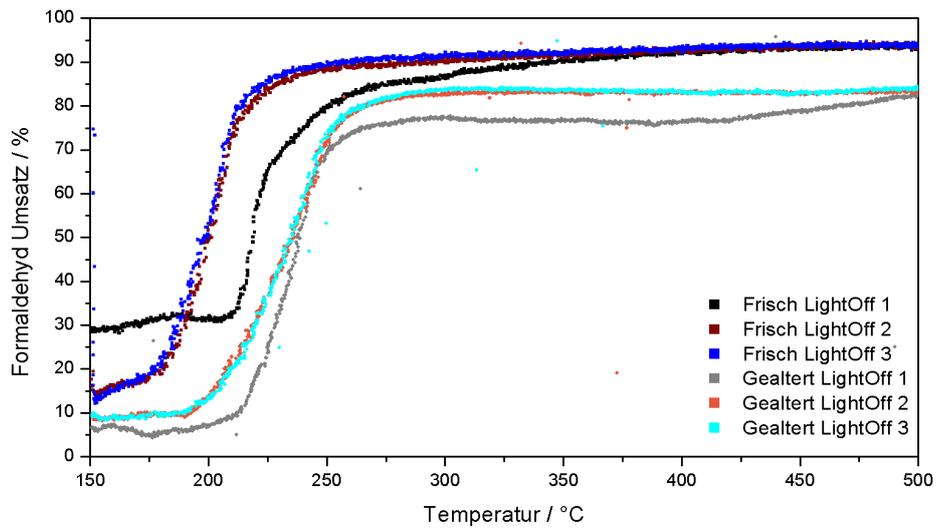


Abbildung 4.42: Formaldehydumsatz des Feld-gealterten Katalysator B in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

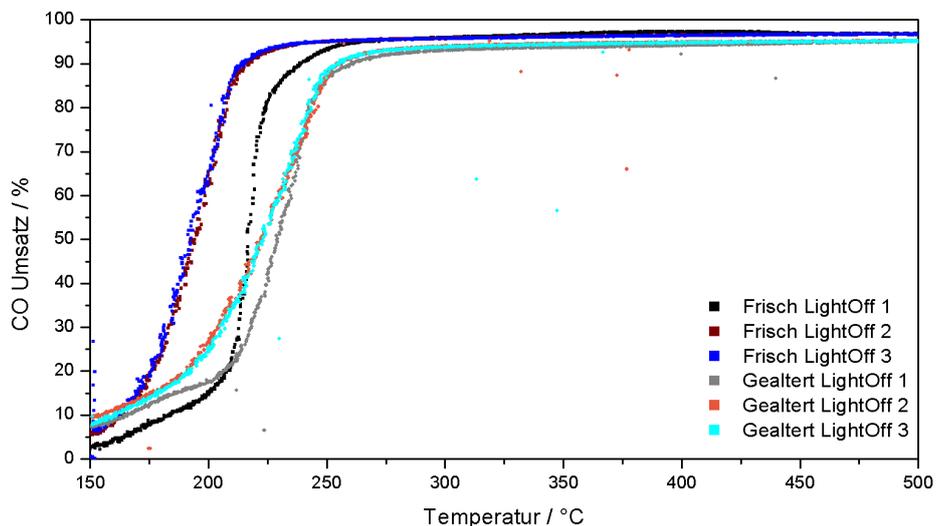


Abbildung 4.43: Kohlenmonoxidumsatz des Feld-gealterten Katalysator B in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

Das Ergebnis der TPD von Katalysator B ist in Abbildung 4.44 gezeigt. Eine Freisetzung von Schwefeldioxid ist erst oberhalb von 700 °C zu beobachten, mit einem Maximum von 65 ppm bei knapp über 800 °C. Bei Erreichen der Höchsttemperatur ist die Desorption noch in vollem Gange. Aus Abbildung 4.45 ist ersichtlich, dass erst nach rund 20 min kein Schwefel detektiert werden kann. Dies weist im Vergleich zu Katalysator A auf eine deutlich höhere thermische Stabilität der gebildeten Schwefelverbindungen hin.

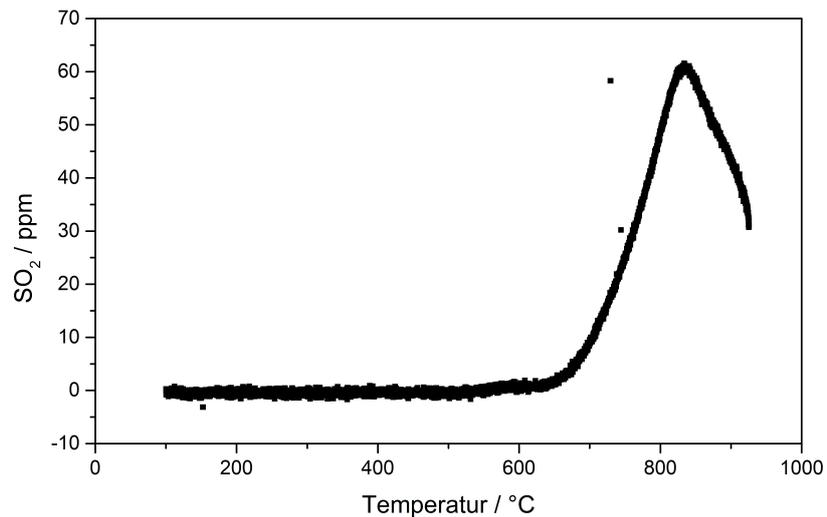


Abbildung 4.44: Ergebnis der TPD von Katalysator B, in 4 L/min N₂ mit einer Heizrate von 10 K/min.

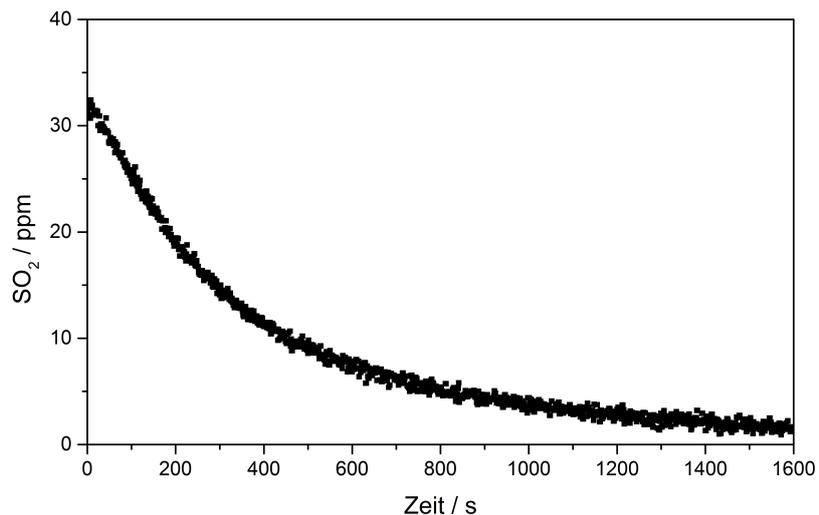


Abbildung 4.45: Schwefeldesorption von Katalysator B über die Zeit bei 925 °C.

Katalysator C

Abbildung 4.46 und 4.47 sowie Abbildungen 8.29 bis 8.31 zeigen den Umsatz von Katalysator C für die verschiedenen Abgaskomponenten im gealterten und frischen Zustand. Durch die Alterung kommt es für sämtliche Emissionen zu einer Verschiebung der Light-Off-Temperatur zu höheren Werten, dabei ist die Temperaturdifferenz für alle Gaskomponenten mit 30-35 °C nahezu identisch. Zwischen den einzelnen Light-Offs einer Serie sind so gut wie keine Variationen zu beobachten. Für Formaldehyd und Ethen ist eine minimale Abweichung während des ersten Light-Offs im gealterten Zustand zuerkennen. Wie bei den vorangegangenen Katalysatoren wird der maximale Umsatz nicht direkt nach dem Light-Off erreicht, sondern erst ab etwa 450 °C. Der Umsatz für Ethan nimmt im Zuge der Alterung von 25 % auf 12 % deutlich ab.

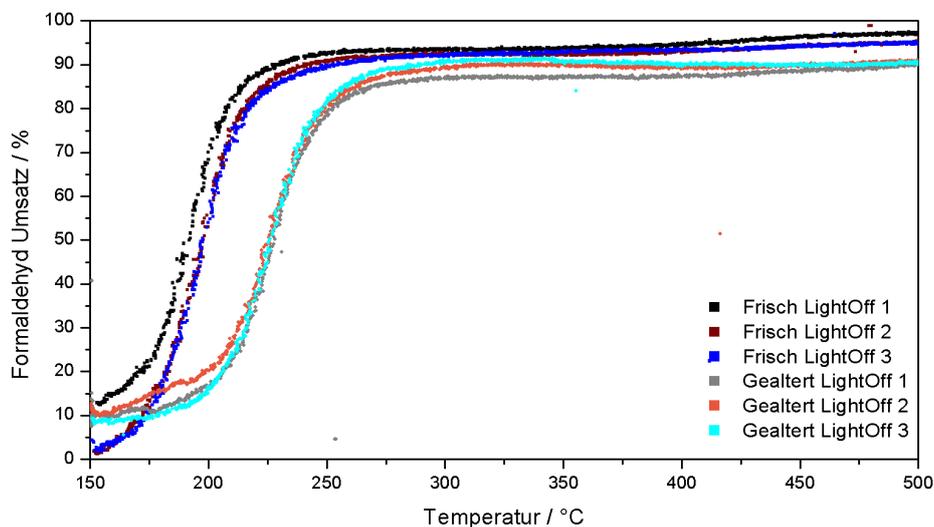


Abbildung 4.46: Formaldehydumsatz des Feld-gealterten Katalysator C in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

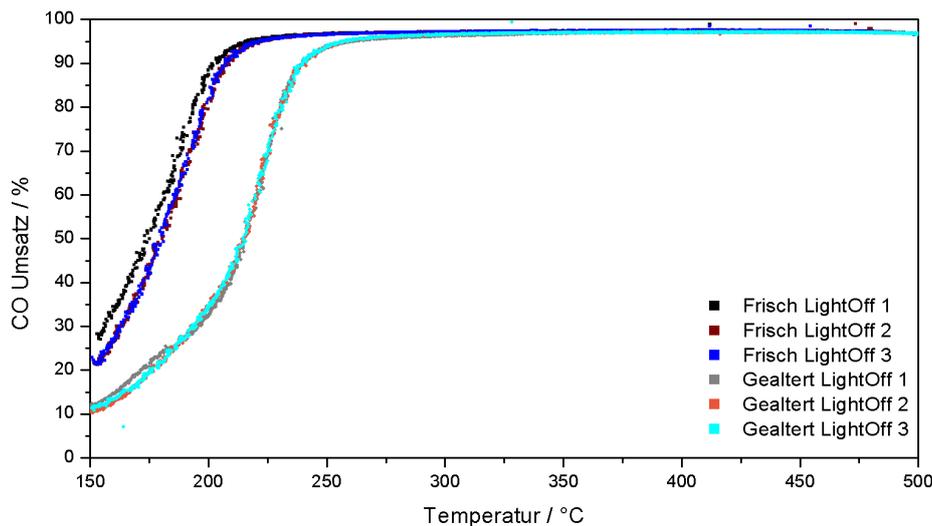


Abbildung 4.47: Kohlenmonoxidumsatz des Feld-gealterten Katalysator C in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

Aufgrund einer Fehlfunktion der Analyse-Software und aufgrund des Fehlens einer Ersatzprobe zur Wiederholung der Messung wurde die desorbierte Menge an Schwefeldioxid für Katalysator C nicht aufgezeichnet.

Katalysator D

In den Abbildungen 4.48 und 4.49 sowie in den Abbildungen 8.32 bis 8.34 sind die Umsätze der verschiedenen Abgaskomponenten von Katalysator D nach der Feldalterung im schwefeldreien simulierten Realabgas dargestellt. Der erste Light-Off zeigt bei allen Komponenten eine leichte Verschiebung zu höheren Temperaturen, verglichen mit den beiden folgenden Durchgängen. Generell ist die Light-Off-Temperatur im Vergleich zum frischen Zustand zu deutlich höheren Temperaturen verschoben. Für Ethen und Propen werden direkt nach dem Light-Off dieselben hohen Umsatzwerte, wie vor der Alterung erreicht und auch über den restlichen Temperaturverlauf sind keine Unterschiede zu beobachten. Hingegen zeigen die Umsatzverläufe für Formaldehyd und Kohlenmonoxid deutliche Abweichungen zwischen den einzelnen Light-Offs. Wie schon zuvor beobachtet, erreicht der Katalysator nach dem ersten Light-Off im gealterten Zustand einen niedrigeren maximalen Umsatz, als in den darauffolgenden Durchgängen. Oberhalb von 400 °C steigt der Umsatz jedoch auf das Niveau, das auch im zweiten und dritten Light-Off erreicht wird, was wiederum auf eine partielle Regeneration des Katalysators unter den vorliegenden Testbedingungen hinweist. Im Fall von Kohlenmonoxid ist dieses gleichauf mit den maximalen Umsätzen

im frischen Zustand, wohingegen für Formaldehyd die Kurve leicht stagniert, während im frischen Zustand eine lineare Zunahme mit der Temperatur beobachtet werden konnte, sodass sich bei 500 °C ein Unterschied von annähernd 10 % zu Gunsten der frischen Probe ergibt. Für Ethan ist ebenfalls eine Steigerung nach dem ersten Light-Off zu beobachten, es verbleibt dennoch eine Abnahme des Umsatzes, verglichen mit dem frischen Katalysator.

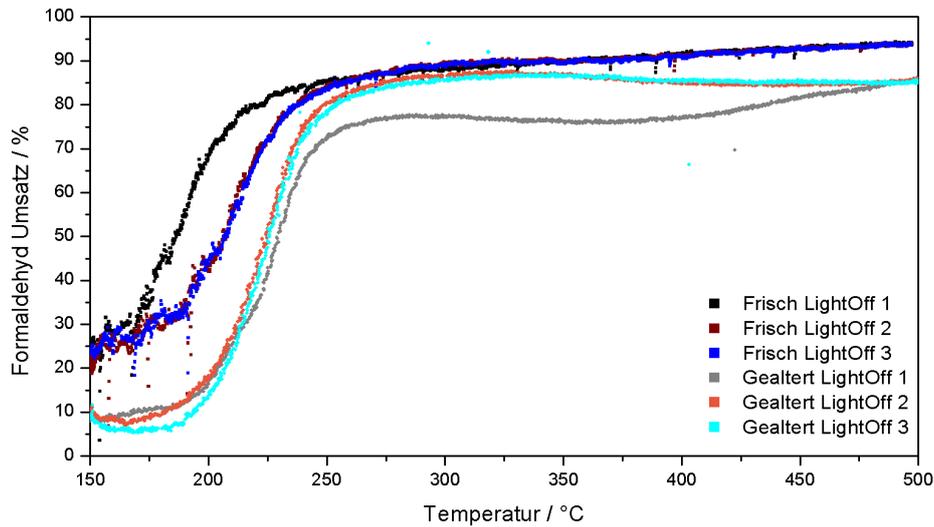


Abbildung 4.48: Formaldehydumsatz des Feld-gealterten Katalysator D in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

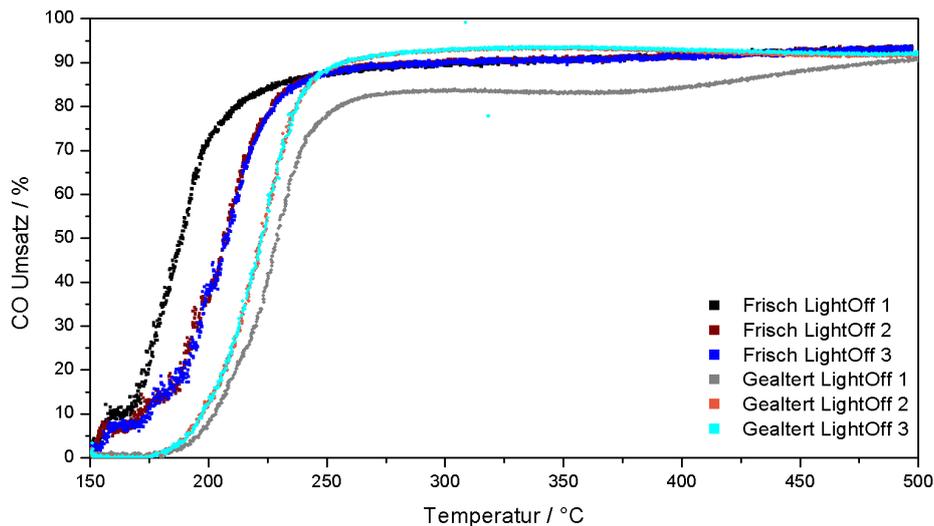


Abbildung 4.49: Kohlenmonoxidumsatz des Feld-gealterten Katalysator D in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

In Abbildung 4.50 ist das Ergebnis der TPD von Katalysator D dargestellt. Im Gegensatz zu Katalysator A und B ist eine deutlich niedrigere Schwefelkonzentration zu beobachten, diese jedoch schon ab etwa 400 °C, was aufgrund der vorangegangenen Aktivitätsmessungen zwischen 150-500 °C nicht erwartet wurde. Das Maximum liegt wie im Fall der anderen Katalysatoren bei knapp über 800 °C, allerdings bei einem relativ niedrigen Wert von 25 ppm. Während der anschließenden Phase konstanter Temperatur kann auch nach rund 20 min Schwefeldioxid detektiert werden (siehe Abbildung 4.51).

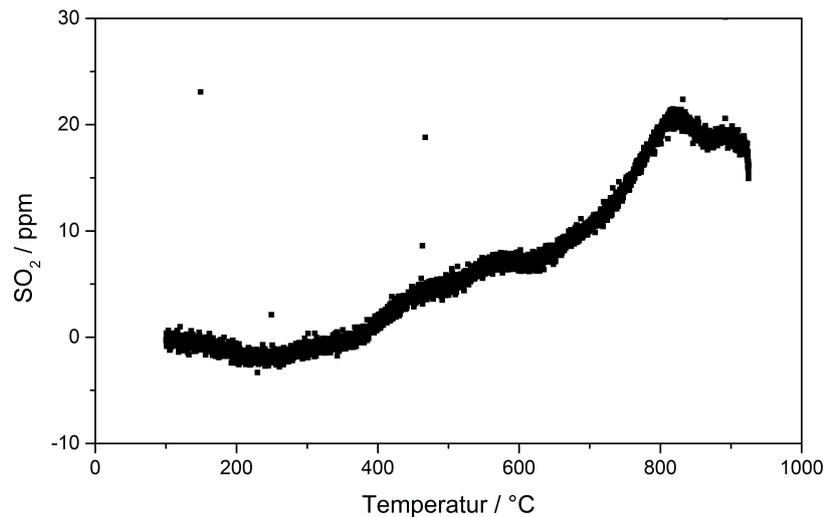


Abbildung 4.50: Ergebnis der TPD von Katalysator D, in 4 L/min N₂ mit einer Heizrate von 10 K/min.

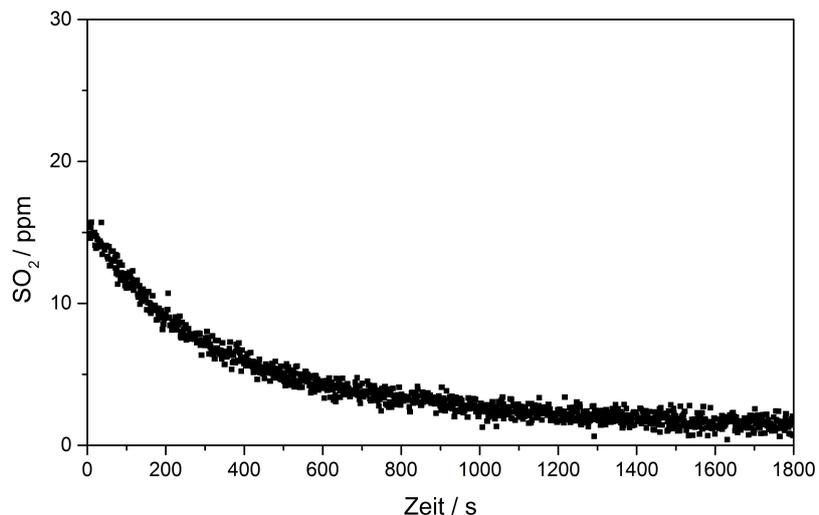


Abbildung 4.51: Schwefeldesorption von Katalysator D über die Zeit bei 925 °C.

Katalysator E

In den Abbildung 4.52 und 4.53 sowie im Anhang in den Abbildungen 8.35 bis 8.37 sind die Umsätze der verschiedenen Schadstoffe für Katalysator E im gealterten Zustand dargestellt. Wie in Kapitel 4.3 beschrieben, weist Katalysator E im frischen Zustand sowohl die niedrigsten Light-Off-Temperaturen als auch die höchsten Umsätze auf. Nach der Feldalterung ist die größte Verschiebung der Light-Off-Temperatur zu höheren Werten bei sämtlichen Gaskomponenten zu beobachten. Wiederum weist die Umsatzkurve von Formaldehyd im ersten Light-Off einen niedrigeren Umsatz zwischen 250 und 500 °C auf, als die beiden folgenden Durchgänge, mit einem deutlichen Anstieg oberhalb von 450 °C. Gegenüber dem frischen Katalysator verliert die gealterte Probe deutlich an Aktivität, so ist nicht nur die Light-Off-Temperatur stark erhöht, sondern auch der maximale Umsatz deutlich niedriger. Dieser Katalysator zeigt im Vergleich mit den restlichen Proben lediglich eine schwache Regeneration im simulierten Realabgas. Ein sehr ähnlicher Kurvenverlauf im ersten Light-Off ist ebenfalls für Ethen zu beobachten, mit der Ausnahme, dass nach der Alterung nahezu die gleichen maximalen Umsätze wie im frischen Zustand erreicht werden. Im Gegensatz dazu verschiebt sich für Kohlenmonoxid und Propen ausschließlich die Light-Off-Temperatur zu höheren Werten. Für Ethan ist eine Abnahme des Umsatzes bei 500 °C von etwa 30 % auf nur noch rund 8 % zu beobachten, wobei nach dem ersten Light-Off eine leichte Steigerung auf 11 % eintritt.

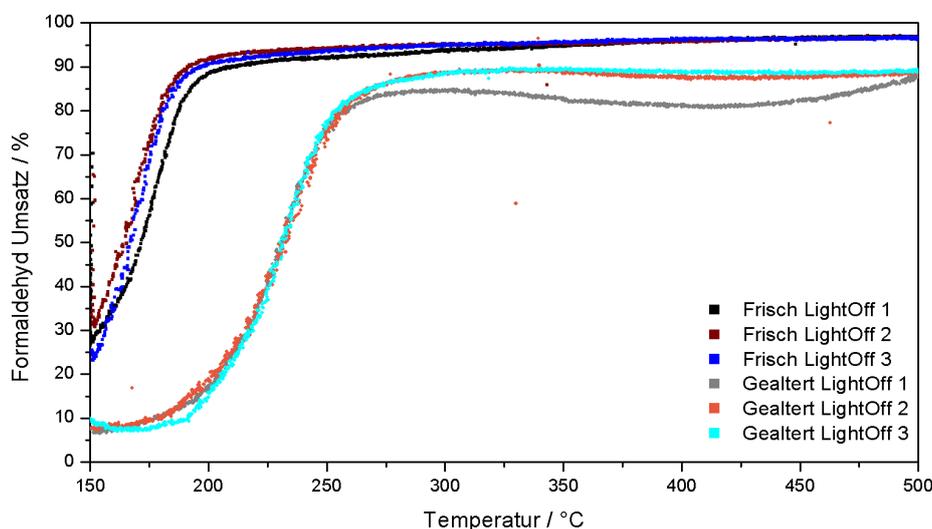


Abbildung 4.52: Formaldehydumsatz des Feld-gealterten Katalysator E in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

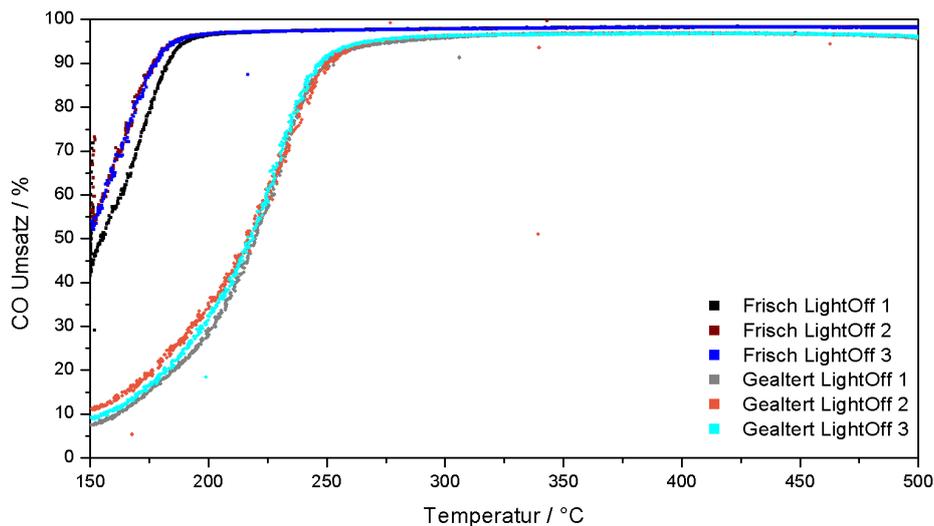


Abbildung 4.53: Kohlenmonoxidumsatz des Feld-gealterten Katalysator E in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

Abbildung 4.54 zeigt die Schwefeldioxidkonzentration gegen die Temperatur während der TPD-Messung von Katalysator E. Wie im Fall von Katalysator A sind zwei Maxima zu erkennen, jedoch ist das erste Maximum deutlich weniger ausgeprägt, wohingegen das zweite Maximum wesentlich stärker ausgeprägt ist.

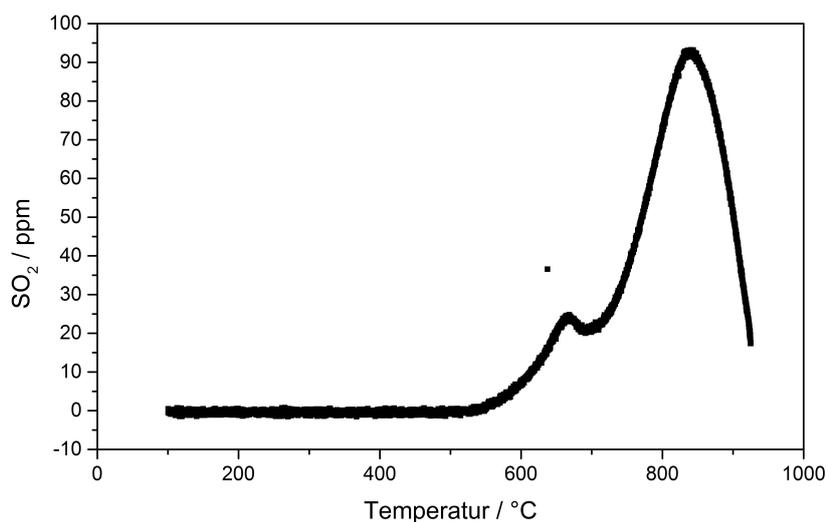


Abbildung 4.54: Ergebnis der TPD von Katalysator E, in 4 L/min N₂ mit einer Heizrate von 10 K/min.

Mit rund 95 ppm SO₂ bei knapp über 800 °C wird für Katalysator E die höchste Konzentration aller Feld-gealterten Katalysatoren gemessen. Während dem anschließenden Ausheizen bei konstanter Temperatur (925 °C) desorbiert der restliche Schwefel innerhalb von rund 500 s (siehe Abbildung 4.55).

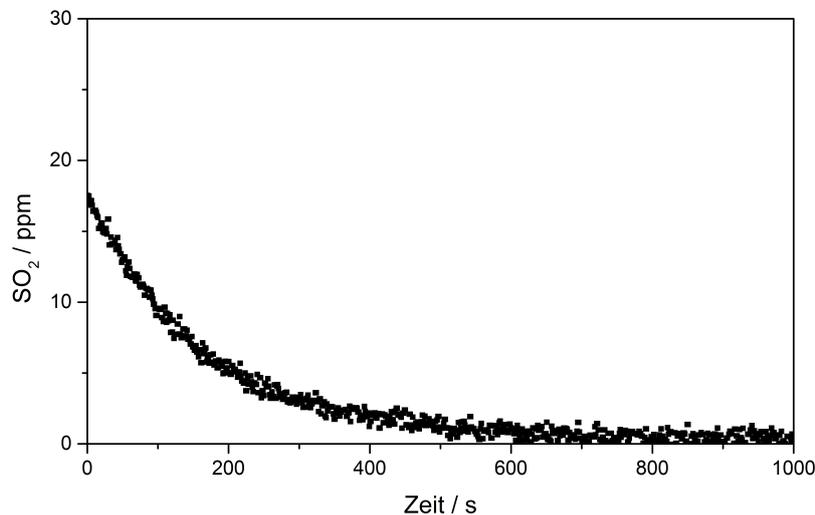


Abbildung 4.55: Schwefeldesorption von Katalysator E über die Zeit bei 925°C.

Zusammenfassung: Feld-gealterte Katalysatoren

Die Resultate in Kapitel 4.5 verdeutlichen, dass durch die Feldalterung die Aktivität der Katalysatoren deutlich abnimmt. In Abbildung 4.56 sind die Ergebnisse nochmals zusammengefasst. Dabei zeigt sich weiterhin, dass die Aktivität besonders während des ersten Light-Offs reduziert ist und voraussichtlich eine Reaktivierung bei hohen Temperaturen im schwefeldreien simulierten Realabgas stattfindet. Dementsprechend dürften die Ergebnisse des ersten Light-Offs repräsentativer für den Dauerbetrieb im Feld sein. Die höchste Stabilität für Formaldehydoxidation gegenüber einer Langzeitbeanspruchung weist Katalysator C auf.

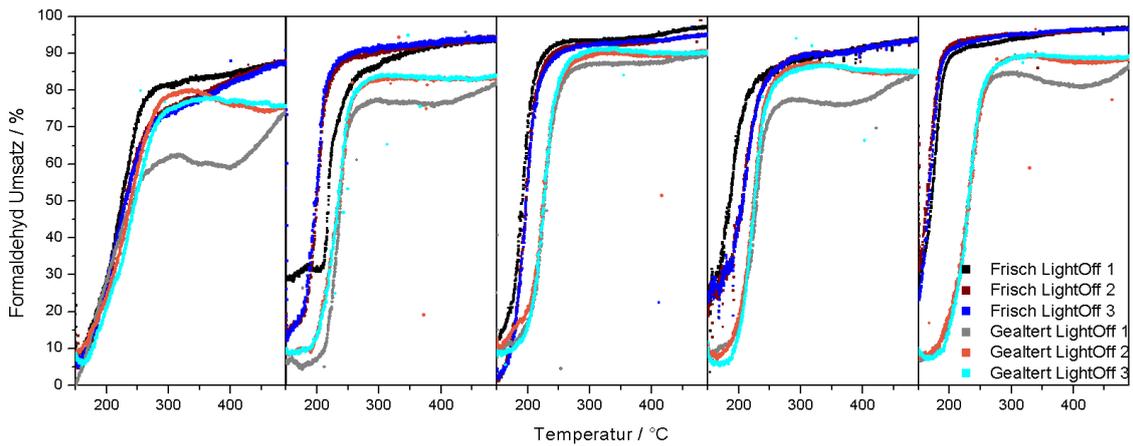


Abbildung 4.56: Vergleich des Formaldehydumsatzes der industriellen Katalysatoren nach der Feldalterung. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

Abbildung 4.57 zeigt den jeweils dritten Light-Off für Formaldehyd der Feld-gealterten Katalysatoren im Vergleich. Die Katalysatoren weisen mit Ausnahme von Katalysator A nahezu identische Light-Off-Temperaturen auf und erreichen vergleichbare maximale Umsätze. Katalysator A weist eine geringere Steigung im Bereich des Light-Offs auf und liegt in der maximalen Konversion rund 10 % unterhalb des restlichen Feldes.

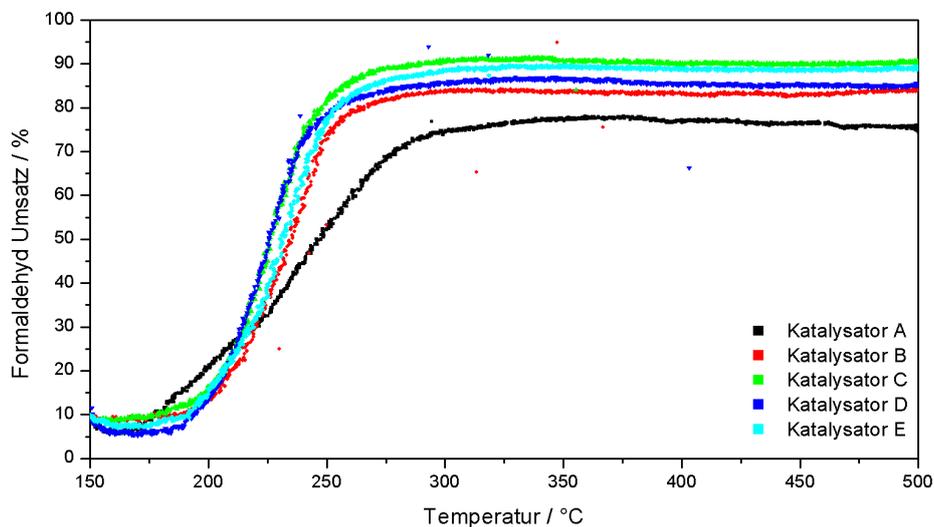


Abbildung 4.57: Vergleich des Formaldehydumsatzes (3. Light-Off) der industriellen Katalysatoren nach der Feldalterung. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

Die deutlichsten Veränderungen durch die Feldalterung sind für Formaldehyd zu sehen, während die anderen Gaskomponenten nicht so stark beeinflusst werden. Die geringsten Unterschiede sind für Kohlenmonoxid zu beobachten. Die entsprechenden vergleichenden Abbildungen 8.38 und 8.39 sind im Anhang gezeigt.

4.6 Untersuchungen an Katalysator C im simulierten Realabgas mit 7 ppm SO₂

Für die Alterung mit 7 ppm SO₂ wurde auf Basis der Messergebnisse im simulierten Realabgas Katalysator C ausgewählt. An dieser Stelle wurden zudem die Auswirkungen von zwei verschiedenen Alterungsverfahren getestet. So wurde eine Probe wie in Kapitel 3.3 beschrieben für 100 h bei 500 °C unter Reaktionsbedingungen gealtert, während eine weitere Probe für 100 h mit konstanten Heizraten abwechselnd auf 500 °C aufgeheizt und bis 150 °C abgekühlt wurde. Auf diese Weise wurden 33 Light-Offs hintereinander aufgenommen, was einer Gesamtdauer von 100 h entspricht und speziell das Alterungsverhalten bei niedrigeren Temperaturen berücksichtigt.

4.6.1 Alterung bei konstanter Temperatur von 500 °C

Abbildung 4.58 zeigt den Formaldehydumsatz von Katalysator C vor und nach der Alterung bei 500 °C im simulierten Realabgas mit hoher Schwefelkonzentration (7 ppm). Durch die Alterung selbst entstehen nur geringfügige Unterschiede. So weisen die gealterten Katalysatoren im Temperaturbereich zwischen 250-400 °C geringfügig niedrigere Umsätze auf, als die frischen Katalysatoren unter denselben Bedingungen.

Um den Einfluss der höheren Schwefelkonzentration besser zu beurteilen, sind in Abbildung 4.59 die Umsätze der verschiedenen Abgaskomponenten des gealterten Katalysators mit Ergebnissen des frischen Katalysators im schwefelfreien simulierten Realabgas dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Aktivität für Formaldehyd durch den hohen Schwefelgehalt stärker beeinflusst wird, während für Kohlenmonoxid, Ethen und Propen geringere Verschiebungen der Light-Off-Temperatur beziehungsweise Absenkungen des maximalen Umsatzes beobachtet werden können. Ebenso unterscheidet sich der Kurvenverlauf von Formaldehyd des gealterten Katalysators in der Tatsache, dass auch bei 500 °C nicht der maximale Umsatz des frischen Katalysators erreicht wird, wohingegen für Kohlenmonoxid, Ethen und Propen ein kontinuierlicher Anstieg auch nach dem Light-Off dazu führt, dass die Umsätze bei der höchsten hier gemessenen Temperatur mit denen der frischen Probe übereinstimmen. Für Ethan ist im niedrigen Temperaturbereich eine Verbesserung zu

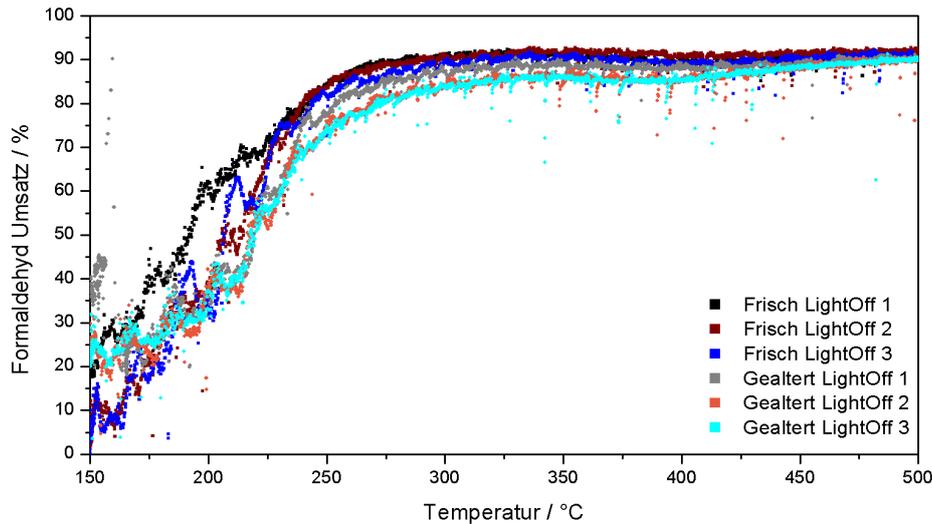


Abbildung 4.58: Formaldehydumsatz in 7 ppm SO₂ haltigem simuliertem Realabgas, vor und nach einer 100 h Alterung bei konstant 500 °C. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 7 ppm SO₂)

beobachten, wobei es aufgrund des Schwefels im Abgas zu starkem Rauschen des Detektors kommt, wodurch keine genaue Beurteilung möglich ist.

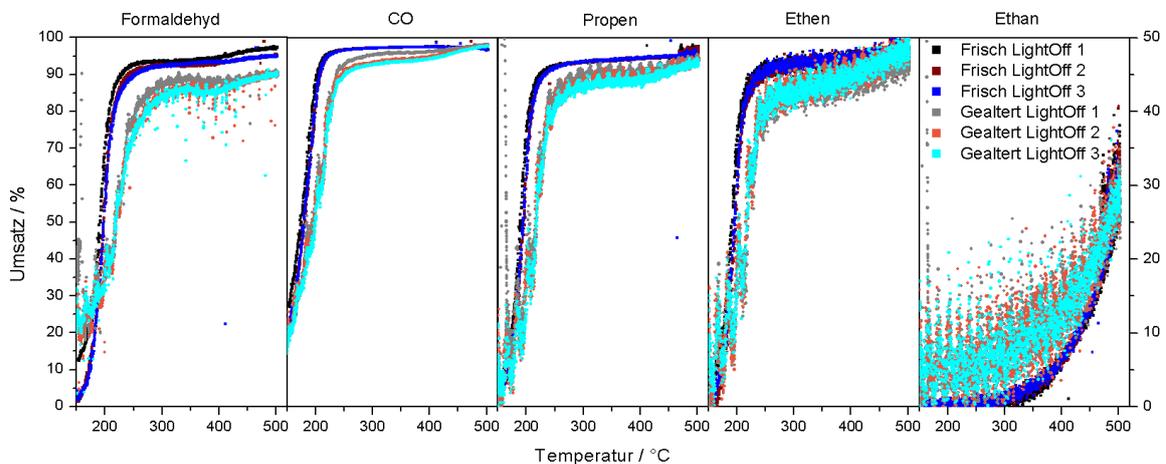


Abbildung 4.59: Umsatz der verschiedenen Abgaskomponenten in 7 ppm SO₂ haltigem simuliertem Realabgas nach einer 100 h Alterung bei konstant 500 °C im Vergleich mit den Ergebnissen des frischen Katalysators in schwefelfreiem Abgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 7 ppm SO₂)

4.6.2 Alterung mit konstanter Heiz-/Kühlrate

Die Schwefelalterungen bei 500 °C zeigen nach dem anfänglichen Rückgang der Aktivität, direkt nach Zugabe des Schwefels nur geringe Alterungserscheinungen, während die Feld-gealterten Katalysatoren deutliche Aktivitätsverluste verzeichnen. In Literaturquellen zeigten temperaturprogrammierte Desorptionsmessungen große Mengen an Schwefelverbindungen, die unterhalb von 500 °C desorbieren. Aufgrund der hohen Temperatur welche in den Alterungen verwendet wurden, besteht die Möglichkeit, dass die Schwefelaufnahme gegenüber den Feld-gealterten Katalysatoren verringert wird. Eine weitere Alterung unter Bedingungen, die ein ständiges Anfahren und Auskühlen des Motors simulieren, wurde durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messung sind in den Abbildung 4.60 und 4.61 sowie im Anhang in den Abbildung 8.40 bis 8.42 für die verschiedenen Abgaskomponenten aufgeführt, wobei fünf Light-Offs in regelmäßigen Intervallen zur Verdeutlichung des Alterungsfortschritts ausgewählt wurden. Es wird deutlich, dass durch die Belastung andauernder Light-Offs die Aktivität für sämtliche Emissionen kontinuierlich abnimmt. Da der Detektor im Verlauf dieser Messung überdurchschnittlich lang einer hohen Schwefelkonzentration ausgesetzt war, ist eine Zunahme von Artefakten, wie sie vor allem in der Umsatzkurve von Light-Off 33 auftreten, zu beobachten.

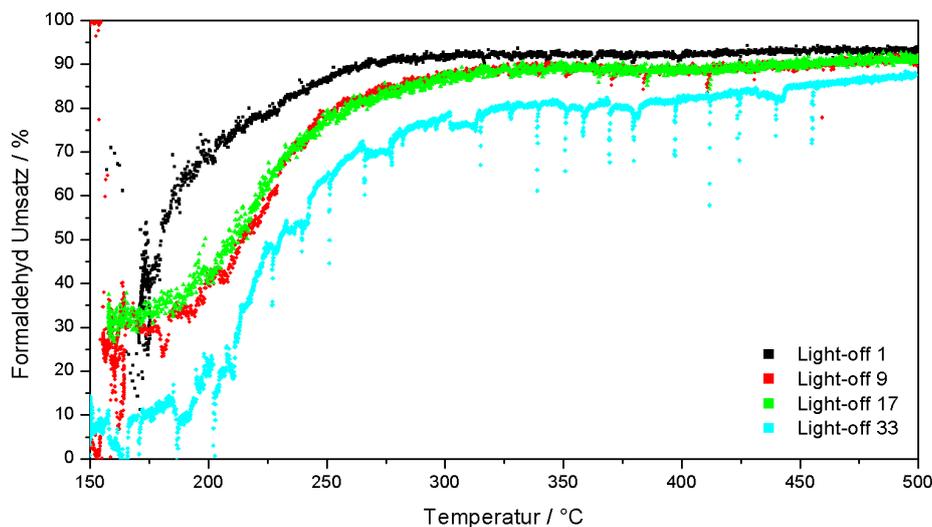


Abbildung 4.60: Formaldehydumsatz in 7 ppm SO₂ haltigem simuliertem Realabgas, während einer 100 h Alterung mit konstanter Heiz-/Kühlrate. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 7 ppm SO₂)

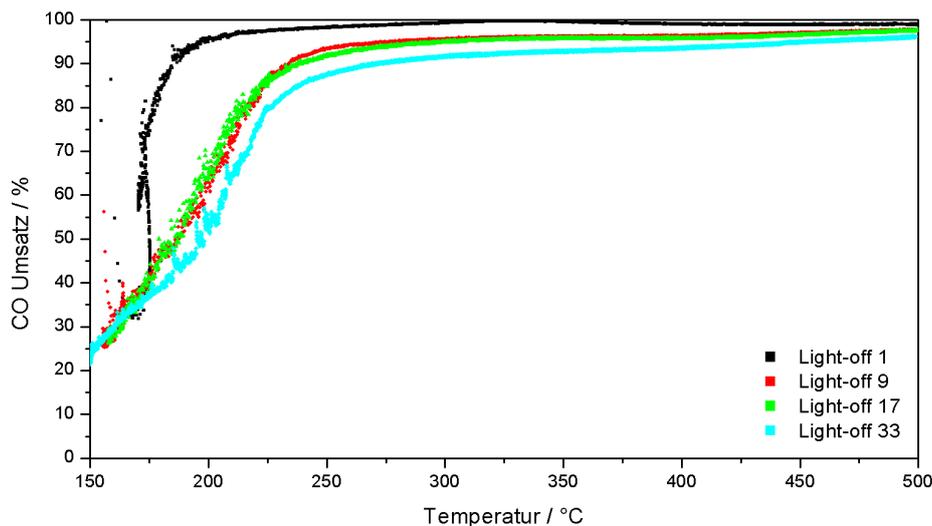


Abbildung 4.61: Kohlenmonoxidumsatz in 7 ppm SO₂ haltigem simuliertem Realabgas, während einer 100 h Alterung mit konstanter Heiz-/Kühlrate. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 7 ppm SO₂)

Die Unterschiede der beiden Alterungsmethoden werden in Abbildung 4.62 verdeutlicht. Obwohl die in Kapitel 3.3 beschriebene Alterung, aufgrund der vorangehenden und abschließenden drei Light-Off-Messungen etwa 20 h länger dauert,

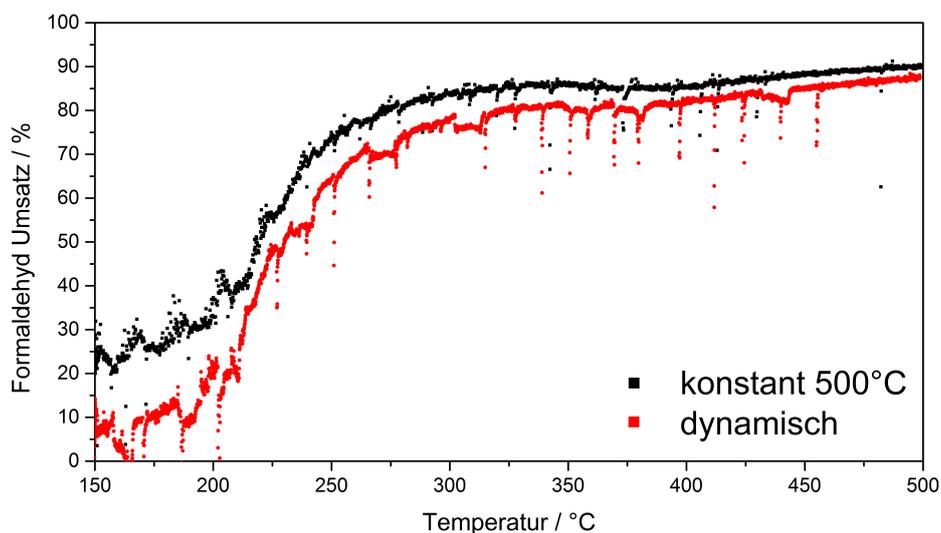


Abbildung 4.62: Vergleich der Formaldehydumsätze im dritten bzw. 33-ten Light-Off der verschiedenen Alterungsmethoden. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 7 ppm SO₂)

als die in diesem Kapitel gezeigte Methode, ist eine stärkere Abnahme der Aktivität für Formaldehyd zu beobachten. Dies ist vermutlich auf die größere Menge an Schwefelverbindungen auf der Katalysatoroberfläche für die zweite Schwefelalterung zurückzuführen.

4.7 Schlussfolgerung und Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden fünf industrielle Platin-basierte Katalysatoren (A-E) unter verschiedenen Bedingungen (Abgaszusammensetzung, Schwefelkonzentration, Alterungsdauer & -methoden) auf ihre Fähigkeit zur Einhaltung des zukünftigen Grenzwerts für Formaldehyd (15 ppm) getestet. Die Untersuchungen zeigen generell, dass Formaldehyd recht leicht entfernt werden kann. Unter den vereinfachten Bedingungen des Modellgases kann im betrachteten Temperaturfenster (150-500 °C) kein klassischer Light-Off gefunden werden. Dies verdeutlicht die hohe Aktivität der untersuchten Katalysatoren mit T_{50} -Werten unterhalb von 150 °C und deckt sich mit Erkenntnissen zur Oxidation von Formaldehyd bei Raumtemperatur [67, 127]. Die beobachteten Restkonzentrationen (1-4 ppm) an Formaldehyd am Rektorausgang lassen sich auf einen möglichen bauartbedingten Bypass des Prüfstandes oder auf eine begrenzte Diffusionsgeschwindigkeit, z.B. interner und externer Massentransport aufgrund der niedrigen Konzentration zurückführen [128]. Die Messungen mit einer reduzierten Raumeschwindigkeit zeigen jedoch, dass Konversionen von annähernd 99 % möglich sind und der Bypass zu vernachlässigen ist.

Die Ergebnisse mit Messungen im schwefelfreien, simulierten Realabgas zeigen einen fast vollständigen Umsatz von Formaldehyd. In sämtlichen Fällen ist jedoch schon im frischen Katalysatorzustand ein klassischer Light-Off zuerkennen, was auf eine Verschiebung der Kurve zu höheren Temperatur aufgrund einer der zusätzlichen Abgaskomponenten hinweist. Hierfür in Frage kommen vor allem CO und NO_x . Zum einen ist CO für seine starke Bindungsaffinität zu Edelmetallen bekannt, wodurch aktive Zentren blockiert werden [129, 130], zum anderen können beide Gase den Oxidationszustand der Pt-Partikel beeinflussen [131]. Die Oxidationskatalysatoren zeigen zudem eine hohe Aktivität gegenüber CO und den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, während die Umsätze der gesättigten Kohlenwasserstoffe, wie zu erwarten, sehr gering ausfällt.

Die Katalysatoren weisen unter den hier untersuchten Bedingungen eine gute thermische Stabilität auf, wodurch einige Katalysatoren nach der 100 h Alterungsphase, die auch als Konditionierungsphase beschrieben werden kann, sogar eine geringfügig bessere Aktivität zeigen. Die hier verwendete Alterungstemperatur scheint kein Sintern der aktiven Nanopartikel oder des Trägermaterials, wie sie von Bartholomew et al. [132] bei Temperaturen von 600 °C bereits beobachtet wurden, zu fördern. Katalysator E erreicht im gealterten Zustand oberhalb von 300 °C sogar die Detektionsgrenze des FTIR-Detektors für Formaldehyd

(≈ 1 ppm). Die niedrigste Aktivität wurde für Katalysator A beobachtet, welcher einen Umsatz von 87 % bei 500 °C erreicht, was einer Konzentration von 10 ppm entspricht.

Die Alterungen mit einem geringen Schwefelgehalt (1,75 ppm) im simulierten Realabgas bei 500 °C für 100 h zeigen dagegen eine deutliche, wenn auch nicht dramatische Abnahme der Aktivität für die meisten Katalysatoren, während Katalysator A die maximalen Umsätze aus der Messung mit schwefelfreiem Abgas sogar signifikant übertrifft. Die maximalen Werte liegen für diese Katalysatoren zwischen 83 und 97 % Umsatz bei 500 °C mit Light-Off-Temperaturen im Bereich von 185-225 °C. Solche Variationen sind für Pt-basierte Katalysatoren zu erwarten, da Edelmetalle speziell bei niedrigen Temperaturen empfindlich auf Schwefelvergiftung reagieren [52, 133]. Bei höheren Temperaturen vor allem unter sauerstoffreichen Bedingungen werden die Schwefelkomponenten oxidiert und wandern zum Trägermaterial, auch Spill-over genannt. Dort bilden sie oftmals thermisch stabile Verbindungen [134]. Wie aus Versuchen mit verschiedenen Schwefelkonzentrationen (1,75 ppm SO₂ und 7 ppm SO₂) sowie der Feldalterung hervorgeht, ist einer der kritischen Faktoren für das Alterungsverhalten der Schwefelgehalt. In den Laborversuchen über denselben Zeitraum von 100 h ist eine deutlich höhere Deaktivierung mit steigender Schwefelkonzentration zu beobachten. Die Feld-gealterten Proben wurden für 4809 h (≈ 200 Tage) an einem Feld-Aggregat eingesetzt, welches mit über Aktivkohle gereinigtem Biogas mit einer SO₂ Konzentration von ca. 3,5 ppm im Abgas betrieben wurde. Im Vergleich der Ergebnisse der Feld-gealterten Katalysatoren mit den am Prüfstand im schwefelhaltigen (1,75 ppm) simulierten Realabgas gealterten Katalysatoren fällt die Deaktivierung der Feld-gealterten Katalysatoren deutlich stärker aus, ist jedoch vergleichbar mit den Ergebnissen der Messungen mit 5 ppm SO₂. Für fast alle Proben ist eine Erhöhung der Light-Off-Temperatur um 20 °C sowie ein Abfall des maximalen Umsatzes um etwa 5 % zu beobachten. Hierbei sind die großen Unterschiede in der Laufzeit (100 h bzw. 4800 h), sowie abweichende Betriebsbedingungen (Gaszusammensetzung, Temperaturprofile) zu berücksichtigen. Versuche mit verschiedenen Betriebsstrategien (siehe Kapitel 4.6) haben gezeigt, dass der Alterungsprozess bei konstant hohen Temperaturen langsamer als bei einer Testprozedur mit vielen Anfahr- und Abkühlphasen ist. Durch das breitere Temperaturfenster unter transienten Messbedingungen können verschiedene schwefelhaltige Verbindungen (z.B. SO₃, H₂SO₄) gebildet werden [102, 135] welche ein Sintern der Edelmetallpartikel sowie des Trägermaterials fördern [132, 136]. Für einen detaillierten Mechanismus müsste die Struktur und Zusammensetzung der Proben bekannt sein, welches bei den vorliegenden industriellen Katalysatoren nicht der Fall war. Zu diesem Zweck wurden zwei Modellkatalysatoren auf verschiedenen Trägermaterialien synthetisiert und analog zu der in diesem Kapitel beschriebenen Testprozedur untersucht sowie eingehend charakterisiert (siehe Kapitel 5).

5 Eigenschaften der Pt-basierten Modellkatalysatoren¹

Für eine eingehendere Untersuchung wurden zwei Pt-basierte Modellkatalysatoren synthetisiert. Deren Herstellung ist in Kapitel 5.2.1 beschrieben. Als Trägermaterialien kamen Al_2O_3 und $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ zum Einsatz, jeweils mit einer Edelmetallbeladung von 0,5 Gew.-%. Ziel war es dabei, eine möglichst feine Verteilung des Edelmetalls Pt und damit eine hohe katalytisch aktive Oberfläche auf dem Trägermaterial zu erreichen. Die Resultate wurden mit Hilfe von XRD, TEM und XAS-Messungen analysiert. Im Nachfolgenden werden zuerst die Ergebnisse der verschiedenen Charakterisierungsmethoden dargestellt, bevor im Anschluss die Aktivität der Pulverkatalysatoren im Modellgas sowie deren Stabilität gegenüber thermischer und SO_2 Alterung gezeigt wird. Auf Basis der erhaltenen Ergebnisse wurde ein Katalysator für die Wabenkörpermessungen als Vergleich zu den industriellen Katalysatoren in Kapitel 4 ausgewählt. Dieser wurde im simulierten Realabgas sowie in schwefelhaltigem (1,75 ppm SO_2) simuliertem Realabgas auf seine anfängliche Aktivität getestet sowie unter beiden Bedingungen für 100 h bei 500 °C gealtert und erneut untersucht. Der Einfluss verschiedener einzelner Gaskomponenten auf die Aktivität der Katalysatoren wurde wiederum für beide Modellkatalysatoren anhand von Pulvermessungen untersucht. Ergänzend hierzu wurden orts aufgelöste Konzentrationsprofile mit Hilfe der SpaciPro-Anlage (beschrieben in Kapitel 3.1) an einer auf einem Wabenkörper geträgerten Probe aufgenommen.

¹Teile dieses Kapitels wurden als Publikation veröffentlicht: „Impact of the support on the catalytic performance, inhibition effects and poisoning resistance of Pt-based formaldehyde oxidation catalysts“ T. Schedlbauer, P. Lott, M. Casapu, H. Störmer, O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt, *Topics in Catalysis* **2018**, 62, 198-205

5.1 Charakterisierung

5.1.1 Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie

In Abbildung 5.1 sind die Röntgendiffraktogramme beider Katalysatoren, sowie der unbeladenen, kalzinierten Trägermaterialien dargestellt. Im Falle des 0,5 Gew.-% Pt/ Al_2O_3 Katalysators konnten alle Reflexe dem Trägermaterial ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) zugeordnet werden. Es sind keine Reflexe für metallische oder oxidierte Platinphasen zu erkennen. Dies spricht dafür, dass das Platin hauptsächlich als sehr kleine Partikel mit einer Kristallitgröße kleiner 5 nm d.h. als amorphe Phase, die im Diffraktogramm nicht zu sehen ist, vorliegt. Im Fall des $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Trägermaterials ist beim mit 0,5 Gew.-% Pt beladenen Katalysator bei 40° ein schwach ausgeprägter Reflex zu beobachten, was auf die Anwesenheit von Pt-Partikel mit einer Kristallitgröße von 5 nm oder mehr hinweist. Mit zunehmender Beladung gewinnt dieser Reflex an Ausprägung, weshalb 0,5 Gew.-% Pt als höchst mögliche Edelmetallbeladung für die Modellkatalysatoren ausgewählt wurde.

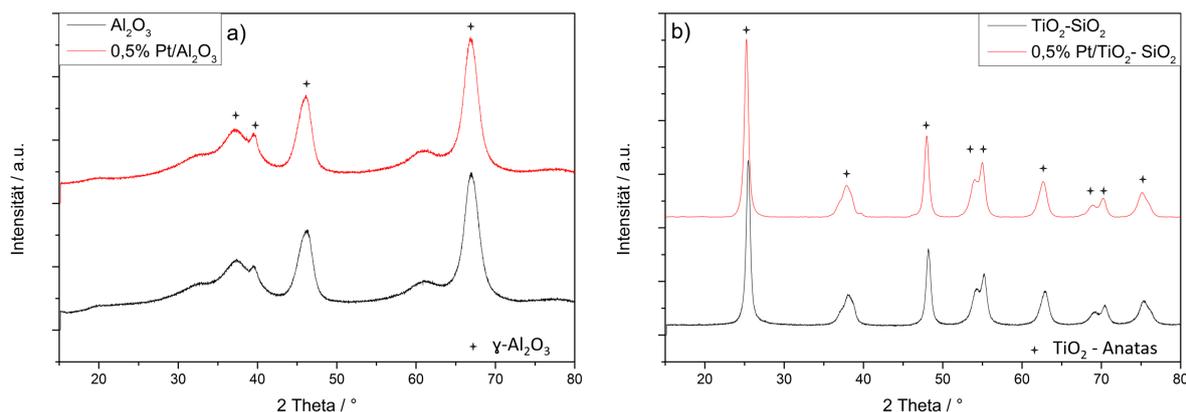


Abbildung 5.1: Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie. a) unbehandeltes Al_2O_3 Trägermaterial, sowie kalziniertes Katalysatorpulver mit 0,5 Gew.-% Pt-Beladung, b) unbehandeltes $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Trägermaterial, sowie kalziniertes Katalysatorpulver mit 0,5 Gew.-% Pt-Beladung.

5.1.2 N_2 -Physisorption

Die Messungen ergeben eine BET-Oberfläche von $175 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für den 0,5 Gew.-% Pt/ Al_2O_3 Katalysator und $105 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für den 0,5 Gew.-% Pt/ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Katalysator. Durch die Imprägnierung kommt es zu keiner signifikanten Reduktion des Porenvolumens ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ $0,36 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \rightarrow 0,34 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, Al_2O_3 $0,51 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \rightarrow 0,47 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), was auf eine Verstopfung der Poren durch große Partikel hinweisen würde. Exemplarisch ist in Abbildung 5.2 die Adsorptions-/Desorptionsisotherme für den 0,5 Gew.-% Pt/ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Katalysator gezeigt.

Diese steht repräsentativ für alle Messungen und entspricht einer Isotherme des Typ IV nach IUPAC, welcher charakteristisch für mesoporöse Stoffe wie TiO_2 und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist. Ebenfalls zu sehen ist eine Hysteresekurve des Typ H1 nach IUPAC, welche für Materialien mit einer gleichmäßigen Verteilung gleichartiger Poren zu finden ist [137].

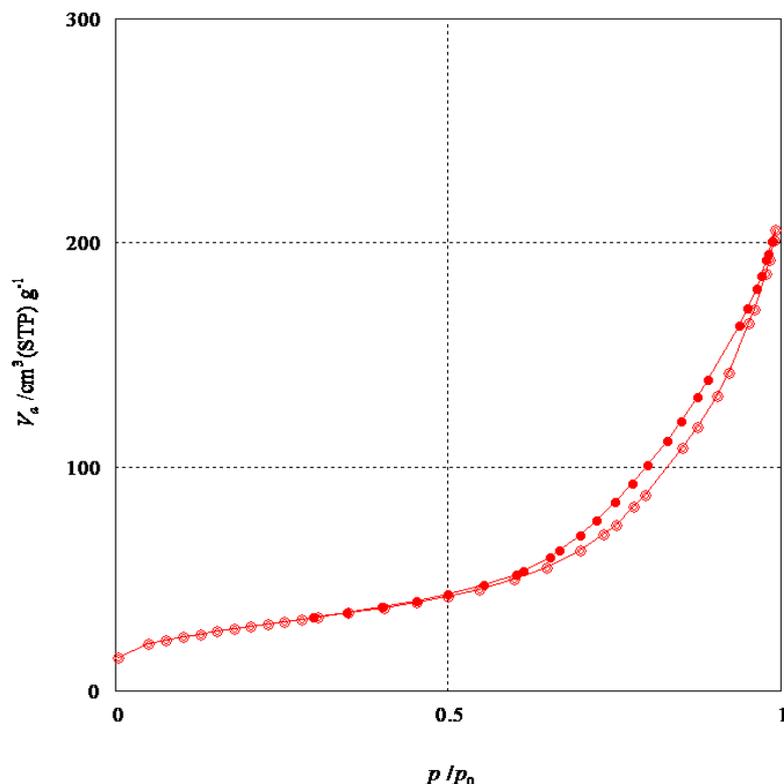


Abbildung 5.2: Adsorptions-/Desorptionsisotherme des 0,5 Gew.-% Pt/ TiO_2 - SiO_2 Modellkatalysators.

5.1.3 Ergebnisse der TEM-Untersuchung

In Abbildung 5.3 sind die HAADF RTEM Aufnahmen der beiden Pulverkatalysatoren dargestellt. In beiden Fällen ist eine große Anzahl sehr kleiner Partikel mit einem Durchmesser von 1-2 nm zu sehen, sowie vereinzelte Partikel mit einer Kristallitgröße von 10-20 nm. Treten letztere nur sehr vereinzelt beim 0,5 Gew.-% Pt/ Al_2O_3 Katalysator auf, kann eine größere Anzahl beim 0,5 Gew.-% Pt/ TiO_2 - SiO_2 Katalysator beobachtet werden, was auch durch die XRD-Daten belegt wird. Dies ist auch darauf zurückzuführen, dass die spezifische Oberfläche, obwohl für beide Trägermaterialien sehr hoch, bei Al_2O_3 deutlich höher ausfällt (Partikelgrößenverteilung siehe Abbildung im Anhang). Bei früheren Studien zeigte sich, dass vor allem Siliziumdioxid als Trägermaterial solche Partikelverteilungen zu fördern scheint [138].

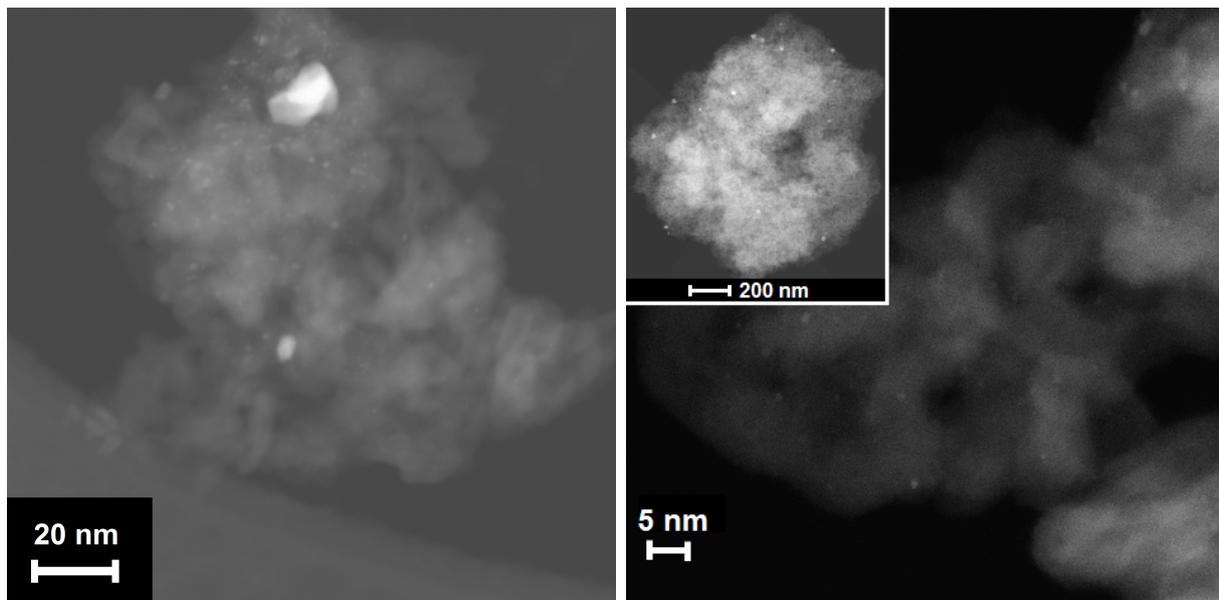


Abbildung 5.3: HAADF RTEM Aufnahmen von links 0,5 Gew.-% Pt/Al₂O₃ und rechts 0,5 Gew.-% Pt/TiO₂-SiO₂.

5.1.4 Ergebnisse der XAS-Messungen

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Röntgenabsorptionsspektroskopie dargestellt. Beide Katalysatoren wurden im Verlauf einer temperaturprogrammierten Reduktion (TPR), sowie unter *operando*-Bedingungen gemessen um über eine Bestimmung der Koordinationszahl der Pt-Atome eine Größenabschätzung der Nanopartikel zu erhalten sowie den Oxidationszustand der aktiven Spezies zu bestimmen. In Abbildung 5.4 sind die XANES-Ergebnisse der H₂-TPR für den 0,5 Gew.-% Pt/TiO₂-SiO₂ dargestellt, sowie der daraus bestimmte Oxidationszustand des Katalysators in Abhängigkeit der Temperatur. Im kalzinierten Zustand liegt der Katalysator partiell oxidiert vor, was auf die vereinzelt, größeren Partikeln zurückzuführen ist, die schon im TEM detektiert wurden. Diese werden nur an der Oberfläche oxidiert, sodass der Hauptteil des betreffenden Partikels im reduzierten Zustand vorliegt. Abbildung 5.4b ist zu entnehmen, dass direkt zu Beginn der Aufzeichnung im Wasserstoffstrom die Probe größtenteils reduziert vorliegt und mit zunehmender Temperatur weiter reduziert wird. Dass eine 85%ige Reduktion des Edelmetalls bei Raumtemperatur und eine 96%ige Reduktion bei 200 °C erreicht wird, zeigt die leichte Reduzierbarkeit des TiO₂-SiO₂ geträgerten Platins.

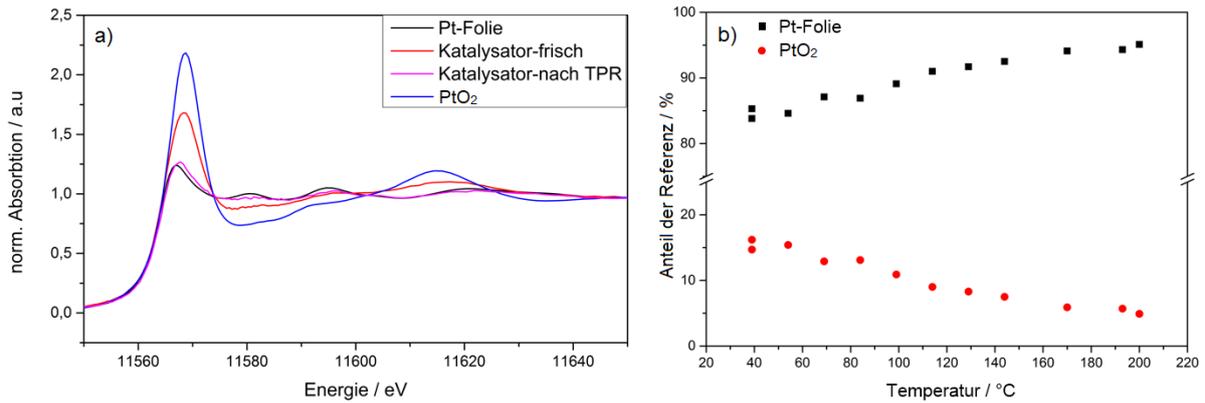


Abbildung 5.4: XANES-Ergebnisse der TPR des 0,5 Gew.-% Pt/TiO₂-SiO₂ Katalysators. Gasatmosphäre: 5 Vol.-% H₂ in He.

Auf Basis der Fourier-transformierten EXAFS Daten kann die Koordinationszahl bestimmt werden und damit eine Abschätzung der Partikelgrößen erfolgen. In Abbildung 5.5 sind die entsprechenden Spektren beispielhaft für den 0,5 Gew.-% Pt/TiO₂-SiO₂ Katalysator im frischen Zustand und nach der TPR zusammen mit den Referenzspektren (PtO₂ und Pt-Folie) gezeigt. Auf der Basis von Strukturvorschlägen [139] einer Verbindung werden die Spektren mit FEFF 6.0 modelliert, um eine Abschätzung der Koordinationszahl durchzuführen, welche direkt mit der Partikelgröße korreliert [140]. In Tabelle 5.1 sind die verwendeten Werte, sowie die berechneten Koordinationszahlen aufgelistet woraus sich ein mittlerer Partikeldurchmesser von 2-3 nm für den 0,5 Gew.-% Pt/TiO₂-SiO₂ Katalysator ergibt. Für den 0,5 Gew.-% Pt/Al₂O₃ Katalysator wurde analog ein mittlerer Partikeldurchmesser von 1-2 nm abgeschätzt.

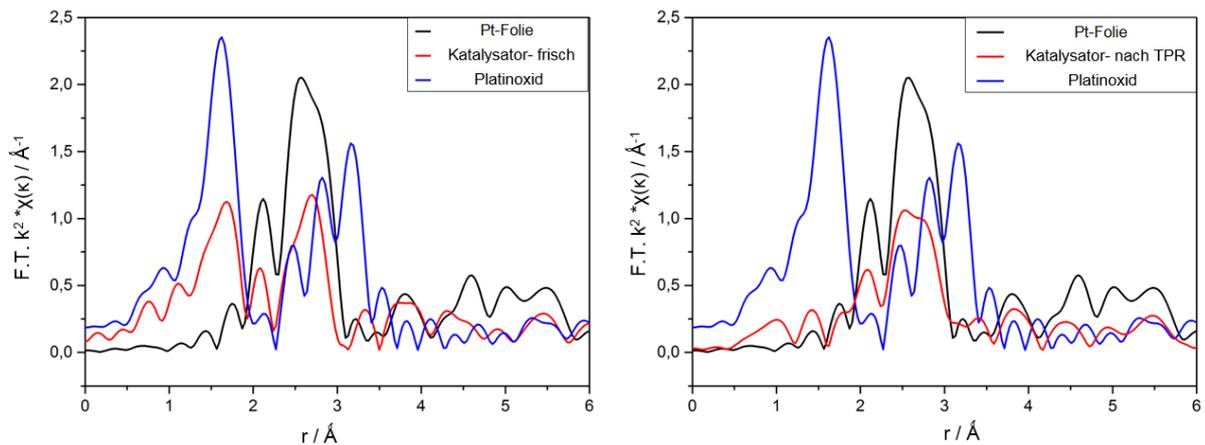


Abbildung 5.5: Fourier transformierte EXAFS-Spektren (k^2 -gewichtet) des 0,5 Gew.-% Pt/TiO₂-SiO₂ Katalysators, a) vor und b) nach der TPR

Tabelle 5.1: Fit-Ergebnisse der Fourier-transformierten EXAFS Spektren des 0,5 Gew.-% Pt/TiO₂-SiO₂ Katalysators.

Katalysator	Pt Oxidationszustand	Pt-O Bindungsabstand (Å)	Pt-Pt Bindungsabstand (Å)	Koordinationszahl (Pt)	σ^2 (10^{-3}Å^2)	σE_0 (eV)	ρ (%)
frischer Zustand (ex situ)	1,95±0,02	1,99±0,02	2,765±0,008	5,0±1,5	4,0±1,1	6,5±1,8	2,6
reduziert (nach H ₂ -TPR)	0,2±0,02	-	2,758±0,007	8,3±1,2	5,9±0,7	4,0±1,5	1,8
Pt-Folie	-	-	2,765±0,002	12	4,07±0,3	8,2±0,5	0,2

Tabelle 5.2: Fit-Ergebnisse der Fourier-transformierten EXAFS Spektren des 0,5 Gew.-% Pt/Al₂O₃ Katalysators.

Katalysator	Pt Oxidationszustand	Pt-O Bindungsabstand (Å)	Pt-Pt Bindungsabstand (Å)	Koordinationszahl (Pt)	σ^2 (10^{-3}Å^2)	σE_0 (eV)	ρ (%)
frischer Zustand (ex situ)	1,7±1,1	2,00±0,01	2,78±0,02	2,0±0,7	5,2±1,8	12,7±1,3	1,8
reduziert (nach H ₂ -TPR)	-	-	2,751±0,007	9,5±1,4	7,1±0,9	6,9±1,2	2,3
Pt-Folie	-	-	2,765±0,002	12	4,07±0,3	8,2±0,5	0,2

Abbildung 5.6 zeigt die XANES-Ergebnisse der beiden Pt-basierten Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen. Hierfür wurde ein Gasgemisch aus 10 % O₂ in Helium durch einen Sättiger geleitet, welcher eine 16-%ige Formaldehydlösung enthielt und mit Hilfe eines Heizblocks auf 70 °C temperiert wurde. In Abbildung 5.6a sind die XANES-Spektren des 0,5 Gew.-% Pt/TiO₂-SiO₂ Katalysators im frischen Zustand und unter *operando*-Bedingungen (100 ppm HCHO, 10 Vol.-% O₂) bei 500 °C zusammen mit den Referenzspektren (Pt-Folie und PtO₂) dargestellt. Wie in Abbildung 5.4 schon gezeigt, liegt der Katalysator im frischen Zustand partiell oxidiert vor, was auf die vereinzelt größeren Partikel zurückzuführen ist, deren Kern auch im Anschluss an die Kalzinierung im reduzierten Zustand vorliegt. Unter *operando*-Bedingungen erfolgt direkt bei Kontakt mit dem Reaktionsgemisch bei Temperaturen von 120 °C eine signifikante Reduktion der Pt-Partikel. Diesen größtenteils reduzierten Charakter hält der Katalysator über den Verlauf eines Light-Offs (150-420 °C) nahezu konstant bei (siehe Abbildung 5.6b). Im Gegensatz hierzu liegt der 0,5 Gew.-% Pt/Al₂O₃ Katalysator im frischen Zustand nahezu vollständig oxidiert vor, was an der hohen Whiteline bei 11565 eV zu erkennen ist und zeigt auch unter *operando*-Bedingungen bei 120 °C nur eine geringfügige Veränderung des Oxidationszustands. Im Verlauf des Light-Offs jedoch kann eine kontinuierliche Abnahme des Oxidationszustands mit der Temperatur beobachtet werden. So liegt der Katalysator bei 150 °C nahezu vollständig oxidiert vor und weist bei 420 °C einen Anteil von 25 % reduziertem Platin auf (siehe Abbildung 5.6d). Unter diesen Bedingungen scheint eine Reduktion durch Formaldehyd zu erfolgen, trotz des hohen Sauerstoffanteils. Beide Katalysatoren erreichen unter *operando*-Bedingungen unabhängig von ihrem Oxidationszustand einen vollständigen Umsatz des Formaldehyd. Ein Rückschluss auf die aktive Spezies (Pt⁰ ↔ PtO₂) ist daher nicht eindeutig möglich. Ähnlich der CO-Oxidation, für die metallisches Pt die aktive Spezies ist [141], scheint auch für die Formaldehydoxidation das reduzierte Platin eine höhere Aktivität zu besitzen. Dies geht aus den Pulvermessungen (siehe Kapitel 5.2.1) sowie der Tatsache, dass die Katalysatoren im Light-Out nicht den Oxidationszustand des frischen Katalysators erreichen. Die Unterschiede in den durchschnittlichen Partikelgrößen fallen gemäß den TEM und EXAFS Untersuchungen zu gering aus, obwohl in beiden Fällen vereinzelt größere Partikel vorliegen, um die signifikanten Unterschiede im Oxidationszustand der aktiven Spezies zu erklären. Dies kann als Anzeichen für eine starke Wechselwirkung mit dem Trägermaterial gedeutet werden [142].

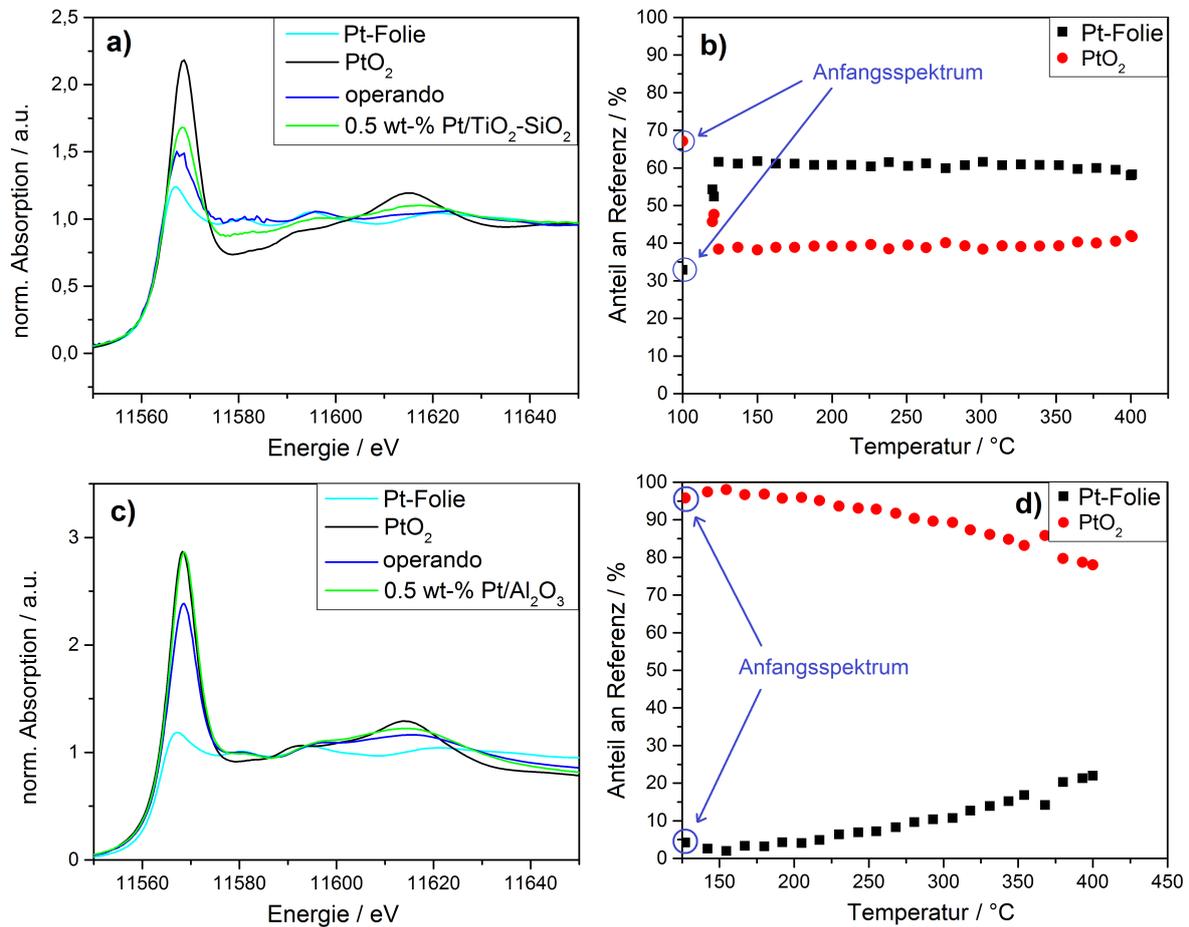


Abbildung 5.6: Normalisierte XANES-Spektren aufgenommen unter *operando*- bzw. ex-situ-Bedingungen sowie im Verlauf der TPR. a) 0,5 Gew.-% Pt/TiO₂-SiO₂ im frischen Zustand, im Verlauf der H₂-TPR und unter *operando*-Bedingungen bei 500 °C. b) LCF Analyse der *operando* XANES des 0,5 Gew.-% Pt/TiO₂-SiO₂ Katalysators. c) 0,5 Gew.-% Pt/Al₂O₃ im frischen Zustand, im Verlauf der H₂CO-TPR und unter *operando*-Bedingungen bei 500 °C. d) LCF Analyse der *operando* XANES des 0,5 Gew.-% Pt/Al₂O₃ Katalysators. Gaszusammensetzung: 100 ppm, 10 Vol.-% O₂ in He.

5.2 Ergebnisse der Aktivitätsmessung der Pt-basierten Modellkatalysatoren

5.2.1 Ergebnisse der Voruntersuchung im Modellgas

Die beiden Pt-basierten Modellkatalysatoren wurden in einem ersten Versuch ohne Vorbehandlung im Modellgas auf ihre Aktivität untersucht. In Abbildung 5.7 sind jeweils drei Light-Off Kurven dargestellt. Bei beiden Katalysatoren ist die Aktivität während des ersten Light-Offs unterhalb von 400 °C reduziert. Direkt nach Versuchsstart erfolgt in beiden Fällen ein starker Anstieg des Umsatzes bis 200 °C, gefolgt von einer leichten Stagnation, bevor ab ungefähr 300 °C ein weiterer Anstieg zu beobachten ist. In den anschließenden Light-Off Messungen startet der Umsatz schon bei Werten von ungefähr 70 %. Der 0,5 Gew.-% Pt/Al₂O₃ Katalysator (Abbildung 5.7a) weist unterhalb von 300 °C eine geringfügige Verbesserung vom zweiten zum dritten Light-Off auf, wobei in beiden Fällen der Umsatz zwischen 150 °C und 180 °C stark ansteigt, um anschließend mit deutlich geringerer Steigung bis zum vollständigen Umsatz zuzunehmen. Der 0,5 Gew.-% Pt/TiO₂-SiO₂ Katalysator startet in den Folgemessungen ebenfalls bei ungefähr 70 % bei 150 °C und weist eine geringere, jedoch anhaltende Zunahme des Umsatzes auf. Ab 300 °C stagniert die Umsatzkurve, bevor sie oberhalb von 400 °C nahezu linear ansteigt ohne dass vollständiger Umsatz innerhalb des Messfensters erreicht wird.

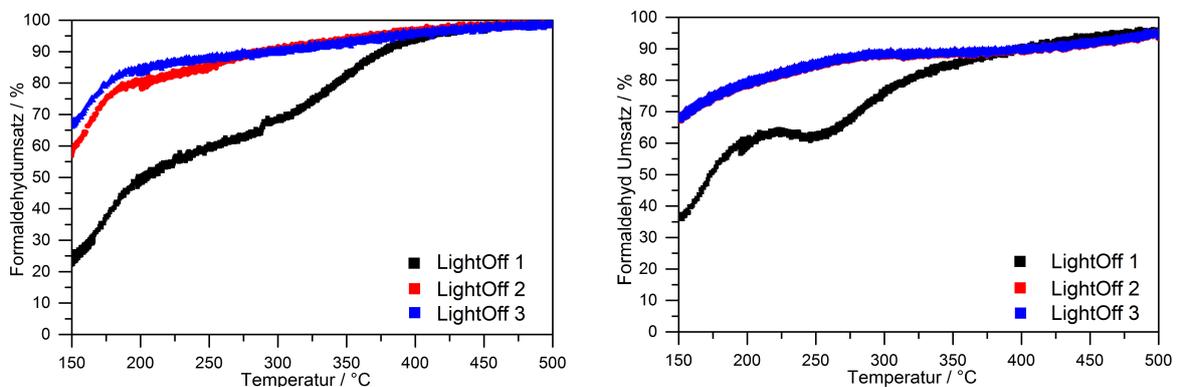


Abbildung 5.7: Ergebnisse der Light-Off Messungen im Modellgas a) 0,5 Gew.-% Pt/Al₂O₃ und b) 0,5 Gew.-% Pt/TiO₂-SiO₂. (80 ppm HCHO, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂ in N₂)

Um einen geeigneten Katalysator für die Wabenkörpermessungen zu identifizieren wurden beide Pulverkatalysatoren für 15 Stunden bei 500 °C in einem Modellgas gealtert, welches 3 ppm SO₂ enthält. Die Katalysatoren wurden jeweils vor und nach der Messung einem Light-Off unterzogen, sowie im Anschluss einer temperatur-programmierten Desorption (TPD), bei der die aufgenommene Menge an SO₂ bestimmt wurde. In Abbildung 5.8

sind die Ergebnisse der Light-Off Messungen dargestellt. Beide Katalysatoren weisen gegenüber den Messungen im SO₂-freien Modellgas eine deutlich verringerte Aktivität unterhalb von 220 °C auf und erreichen bei ungefähr 350 °C nahezu vollständigen Umsatz bevor eine Abnahme um 5-10 % erfolgt. Auch nach 15 h Alterung weist die Aktivität der Katalysatoren nur geringe Unterschiede auf. Trotz seiner theoretisch höheren Resistenz gegenüber Sulfatisierung [143, 144] sind beim 0,5 Gew.-% Pt/TiO₂-SiO₂ Katalysator die stärksten Auswirkungen zu beobachten. So ist die T₅₀ im gealterten Zustand um 30 °C zu höheren Temperaturen verschoben und die Abnahme bei 500 °C am signifikantesten (86 % Umsatz).

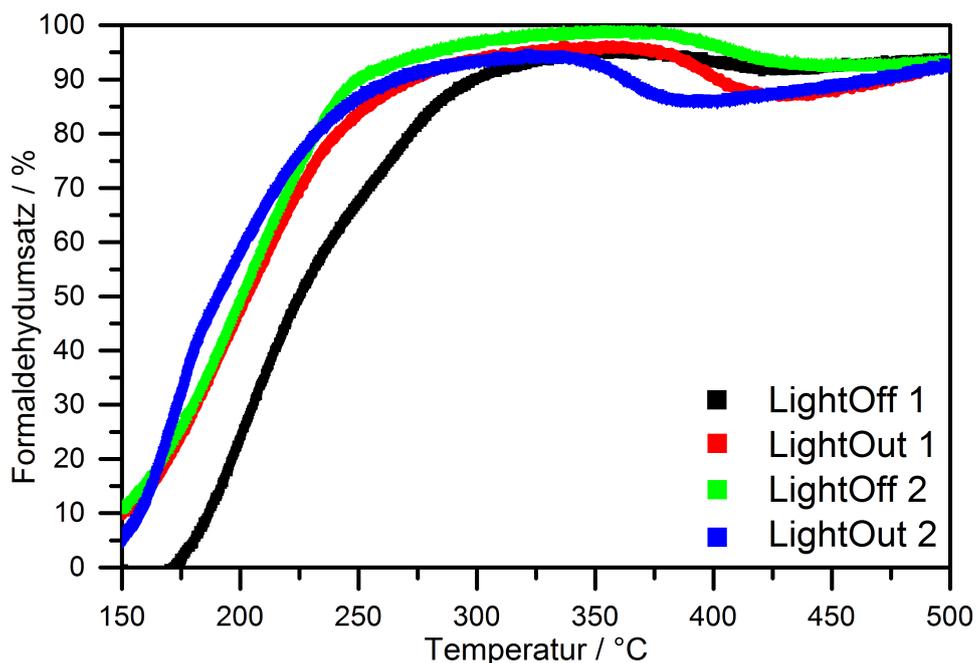


Abbildung 5.8: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen im schwefelhaltigen Modellgas zu Beginn und am Ende der 15 h Alterung bei 500 °C. (80 ppm HCHO, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 3 ppm SO₂ in N₂)

In Abbildung 5.9 sind die Ergebnisse der temperatur-programmierten Desorption dargestellt, die direkt im Anschluss an die Aktivitätsmessungen im Bereich von 100-900 °C durchgeführt wurde. Dabei wurde die Menge an SO₂ detektiert, welche vom Katalysator im Verlauf der Alterung eingespeichert wurde. Der 0,5 Gew.-% Pt/Al₂O₃ Katalysator weist ab 400 °C eine SO₂-Desorption mit einem Maximum bei 600 °C auf. Für den 0,5 Gew.-% Pt/TiO₂-SiO₂ Katalysator ist ein ähnlicher Verlauf der Desorptionskurve zu beobachten, jedoch beträgt der Maximalwert nur ungefähr 20 % des 0,5 Gew.-% Pt/Al₂O₃ Katalysators. Zudem werden scheinbar weniger thermisch stabile S-Spezies gebildet, was sich darin widerspiegelt, dass bei 800 °C nur 1 ppm SO₂ detektiert werden konnte, gegenüber 8 ppm beim 0,5 Gew.-% Pt/Al₂O₃ Katalysator. Für die Versuche mit geträgerten Katalysatoren

wurde daher, trotz der geringfügig niedrigeren Aktivität der 0,5 Gew.-% Pt/TiO₂-SiO₂ Katalysator gewählt.

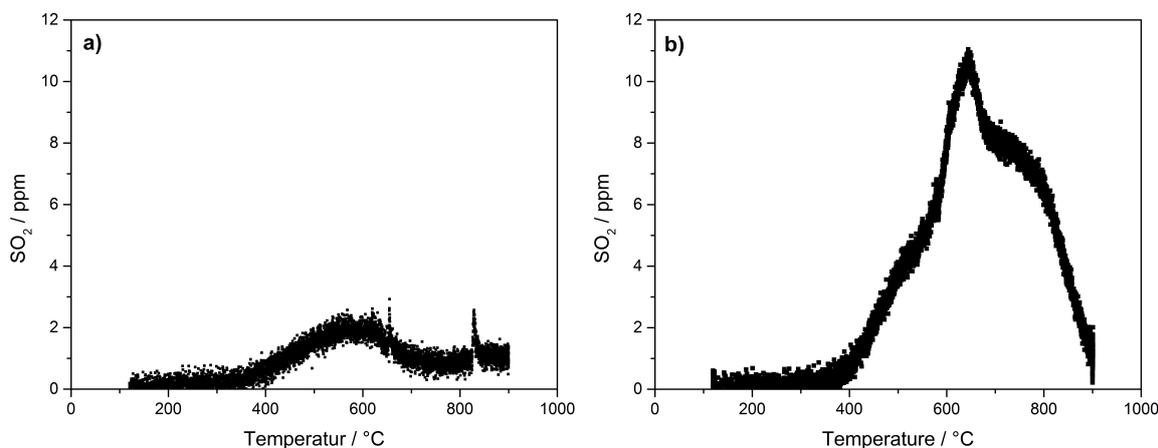


Abbildung 5.9: Temperatur-programmierte Desorption des a) 0,5 Gew.-% Pt/Al₂O₃ Katalysators und b) 0,5 Gew.-% Pt/TiO₂-SiO₂ Katalysators (Heizrate 3 K/min in N₂).

5.2.2 Vermessung der katalytischen Eigenschaften an beschichteten Wabenkörpern

Abbildung 5.10 bis Abbildung 5.13 zeigen die Umsätze des geträgerten Modellkatalysators für die verschiedenen Abgaskomponenten des simulierten Realabgases (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂) im frischen Zustand, sowie nach 100-stündiger Alterung. Gegenüber den Modellgasmessungen zeigt sich hier eine charakteristische Light-Off-Kurve, deren Light-Off-Temperatur für die verschiedenen Abgaskomponenten mit rund 250 °C im Vergleich mit den industriellen Katalysatoren sehr hoch liegt. Eine mögliche Erklärung für die gravierenden Unterschiede kann die geringe Platinbeladung von 20,7 g/ft³ gegenüber den 40 g/ft³ der industriellen Katalysatoren sein. Diese geringe Beladung der Wabenkörperproben ist der relativ geringen Edelmetallbeladung (0,5 Gew.-% Pt) der Katalysatoren geschuldet. Bei Versuchen mit höheren Beladungen zeigten sich in XRD-Untersuchungen, vor allem für TiO₂-SiO₂ als Trägermaterial, verstärkt Reflexe für Pt. Da das Ziel der Trockenimprägnierung eine möglichst feine Verteilung der Edelmetallnanopartikel ist, wurde die Beladung nicht weiter erhöht. Im frischen Zustand zeigt der Modellkatalysator schon bei niedrigen Temperaturen Umsätze von bis zu 20 % für Formaldehyd, während im gealterten Zustand nur noch 5 % erreicht werden. Damit einhergehend ist eine Verschiebung von T₅₀ um etwa 15 °C hin zu höheren Temperaturen zu beobachten. Die Unterschiede im maximalen Umsatz fallen gering

aus, die Werte im frischen Zustand liegen jedoch bei maximal 85 % und im gealterten Zustand bei 82 %. Im Vergleich mit den industriellen Katalysatoren ist zwar ein späterer Light-Off sowie ein geringfügig niedrigerer maximaler Umsatz zu beobachten, das generelle Reaktivitätsverhalten ist jedoch sehr ähnlich. Für Kohlenmonoxid, Ethen und Propen ist ausschließlich eine geringe Abnahme der Umsätze unterhalb T_{50} , sowie eine Verschiebung von T_{50} um etwa $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu höheren Werten zu beobachten. Die Umsätze für Ethan fallen durch die Alterung geringfügig ab, wobei im frischen Zustand maximal Werte von 10 % erreicht werden und für Methan schon im frischen Zustand keine Aktivität festgestellt werden kann.

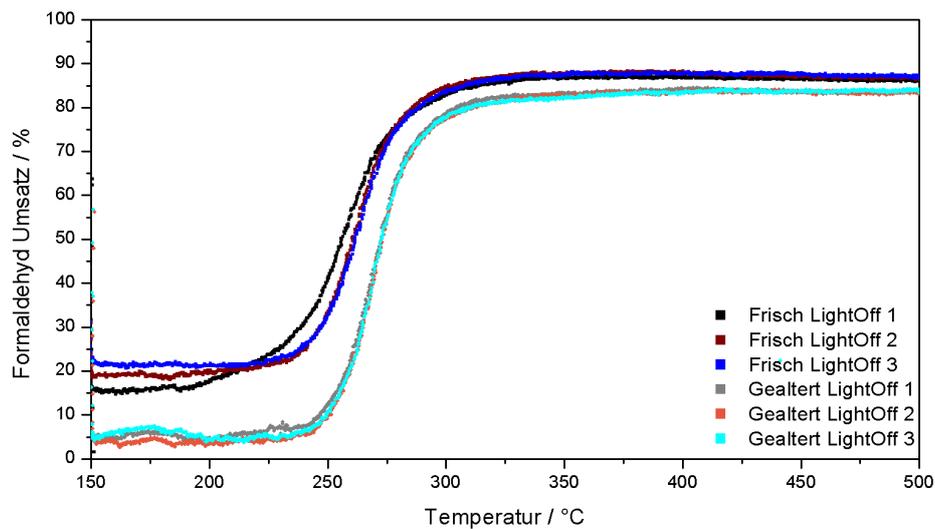


Abbildung 5.10: Formaldehydumsatz des geträgerten Modelkatalysators im simulierten Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH_4 , 700 ppm CO, 100 ppm C_2H_6 , 50 ppm C_2H_4 , 20 ppm C_3H_6 , 250 ppm NO, 100 ppm NO_2 , 12 Vol.-% H_2O , 10 Vol.-% O_2 , 6 Vol.-% CO_2).

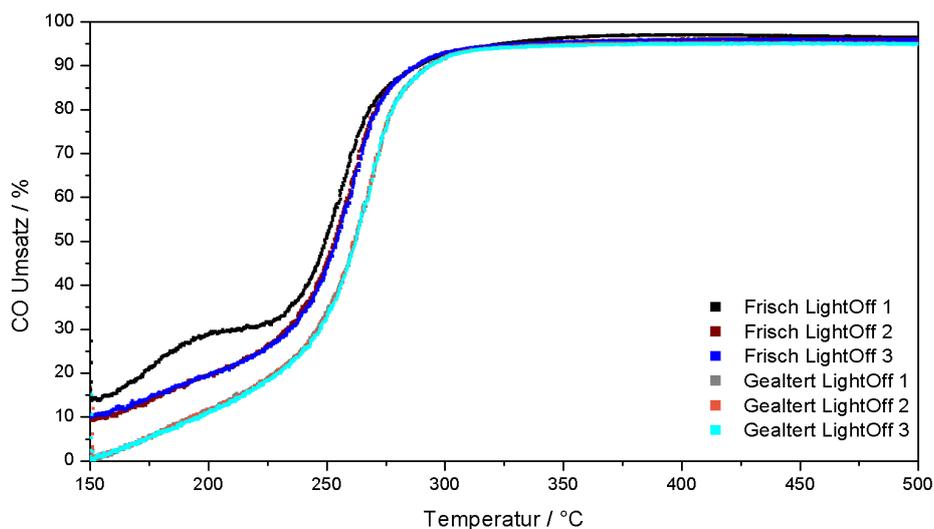


Abbildung 5.11: Kohlenmonoxidumsatz des geträgerten Modelkatalysators im simulierten Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂).

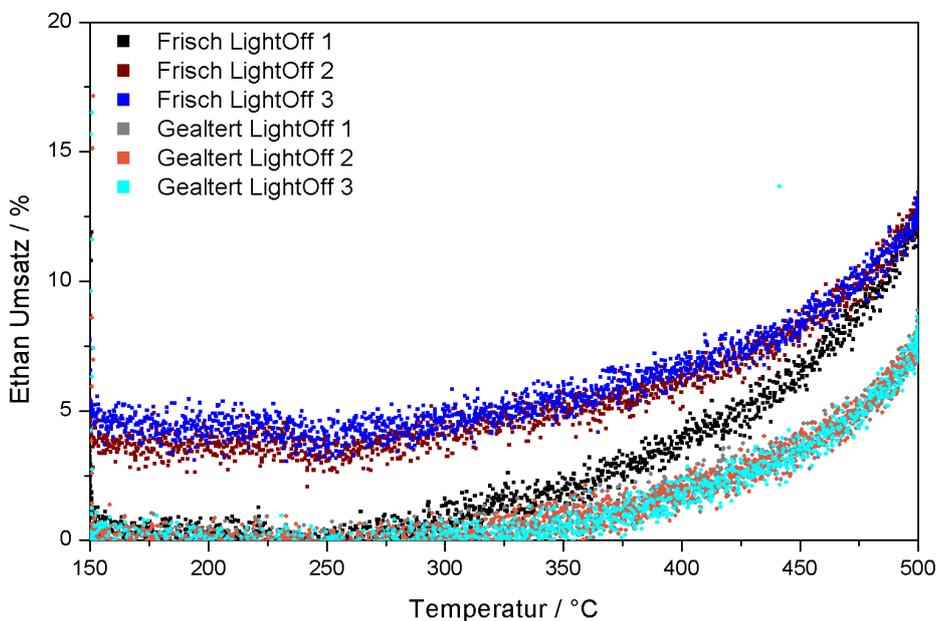


Abbildung 5.12: Ethanumsatz des geträgerten Modelkatalysators im simulierten Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂).

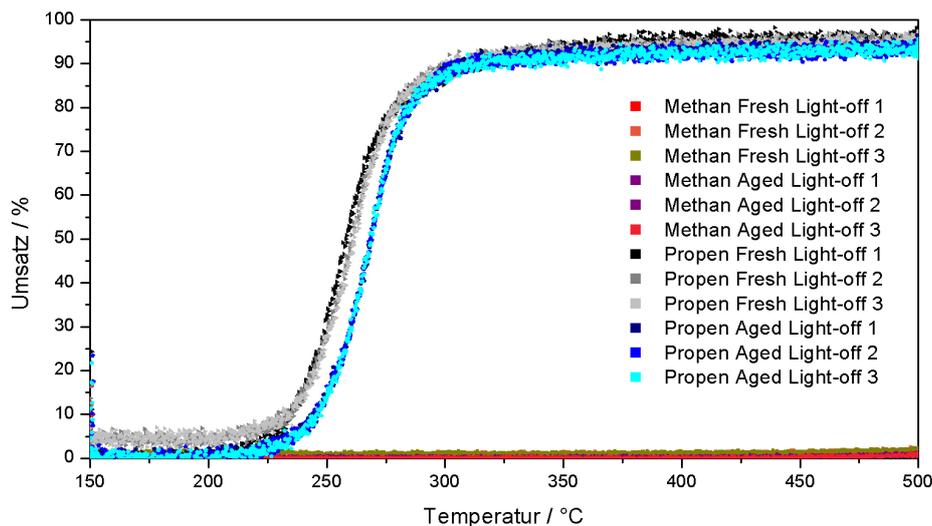


Abbildung 5.13: Methan- und Propenumsatz des geträgerten Modelkatalysators im simulierten Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂).

In den Abbildungen 5.14 bis 5.16 wird der Umsatz des geträgerten Modellkatalysators für die verschiedenen Abgaskomponenten in schwefelhaltigem (1,75 ppm SO₂) simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand gezeigt. Für Formaldehyd, Kohlenmonoxid und die ungesättigten Kohlenwasserstoffe macht sich der Einfluss des Schwefels weniger in einer Verschiebung der Light-Off-Temperatur als viel mehr in einer signifikanten Reduktion des maximalen Umsatzes bemerkbar. Gegenüber dem Light-Off des in schwefelfreiem simuliertem Realabgas gealterten Katalysators ist sogar eine Verbesserung der Light-Off-Temperatur um ungefähr 10 °C zu beobachten. Für Formaldehyd ist schon im frischen Zustand ein Abfall des Umsatzes zwischen 400 und 500 °C festzustellen, wohingegen im gealterten Zustand bei hohen Temperaturen ein leichter Anstieg des Umsatzes eintritt. Für Kohlenmonoxid und die ungesättigten Kohlenwasserstoffe werden im frischen Zustand hohe Umsätze gemessen, während die gealterten Proben signifikant geringere Umsätze liefern. Für Ethan konnte hingegen gegenüber der im simulierten Realabgas gealterten Probe keine weitere Alterung festgestellt werden.

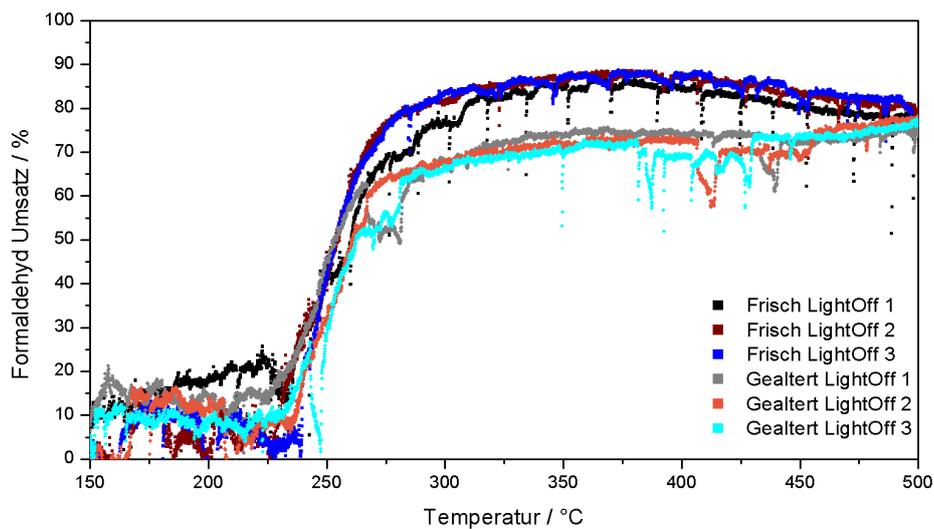


Abbildung 5.14: Formaldehydumsatz des geträgerten Modelkatalysators in schwefelhaltigem simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

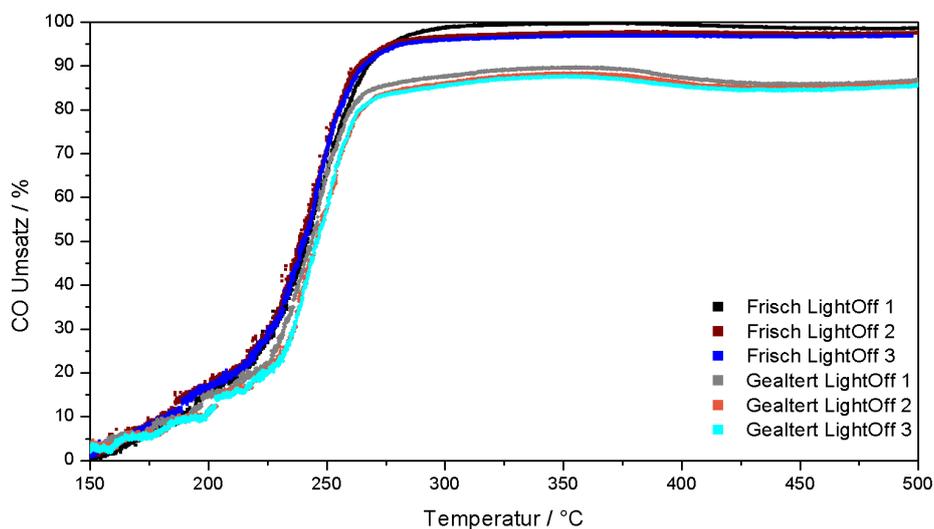


Abbildung 5.15: Kohlenmonoxidumsatz des geträgerten Modelkatalysators in schwefelhaltigem simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

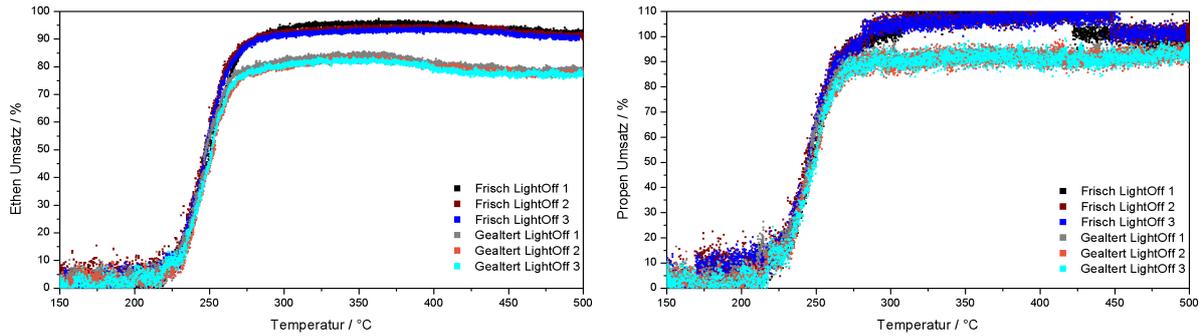


Abbildung 5.16: Ethen-(links) und Propenumsatz(rechts) des geträgerten Modelkatalysators in schwefelhaltigem simulierten Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

5.2.3 Untersuchungen zum Einfluss der Gaskomponenten auf die Aktivität

Sowohl in den Messungen der industriellen Katalysatoren als auch in denen der Modellkatalysatoren zeigt sich ein signifikanter Unterschied zwischen Messungen im Modellgas und im simulierten Realabgas. Während im Modellgas die Umsätze bei 150 °C für alle Katalysatoren sehr hoch liegen, kann im simulierten Realabgas eine Inhibierung beobachtet werden. Es ist bekannt, dass Kohlenmonoxid eine starke Affinität zu Edelmetalloberflächen aufweist [52, 130]. Diese These wird von der Beobachtung unterstützt, dass der CO-Umsatz die niedrigste Anspringtemperatur aufweist und kurz nachdem die CO-Oxidation einsetzt der Umsatz von Formaldehyd sowie den ungesättigten Kohlenwasserstoffen beginnt. In Abbildung 5.17 und 5.18 sind die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen der beiden Pt-basierten Pulverkatalysatoren dargestellt. Die ersten zwei Light-Off Zyklen wurden im Modellgas durchgeführt, im Falle des 0,5 Gew.-% Pt/TiO₂-SiO₂ Katalysators kommt es im zweiten Zyklus zu einer vollständigen Übereinstimmung zwischen Light-Off und Light-Out. Für den dritten Zyklus wurde dem Modellgas zusätzlich 700 ppm CO zugefügt. Der 0,5 Gew.-% Pt/Al₂O₃ Katalysator weist auf Grund des Kohlenmonoxids eine geringfügige Steigerung des Umsatzes im unteren Temperaturbereich zwischen 150 und 250 °C auf, während der 0,5 Gew.-% Pt/TiO₂-SiO₂ Katalysator in der Aufheizphase nach einem steilen Anstieg zwischen 150 und 180 °C nahezu über den gesamten Temperaturbereich einen signifikant höheren Umsatz zeigt. In der Abkühlphase sinkt der Umsatz zwischen 300 und 500 °C leicht auf das Niveau der Messungen im reinen Modellgas ab, im unteren Temperaturbereich bleibt jedoch eine deutlich höhere Aktivität im Vergleich zur Messung ohne Kohlenmonoxid erhalten.

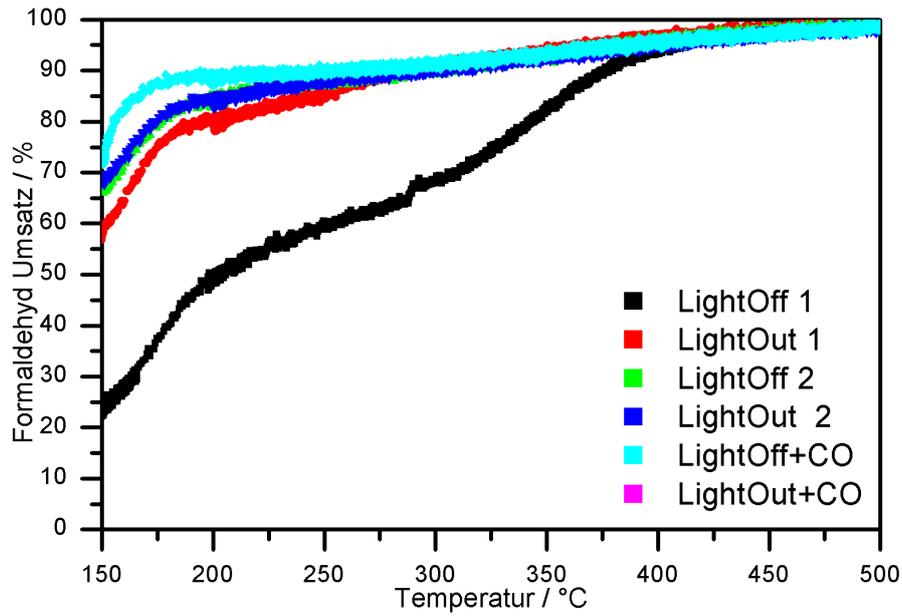


Abbildung 5.17: Ergebnisse der Light-Off Messungen des 0,5 Gew.-% Pt/Al₂O₃ Katalysators im Modellgas mit und ohne CO. Gaszusammensetzung: 80 ppm HCHO, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 700 ppm CO in N₂.

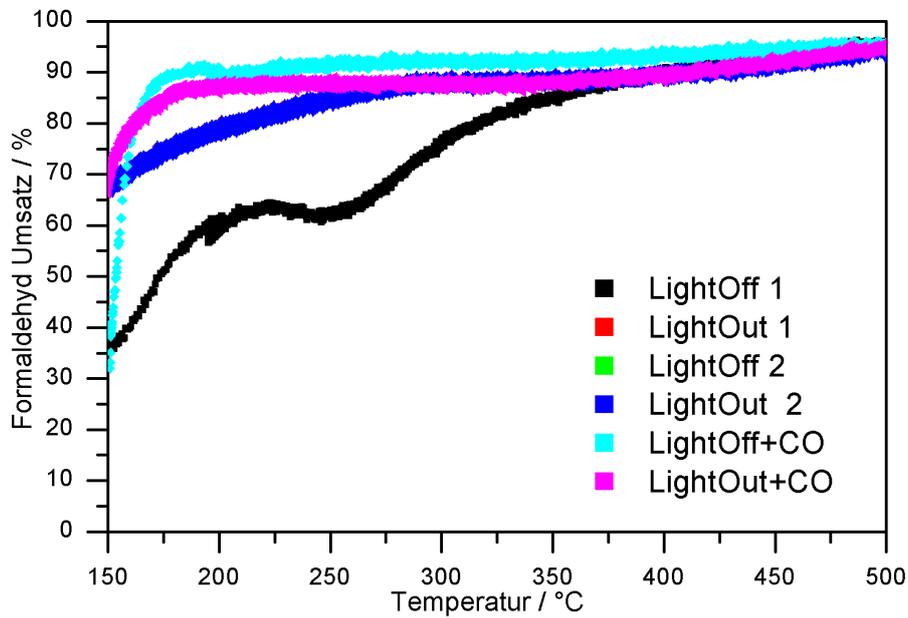


Abbildung 5.18: Ergebnisse der Light-Off Messungen des 0,5 Gew.-% Pt/TiO₂-SiO₂ Katalysators im Modellgas mit und ohne CO. Gaszusammensetzung: 80 ppm HCHO, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 700 ppm CO in N₂.

In einem weiteren Test wurde der Einfluss von Stickoxiden auf den Katalysator untersucht. Hierfür wurden zusätzlich zum Modellgas noch 550 ppm Stickstoffmonoxid zudosiert. In den Abbildungen 5.19 und 5.20 sind die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen im Vergleich zum reinen Modellgas dargestellt. Beide Katalysatoren erfahren eine starke Inhibierung über den gesamten Temperaturbereich. Die Umsätze bei 150 °C betragen 8 % beim 0,5 Gew.-% Pt/Al₂O₃ Katalysator und 13 % beim 0,5 Gew.-% Pt/TiO₂-SiO₂ Katalysator, worauf ein Light-Off mit geringer Steigung folgt. Bei 275 °C geht diese typisch S-förmige Light-Off-Kurve in einen linearen Verlauf über, wobei vergleichsweise niedrige Umsätze vorliegen (70 % für Pt/Al₂O₃, 60 % für Pt/TiO₂-SiO₂ bei 275 °C). Auch bei der maximal gemessenen Temperatur (500 °C) erreichen die Katalysatoren unter den vorliegenden Bedingungen niedrigere Umsätze als im Modellgas. Speziell der 0,5 Gew.-% Pt/TiO₂-SiO₂ Katalysator wird durch die Zugabe von Stickoxiden stark inhibiert und erreicht maximal einen Umsatz von 80 %. Da der beobachtete Verlauf der Umsatzkurven nicht den Ergebnissen der Messungen im simulierten Realabgas entsprechen, wurden der Gasmischung zusätzlich 700 ppm Kohlenmonoxid zudosiert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind ebenfalls in den Abbildungen 5.19 und 5.20 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Zugabe von CO und NO zu einer verstärkten Deaktivierung im Temperaturbereich von 150-200 °C gegenüber der Messungen mit NO führen, sodass bei 150 °C nahezu kein Umsatz mehr beobachtet wurde. Ist diese Inhibierung jedoch überwunden, folgt ein rapider Anstieg des Umsatzes mit T₅₀ Werten von 200 °C im Falle des 0,5 Gew.-% Pt/Al₂O₃ Katalysators und 220 °C für den 0,5 Gew.-% Pt/TiO₂-SiO₂ Katalysator. Bei 250 °C bzw. 280 °C für den 0,5 Gew.-% Pt/TiO₂-SiO₂ Katalysator erreichen die Umsatzkurven ein Plateau, welches auf dem Niveau der Messungen im reinen Modellgas liegt. Der maximale Umsatz mit NO und CO in der Gasmischung liegt für beide Katalysatoren mit 95 % bzw. 85 % für den 0,5 Gew.-% Pt/TiO₂-SiO₂ Katalysator über den Werten, wenn ausschließlich NO zugesetzt wird, erreicht jedoch nicht ganz die Werte der Messungen in reinem Modellgas.

Eine Erklärung für dieses Verhalten ist die Neigung von CO die Oberflächen von Edelmetallen zu bedecken, wodurch die aktiven Zentren für die Formaldehydoxidation verringert werden [52, 130]. Die Messungen der geträgerten Katalysatoren (siehe Kapitel 4) zeigten, dass CO schon bei relativ geringen Temperaturen umgesetzt wird. Sobald diese Reaktion einsetzt, stehen freie aktive Zentren für konkurrierende Reaktionen zur Verfügung. Die Steigerung des Umsatzes bei niedrigen Temperaturen, wenn nur CO zugegeben wurde, lässt sich am ehesten auf die starke reduzierende Wirkung von CO zurückführen [141]. Die signifikant stärkere Inhibierung durch NO/NO₂ ist wahrscheinlich auf eine Nitrierung des Trägermaterials zurückzuführen, welche die Bildung von Formaten verhindert [145]. Formate werden durch die Reaktion von Formaldehyd und Hydroxyl-Gruppen des Trägermaterials gebildet und stellen nach Nie et al. [146] und Zhang et al. [73] zufolge den ersten Schritt im Oxidationsmechanismus von Formaldehyd dar.

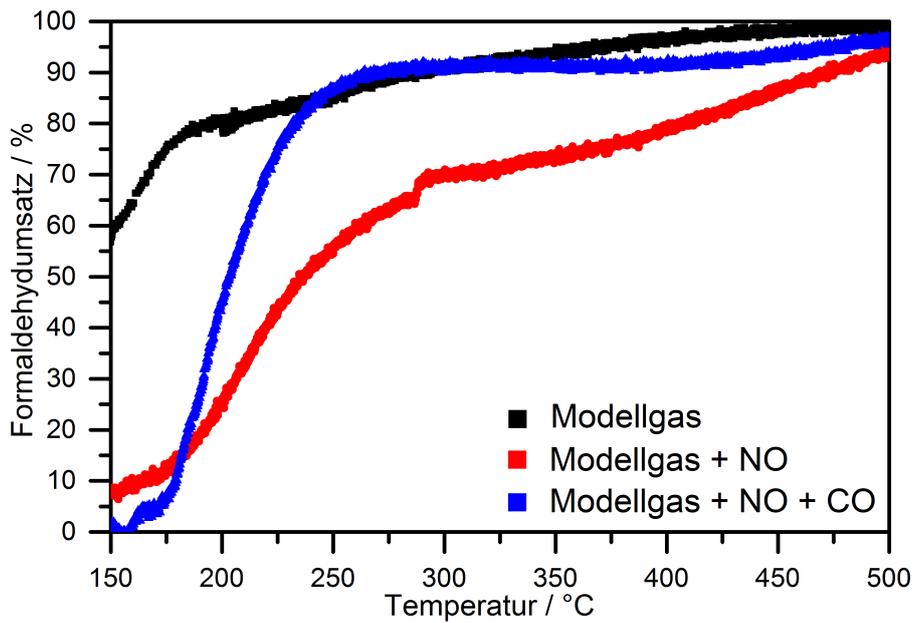


Abbildung 5.19: Ergebnisse der Light-Off Messungen des 0,5 Gew.-% Pt/Al₂O₃ Katalysators im Modellgas, im Modellgas mit NO und im Modellgas mit NO und CO. Gaszusammensetzung: 80 ppm HCHO, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂ und teilweise zusätzlich 700 ppm CO, 550 ppm NO in N₂.

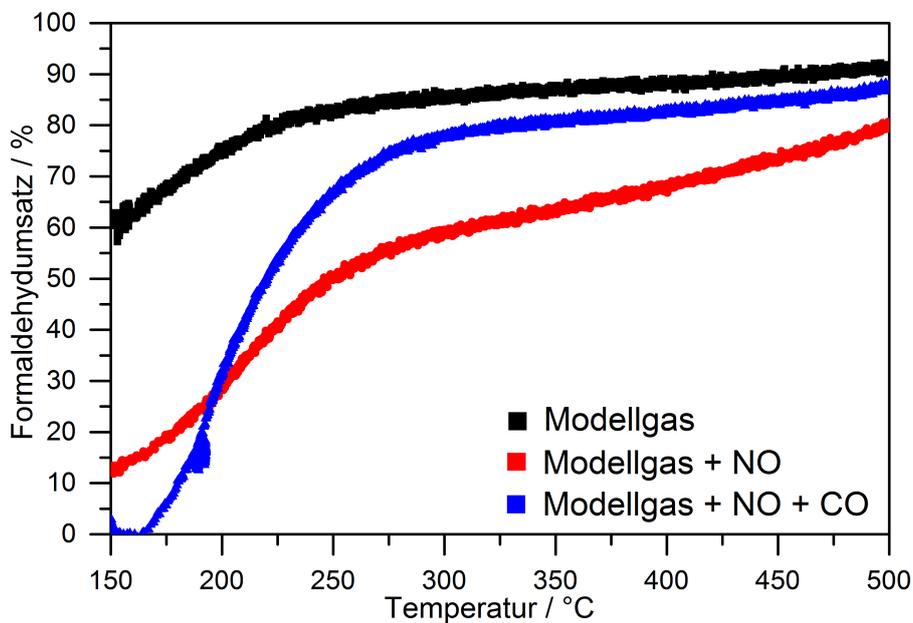


Abbildung 5.20: Ergebnisse der Light-Off Messungen des 0,5 Gew.-% Pt/TiO₂-SiO₂ Katalysators im Modellgas, im Modellgas mit NO und im Modellgas mit NO und CO. Gaszusammensetzung: 80 ppm HCHO, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂ und teilweise zusätzlich 700 ppm CO, 550 ppm NO in N₂.

Ähnlich wie bei CO ist auch die Inhibierung aufgrund einer kompetitiven Adsorption auf der Edelmetalloberfläche möglich, wie von Al-Harbi et al. für die Oxidation von CO und C₃H₆ in Gegenwart von NO und NO₂ beschrieben wurde [147]. Überdies agiert NO₂ als starkes Oxidationsmittel, was die Formaldehydoxidation, welche scheinbar durch metallische Pt-Zentren gefördert wird, einschränken kann.

Für die orts aufgelösten Messungen wurde ein 12 mm langer Wabenkörper (Ø 20 mm, 200 cps) mit dem 0,5 % Pt/TiO₂-SiO₂ Pulverkatalysator beschichtet. Die Beladung und die Raumgeschwindigkeit entsprechen den Werten der Versuche in Kapitel 5.2.2 (20 g/ft³ und 100 000 h⁻¹). Die Ergebnisse für die Messungen im Modellgas, sowie im Modellgas mit CO beziehungsweise NO bei einer konstanten Ofentemperatur von 105 °C sind in Abbildung 5.21 dargestellt. Aufgrund von Rückvermischung oder Durchbiegen der Kapillare kann es zu den beobachteten Abweichungen am Katalysatoreingang kommen, wo scheinbar schon vor dem Eintritt der Gase in den Wabenkörper ein Umsatz stattfindet. Die Unterschiede für die drei Gasmischungen sind auf den ersten Blick erkenntlich.

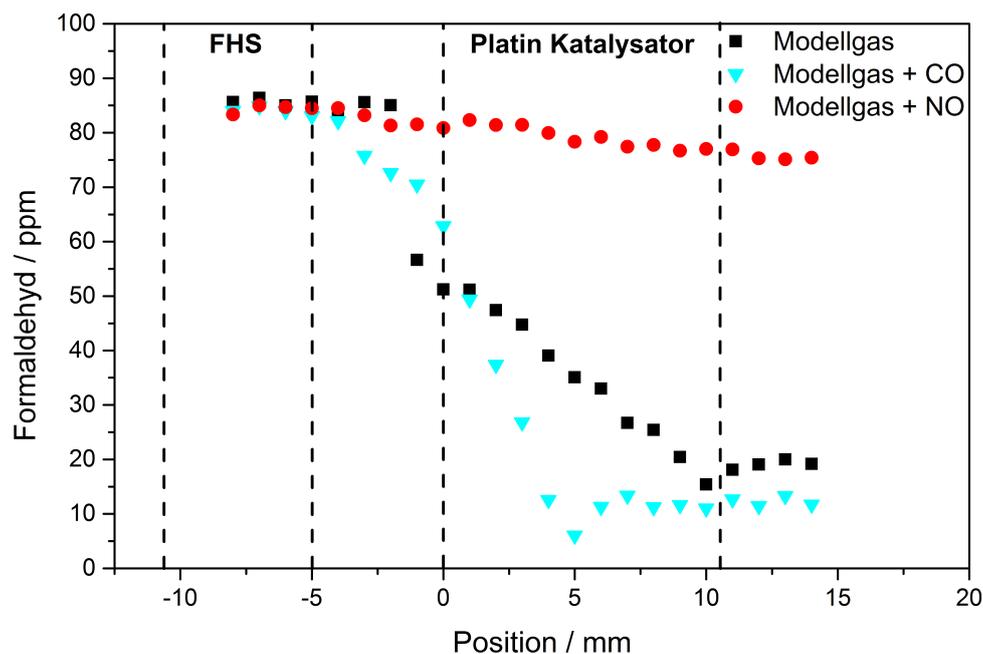


Abbildung 5.21: Konzentrationsprofile eines Pt/TiO₂-SiO₂ beschichteten Wabenkörpers im reinen Modellgas, sowie im Modellgas mit 700 ppm CO oder 40 ppm NO Zugabe bei einer Temperatur von 105 °C in Ar als Inertgas. (FHS - Front Heat Shield, vorderer Hitzeschild)

Für das reine Modellgas erfolgt direkt nach dem Eintritt in den Katalysator ein hoher Umsatz ($\approx 40\%$), sodass die Konzentration direkt am Katalysatoreingang ungefähr 50 ppm beträgt. Im Anschluss an diesen Konzentrationssprung ist über das gesamte Katalysatorbett

eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten, was auf eine Diffusionslimitierung hindeutet [60]. Durch die Zugabe von CO scheint der Umsatz am Eingang geringfügig inhibiert zu sein. Direkt im Anschluss kann jedoch eine starke Abnahme der Formaldehydkonzentration beobachtet werden, sodass schon etwa in der Mitte des Katalysatorbetts der maximale Formaldehydumsatz von 80 % vorliegt. Gegenüber der Messung im reinen Modellgas entspricht dies einer Steigerung von nahezu 5 % beim maximalen Umsatz. Die starke inhibierende Wirkung von NO wird anhand des Konzentrationsprofils (Modellgas + NO) deutlich. Über das gesamte Katalysatorbett hinweg kann eine schwache, lineare Abnahme der Formaldehydkonzentration mit einem maximalen Umsatz von 8 % beobachtet werden.

5.3 Schlussfolgerungen und Zusammenfassung

Als Vergleich zu den kommerziellen Katalysatoren wurden in diesem Kapitel erfolgreich zwei Pt-basierte Modellkatalysatoren synthetisiert, charakterisiert und auf ihre katalytische Aktivität für HCHO und andere Abgaskomponenten untersucht. Für beide Katalysatoren wurde zu Zwecken der Vergleichbarkeit eine Edelmetallbeladung von 0,5 Gew.-% gewählt. Die Begrenzung auf 0,5 Gew.-% ist den Eigenschaften des Trägermaterials $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ geschuldet. Bei Versuchen mit einer höheren Beladung konnten Reflexe für kristallines Pt im Röntgendiffraktogramm gefunden werden, was auf eine signifikante Anzahl größerer Partikel (>5 nm) hinweist. Die so hergestellten Katalysatoren zeichnen sich durch äußerst kleine Partikel aus, welche mit Hilfe von TEM Aufnahmen und XAS-Messungen charakterisiert werden konnten. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Pt-Nanopartikel in beiden Katalysatorsystemen unter Reaktionsbedingungen unterschiedliche Oxidationszustände aufweis. Während der Pt/ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Katalysator sowohl im frischen Zustand als auch unter Reaktionsbedingungen über den gesamten Temperaturbereich nur partiell oxidiert vorliegt, sind die Nanopartikel des frischen Pt/ Al_2O_3 Katalysators nahezu vollständig oxidiert und werden im Verlauf der Light-Off Messung nur geringfügig reduziert. Beide Systeme zeigen jedoch äußerst hohe Formaldehydumsätze, speziell im vereinfachten Modellgas und mit geringen Einschränkungen bei niedrigen Temperaturen auch in schwefelhaltigem Modellgas. Hierbei zeichnet sich besonders der Pt/ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Katalysator durch eine sehr geringe SO_2 -Adsorption aus, wie in den TPD-Messungen gezeigt werden konnte, was die höhere Neigung von Al_2O_3 , Sulfate zu bilden, bestätigt [143, 144]. Die Versuche mit dem geträgerten Katalysator erzielten auf Grund der geringen Beladung sowie der Diffusionslimitierung geringere Umsätze, als die Pulvermessungen. Ebenso weist der geträgerte Modellkatalysator eine relativ hohe T_{50} auf und zeigt für Formaldehyd besonders im niedrigen Temperaturbereich eine deutliche Deaktivierung nach der durchgeführten Alterung. Im Verlauf der 100-stündigen Alterung mit SO_2 ist zudem auch eine Abnahme

der Umsätze oberhalb des Light-Offs zu beobachten, sodass nur noch Maximalwerte von bis zu 80 % bei 500 °C erreicht werden. Hierbei kann jedoch im gealterten Zustand eine Zunahme oberhalb von 450 °C festgestellt werden, die möglicherweise auf die Desorption schwach adsorbierter Schwefel-Spezies zurückzuführen ist [102].

Zusätzlich wurden die beiden Pt-basierten Modellkatalysatoren auf den Einfluss verschiedener Gaskomponenten auf das Umsatzverhalten hin untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von CO zu einer Verbesserung des Umsatz bei niedrigen Temperaturen führt. Eine signifikante Inhibierung ist hingegen durch die Zugabe von NO zum Reaktionsgemisch zu beobachten. Beide Katalysatoren weisen nur noch äußerst geringe Umsätze bei niedrigen Temperaturen auf mit, die einer flachen Steigung im Bereich des Light-Offs, sowie einem deutlich verringerten Maximalumsatz bei 500 °C einhergeht. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Nitrierung des Trägermaterials, wodurch die Bildung von Formaten verhindert wird, welche von Nie et al. [146] und Zhang et al. [73] als Initialschritt der Formaldehydoxidation identifiziert wurden. Es gilt jedoch auch die starke oxidative Fähigkeit des NO₂ zu berücksichtigen, welches über einem Pt-Katalysator in sauerstoffreicher Atmosphäre gebildet wird. Die Zugabe von CO zu dieser Gasmischung führt zu einer verstärkten Inhibierung im Bereich zwischen 150 und 180 °C, jedoch auch zu einer signifikanten Steigerung des Umsatzes oberhalb von 180 °C gegenüber dem Modellgas mit NO. Ein Grund für diesen Effekt könnte die Neigung von CO sein, Oberflächen von Edelmetallen zu besetzen, aber auch seine starke Reduktionsfähigkeit, die sich auf den Oxidationszustand des Edelmetalls Pt auswirkt. Die Konzentrationsprofile des mit Pt/TiO₂-SiO₂ beschichteten Wabenkörpers belegen die Ergebnisse der Pulvermessung und heben vor allem die gesteigerte Aktivität aufgrund der CO Zugabe hervor, aufgrund derer der maximale Umsatz gesteigert und schon nach 50 % des Katalysatorbetts erreicht wird.

6 Untersuchungen zum Formaldehydoxidationspotential von SCR-Katalysatoren

Bei aktuellen Abgasnachbehandlungssystemen von Verbrennungsmotoren ist eine stetige Zunahme der Komplexität zu beobachten. Während in der aktuellen Überarbeitung der TA Luft nur die Grenzwerte von Erdgas betriebenen Verbrennungsanlagen für Formaldehyd verschärft wurden, stehen Diskussionen im Raum welche neue, striktere Limitierungen auch für den Ausstoß von Methan und Stickoxiden fordern. Auf Grund des hohen Treibhauspotentials, welches ungefähr dem 20-fachen von CO₂ entspricht, stellt vor allem Methan, als unreaktivstes Alkan hohe Anforderungen an einen Katalysator. In bisherigen Studien zeigten vor allem Pd-basierte Katalysatoren eine hohe Aktivität, wobei die Stabilität und Widerstandsfähigkeit gegenüber Schwefel weiterhin eine große Herausforderung darstellen [61, 148]. Um die Stickoxid-Emissionen zu verringern werden je nach Anwendungsbereich verschiedene SCR-Katalysatoren eingesetzt, welche über ein zudosiertes Reduktionsmittel die Stickoxide umsetzen. Diese sehr unterschiedlichen Katalysatorsysteme erhöhen den Aufwand und die Kosten von Verbrennungsanlage signifikant, weswegen parallel auch konstruktive Eingriffe am Verbrennungsmotor erwogen werden. Über solche Modifikationen ist es zum Beispiel möglich über eine erhöhte Abgastemperatur den Methanausstoß zu verringern [149]. Da Methanoxidationskatalysatoren Edelmetall-basiert und damit vergleichsweise teuer sind und aufgrund der Inhibierung durch das Verbrennungsprodukt Wasser in relativen kurzen Intervallen regeneriert werden müssen [150], ist eine solche Option oftmals sinnvoll. Diese Maßnahme geht jedoch zu Lasten der Stickoxidemissionen, sodass nur eine Verschiebung der Hauptemissionslast in der Relation Methan/Formaldehyd zu NO_x erfolgt [10]. Die erwartete Verschärfung der gesetzlichen Grenzwerte, macht einen SCR-Katalysator unumgänglich, sodass diese Emissionslastverschiebung kostengünstig aufgefangen werden kann. Die Ergebnisse aus den Kapiteln 4 und 5 weisen auf eine Stofftransportlimitierung von Formaldehyd hin, welche zur weiteren Verringerung der Formaldehydemissionen eine geringere Raumgeschwindigkeit bzw. ein längeres Katalysatorsystem erfordert [126]. Ein nachgeschalteter SCR-Katalysator stellt eine solche Verlängerung dar, für den Fall, dass er ein Oxidationspotential gegenüber Formaldehyd aufweist. Japke et al. [151] konnten

für eine Serie von Vanadium-Wolfram-TiO₂ Katalysatoren nachweisen, dass diese ein Oxidationspotential gegenüber Kohlenwasserstoffen und Ruß besitzen.

Unter diesen Gesichtspunkten wurden im folgenden verschiedene SCR-Katalysatoren auf ihr Oxidationspotential gegenüber Formaldehyd untersucht. An einer geträgerten VWT-Probe, welche dankenswerter Weise von Herr Deniz Zengel [152] zur Verfügung gestellt wurde, wurde der Einfluss der Gasmischung (Modellgas, simuliertes Realabgas, SCR-Bedingungen) untersucht. Anschließend wurde ein Screening einer Auswahl unterschiedlicher SCR-Katalysatoren unter Modellgasbedingungen durchgeführt.

6.1 Aktivitätsmessungen am geträgerten 2 Gew.-% VWT-Katalysator

Für die Messungen mit einem geträgerten Katalysator wurde ein typischer SCR-Katalysator auf Vanadium-Wolfram-Titanoxid Basis verwendet. Das Ziel war eine Beladung von 2 Gew.-% Vanadiumoxid (V₂O₅), welche als thermisch stabil bei gleichzeitig guter Reaktivität beschrieben wird [33]. Bei solch niedrigen Beladungen liegt Vanadium als isoliertes Vanadyl vor, während bei höheren Beladungen polymeres Metavanadat gebildet wird [153]. Zur Steigerung der katalytischen Aktivität und strukturellen Stabilität werden Promotoren (z.B. Wolframoxid WO₃) eingesetzt [154]. Eine Beladung von 9 Gew.-% hat sich besonders bewährt, da sich bei dieser Menge eine Monolage auf dem Trägermaterial (TiO₂) bildet [36]. Diese stellt zum einen saure Bronsted-Zentren bereit, welche die NH₃-Speicherkapazität steigern, zum anderen stabilisiert sie die Anatas-Konfiguration des TiO₂, verbessert die Dispersion des V₂O₅ und reduziert die Aktivität der SO₂-Oxidation [153–155]. Die Synthese des Katalysators erfolgte, wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, über eine Trockenimprägnierung. Zur Charakterisierung wurden BET, XRD, zur Ermittlung der Kristallitgröße, und Elementaranalyse, zur Bestimmung der Beladung, verwendet (Ergebnisse in Tabelle 6.1). Die Untersuchungen ergaben, dass durch die Imprägnierung die Oberfläche nur geringfügig abgenommen hat und keine Reflexe für Vanadium, welche auf Kristallite ≥ 5 nm hinweisen, im Diffraktogramm auftauchen. Die mittels Elementaranalyse bestimmte Beladung ist 1,1 Gew.-% V und 7 Gew.-% W. Die Aktivitätsmessungen wurden in Modellgas, simuliertem Realabgas, sowie unter SCR-Bedingungen durchgeführt. Dafür wurde dem simulierten Realabgas 270 ppm Ammoniak zudosiert, wodurch die sogenannte SCR-Reaktion ermöglicht wird, in der Stickoxide zu Stickstoff und Wasser umgesetzt werden. In Abbildung 6.1 ist der Formaldehydumsatz des VWT-Katalysators im Modellgas dargestellt. Es ist ersichtlich, dass unterhalb von 300 °C kein Umsatz stattfindet und oberhalb dieser Temperatur ein schwacher linearer Anstieg erfolgt, welcher in einem Umsatz von 50 % bei 500 °C resultiert.

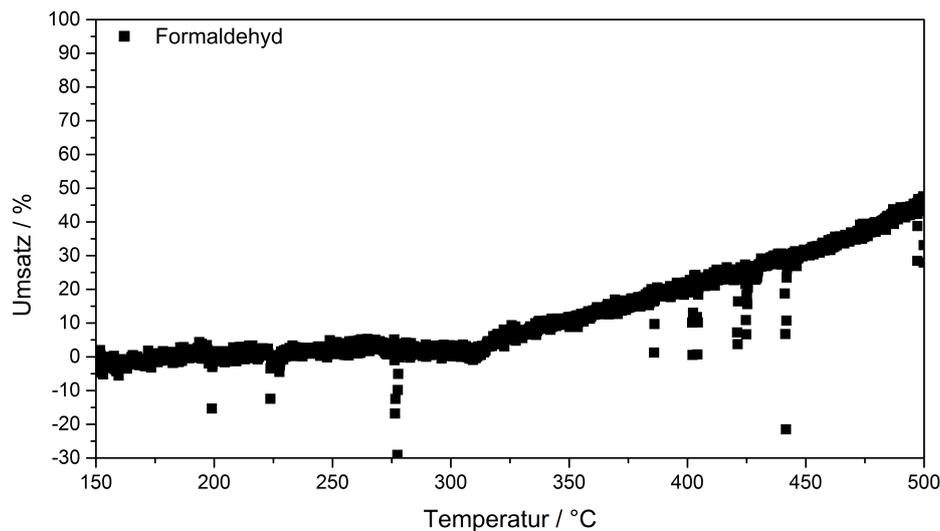


Abbildung 6.1: Formaldehydumsatz des VWT-Katalysators im Modellgas. (80 ppm HCHO, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂)

Im simulierten Realabgas, dargestellt in Abbildung 6.2 zeigt sich ein vergleichbares Verhalten des VWT-Katalysators. Die Umsatzkurve für Formaldehyd fängt oberhalb von 250 °C an linear zu steigen und erreicht bei 500 °C einen maximal Wert von 50 %. Der Kurvenverlauf für Propylen ist nahezu deckungsgleich mit dem von Formaldehyd, jedoch kann für Ethylen über den gesamten Temperaturbereich keinerlei Umsatz festgestellt werden. Es ist daher anzunehmen, dass das Oxidationspotential unter diesen Bedingungen eher gering ausfällt. Zudem zeigt sich, dass CO gebildet wird, was auf eine partielle Oxidation von Propylen und Formaldehyd hinweist. Auch Stickoxide werden im vorliegenden Gasgemisch nicht umgesetzt, was auf das fehlende Reduktionsmittel zurückzuführen ist. Vielmehr stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid ein, in der Form, dass ein Großteil des dosierten NO₂ in NO umgewandelt wird, in Summe jedoch kein Umsatz stattfindet.

Unter SCR-Bedingungen ändert sich dieses Verhalten grundlegend. In Abbildung 6.3 sind die Umsätze für die wesentlichen Komponenten dargestellt. Der gravierendste Unterschied ist der hohe Umsatz der Stickoxide. Stickstoffdioxid wird nahezu vollständig umgesetzt und auch Stickstoffmonoxid wird zu maximal 65 % bei 380 °C umgesetzt. Oberhalb dieser Temperatur fällt der Umsatz geringfügig ab auf 56 % bei 500 °C. Mit annähernd 88 % zeigt der VWT-Katalysator auch für Ammoniak einen hohen Umsatz. Es ist möglich, dass die Anwesenheit so vieler verschiedener Kohlenwasserstoffe die SCR-Reaktionen einschränkt. Für Formaldehyd hingegen kann unter SCR Bedingungen eine signifikante Steigerung des Umsatzes beobachtet werden, während der Umsatz von Propylen konstant bleibt, was auf unterschiedliche Mechanismen hindeutet. Entgegen den Ergebnissen im simulierten Realabgas werden Formaldehyd und Propylen unter SCR-Bedingungen nicht partiell

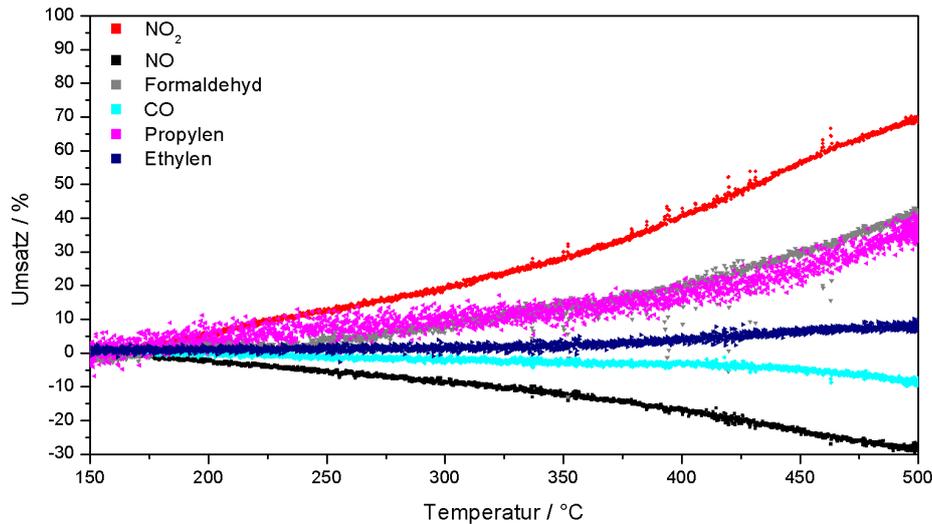


Abbildung 6.2: Umsätze des VWT-Katalysators im simulierten Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

oxidiert, es kann allerdings auch kein Umsatz des vorhandenen Kohlenmonoxids beobachtet werden. Ebenso kann keine Aktivität gegenüber den verbleibenden Kohlenwasserstoffen festgestellt werden, mit Ausnahme eines sehr geringen Umsatzes von 4% Ethylen bei 500 °C. Dies ist in sofern ungewöhnlich, da Japke et al. [151] über vergleichbaren VWT-Katalysatoren für Propylen deutlich höhere Umsätze beobachtet haben, wobei durch partielle Oxidation Formaldehyd gebildet wurde. Das Vorhandensein von Formaldehyd, sowie die zusätzlichen Komponenten in der Abgasmischung unterdrücken scheinbar diese Aktivität, wobei jedoch Formaldehyd teilweise oxidiert wird.

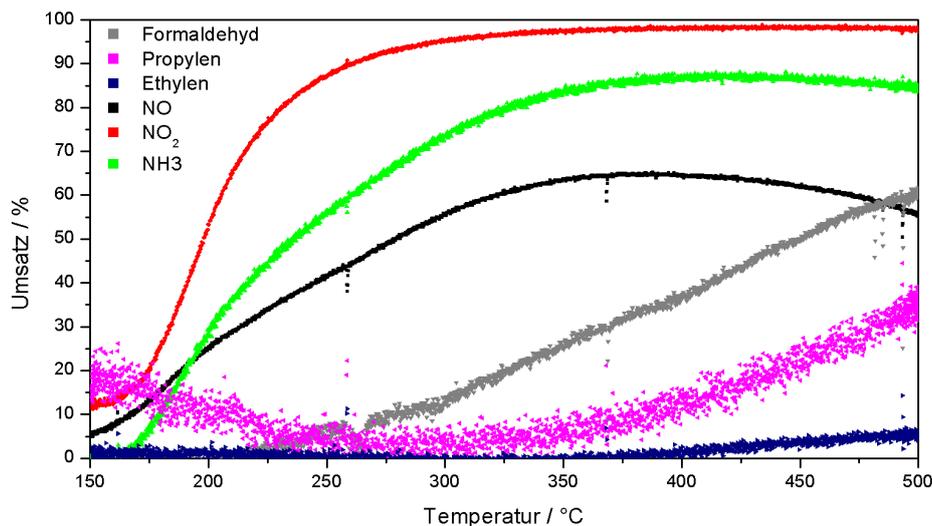


Abbildung 6.3: Umsätze des VWT-Katalysators im simulierten Realabgas unter SCR-Bedingungen. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 270 ppm NH₃, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

In Abbildung 6.4 ist der Formaldehydumsatz des geträgerten VWT-Katalysators unter allen drei Reaktionsbedingungen dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die katalytische Aktivität hinsichtlich der Formaldehydoxidation nicht wesentlich durch die zusätzlichen Komponenten im simulierten Realabgas gegenüber dem Modellgas beeinflusst wird. Bei Eintreten der SCR-Reaktion durch die Beimischung von Ammoniak erfolgt der Anstieg der Formaldehydumsatzkurve signifikant steiler, sodass bei 500 °C maximal 62 % Formaldehyd umgesetzt wird. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die kompetitive Adsorption von NO_x und Formaldehyd [147], sodass die aktiven Zentren bedingt durch die hohe Bindungsaffinität der NO_x Moleküle blockiert werden. Mit dem Einsetzen der SCR-Reaktion stehen vermehrt die aktiven Zentren für die Oxidation von Formaldehyd zur Verfügung. Für die Pt-basierten Oxidationskatalysatoren (siehe Kapitel 5) wurde zudem der Einfluss verschiedener Abgaskomponenten auf den Oxidationszustand der Edelmetall-Nanopartikel diskutiert. Da die Katalysatoren und identischen Versuchsbedingungen untersucht wurden, ist ebenfalls ein reduktiver Einfluss des CO beziehungsweise ein oxidativer Einfluss des NO₂ auf die Vanadiumkomponente denkbar [141, 147]. Um die aktive Spezies zu identifizieren, sind zukünftige Versuchsreihen analog zu den in Kapitel 5.1.4 notwendig.

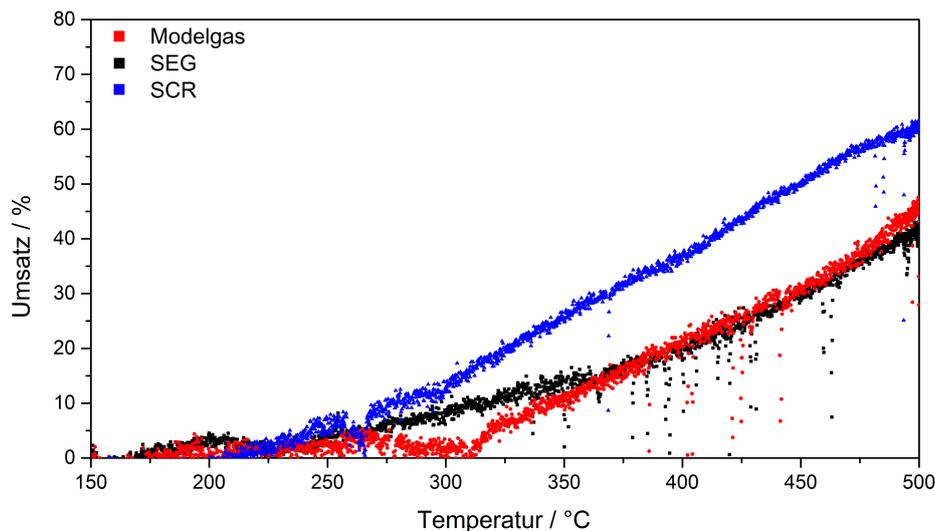


Abbildung 6.4: Vergleich des Formaldehydumsatzes des VWT-Katalysators in den verschiedenen Gasmischungen.

6.2 Screening verschiedener SCR-Katalysatoren

Da es im Bereich der SCR-Katalyse eine breite Variantenvielfalt aktiver Systeme gibt, wurde anhand einer Auswahl ein Screening in Form von Pulvermessungen im Modellgas durchgeführt. Hierfür wurde ein für Oxidationsprozesse optimierter VWT-Katalysator mit einer Vanadiumoxidbeladung von 2,9 Gew.-%, sowie zwei verschiedene Eisen-Zeolithe eingesetzt. Bei den Zeolithen handelt es sich um den Beta polymorph Typ A (BEA) sowie den Zeolith Socony Mobile-5 (ZSM5), welche beide mittels wässrigen Ionenaustauschs mit einer Eisen-Zielbeladung von 1,5 Gew.-% versehen wurden. Die tatsächliche Beladung weicht im Falle des Fe-ZSM5 mit einer Eisenkonzentration von 1 Gew.-% geringfügig ab. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sowie der BET-Messungen sind in Tabelle 6.1 festgehalten.

Als Orientierungshilfe wurde auch der zuvor untersuchte 1,1 Gew.-% VWT-Katalysator, dargestellt in Abbildung 6.5 nochmals in Pulverform auf seine Aktivität gemessen. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse zwischen dem Modellgas und dem simulierten Realabgas konnte schon im vorangegangenen Kapitel demonstriert werden. Die Katalysatormenge wurde angepasst, um eine vergleichbare Formaldehydkonzentration pro aktiver Spezies mit den zuvor durchgeführten Tests der geträgerten Katalysatoren sicherzustellen. Die Versuchsparameter entsprechen den Versuchen in Kapitel 5.2.1.

Tabelle 6.1: Ergebnisse der BET-Untersuchungen und der Elementaranalyse der SCR-Katalysatoren, sowie das Si:Al-Verhältnis der Zeolithen.

Kat.	1,1 Gew.-% VWT	2,9 Gew.-% VWT	Fe-ZSM5	Fe-BEA
BET-Oberfläche	130 m ²	82 m ²	392 m ²	579 m ²
Elementaranalyse	1,1 Gew.-% V	2,9 Gew.-% V		
	7,0 Gew.-% W	8,5 Gew.-% W	1,0 Gew.-% Fe	1,4 Gew.-% Fe
Si:Al Verhältnis	-	-	12,4	13,3

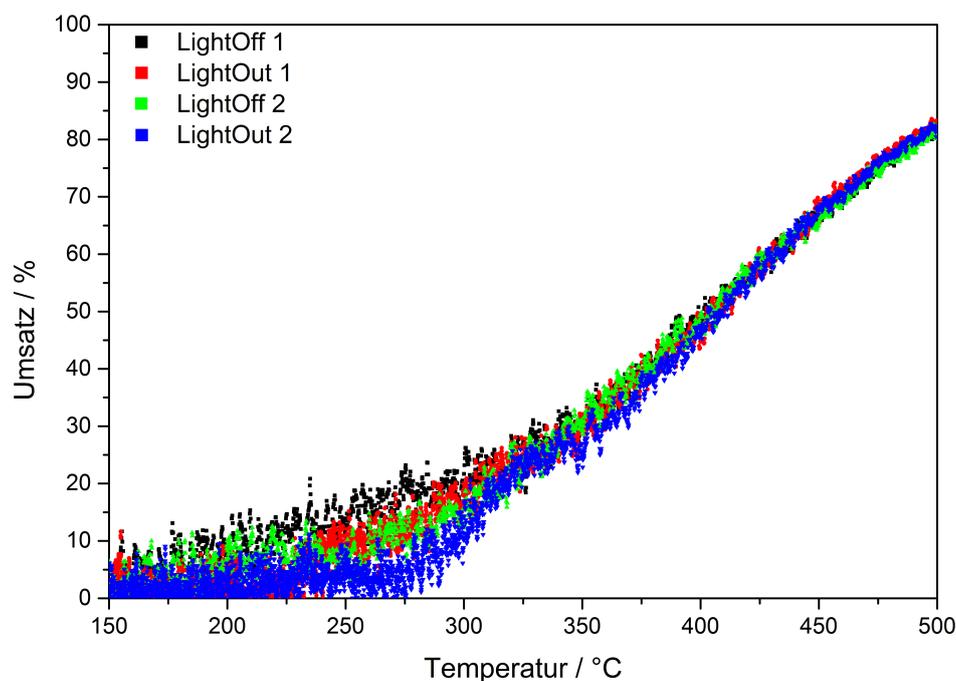


Abbildung 6.5: Formaldehydumsatz des 1,1 Gew.-% VWT-Katalysators im Modellgas. (80 ppm HCHO, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂)

Das Light-Off-Verhalten entspricht dem der geträgerten Katalysatoren in Bezug auf die Ansprechtemperatur ($\approx 300\text{ }^\circ\text{C}$) und den linearen Verlauf mit steigender Temperatur. Bei vergleichbarer Formaldehyd zu Katalysatorkonzentration werden jedoch in den Pulvermessungen signifikant höhere Umsätze (82 %) erreicht, was auf eine starke Diffusionslimitierung hinweist, welche auch schon bei den Pt-basierten Modellkatalysatoren beobachtet wur-

de. Ebenfalls zeigt sich eine Abnahme der Aktivität mit jedem zusätzlichen Zyklus im Temperaturbereich von 200-300 °C.

In Abbildung 6.6 ist der Formaldehydumsatz des, durch eine höhere Vanadiumbeladung für Oxidationsprozesse optimierten [154], 2,9 Gew.-% VWT-Katalysators dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Aktivität durch die Steigerung des Vanadiumanteils über den gesamten Temperaturbereich verbessert werden konnte. Ausgehend vom Start der Messung bei 150 °C steigt der Umsatz linear mit der Temperatur an und erreicht einen Wert von 92 % bei 500 °C. Wie in der Messung des 2 Gew.-% VWT Katalysators ist eine leichte Abnahme der Aktivität in aufeinanderfolgenden Zyklen im Temperaturbereich von 200-300 °C zu erkennen, während im oberen Temperaturbereich die Umsätze in allen Durchgängen deckungsgleich sind.

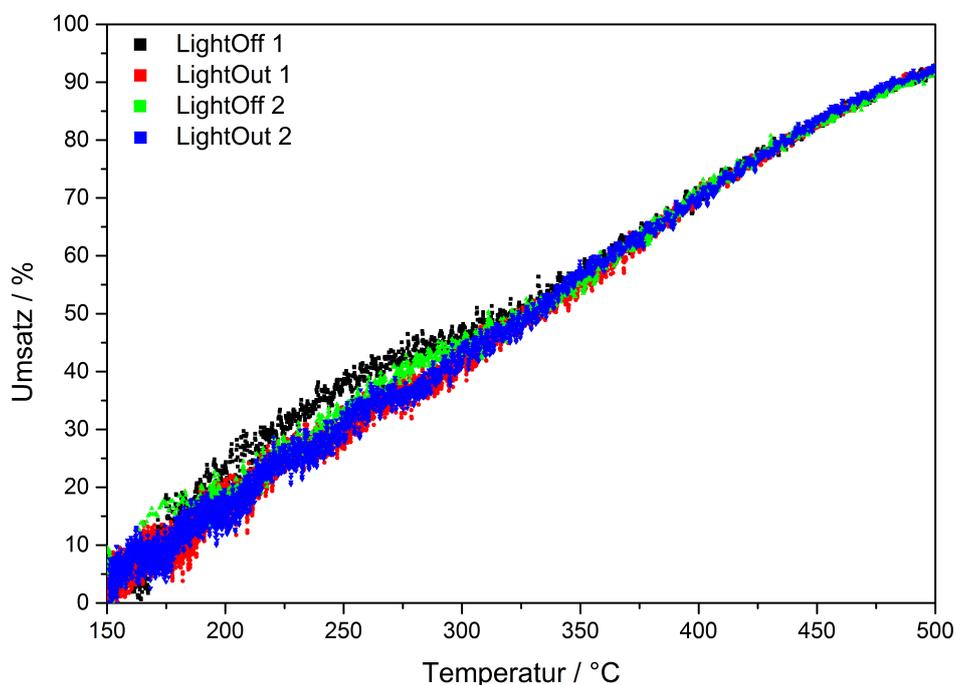


Abbildung 6.6: Formaldehydumsatz des 2,9 Gew.-% VWT-Katalysators im Modellgas. (80 ppm HCHO, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂)

Der Formaldehydumsatz des Fe-BEA-Zeolithen ist in Abbildung 6.7 aufgetragen. Dieser Katalysator zeigt unterhalb von 250 °C nahezu keinen Umsatz und eine geringe Aktivität im Bereich zwischen 250-350 °C. Oberhalb von 350 °C steigt der Umsatz rapide auf ungefähr 80 % bei 500 °C an, wobei eine schwache Hysterese speziell zwischen dem ersten Light-Off und den Light-Out-Kurven zu erkennen ist. Die Aktivität ist jedoch über den gesamten Temperaturbereich niedriger als die des 1,1 Gew.-% VWT Katalysators.

Die erreichten Formaldehydumsätze des Fe-ZSM5-Zeolithen (Abbildung 6.8) sind daher umso überraschender, als der Katalysator oberhalb von 380 °C vollständigen Umsatz

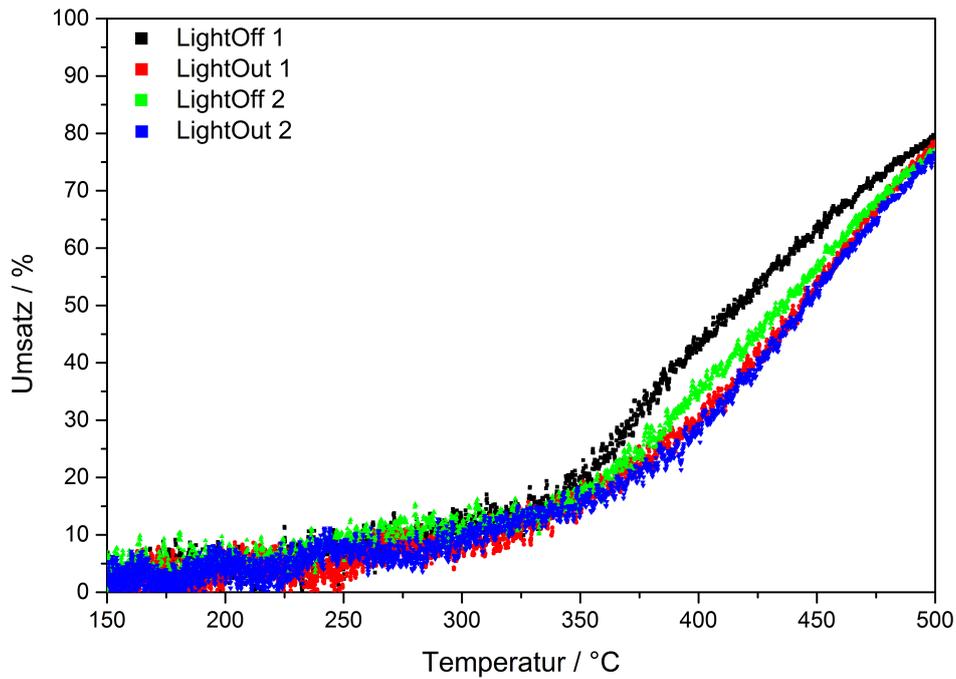


Abbildung 6.7: Formaldehydumsatz des 1,4 Gew.-% Fe-BEA-Katalysators im Modellgas. (80 ppm HCHO, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂)

aufweist. Im Gegensatz zu den anderen vorgestellten SCR-Katalysatoren kann beim Fe-ZSM5 Katalysator eine typische Light-Off-Kurve mit einem T_{50} von 300 °C beobachtet werden. Wie beim Fe-BEA ist eine schwach ausgeprägte Hysterese im Temperaturbereich von 300-350 °C zu erkennen, wobei keine Abnahme der Aktivität im zweiten Heizzyklus zu erkennen ist. In der Literatur wird von einem begrenzten Oxidationspotential verschiedener SCR-Katalysatoren gegenüber Kohlenwasserstoffen berichtet. So konnten Zengel et al. [152] über einem Cu-SSZ-13 Katalysator Propylen nahezu vollständig oxidieren. Hierzu wurde das System jedoch mit einem Druck von 5 bar beaufschlagt, was die sogenannte Pre-Turbo Positionierung eines Katalysators simuliert. Unter Standardbedingungen konnten bei 500 °C immer noch Umsätze von annähernd 70 % erreicht werden, wobei große Mengen CO und Formaldehyd gebildet wurden. Ein vollständiger Umsatz bei 300 °C und Normaldruck ist in der herangezogenen Literatur noch nicht berichtet worden.

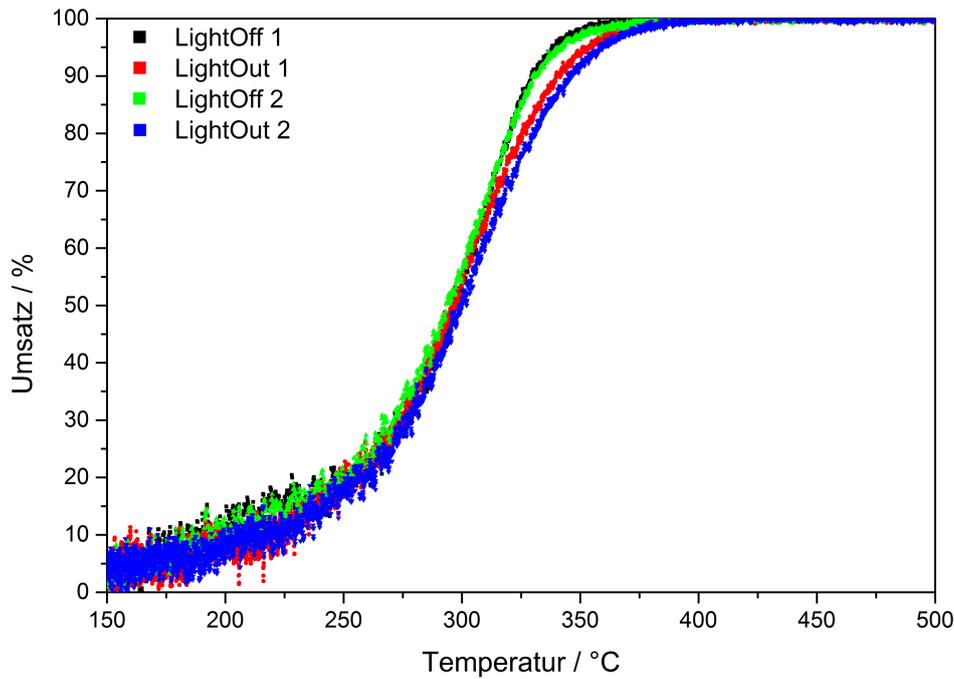


Abbildung 6.8: Formaldehydumsatz des 1 Gew.-% Fe-ZSM5-Katalysators im Modellgas. (80 ppm HCHO, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂)

6.3 Schlussfolgerungen und Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden vier SCR-Katalysatoren auf ihr Oxidationspotential gegenüber Formaldehyd untersucht. Anhand des geträgerten 1,1 Gew.-% VWT Katalysators konnte das Verhalten eines SCR-Katalysators unter verschiedenen Reaktionsbedingungen getestet werden. Dabei zeigte sich, dass die Ergebnisse aus Versuchen mit dem Modellgas übertragbar auf das Verhalten im simulierten Realabgas sind. Es kommt durch die zusätzlichen Kohlenwasserstoffe und Stickoxide scheinbar nicht zu einer Abnahme der Formaldehydoxidation. Für SCR-Katalysatoren sind, entsprechend einer Studie von Japke et al. [151] die Kohlenwasserstoffe eine inhibierende Komponente, welche vor allem bei höheren Temperaturen den NO_x-Umsatz verringert. In dieser Studie konnte zudem gezeigt werden, dass VWT-Katalysatoren bei hohen Temperaturen ein ausreichend hohes Oxidationspotential aufweisen um Propylen, als Kohlenwasserstoff-Modellkomponente, zu einem großen Teil zu oxidieren. In einer Arbeit von Zengel et al. [152] wurde neben Propylen auch Dodecan als Modellkomponente für Kohlenwasserstoffe verwendet. Hier erzielten sowohl der VWT-Katalysator als auch ein parallel untersuchter Cu-SSZ-13 vollständigen Umsatz bei Temperaturen von etwa 350 °C. In beiden Arbeiten wurde das Oxidationspotential in einem stark vereinfachten Modellgas, ohne Stickoxide oder weitere Abgaskomponenten untersucht, vergleichbar zu den Modellgasbedingungen in dieser Arbeit. In Kapitel 6 wurde

jedoch auch die Aktivität eines VWT-Katalysators gegenüber Formaldehyd unter wesentlich realistischeren SCR-Bedingungen getestet. Hierbei kommt es durch die SCR-Reaktion (Zugabe von NH_3) zu einer signifikanten Steigerung des Formaldehydumsatzes. Wie bei den Pt-basierten Oxidationskatalysatoren ist eine kompetitive Adsorption von NO_x und Formaldehyd eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten. So besitzen Stickoxide nicht nur eine hohe Affinität zur aktiven Spezies [145], sondern auch zum Trägermaterial TiO_2 [156]. Ob die reduktive (CO) beziehungsweise oxidative (NO_2) Wirkung der Abgaskomponenten Einfluss auf die Aktivität hat, konnte anhand der Aktivitätsmessungen nicht bestimmt werden und bedarf intensiverer Untersuchungen mittels *operando* XAS Methoden, wie in Kapitel 5.1.4 anhand der Pt-basierten Katalysatoren demonstriert.

Eine Schwierigkeit bei SCR-Systemen ist die präzise Dosierung des Reduktionsmittels. Da kostengünstige NO_x -Sensoren erst langsam Einzug in den Markt finden, erfolgt die Dosierung in vielen Systemen nur anhand von Motorkennfeldern, weshalb es zu einem sogenannten Ammoniak schlupf, einer Überdosierung kommen kann. Da Ammoniak eine geringe Geruchsschwelle besitzt, sowie eine toxische und bei höheren Konzentrationen ätzende Wirkung hat, werden häufig SCR-Katalysatoren im Verbund mit einem kleinen Edelmetallkatalysator (Ammoniak-Sperrkatalysator) verwendet [157]. Die Erkenntnisse aus Kapitel 5 haben gezeigt, dass die Formaldehydoxidation Stofftransportlimitiert ist, wodurch eine Absenkung der Emissionen ab einer bestimmten Konzentration äußerst schwierig ist. Eine Möglichkeit den Formaldehydausstoß weiter zu reduzieren, ist ein längeres Katalysatorsystem, was höhere Kontaktzeiten erlaubt. Ein SCR-Katalysator, welcher einem DOC nachgeschaltet ist (siehe Abbildung 6.9), stellt eine solche Verlängerung dar. Als Gesamtsystem wäre es möglich, dass die Hauptlast der Formaldehydoxidation im DOC erfolgt und bei hohen Temperaturen das Oxidationspotential des SCR-Katalysators, sowie der Edelmetall-basierte Sperrkatalysator eine weitere Absenkung erlauben, um strengere Abgasgrenzwerte einzuhalten. Diese Möglichkeit gilt es in weiterführenden Experimenten zu untersuchen.

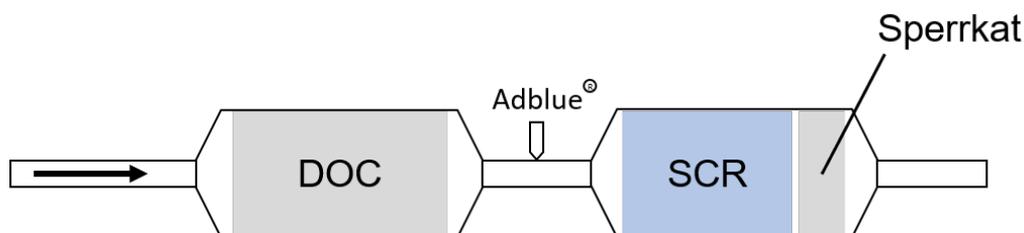


Abbildung 6.9: Aufbau eines typischen Abgasnachbehandlungssystems, bestehend aus Dieseloxidationskatalysator (DOC) und einem System zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden, inklusive NH_3 -Sperrkatalysator.

Abschließend wurde ein Screening von verschiedenen SCR-Katalysatoren durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung des Vanadiumanteils die oxidativen Fähigkeiten

des Katalysators signifikant verbessert. Die Versuche mit Eisen-Zeolithen zeigen extrem gegensätzliche Ergebnisse. Während der Fe-BEA Katalysator erst bei sehr hohen Temperatur einen mittleren Umsatz erreicht, kann der Fe-ZSM5 als einziger SCR-Katalysator in diesem Vergleich einen klassischen Light-Off aufweisen, sowie einen vollständigen Formaldehydumsatz. Schon bei einer Temperatur von 300 °C werden 100 % Umsatz erreicht. Dies zeigt den Einfluss des Trägermaterials für den Oxidationsprozess von Formaldehyd. Gegenüber den Pt-basierten Systemen ist die Light-Off-Temperatur zu deutlich höheren Werten verschoben, es empfiehlt sich dennoch dieses Katalysatorsystem eingehender zu untersuchen. Hierbei sollten vor allem realistischere Gasmischungen (z.B. die in dieser Arbeit verwendete SCR-Mischung) betrachtet werden, da für einige SCR-Katalysatoren eine Inhibierung der SCR-Reaktion durch Kohlenwasserstoffe zu beobachten ist [151]. Auf dem Gebiet der SCR-Katalyse hat sich in neuesten Untersuchungen der sogenannte Kupfer-Chabazite (Cu-SSZ13) bewährt [49]. In zukünftigen Untersuchungen sollte auch dieses System auf seine oxidativen Fähigkeiten, die Stabilität sowie Widerstandsfähigkeit gegenüber Katalysatorgiften, wie zum Beispiel SO₂, untersucht werden.

7 Schlussfolgerung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Leistungsfähigkeit verschiedener Katalysatorsysteme untersucht, Formaldehyd zuverlässig aus Abgasen von methanbetriebenen Verbrennungsmotoren zu entfernen. Hierfür wurden aktuelle, kommerziell erhältliche, Pt-basierte Oxidationskatalysatoren unter verschiedenen Bedingungen (Abgaszusammensetzung, Schwefelkonzentration, Alterungsdauer & -methoden) auf ihre Fähigkeit zur Einhaltung des zukünftigen Grenzwerts (15 ppm) für Formaldehyd getestet. Für mechanistische Studien zur Formaldehydoxidation wurden zwei Pt-basierte Katalysatoren auf verschiedenen Trägermaterialien synthetisiert und charakterisiert. Zur Vergleichbarkeit der Modellkatalysatoren mit den kommerziellen Katalysatoren wurde ein Modellkatalysator als Wabenkörper ausgeführt und unter den selben Bedingungen getestet. Abschließend wurden ausgewählte SCR-Katalysatoren auf ihr Oxidationspotential gegenüber Formaldehyd untersucht, um eine Zusammenfassung der Funktionalitäten zu prüfen.

Untersuchung kommerzieller Oxidationskatalysatoren

Die Untersuchungen der fünf kommerziellen Oxidationskatalysatoren konnten die äußerst hohe Aktivität von Pt zur Umsetzung von Formaldehyd demonstrieren. Während frühere Studien zur Formaldehydoxidation den Schwerpunkt auf die Raumlufthereinigung bei stark vereinfachten Bedingungen (≈ 50 ppm HCHO, 10 % O₂, relative Luftfeuchtigkeit 50 %) legten [68, 146, 158–162], wurde in dieser Arbeit das hohe Oxidationspotential solcher Katalysatoren unter simulierten Abgasbedingungen mit hohen Raumgeschwindigkeiten gezeigt. Erstmals konnte die gute thermische und chemische Stabilität von Pt-basierten Katalysatoren für die Formaldehydoxidation unter realitätsnahen (simuliertes Realabgas) und realistischen (Feldalterung) Bedingungen in Langzeitmessungen demonstriert werden.

Unter den vereinfachten Bedingungen des Modellgases konnten alle fünf Katalysatoren auch bei den niedrigsten untersuchten Temperaturen Umsätze von über 80 % aufweisen. Im realistischeren simulierten Realabgas wurde eine deutliche Verschiebung der Light-Off-Temperatur zu höheren Werten beobachtet. Dies deutet den starken Einfluss der anderen Abgaskomponenten auf das Light-Off-Verhalten an, welcher in Kapitel 5 eingehender untersucht wurde. Anhand der vorliegenden Ergebnisse ist jedoch nicht zu bestimmen ob die inhibierende Wirkung aufgrund kompetitiver Adsorption oder durch

eine Änderung des Oxidationszustands hervorgerufen wird. Zukünftige *Operando* XAS Messungen mit den in Kapitel 5 beschriebenen Gasmischungen wären in der Lage den Einfluss der Gaskomponenten auf den Oxidationszustand aufzuzeigen.

Auch nach 100-stündiger Alterung in schwefelfreiem, simuliertem Abgas bei 500 °C wiesen die kommerziellen Katalysatoren keine Anzeichen von nachlassender Aktivität auf. Bei einer ausreichenden Kraftstoffgüte kann somit sichergestellt werden, dass die zukünftigen, schärferen Grenzwerte für Formaldehyd eingehalten werden können. Selbst bei geringen Mengen SO₂, aufgrund von z.B. Odorierungsmitteln, konnten die untersuchten Katalysatoren, mit einer Ausnahme, Umsätze von ungefähr 90 % im Anschluss an die 100 h Alterung bei 500 °C sicherstellen. Durch den Schwefel im Abgas zeigten vier der Katalysatoren eine leichte Zunahme der T₅₀-Temperatur und zum Teil eine Abnahme des maximalen Umsatzes auf, wohingegen Katalysator A deutlich an Aktivität gewann. Da zu den industriellen Katalysatoren keine Zusammensetzungen vorliegen, kann dieses Verhalten nicht mit der Struktur verknüpft werden. Die Feldalterung zeigte eine stärkere Ausprägung der zuvor beobachteten Aktivitätsabnahme bei geringen Mengen SO₂ im Abgas. Nach einer Laufzeit von 4809 h unter Realabgasbedingungen konnten nur zwei Katalysatoren (C & E) den geforderten, zukünftigen Grenzwert einhalten. Bei einer weiteren Zunahme des Schwefelgehalts wurde eine signifikant höhere Abnahme der Aktivität zu beobachtet. Hierbei zeigte sich zudem, dass die gewählten hohen Temperaturen für der Alterung im Labor der Deaktivierung entgegenwirken und ein reales Nutzungsverhalten nicht ausreichend abzeichnen. Das alternative Testverfahren, welches aus 33 aufeinanderfolgenden Light-Off-Zyklen besteht (siehe Kapitel 4.6.2), legt einen stärkeren Fokus auf die Alterung im Verlauf des Kaltstarts. Der hierbei beobachtete Aktivitätsverlust ist signifikant höher als bei einer Alterung mit konstant hoher Temperatur, was auf die größere Menge an Schwefelverbindungen, welche sich auf der Katalysatoroberfläche sammeln, zurückzuführen sein könnte. Eine zukünftige Analyse dieser Schwefelverbindungen mittels diffuser Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (DRIFTS) könnte weitere Rückschlüsse auf den Mechanismus der Formaldehydoxidation sowie geeignete Katalysatorformulierungen liefern.

Die starke Deaktivierung sowie die Einhaltung der Grenzwerte wird in Abbildung 7.1 am Beispiel von Katalysator C, welcher in den vorliegenden Versuchen die besten Eigenschaften unter feldgealterten Bedingungen aufweist, verdeutlicht. Der Grenzwert wird nur bei 500 °C unter den untersuchten Bedingungen eingehalten, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Katalysatoren in den Versuchen mit hohem Schwefelgehalt (7 ppm) nur 100 h gealtert wurden.

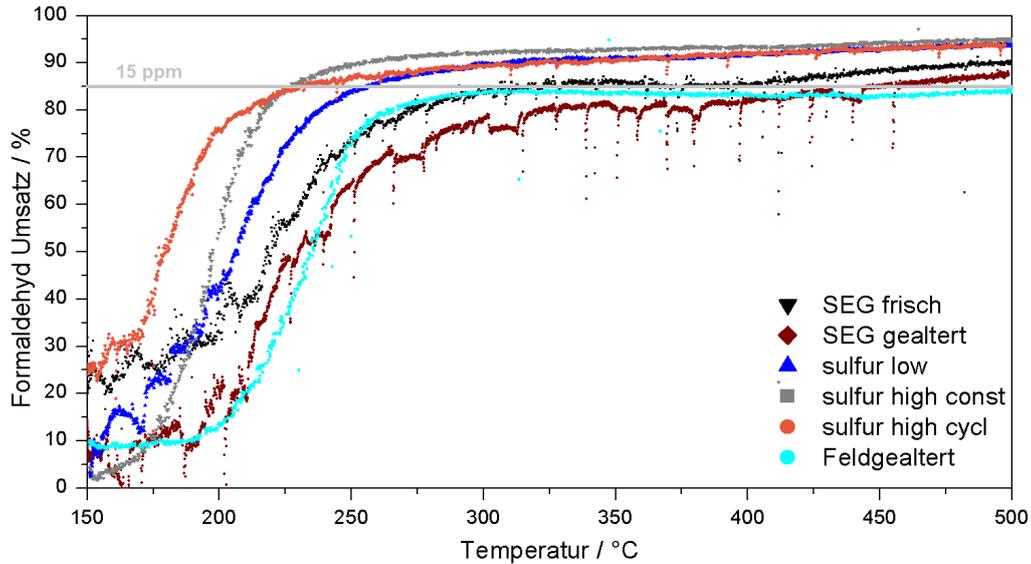


Abbildung 7.1: Vergleich der Umsatzkurven bei unterschiedlichen Alterungsmethoden am Beispiel von Katalysator C, mit dem zukünftigen Grenzwert für Formaldehyd von 15 ppm. (Artefakte durch Schwefeldosierung in Messreihe „sulfur-high-aged-cycl“, bei denen starke Ausreißer nicht gezeigt werden)

Mechanistische Studie zur Formaldehydoxidation

Die synthetisierten Modellkatalysatoren wurden eingehend charakterisiert und auf ihre Aktivität untersucht. Dabei belegten XRD, TEM und FT-EXAFS Messungen übereinstimmend die geringe Pt-Partikelgröße auf beiden Trägermaterialien. Hingegen wurden Unterschiede im Oxidationszustand der Nanopartikel anhand der XANES Ergebnisse deutlich. So liegt Pt nahezu vollständig oxidiert vor, wenn als Trägermaterial Al_2O_3 zum Einsatz kommt. Die stärkere Wechselwirkung [95] zwischen Edelmetall und Träger könnte beim $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Katalysator dazu geführt haben, dass selbst im frischen Zustand die Nanopartikel zu ungefähr 60% reduziert vorliegen. Im Verlauf der *operando* Messungen nahm der metallische Charakter beider Modellkatalysatoren zu, was ein Hinweis dahingehend sein könnte, dass die Edelmetallpartikel eine wichtige Rolle bei der Formaldehydoxidation einnehmen. In den Pulvermessungen zeigten beide Katalysatoren nur geringfügige Unterschiede in ihrer Aktivität. Gleiches gilt für ihre Beständigkeit gegenüber SO_2 Vergiftung. In beiden Fällen wurde eine Deaktivierung bei niedrigen Temperaturen im schwefelhaltigen Modellgas beobachtet, welche für den $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Katalysator geringfügig stärker ausfällt. Jedoch zeigen die durchgeführten TPR-Messungen, dass der $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysator beträchtlich größere Mengen SO_2 im Verlauf der kurzen Alterung (15 h) adsorbierte. Hierdurch kann es zu einem sogenannten spill-over vom Trägermaterial zu den Edelmetallpartikeln kommen, wodurch die Aktivität herabgesetzt würde [163]. Aus diesem Grund wurde für die Vergleichsmessungen ein Wabenkörper mit dem

Pt/TiO₂-SiO₂ Katalysator beschichtet. Dessen Aktivität lag deutlich unter den kommerziellen Proben, was auf die geringere Edelmetallbeladung und die größere Washcoatdicke zurückzuführen ist. Darüber hinaus konnte durch Simulationen gezeigt werden, dass bei der katalytischen Oxidation von sehr kleinen Konzentrationen (< 15 ppm) an Formaldehyd eine Stofftransportlimitierung berücksichtigt werden muss. Dieser lässt sich durch eine dünnere und gleichmäßigere Washcoatschicht [60] oder durch einen längeren Wabenkörper, für eine verbesserte Kontaktzeit, entgegen wirken. Untersucht wurde auch der Einfluss verschiedener Abgaskomponenten auf die Aktivität der zwei Modellkatalysatoren. Dabei zeigte sich, dass die Präsenz von CO dazu führt, im betrachteten Temperaturbereich die Aktivität leicht zu erhöhen. Dies ist wahrscheinlich auf die Eigenschaft des COs als starkes Reduktionsmittel zurückzuführen. Dies unterstützt die Vermutung, dass metallisches Pt als aktive Spezies wirkt. Auf der anderen Seite wurde eine starke Inhibierung über den gesamten Temperaturbereich durch die Zugabe von NO beobachtet. Hierfür können mehrere Gründe verantwortlich sein. Zum einen kann es auf der Oberfläche der Pt-Nanopartikel zu einer kompetitiven Adsorption kommen, sodass nicht genug aktive Zentren für die Formaldehydoxidation zur Verfügung stehen. Durch die mageren Bedingungen (O₂-Überschuss) kommt es zudem über dem Pt-Katalysator zu einer Oxidation von NO zu NO₂. Dieses ist zum einen ein starkes Oxidationsmittel und zum anderen in der Lage mit dem Trägermaterial Nitrate zu bilden. Hierdurch wird die Bildung von Formaten aus Hydroxylgruppen des Trägermaterials mit dem Formaldehyd verhindert, was als Initialschritt des Mechanismus zur Formaldehydoxidation angesehen wird [73, 146]. Wurden beide Abgaskomponenten gleichzeitig zugegeben, konnte eine signifikante Deaktivierung bei niedrigen Temperaturen festgestellt werden, welche deutlich stärker ausfällt als durch die reine NO-Inhibierung. Dem entgegen erfolgte in dieser Mischung ein rapider Anstieg des Umsatzes mit T₅₀-Werten von ungefähr 200 °C, sodass die Aktivität höher ausfiel gegenüber dem NO inhibierten Katalysator. Für eine eingehendere Betrachtung dieser Effekte bieten sich *operando* XAS Messungen in Gegenwart von CO und NO an, um den reduzierenden beziehungsweise oxidierenden Einfluss dieser beiden Komponenten unter Reaktionsbedingungen zu beurteilen. Eine weitere Identifizierung der Oberflächenspezies ist mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie (diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy), mit welcher auch die Bildung von Formaten durch Zhang et al. [73] nachgewiesen werden konnte, möglich. Trotz der geringen Speicherung von Schwefelspezies auf dem TiO₂-SiO₂ Trägermaterial, zeigte dieser Katalysator einen starken Einfluss aufgrund der Schwefelalterung. Weiterführende Untersuchungen zur Partikelverteilung (TEM, EXAFS) im Anschluss an eine solche Alterung könnten Aufschlüsse über ein eventuelles Sintern der Nanopartikel geben.

Untersuchungen zum Oxidationspotential von SCR-Katalysatoren

Die zuvor gezeigten Ergebnisse belegen die besonders hohe Aktivität der untersuchten Katalysatoren im Bereich der Formaldehydoxidation. In der einschlägigen Literatur sind zudem zahlreiche Berichte zu finden, dass Formaldehyd auch bei sehr niedrigen Temperaturen über Mangan, Silber oder weiteren Elementen umgesetzt werden kann [76, 77, 164]. Zudem weisen die Ergebnisse und darauf basierende Simulationen [126] auf eine Transportlimitierung für die Formaldehydoxidation hin. Für eine Absenkung der Emissionen über die in Kapitel 4 erreichten Werte hinaus, wird daher ein längeres Katalysatorsystem benötigt. Eine Alternative bieten SCR-Systeme, welche einem Oxidationskatalysator nachgeschaltet sind. Diese werden erforderlich, um zukünftige Grenzwerte für Stickoxide einzuhalten. Ein grundlegendes Oxidationspotential von solchen SCR-Katalysatoren wurde für einzelne Modellkomponenten von Japke et al. [151] und Zengel et al. [152] demonstriert. Es wurden daher abschließend verschiedene SCR-Katalysatoren auf ihre oxidativen Fähigkeiten gegenüber Formaldehyd untersucht. Die Ergebnisse eines geträgerten VWT-Katalysators zeigten eine nahezu lineare Abhängigkeit des Formaldehydumsatzes von der Temperatur. Dabei wurden im Modellgas und im simulierten Realabgas Umsätze von 45 % bei 500 °C und 100 000 h⁻¹ gemessen. Unter SCR-Bedingungen nimmt die Aktivität signifikant zu, mit 60 % Umsatz bei 500 °C fällt sie dennoch eher gering im Vergleich mit den Pt-basierten Katalysatoren aus. Ein Screening von weiteren SCR-Systemen zeigte, dass eine Erhöhung des Vanadiumanteils nur bedingt geeignet ist, die Aktivität zu steigern. Auch die mit einem FE/BEA Zeolithen erreichten Umsätze konnten eine Einhaltung zukünftiger Grenzwerte nicht sicherstellen. Dem entgegen wurde mit einem Fe/ZSM5 Zeolithen ein vollständiger Umsatz erreicht. Dies zeigt, dass die Kombination aus einem Edelmetall-basierten Oxidationskatalysator und einem SCR-Katalysator + Sperrkatalysator (siehe 6.9) gegebenenfalls eine Möglichkeit bietet, die Formaldehydemissionen weiter zu verringern. Im das Potential einer solchen Kombination bestimmen oder simulieren zu können, erfordert es jedoch weitergehende Untersuchungen zum Mechanismus der Formaldehydoxidation über SCR-Katalysatoren. Hierzu bieten sich vor allem *operando*-Methoden, wie XAS oder DRIFTS an, um den Oxidationszustand, sowie die Oberflächenspezies zu identifizieren. Des weiteren sollte auch das Oxidationspotential Cu-basierte SCR Katalysatoren bewertet und der Einfluss von Katalysatorgiften untersucht werden.

8 Anhang

8.1 Abkürzungsverzeichnis

AGR/EGR	Abgas-Rückführung (engl. Exhaustgas recycling)
BET	Brunauer-Emmett-Teller Methode
CEM	Wasser-Verdampfungs-Einheit(engl. Controlled evaporation mixer)
CNG	Erdgas (engl. Compressed natural gas)
DOC	Diesel-Oxidationskatalysator
DPF	Diesel-Partikelfilter
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure
FTIR	Fourier-Transform Infrarotspektrometer
GHSV	Raumgeschwindigkeit (engl. Gas hourly space velocity)
HAADF	annulare Dunkelfelddetektoren (engl. High-angle annulare dark field detektor)
IWI	Trockenimprägnierung (engl. Incipient wetness impregnation)
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
MFC	Massenfluß-Steuerung (engl. Mass-flow-controller)
MS	Massenspektrometer
NSC	Stickoxid Speicher Katalysator (engl. Nitroxid storage catalyst)
OC	Oxidationskatalysator (engl. Oxidation catalyst)
PM	Rußemissionen (engl. Particulate matter)
SCR	Selektive katalytische Reduktion (engl. Selective catalytic reduction)
T ₅₀	LightOff-Temperatur
TEM/STEM	Transmissions Elektronen Mikroskopie (engl. Scanning transmission electron microscopy)
TPD	Temperatur-programmierte Desorption
TPR	Temperatur-programmierte Reduktion
TWC	Drei-Wege-Katalysator (engl. Three-way-catalyst)
VWT	Vanadium-Wolfram-Titanat
XANES	X-ray absorption near-edge structure spectroscopy
XAS	Röntgen Absorptions Spektroskopie (engl. X-ray absorption spectroscopy)

8.2 Zusätzliche Resultate

8.2.1 Katalysatorperformance im schwefelfreien simulierten Realabgas

Katalysator A

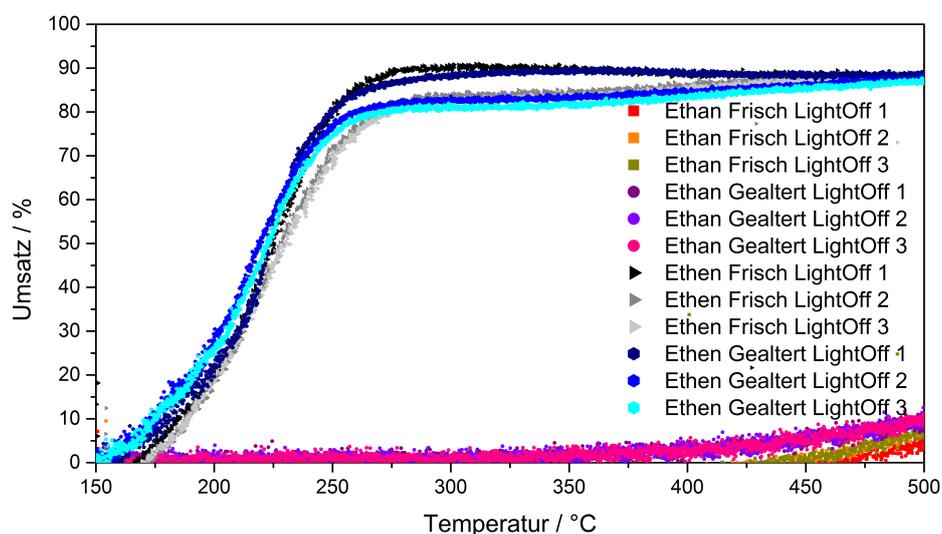


Abbildung 8.1: Ethan- und Ethenumsatz von Katalysator A in simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

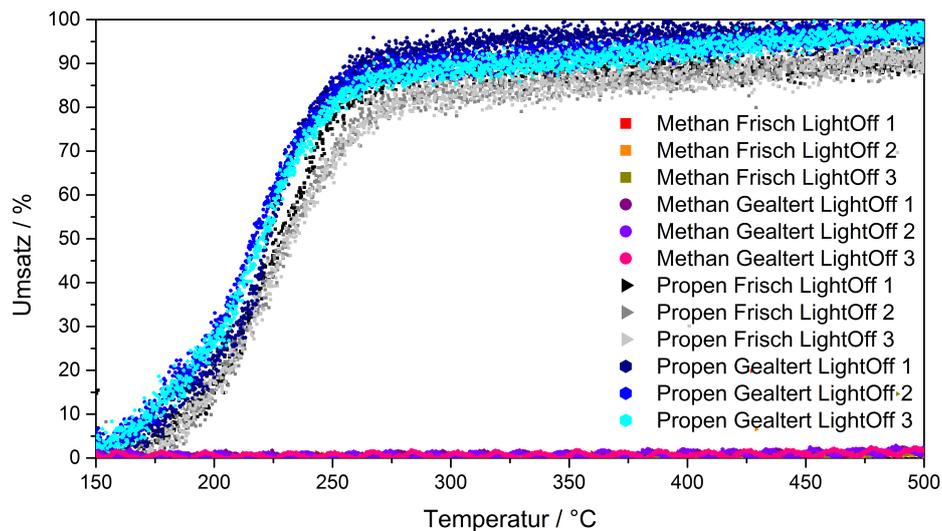


Abbildung 8.2: Methan- und Propenumsatz von Katalysator A in simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

Katalysator B

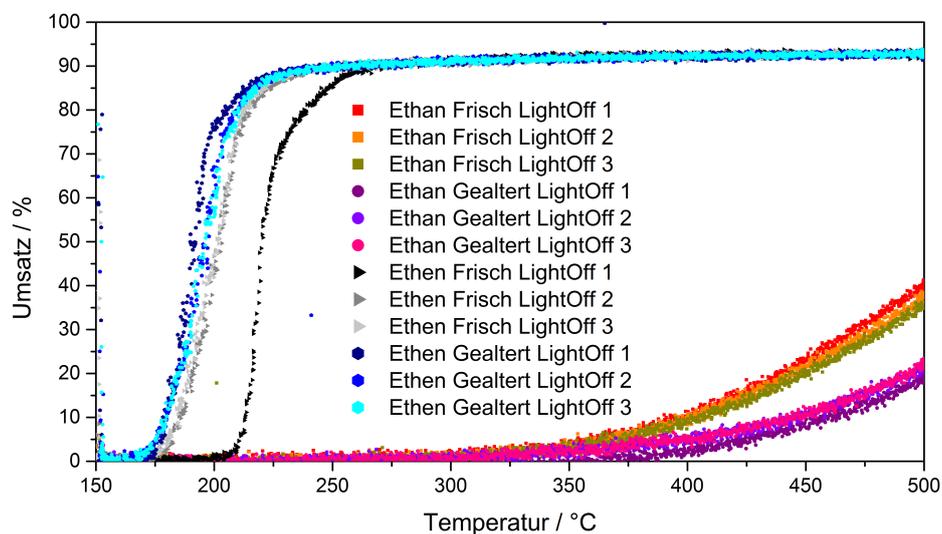


Abbildung 8.3: Ethan- und Ethenumsatz von Katalysator B in simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

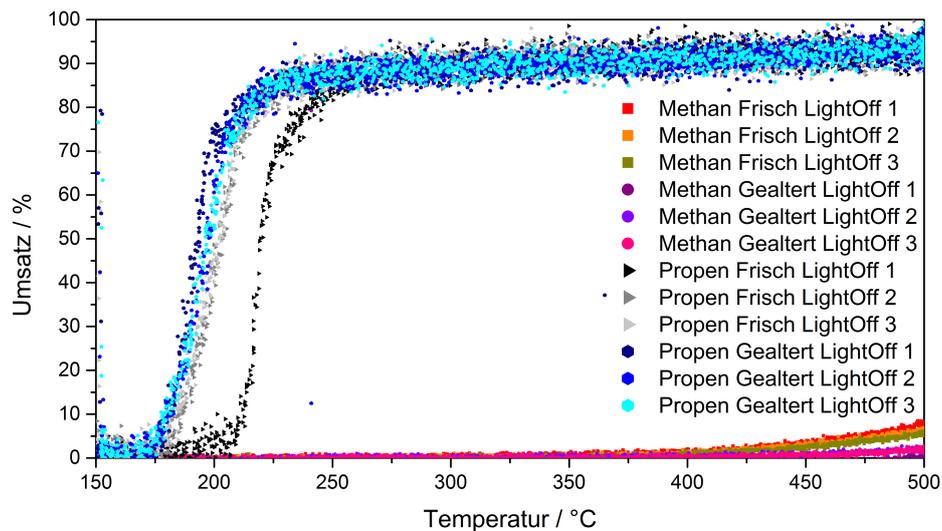


Abbildung 8.4: Methan- und Propenumsatz von Katalysator B in simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

Katalysator C

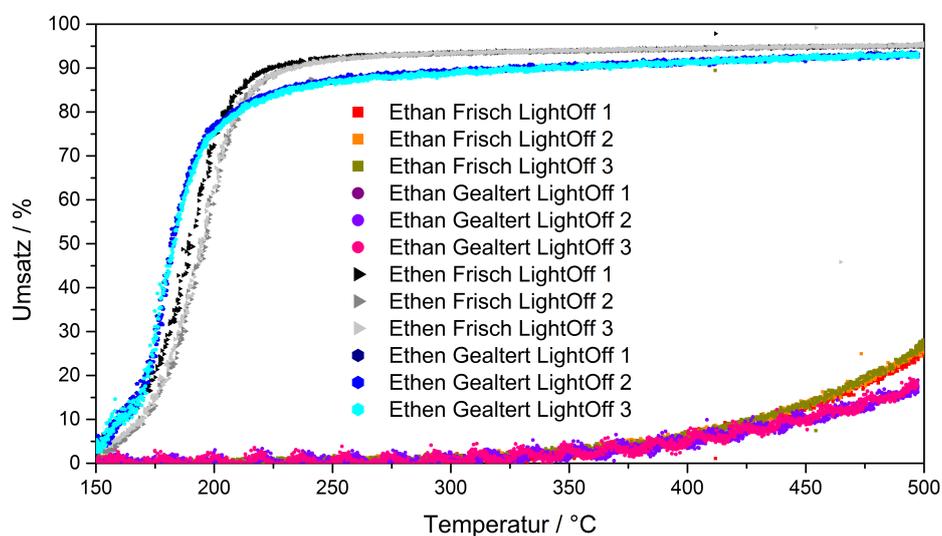


Abbildung 8.5: Ethan- und Ethenumsatz von Katalysator C in simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

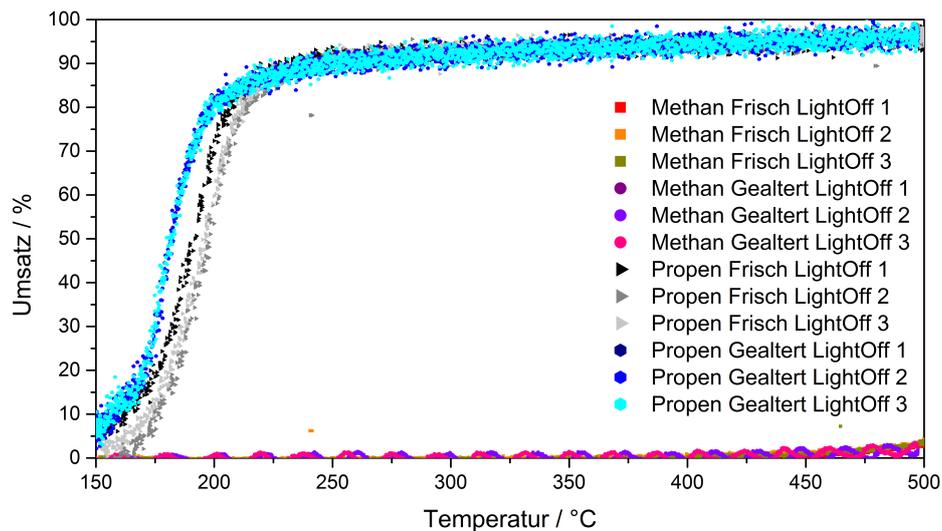


Abbildung 8.6: Methan- und Propenumsatz von Katalysator C in simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

Katalysator D

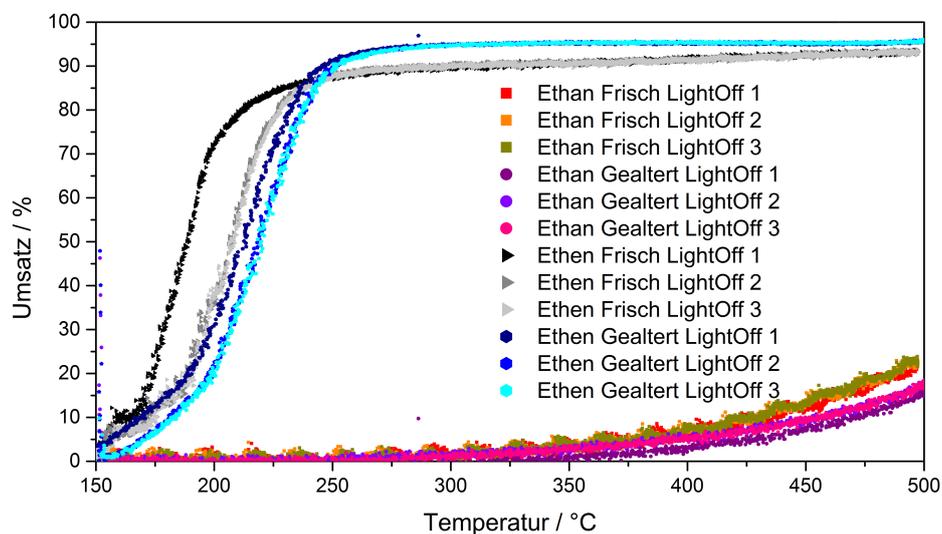


Abbildung 8.7: Ethan- und Ethenumsatz von Katalysator D in simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

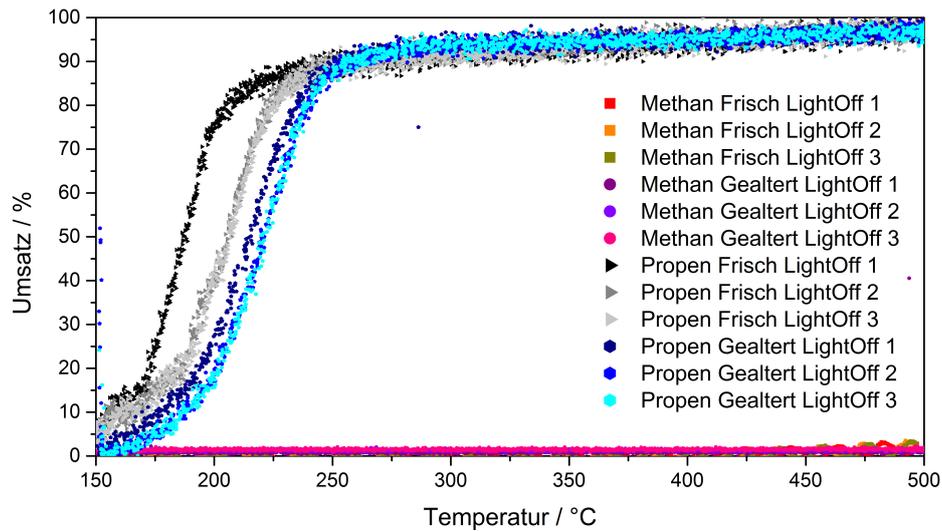


Abbildung 8.8: Methan- und Propenumsatz von Katalysator D in simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

Katalysator E

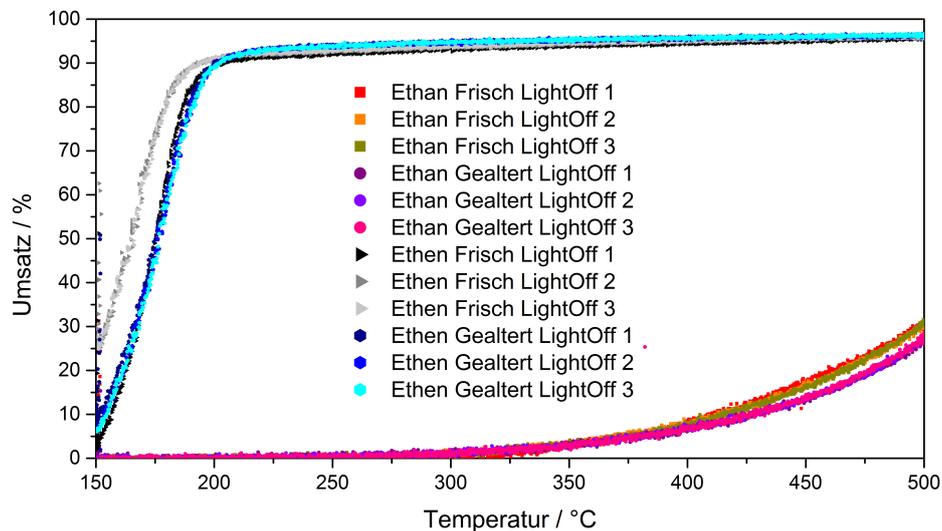


Abbildung 8.9: Ethan- und Ethenumsatz von Katalysator E in simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

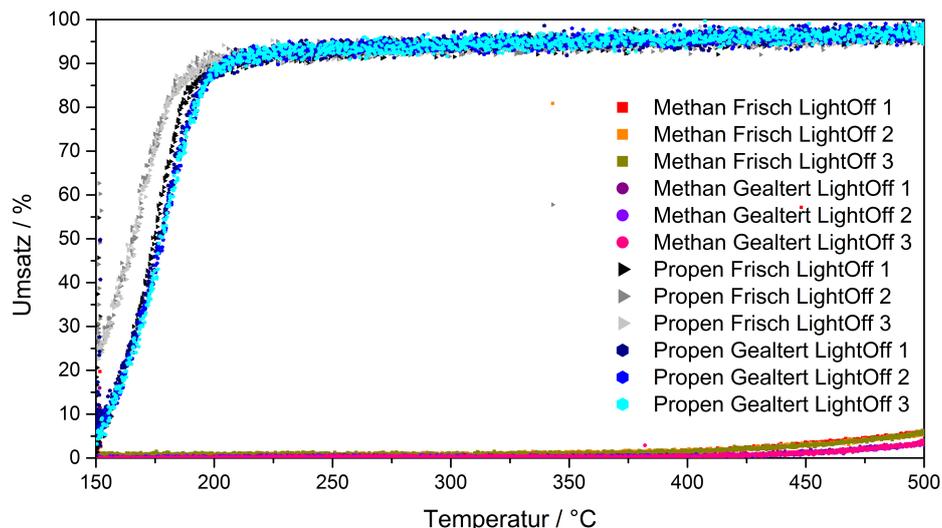


Abbildung 8.10: Methan- und Propenumsatz von Katalysator E in simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

8.2.2 Aktivität im simulierten Realabgas mit 5 mg/Nm³ SO₂

Katalysator A

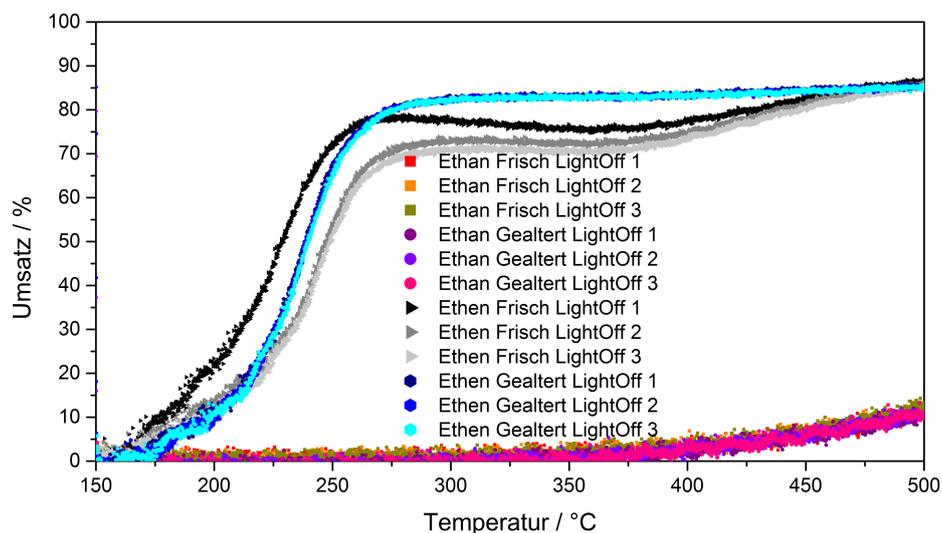


Abbildung 8.11: Ethan- und Ethenumsatz von Katalysator A in schwefelhaltigem, simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

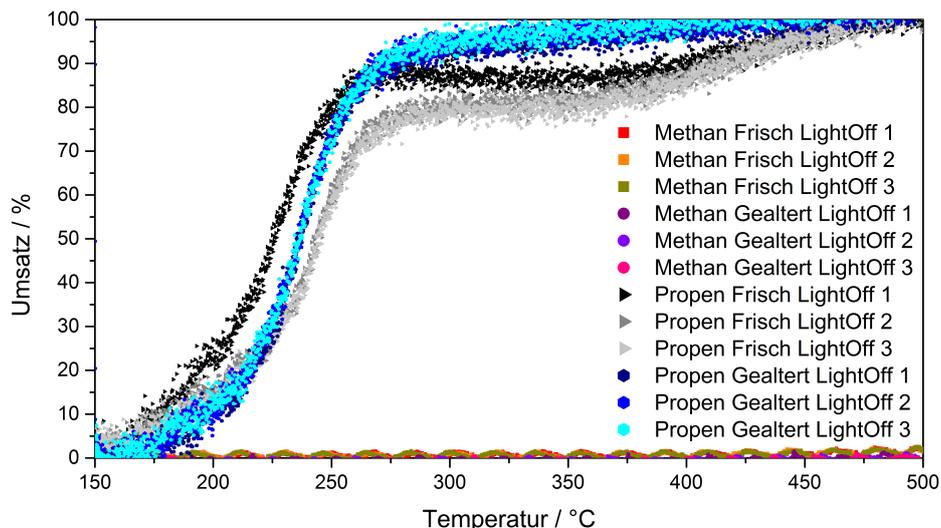


Abbildung 8.12: Methan- und Propenumsatz von Katalysator A in schwefelhaltigem, simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

Katalysator B

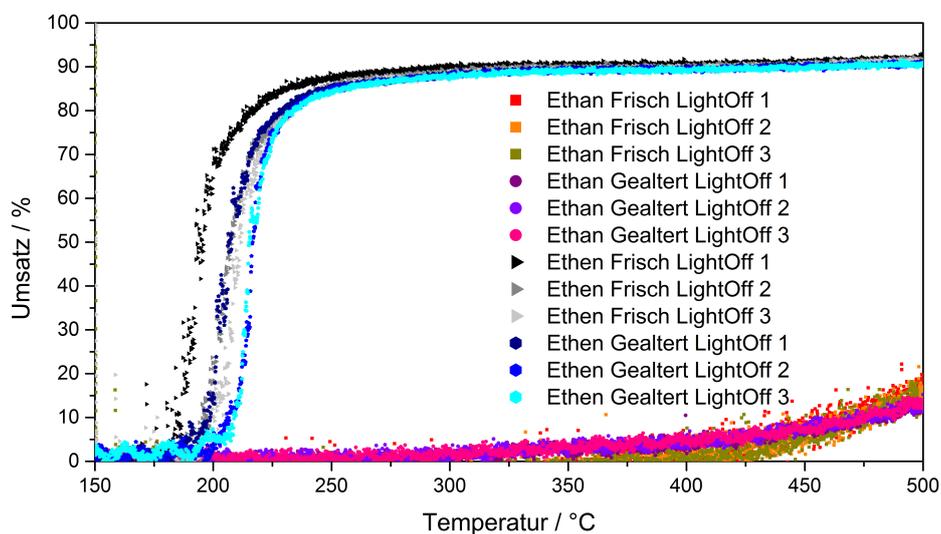


Abbildung 8.13: Ethan- und Ethenumsatz von Katalysator B in schwefelhaltigem, simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

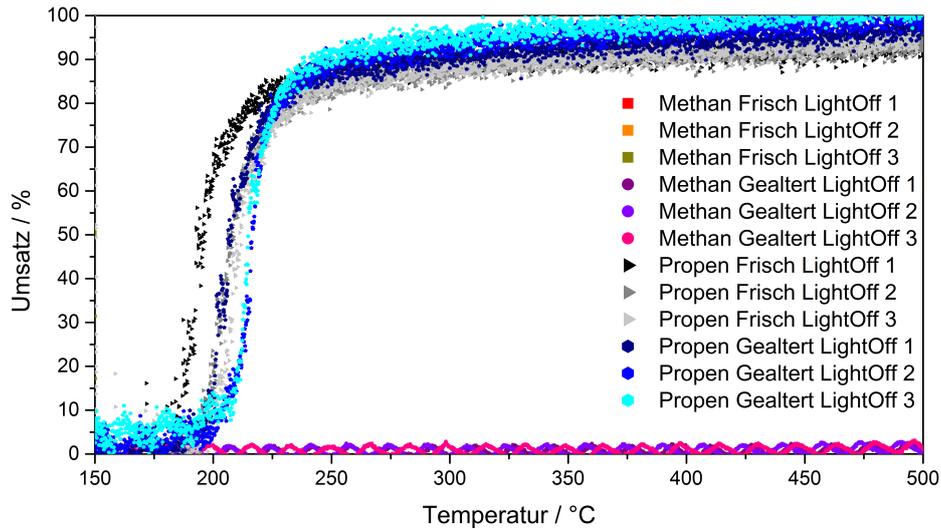


Abbildung 8.14: Methan- und Propenumsatz von Katalysator B in schwefelhaltigem, simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

Katalysator C

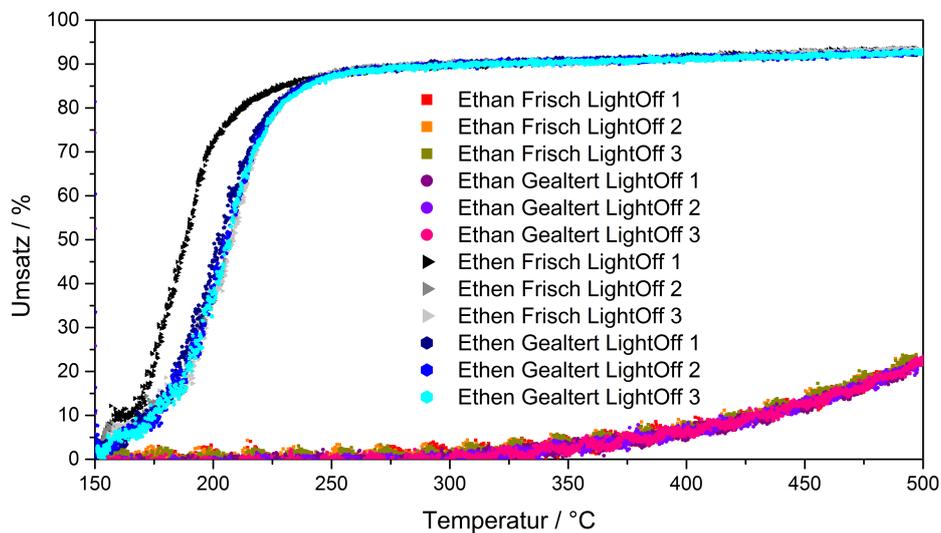


Abbildung 8.15: Ethan- und Ethenumsatz von Katalysator C in schwefelhaltigem, simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

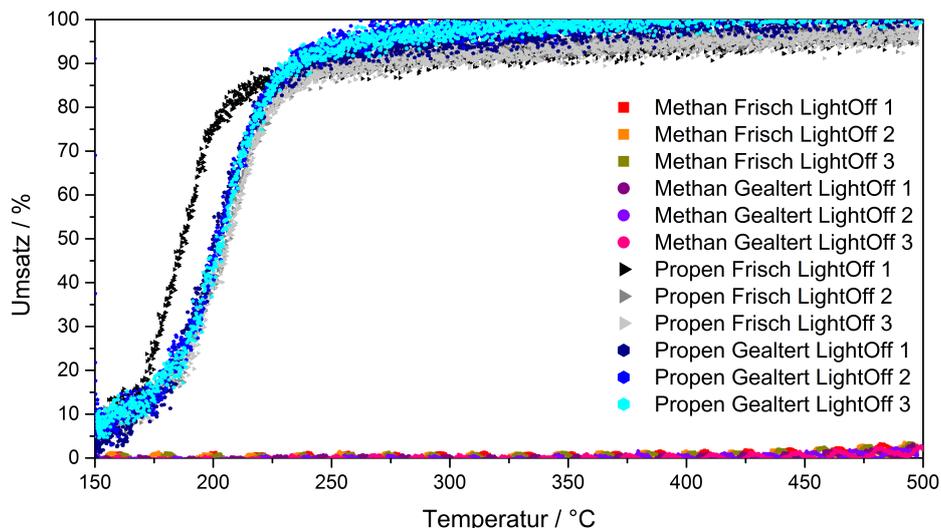


Abbildung 8.16: Methan- und Propenumsatz von Katalysator C in schwefelhaltigem, simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

Katalysator D

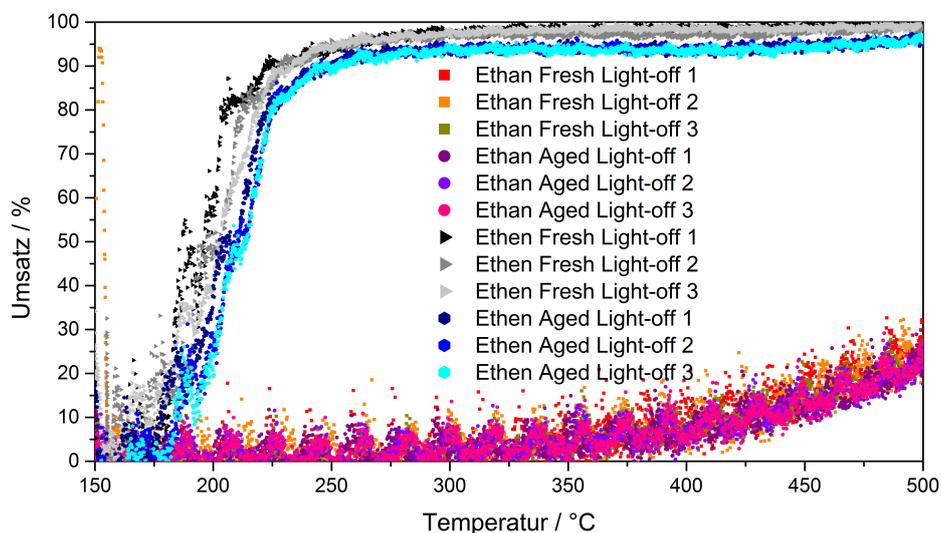


Abbildung 8.17: Ethan- und Ethenumsatz von Katalysator D in schwefelhaltigem, simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

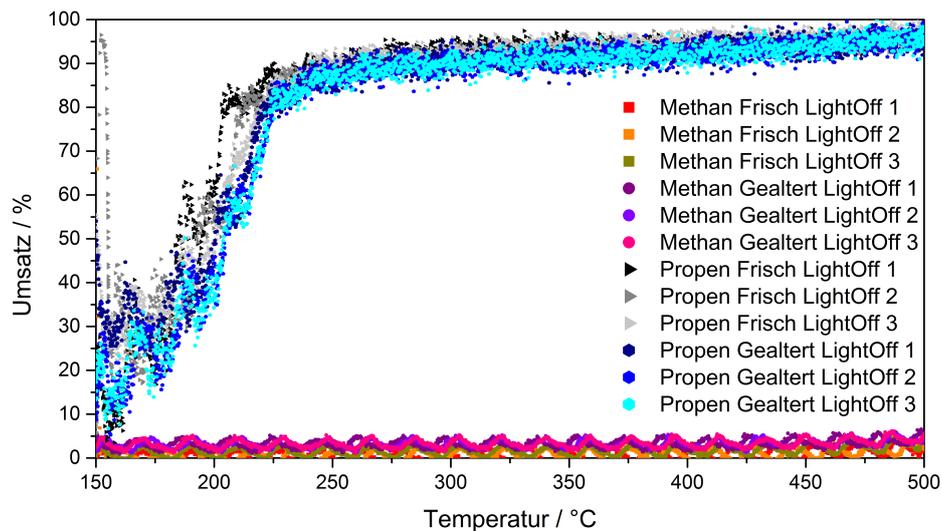


Abbildung 8.18: Methan- und Propenumsatz von Katalysator D in schwefelhaltigem, simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

Katalysator E

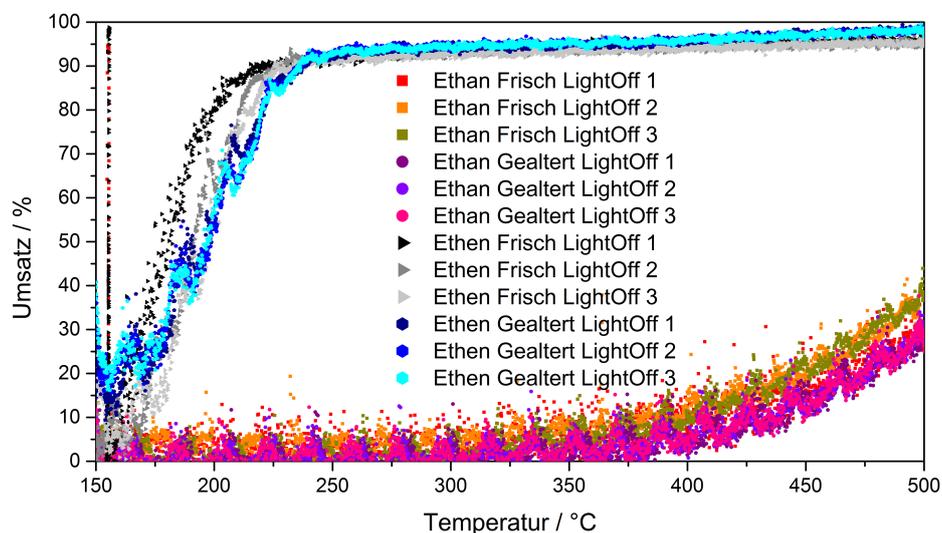


Abbildung 8.19: Ethan- und Ethenumsatz von Katalysator E in schwefelhaltigem, simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

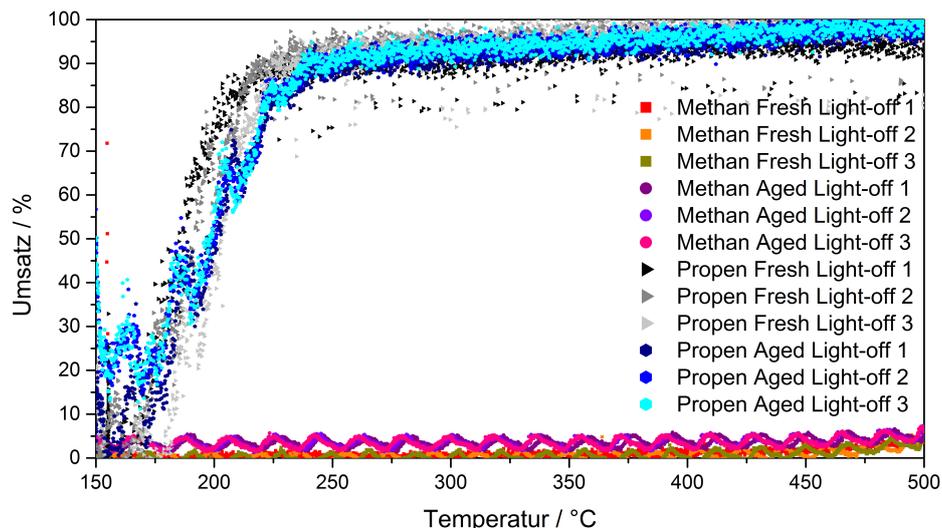


Abbildung 8.20: Methan- und Propenumsatz von Katalysator E in schwefelhaltigem, simuliertem Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

Zusammenfassung: Simuliertes Realabgas mit 5 mg/Nm³ SO₂

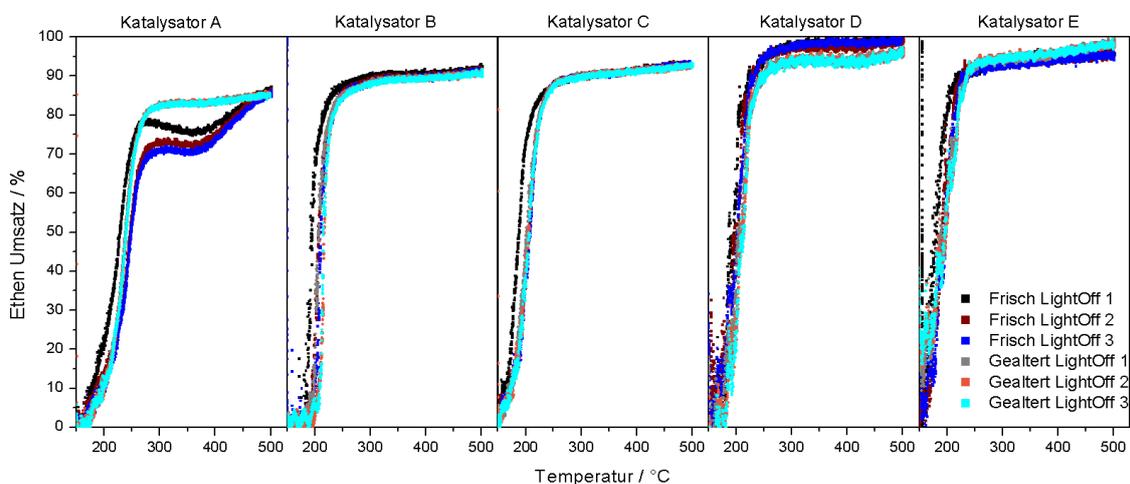


Abbildung 8.21: Vergleich des Ethensatzes der industriellen Katalysatoren im schwefelhaltigen, simulierten Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

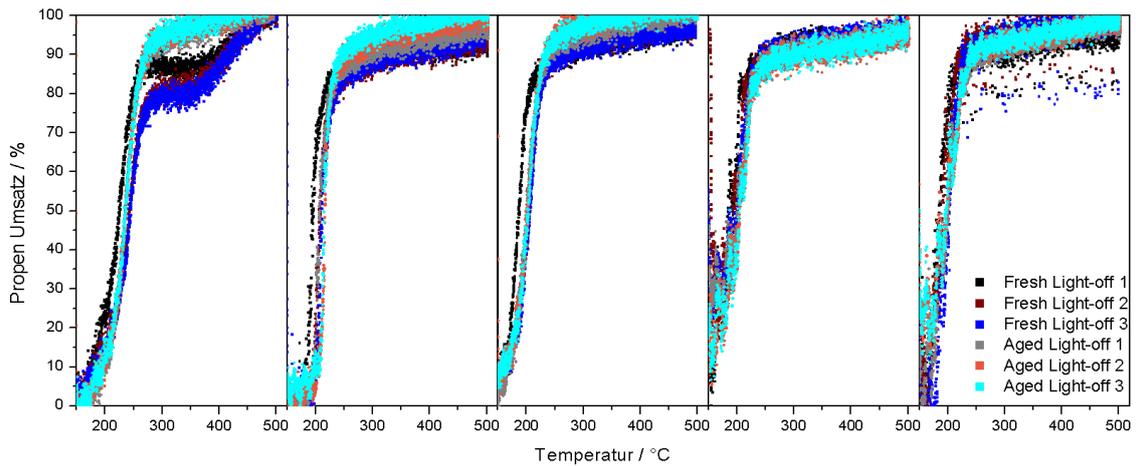


Abbildung 8.22: Vergleich des Propenumsatzes der industriellen Katalysatoren im schwefelhaltigen, simulierten Realabgas im frischen und gealterten Zustand. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 1,75 ppm SO₂)

8.2.3 Untersuchung der katalytischen Aktivität der Feld-gealterten Katalysatoren

Katalysator A

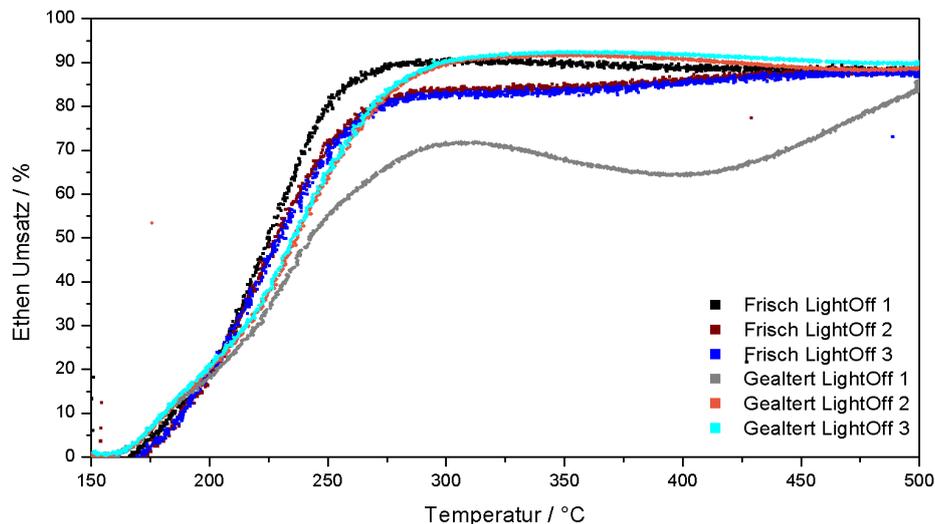


Abbildung 8.23: Ethenumsatz des feldgealterten Katalysator A in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

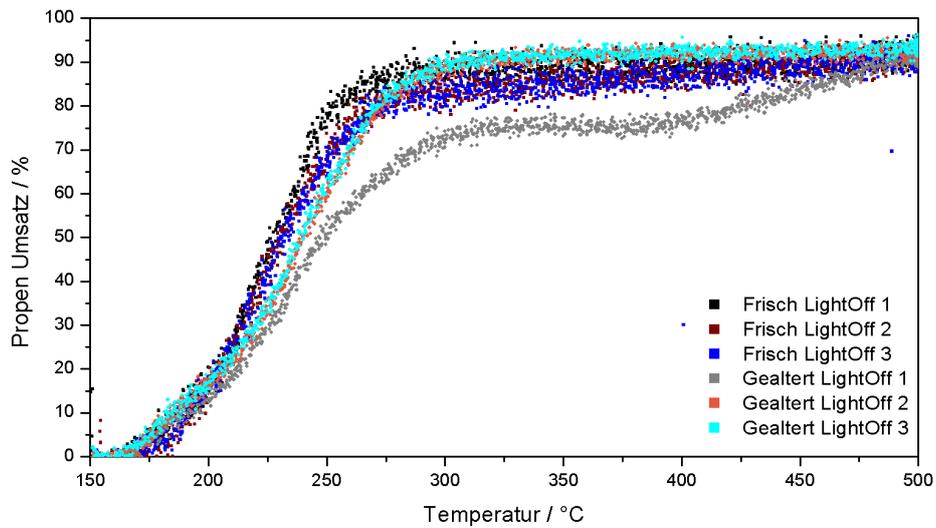


Abbildung 8.24: Propenumsatz des feldgealterten Katalysator A in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

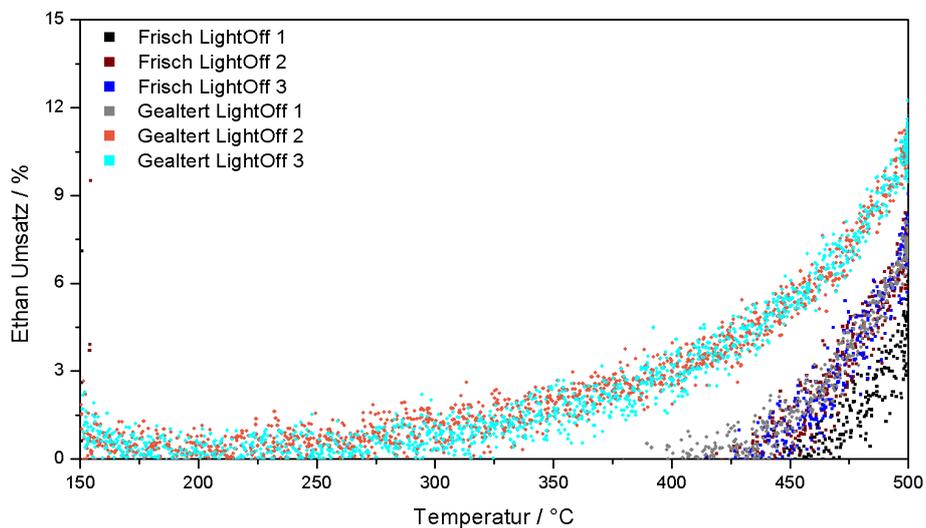


Abbildung 8.25: Ethanumsatz des feldgealterten Katalysator A in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

Katalysator B

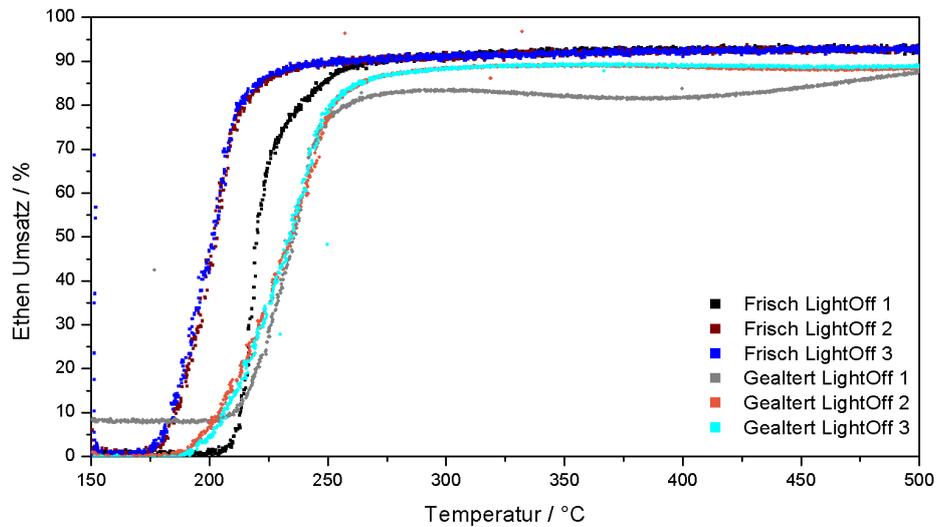


Abbildung 8.26: Ethenumsatz des feldgealterten Katalysator B in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

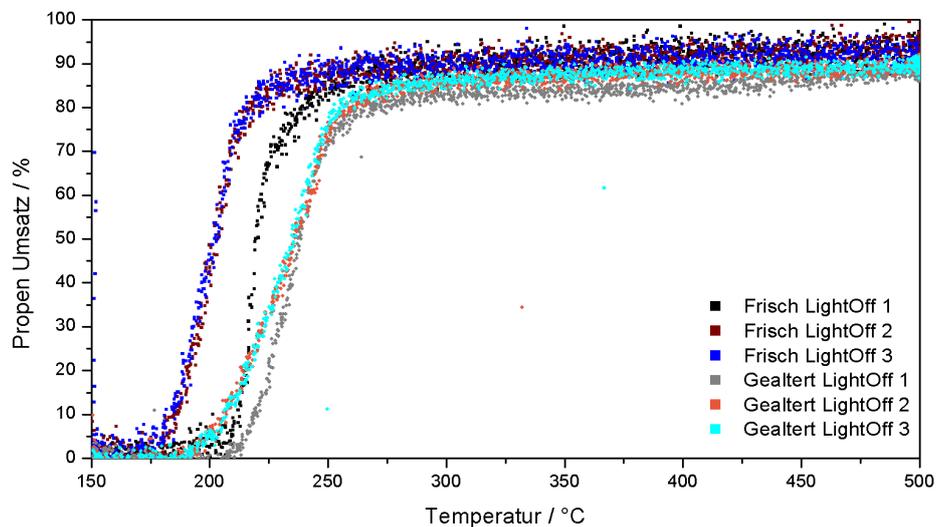


Abbildung 8.27: Propenumsatz des feldgealterten Katalysator B in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

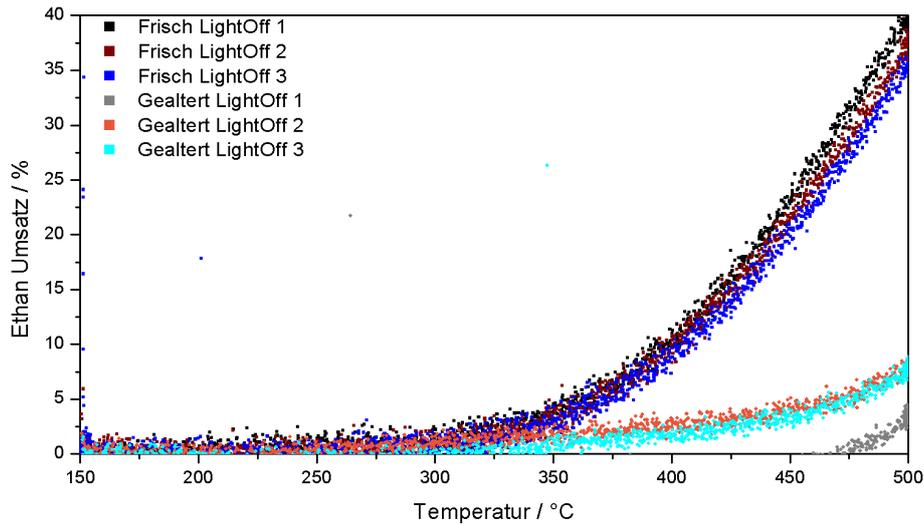


Abbildung 8.28: Ethanumsatz des feldgealterten Katalysator B in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

Katalysator C

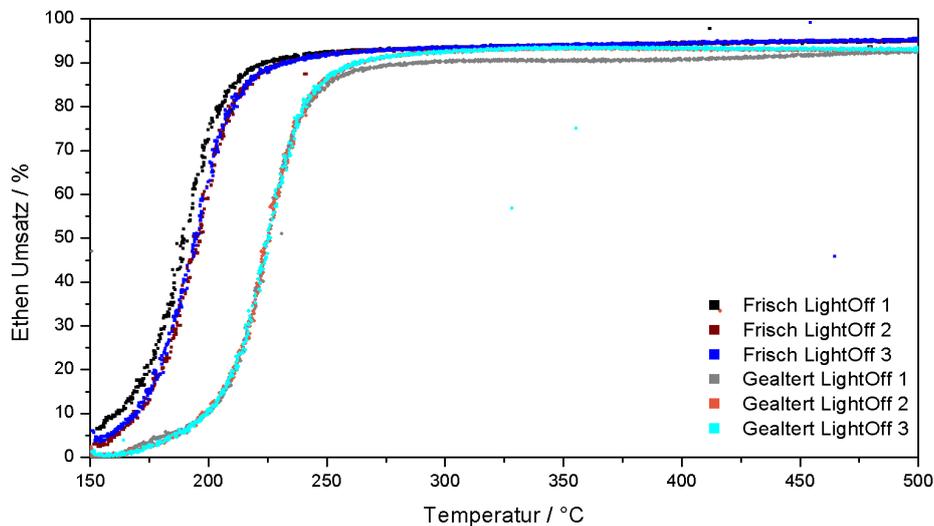


Abbildung 8.29: Ethenumsatz des feldgealterten Katalysator C in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

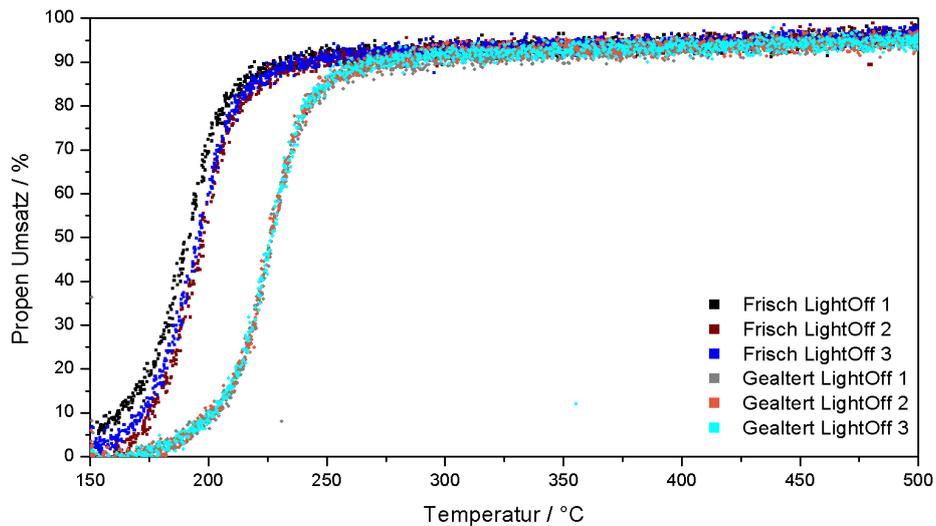


Abbildung 8.30: Propenumsatz des feldgealterten Katalysator C in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

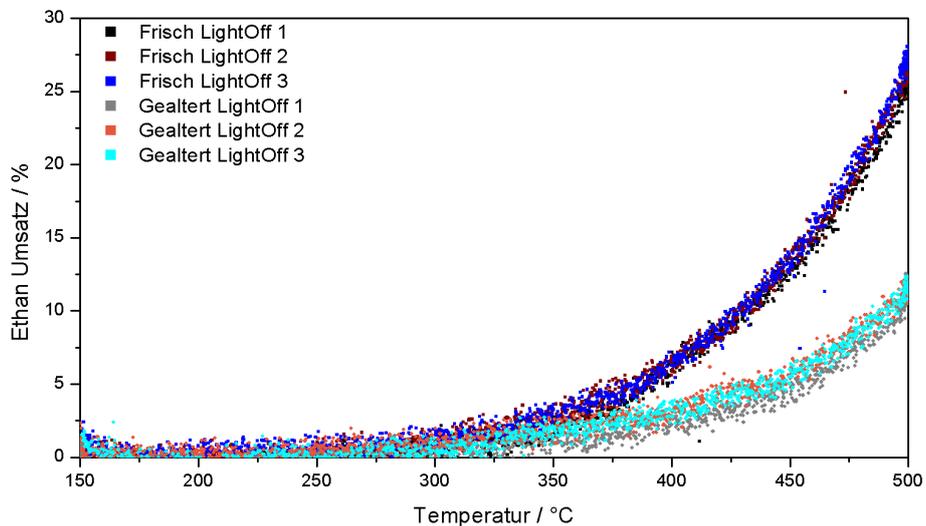


Abbildung 8.31: Ethanumsatz des feldgealterten Katalysator C in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

Katalysator D

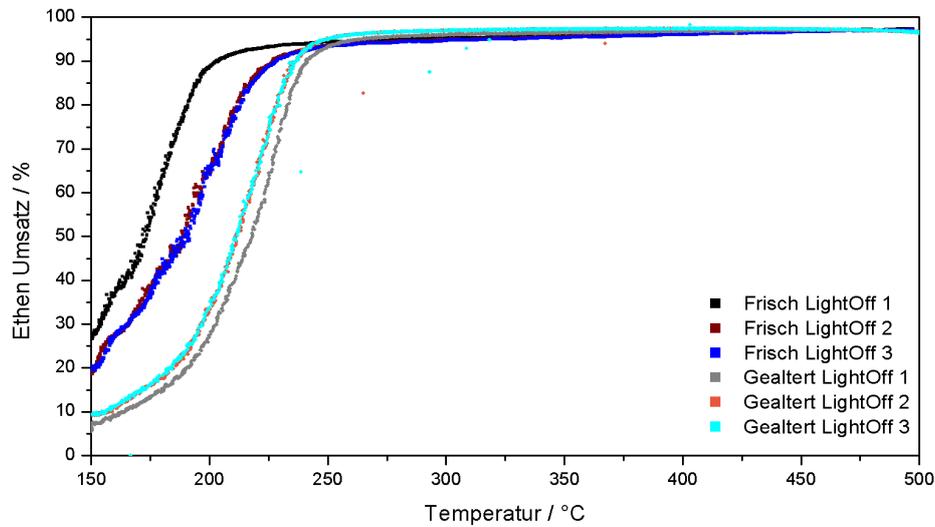


Abbildung 8.32: Ethenumsatz des feldgealterten Katalysator D in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

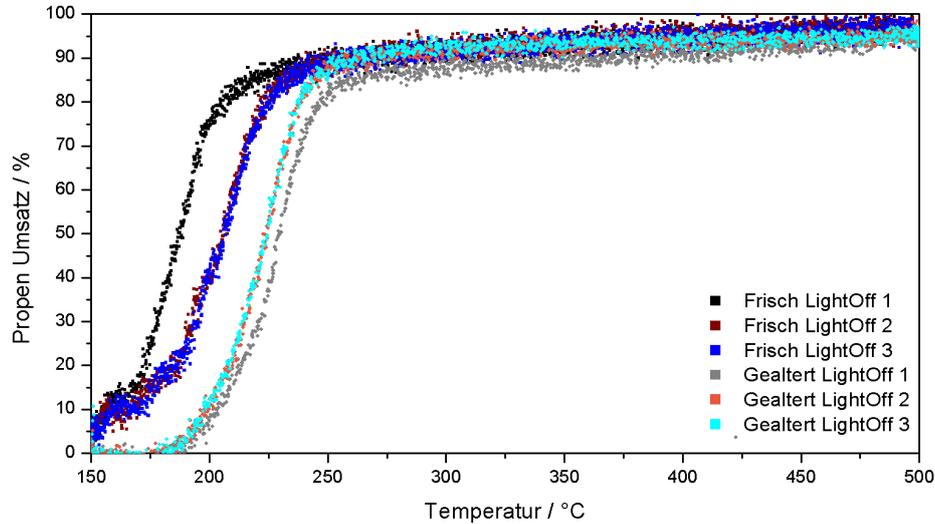


Abbildung 8.33: Propenumsatz des feldgealterten Katalysator D in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

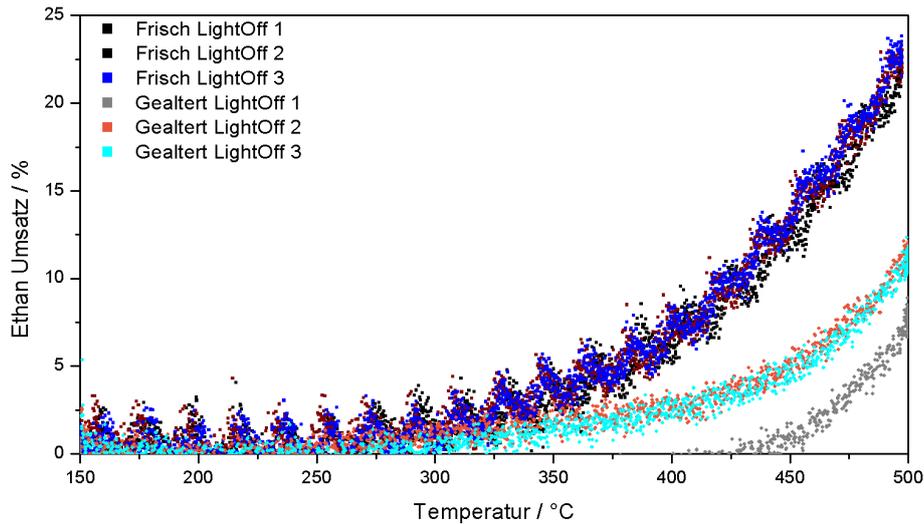


Abbildung 8.34: Ethanumsatz des feldgealterten Katalysator D in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

Katalysator E

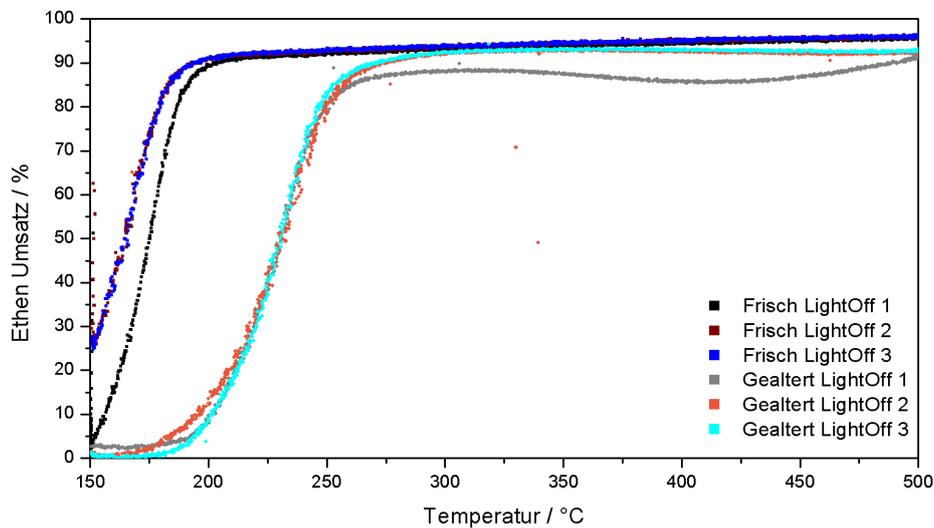


Abbildung 8.35: Ethenumsatz des feldgealterten Katalysator E in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

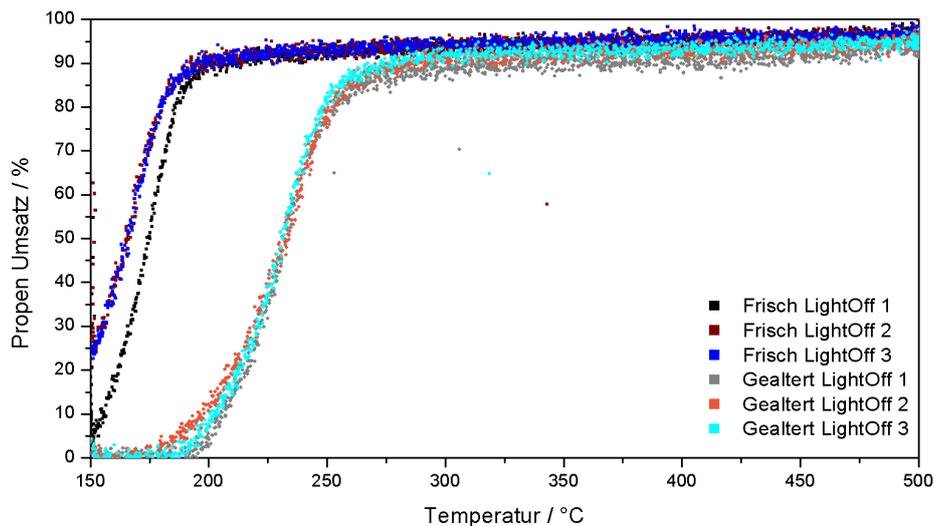


Abbildung 8.36: Propenumsatz des feldgealterten Katalysator E in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

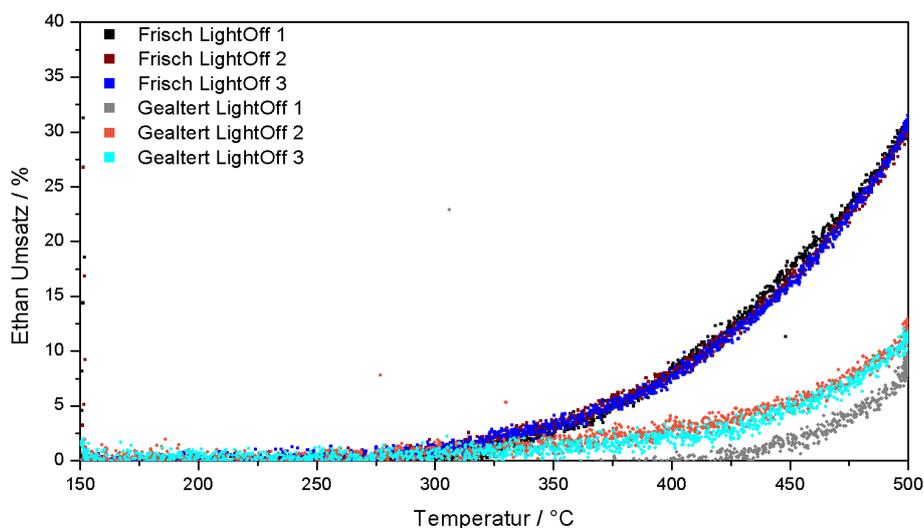


Abbildung 8.37: Ethanumsatz des feldgealterten Katalysator E in simuliertem Realabgas. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

Zusammenfassung: Feld gealterte Katalysatoren

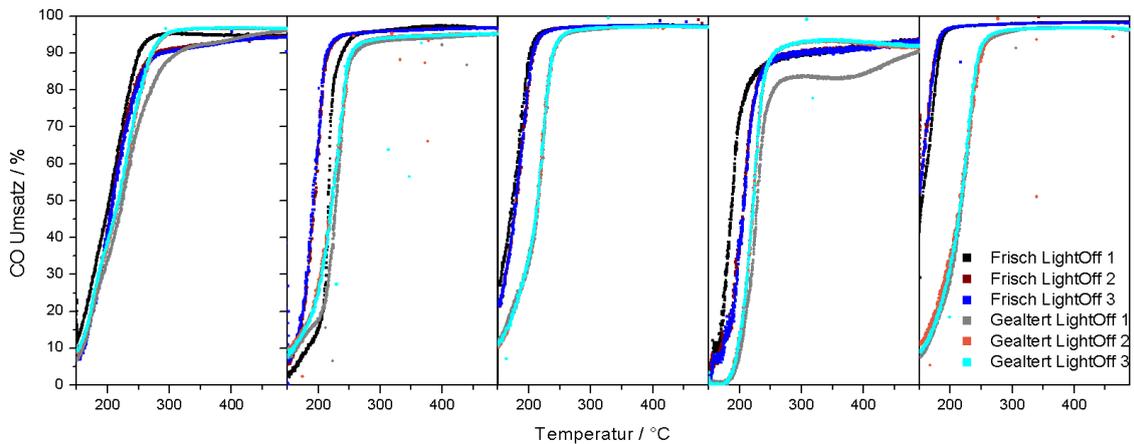


Abbildung 8.38: Vergleich des Kohlenmonoxidumsatzes der industriellen Katalysatoren nach der Feldalterung. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

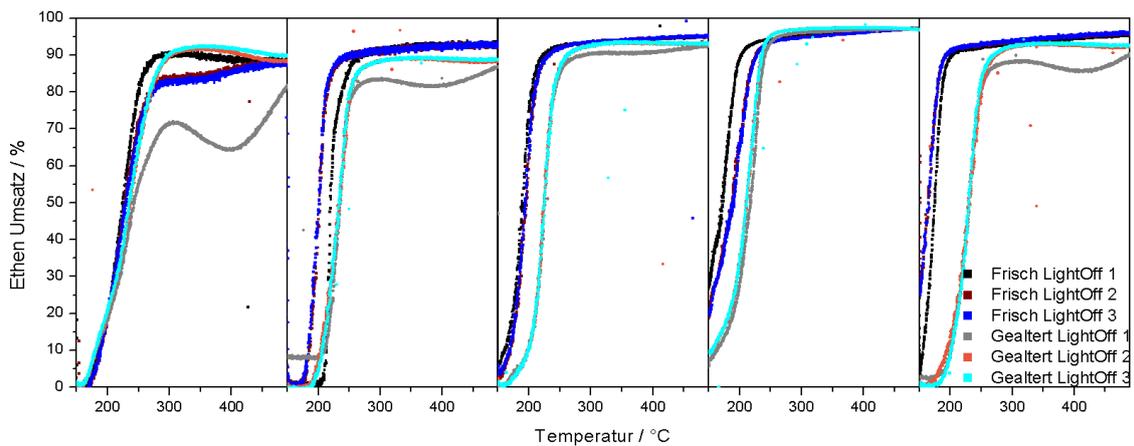


Abbildung 8.39: Vergleich des Ethenumsatzes der industriellen Katalysatoren nach der Feldalterung. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂)

8.2.4 Untersuchungen an Katalysator C im simulierten Realabgas mit 7 ppm SO₂

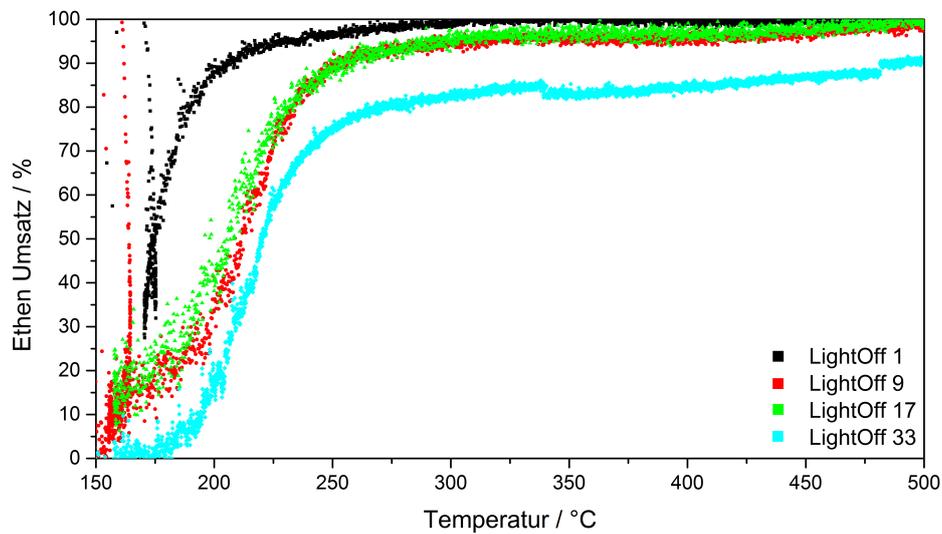


Abbildung 8.40: Ethenumsatz in 7 ppm SO₂ haltigem simuliertem Realabgas, während einer 100 h Alterung mit konstanter Heiz-/Kühlrate. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 7 ppm SO₂)

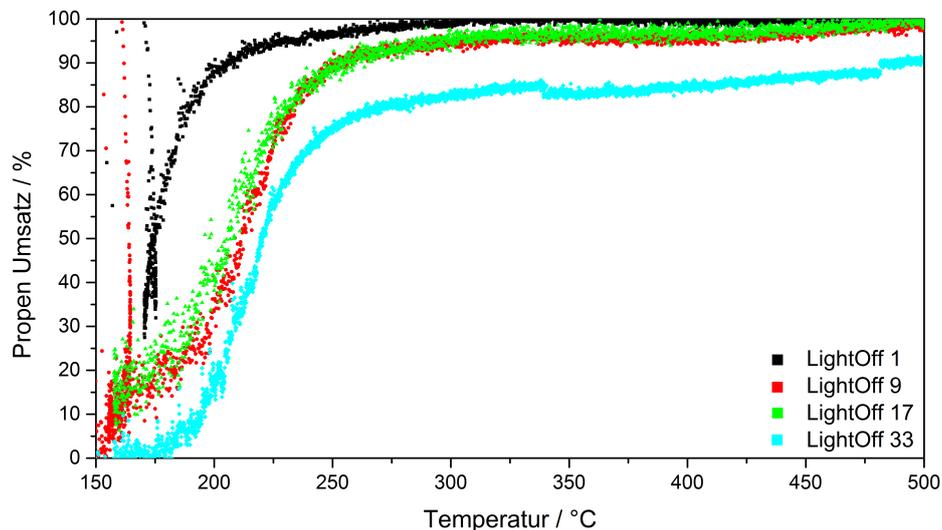


Abbildung 8.41: Propenumsatz in 7 ppm SO₂ haltigem simuliertem Realabgas, während einer 100 h Alterung mit konstanter Heiz-/Kühlrate. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 7 ppm SO₂)

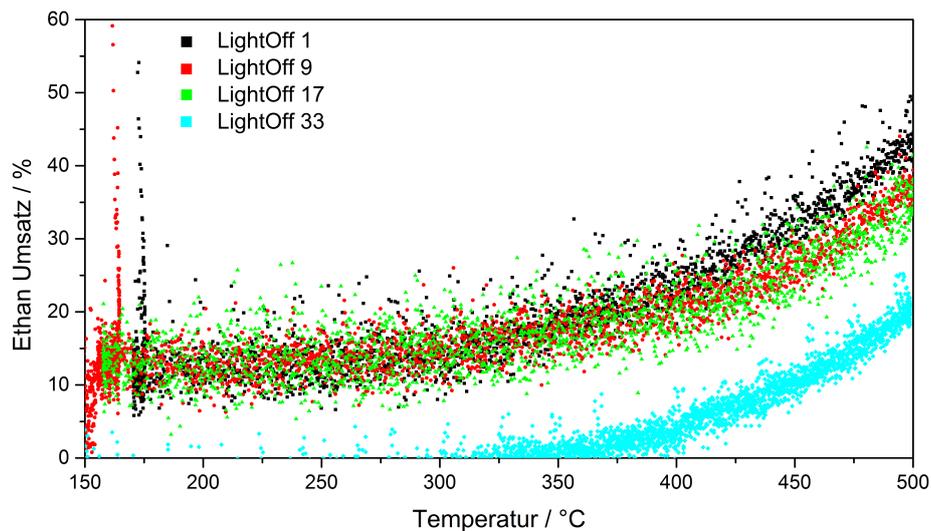


Abbildung 8.42: Ethanumsatz in 7 ppm SO₂ haltigem simuliertem Realabgas, während einer 100 h Alterung mit konstanter Heiz-/Kühlrate. (80 ppm HCHO, 1500 ppm CH₄, 700 ppm CO, 100 ppm C₂H₆, 50 ppm C₂H₄, 20 ppm C₃H₆, 250 ppm NO, 100 ppm NO₂, 12 Vol.-% H₂O, 10 Vol.-% O₂, 6 Vol.-% CO₂, 7 ppm SO₂)

8.3 Charakterisierung

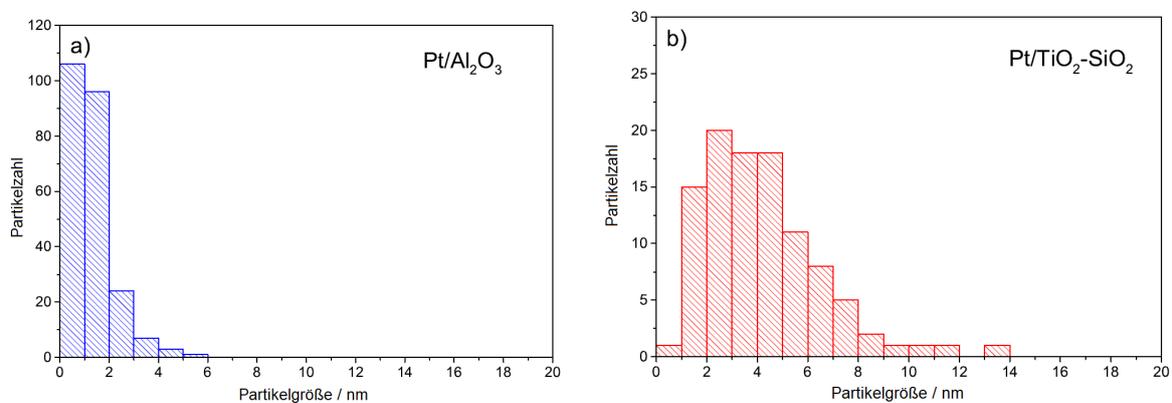


Abbildung 8.43: Partikelgrößenverteilung der beiden Modellkatalysatoren, a) Pt/Al₂O₃ und b) Pt/TiO₂-SiO₂.

Danksagung

Für das Gelingen meiner Arbeit möchte ich mich in erster Linie bei Herrn Prof. Dr. Olaf Deutschmann und Herrn Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt für die hochinteressante Aufgabenstellung in einem anwendungsorientierten Themenbereich bedanken. Diese gestattete es mir wertvolle Einblicke in die Aspekte und Methodiken wissenschaftlicher Forschungen zu gewinnen. Besonders dankbar bin ich für die Unterstützung im Verlauf meiner drei Jahre sowie die hilfreichen Diskussionen.

Frau Dr. Maria Casapu danke ich für die Betreuung und die wertvollen Diskussionen zur wissenschaftlichen Ausrichtung meiner Arbeit.

Für die Finanzierung des Projekts „Reduzierung der Formaldehydemissionen bei Magergasmotoren“ (Projekt-Nr. 1187) danke ich der FVV (Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V.) und insbesondere Herrn Dipl.-Ing. Heinrich Baas für die Leitung.

Großer Dank geht an Frau Dr.-Ing. Heike Störmer (LEM, KIT) und Frau Dr. Sabrina Müller (ITCP, KIT) für die Anfertigung der TEM-Aufnahmen.

Ebenso möchte ich mich bei der Karlsruher Synchrotron Strahlenquelle (CAT-ACT Messlinie) und dem Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY, P65 Messlinie, PETRA III) für die gewährte Messzeit bedanken. Dr. A. Zimina (KIT), Dr. T. Prüßmann (KIT) und Edmund Welter (PETRA III) danke ich für die Hilfe und technische Unterstützung im Verlauf der XAS Experimente. Herrn Dr. Dmitry Doronkin möchte ich für die vielen Stunden in denen er mir die Feinheiten von XAS-Messungen sowie deren Auswertung erklärt hat, danken.

Für das ausdauernde Engagement bei der Erstellung der orts aufgelösten Messungen (SpaciPro) danke ich besonders Patrick Lott und Azize Ünal.

Für die Durchführung der BET- und Chemisorptions-Messungen, sowie für die Unterstützung rund ums Labor möchte ich Frau Angela Deutsch und Frau Kathrin Schäfer danken.

Herrn Sven Lichtenberg und Jan Pesek möchte ich für die technische Unterstützung danken, welche es erst ermöglichte die Abgas-Prüfstände in Betrieb zu halten. Pesek/Lichtenberg

Mein besonderer Dank gilt den ehemaligen und aktuellen Kollegen am ITCP für die gute Zusammenarbeit und angenehme Arbeitsatmosphäre. Die wissenschaftlichen oder auch privaten Bürogespräche brachten die ein oder andere Erleuchtung oder auch Erheiterung und sorgten so für neue Ansätze der Problemlösung.

Zu guter letzte möchte ich meiner Familie danken, die mich über all die Jahre des Studiums und der Promotion bestärkt hat, die für einen steten Rückzugsort gesorgt hat, an dem ich so manches Wochenende Kraft tanken konnte. Ebenfalls danke ich meinen Freunden für die wertvollen IT-Ratschläge und die nötige Ablenkung von Zeit zu Zeit.

Literatur

- [1] BASF, Jubiläum mit Schnapszahl, besucht am 04.01.2019, **2016**, <http://www.intermediates.basf.com/chemicals/kundenreportage/formaldehyde-plant-jubilee>.
- [2] IARC, Press Release No. 153: IARC classifies formaldehyde as carcinogenic to humans, besucht am 12.08.2018, **2004**, <http://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2004/pr153.html>.
- [3] Bundesministerium für Arbeit und Soziales, TRGS 900 - Arbeitsplatzgrenzwerte, besucht am 05.01.2019, **2016**, <https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/TRGS-900-Aenderungen.pdf>.
- [4] ECHA, EU Verordnung Nr 605/2014, Legal Rule or Regulation, **2014**.
- [5] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit, Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft, **2002**.
- [6] Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Immissionsschutz, LAI Vollzugsempfehlung Formaldehyd, besucht am 04.01.2019, **2015**, https://www.lai-immissionsschutz.de/documents/2015-12-09_vollzugsempfehlung_formaldehyd_1503573754.pdf.
- [7] R. Beith, *Small and micro combined heat and power systems*, Woodhead, Cambridge, **2011**.
- [8] D. Peters, M. Reith, M. Weller, Nachhaltige Mobilität mit Erdgas und Biomethan, Zwischenbericht, Deutsche Energie-Agentur GmbH, **2014**.
- [9] Gasunie, Gasinfrastruktur und Energiewende, besucht am 03.08.2018, **2018**, <https://www.gasunie.de/unternehmen/nachhaltigkeit/gasinfrastruktur-energiewende>.
- [10] M. Bauer, G. Wachtmeister, Untersuchung der Wirkzusammenhänge zur innermotorischen Beeinflussung der Formaldehyd-Bildung und Darstellung der Einflussparameter, Report, FVV, **2008**.
- [11] CIMAC, Methane and Formaldehyde Emissions, Report, **2014**.
- [12] O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt, *Chemie Ingenieur Technik* **2013**, *85*, 595–617.

- [13] U. Warnatz, U. Maas, W. Dibble, *Verbrennung: physikalisch-chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung*, 3. Aufl., Springer, Berlin, **2001**.
- [14] E. Gutt, *Verkehr und Umwelt* **2018**, 1.
- [15] G. Merker, R. Teichmann, *Grundlagen Verbrennungsmotoren*, 7. Aufl., Springer-Vieweg, Wiesbaden, **2018**, S. 89–150.
- [16] J. H. Zhou, C. S. Cheung, C. W. Leung, *Applied Energy* **2014**, 126, 1–12.
- [17] S. Jung, M. Ishida, S. Yamamoto, H. Ueki, D. Sakaguchi, *International Journal of Automotive Technology* **2010**, 11, 611–616.
- [18] Umweltbundesamt, Feinstaub, besucht am 30.07.2018, **2016**, <http://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/luftschadstoffe/feinstaub>.
- [19] J. Gaffney, N. Marley, *Atmospheric Environment* **2009**, 43, 23–36.
- [20] VDMA, Formaldehydemissionen bei Verbrennungsmotoranlagen Erläuterungen zu technischen Rahmenbedingungen sowie dem Sachstand von Minderungsmaßnahmen, Maßnahmenkatalog, VDMA, **2014**.
- [21] M. U. Alzueta, P. Glarborg, *Environmental Science & Technology* **2003**, 37, 4512–4516.
- [22] C. E. Mitchell, D. B. Olsen, *Transactions - American society of mechanical engineers journal of engineering for gas turbines and power* **2000**, 122, 603–610.
- [23] T. Johnson, *Platinum Metals Reviews* **2008**, 52, 23–37.
- [24] M. Koebel, M. Elsener, M. Kleemann, *Catalysis Today* **2000**, 59, 335–345.
- [25] A. Kato, S. Matsuda, T. Kamo, F. Nakajima, H. Kuroda, T. Narita, *Journal of Physical Chemistry* **1981**, 85, 4099–4102.
- [26] M. Iwasaki, H. Shinjoh, *Applied Catalysis A: General* **2010**, 390, 71–77.
- [27] I. Nova, E. Tronconi, *Urea-SCR Technology for deNO_x After Treatment of Diesel Exhausts*, Springer, New York, **2014**.
- [28] A. M. Bernhard, D. Peitz, M. Elsener, A. Wokaun, O. Kröcher, *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, 115–116, 129–137.
- [29] W. Brack, B. Heine, F. Birkhold, M. Kruse, G. Schoch, S. Tischer, O. Deutschmann, *Chemical Engineering Science* **2014**, 106, 1–8.
- [30] R. Zhan, W. Li, S. T. Eakle, P. Weber, *SAE International* **2010**, 2010-01-1185, DOI 10.4271/2010-01-1185.
- [31] C. L. Weeks, D. R. Ibeling, S. Han, L. Ludwig, *SAE International Journal of Engines* **2015**, 8, 1219–1239.

- [32] M. Weibel, N. Waldbüßer, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, B. Krutzsch, *Topics in Catalysis* **2009**, *52*, 1702.
- [33] G. Madia, M. Elsener, M. Koebel, F. Raimondi, A. Wokaun, *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, *39*, 181–190.
- [34] J. P. Chen, R. T. Yang, *Applied Catalysis A: General* **1992**, *80*, 135–148.
- [35] L. Lietti, I. Nova, G. Ramis, L. Dall’Acqua, G. Busca, E. Giamello, P. Forzatti, F. Bregani, *Journal of Catalysis* **1999**, *187*, 419–435.
- [36] L. Alemany, L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, E. Giamello, F. Bregani, *Journal of Catalysis* **1995**, *155*, 117–130.
- [37] D. Chapman, *Applied Catalysis A: General* **2011**, *392*, 143–150.
- [38] M. Casanova, K. Schermanz, J. Llorca, A. Trovarelli, *Catalysis Today* **2011**, *184*, 227–236.
- [39] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, *Catalysis Reviews* **2008**, *50*, 492–531.
- [40] D. Klukowski, P. Balle, B. Geiger, S. Wagloehner, S. Kureti, B. Kimmerle, A. Baiker, J.-D. Grunwaldt, *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *93*, 185–193.
- [41] M. Iwamoto, N. Mizuno, *Proceedings Of The Institution Of Mechanical Engineers Part D-Journal Of Automobile Engineering* **1993**, *207*, 23–33.
- [42] R. Long, R. Yang, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 5595–5596.
- [43] J. Kwak, R. Tonkyn, D. Kim, J. Szanyi, C. Peden, *Journal of Catalysis* **2010**, *275*, 187–190.
- [44] J. Sullivan, J. Cunningham, M. A. Morris, K. Keneavey, *Applied Catalysis B: Environmental* **1995**, *7*, 137–151.
- [45] M. Hoj, M. J. Beier, J.-D. Grunwaldt, *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *93*, 166–176.
- [46] L. McCusker, *Zeolite Structures, an Introduction to Zeolite science and practice*, Elsevier, The Netherlands, **2007**, S. 13–38.
- [47] M. Schwidder, M. Kumar, K. Klementiev, M. Pohl, A. Brückner, W. Grünert, *Journal of Catalysis* **2005**, *231*, 314–330.
- [48] J. Girard, C. Montreuil, J. Kim, C. Cavataio, G. Lambert, *SAE International Journal of Fuels and Lubricants* **2008**, *1*, 488–494.
- [49] Q. Ye, L. Wang, R. Yang, *Applied Catalysis A: General* **2012**, *427-428*, 24–34.
- [50] S. Schmieg, J. H. Lee, *SAE International* **2005**, *2005-01-3881*, DOI 10.4271/2005-01-3881.

- [51] Y. Cheng, C. Lambert, J. H. Kim, D. H. Kwak, S. J. Cho, C. H. F. Peden, *Catalysis Today* **2010**, *151*, 266–270.
- [52] A. Kumar, J. Li, J. Luo, S. Joshi, A. Yezerets, K. Kamasamudram, N. Schmidt, K. Pandya, P. Kale, T. Mathuraiveeran, *SAE International Journal of Engines* **2017**, *2017-26-0133*, DOI 10.4271/2017-26-0133.
- [53] D. L. Mowery, R. L. McCormick, *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, *34*, 287–297.
- [54] H. N. Sharma, S. L. Suib, A. B. Mhadeshwar in *Novel Materials for Catalysis and Fuels Processing*, ACS Publications, **2013**, Kap. 5, S. 117–155.
- [55] K. P. Shine, J. S. Fuglestvedt, K. Hailemariam, N. Stuber, *Climatic Change* **2005**, *68*, 281–302.
- [56] D. Ciuparu, M. R. Lyubovsky, E. Altman, L. D. Pfefferle, A. Datye, *Catalysis Reviews* **2002**, *44*, 593–649.
- [57] M. Gelin, P. Primet, *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, *39*, 1–37.
- [58] R. Hayes, S. Kolaczkowski, P. Li, S. Awdry, *Chemical Engineering Science* **2001**, *56*, 4815–4835.
- [59] J. Lampert, M. Kazi, R. Farrauto, *Applied Catalysis B: Environmental* **1997**, *14*, 211–223.
- [60] B. Torkashvand, A. Gremminger, S. Valchera, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, O. Deutschmann, *SAE Technical Papers* **2017**, *2017-01-1019*, DOI 10.4271/2017-01-1019.
- [61] A. Gremminger, P. Lott, M. Merts, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, O. Deutschmann, *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *218*, 833–843.
- [62] R. Strobel, J.-D. Grunwaldt, A. Camenzind, S. E. Pratsinis, A. Baiker, *Catalysis Letters* **2005**, *104*, 9–16.
- [63] A. Ersson, H. Kušar, R. Carroni, T. Griffin, S. Järås, *Catalysis Today* **2003**, *83*, 265–277.
- [64] G. Lapisardi, L. Urfels, P. Gélin, M. Primet, A. Kaddouri, E. Garbowski, S. Toppi, E. Tena, *Catalysis Today* **2006**, *117*, 564–568.
- [65] K. Narui, H. Yata, K. Furuta, A. Nishida, Y. Kohtoku, T. Matsuzaki, *Applied Catalysis A: General* **1999**, *179*, 165–173.
- [66] W. R. Schwartz, D. Ciuparu, L. D. Pfefferle, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 8587–8593.
- [67] B.-b. Chen, X.-b. Zhu, M. Crocker, Y. Wang, C. Shi, *Catalysis Communications* **2013**, *42*, 93–97.

- [68] J. Peng, S. Wang, *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, *73*, 282–291.
- [69] H. Mogi, K. Tajima, M. Hosoya, M. Shimoda, *SAE Technical Papers* **1999**, *1999-01-0471*, DOI 10.4271/1999-01-0471.
- [70] W. Siegl, E. Kaiser, A. Adamczyk, M. Guenther, D. M. DiCicco, D. Lewis, *SAE Technical Papers* **1998**, *982549*, DOI 10.4271/982549.
- [71] C. Ma, D. Wang, W. Xue, B. Dou, H. Wang, Z. Hao, *Environmental Science and Technology* **2011**, *45*, 3628–3634.
- [72] C. Zhang, H. He, *Catalysis Today* **2007**, *126*, 345–350.
- [73] C. Zhang, H. He, K.-i. Tanaka, *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *65*, 37–43.
- [74] C. Zhang, F. Liu, Y. Zhai, H. Ariga, N. Yi, Y. Liu, K. Asakura, M. Flytzani-Stephanopoulos, H. He, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 9628–32.
- [75] N. An, W. Zhang, X. Yuan, B. Pan, G. Liu, M. Jia, W. Yan, W. Zhang, *Chemical Engineering Journal* **2013**, *215-216*, 1–6.
- [76] H. Chen, J. He, C. Zhang, H. He, *Journal of Physical Chemistry* **2007**, *111*, 18033–18038.
- [77] P. Hu, Z. Amghouz, Z. Huang, F. Xu, Y. Chen, X. Tang, *Environmental Science Technology* **2015**, *49*, 2384–90.
- [78] B. Chen, X. Zhu, Y. Wang, L. Yu, C. Shi, *Chinese Journal of Catalysis* **2016**, *37*, 1729–1737.
- [79] M. C. Álvarez-Galván, B. Pawelec, V. A. de la Peña O’Shea, J. L. G. Fierro, P. L. Arias, *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, *51*, 83–91.
- [80] L. Ma, D. Wang, J. Li, B. Bai, L. Fu, Y. Li, *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *148-149*, 36–43.
- [81] X. Liang, J. Xiao, B. Chen, Y. Li, *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 8188–90.
- [82] Y. Shen, X. Yang, Y. Wang, Y. Zhang, H. Zhu, L. Gao, M. Jia, *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *79*, 142–148.
- [83] B.-b. Chen, X.-b. Zhu, M. Crocker, Y. Wang, C. Shi, *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *154-155*, 73–81.
- [84] S. Colussi, M. Boaro, L. de Rogatis, A. Pappacena, C. de Leitenburg, J. Llorca, A. Trovarelli, *Catalysis Today* **2015**, *253*, 163–171.
- [85] D. Sodhi, M. A. Abraham, J. C. Summers, *Journal of the Air & Waste Management Association* **1990**, *40*, 352–356.

- [86] A. Ayala, M. E. Gebel, R. E. Okamoto, P. L. Rieger, N. Y. Kado, C. Cotter, N. Verma, *SAE Technical Papers* **2003**, 2003-01-1900, DOI 10.4271/2003-01-1900.
- [87] N.-O. Nylund, K. Erkkilä, M. Lappi, M. Ikonen, Transit Bus emission study - comparison from diesel and natural gas buses, Report, VTT Processes, **2004**.
- [88] M. Hajbabaee, G. Karavalakis, K. C. Johnson, L. Lee, T. D. Durbin, *Energy* **2013**, *62*, 425–434.
- [89] G. Karavalakis, N. Gysel, M. Hajbabaee, T. Durbin, K. Johnson, W. Miller, *SAE Technical Papers* **2013**, 2013-01-1137, DOI 10.4271/2013-01-1137.
- [90] P. G. Kristensen, Formaldehyd reduction by catalyst, Report, Danish Gas Technology Center, **2007**.
- [91] A. Konnov, *Eurasian Chemico-Technological* **2000**, *2*, 257–264.
- [92] M. Honkanen, M. Kärkkäinen, V. Viitanen, H. Jiang, K. Kallinen, M. Huuhtanen, M. Vippola, J. Lahtinen, R. Keiski, T. Lepistö, *Topics in Catalysis* **2013**, *56*, 576–585.
- [93] M. Honkanen, M. Kärkkäinen, T. Kolli, O. Heikkinen, V. Viitanen, L. Zeng, H. Jiang, K. Kallinen, M. Huuhtanen, R. L. Keiski, J. Lahtinen, E. Olsson, M. Vippola, *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *182*, 439–448.
- [94] A. K. Neyestanaki, F. Klingstedt, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Fuel* **2004**, *83*, 395–408.
- [95] A. Russell, W. S. Epling, *Catalysis Reviews* **2011**, *53*, 337–423.
- [96] M. I. F. Macêdo, C. A. Bertran, C. C. Osawa, *Journal of Materials Science* **2007**, *42*, 2830–2836.
- [97] T. Modes, Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, **2006**.
- [98] T. W. Hansen, T. DeLaRiva, Andrew, R. Challa, Sivakumar, K. Datye, Abhaya, *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46*, 1720–1730.
- [99] M. D. Argyle, C. H. Bartholomew, *Catalysts* **2015**, *5*, 145–269.
- [100] X. Auvray, T. Pingel, E. Olsson, L. Olsson, *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *129*, 517–527.
- [101] J. Oudar, *Catalysis Reviews—Science and Engineering* **1980**, *22*, 171–195.
- [102] O. Kröcher, M. Widmer, M. Elsener, D. Rothe, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, 9847–9857.
- [103] T. Hamzehlouyan, C. Sampara, J. Li, A. Kumar, W. Epling, *Topics in Catalysis* **2016**, *59*, 1028–1032.
- [104] M. Klimczak, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2010**.

- [105] H. N. Sharma, V. Sharma, A. B. Mhadeshwar, R. Ramprasad, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 1140–8.
- [106] R. Streber, C. Papp, M. P. A. Lorenz, O. Höfert, E. Darlatt, A. Bayer, R. Denecke, H. P. Steinrück, *Chemical Physics Letters* **2010**, *494*, 188–192.
- [107] J. Li, A. Kumar, X. Chen, N. Currier, A. Yezerets, *SAE Technical Papers* **2013**, *2013-01-0514*, DOI 10.4271/2013-01-0514.
- [108] J. Andersson, M. Antonsson, L. Eurenus, E. Olsson, M. Skoglundh, *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, *72*, 71–81.
- [109] C. F. J. König, P. Schuh, T. Huthwelker, G. Smolentsev, T. J. Schildhauer, M. Nachttegaal, *Catalysis Today* **2014**, *229*, 56–63.
- [110] J.-Y. Luo, D. Kisinger, A. Abedi, W. S. Epling, *Applied Catalysis A: General* **2010**, *383*, 182–191.
- [111] A. T. Gremminger, Methan katalytisch 2, Report, FVV, **2017**.
- [112] D. Livio, C. Diehm, A. Donazzi, A. Beretta, O. Deutschmann, *Applied Catalysis A: General* **2013**, *467*, 530–541.
- [113] J. Walker, A. Chadwick, *Industrial and Engineering Chemistry* **1947**, *39*, 974–977.
- [114] K. Geissling, R. Miksch, *Analytic Chemistry* **1982**.
- [115] I. Albert, I. Hahnenstein, H. Hasse, G. Maurer, *AIChE Journal* **1996**, *42*, 1741–1752.
- [116] K. Scchlling, M. Sohn, S. E., H. Hasse, *Chemie Ingenieur Technik* **2003**, *75*, 240–244.
- [117] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309–319.
- [118] J.-D. Grunwaldt, B. Kimmerle, A. Baiker, P. Boye, C. Schroer, P. Glatzel, C. Borca, F. Beckmann, *Catalysis Today* **2009**, *145*, 267.
- [119] J.-D. Grunwaldt in *Chemical Energy Storage*, (Hrsg.: R. Schlögl), Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2012**, S. 311.
- [120] Y. Iwasawa, *X-ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surfaces*, World Scientific, **1996**, S. 410.
- [121] M. Benfatto, S. Della Longa, *Journal of Synchrotron Radiation* **2001**, *8*, 1087–1094.
- [122] J.-D. Grunwaldt, M. Caravati, S. Hannemann, A. Baiker, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*, 3037–3047.
- [123] J.-D. Grunwaldt, N. van Vegten, A. Baiker, *Chemical Communications* **2007**, *44*, 4635–7.

- [124] B. Ravel, M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation* **2005**, *12*, 537–541.
- [125] V. Bacher, C. Perbandt, M. Schwefer, R. Siefert, T. Turek, *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *134-135*, 55–59.
- [126] B. Torkashvand, L. Maier, M. Hettel, T. Schedlbauer, J.-D. Grunwaldt, D. O., *Chemical Engineering Science* **2019**, *195*, 841–850.
- [127] D. Li, G. Yang, P. Li, J. Wang, P. Zhang, *Catalysis Today* **2016**, *277*, 257–265.
- [128] N. Mladenov, J. Koop, S. Tischer, O. Deutschmann, *Chemical Engineering Science* **2010**, *65*, 812–826.
- [129] V. Choudhary, B. Uphade, S. Pataskar, *Applied Catalysis A: General*. **2002**, *227*, 29–41.
- [130] K. Hwang, M. Yang, J. Zhu, J. Grunes, G. Somorjai, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, *204-205*, 499–507.
- [131] A. Boubnov, S. Dahl, E. Johnson, A. P. Molina, S. B. Simonsen, F. M. Cano, S. Helveg, L. J. Lemus-Yegres, J.-D. Grunwaldt, *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *126*, 315–325.
- [132] C. H. Bartholomew, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *212*, 17–60.
- [133] M. S. Wilburn, W. S. Epling, *Applied Catalysis A: General* **2017**, *534*, 85–93.
- [134] X. P. Auvray, L. Olsson, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2013**, *52*, 14556–14566.
- [135] T. Hamzehlouyan, C. Sampara, J. Li, A. Kumar, W. Epling, *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *152-153*, 108–116.
- [136] T. Hansen, A. Delariva, S. Challa, A. Datye, *Accounts of Chemical Research* **2012**, *46*, 1720–1730.
- [137] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp in, *Bd. 1*, Wiley VCH, Weinheim, **1997**, Kap. 2, S. 4270.
- [138] J. Dawody, M. Skoglundh, L. Olsson, E. Fridell, *Journal of Catalysis* **2005**, *234*, 206–218.
- [139] A. Puig-Molina, F. Cano, T. Janssens, *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 15410–15416.
- [140] A. Jentys, *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1*, 4059–4063.
- [141] A. Gänzler, M. Casapu, A. Boubnov, A. Müller, S. Conrad, H. Lichtenberg, R. Frahm, J.-D. Grunwaldt, *Journal of Catalysis* **2015**, *328*, 216–224.
- [142] S. Tauster, *Accounts of Chemical Research* **1987**, *20*, 389–394.

- [143] H. Hirata, I. Hachisuka, Y. Ikeda, S. Tsuji, S. Matsumoto, *Topics in Catalysis* **2001**, 16-17, 145.
- [144] S. Matsumoto, Y. Ikeda, H. Suzuki, M. Ogai, N. Miyoshi, *Applied Catalysis B: Environmental* **2000**, 25, 115–124.
- [145] M. Piacentini, M. Maciejewski, T. Bürgi, A. Baiker, *Topics in Catalysis* **2004**, 30/31, 71–80.
- [146] L. Nie, J. Wang, J. Yu, *RSC Advances* **2017**, 7, 21389–21397.
- [147] M. Al-Harbi, R. Hayes, M. Votsmeier, W. Epling, *Canadian Journal of Chemical Engineering* **2012**, 90, 1527–1538.
- [148] A. T. Gremminger, Methan katalytisch: Untersuchung der Wirkmechanismen bei katalytischer Methanreduktion, Report, FVV, **2013**.
- [149] A. Schröder, T. Schedlbauer, M. Casapu, M. Prager, J.-D. Grunwaldt, G. Wachtmeister, O. Deutschmann, Formaldehyd - Reduzierung der Formaldehydemissionen bei Magergasmotoren, Abschlussbericht, FVV, **2017**.
- [150] A. T. Gremminger, H. W. Pereira de Carvalho, R. Popescu, J.-D. Grunwaldt, O. Deutschmann, *Catalysis Today* **2015**, 258, 470–480.
- [151] E. Japke, M. Casapu, V. Trouillet, O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt, *Catalysis Today* **2015**, 258, 461.
- [152] D. Zengel, Entfernung von Stickoxiden aus Abgas mittels NH₃-SCR unter Vor-Turbo-Bedingungen, Masterthesis, Karlsruher Institut für Technologie, **2015**.
- [153] M. Amiridis, I. Wachs, G. Deo, J.-M. Jehng, S. DuKim, *Journal of Catalysis* **1996**, 161, 247–253.
- [154] I. Wachs, G. Weckhuysen, A. Deo, A. Andreini, M. Vuurman, M. deBoer, M. Amiridis, *Journal of Catalysis* **1996**, 161, 211–221.
- [155] L. Letti, I. Nova, P. Forzatti, *Topics in Catalysis* **2000**, 11, 111–122.
- [156] J. A. Rodriguez, T. Jirsak, G. Liu, J. Hrbek, J. Dvorak, A. Maiti, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 9597–9605.
- [157] Exomission, Stickoxidminderung, besucht am 03.08.2018, **2012**, <http://www.exomission.de/index.php/technologien-2/stickoxidminderung-scr>.
- [158] S. Li, X. Lu, W. Guo, H. Zhu, M. Li, L. Zhao, Y. Li, H. Shan, *Journal of Organometallic Chemistry* **2012**, 704, 38–48.
- [159] L. Nie, A. Meng, J. Yu, M. Jaroniec, *Scientific Reports* **2013**, 3, 3215.
- [160] L. Nie, P. Zhou, J. Yu, M. Jaroniec, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2014**, 390, 7–13.

- [161] J. Peng, X. Wu, S. Wang, *RSC Advances* **2017**, *7*, 13536–13542.
- [162] L. Qi, W. Ho, J. Wang, P. Zhang, J. Yu, *Catalysis Science & Technology* **2015**, *5*, 2366–2377.
- [163] T. Hamzehlouyan, C. S. Sampara, J. Li, A. Kumar, W. S. Epling, *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *181*, 587–598.
- [164] L. Zeng, W. Song, M. Li, D. Zeng, C. Xie, *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *147*, 490–498.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Doktorarbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet, sowie wörtliche und sinngemäße Zitate als solche gekennzeichnet zu haben. Weiterhin habe ich die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der gültigen Fassung beachtet. Die Arbeit wurde in gleicher oder anderer Form keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Karlsruhe, den