

**Untersuchung des Potenzials der NO_x-Entfernung in
Motornähe unter mageren Bedingungen: Eine Evaluierung
aktueller Katalysatorsysteme unter realitätsnahen
Bedingungen**

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)

genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Deniz Zengel

aus

Heilbronn

1. Referent: Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt

2. Referent: Prof. Dr. Olaf Deutschmann

Tag der mündlichen Prüfung: 11.02.2021



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Abstract

Due to the higher efficiency and the resulting lower CO₂ emissions, lean-burn engines still offer an attractive alternative to stoichiometrically fueled engines to reduce the emissions of climate-damaging gases. Nevertheless, the emission of high amounts of nitrogen oxides (NO_x) remains one of the most critical disadvantages, as they are harmful for the environment and health. For NO_x abatement, the selective catalytic reduction (SCR) by means of ammonia (NH₃) has become the most promising technology for stationary and mobile emission sources due to the good efficiency of ion exchanged zeolites and V-based catalysts at temperatures above 250 °C. At lower temperatures, as for example encountered during engine startup, most catalytic systems show a poor activity. Hence, quick reaching of such a minimum temperature in the exhaust pipe represents a challenging task since the exhaust gas temperature is constantly decreasing due to increasingly more efficient engines. This makes the optimal operation of the catalytic converter difficult, which demands the implementation of new types of active catalytic materials or better exhaust gas concepts. Since the development of new catalytic converters is associated with high costs and time investments, the positioning of catalytic converters closer to the engine has gained increasing interest in recent years. In this context, a particularly promising concept is the location of the NH₃-SCR-catalyst in front of the turbocharger, where not only higher temperatures but also higher pressures and thus longer residence time prevail. Recent studies involving model gas mixtures showed a tremendous increase in the SCR and diesel oxidation catalyst (DOC) activity when using this approach. However, in such an application, both the extreme pressure, temperature and gas flow conditions as well as the influence of more realistic gas mixtures on the catalyst performance must be considered to determine which advantages and challenges arise from such a relocation.

The goal of this work was therefore to systematically investigate all typical state-of-the-art SCR catalysts for the reduction of NO_x emissions under realistic pre-turbocharger conditions, in order to enable a better judgement of the potential and challenges of such an application. For this purpose, conventional SCR catalysts (Cu-SSZ-13, Fe-ZSM-5 and V₂O₅-WO₃/TiO₂, VWTi) were prepared, characterized and tested in a test bench designed for high-pressure measurements under a variety of reaction conditions. Moreover, this work also focused on elucidating the role of catalyst poisons and their degradation products as well as on uncovering possible formation of deposits that might lead to temporal or permanent catalyst deactivation. Finally, the impact of higher pressures on the CO, hydrocarbon (HC) and NO oxidation activity of a Pt-based DOC and of a DOC-SCR combined catalytic system has been comprehensively studied.

In a first step, all SCR catalysts prepared and used in this work were tested with simplified model gas mixtures under varying pressure in order to analyze the effects of pre-turbine location conditions on the different SCR catalyst formulations. For all catalysts, the increase of pressure led to a significant enhancement of catalytic activity. The positive influence of the pressure was particularly noticeable in the low temperature range where typically low conversions are encountered. Since under high temperature and pressure conditions homogeneous gas phase reactions are expected to occur, the effect of such processes on the catalytic activity was also investigated. The empty reactor measurements carried out for this purpose showed an oxidation of NO to NO₂ up to 10% and a slight NH₃ consumption up to 12% at high temperatures and 5 bar pressure.

Although gas phase reactions played only a minor role for simplified SCR gas mixtures, their influence on catalytic performance became more severe for more complex gas mixtures. In the presence of hydrocarbons, which can occur under cold start conditions or insufficient performance of an upstream diesel oxidation catalyst (DOC), gas phase reactions increasingly occurred at high pressure. The homogeneous chain radical reactions, which were particularly pronounced in the case of long-chain hydrocarbons, not only changed the gas composition but also led to an overconsumption of NH₃. All these processes could potentially affect the catalytic reaction and require special consideration.

Taking these findings into account, the effects of different classes of hydrocarbons on the catalytic NO_x removal activity were examined in detail. For this purpose, the influence of short-chain (propylene), long-chain (dodecane) and aromatic (*o*-xylene) hydrocarbons was investigated. Depending on the type of hydrocarbon, different effects on the activity and stability of the catalysts were observed, with long-chain hydrocarbons having an important influence on the catalytic activity. Although increasing the pressure had a general positive effect on the conversion of hydrocarbons and their by-products to CO and CO₂, none of the SCR catalysts tested was able to completely convert or oxidize the hydrocarbons. Therefore, even at high pressure and high temperatures, emissions of highly toxic byproducts such as formaldehyde (HCHO) and hydrogen cyanide (HCN) were observed in addition to CO and CO₂. HCN formation is particularly problematic because HCN is classified as a highly toxic compound. In addition to hydrocarbons, the influence of sulfur-containing compounds, as another potential catalyst poison, was also investigated under varying pressure. In this case, the increase of pressure promoted the overall NO_x conversion, but could not compensate for the strong SO₂-induced deactivation of the Cu-SSZ-13 catalyst at low temperatures. For the more SO₂-resistant VWTi catalyst, additional long-term measurements were carried out at varying pressure and temperature to investigate the possible formation of S-containing deposits on the catalyst surface.

Raman spectroscopy measurements performed after long-term SO₂-poisoning tests showed that the high pressure and lower temperatures strongly favor the formation of ammonium sulphate deposits on the catalyst surface, leading to the decrease of the NH₃-SCR activity.

Due to the high formaldehyde emissions during the oxidation of hydrocarbons, the impact of HCHO on the NH₃-SCR activity was also investigated. The presence of HCHO led to the formation of significant amounts of HCN for all conventional SCR catalyst classes, which was attributed to the reaction between HCHO and NH₃. At low temperatures, the partial oxidation of HCHO to formic acid (HCOOH) was assigned to be an intermediate step during HCN formation. HCOOH reacts directly to formamide, which then decomposes to HCN. Based on the species detected in the gas stream and *in situ* DRIFTS experiments, this reaction mechanism could be confirmed and explains the simultaneous occurrence of HCHO and HCN during the oxidation of hydrocarbons over the SCR catalysts.

Finally, the impact of pressure on an exhaust gas aftertreatment system involving both a DOC and a NH₃-SCR catalyst was systematically studied. The NH₃-SCR reactions were tested in combination with an upstream DOC in a modified high-pressure test bench under varying pressure. This configuration proved to be particularly advantageous in several aspects. Firstly, the hydrocarbons were completely converted over the DOC, which prevented the formation of toxic HCHO and HCN on the subsequent NH₃-SCR catalyst. In addition, the NO_x removal activity was significantly increased due to NO₂ generation over the DOC, which supports the fast-SCR reaction. Especially the Fe-ZSM-5 catalyst benefited and showed the greatest improvement in NO_x conversion (up to 36% at 350 °C). To assess the possible potential of a catalyst volume reduction, additional catalytic tests were carried out at a higher space velocity. Increasing the space velocity from 100,000 to 150,000 h⁻¹ mimicked a catalyst volume reduction of about 33%. Under increased pressure, the performance of the DOC and Fe-ZSM-5 at 150,000 h⁻¹ GHSV was comparable to that of the catalysts under atmospheric conditions with a gas flow 100,000 h⁻¹. Considering the higher temperatures upstream of the turbocharger, even greater volume reduction seems to be possible under pre-turbocharger conditions.

Based on the results obtained in this thesis, it could be shown that for an optimal and efficient use of a pre-turbo catalyst many different factors, such as gas phase and side reactions, have to be accounted for. A positive effect of pressure was found for all investigated catalysts. Nonetheless, more realistic gas mixtures might lead to the formation of highly toxic byproducts and also to catalyst deactivation. However, these

challenges could be reduced or even eliminated by clever planning and adaptation of the exhaust system, which can significantly increase the possible potential of this application.

Kurzfassung

Aufgrund des höheren Wirkungsgrades und des daraus resultierenden geringeren CO₂-Ausstoßes sind magere Verbrennungsmotoren immer noch eine attraktive Alternative zu stöchiometrisch betriebenen Motoren, um die Emission von klimaschädlichen Gasen zu verringern. Trotz dieses Vorteils bleibt die Bildung größerer Mengen an Stickoxiden (NO_x) eines der kritischsten Nachteile von mageren Verbrennungsmotoren, da diese umwelt- und gesundheitsschädlich sind. Zur Verringerung von NO_x-Emissionen hat sich die selektive katalytische Reduktion (SCR) mittels Ammoniak (NH₃) als vielversprechendste Technologie für stationäre und mobile Emissionsquellen, aufgrund der hohen Effizienz von ionenausgetauschten Zeolithen und Vanadium-basierten Katalysatoren bei Temperaturen oberhalb 250 °C, etabliert. Bei niedrigeren Temperaturen, wie sie z. B. beim Motorstart auftreten, zeigen diese Katalysatoren meist eine geringe Aktivität. Daher stellt das schnelle Erreichen einer solchen Mindesttemperatur im Abgasstrang eine anspruchsvolle Aufgabe dar, zumal die Abgastemperatur durch immer effizientere Motoren stetig sinkt. Dadurch wird der optimale Betrieb des Katalysators erschwert, was den Einsatz neuartiger aktiver katalytischer Materialien oder bessere Abgaskonzepte erforderlich macht. Da die Entwicklung neuer Katalysatoren mit einem hohen Kosten- und Zeitaufwand verbunden ist, gewann in den letzten Jahren die Positionierung der Katalysatoren näher am Motor zunehmend an Interesse. Ein besonders vielversprechendes Konzept in diesem Zusammenhang ist die Positionierung der Katalysatoren vor dem Turbolader, wo nicht nur höhere Temperaturen, sondern auch ein höherer Druck und somit größere Verweilzeiten vorherrschen. Aktuelle Studien mit Modellgasmischungen zeigen eine enorme Aktivitätssteigerung von SCR- und Dieseloxydationskatalysatoren (DOC) bei Verwendung dieses Ansatzes. Bei einer solchen Anwendung müssen allerdings sowohl die extremen Druck-, Temperatur- und Gasflussbedingungen als auch der Einfluss realistischerer Gasmischungen auf die Katalysatorleistung berücksichtigt werden, um festzustellen, welche Vorteile und Herausforderungen sich aus dieser Positionierung ergeben.

Ziel dieser Arbeit war daher die systematische Untersuchung einer Reihe aktueller Katalysatorsysteme zur Reduktion von NO_x-Emissionen unter anwendungsnahen Vorturbolader-Bedingungen, um eine bessere Einschätzung des Potentials und der Herausforderungen einer solchen Anwendung zu ermöglichen. Hierfür wurden herkömmliche SCR-Katalysatoren (Cu-SSZ-13, Fe-ZSM-5 und V₂O₅-WO₃/TiO₂, kurz VWTi) präpariert und anschließend in einem für Hochdruckmessungen ausgelegten Teststand unter einer Vielzahl an Reaktionsbedingungen getestet. Darüber hinaus konzentrierte sich diese Arbeit sowohl auf die Aufklärung der Rolle von Katalysatorgiften und deren Abbauprodukten als auch auf die Aufdeckung einer möglichen Bildung von

Ablagerungen, die zu einer zeitweiligen oder dauerhaften Katalysatordeaktivierung führen könnten. Schließlich wurde der Einfluss höherer Drücke auf die CO-, Kohlenwasserstoff (HC)- und NO-Oxidationsaktivität eines Pt-basierten DOC und eines kombinierten DOC-SCR-Katalysatorsystems umfassend untersucht.

Zu Beginn wurden alle in dieser Arbeit hergestellten und verwendeten Katalysatoren mit einfachen Modellgasmischungen unter variierendem Druck getestet, um die Auswirkungen der Bedingungen vor dem Turbolader auf die verschiedenen SCR-Katalysatorzusammensetzungen zu untersuchen. Die Drucksteigerung führte im Fall von allen Katalysatoren zu einer gesteigerten katalytischen Aktivität. Der positive Einfluss des Drucks machte sich vor allem im niedrigen Temperaturbereich bei geringen Umsätzen bemerkbar. Da bei hohen Temperaturen und Druck homogene Gasphasenreaktionen auftreten können, wurde zusätzlich deren Auswirkung auf die katalytische Aktivität untersucht. Die dazu durchgeführten Leerrohrmessungen zeigten eine Oxidation von NO zu NO₂ von bis zu 10% und einen leichten NH₃-Verbrauch von bis zu 12% bei hohen Temperaturen und 5 bar Druck.

Obwohl die Gasphasenreaktionen für einfache Modellgasmischungen nur eine geringe Rolle spielten, wurde deren Einfluss auf die katalytische Leistung mit komplexer werdenden Mischungen zunehmend gravierender. In Gegenwart von Kohlenwasserstoffen, die unter Kaltstartbedingungen oder einer unzureichenden Leistung des vorangestellten Dieseloxidationskatalysators (DOC) vorkommen können, fanden bei hohem Druck vermehrt Gasphasenreaktionen statt. Die homogenen Radikal-Kettenreaktionen, welche bei langkettigen Kohlenwasserstoffen besonders ausgeprägt waren, veränderten nicht nur die Gaszusammensetzung, sondern führten auch zu einem Überverbrauch von NH₃. Diese Prozesse können die katalytische Reaktion beeinflussen und erfordern daher besondere Beachtung.

Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse wurden anschließend die Auswirkungen verschiedener Kohlenwasserstoffklassen auf die Aktivität der katalytischen NO_x-Reduktion im Detail untersucht. Hierbei wurde der Einfluss von kurzkettigen (Propylen), langkettigen (Dodekan) und aromatischen (*o*-Xylen) Kohlenwasserstoffen getestet. Je nach Wahl des Kohlenwasserstoffes wirkten diese sich unterschiedlich auf die Aktivität und Stabilität der Katalysatoren aus, wobei langkettige Kohlenwasserstoffe einen besonders großen Einfluss auf die katalytische Aktivität hatten. Obwohl die Erhöhung des Drucks einen grundsätzlich positiven Effekt auf die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe und ihrer Abbauprodukte zu CO und CO₂ zeigte, war keiner der getesteten SCR-Katalysatoren in der Lage, die Kohlenwasserstoffe komplett umzusetzen bzw. vollständig

zu oxidieren. Daher wurden selbst bei hohem Druck und hohen Temperaturen neben CO und CO₂ noch Emissionen von Formaldehyd (HCHO) und Cyanwasserstoff (HCN) beobachtet. Die HCN-Bildung ist besonders problematisch, da HCN als hochgiftige Verbindung eingestuft wird. Zusätzlich zu Kohlenwasserstoffen wurde auch der Einfluss von schwefelhaltigen Verbindungen als weitere potenzielle Quelle für Katalysatorvergiftung unter variierendem Druck untersucht. Die Druckerhöhung sorgte zwar auch in diesem Fall für eine Erhöhung des Umsatzes, konnte allerdings die starke Deaktivierung des Cu-Zeolithen nicht ausgleichen. Für den SO₂-resistenteren VWTi-Katalysator wurden zusätzlich Langzeitmessungen bei unterschiedlichem Druck und Temperatur durchgeführt, um die Bildung von schwefelhaltigen Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche zu untersuchen. Nach den durchgeführten SO₂-Langzeittests wurde der Katalysator mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass hoher Druck und niedrigere Temperaturen die Bildung von Ammoniumsulfat-Ablagerungen an der Katalysatoroberfläche stark begünstigen, sodass es zu einer Verringerung der NH₃-SCR Aktivität kommt.

Aufgrund der markanten HCHO-Emissionen bei der Oxidation der Kohlenwasserstoffe, wurden zusätzlich die Auswirkungen von HCHO auf die SCR untersucht. Die Anwesenheit von HCHO führte dabei bei allen getesteten SCR-Katalysatoren zu signifikanten Mengen HCN. Diese HCN-Bildung konnte auf die Reaktion zwischen HCHO und NH₃ zurückgeführt werden. Als Zwischenschritt der HCN-Bildung wurde die partielle Oxidation von HCHO zu Ameisensäure (HCOOH) bei niedrigen Temperaturen angenommen. HCOOH reagiert direkt weiter zu Formamid, welches sich im Anschluss zu HCN zersetzt. Dieser Reaktionsmechanismus konnte anhand der im Gasstrom detektierten Spezies und *in situ* DRIFTS-Experimenten unterstützt werden und erklärt das zeitgleiche Vorkommen von HCHO und HCN bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen an den SCR-Katalysatoren.

Abschließend wurde der Einfluss des Drucks auf ein Abgasnachbehandlungssystem bestehend aus der Kombination von DOC und NH₃-SCR-Katalysator systematisch untersucht. Die NH₃-SCR-Reaktionen wurden in Kombination mit einem vorgeschalteten DOC in einem modifizierten Hochdruckteststand unter variierendem Druck getestet. Diese Konfiguration erwies sich in mehrerlei Hinsicht als besonders vorteilhaft. Zum einen wurden die Kohlenwasserstoffe vollständig umgesetzt, was die Bildung von giftigen HCHO und HCN am nachfolgenden NH₃-SCR-Katalysator verhindert. Außerdem wurde der NO_x-Umsatz durch die NO₂-Bildung über den DOC deutlich erhöht, da dadurch die Fast-SCR vorherrschte. Vor allem der Fe-ZSM-5 profitierte dabei vom anwesenden NO₂ und wies die größte Verbesserung des NO_x-Umsatzes (bis zu 36% bei 350 °C) auf. Um das mögliche Potential einer Volumenreduktion des Katalysators abschätzen zu können,

wurden außerdem die katalytischen Tests bei einer höheren Raumgeschwindigkeit durchgeführt. Die Erhöhung der Raumgeschwindigkeit von 100.000 auf 150.000 h⁻¹ imitierte eine Volumenreduktion von 33%. Unter erhöhtem Druck war die Leistung von DOC und Fe-ZSM-5 bei einer Raumgeschwindigkeit von 150.000 h⁻¹ vergleichbar mit der der Katalysatoren unter atmosphärischen Bedingungen und einer Raumgeschwindigkeit von 100.000 h⁻¹. Bei Berücksichtigung der höheren Temperaturen vor dem Turbolader ist unter Vorturbolader-Bedingungen sogar eine noch größere Volumenreduktion möglich.

Anhand der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse konnte gezeigt werden, dass für eine optimale und effiziente Nutzung der „Vorturbolader-Katalyse“ viele unterschiedliche Faktoren, wie z.B. Gasphasen- und Nebenreaktionen, berücksichtigt werden müssen. Ein positiver Effekt des Drucks wurde für alle untersuchten Katalysatoren festgestellt. Bei realistischeren Gasmischungen kann es jedoch zur Bildung von hochtoxischen Nebenprodukten und zudem zur Deaktivierung des Katalysators kommen. Diese Herausforderungen könnten allerdings durch geschickte Planung und Anpassung des Abgassystems verringert oder sogar behoben werden, was das mögliche Potential dieser Anwendung deutlich steigern kann.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Abstract..... | i |
| Kurzfassung..... | v |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik..... | 3 |
| 2.1 Abgaszusammensetzung eines mageren Dieselmotors | 3 |
| 2.2 Abgasnachbehandlung von Dieselmotoren..... | 4 |
| 2.3 Dieseloxidationskatalysatoren | 6 |
| 2.4 Selektive Katalytische Reduktion von NO _x mit Hilfe von Ammoniak..... | 8 |
| 2.4.1 Vanadium-basierte Katalysatoren | 9 |
| 2.4.2 Ionenausgetauschte Zeolithe | 13 |
| 2.5 Motornahe Abgasnachbehandlung | 19 |
| 2.5.1 Stand der Technik bei der Katalyse in Vorturbolader-Position..... | 20 |
| 2.5.2 Herausforderungen der Katalyse vor dem Turbolader | 22 |
| 3 Zielsetzung | 25 |
| 4 Materialien und Methoden | 27 |
| 4.1 Katalysatorpräparation | 27 |
| 4.1.1 SCR-Katalysatoren | 27 |
| 4.1.2 Dieseloxidationskatalysator | 29 |
| 4.2 Charakterisierungsmethoden | 30 |
| 4.2.1 N ₂ -Physisorption | 30 |
| 4.2.2 CO-Chemisorption..... | 31 |
| 4.2.3 Röntgendiffraktometrie (XRD) | 31 |
| 4.2.4 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)..... | 31 |
| 4.2.5 Raman-Spektroskopie | 32 |
| 4.2.6 Diffuse Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) | 33 |
| 4.2.7 Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) | 35 |
| 4.3 Teststand und Durchführung katalytischer Tests | 36 |
| 5 Einfluss des Drucks auf Katalysatoraktivität unter SCR-Modellbedingungen | 41 |
| 5.1 Einleitung und Vorgehensweise | 41 |
| 5.2 Charakterisierung | 42 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 5.3 | Wabenkörperpräparation | 44 |
| 5.4 | Reaktionsbedingungen | 46 |
| 5.5 | Gasphasenreaktionen | 47 |
| 5.6 | Katalysortestung | 49 |
| 5.7 | Zusammenfassung und Schlussfolgerung | 56 |
| 6 | Rolle der Gasphasenreaktionen unter realitätsnahen Bedingungen vor dem Turbolader | 59 |
| 6.1 | Einleitung und Vorgehensweise | 59 |
| 6.2 | Reaktionsbedingungen | 60 |
| 6.3 | Gasphasenreaktionen in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen | 61 |
| 6.4 | Gasphasenreaktionen in Anwesenheit von SO ₂ | 70 |
| 6.5 | Zusammenfassung und Schlussfolgerung | 71 |
| 7 | Einfluss von Katalysatorgiften auf NH ₃ -SCR-Katalysatoren unter Vorturbolader-Bedingungen | 73 |
| 7.1 | Einleitung und Vorgehensweise | 73 |
| 7.2 | Reaktionsbedingungen | 74 |
| 7.3 | Einfluss von Katalysatorgiften auf Vanadium-basierte Katalysatoren | 76 |
| 7.3.1 | NH ₃ -SCR in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen | 76 |
| 7.3.2 | SO ₂ -Vergiftung und Bildung von Ablagerungen | 86 |
| 7.4 | Einfluss von Katalysatorgiften auf Zeolith-basierte Katalysatoren | 92 |
| 7.4.1 | NH ₃ -SCR in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen | 92 |
| 7.4.2 | SO ₂ -Vergiftung und Bildung von Ablagerungen | 106 |
| 7.5 | Zusammenfassung und Schlussfolgerung | 108 |
| 8 | Auswirkungen von Formaldehyd auf die Aktivität und die Bildung von Nebenprodukten | 111 |
| 8.1 | Einleitung und Vorgehensweise | 111 |
| 8.2 | Reaktionsbedingungen | 112 |
| 8.3 | Katalytische Aktivität und Emissionsbildung | 113 |
| 8.4 | Ergebnisse der <i>in situ</i> DRIFTS-Experimente | 122 |
| 8.5 | Zusammenfassung und mechanistische Schlussfolgerung | 124 |
| 9 | Kombination aus Dieseloxydations- und SCR-Katalysator unter Vorturbolader-relevanten Bedingungen | 127 |
| 9.1 | Einleitung und Vorgehensweise | 127 |
| 9.2 | Reaktionsbedingungen und Anpassung des Teststands | 128 |

| | |
|---|------|
| 9.3 Katalysatorleistung des separaten Dieseloxydationskatalysators..... | 129 |
| 9.4 Gemeinsame Testung von Dieseloxydations- und SCR-Katalysator..... | 131 |
| 9.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerung | 137 |
| 10 Fazit und Ausblick..... | 139 |
| 11 Literaturverzeichnis..... | 145 |
| Anhang A | I |
| Abkürzungsverzeichnis..... | I |
| Ergänzendes Material..... | II |
| Anhang B | XI |
| Lebenslauf | XI |
| Betreute Studienarbeiten..... | XII |
| Publikationen | XIII |
| Danksagung..... | XVI |
| Eidesstattliche Erklärung | XIX |

1 Einleitung

Ohne Mobilität und Transport ist der moderne und flexible Lebensstil unserer heutigen Zeit unvorstellbar. Aus diesem Grund hat in den letzten Jahrzehnten die Zahl der neu zugelassenen Fahrzeuge, Personenkraftwagen (PKW) sowie Nutzfahrzeuge, weltweit kontinuierlich zugenommen.¹ Alleine in Deutschland ist die Anzahl von PKW um über sechs Millionen innerhalb von 12 Jahren angestiegen (Abbildung 1a).² Dabei stellen Verbrennungsmotoren, die mit Luftüberschuss (Magermixmotoren wie z.B. Direkteinspritzer oder Dieselmotoren) betrieben werden, aufgrund ihrer höheren Effizienz und des damit verbundenen geringeren CO₂-Ausstoßes, einen beachtlichen Anteil von 31% am Fahrzeugmarkt dar (Abbildung 1b). Ein weiterer Vorteil von mageren Verbrennungsmotoren gegenüber einem Benzinmotor ist die mögliche Nutzung von erneuerbaren Kraftstoffen, welche zu einer zusätzlichen Reduktion von CO₂-Emissionen führt.³⁻⁴

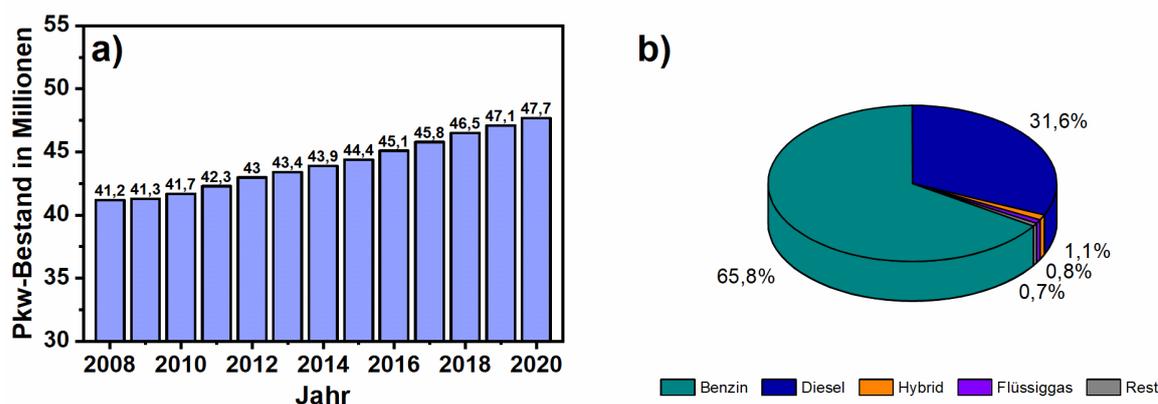


Abbildung 1: a) Entwicklung der Anzahl zugelassener PKW-Fahrzeuge von 2008 bis 2020 in Deutschland, b) Anteil der Fahrzeuge nach Kraftstoffart im Jahr 2020 in Deutschland.²

Trotz des großen CO₂-Einsparpotentials weisen die mageren Verbrennungsmotoren jedoch auch Nachteile gegenüber stöchiometrisch betriebenen Motoren auf. Einer dieser Nachteile ist die Emission größerer Mengen von Stickoxiden (NO_x), welche unter sauerstoffreichen Bedingungen nur schwer zu verhindern sind. Diese NO_x entstehen Großteils bei hohen Verbrennungstemperaturen (>2000 K) durch die Reaktion von Luftstickstoff mit Sauerstoff⁵⁻⁶ und stellen sowohl für die Natur, als auch für die menschliche Gesundheit eine signifikante Gefährdung dar.⁷⁻⁹ Da der Straßenverkehr für einen wesentlichen Anteil von ca. 34% (siehe Abbildung 2) der Gesamtemissionen an NO_x verantwortlich ist, ist eine Verringerung des NO_x-Ausstoßes im Transportsektor durch eine effiziente NO_x-Reduktion essenziell für den Schutz von Mensch und Umwelt.

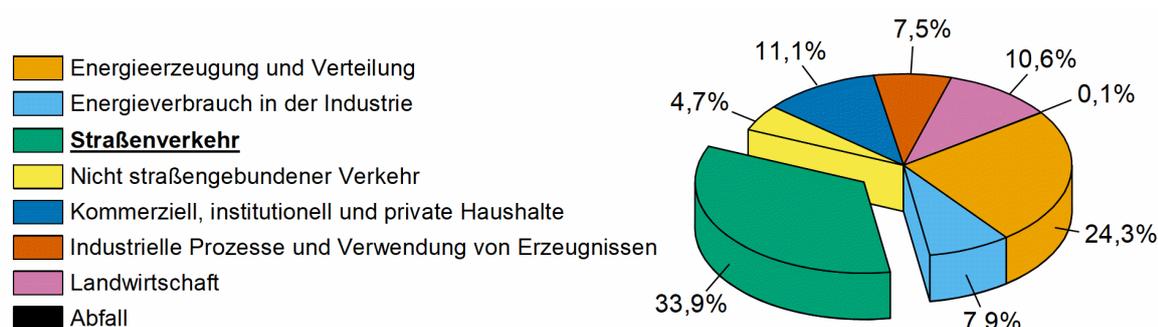


Abbildung 2: Anteile der Stickoxidemissionen verschiedener Bereiche im Jahr 2017 (Deutschland).¹⁰

Eine Verringerung der emittierten Stickoxide kann durch Optimierung des Verbrennungsvorgangs und mit Hilfe von Katalysatoren erreicht werden. Durch die Optimierung des Verbrennungsvorgangs (Treibstoffeinspritzung, Abgasrückführung etc.) und die daraus resultierenden geringeren Temperaturen in der Verbrennungskammer kann die Bildung von NO_x bereits signifikant verringert, jedoch nicht komplett unterdrückt werden.¹¹⁻¹² Nachteilig sind zudem die größeren Mengen an Ruß, die dabei entstehen. Daher müssen für eine vollständige NO_x -Umsetzung Katalysatoren verwendet werden. Für die NO_x -Reduktion haben sich vor allem die Abgasnachbehandlungstechnologien der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) und der NO_x -Speicherreduktion etabliert.¹³⁻¹⁴ Für eine gute katalytische Aktivität muss bei der Verwendung von Katalysatoren jedoch stets für optimale Reaktionsbedingungen gesorgt werden, was eine Herausforderung in mobilen Anwendungen darstellt. Einer der wichtigsten Faktoren ist dabei die Abgastemperatur, welche allerdings mit der Einführung neuer effizienterer Motoren stetig sinkt. Aus diesem Grund müssen Katalysatoren bereits im niedrigen Temperaturbereich aktiv sein oder an wärmeren Positionen im Abgasstrang bzw. näher an den Motor angebracht werden. Da die Entwicklung neuer und aktiver katalytischer Materialien mit einem enormen finanziellen und zeitlichen Aufwand verbunden ist, sorgt die motornahere Positionierung von Katalysatoren aktuell für gesteigertes Interesse. Auf diese Weise kann der Wärmeverlust des Abgases bis zum Erreichen des Katalysators signifikant verringert werden, was zu einem gesteigerten Schadstoffumsatz führt.¹⁵ Besonders attraktiv in diesem Zusammenhang ist die Positionierung des Katalysators vor dem Turbolader. In diesem Fall kann der NO_x -Umsatz des Katalysators nicht nur durch eine Temperatursteigerung von bis zu 180 °C ,¹⁶ sondern auch durch die Druckerhöhung, welche zu einer höheren Verweilzeit führt, positiv beeinflusst werden.¹⁷ Trotz dieser Vorteile darf nicht unbeachtet bleiben, dass eine solche Anwendung mit einigen Herausforderungen verbunden ist, die das mögliche Potential stark limitieren können.

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Abgaszusammensetzung eines mageren Dieselmotors

Das Abgas, welches bei der Verbrennung von kohlenwasserstoffbasierten Treibstoffen entsteht, besteht zu großen Teilen aus N_2 , O_2 , CO_2 und H_2O . Aufgrund der teilweise unvollständigen Verbrennung des Kraftstoffes sind im Abgas neben diesen Hauptkomponenten auch kleinere Mengen an schädlichen Nebenprodukten, wie Kohlenmonoxid (CO), unverbrannte Kohlenwasserstoffe (CH), NO_x und Rußpartikel (PM) enthalten. Je nach Art des Verbrennungsmotors, dem Luft-/Brennstoffverhältnisses und des verwendeten Treibstoffes kann die Zusammensetzung der Schadstoffe variieren. In Abbildung 3 sind exemplarisch die Abgaszusammensetzungen eines konventionellen Ottomotor und Dieselmotors abgebildet. Im Vergleich zu einem stöchiometrisch betriebenen Ottomotor bildet der Dieselmotor zwar insgesamt geringere Mengen an Schadstoffe, emittiert allerdings größere Mengen an Ruß und NO_x .

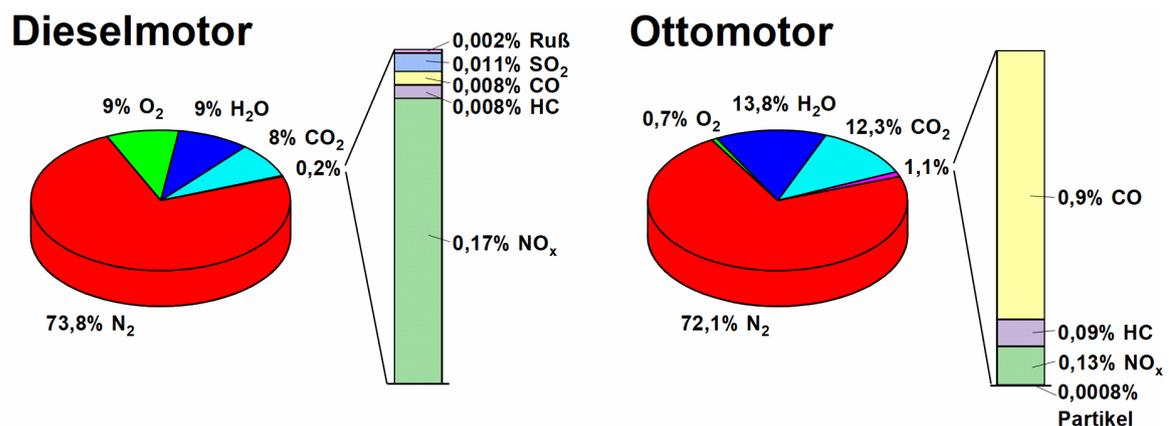


Abbildung 3: Abgaszusammensetzungen herkömmlicher Diesel- und Ottomotoren ohne Katalysator in Volumenprozent. Angepasst (Umformatiert) mit Genehmigung von Eckert et al.¹⁸: Springer Nature, Grundlagen Verbrennungsmotoren von Günter P. Merker und Rüdiger Teichmann, Copyright 2014 ©.

Der bei der Verbrennung von Diesel entstehende Ruß, welcher aus einer Mischung von Kohlenstoffpartikeln und darauf adsorbierten unverbrannten bzw. teiloxidierten Kohlenwasserstoffen besteht, stellt für die Atemwege eine Gefahr dar.¹⁹⁻²⁰ Die Größe der Rußpartikel spielt neben der chemischen Zusammensetzung dabei eine wichtige Rolle in Bezug auf ihrer Schädlichkeit.²¹ Abhängig von der Größe können die Rußpartikel neben Entzündungen in der Lunge auch Krebsgeschwüre verursachen und müssen daher aus dem Abgas weitestgehend entfernt werden.

Im Fall von Dieselfahrzeugen gehören die Stickoxide neben dem Feinstaub zu den in größeren Mengen emittierten Schadstoffen. Die Stickoxide, kurz NO_x genannt, können bei

häufiger und konzentrierter Exposition zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen führen. Die NO_x können unter anderem Schäden und Irritationen an den Atemwegen und den Blutgefäßen oder sogar im Fall von einer längeren Exposition Lungenkrebs verursachen.^{7, 22} Die Menschen in verkehrsreichen Umgebungen weisen dabei eine deutlich höhere gesundheitliche Belastung auf.²³⁻²⁴ Neben gesundheitlichen Beeinträchtigungen stellen NO_x auch ein Problem für die Natur dar. Sie sind sowohl für die Verringerung des Stratosphärenozons als auch für die Bildung von bodennahem Ozon und saurem Regen verantwortlich.^{9, 25} Das bodennahe Ozon kann dabei zu Reizungen der Atemwege führen und ist zusätzlich einer der Auslöser für Smog.^{8, 14, 26} Dieser entsteht durch die Reaktion von Ozon mit anderen organischen, in der Luft vorliegenden Verunreinigungen, was die Bildung von weiteren Stickoxiden und organischen Nitraten zur Folge hat. Dieses Gemisch ist unter dem Sammelbegriff photochemischer Smog zusammengefasst.^{25, 27} Bei der Reaktion von NO_x mit Atmosphärensauerstoff werden kleine Mengen salpetrige Säure und Salpetersäure gebildet. Diese treffen dann als sauren Regen auf die Erde, übersäuern die Böden und schaden den Pflanzen.²⁸ Bis heute gehört der Transportsektor zusammen mit Kraftwerken zu den größten NO_x -Quellen. Aus diesen Gründen gehören Stickoxide zu den gesetzlich regulierten Schadstoffen in der Euro-Norm.²⁹

2.2 Abgasnachbehandlung von Dieselmotoren

Da im Vergleich zu stöchiometrisch betriebenen Benzinmotoren die Dieselmotoren unter mageren (Luftüberschuss) Bedingungen betrieben werden, kann in diesem Fall kein Drei-Wege-Katalysator, der CO bzw. Kohlenwasserstoffe (C_xH_y) oxidiert und gleichzeitig NO_x reduziert, verwendet werden. Aus diesem Grund besteht das Abgasnachbehandlungssystem von Dieselmotoren aus mehreren Komponenten. Im Weiteren werden die Funktion und der Aufbau von einzelnen Katalysatoren näher beschrieben. Zwei mögliche schematische Aufbauten solcher Dieselaabgasstränge sind in Abbildung 4 gezeigt. Dabei trifft das Abgas zuerst auf einen sogenannten Dieseloxidationskatalysator, kurz DOC. Die Hauptaufgabe von diesem ist die vollständige Oxidation von C_xH_y und CO zu ungefährlichem CO_2 und H_2O . Außerdem findet am DOC die Oxidation von NO zu NO_2 statt. Das entstehende NO_2 spielt später nicht nur bei der NO_x -Entfernung, sondern auch bei der DPF-Regeneration eine wichtige Rolle.³⁰⁻³⁵ Nach dem DOC ist üblicherweise ein Partikelfilter angebracht. Dieser besteht aus einem keramischen Monolithen, dessen Kanäle wechselseitig verschlossen sind. Dies führt dazu, dass das Abgas durch die porösen Wände des DPF strömt, wobei die Feinstaubpartikel aus den Abgasstrom gefiltert werden. Der sich mit der Zeit zusetzende Filter kann entweder aktiv oder passiv regeneriert werden. Bei der aktiven Regeneration

werden die Feinstaubpartikel unter hohen Temperaturen (ca. 600 °C) mit Sauerstoff verbrannt, während bei der passiven Regeneration diese mit NO₂ bereits bei niedrigeren Temperaturen (200-500 °C) katalytisch umgesetzt werden.^{30, 36} Nach dem DOC und DPF sind im Abgas noch Stickoxide enthalten.

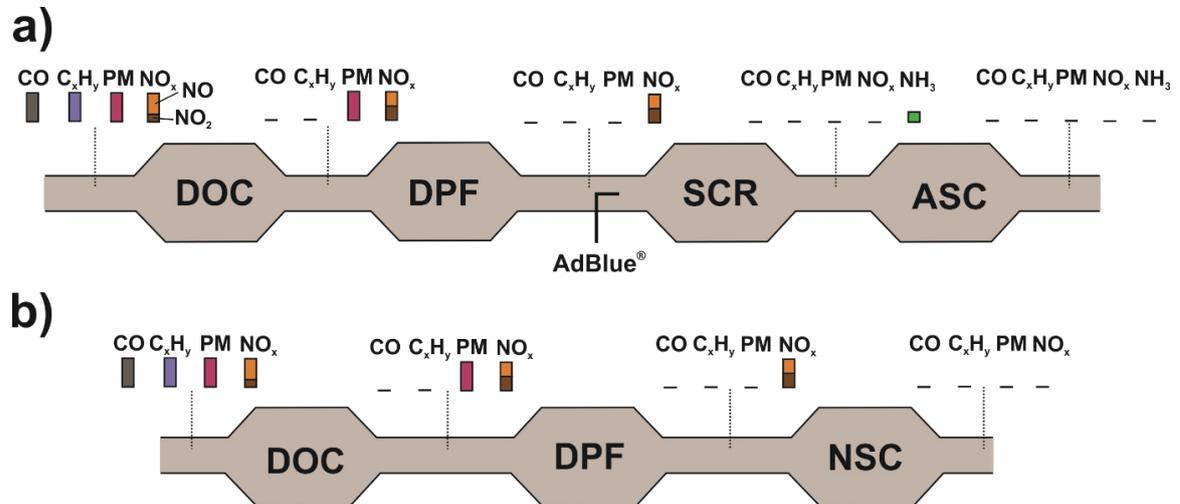


Abbildung 4: Schematische Abbildung von zwei Dieselabgassträngen und der qualitativen Abgaszusammensetzung nach den jeweiligen Katalysatoren: a) Abgasstrang mit integrierter SCR und nachfolgendem ASC und b) Abgasstrang mit NSC. Angelehnt an Åberg et al.³⁷ und Maunula et al.³⁸

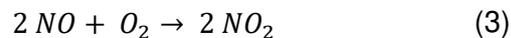
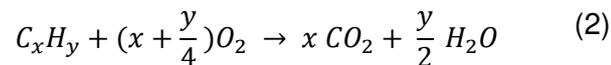
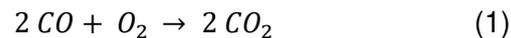
Diese können mit Hilfe von Speicherreduktionskatalysatoren (NSC) oder mit SCR-Katalysatoren umgesetzt werden. Im Falle der NSC werden die NO_x auf einer Speicherkomponente gebunden und somit aus dem Abgas entfernt. In regelmäßigen Abständen wird durch kurzfristig fettem Motorbetrieb die Speicherkomponente regeneriert und die zwischengespeicherten NO_x über ein Edelmetall, meist Pt, mit Kohlenwasserstoffen umgesetzt. Somit benötigt der NSC kein zusätzlich dosiertes Reduktionsmittel und kann direkt durch Anpassung des Motorbetriebs regeneriert werden. Aufgrund der einfachen Infrastruktur und dem daraus resultierenden geringeren Platzverbrauch, wird meist in kleinen Fahrzeugen ein NSC verbaut.³⁹ Bei größeren Fahrzeugen mit höheren Motorlasten kommt hingegen die SCR-Technologie zum Einsatz, da diese dem NSC bei mittleren bis hohen Temperaturen (>200 °C) deutlich überlegen ist und zudem bei steigendem Katalysatorvolumen einen Kostenvorteil aufweist.⁴⁰⁻⁴¹ Im Fall von der SCR-Technologie ist der Zusatz eines Reduktionsmittels für die katalytische Reduktion von NO_x erforderlich. Hierbei kann es sich je nach Art des Motors und/oder des Treibstoffes z.B. um Kohlenwasserstoffe (HC-SCR),⁴²⁻⁴³ Wasserstoff (H₂-SCR)⁴⁴ oder Ammoniak (NH₃-SCR)⁴⁵⁻⁴⁶ handeln. In einem Großteil der Fahrzeuge hat sich NH₃, welches in Form einer im Vergleich zu gasförmigen NH₃ sicher transportierbaren Harnstofflösung mitgeführt wird, als Reduktionsmittel durchgesetzt. Dieser Harnstoff wird im Abgasstrang durch Thermolyse und Hydrolyse zu NH₃ umgesetzt. Da NH₃ eine

gesundheitsschädliche sowie umweltgefährdende Verbindung ist und die passende Dosierung unter den dynamischen Bedingungen im Fahrzeug eine Herausforderung darstellt, befindet sich nach dem SCR-Katalysator in den meisten Fällen ein Ammoniak-Schlupf-Katalysator (ASC), der das überdosierte NH_3 selektiv zu N_2 und H_2O umsetzt.⁴⁷

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche SCR-Katalysatoren sowohl separat als auch in Kombination mit einem DOC getestet, weshalb diese Katalysatorgruppen und deren theoretischer Hintergrund in den folgenden Kapiteln genauer dargestellt werden.

2.3 Dieseloxydationskatalysatoren

Als Dieseloxydationskatalysatoren werden edelmetallbasierte Katalysatoren bezeichnet, die unter mageren Bedingungen das im Dieselaabgas enthaltene Kohlenmonoxid (CO) und die unverbrannten Kohlenwasserstoffe (C_xH_y) zu CO_2 und H_2O oxidieren (Gleichung 1 und 2). Als Oxidationsmittel wird Luftsauerstoff verwendet, welcher im mageren Abgas zu großen Mengen (ca. 9%, siehe Abbildung 3) vorhanden ist.



Wie bereits im früheren Kapitel erwähnt, oxidiert der DOC zusätzlich auch Teile von NO zu NO_2 , was in Reaktionsgleichung (3) dargestellt ist.^{13, 48} Durch die Bildung von NO_2 können sowohl die Effektivität der nachgeschalteten NSC bzw. SCR-Katalysatoren, als auch die passive Regeneration des DPF im Abgasstrang signifikant gesteigert werden.^{34, 49-50} Das Bereitstellen von NO_2 für die nachfolgenden Katalysatoren und die Erhöhung der Abgastemperatur aufgrund der exothermen CO - und C_xH_y -Oxidation sind die Hauptgründe für die traditionelle Positionierung des DOC an erster Stelle im Abgasstrang. Die höchste katalytische Aktivität der NO -Oxidation wird üblicherweise bei einer Temperatur von 250 - 300 °C erreicht. Unterhalb dieser Temperatur ist die Reaktion kinetisch limitiert, während bei höheren Temperaturen die Rückreaktion (NO_2 -Dissoziation) aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts mehr bevorzugt wird.⁵¹ Ein zusätzlicher Grund für den geringen Anteil an NO_2 im niedrigeren Temperaturbereich ist die Reduktion von NO_2 mit CO und C_xH_y zu NO . Diese Reaktion dominiert so lange, bis die Kohlenstoffspezies zu einem Großteil umgesetzt sind, was erst bei höheren Temperaturen stattfindet.⁵² Außerdem findet unter den mageren Bedingungen im Temperaturbereich um 250 °C eine unerwünschte Nebenreaktion zwischen NO_x und Propylen (C_3H_6) statt, während welcher die NO_x mit einer hohen Selektivität zu dem klimaschädlichen N_2O reduziert werden. Mit

steigendem C_xH_y -Umsatz steigt auch der Anteil an gebildetem N_2O , was auf eine freiere Oberfläche mit mehr Sauerstoffatomen zurückzuführen ist.⁵³

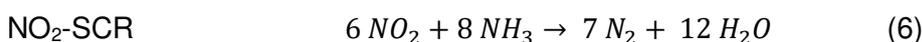
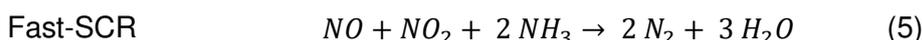
Generell haben sich Platin (Pt) und/oder Palladium (Pd) als katalytisch aktive Spezies in Oxidationsreaktionen erwiesen. Es wurde auch versucht, Rhodium (Rh) als DOC zu verwenden. Allerdings besitzt dieses eine schlechtere Oxidationsaktivität als Pt und Pd. Der bis zu 17-mal höhere Preis von Rh im Vergleich zu Pt (Stand 2020), macht seine Verwendung noch weniger attraktiv.⁵⁴⁻⁵⁵ Verglichen mit Pd besitzt Pt eine höhere katalytische Aktivität und weist zudem eine ausreichende Stabilität gegenüber Schwefelvergiftung auf.⁵⁶ Außerdem ist Pt aktiv für die NO-Oxidation, wobei seine Aktivität von der Art der vorliegenden Pt-Spezies und der Partikelgröße stark abhängt.⁵⁷ Nachteilig am Pt ist jedoch seine Anfälligkeit gegenüber hydrothormaler Alterung.⁵⁷⁻⁵⁸ So führen Temperaturen von über 600 °C zu einem starken Sintern der Platinpartikel und damit zu einem signifikanten Verlust an katalytisch aktiver Oberfläche. Aufgrund der korrosiven und vor allem katalytisch vergiftenden Eigenschaften von SO_3 und H_2SO_4 stellt zudem die Oxidation von SO_2 an Pt ein Problem für die nachfolgenden Katalysatoren dar.⁵⁹⁻⁶⁰ Alternativ zum Pt kann auch Pd als DOC eingesetzt werden. Palladium besitzt eine bessere hydrothermale Stabilität und eine höhere Methan- (CH_4) und Propan (C_3H_8)-Oxidationsaktivität, was Pd zu einem wichtigen Bestandteil der Oxidations-katalysatoren vor allem in mageren Erdgasmotoren macht.⁶¹ Nachteilig bei Pd ist seine Anfälligkeit gegenüber Schwefelvergiftung und Wasser, welche schließlich zur Deaktivierung des Katalysators führen.⁶²⁻⁶³ Um die jeweiligen Vorteile der beiden Elemente zu vereinen, wurden diese in Form von bimetallischen Pt/Pd-Katalysatoren kombiniert. Dadurch konnte nicht nur die katalytische Aktivität, sondern auch die thermische Stabilität deutlich gesteigert werden.⁶⁴⁻⁶⁵ So kann die Pt-Dispersion in Anwesenheit von Pd während der Alterung bei hohen Temperaturen erhalten bleiben.⁶⁶ Als Mischungsverhältnis haben sich vor allem Katalysatoren mit einem größeren Pt-Anteil bewährt.⁶⁷ Neben der Art des verwendeten Edelmetalls spielt auch das Trägermaterial eine wichtige Rolle. Aufgrund seiner großen spezifischen Oberfläche und der Formstabilität, auch bei Temperaturen von über 700 °C, hat sich vor allem γ - Al_2O_3 als Träger etabliert.⁶⁸ Eine Alternative zum Al_2O_3 bietet das CeO_2 , welches aufgrund seiner Sauerstoffspeichereigenschaften normalerweise bei Drei-Wege-Katalysatoren Anwendung findet. Neben der Sauerstoffspeicherung unterstützt CeO_2 eine gleichmäßige Verteilung der Edelmetallspezies auf der Trägeroberfläche, was die katalytische Aktivität des DOC erhöht, und sorgt durch eine starke Edelmetall-Träger-Wechselwirkung für eine verbesserte Sinterresistenz der Edelmetallen bei hohen Temperaturen.⁶⁹⁻⁷⁰ Bei Verwendung von gemischten Al_2O_3 - CeO_2 -Trägern wurde außerdem eine Verringerung der

inhibierenden Wirkung von H_2O am Pd und eine Steigerung der NO-Oxidation beobachtet.^{63, 71}

2.4 Selektive Katalytische Reduktion von NO_x mit Hilfe von Ammoniak

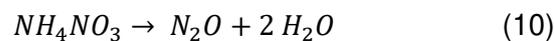
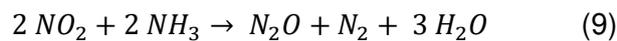
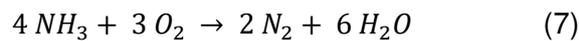
Wie schon zuvor in Kapitel 2.2 erwähnt, wird für eine effiziente Reduktion von Stickoxiden bei mittleren bis hohen Temperaturen die SCR-Technologie verwendet. Aufgrund des erhöhten Platzbedarf im Vergleich zum NSC findet die SCR ihre Anwendung vor allem in Schwerlastfahrzeugen, größeren Personenkraftwagen und stationären Anlagen.⁴⁰ In mobilen Fahrzeugen ist die NH_3 -SCR am weitesten verbreitet. Wie der Name schon erahnen lässt, wird in diesem Fall NH_3 als Reduktionsmittel verwendet. Da die Lagerung und Handhabung von gasförmigem NH_3 ein potenzielles Risiko mit sich bringt, wird dieses in Form einer ungefährlichen wässrigen Harnstofflösung (z.B. AdBlue) im Fahrzeug mitgeführt.¹³ Harnstoff zersetzt sich durch Thermolyse und anschließender Hydrolyse zu zwei NH_3 und einem CO_2 -Molekül. Der erste Schritt (Thermolyse) findet erst bei Temperaturen von über $133\text{ }^\circ\text{C}$ statt.⁷² Für den zweiten Schritt (Hydrolyse) ist außerdem die Verwendung eines Katalysators notwendig, da die Reaktion sonst zu langsam abläuft.⁷³ Als Hydrolyse-Katalysator können entweder separate Katalysatoren bestehend aus TiO_2 und Al_2O_3 oder der SCR-Katalysator selbst verwendet werden.⁷⁴⁻⁷⁵

Die Zusammensetzung der NO_x im Abgas spielt eine entscheidende Rolle bei den SCR-Reaktionen. Wenn das Abgas den Motor verlässt, bestehen die Stickoxide im Abgasstrom im Normalfall zu einem Großteil aus NO (ca. 80%).⁷⁶ Unter diesen Bedingungen findet die sogenannte Standard-SCR statt (Gleichung 4). Bei einem NO/NO_2 Verhältnis von ca. 1 wird die Fast-SCR begünstigt (Gleichung 5), welche eine besonders hohe Reaktionsgeschwindigkeit und somit gute Umsätze bei tiefen Temperaturen aufweist. Das NO_2 für die Fast-SCR wird primär im DOC erzeugt. Durch die Anpassung des DOC kann somit der Umsatz von SCR-Katalysatoren gesteigert werden. Steigt der NO_2 -Anteil weiter, wird die sogenannte NO_2 -SCR (Gleichung 6) beobachtet, welche aufgrund ihrer wesentlich langsameren Reaktionsgeschwindigkeit auch Slow-SCR genannt wird.⁷⁷⁻⁷⁹



Unter SCR-Bedingungen finden jedoch nicht nur die SCR-relevanten Reaktionen, sondern auch unerwünschte Nebenreaktionen statt. Eine dieser Nebenreaktionen ist die Ammoniakoxidation zu N_2 (Gleichung 7), welche vor allem bei höheren Temperaturen begünstigt abläuft. Diese Nebenreaktion führt nicht nur zu einem Überverbrauch von NH_3 ,

sondern auch zur Bildung von anderen Stickoxiden wie NO, NO₂ und N₂O.⁸⁰ In Anwesenheit von NO₂ kann NH₃ zudem in weiteren Nebenreaktionen zu Ammoniumnitrat (NH₄NO₃) und Lachgas (N₂O) umgesetzt werden (Gleichung 8 und 9). Vor allem das N₂O ist hierbei ein unerwünschtes Reaktionsprodukt, da es sogar einen größeren klimaschädlichen Effekt als CO₂ hat.⁵⁰ Zusätzlich kann abgelagertes NH₄NO₃, bei seiner Zersetzung, ab Temperaturen von ca. 250 °C, ebenfalls N₂O bilden (Gleichung 10).³⁹



Aus diesem Grund zeichnet einen guten SCR-Katalysator neben einer hohen katalytischen Aktivität auch die Unterdrückung von unerwünschten Nebenreaktionen aus. Zu den etabliertesten Katalysatoren der NH₃-SCR gehören Vanadium-basierte Katalysatoren und ionenausgetauschte Zeolithe.⁷⁸

2.4.1 Vanadium-basierte Katalysatoren

Vanadium-basierte Katalysatoren sind sowohl in der Industrie bei stationären Anlagen und Kraftwerken als auch im mobilen Sektor bei Fahrzeugen und Schiffen weit verbreitet. Bei der mobilen Anwendung haben sich vor allem Katalysatoren der Zusammensetzung V₂O₅-WO₃/TiO₂ (kurz VWTi) bewährt. Die gängigsten Methoden zur Präparation dieser Katalysatoren sind die Trockenimprägnierung und das Grafting.⁸¹⁻⁸² Als Trägermaterial wird meist TiO₂ verwendet, da dieses im Vergleich zu Al₂O₃ und SiO₂ bei gleicher Vanadium-Beladung einen höheren NO_x-Umsatz und eine größere N₂-Selektivität aufweist.⁸³ Das verwendete TiO₂ liegt in der Anatas-Struktur vor, welche unter den möglichen TiO₂-Strukturen die größte Oberfläche von ca. 70-100 g/m² besitzt.⁸⁴⁻⁸⁵ TiO₂ erhöht zudem die Reduzierbarkeit des Vanadiums, was neben der großen spezifischen Oberfläche einer der weiteren Vorteile von TiO₂ ist.⁸³ Außerdem sorgt TiO₂ für eine limitierte und reversible Sulfatierung der Oberfläche,⁸⁰ was vor allem bei größeren Konzentrationen an Schwefelverbindungen im Abgas von Nutzen ist.

Die auf der Oberfläche vorhandenen Vanadium Spezies werden in der Literatur häufig einfach als V₂O₅ bezeichnet, obwohl deren Struktur stark von der Beladungsmenge (siehe Abbildung 5) abhängt. So haben Amiridis et al.⁸⁶ und Lai et al.⁸⁷ gezeigt, dass das Vanadium bei niedrigen Beladungen (>2,0 Gew.-% bei einer Trägeroberfläche von ca.

50 g/m²) hauptsächlich als isoliertes tetraedrisch koordiniertes Vanadat vorliegt. Mit steigender Beladung nimmt jedoch der Anteil an oligomeren Vanadaten zu, bis sich fast eine Vanadat-Monolage auf der Katalysatoroberfläche ausgebildet hat. Wird die Beladung weiter erhöht, bilden sich mikrokristalline V₂O₅-Partikel auf den oligomeren Vanadaten (>7,0 Gew.-% bei einer Trägeroberfläche von ca. 50 g/m²). Die höchste Aktivität von Vanadium wurde bei einer Beladung von 6,0 Gew.-% V₂O₅ erreicht.⁸³ Allerdings nimmt mit steigender Beladung gleichzeitig die Katalysatorstabilität gegenüber hydrothormaler Alterung ab. Diese Stabilitätsverringering kann zum einen durch den auftretenden Anatas-Rutil-Übergang, welcher bei höheren V₂O₅-Beladungsmengen begünstigt wird, aber auch durch Sintern der katalytischen Oberfläche erklärt werden.^{81, 88} Die starken Aktivitätsverluste werden bei Temperaturen ab 600 °C bereits bei Beladungen über 2,6 Gew.-% deutlich beobachtet.⁸⁵ Aus diesem Grund haben sich in vielen Anwendungen V₂O₅-Beladungen von 2,0-2,6 Gew.-% als Kompromiss zwischen Aktivität und Stabilität etabliert.

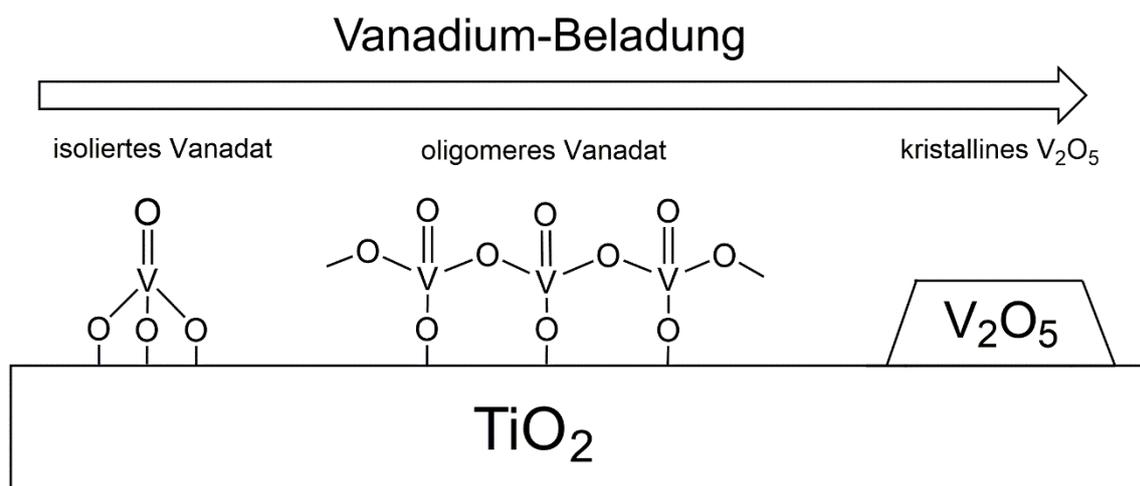


Abbildung 5: Struktur möglicher Vanadium-Spezies auf TiO₂-Oberfläche und deren Vorkommen in Abhängigkeit von der Vanadium-Beladung. Angelehnt an Amiridis et al.⁸⁶ und Lai et al.⁸⁷

Zur Verbesserung der katalytischen Aktivität und der Stabilität werden dem V₂O₅/TiO₂-Katalysator auch Promotoren zugesetzt. Als mögliche Promotoren werden primär MoO₃, SO₄ und WO₃ verwendet.^{83, 89-90} Der am häufigsten eingesetzte Promotor ist WO₃, dessen Aufgabe unter anderem darin besteht, die Brønsted-Azidität und die hydrothermale Stabilität des Katalysators zu erhöhen sowie die SO₂-Oxidation zu SO₃ zu unterdrücken.⁹¹⁻⁹³ Zusätzlich zeigt WO₃ eine starke Wechselwirkung mit V₂O₅ und TiO₂ und hat aus diesem Grund einen positiven Einfluss auf die Dispersion der Vanadium-Spezies.⁹² Um die Wechselwirkung zwischen WO₃ und V₂O₅ zu maximieren, ist es wichtig, den Katalysator mit einer WO₃-Monoschicht und vereinzelt Vanadat-„Inseln“ zu erhalten, was bei einer WO₃-Beladung von etwas unter 10% möglich ist.^{92, 94} Daraus resultiert die gängige

Zusammensetzung des VWTi, welche 2,0 Gew.-% V_2O_5 und 9,0 Gew.-% WO_3 entspricht. In aktuelleren Studien werden auch Ce und Fe als weitere mögliche Promotoren untersucht. Diese führen nicht nur zur Steigerung der thermischen Stabilität, sondern auch zur Erhöhung der katalytischen Aktivität bei der Oxidation von C_xH_y und Ruß.⁹⁵⁻⁹⁶

Obwohl der VWTi schon lange bekannt ist und seit vielen Jahren eingesetzt bzw. optimiert wird, ist der genaue Mechanismus der NO_x -Reduktion an diesem Katalysator immer noch Gegenstand aktueller Forschung. Die Art der adsorbierten NH_3 -Spezies (Lewis- NH_3 vs. Brønsted- NH_4^+), das unter SCR-Bedingungen gebildete Intermediat, die Rolle von verschiedenen V-Spezies (isolierte vs. oligomere Vanadium-Zentren) sowie der Reaktionspfad für die N_2O -Bildung gehören unter anderem zu den noch nicht eindeutig geklärten Aspekten des SCR-Mechanismus.⁸⁷ Einer der bisher vorgeschlagenen Mechanismen stammte von Ramis et al.⁹⁷ und geht von an Lewis Zentren gebundenem NH_3 aus, welches im nächsten Schritt V^{5+} zu V^{4+} reduziert und dadurch aktiviert wird. Anschließend reagiert das aktivierte NH_3 mit NO aus der Gasphase und bildet ein Nitrosamin. Dieses Intermediat zerfällt dann zu N_2 und H_2O , wobei V^{4+} mit Sauerstoff aus der Gasphase wieder zu V^{5+} oxidiert wird. Dieser Mechanismus basiert auf den Ergebnissen von Adsorptions-/Desorptionsexperimenten, die im Vakuum mit NO und NH_3 durchgeführt wurden. Der Katalysator wurde dabei mit IR-Spektroskopie charakterisiert. Da solche Bedingungen für die reale Anwendung nicht repräsentativ sind, ist jedoch fraglich, ob der vorgeschlagene Mechanismus dem realen Verlauf der NO_x -Reduktion unter Reaktionsbedingungen entspricht.

Ein anderer prominenter Vorschlag für den Reaktionsmechanismus wurde von Topsøe et al.⁹⁸ unterbreitet. Im Gegensatz zum Mechanismus von Ramis et al. wird in diesem Fall das an Brønsted-Zentren gebundene NH_3 als eine für die SCR relevante Spezies angenommen. Ein weiterer Unterschied besteht außerdem in der Beteiligung von zwei benachbarten Vanadium-Zentren an der Reaktion. Das eine Zentrum ($V^{5+}=O$) reagiert in einem Redox-Zyklus, während das andere Zentrum ($V^{5+}OH$) an einem Säure-Zyklus teilnimmt. Während des Redox-Zyklus aktiviert $V^{5+}=O$ das NH_3 unter Bildung von $V^{4+}OH$. Das aktivierte NH_3 bildet anschließend mit NO aus der Gasphase das Intermediat $NH_4^+NO^*$, welches direkt zu N_2 und H_2O zerfällt. $V^{4+}OH$ wird mit O_2 wieder zu $V^{5+}=O$ oxidiert. Dieser Reaktionsmechanismus basiert ebenfalls auf den Ergebnissen von IR-Studien, ist jedoch wesentlich komplexer als der andere. Dennoch bleiben auch in diesem Fall viele Fragen offen. So fehlt in diesem Fall ein direkter Nachweis des Intermediates $NH_4^+NO^*$. Auch die Rolle von auf Lewis Seiten adsorbiertem NH_3 bleibt in dieser Studie ungeklärt. Zusätzliche Informationen wurden erst in späteren Studien mit Isotopenmarkierung gewonnen.⁹⁹⁻¹⁰¹ Diese haben gezeigt, dass der Sauerstoff für die

SCR-Reaktion aus dem Katalysatorgitter und nicht aus der Gasphase (Mars Van Krevelen-Mechanismus) kommt. O_2 aus der Gasphase wird verwendet, um die Fehlstellen im Gitter wieder aufzufüllen.

Das gut untersuchte und ausreichend optimierte VWTi-System bietet viele Vorteile als SCR-Katalysator. Besonders vorteilhaft ist vor allem seine hohe SO_2 -Resistenz.¹⁰² So zeigt er je nach Konzentration der Schwefelverbindungen im Abgas keine oder nur eine relativ geringe Deaktivierung, was ihn für Anwendungen mit schwefelhaltigen Treibstoffen wie z.B. in Schiffsdieseln äußerst attraktiv macht.¹⁰³ Darüber hinaus ist der VWTi-Katalysator bei der NO_x -Reduktion über ein breites Temperaturfenster (250-400 °C) aktiv¹⁰⁴ und ist zudem in der Lage, die kohlenstoffhaltigen Verbindungen und sogar Ruß im Abgas zu einem gewissen Maß zu oxidieren.^{82, 89, 96, 105} Die Oxidationsaktivität hängt dabei von der Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe ab und nimmt mit steigender Kohlenwasserstoffgröße ab. Es sollte jedoch beachtet werden, dass die Kohlenwasserstoffe am Vanadium-Katalysator zu einer Mischung aus CO und CO_2 oxidiert werden.¹⁰⁵ Der generelle Einfluss auf die NO_x -Reduktion ist bei kurzkettigen Kohlenwasserstoffen nur sehr gering, kann jedoch bei längeren und komplexeren Kohlenwasserstoffen deutlich gravierender werden.⁸⁹

Trotz der vielen oben genannten Vorteile des VWTi-Systems hat dieses auch Nachteile, welche in realen Bedingungen herausfordernd sein können. Zu diesen Herausforderungen gehört unter anderem seine Anfälligkeit gegenüber Alkali- und Erdalkalimetallvergiftung, welche z.B. durch Verunreinigungen des Treibstoffes oder durch das Motoröl ins Abgas gelangen können. Dadurch wird die Anzahl der Brønsted-Seiten verringert, was ein Verlust der katalytischen Aktivität zur Folge hat. Ein weiteres Problem stellen die hohen N_2O -Emissionen bei Temperaturen über 400 °C dar.¹⁰⁶⁻¹⁰⁷ N_2O -Emissionen sind besonders kritisch, da es sich dabei um ein bis zu 300-mal schädlicheres Klimagas als CO_2 handelt und es nur schwer im Abgasstrang umgesetzt werden kann.¹⁰⁸⁻¹⁰⁹ Auch die katalytische Aktivität des VWTi-Systems bei der SO_2 -Oxidation, wenn auch stark unterdrückt von den verwendeten Promotoren, ist bedenklich. Die dadurch entstehenden Verbindungen SO_3 und H_2SO_4 sind nicht nur in der Lage den Katalysator zu vergiften, sondern wirken auch stark korrosiv und fördern die Bildung von Ammoniumsulfat-Ablagerungen.¹¹⁰ Eines der größten Probleme ist jedoch immer noch die Flüchtigkeit von Vanadium und Wolfram bei hohen Abgastemperaturen. Während im Fall von stationären Anwendungen diese hohen Temperaturen vermieden werden können, herrschen vor allem bei mobilen Anwendungen mit dynamischen Bedingungen stark schwankende und hohe Temperaturen. Wie in der Studie von Chapman et al.¹¹¹ gezeigt, bilden sich bei hohen Temperaturen in Anwesenheit von Wasser flüchtige Hydroxidspezies wie $WO_2(OH)_2$ und $V(OH)_3$. Dies führt nicht nur zur

Aktivitätssenkung des Katalysators und der thermischen Alterung des Trägers, sondern auch zur Emission von gesundheitsschädlichen Vanadium-Verbindungen in die Umwelt.¹¹² Obwohl die thermische Stabilität des VWTi-Katalysators durch Zugabe von Promotoren signifikant verbessert wird,^{91, 96} können hohe Temperaturen, z.B. bei Betrieb unter hoher Last oder bei der Regeneration des DPF, die Aktivität des Vanadium-Katalysators dennoch schädigen.

2.4.2 Ionenausgetauschte Zeolithe

Neben den geträgerten VWTi-Katalysatoren haben sich die ionenausgetauschten Zeolithe als attraktive Materialien für die Stickoxidreduktion erwiesen. Wegen des Verzichtes auf das giftige V_2O_5 , der guten katalytischen Aktivität und der überlegenen hydrothermalen Stabilität hat sich diese Katalysatorgruppe als vielversprechende und umweltfreundliche Alternative zum VWTi in mobilen Anwendungen etabliert.^{78, 113-114} Zudem sind die auf der Zeolithoberfläche vorhandenen Brønsted-sauren Zentren in der Lage, das überschüssige NH_3 zu speichern und haben einen positiven Einfluss auf die Dispersion der katalytisch aktiven Komponente. Des Weiteren sorgt die große Anzahl der Brønsted-sauren Zentren für eine gesteigerte Aufnahme der katalytisch aktiven Spezies während des Ionenaustausches.¹¹⁵⁻¹¹⁶ Anfangs wurden vor allem großporige Zeolithe der MFI-, BEA- oder MOR-Familien (siehe Abbildung 6) mit Cu oder Fe als Übergangsmetall an der Austauschstelle als SCR-Katalysator verwendet.¹¹⁷⁻¹¹⁹

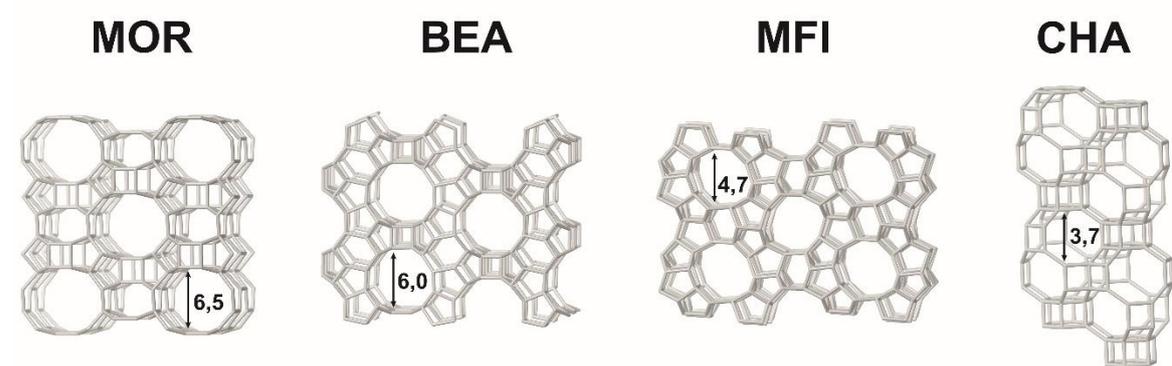


Abbildung 6: Struktur von Mordenit-(MOR), Beta-(BEA), Pentasil-(MFI) und Chabasit (CHA)-Zeolithen mit angegebenen maximalen Durchmesser der Moleküle (in Ångström), die entlang des Zeoliths diffundieren können. Zeolithgerüste wurden mit Hilfe der Strukturen von IZA Structure Commission erstellt.¹²⁰

Die Übergangsmetalle wurden üblicherweise durch einen wässrigen Ionenaustausch in den Zeolithen eingeführt. In der Literatur wurden jedoch auch andere Methoden für die Einführung von Übergangsmetallen erwähnt, wie zum Beispiel Imprägnierung, Festkörper-Ionenaustausch oder chemische Gasphasenabscheidung.¹²¹⁻¹²³ Trotz der vielen Vorteile

von ionenausgetauschten Zeolithen gegenüber den Vanadium-Katalysatoren war die Verwendung von großporigen Zeolithen als SCR-Katalysator durch ihre starke Anfälligkeit gegenüber Kohlenwasserstoffvergiftungen limitiert. Aus diesem Grund wurden kleinporigere Zeolithe, z.B. Chabasit-Familie (CHA), entwickelt, die nicht nur stabiler gegen Kohlenwasserstoffvergiftung sind, sondern auch eine höhere hydrothermale Stabilität besitzen.⁷⁸ Jedoch nicht nur der Zeolith selbst, sondern auch das verwendete Übergangsmetall beeinflussen stark den NO_x -Umsatz. Daher soll im Folgenden ein kurzer Überblick über die katalytische Aktivität, die mechanistischen Aspekte und die Vor- und Nachteile der zwei relevantesten Übergangsmetalle (Cu und Fe) gegeben werden.

2.4.2.1 Fe-ausgetauschte Zeolithe

Im Fall von Fe-ausgetauschten Zeolithen haben vor allem der Fe-BEA und der Fe-ZSM-5 aufgrund ihrer katalytischen Aktivität und hydrothermalen Stabilität eine Anwendung als SCR-Katalysatoren gefunden.¹²³⁻¹²⁴ Daher wurden an diesen beiden Zeolithen viele Studien über die Art der aktiven Fe-Spezies durchgeführt (Abbildung 7). Aus den durchgeführten Studien geht hervor, dass bei niedrigen Fe-Beladungen bis 1,2 Gew.-% Fe hauptsächlich monomere Fe^{3+} -Zentren vorliegen. Bei höheren Beladungen von über 2,5 Gew.-% befinden sich im Katalysator auch dimere Fe^{3+} , oligomere Fe_xO_y -Spezies sowie Fe_2O_3 -Partikel.¹²⁵⁻¹²⁶ Obwohl alle beobachteten Fe-Spezies im Rahmen der NH_3 -SCR aktiv sind, unterscheiden sich deren katalytische Aktivität je nach Betriebstemperatur. So zeigen die monomeren Fe^{3+} -Zentren, welche NO_x und NH_3 mit einer hohen Selektivität zu N_2 umsetzen, unterhalb von 300 °C die höchste katalytische Aktivität. Mit steigender Temperatur beginnen auch die anderen Fe-Spezies katalytisch aktiv zu werden. Ab 300 °C agieren die dimerischen Fe^{3+} als aktive Zentren, welche jedoch erst bei hohen Temperaturen (>500 °C) die SCR-Reaktion dominieren. Über 400 °C katalysieren die oligomeren Fe_xO_y -Spezies und die Fe_2O_3 -Partikel die Reaktion. An oligomere Fe_xO_y -Zentren findet jedoch nicht nur die NH_3 -SCR, sondern auch die unerwünschte NH_3 -Oxidation statt. Dadurch wird nicht nur der NH_3 -Verbrauch gesteigert, sondern gleichzeitig die N_2 -Selektivität des Katalysators bei höheren Temperaturen (>350 °C) gesenkt. Ähnliches wurde auch für den Fe-BEA beobachtet.¹²⁵ Aus diesem Grund wird bei der Präparation eines katalytisch aktiven Fe-Zeoliths darauf geachtet, dass eine möglichst große Menge an monomeren Fe^{3+} -Zentren vorliegt, ohne dass dabei Fe_xO_y -Cluster oder Partikel gebildet werden, um eine möglichst hohe N_2 -Selektivität zu erhalten.

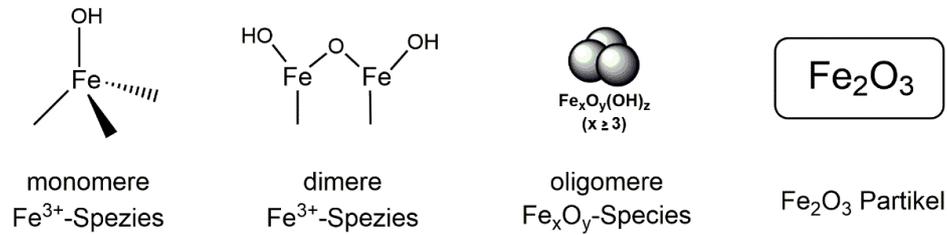


Abbildung 7: Verschiedene mögliche Fe-Spezies auf Zeolith-basierten NH_3 -SCR Katalysatoren. Angepasst (ins Deutsche übersetzt und umformatiert) mit Genehmigung von Liu et al.¹²⁷: Springer Nature, Zeolites in Sustainable Chemistry von Feng-Shou Xiaou und Xianju Meng, Copyright 2016 ©.

Für den SCR-Mechanismus an Fe-beladenen Zeolithen existieren verschiedene Vorschläge in der Literatur. Generell werden die Oxidation von NO zu NO_2 und Fe^{2+} zu Fe^{3+} als ratenlimitierende Schritte betrachtet. Laut der *in situ* DRIFTS-Studie von Long et al.¹²⁸ wird aus NH_4^+ und NO_2 im nächsten Schritt $\text{NO}_2(\text{NH}_4^+)_2$ als Zwischenprodukt gebildet, welches anschließend mit NO zu N_2 reagiert. Sun et al.¹²⁹ haben dagegen basierend auf den Ergebnissen von Isotopenmarkierung einen Reaktionspfad über Ammoniumnitrit (NH_4NO_2) vorgeschlagen, welches schon bei niedrigen Temperaturen zu H_2O und N_2 zerfällt. Außerdem wurde die Beteiligung eines $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Redox-Zyklus am SCR-Mechanismus diskutiert.¹³⁰

Iwasaki et al.³³ gehen in ihrer etwas aktuelleren Studie davon aus, dass NH_4NO_3 das reaktive Intermediat ist. Dieses wird während der Reaktion von adsorbiertem NO_2 mit H_2O und NH_3 gebildet. Die Bildung des Zwischenprodukts (NH_4NO_3) wird als gemeingültiger Schritt der Standard-, Fast- und NO_2 -SCR betrachtet (Abbildung 8). Die Standard- und Fast-SCR unterscheiden sich dabei in ihrem ratenlimitierenden Schritt. Da die NO -Oxidation ab 250°C schnell genug abläuft, wird im Fall der Fast-SCR die Reduktion des Ammoniumnitrats mit gasförmigen NO zum ratenlimitierenden Schritt. Da diese Reaktion bereits bei Temperaturen ab 180°C stattfindet, würde dies die hohe Niedrigtemperaturaktivität der Fast-SCR erklären.

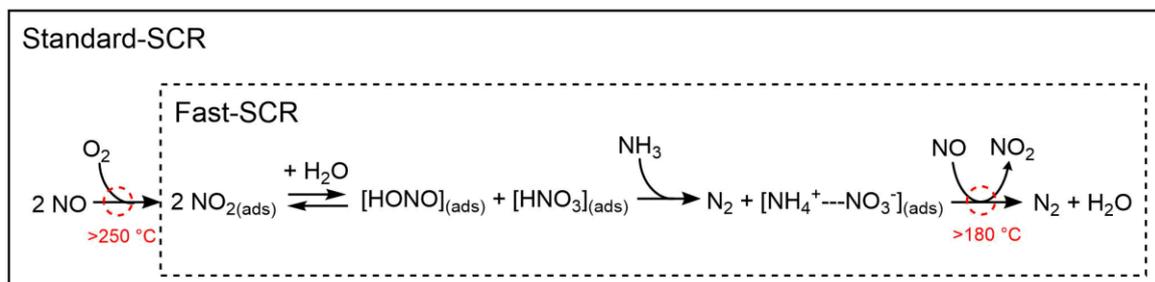


Abbildung 8: Von Iwasaki et al.³³ vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für Standard- und Fast-SCR bei Fe-Zeolithen. Rot gestrichelte Kreise markieren die ratenlimitierenden Schritte.

Im Vergleich zum Vanadium-basierten Katalysator besitzen die Fe-ausgetauschten Zeolithe nicht nur eine geringere Toxizität, sondern auch eine bessere hydrothermale Stabilität. Dank dieser können sie eine Alterungsprozedur bei Temperaturen bis zu 650 °C und einer Dauer von 50 h mit nur geringeren Aktivitätsverlusten von 5 - 15% überstehen, während ein Vanadium-Katalysator dabei stark deaktiviert wird.¹³¹ Des Weiteren werden die Fe-Zeolithe durch das im Abgas vorhandene Wasser kaum beeinflusst. Selbst in Anwesenheit von Schwefelverbindungen zeigen sie nur eine geringfügige Deaktivierung im niedrigen Temperaturbereich.¹³² Bei Temperaturen von über 350 °C kann die SCR-Aktivität in Anwesenheit von SO₂ sogar gesteigert werden, was auf die Bildung von anorganischen Sulfaten auf der Katalysatoroberfläche zurückgeführt wird.¹³³ Ein weiterer Vorteil der Fe-Zeolithe ist ihre Fähigkeit N₂O umzusetzen. Diese Reaktion wird zwar im niedrigen Temperaturbereich stark durch die Anwesenheit von Wasser inhibiert, sorgt aber dafür, dass im hohen Temperaturbereich nahezu kein N₂O emittiert wird.¹³⁴⁻¹³⁵ Obwohl die hydrothermale Stabilität der Fe-Zeolithe im Vergleich zu Vanadium-Katalysatoren besser ist, zeigen auch diese signifikante Aktivitätsverluste bei höheren Alterungstemperaturen (≥700 °C). Diese werden vor allem auf die Dealuminierung des Zeolith-Gerüsts und die Migration der Fe-Spezies zurückgeführt.¹³⁶ Die Migration des Fe ist dabei besonders problematisch, da durch die Bildung von Fe_xO_y-Klustern nicht nur die Aktivität, sondern auch die N₂-Selektivität sinkt.¹³⁶⁻¹³⁷ Eine weitere Schwäche der großporigen Fe-Zeolithe ist ihre Anfälligkeit gegenüber Kohlenwasserstoffen. Durch die großen Poren gelangen Kohlenwasserstoffe in den Zeolithen, verkoken diesen und inhibieren auf diese Weise die katalytisch aktiven Zentren.^{117, 138-139}

2.4.2.2 Cu-ausgetauschte Zeolithe

Die Cu-beladenen großporigen Zeolithe (Cu-BEA und Cu-ZSM-5) besitzen nicht nur eine gute Niedrigtemperaturaktivität, sondern bleiben über einen breiten Temperaturbereich katalytisch aktiv.¹⁴⁰ Allerdings sind sie anfälliger gegenüber Schwefelvergiftungen und zeigen eine geringere N₂-Selektivität im Vergleich zur Fe-ausgetauschten Variante, was schließlich zu größeren Mengen an emittiertem N₂O führt.¹⁴¹⁻¹⁴² Am problematischsten ist jedoch die schlechte hydrothermale Stabilität der Cu-Zeolithe. Diese zusammen mit der geringeren Kohlenwasserstoffresistenz grenzt die Einsatzmöglichkeiten von Cu-Katalysatoren in den mobilen Anwendungen deutlich ein.¹⁴³⁻¹⁴⁴ Da die Struktur und Größe der Poren die Zeolith-Eigenschaften signifikant beeinflussen, wurde in den letzten Jahren intensiv nach kleinporigen Zeolith-Alternativen geforscht, welche für NH₃-SCR-Anwendungen geeignet sind. Die Zeolithe der Chabasit-Familie (CHA), vor allem der SSZ-13 und der SAPO-34, haben sich dabei als besonders vielversprechend

erwiesen.¹⁴⁵ Bei beiden Cu-beladenen Chabasit-Zeolithen (Cu-SSZ-13 und Cu-SAPO-34) wurde eine gute hydrothermale Stabilität zusammen mit einer hohen Niedrigtemperaturaktivität und beobachtet.¹⁴³

Der genaue Ablauf der Reaktion, die Art der katalytisch relevanten Cu-Spezies sowie deren Position im Zeolithen sind immer noch Gegenstand aktueller Forschung. Insbesondere die Existenz von zwei Maxima im Umsatzprofil der Cu-Zeolithe, eines unterhalb und eines oberhalb 350 °C, hat in den letzten Jahren eine Menge wissenschaftlicher Diskussionen ausgelöst. Zuerst wurde vermutet, dass die aktive Cu-Spezies sich durch die Austauschstelle im Zeolithen, 6-Ring (6-MR) oder 8-Ring (8-MR), unterscheidet.¹⁴⁶⁻¹⁴⁹ Dieser Theorie nach werden die Positionen im 6-Ring zuerst ausgetauscht, da diese Cu²⁺ stabiler binden. Die Austauschstellen am 8-Ring werden dagegen erst bei höheren Beladungen besetzt. Dabei wird angenommen, dass das Cu-Zentrum im 6-MR für die Aktivität im niedrigen bis mittleren Temperaturbereich (<350 °C) verantwortlich ist, während das Cu-Atom im 8-MR erst bei höheren Temperaturen (>350 °C) katalytisch aktiv wird. In Anbetracht der Tatsache, dass unter 350 °C die Cu-Atome nur schwach an den Zeolithen gebunden sind und in Anwesenheit von H₂O und NH₃ sogar mobil werden, gilt diese Annahme jedoch als veraltet.¹⁵⁰ In neueren Studien wurden mobile Cu-Komplexe, z.B. [Cu(NH₃)₂]⁺, und am Zeolith koordinierte Cu²⁺-Atome als aktive Spezies für den niedrigen bzw. hohen Temperaturbereich identifiziert.¹⁵¹⁻¹⁵² Der Rückgang des NO_x-Umsatzes oberhalb 300 °C lässt sich durch den Mobilitätsverlust von Cu-Komplexen aufgrund der auftretenden NH₃-Desorption zusammen mit der bei dieser Temperatur noch zu geringen Aktivität von Zeolith-koordinierten Cu²⁺ erklären. Obwohl diese Theorie sich weit verbreitet hat, wirft die Art der katalytisch aktiven Spezies im niedrigen Temperaturbereich immer noch Fragen auf. So geht aus den Dichte-Funktional-Theorie (DFT) Berechnungen hervor, dass die monomeren Cu-Komplexe bei niedrigen Temperaturen nicht in der Lage sind, Sauerstoff zu aktivieren. Die Sauerstoffaktivierung ist ein wichtiger Schritt im SCR-Zyklus.¹⁵³⁻¹⁵⁴ Auf der Grundlage der DFT-Ergebnisse werden die dimeren Cu-Spezies als niedrigtemperaturaktive Zentren vorgeschlagen. Diese sind jedoch sehr kurzlebig und konnten trotz mehreren Versuchen bisher nicht eindeutig nachgewiesen werden.^{150, 155-157} In einer kürzlich erschienenen Studie untersuchten Villamaina et al.¹⁵⁸ mit Hilfe von CO-Titrationsexperimenten die Rolle von Cu-Dimeren im SCR-Mechanismus. Es zeigte sich, dass CO-Oxidationsaktivität von Cu-SSZ-13 signifikant zunahm, wenn der Zeolith davor mit NH₃ in O₂ gesättigt wurde. Villamaina et al.¹⁵⁸ gehen davon aus, dass die SCR-Bedingungen die Bildung von Cu-Dimeren begünstigen, die einen aktivierten Sauerstoff besitzen und somit CO leicht oxidieren können.

Nicht nur die Art der katalytisch aktiven Spezies, sondern auch der Reaktionsmechanismus selbst ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Ein detaillierter Reaktionsmechanismus, welcher einen vollständigen Redox-Zyklus für Standard- und Fast-SCR an einem monomeren Cu-Zentrum darstellt (Abbildung 9a), wurde von Janssen et al.¹⁵⁹ vorgeschlagen. Im ersten Reaktionsschritt wird NO mit O₂ am Cu⁺ zu einer Nitratspezies oxidiert, wodurch Cu⁺ zu Cu²⁺ reagiert. Anschließend oxidiert die Nitratspezies NO aus der Gasphase zu NO₂, wobei das Nitrat am Cu²⁺ zu einer Nitritspezies wird. Das entstandene NO₂ reagiert mit einem weiteren Cu⁺-Zentrum im Zeolithen und bildet wieder ein Cu-Nitritspezies. Diese wird mit adsorbiertem NH₃ zu N₂ und H₂O umgesetzt, sodass Cu²⁺-OH entsteht. Durch Adsorption von NO und NH₃ und anschließender Reaktion dieser beiden Komponenten wird Cu²⁺ zu Cu⁺ reduziert und es entsteht eine Nitrosamin-Verbindung. Diese zerfällt am Cu⁺ zu N₂ und H₂O und schließt somit den Redox-Zyklus. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Standard-SCR ist die Nitratbildung aus NO und O₂. In der Fast-SCR kann dieser Schritt umgangen werden, da NO₂ direkt am Cu⁺ eine Nitritspezies bildet. Obwohl dieser Reaktionsmechanismus von einem monomeren Cu-Zentrum ausgeht, können in diesem auch mögliche positive Auswirkungen von Cu-Dimeren nicht ausgeschlossen werden.

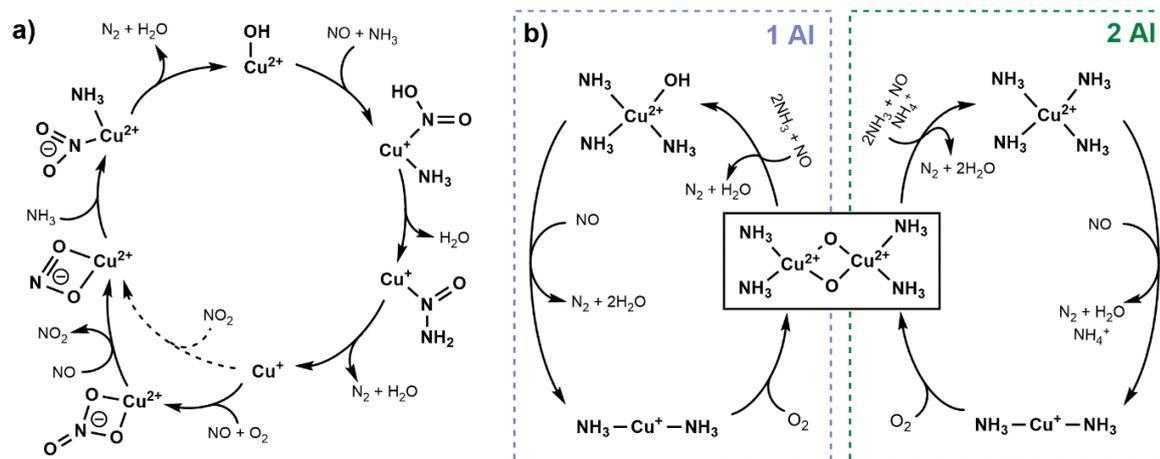


Abbildung 9: a) Mechanismus für die Standard-SCR (durchgezogen) und Fast-SCR (gestrichelt) an einem monomeren Cu⁺-Zentrum, reproduziert (angepasst) mit Genehmigung von Janssen et al.¹⁵⁹. Copyright 2015 © American Chemical Society. b) SCR-Mechanismus bei niedrigen Temperaturen an einem Cu-Dimer-Komplex, der an ein (links) oder zwei Al-Atomen (rechts) gebunden ist, von Paolucci et al.¹⁵⁷

Auch wenn der Mechanismus von Janssen et al. sehr detailliert und schlüssig ist, kann er nicht die unterschiedlichen Aktivitätsbereiche bei niedrigen und hohen Temperaturen erklären. In einer aktuelleren Studie haben Paolucci et al.¹⁵⁷ einen Reaktionsmechanismus speziell für niedrige Temperaturen vorgeschlagen (Abbildung 9b). Dieser berücksichtigt das Vorliegen von solvatisierten und mobilen Cu-Spezies und von einer dynamischen

Bildung von sauerstoffverbrückten Cu-Dimeren unter transienten Bedingungen aus. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus basiert auf den Ergebnissen kinetischer Aktivitätsmessungen, Röntgenspektroskopie sowie DFT-Berechnungen. Als wichtiges Intermediat wurde ein Cu-Dimer-Komplex postuliert, welcher eine wesentlich niedrigere Aktivierungsenergie als einzelne Cu-Ionen besitzt und somit einen Grund für die gute Niedrigtemperaturaktivität sein kann. Zusätzlich wurde im Rahmen dieser Studie die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Cu-Beladung, die Mobilität der Cu-Ionen bei Temperaturen unter 250 °C und die Sauerstoffaktivierung für die NO-Oxidation untersucht.

Wie bereits am Anfang von diesem Kapitel erwähnt, findet der Cu-SSZ-13 aufgrund seiner hydrothermalen Stabilität und Kohlenwasserstoffresistenz eine breite Anwendung als SCR-Katalysator in Dieselfahrzeugen. Trotz der guten Beständigkeit ist der Cu-SSZ-13 jedoch anfällig gegenüber Schwefelvergiftung, welche eine signifikante Reduzierung der katalytischen Aktivität im niedrigen Temperaturbereich bewirkt. Die Regeneration des Katalysators ist im Fall einer Schwefelvergiftung nur bedingt und erst bei hohen Temperaturen möglich.¹⁶⁰ Aus diesem Grund können Cu-Katalysatoren nur bei Motoren eingesetzt werden, welche mit hochwertigen schwefelarmen Treibstoffen betrieben werden. Während Dieselmotoren heutzutage nur wenig Schwefel enthalten, ist dies vor allem in Bezug auf eine maritime Anwendung, da der Schiffsdiesel einen höheren Schwefelgehalt aufweist, oder in Ländern mit qualitativ minderen Treibstoffen, wie im südamerikanischen und asiatischen Raum (BRICS-Staaten), problematisch.¹⁶¹⁻¹⁶² Jedoch auch in Dieselfahrzeugen hier zu Lande können die Schwefelvergiftungen zu einer großen Herausforderung werden. Kleinere Mengen an Schwefel können unter anderem durch das Motoröl ins Abgas gelangen und dort den Katalysator vergiften. Ein weiterer Nachteil des Cu-SSZ-13 ist zudem die Bildung von unerwünschtem N₂O über einen weiten Temperaturbereich. Diese wird unter den Fast-SCR-Bedingungen noch verstärkt, was zu signifikanten N₂O-Emissionen führen kann.¹⁶³

2.5 Motornahe Abgasnachbehandlung

Obwohl im Laufe der letzten Jahre viele katalytisch aktive Materialien entdeckt worden sind und große Erfolge bei der Optimierung der Abgasnachbehandlungssysteme erzielt wurden, wird die Einhaltung der Abgasnormen zunehmend herausfordernd. Das liegt zum einen an den immer strenger werdenden Abgasrichtlinien, die einen Kompromiss zwischen Leistung und Schadstoffverringerung schwierig gestalten. Zum anderen nimmt die Abgastemperatur in mageren Dieselmotoren aufgrund der immer effizienteren Motoren

und der Abgasrückführung (kurz EGR) stetig ab, sodass der gleiche Umsatz bereits bei noch niedrigeren Temperaturen erreicht werden sollte. Um beiden Herausforderungen zu trotzen, müssen daher entweder aktivere Katalysatormaterialien entwickelt, oder die Reaktionsbedingungen im Abgasstrang verbessert werden. Da die Entwicklung neuer Katalysatoren sowohl zeitintensiv als auch kostspielig ist, wäre die Optimierung der Reaktionsbedingungen eine attraktive Alternative. Dabei ist die Reaktionstemperatur der wichtigste Einflussfaktor, um den Umsatz eines Katalysators zu steigern. Wie allgemein bekannt ist, bewirkt eine Erhöhung der Reaktionstemperatur um 10 °C eine Verdopplung oder sogar Verdreifachung der Reaktionsgeschwindigkeit (Arrhenius-Gleichung). Aus diesem Grund stellt die Positionierung der Katalysatoren näher am Motor eine gute und leicht realisierbare Möglichkeit zur Effizienzsteigerung der Abgasnachbehandlung dar. In einer Studie von Presti et al.¹⁵ wurde der Einfluss der motornahen Positionierung auf die katalytische Aktivität von verschiedenen Katalysatorkomponenten (DOC und Harnstoffdosierung) untersucht. Durch die Positionierung in Motornähe konnte der Wärmeverlust durch die Unterbodenleitung verringert werden, was zu einer 50 °C höheren Abgastemperatur geführt hat. Dieser Temperaturgewinn sorgte für eine gute katalytische Aktivität trotz Verringerung des Katalysatorvolumens oder der Edelmetall-Beladung und ist vor allem unter Kaltstart-Bedingungen ein enormer Vorteil.

2.5.1 Stand der Technik bei der Katalyse in Vorturbolader-Position

Der direkt neben dem Motor positionierte Turbolader ist eine der größten Ursachen für Wärmeverlust. Es wird davon ausgegangen, dass bis zu 30% der Energie des Abgases nach dem Turbolader verloren geht.¹⁶⁴ So haben die Temperaturmessungen am Turbolader ergeben, dass die Abgastemperaturen vor dem Turbolader bis zu 180 °C höher liegen als dahinter.¹⁶ Aus diesem Grund ist eine Positionierung der Katalysatoren zwischen Motor und dem Turbolader ebenfalls eine vielversprechende Möglichkeit zur Effizienzsteigerung der Katalysatoren. Neben den höheren Temperaturen herrscht dort auch ein höherer Druck, welcher in einer höheren Gasdichte und Verweilzeit resultiert. Diese können potenziell zu einem höheren Umsatz führen. Ein höherer Druck kann zudem auch einen positiven Einfluss auf das Adsorptionsverhalten der Katalysatoren haben und den Umsatz dadurch noch weiter verbessern. Wie in der Studie von Subramaniam et al.¹⁶⁵ gezeigt, kann die Katalysatorplatzierung vor dem Turbolader entgegen der Erwartung sogar zu einem niedrigeren Gegendruck am Motor im Vergleich zur normalen Positionierung führen (siehe Abbildung 10).

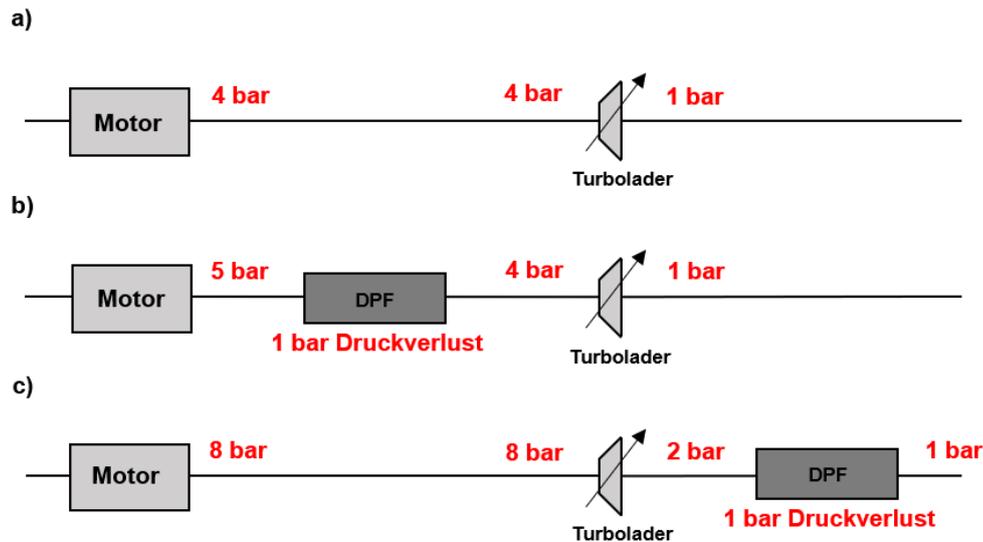


Abbildung 10: Einfluss der Katalysatorpositionierung auf den Motorgegendruck: a) ohne DPF, b) mit DPF vor dem Turbolader und c) mit DPF hinter dem Turbolader. Angelehnt an Subramaniam et al.¹⁶⁵

Dabei handelt es sich um eine theoretische Überlegung, weshalb weitere Aspekte, wie das tatsächliche Verhalten der Turbine und die benötigten Anforderungen an die Abgasnachbehandlung, berücksichtigt werden müssen. Dennoch scheint die Positionierung der Katalysatoren vor dem Turbolader ein großes Potential zu besitzen.

Generell kann die Vorturbolader-Katalyse auf zwei Arten verwirklicht werden. Zum einen kann der komplette Katalysator vor dem Turbolader platziert werden, was allerdings nur bei großen oder speziell dafür ausgelegten Motoren realisiert werden kann. Damit es zu keiner signifikanten Verringerung der Motorleistung kommt, sollte der Motor dabei nahezu stationär betrieben werden.¹⁶⁵ Für mobile Anwendungen ist deshalb eine andere Option deutlich besser geeignet, welche nur einen kleinen Vorkatalysator vor dem Turbolader platziert. Der Vorkatalysator erreicht aufgrund der höheren Abgastemperaturen viel früher einen höheren Schadstoffumsatz als der Hauptkatalysator. Dieser muss nur noch einen Teil der Schadstoffe umsetzen und wird somit entlastet, wodurch seine Effizienz erhöht wird. Mit Hilfe des Vorturbolader-Katalysators kann so das Gesamtvolumen des Hauptkatalysators verringert werden, was sowohl eine Kostenersparnis als auch eine Gewichtsreduktion mit sich bringt. Wie in den bisherigen Studien am DOC gezeigt, kann durch so eine Anwendung das Katalysatorvolumen bis zu 50% und der Treibstoffverbrauchs bis zu einem 1%, ohne signifikanten Druckabfall, reduziert werden.¹⁶

¹⁶⁴, ¹⁶⁶⁻¹⁶⁸

In den letzten Jahren sind auch zunehmend SCR-Katalysatoren für eine solche Anwendung in den wissenschaftlichen Fokus gerückt. Die Anordnung von SCR-Katalysatoren vor dem Turbolader wurde zunächst für den Einsatz in Schiffsmotoren

diskutiert, welche mit schwefelhaltigen Treibstoffen (S-Anteil im Treibstoff von 1-3,5%) betrieben werden. Die meisten Studien beschäftigen sich daher mit Vanadium-basierten Katalysatoren, da diese in Schiffsmotoren eingesetzt werden. So wurde in der Studie von Kröcher et al.¹⁷ der Einfluss des Druckes auf das Katalysatorvolumen und die Aktivität des Vanadium-Katalysators untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass der erhöhte Druck vor dem Turbolader die Reduktion des Katalysatorvolumens ermöglicht. Die Reaktion wird jedoch durch die bei höherem Druck verminderte Diffusion limitiert. Peitz et al.¹⁶⁹ bestätigten die Rolle der Gasphasendiffusion bei erhöhtem Druck und verdeutlichten zudem die Relevanz der Katalysatorgeometrie. Der Druckeinfluss auf die Kinetik der Reaktion wurde in den Experimental- und Modellierungsstudien von Rammelt et al.¹⁷⁰ und Christensen et al.¹⁷¹ untersucht. Dabei wurde keine Veränderung der Kinetik, sondern nur eine verbesserte Adsorption von NH_3 unter erhöhtem Druck für Vanadium-basierte Katalysatoren festgestellt.

Im Vergleich zu Vanadium-Katalysatoren existieren nur wenige Studien über Vorturbolader-Anwendung von ionenausgetauschten Zeolithen. Eine Studie zu diesem Thema wurde von Günter et al.¹⁷² durchgeführt. Ziel dieser Studie war die katalytische Leistung von Cu-SSZ-13 in Abhängigkeit vom Druck und im Abgas vorhandenen Katalysatorgiften, wie SO_2 und C_3H_6 , zu untersuchen. Die Deaktivierung des Katalysators konnte durch die Drucksteigerung überwunden werden, sodass bei hohem Druck eine Verbesserung der katalytischen Leistung beobachtet wurde. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass Gasphasenreaktionen unter Vorturbolader-Bedingungen an Bedeutung gewinnen und einen signifikanten Einfluss auf die SCR-Reaktion haben. Daher sollte die Rolle der Gasphasenreaktionen bei der SCR-Reaktion in weiteren Studien näher untersucht werden.

2.5.2 Herausforderungen der Katalyse vor dem Turbolader

Die Vorturbolader-Katalyse bringt jedoch nicht nur zahlreiche Vorteile mit sich, sondern auch Herausforderungen, die berücksichtigt werden müssen. Der vor dem Turbolader angeordnete Katalysator muss in der Lage sein, den extremen Bedingungen mechanischer und chemischer Natur standzuhalten. Daher ist eine gute Stabilität gegenüber Temperatur- und Druck-schwankungen essenziell für eine solche Anwendung. Dies ist besonders wichtig für dynamische Systeme, z.B. kleinere Motoren mit stark schwankender Last. Die abgelösten Teile des Katalysators bzw. seiner Beschichtung können unter Umständen größere Schäden am Turbolader anrichten und diesen dysfunktional machen.¹⁶ Zudem muss der Katalysator vor dem Turbolader im Vergleich zu einer üblichen Anordnung höhere Betriebstemperaturen aushalten. Je nach Last bzw.

Anwendung kann der Katalysator Temperaturen von bis zu 860 °C ausgesetzt werden.¹⁶ Zusätzlich wird die Leistung des Katalysators und das transiente Verhalten des Motors durch viele verschiedene Faktoren beeinflusst. Der Einfluss hängt dabei unter anderem von der Dynamik des Motors, der Art der Turboaufladung (1- oder 2-stufig), der Wärmeträgheit und der Strömungsgeometrie ab.^{16, 173-174} All diese unterschiedlichen Einflussfaktoren, die den Erfolg einer Vorturbolader-Anwendung bestimmen, müssen beachtet und ausreichend untersucht werden. Daher wurden viele Studien auf Motortestständen durchgeführt, die sich auf das entstehende Abgas, die Motorleistung und die mechanische Stabilität konzentrierten.

Mögliche Einflüsse einer solchen Anwendung auf Kinetik und Mechanismus der SCR sind bis jetzt jedoch weitestgehend unerforscht geblieben. Die wenigen zu diesem Thema durchgeführten Studien beschränkten sich nur auf bestimmte Modellkatalysatoren (meist Vanadium-basiert), welche zudem oft in Abwesenheit von anderen Abgaskomponenten getestet wurden.^{17, 169-171} Zeolith-basierten Katalysatoren, die aufgrund ihrer besseren hydrothermalen Stabilität für eine solche Anwendung besonders interessant sind, wurden allerdings bis jetzt nicht ausreichend untersucht. Es sollte zudem bedacht werden, dass der SCR-Katalysator im Fall einer Vorturbolader-Anwendung größeren Mengen an Kohlenwasserstoffen und anderen bei der Reaktion entstehenden Verbindungen ausgesetzt ist, da kein vorgeschalteter DOC vorhanden ist. Diese können nicht nur zu unerwünschten Nebenreaktionen führen, sondern auch den Katalysator vergiften. Darüber hinaus können unter erhöhtem Druck Gasphasenreaktionen auftreten, die zu einer Veränderung der Gaszusammensetzung oder zur Bildung von Ablagerungen führen. Es ist aus der Literatur bekannt, dass die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen (z. B. C₃H₆) das NO_x-Verhältnis bei höherem Druck und hoher Temperatur beeinflusst.^{172, 175} Außerdem sind die Nebenreaktionen zwischen NH₃ und Kohlenwasserstoffen oder Schwefelverbindungen unter erhöhtem Druck nicht auszuschließen, was einen NH₃-Mehrverbrauch zur Folge hat. All diese Aspekte müssen bei der Evaluierung der Vorturbolader-SCR in Betracht gezogen werden. Um das wahre Potential einer Vorturbolader-Anwendung bestimmen zu können, sind daher detaillierte Studien in Gegenwart von Katalysatorgiften sowohl am Katalysator selbst, als auch in der Gasphase erforderlich.

3 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Potential der sogenannten Vorturbolader-Katalysatorpositionierung evaluiert, bei der der SCR-Katalysator zwischen Motor und Turbolader positioniert ist. Der Fokus liegt dabei auf den Einflüssen von Druck, realitätsnahen Gasmischungen und Gasphasenreaktionen auf die katalytische Aktivität gängiger SCR-Katalysatorklassen. Zu diesem Zweck wird eine Reihe verschiedener SCR-Katalysatoren hergestellt und unter verschiedenen Reaktionsbedingungen getestet. Zu den ausgewählten Katalysatoren für diese Arbeit zählen der Vanadium-Katalysator ($V_2O_5-WO_3/TiO_2$) sowie kupfer- und eisenbeladene Zeolithe (Cu-SSZ-13 und Fe-ZSM-5), von denen bekannt ist, dass sie unterschiedliche Resistenzen gegenüber Schwefel- und Kohlenwasserstoffvergiftungen aufweisen und außerdem in verschiedenen Temperaturbereichen unterschiedlich hohe Umsätze erzielen. Die systematische Untersuchung entsprechender Einflussfaktoren und Katalysatortypen sollte eine aussagekräftige Beurteilung der Vorteile und Herausforderungen der Anwendung vor dem Turbolader ermöglichen.

Im ersten Schritt wird der Einfluss von Druck und Temperatur auf die NH_3 -SCR-Katalysatoraktivität beurteilt (Kapitel 5). Dazu werden die drei konventionellen Katalysatoren mit typischen SCR-Gasmischungen bei unterschiedlichem Druck (1-5 bar) getestet. Um einen möglichen Einfluss von Gasphasenreaktionen auf die katalytische Aktivität beurteilen zu können, werden zusätzlich zu den katalytischen Aktivitätsmessungen Vorversuche mit einem leeren Reaktor durchgeführt.

Ist der SCR-Katalysator vor dem Turbolader positioniert, steht nur ein begrenzter Platz zur Verfügung. Daher muss davon ausgegangen werden, dass entweder kein oder nur ein kleiner Oxidationskatalysator vor dem SCR-Katalysator installiert ist. Dadurch könnten potenziell große Mengen an Kohlenwasserstoffen an den SCR-Katalysator gelangen, was den NO_x -Umsatz beeinträchtigen und die Bildung unerwünschter Nebenprodukte fördern könnte (Abbildung 11). Aus diesem Grund wird auch der Einfluss verschiedener Kohlenwasserstoffklassen auf Gasphasenreaktionen (Kapitel 6) und die katalytische Leistung der NH_3 -SCR-Katalysatoren (Kapitel 7) in Abhängigkeit vom Reaktionsdruck untersucht. Als repräsentative Modellkohlenwasserstoffe werden folgende Verbindungen verwendet: Propan für kurzkettige, Dodekan für langkettige und *o*-Xylol für aromatische Kohlenwasserstoffe. Abgesehen von der Auswirkung auf die Katalysatoraktivität werden die mögliche Katalysatorvergiftung und die Produktselektivität der umgesetzten Kohlenwasserstoffe bewertet.

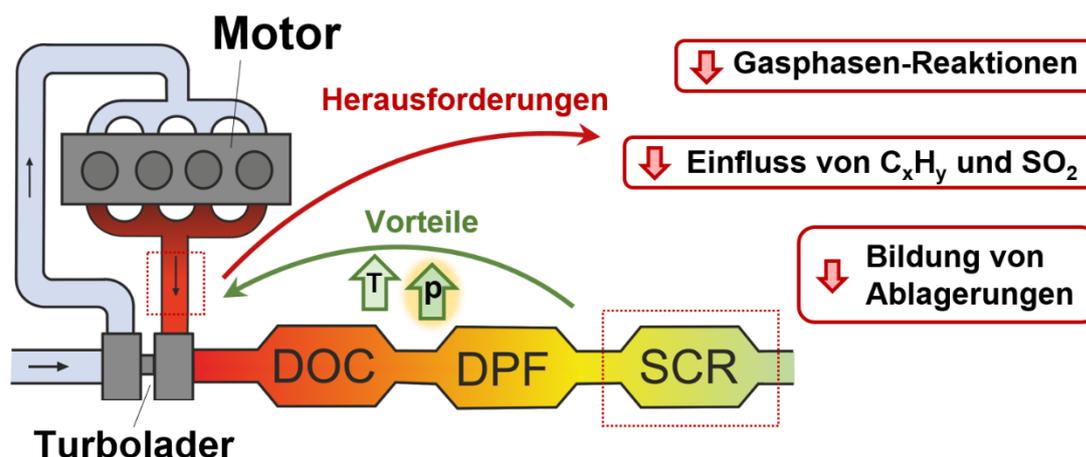


Abbildung 11: Schematischer Aufbau eines üblichen Abgasstrangs mit angedeuteter Vorturbolader-Position. Angepasst von Zengel et al.¹⁷⁶ mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2021 ©.

Neben der Rolle der Kohlenwasserstoffe wird auch der Einfluss von Schwefeloxiden unter erhöhtem Druck untersucht (Kapitel 7). Diese können vor allem durch die Verbrennung von qualitativ minderwertigen Treibstoffen, Schmier- und Schwerölen erzeugt werden und führen zur Vergiftung des Katalysators. Jedoch nicht nur der direkte Einfluss des Katalysatorgifts auf die Katalysatoraktivität, sondern auch die Auswirkung des erhöhten Drucks auf die Bildung von schwefelhaltigen Ablagerungen soll genauer betrachtet werden. Dabei stehen vor allem die Ammoniumsulfat-Verbindungen im Fokus, da diese bereits bei atmosphärischem Druck Ablagerungen verursachen und somit eine große Herausforderung darstellen.

Als mögliches Abbauprodukt von Kohlenwasserstoffen über SCR-Katalysatoren und wesentlicher Bestandteil des Abgases von Erdgasmotoren gehört das potenziell krebserregende HCHO zu den Schadstoffemissionen, die in den letzten Jahren in den Fokus wissenschaftlichen Interesses gerückt sind. Da die Auswirkungen von HCHO auf die katalytische Aktivität und die Produktselektivität von NH_3 -SCR-Katalysatoren bisher nur wenig erforscht ist, wird auch der Einfluss von HCHO im Rahmen dieser Arbeit genauer untersucht (Kapitel 8).

In einer realen Anwendung wird in den meisten Fällen ein DOC vor den NH_3 -SCR-Katalysator geschaltet. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit schließlich eine Kombination aus einem DOC und einem NH_3 -SCR-Katalysator unter variierenden Druckbedingungen untersucht (Kapitel 9). Das Ziel ist es zu überprüfen, ob die Anwesenheit eines DOC die Kohlenwasserstoff-Vergiftungseffekte über die NH_3 -SCR-Katalysatoren sowie die Bildung von toxischen Nebenprodukten reduziert. Auf diese Weise wird ein ganzheitlicher Überblick über die wichtigsten Parameter und Bedingungen, die an der Position vor dem Turbolader herrschen, gewonnen.

4 Materialien und Methoden

4.1 Katalysatorpräparation

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene SCR-Katalysatoren (V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 , Cu-SSZ-13 und Fe-ZSM-5) präpariert, deren Zusammensetzung entweder bereits industrielle Verwendung findet, oder sich in der Forschung und Entwicklung als vielversprechend herausgestellt hat. Nach Herstellung des Katalysatorpulvers wurde dieses auf Wabenkörper aufgetragen, die dann unter realistischen Bedingungen hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität getestet wurden. Um ein möglichst breites Spektrum abzudecken, wurden drei Katalysatoren mit unterschiedlichen Stärken und Anwendungsbereichen ausgewählt. Die optimalen Präparationsmethoden, Katalysatorzusammensetzungen und Ziel-Beladungen wurden mit Hilfe aktueller Literatur identifiziert. Die Synthese wurde gemäß den zuvor spezifizierten Rahmenbedingungen durchgeführt und wird im Folgenden erläutert.^{81-82, 124, 177-178} Neben den unterschiedlichen SCR-Katalysatoren wurde auch ein DOC präpariert und auf einen Wabenkörper aufgetragen. Dieser wird für die realitätsnahe Testung einer Kombination von DOC und SCR in Kapitel 9 benötigt.

4.1.1 SCR-Katalysatoren

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden zwei Zeolith-basierte Katalysatoren mit unterschiedlicher katalytisch aktiver Spezies gewählt. Neben einem Fe-ausgetauschten ZSM-5 Zeolithen wurde auch ein Cu-SSZ-13-Katalysator präpariert. Während Fe-ZSM-5 eine hohe Schwefelresistenz aufweist, zeigt Cu-SSZ-13 eine besonders gute Aktivität im niedrigen Temperaturbereich und eine gute Beständigkeit gegenüber Kohlenwasserstoffvergiftung. Damit ein möglichst großer Anteil an Metallionen an die Austauschpositionen innerhalb der Zeolith-Poren gelangt und sich nicht an deren Oberfläche ansammelt, wurde hierfür der wässrige Ionenaustausch als Präparationsmethode ausgewählt. Die Zielbeladungen lagen deutlich unterhalb der Sättigungsgrenze der vorhandenen Austauschpositionen.¹²⁵

Im Fall des Fe-ZSM-5 wurde als Zeolith-Träger ein kommerzielle ZSM-5 in Ammoniumform (NH_4 -ZSM-5, 390 m^2/g Oberfläche, Clariant) mit einem Si/Al-Verhältnis von 12,5 verwendet. Der Ionenaustausch wurde, ähnlich der Beschreibung von Jablonska et al.¹⁷⁸, mit 100 mL einer 0,0034-molaren $Fe(NO_3)_2$ -Lösung ($\geq 98\%$ Reinheit, Sigma Aldrich) pro Gramm verwendeten NH_4 -ZSM-5 durchgeführt. Die Suspension wurde über einen Zeitraum von 48 Stunden bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde der Katalysator mit 1 L deionisiertem Wasser gewaschen und bei 70 °C in einem Ofen getrocknet. Danach

wurde der abfiltrierte Katalysator zwei Stunden bei 550 °C in statischer Luft kalziniert, wobei der Fe-ZSM-5 als hellbraunes Pulver erhalten wurde.

Für die Synthese des Cu-SSZ-13 wurde ebenfalls ein kommerziell erhältlicher Zeolith-Träger in Ammoniumform (NH₄-SSZ-13, 770 m²/g Oberfläche) mit einem Si/Al-Verhältnis von 14 verwendet. Der Ionenaustausch wurde, wie in der Studie von Günter et al.¹⁷⁷ beschrieben, durchgeführt. Hierzu wurden pro Gramm NH₄-SSZ-13 100 mL/g einer 0,005-molare Cu(OAc)₂-Lösung (≥99% Reinheit, Fluka) verwendet und das erhaltene Gemisch bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 24 Stunden gerührt. Der weiße Feststoff wurde wie im Fall des Fe-Zeoliths abfiltriert, gewaschen, getrocknet und in statischer Luft bei 550 °C für 5 Stunden kalziniert. Dabei wurde der Cu-SSZ-13 in Form eines weißbläulichen Pulvers erhalten. Für die katalytischen Messungen an der in Abschnitt 4.3 detailliert beschriebenen Hochdruckanlage wurden die Katalysatoren auf Wabenkörper aus Cordierit (Umicore) mit einer Zelldichte von 400 cpsi (channel per square inch) aufgetragen. Beiden Zeolith-basierten Pulverkatalysatoren wurde vor der Beschichtung kolloidales Siliziumdioxid (40 Gew.-% SiO₂ in Wasser, Ludox® AS-40, Sigma Aldrich) beigemischt (ca. 8 Gew.-% SiO₂ der Gesamtmenge), um eine bessere Haftung am Wabenkörper zu erreichen. Katalysator und Bindemittel wurden in Wasser aufgeschlämmt, sodass eine Suspension entstand. Der Wabenkörper wurde in diese Suspension eingetaucht, wobei die überschüssige Flüssigkeit nach dem Herausnehmen vorsichtig mit Druckluft entfernt wurde. Im nächsten Schritt wurde der Wabenkörper mit einem Heißluftgebläse getrocknet und anschließend gewogen. Diese Schritte wurden solange wiederholt, bis die gewünschte Menge an Katalysator auf den Wabenkörper aufgebracht wurde. Zum Abschluss wurde der Wabenkörper im Ofen bei einer Temperatur von 550 °C über einen Zeitraum von zwei Stunden in statischer Luft kalziniert.

Als dritter SCR Katalysator wurde V₂O₅-WO₃/TiO₂, kurz VWTi, ausgewählt. Dieser Katalysator findet aufgrund seiner guten katalytischen Aktivität im mittleren bis hohen Temperaturbereich und seiner hervorragenden Schwefelresistenz vor allem in größeren Motoren Anwendung, die mit minderwertigen Treibstoffen betrieben werden. Der gewünschte Vanadium-Katalysator sollte dabei eine Beladung von 2,0 Gew.-% V₂O₅ und 9,0 Gew.-% WO₃ auf TiO₂ vorweisen, da sich diese Zusammensetzung als guter Kompromiss zwischen Stabilität und Aktivität bewährt hat. Um diesen Katalysator herzustellen wurde das Verfahren der Trockenimprägnierung analog zur von Japke et al.⁸² vorgeschlagenen Vorgehensweise angewandt.

Als Trägermaterial wurde Pellet-förmiges Anatas-TiO₂ (120 m²/g Oberfläche, Alfa Aesar) verwendet, welches fein gemörsert wurde. Vor der eigentlichen Synthese wurde das

Trägermaterial vier Stunden bei 450 °C in statischer Luft kalziniert. Das Porenvolumen des Trägers wurde durch tropfenweise Zugabe von destilliertem Wasser ermittelt. Aus dem erhaltenen Wert wurde anschließend die benötigte Menge an Imprägnier-Lösung berechnet. Das Trägermaterial wurde zuerst mit einer Wolfram-Vorläufer-Lösung (Ammonium(meta)wolframat Hydrat, $\geq 99,0\%$ Reinheit, Fluka) imprägniert. Danach wurde das Pulver für drei Stunden bei einer Temperatur von 70 °C getrocknet und schließlich bei 450 °C für vier Stunden in statischer Luft kalziniert. Nach dem Kalzinieren erfolgte die Imprägnierung des erhaltenen Pulvers mit einer Vanadium-Vorläufer-Lösung. Dafür wurde der Vanadium-Vorläufer (Ammonium(meta)vanadat 99,7% Reinheit, Sigma Aldrich) nach Zugabe derselben Volumenmenge an Oxalsäure ($\geq 99\%$ Reinheit, Sigma Aldrich) in 67% des für die Imprägnierung benötigten Wassers gelöst. Diese Lösung wurde solange vorsichtig erhitzt, bis das entstehende CO_2 komplett entwich und die Lösung sich dunkelblau färbte. Dann wurde die Lösung dem Pulver zugegeben und das Gemisch mit einem Spatel gut durchmischt. Die am Becherglasrand verbleibenden Reste des Vanadium-Vorläufers wurden mit den übrigen 33% destilliertem Wasser abgespült und ebenfalls dem Pulver beigemischt. Nach erneutem Durchmischen mit dem Spatel wurde der frisch imprägnierte Katalysator bei 80 °C eine Stunde im Ofen getrocknet und anschließend bei 550 °C vier Stunden in statischer Luft kalziniert. Vor dem Auftragen des Pulvers auf den Wabenkörper wurde dieses mit dem Mörser fein gemahlen und danach mit Wasser und 8 Gew.-% der Gesamtmenge Disperal P2 (Boehmit, 260 m^2/g Oberfläche, SASOL) vermengt. Anschließend wurden die Wabenkörper mit der aufgeschlämmten Suspension auf dieselbe Weise wie die Zeolith-Proben beschichtet.

4.1.2 Dieseloxydationskatalysator

Als Dieseloxydationskatalysator (DOC) für diese Arbeit wurde $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ausgewählt, welches für seine guten oxidativen Eigenschaften und seine Stabilität gegenüber Schwefelvergiftung bekannt ist.⁵⁶ Des Weiteren gilt der $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator sowohl auf chemischer, als auch auf mechanischer Ebene als ein sehr gut untersuchtes System, weshalb er sich gut für die kombinierten Messungen im späteren Verlauf eignet. Obwohl in den letzten Jahren bimetallische Pt-Pd Katalysatoren und Trägermaterialien mit CeO_2 in den Fokus gerückt sind, wurden solche Katalysatoren bewusst nicht ausgewählt, um die Komplexität der Studie nicht unnötig zu erhöhen.

Der $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator sollte mit einer Ziel-Edelmetallbeladung von 2,0 Gew.-% Pt präpariert werden. Hierzu wurde die katalytisch aktive Komponente Pt in Form einer Pt-Vorläufer-Lösung ($(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$, 99,99% Reinheit, Alfa Aesar) mittels Trocken-

imprägnierung auf das Trägermaterial aufgetragen. Als Träger wurde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PURALOX TM 100/150, 150 m²/g Oberfläche, SASOL) verwendet, welches vor der Imprägnierung für 5 Stunden bei 700 °C in statischer Luft kalziniert wurde. Nach sorgfältiger Auftragung der Pt-Lösung auf das Pulver wurde dieses mit Hilfe eines Mörsers homogenisiert und anschließend über Nacht bei 70 °C getrocknet. Danach wurde der Katalysator über einen Zeitraum von 5 Stunden bei 550 °C in statischer Luft kalziniert. Der Platin-Katalysator wurde in Form eines schwarzgrauen Pulvers erhalten. Für die Beschichtung der Wabenkörper wurde der Pt/Al₂O₃-Katalysator mit ca. 10 Gew.-% der Gesamtmenge Disperal (Boehmit, 180 m²/g Oberfläche, SASOL) vermischt, in deionisiertem Wasser aufgeschlämmt und, wie oben beschriebenen, aufgetragen.

4.2 Charakterisierungsmethoden

Um das Verhalten eines Katalysators verstehen zu können muss dieser umfassend charakterisiert werden. Zunächst dient die Charakterisierung der Kontrolle des Syntheseerfolgs. Dabei spielen solche Faktoren wie Größe der spezifischen Oberfläche, Verteilung und Menge der katalytisch aktiven Komponente oder die elementare Zusammensetzung eine wichtige Rolle. Darüber hinaus stellt die Untersuchung des Katalysators während und nach reaktiven Bedingungen einen weiteren wichtigen Aspekt der Charakterisierung dar. Hierbei können Informationen über Reaktionsintermediate, Strukturveränderungen, katalytisch aktiver Spezies oder auch gebildeten Ablagerungen gesammelt werden. Im Folgenden wird daher auf die verwendeten Messgeräte, deren Einstellungen und kurz auf die entsprechende Art der Datenauswertung eingegangen.

4.2.1 N₂-Physisorption

Die Messung der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens der Katalysatoren wurde mit einem Belsorp Mini II Gerät der Firma Bel Japan Inc. durchgeführt. Dabei wurden Probenmengen von 80-100 mg verwendet, die vor der Messung 2 h bei 300 °C unter Vakuum ausgeheizt wurden. Die N₂-Physisorptionsmessungen wurden bei -196 °C durchgeführt. Die Messdaten wurden mittels der Belsorp Adsorption/Desorption Datenanalyse-Software unter Annahme einer Brunauer-Emmet-Teller-Isotherme (BET-Isotherme) ausgewertet.

4.2.2 CO-Chemisorption

Für die Bestimmung der Edelmetalldispersion des Pt/Al₂O₃-Katalysators wurde die CO-Chemisorption verwendet. Bei der Chemisorption handelt es sich um eine spezielle Form der Adsorption, wobei das Adsorbat durch chemische Bindungen selektiv an das zu untersuchende Material gebunden wird. Im Fall von Pt wird Kohlenstoffmonoxid (CO) als Adsorbat verwendet, welches an die zugänglichen Pt-Oberflächenatome adsorbiert. Die Probe wurde vor der Adsorption bei 550 °C in einem Gasstrom (Fluss 0,5 L min⁻¹) bestehend aus 1% CO und 21% O₂ in N₂ ausgeheizt. Dann wurde der Katalysator bei 400 °C in 5% H₂ (Rest N₂) reduziert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Adsorption des Sonden-Moleküls CO erfolgte bei Raumtemperatur in einem 1%-igem CO-Gasstrom (Rest N₂). Nachdem der Reaktor für eine Stunde mit N₂ gespült wurde, um physisorbiertes und in der Gasphase verbliebenes CO aus dem Reaktor zu entfernen, wurde die Probe in N₂ auf 550 °C (Temperaturheizrampe 30 K min⁻¹) aufgeheizt, wobei die Menge an desorbiertem CO und CO₂ mittels eines Detektors kontinuierlich bestimmt und aufgezeichnet wurden. Durch die kumulierte Menge an desorbiertem CO wurde das Verhältnis von zugänglichen Platin-Oberflächenatomen zu der Gesamtmenge an Platin ermittelt. Dieser Wert wird als Dispersion bezeichnet.

4.2.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Kristallstrukturen der Trägermaterialien wurden mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Die XRD-Messungen wurden an einem Bruker D8 Advance mit einer Cu-K α Röntgenquelle durchgeführt. Die gestreuten Strahlen wurden dabei mit einem VANTEC-1 Detektor aufgezeichnet. Für die Messungen der Zeolithe wurde ein Messbereich 2θ von 8° bis 50° mit einer Schrittweite von 0,033° und einer Messzeit von 1,5 s pro Schritt verwendet. Für die Messung des V₂O₅-WO₃/TiO₂ wurde der Messbereich 2θ von 20° bis 80° mit einer Schrittweite von 0,017° und einer Messzeit von 1,0 s pro Schritt verwendet. Der größere Messbereich im Fall des Vanadium-basierten Katalysators liegt daran, dass wichtige Reflexe der TiO₂-Struktur erst bei über 50° beobachtet werden können.

4.2.4 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Zur Bestimmung der elementaren Katalysatorzusammensetzung wurde die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) verwendet. Die Elementaranalysen hierfür wurden am Institut für Angewandte Materialien-Angewandte Werkstoffphysik (IAM – AWP) Abteilung Chemische Analytik des Karlsruher Instituts für Technologie mit Hilfe eines

Röntgenfluoreszenzspektrometer S4 PIONEER (Bruker-AXS) gemessen. Dazu wurden von den Proben Schmelztabletten angefertigt. Aus den drei durchgeführten Messdurchgängen wurde der Mittelwert und die Standardabweichung der Elementgehalte berechnet. Die Proben wurden auf ihre Bestandteile Kupfer, Eisen, Silicium, Aluminium (Fe-ZSM-5, Cu-SSZ-13) beziehungsweise Vanadium, Wolfram, Titan (V_2O_5 - WO_3/TiO_2) untersucht.

4.2.5 Raman-Spektroskopie

Für die Untersuchung möglicher nach der Reaktion entstehender Ablagerungen auf dem Wabenkörper-Washcoat wurde die Raman-Spektroskopie verwendet. Bei dieser Charakterisierungsmethode wird die unelastische Streuung von Licht an Molekülen oder Festkörpern untersucht. Dadurch können unter anderem Informationen über Gerüstschwingungen und IR-inaktive Verbindungen gewonnen werden. Da mit dem vorhandenen Raman-Spektrometer Oberflächen der getesteten Wabenkörper untersucht werden können, ohne die Beschichtung zu beschädigen, bietet sich diese Charakterisierungsmethode zur Untersuchung der Wabenkörper nach Vergiftungsschritten an. So können auf dem Katalysator abgelagerte Stoffe wie Sulfate oder unterschiedliche Kohlenstoffspezies nachgewiesen werden. Die Raman-Spektren wurden mit einem inVia Reflex Spectrometer System von der Firma Renishaw (Abbildung 12) aufgenommen, welches mit einem Leica DM2500 Mikroskop und einem Helium Neon Laser (633 nm, 25 mW) ausgestattet ist.

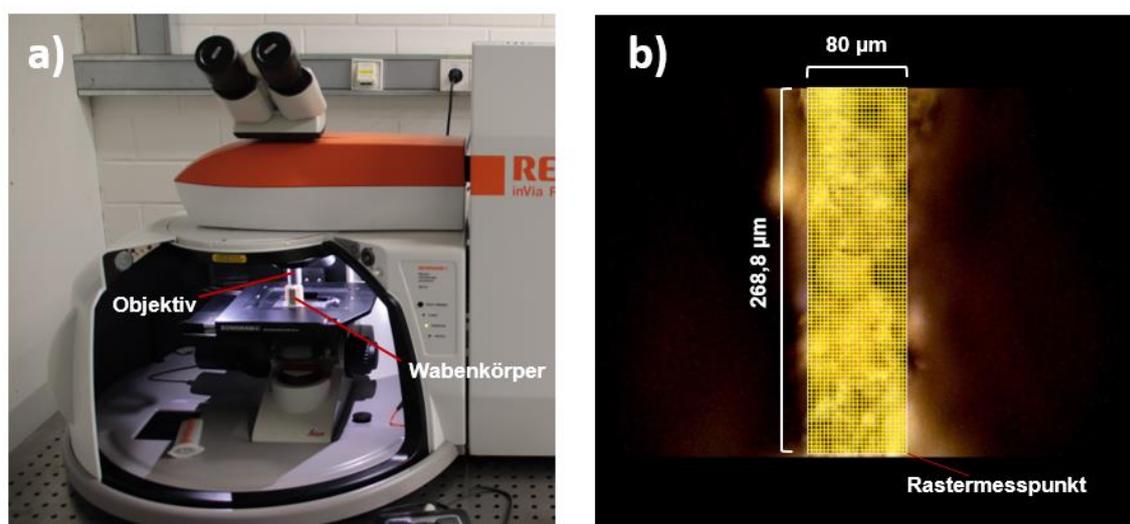


Abbildung 12: a) InVia Reflex Spectrometer System von Renishaw mit Wabenkörper, b) Messraster der einzelnen Messpunkte entlang der beschichteten Wabenkörperwand.

Die Messdaten wurden in zwei spektralen Bereichen, einmal von 80 bis 1100 cm^{-1} und einmal von 2500 bis 3700 cm^{-1} , aufgezeichnet. Für diese *ex-situ* Messungen wurde ein x50 Leica Objektiv verwendet. Der Raman-Laser wurde für die Messungen zu einer Linie defokussiert und eine Fläche von 80 x 268,8 μm gerastert. Dabei wurde alle 3,2 μm ein Raman-Spektrum aufgenommen, sodass am Ende 2210 individuelle Spektren gemessen wurden. Diese wurden anschließend gemittelt und weiter mit der Renishaw's WiRE 4.4TM Software ausgewertet.

4.2.6 Diffuse Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS)

Zur Identifizierung von Reaktionsintermediaten wurde die diffuse Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) verwendet, welche eine Untersuchung der adsorbierten Spezies auf der Katalysatoroberfläche unter verschiedenen Gasatmosphären (*in situ*) ermöglichte. Die *in situ* DRIFTS-Messungen wurden dabei mit einem VERTEX 70 FTIR-Spektrometer von Bruker durchgeführt, das mit einer diffusen Reflexionsoptik (Praying Mantis, Harrick Scientific Products) und einer Hochtemperatur-*in-situ*-Zelle (Harrick Scientific Products) ausgestattet ist (Abbildung 13). Bei dem verwendeten Detektor handelt es sich um einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Quecksilber-Cadmiumtellurid-Detektor. Vor dem Messbeginn wurde unter den zu testenden Bedingungen die Hintergrundspektren mit CaF_2 (99,99% Reinheit, Merck), für das Probenspektrum an sich, und mit der ausgeheizten Katalysatorprobe, für Veränderungen der Probe, aufgenommen. Sowohl für die Hintergrundspektren, als auch für die Spektren unter Reaktionsbedingungen wurden 200 Scans durchgeführt, welche im Anschluss automatisch gemittelt und als ein Spektrum wiedergegeben wurden. Der Reflexionsgrad wurde über einen Wellenzahlbereich von 400-4000 cm^{-1} gemessen. Die erhaltenen Spektren wurden unter Verwendung des Reflexionsgrads R nach der Kubelka-Munk-Theorie gemäß Gleichung (11) ausgewertet.

$$KM = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (11)$$

Um die Menge an diffus reflektierter Infrarotstrahlung zu erhöhen, wurden die zu messenden Proben mit einer nicht absorbierenden Komponente vermischt. Hierzu wurden die Proben mit CaF_2 verdünnt. Die erhaltene Mischung enthielt 5 Gew.-% Katalysator und 95 Gew.-% CaF_2 . Nach dem Verdünnen wurde die Proben gepresst und auf eine Korngröße von 100-200 μm gesiebt, um den Gegendruck während den *in situ* Messungen

zu verringern und eine gleichmäßigere Durchströmung des Katalysators im Reaktivgas zu ermöglichen.

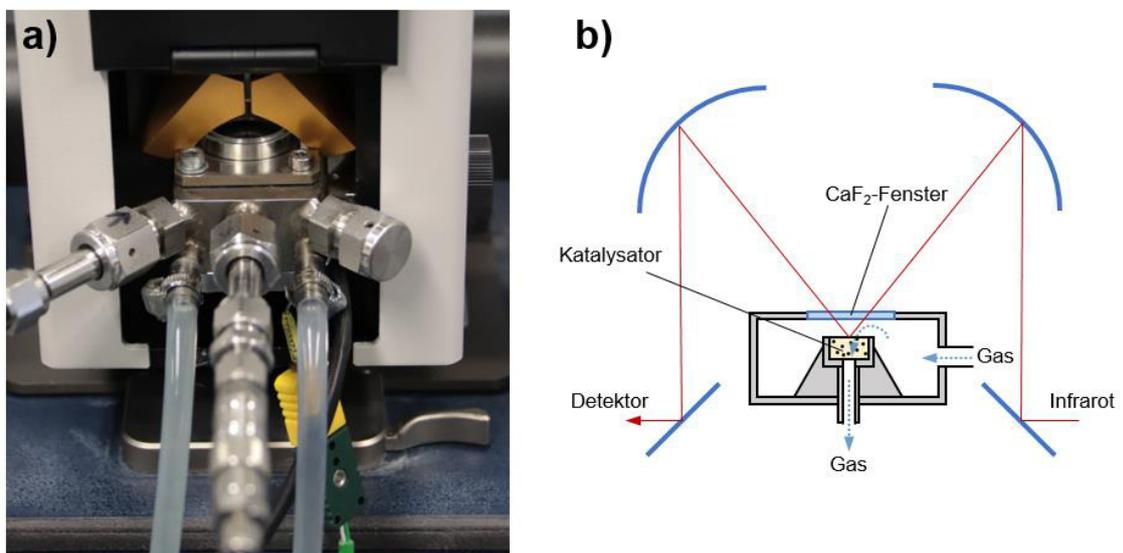


Abbildung 13: a) *In situ* DRIFTS-Zelle und „Praying Mantis™“-Zubehör von Harrick Scientific Products, b) Schematischer Aufbau der *in situ* Zelle.

Etwa 50 mg der verdünnten und granulierten Probe wurden in den Probenbecher gegeben, dessen Boden ein feinmaschiges Gitter ist. Die Hochtemperatur-*in-situ*-Zelle wurde danach mit einem CaF₂-Fenster verschlossen. Die Zelle verfügt über eine seitliche Öffnung und eine Öffnung unterhalb des Probenbechers für zuströmendes und ausströmendes Gas, was die Durchführung von Messungen mit variierender Gasmischung erlaubt. Die resultierende Gasmischung am Zellenausgang wurde mit einem Massenspektrometer (OmniStar™, Pfeiffer Vacuum) kontrolliert. Zur Veränderung der Temperatur des Probenbechers wurde eine Thermoelement-kontrollierte Heizpatrone (HTRS-26, Quantum Design) verwendet, welche den Katalysator im Probenbecher auf bis zu 400 °C erwärmen konnte. In einer aktuellen Studie von Meunier et al.¹⁷⁹ wurde auf den großen Temperaturgradient zwischen Probenbecher und Katalysatoroberfläche solcher Messzellen hingewiesen, welcher bei hohen Temperaturen bis zu 100 °C betragen kann. Daher wurden vor dem Messbeginn die Temperatureinstellungen der Heizpatrone unter Gasfluss mit einem separaten Thermoelement kalibriert, welches in Kontakt mit der Oberfläche des Katalysators im Probenbecher war. Abbildung 14 fasst den gesamten Aufbau für die *in situ* DRIFTS-Messungen zusammen. Für die Dosierung der Gase wurden Masseflussregler (MFC, Bronkhorst) verwendet, welche mit Hilfe eines Durchflussmessgerätes (Definer™ 220 Drycal, Mesalabs) unter Verwendung von inertem N₂ kalibriert wurden. Für die Dosierung der flüssigen HCOOH-Lösung (98-100% Reinheit, Merck) kam ein kleiner unbeheizter Sättiger zum Einsatz, der entweder von Stickstoff oder von einer

O_2/N_2 -Mischung durchströmt wurde. Die Konzentration an dosierter Flüssigkeit konnte dabei über den Fluss des Gases reguliert werden.

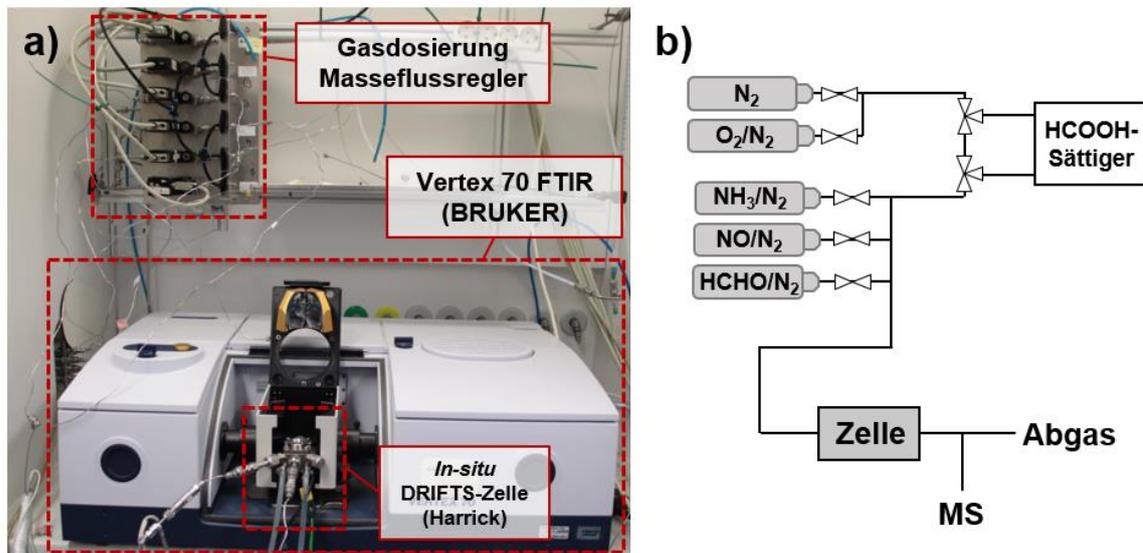


Abbildung 14: a) Versuchsaufbau für die in situ DRIFTS-Messungen, b) Flussdiagramm des Versuchsaufbaus mit Gasdosierung, Sättiger, Zelle und Charakterisierung der Gasmischung.

4.2.7 Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)

Des Weiteren wurden die Wabenkörper mit Hilfe von temperaturprogrammierter Desorption (TPD) untersucht. Eine solche TPD-Messung diente entweder der Quantifizierung von zersetzungsfähigen Ablagerungen oder erlaubte die Untersuchung des NH_3 -Speicherverhaltens des Katalysators bei unterschiedlichem Druck und in Anwesenheit verschiedener Kohlenwasserstoffe. Hierzu wurde der Wabenkörper in dem in Kapitel 4.3 erwähnten Hochdruckteststand mit einem definierten Gasfluss und einer eingestellten Temperaturrampe ausgeheizt. Der resultierende Gasstrom wurde mit einem MKS Multigas 2030 FTIR-Spektrometer analysiert. Auf diese Weise konnte im Fall der Washcoat-Ablagerungen nicht nur die Mengen, sondern auch die Art der Spezies bestimmt werden, die sich bei bestimmten Temperaturen bilden bzw. desorbiert werden. Bei den NH_3 -Adsorptions/Desorptionsexperimente mussten die Oberfläche hingegen vor dem TPD-Experiment von etwaigen Adsorbaten gereinigt werden, welche die Ergebnisse verfälschen könnten. Dies geschah unter oxidierenden Bedingungen (10% O_2 in N_2 -Trärgas) bei einer Temperatur von 550 °C. Nach Abkühlen auf Adsorptionstemperatur wurde eine Gasmischung bestehend aus 350 ppm NH_3 und 4,5% H_2O in N_2 über den Wabenkörper geleitet. Nach Sättigung des Katalysators wurde der Reaktor eine halbe Stunde mit 4,5% H_2O in N_2 gespült. Danach wurde der Katalysator in einer N_2 -Atmosphäre

(Fluss 25,3 L min⁻¹) mit einer Temperaturrampe von 5 K min⁻¹ auf 550 °C erhitzt, wobei die desorbierten NH₃-Spezies im Gasstrom mittels FTIR-Spektrometer detektiert wurden. Die Adsorptionsexperimente in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen wurden auf dieselbe Weise durchgeführt.

4.3 Teststand und Durchführung katalytischer Tests

Untersuchungen des Katalysatorverhaltens im Abgasstrang mit realen Gasmischungen und unter dynamischen Motorbedingungen sind sehr komplex, weshalb das Erkennen genauer Zusammenhänge und das Herausarbeiten detaillierter Wirkmechanismen des Katalysators oder einzelner Komponenten eine große Herausforderung darstellt. In diesem Zusammenhang bieten Versuche an Testständen mit zusammengestellten Modellgasmischungen und definierten Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Gasfluss und Druck, eine gute Möglichkeit, die Einflüsse verschiedenster Parameter systematisch und detailliert zu untersuchen. Für die Messung der katalytischen Aktivitätstests im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Hochdruck-Teststand des *Abgaszentrums Karlsruhe* verwendet, der im Wesentlichen aus drei Hauptbestandteilen aufgebaut ist (Abbildung 15). Der erste Bestandteil stellt die Gasdosierung dar, welche über Massenflussregler (MFC, Bronkhorst) das präzise Mischen zahlreicher relevanter Gase (Airliquide) erlaubt. Neben gasförmigen Komponenten enthalten Abgase von Verbrennungsprozessen auch Anteile von flüssigen Verbindungen wie z.B. Wasser (H₂O) oder größere Kohlenwasserstoffe. Für die Dosierung von Wasser wurde eine „Controlled Evaporation Mixing“-Einheit (CEM, Bronkhorst) eingesetzt, in welcher eine bestimmte Menge an H₂O kontrolliert verdampft und mit einem N₂-Trägerstrom der restlichen Gasmischung zugeführt wurde. Die flüssigen Kohlenwasserstoffverbindungen, Dodekan (≥99% Reinheit, GPR RECTAPUR) oder *o*-Xylen (99% Reinheit, ACROS ORGANICS), und die wässrige Formaldehydlösung (16% Paraformaldehyd, Reinheit für Elektronenmikroskopie, Electron Microscopy Science) wurden über einen beheizten Sättiger dosiert, für den die Heiztemperatur sowie der N₂-Trägergasstrom als wesentliche Betriebsparameter vor der Versuchsdurchführung angepasst wurden. Alle Gasleitungen des Teststands wurden mit Hilfe einer Heizwicklung auf eine Temperatur von 175 °C vorgeheizt, um eine Kondensation von Wasser oder die Bildung von Ablagerungen in den Leitungen zu verhindern. Alle Leitungen, welche schwefel- oder stickoxidhaltigen Verbindungen ausgesetzt sein könnten, sind darüber hinaus mit einer speziellen kommerziell verfügbaren Silicium-Verbindung (Silcotek) beschichtet, um eine Korrosion der Leitungen oder sonstige Reaktionen der Gase mit den Leitungswänden zu minimieren.

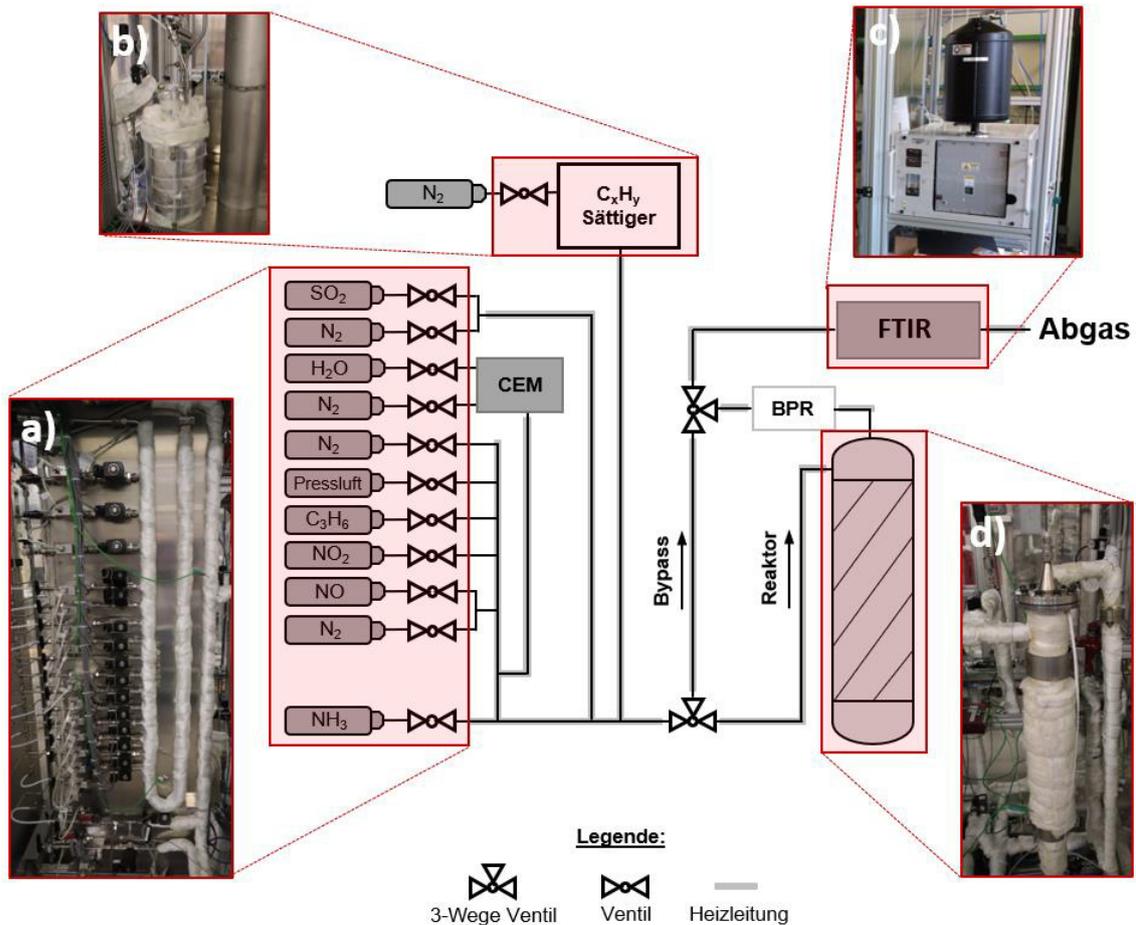
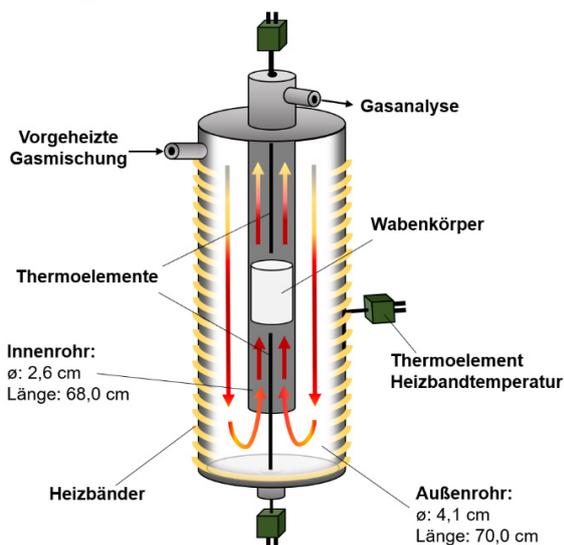


Abbildung 15: Vereinfachtes Schema des Hochdruckteststands des Abgaszentrum Karlsruhe mit a) Gasdosierung, b) Flüssigkeits-Sättiger, c) FTIR und d) Gegenstromreaktor.

Der zweite wichtige Bestandteil dieser Anlage ist der temperaturgesteuerte Reaktor, in welchem der zu testende Wabenkörper eingebracht wird. Als Reaktor wurde der in Abbildung 16 schematisch gezeigte Gegenstromreaktor aus Stahl verwendet, welcher ebenfalls mit einer passivierenden Silicium-basierten Beschichtung (Silcotek) versehen war. Im Vergleich zu einem normalen Plug-Flow-Reaktor zeichnet sich der Gegenstromreaktor durch eine gleichmäßigere Temperaturverteilung im Innenrohr aus, was insbesondere für kürzere Reaktoren wie im vorliegenden Fall ein entscheidender Vorteil ist. Der Reaktor wurde von der Außenseite mit Hilfe einer Heizwicklung erhitzt, welche Messungen im Temperaturbereich von 150-650 °C ermöglichten. Die Heizbänder wurden dabei über ein direkt vor dem Wabenkörper platziertes Thermoelement gesteuert. Für die Messung der Temperaturprofile des Innenrohres (Abbildung 16b) wurde ein Thermoelement an den Heizbändern außerhalb des Reaktors für die Regulierung der Wärme verwendet. Mit einem zweiten Thermoelement wurde dann das Profil entlang des Innenrohres gemessen. Der für einige Messungen erforderliche Überdruck in der Anlage wurde durch einen Gegendruckregler (BPR, Bronkhorst) erzeugt, welcher sich hinter dem

Gegenstromreaktor befindet. Hierdurch lassen sich Überdrücke von bis zu 5 bar auf den Reaktor und die Dosierleitungen aufbauen.

a) Gegenstrom-Reaktor



b) Temperaturprofil des Innenrohres

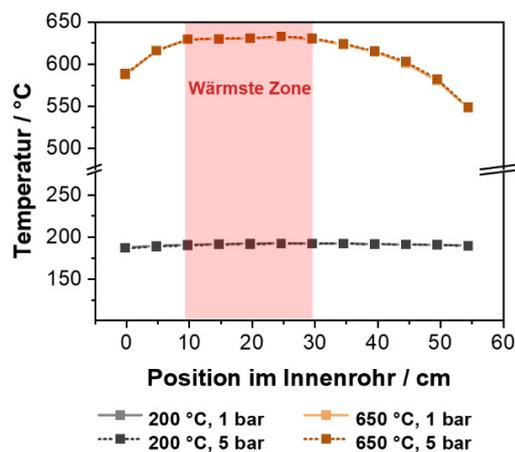


Abbildung 16: a) Schematischer Aufbau des verwendeten Gegenstromreaktors mit eingebautem Wabenkörper und b) Temperaturprofil des Innenrohres bei 25 L min^{-1} Fluss für 200 °C oder 650 °C und 1 oder 5 bar Druck.

Nach Passieren des BPR wurde die Gasmischung zum letzten wichtigen Bestandteil des Teststandes, der Gasanalytik, geleitet. Die Analyse der Gaszusammensetzung wurde mit einem MKS Multigas 2030 FTIR-Spektrometer mit ZnSe-Fenstern durchgeführt, welches jede Sekunde ein Spektrum aufnahm. Mit Hilfe von Kalibrierungen (MKS) und der MG2000-Software wurden die detektierten IR-Spektren der Gasmischung in konkrete Gaskonzentrationen (Vol.-ppm oder Vol.-%) umgewandelt. Zur Ermittlung der Eingangskonzentrationen verfügt der Teststand darüber hinaus einen Bypass, über den die Gasmischung an dem Reaktor vorbei direkt zur Gasanalytik geführt wurde.

Die Verweilzeiten von Gasen in bestimmten Bereichen des Teststandes, z.B. in der heißen Zone oder am Katalysator, spielen eine wichtige Rolle für die Einordnung und Vergleichbarkeit der erhaltenen Messergebnisse. Für Gasphasenreaktionen ist die Verweilzeit in allen Bereichen relevant, in denen eine Reaktion stattfinden kann. Als Verweilzeit wird der Einfachheit halber oft die hydrodynamische Verweilzeit τ verwendet, welche sich durch Gleichung (12) berechnen lässt.

$$\tau = \frac{V_{\text{Reaktor}}}{\dot{V}} \quad (12)$$

V_{Reaktor} steht dabei für das Volumen des Reaktors, in dem die Reaktion stattfindet, und \dot{V} für den Volumenfluss während der Reaktion. Für die Gasphasen-Tests wurde

beispielsweise ein Gesamtfluss von $25,3 \text{ L min}^{-1}$ gewählt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Verweilzeiten für die Gasphasenreaktionen mit dem Volumen der wärmsten Zonen (höchste Temperatur $\pm 5 \text{ K}$) des Gegenstrom-Reaktors, aufgrund von verschiedenen Beobachtungen, berechnet. So haben unsere vorangegangenen Studien in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Deutschmann an diesem Teststand gezeigt, dass signifikante Gasphasenreaktionen bei niedrigen Temperaturen, z.B. in den beheizten Leitungen, nur im Fall der Oxidation von NO zu NO_2 in Kombination mit erhöhtem Druck relevant sind.^{172, 180} Durch Erhöhen des Gesamtflusses ($25,3$ statt $12,6 \text{ L min}^{-1}$) wurde die Verweilzeit in den Leitungen verringert, wodurch die im Rahmen der aktuellen Untersuchungen unerwünschte Reaktion deutlich abgeschwächt wurde. Daher wird nur das Volumen des Gegenstromreaktors bei der Berechnung der Verweilzeit berücksichtigt. Aufgrund der Erwärmung des Gases und den sich damit gleichzeitig ändernden Parametern – der Volumenstrom zeigt beispielsweise eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit – ist eine genaue Berechnung der Verweilzeit für das Außenrohr herausfordernd. Da die Gasphasenreaktionen bei den höchsten Temperaturen am schnellsten stattfinden, wurde das berücksichtigte Volumen auf die wärmste Zone des Außen- und Innenrohres eingegrenzt. Zur exakten Bestimmung der Zonengröße wurde ein Temperaturprofil des Innenrohres bei verschiedenen Temperatureinstellungen und Druck gemessen (Abbildung 16b). Ein Temperaturprofil des Außenrohres konnte allerdings nicht gemessen werden. Aufgrund der Tatsache, dass das Innenrohr über das Außenrohr des Gegenstromreaktors erwärmt wird, wurde angenommen, dass es ein ähnliches Temperaturprofil wie das Innenrohr besitzen muss. Daher wurde die Länge der wärmsten Zone des Innenrohres auch für die Zone des Außenrohres verwendet und beide Volumina zur Berechnung der Verweilzeit zusammengerechnet. Mit Hilfe des berechneten Zonenvolumens und der detektierten Höchsttemperatur wurde die hydrodynamische Verweilzeit bei unterschiedlichem Druck berechnet, wobei die Ergebnisse dieser Berechnungen in Tabelle 1 wiedergegeben werden.

Tabelle 1: Berechnete hydrodynamische Verweilzeit τ für die gesamte heiße Temperaturzone bei einem Gesamtfluss von 25 L min^{-1} . Angepasste Tabelle (übersetzt aus dem Englischen) von Zengel et al.¹⁷⁶ mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2021 ©.

| Temperatur [°C] | $\tau(1 \text{ bar})$ [s] | $\tau(3 \text{ bar})$ [s] | $\tau(5 \text{ bar})$ [s] |
|-----------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 550 | 0,18 | 0,54 | 0,90 |
| 450 | 0,26 | 0,77 | 1,28 |
| 350 | 0,30 | 0,89 | 1,49 |
| 250 | 0,57 | 1,70 | 2,83 |
| 150 | 0,88 | 2,63 | 4,38 |

Obwohl Verweilzeiten für die katalytischen Aktivitätstests eine ebenso große Rolle für die Vergleichbarkeit wie bei den Gasphasenreaktionen spielen, ist für die Aktivitätstests nur die Verweilzeit des Gases am Katalysator relevant. Diese wird gemeinhin in Form der Raumgeschwindigkeit, der sogenannten „Gas Hourly Space Velocity“ (GHSV), angegeben und über die untenstehende Gleichung (13) berechnet.

$$GHSV = \frac{\dot{V}}{V_{Kat}} \quad (13)$$

Alle katalytischen Aktivitätstests wurden mit einem Volumenstrom von 25,3 und 37,9 L min⁻¹ an Wabenkörpern mit einem Durchmesser von 2,54 cm und einer Länge von 3,0 cm durchgeführt. Entsprechend der Gleichung 13 resultieren daraus Raumgeschwindigkeiten von 100.000 und 150.000 h⁻¹ für alle durchgeführten Experimente. Die dabei verwendeten Modellgasmischungen bestanden für die Tests der SCR-Katalysatoren abhängig von der zu testenden Reaktion aus 0-350 ppm NO, 0-175 ppm NO₂, 0-350 ppm NH₃, 0-80 ppm HCHO, 0-200 ppm C₃H₆, 0-50 ppm C₁₂H₂₆, 0-75 ppm C₈H₁₀, 10-14% O₂ und 4,5-12% H₂O in N₂. Für DOC- und DOC+SCR-Tests wurden Gasmischungen bestehend aus 0-500 ppm NO, 0-500 ppm NH₃, 0-1000 ppm CO, 0-500 ppm C₃H₆, 0-50 ppm C₁₂H₂₆, 0-75 ppm C₈H₁₀, 10% O₂ und 5% H₂O in N₂ verwendet. Genauere Informationen und Reaktionsbedingungen werden in den entsprechenden Kapiteln 5.4, 6.2, 7.2, 8.2 und 9.2 gegeben.

Der Umsatz X der verschiedenen Komponenten wurde mit der folgenden Gleichung (14) berechnet.

$$X = \frac{c_{ein} - c_{aus}}{c_{ein}} * 100 \quad (14)$$

Dabei ist c_{ein} die über eine Bypass-Messung bestimmte Eingangskonzentration und c_{aus} die Konzentration, welche nach Durchströmen des Reaktors detektiert wurde. Bei der Berechnung des NO_x-Umsatzes wurden in diesem Zusammenhang die Spezies NO und NO₂ zu NO_x zusammengefasst. Für die Berechnung der NO-Oxidationsaktivität hingegen wurde der Anteil von NO₂ am NO_x verwendet.

5 Einfluss des Drucks auf Katalysatoraktivität unter SCR-Modellbedingungen

5.1 Einleitung und Vorgehensweise

Wie in Kapitel 2.5.1 bereits erwähnt, ist die Platzierung des Abgasnachbehandlungssystems vor dem Turbolader direkt nach dem Motor nicht nur wegen der bis zu 180 °C höheren Abgastemperatur interessant,¹⁶ sondern auch aufgrund des höheren Drucks und den damit verbundenen höheren Verweilzeiten. Dieser zusätzliche Aspekt hat in den letzten Jahren zunehmend das Interesse geweckt, so dass mehrere Studien über eine mögliche Vorturbolader-Anwendung und der Rolle des Drucks durchgeführt wurden.^{16, 164, 166-168} Neben Studien an DOC und DPF wurden in jüngerer Zeit auch vermehrt SCR-Katalysatoren mit Hilfe von Experimenten und Simulationen unter Verwendung von Vorturbolader-Bedingungen untersucht.¹⁷⁰⁻¹⁷¹ So wurde von Kröcher et al.¹⁷ für einen Vanadium-basierten Katalysator gezeigt, dass ein erhöhter Druck ein deutlich geringeres Katalysatorvolumen ermöglicht. Allerdings wurde auch berichtet, dass die verminderte Diffusion und die erhöhten Partialdrücke die Standard-SCR behindern können. Im Falle bestimmter Katalysatoren kann es sogar dazu kommen, dass der positive Effekt der Verweilzeitsteigerung drastisch durch eine verstärkte Inhibierung bei Drucksteigerung abgeschwächt wird.¹⁸¹ In diesem Fall würde eine Erhöhung des Drucks nicht zwangsläufig zu einer besseren Leistung des Katalysators führen. Ein weiterer wichtiger Aspekt, der bei einer Vorturbolader-Anwendung nicht vernachlässigt werden darf, ist der Einfluss von möglichen Gasphasenreaktionen. Bei erhöhtem Druck können diese verstärkt stattfinden und die Zusammensetzung der Gasmischung beeinflussen.¹⁷² Bevor der Einfluss von komplexeren Gasmischungen unter hohem Druck und Temperatur auf die Katalysatoren untersucht werden kann, muss daher zuerst ein Eindruck über das generelle reaktive Verhalten der Katalysatoren unter variierendem Druck erhalten werden.

Aus diesem Grund ist der erste Schritt dieser Arbeit die erfolgreiche Präparation und die Testung der drei ausgewählten SCR-Katalysatoren mit vereinfachten SCR-Modellgasmischungen unter variierendem Druck. Dabei soll der Einfluss von Druckveränderungen sowohl auf die Gaszusammensetzung als auch auf die Leistung der unterschiedlichen Katalysatoren evaluiert werden. Da der Vanadium-basierte Katalysator $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ und die Ionen-ausgetauschten Zeolithe Fe-ZSM-5 und Cu-SSZ-13 zu den gängigsten SCR-Katalysatoren zählen und diese Systeme einen breiten Anwendungsbereich bei der Reduktion von NO_x abdecken (siehe Kapitel 2.4), wurden diese im Rahmen dieser Arbeit ausgewählt.

5.2 Charakterisierung

Vor dem Auftragen der Katalysatoren auf die Cordierit Wabenkörper wurden deren Eigenschaften und Zusammensetzung untersucht, um den Erfolg der in Kapitel 4.1 beschriebenen Synthesen zu bestätigen. Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie (Abbildung 17), der Elementaranalyse (Tabelle 2-4) und der N_2 -Physisorption (Tabelle 2-4) für die präparierten Proben werden im Folgenden präsentiert. Im Fall der Röntgendiffraktogramme wird nur der Vergleich der ersten Charge mit dem Ausgangsmaterial gezeigt.

Im Fall des ZSM-5 Zeolithen zeigt das Röntgendiffraktogramm des Ausgangs-Zeolithen (Abbildung 17a) die charakteristischen Reflexe der MFI-Gerüststruktur.¹⁸² Verglichen mit dem Ionen-ausgetauschten Fe-ZSM-5 hat sich die Intensität der Reflexe nur geringfügig geändert. Des Weiteren konnten keine zusätzlichen Reflexe detektiert werden, was für die Abwesenheit von kristallinen Fe_2O_3 -Phasen im Katalysator spricht.¹⁸³ Daher wurde davon ausgegangen, dass die Fe-Ionen amorph über den Zeolithen verteilt und im Idealfall an den Ionen-Austauschplätzen positioniert sind.

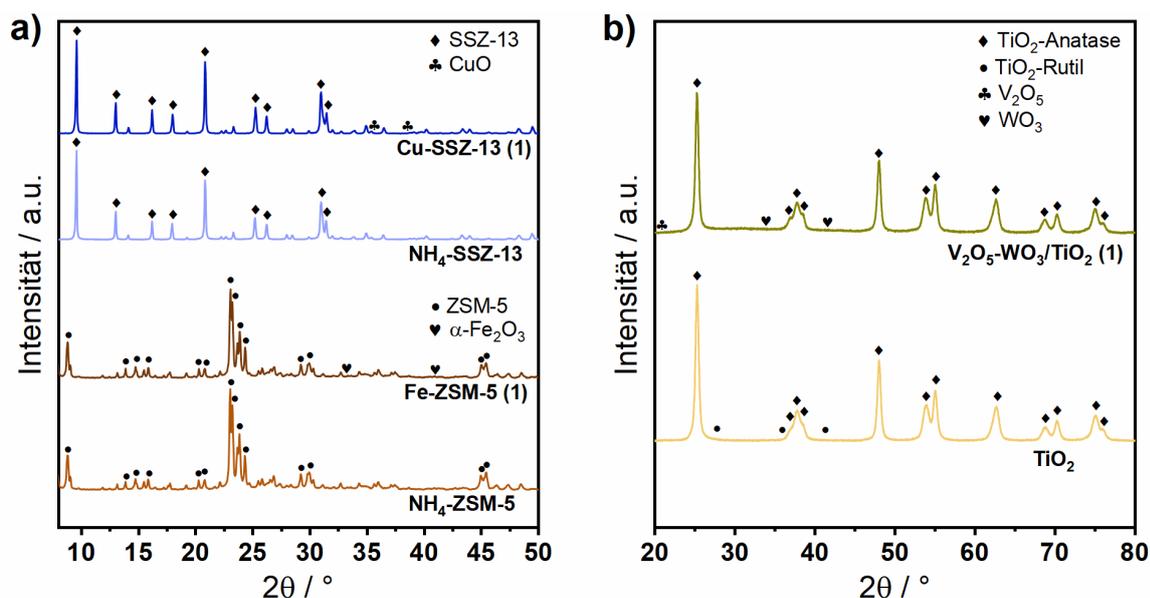


Abbildung 17: Röntgendiffraktogramme von Ausgangsmaterial und präparierten Probe im Fall der a) Zeolith-basierten und b) Vanadium-basierten Katalysatoren.

Die mittels N_2 -Adsorption (Tabelle 2) ermittelte spezifische Oberfläche befand sich bei allen präparierten Chargen mit $390\text{-}410\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ in dem für ZSM-5 üblichen Bereich.¹⁸⁴ Mit Hilfe der RFA wurde die genaue Fe-Beladung der einzelnen Chargen bestimmt. Diese variierte von Charge 1 bis 3 von 1,01 bis 1,50 Gew.-% Fe. Da keine zusätzlichen Reflexe bei den XRD-Messungen gefunden wurden und aufgrund der Tatsache, dass das Fe/Al-Verhältnis weit unter dem der Sättigung der Austauschpositionen liegt, wurde davon

ausgegangen, dass trotz stark variierender Beladung die Art der Fe-Spezies vergleichbar sind. Daher wird der Unterschied in der Fe-Beladung durch die Anpassung der Washcoat-Masse ausgeglichen.

Tabelle 2: Ergebnisse der N_2 -Physisorption und der RFA-Elementaranalysen der präparierten Chargen Fe-ZSM-5.

| Fe-ZSM-5 | Oberfläche [$m^2 g^{-1}$] | Fe [Gew.-%] | Al [Gew.-%] | n_{Fe}/n_{Al} [a.u.] |
|-----------------|-----------------------------|-------------|-------------|------------------------|
| Charge (1) | 390 | 1,50 | 3,10 | 0,23 |
| Charge (2) | 410 | 1,27 | 3,10 | 0,20 |
| Charge (3) | 410 | 1,01 | 3,18 | 0,15 |

Für den NH_4 -SSZ-13 und den durch wässrigen Ionenaustausch präparierten Cu-SSZ-13 konnten ebenfalls, neben den für die CHA-Gerüststruktur typischen Reflexe, keine zusätzlichen Reflexe von kristallinem Cu_xO_y bei $35,5^\circ$ und $38,5^\circ$ beobachtet werden (Abbildung 17a).¹⁸⁵⁻¹⁸⁶ Wie beim Fe-ZSM-5 hat sich auch hier die Kristallinität und die Struktur durch den Ionenaustausch sowie dem anschließenden Kalzinieren kaum verändert. Die gemessene spezifische Oberfläche der Chargen befand sich mit $530-810 m^2 g^{-1}$ ebenfalls in dem in der Literatur berichteten Bereich.¹⁸⁶ Auffällig war die signifikant geringere Oberfläche der 2. Charge. Da weder die elementare Zusammensetzung noch die Kristallstruktur größere Abweichungen zeigten, könnte dieser Unterschied auf eine Messungenauigkeit des Physisorption-Messgeräts zurückzuführen sein. Alle drei Chargen wiesen eine ähnliche elementare Zusammensetzung auf und besaßen ein Cu/Al-Verhältnis von 0,27.

Tabelle 3: Ergebnisse der N_2 -Physisorption und der RFA-Elementaranalysen der präparierten Chargen Cu-SSZ-13.

| Cu-SSZ-13 | Oberfläche [$m^2 g^{-1}$] | Cu [Gew.-%] | Al [Gew.-%] | n_{Cu}/n_{Al} [a.u.] |
|------------------|-----------------------------|-------------|-------------|------------------------|
| Charge (1) | 770 | 1,70 | 2,68 | 0,27 |
| Charge (2) | 530 | 1,65 | 2,53 | 0,28 |
| Charge (3) | 810 | 1,67 | 2,60 | 0,27 |

Die Röntgendiffraktogramme des TiO_2 -Trägers und des VWTi Katalysators (Abbildung 17b) zeigten lediglich die Reflexe von Anatas- TiO_2 .¹⁸⁷ Sowohl vor als auch nach der Präparation konnten keine zusätzlichen Reflexe, die auf eine Transformation des TiO_2 zur Rutil-Struktur deuten, beobachtet werden. Außerdem wurden keine Reflexe für kristallines V_2O_5 und WO_3 detektiert.¹⁸⁸⁻¹⁸⁹ Da die Beladung von WO_3 mit ca. 9,00 Gew.-% ziemlich

groß ist, zeigt dies eine sehr gleichmäßige Verteilung über die Trägeroberfläche. Mit einer spezifischen Oberfläche von $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ist die Oberfläche zwar deutlich kleiner als die der Zeolithe befindet sich aber in der üblichen Größenordnung.⁸⁵ Die angestrebten Beladungen von 2,00 Gew.-% V_2O_5 und 9,00 Gew.-% WO_3 konnten mit einer nachgewiesenen Menge an 1,95 Gew.-% V_2O_5 und 8,79 Gew.-% WO_3 bzw. 1,96 Gew.-% V_2O_5 und 8,88 Gew.-% WO_3 für beide Chargen gut erreicht werden.

Tabelle 4: Ergebnisse der N_2 -Physisorption und der RFA-Elementaranalysen der präparierten Chargen V_2O_5 - WO_3/TiO_2 (VWTi).

| VWTi | Oberfläche [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$] | V (V_2O_5) [Gew.-%] | W (WO_3) [Gew.-%] |
|------------|--|---------------------------------------|------------------------------|
| Charge (1) | 80 | 1,09 (1,95) | 6,97 (8,79) |
| Charge (2) | 80 | 1,10 (1,96) | 7,04 (8,88) |

Alle Katalysatoren wurden mit der angestrebten Metall-Beladung und einer zufriedenstellenden Qualität präpariert. Somit konnte die erfolgreiche Synthese aller drei SCR-Katalysatoren bestätigt und die Beschichtung der Wabenkörper in einem nachfolgenden Schritt durchgeführt werden.

5.3 Wabenkörperpräparation

Für die Katalysortestung im Hochdruck-Teststand des Abgaszentrum Karlsruhe wurde der Katalysator auf Wabenkörper aufgetragen. Für diesen Zweck wurden aus einem unbeschichteten Cordierit-Wabenkörper (Umicore) mit einer Zelldichte von 400 cpsi mehrere Bohrkerne mit einem Durchmesser von 2,54 cm (Durchmesser des Reaktorinnenrohres 2,60 cm) ausgebohrt. Diese wurden anschließend auf eine Länge von 3,00 cm zugeschnitten und wie im Experimenterteil (Kapitel 4.1) beschrieben beschichtet. Die einzelnen Präparationsschritte sind exemplarisch in Abbildung 18 dargestellt.

Da für jede Versuchsreihe ein neuer Wabenkörper verwendet werden sollte, wurde mehrere Wabenkörper je SCR-Katalysator präpariert. Bei allen Zeolithen wurde dabei kolloidales Siliziumdioxid (8 Gew.-% der Gesamtmenge) und bei allen Vanadium-basierten Katalysatoren Disperal P2 (8 Gew.-% der Gesamtmenge) als Bindemittel beigemischt. Bei der Beschichtung der Wabenkörper wurde darauf geachtet, dass ungefähr die gleiche Stoffmenge an katalytisch aktiver Spezies (ca. 0,5 mmol) aufgetragen wird. Die verwendete Charge, die genaue Menge an aufgetragenem Katalysator und die Katalysator Nummer sind in der Tabelle 5 aufgelistet. Im weiteren Verlauf werden die

während den Testreihen eingesetzten Wabenkörper anhand ihrer Nummer identifiziert (z.B. Cu-SSZ-13 #1).

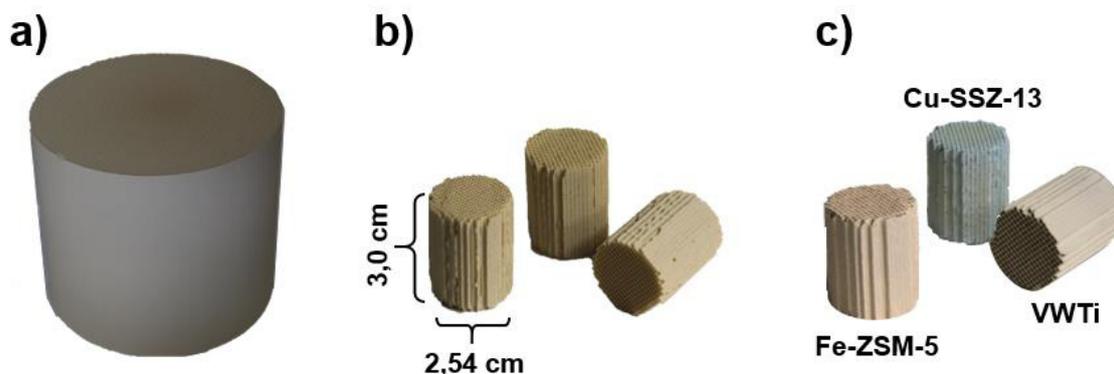


Abbildung 18: Präparationsschritte der Wabenkörper für die katalytische Testung: a) Cordierith Wabenkörper (Umicore), b) zugeschnittene Wabenkörper-Bohrkerne, c) Wabenkörper-Bohrkerne nach der Beschichtung.

Tabelle 5: Überblick der Menge und Zusammensetzung der Washcoat-Beladung der jeweiligen Wabenkörper.

| Nr. | Katalysator | Charge | m_{Washcoat} [g] | $m_{\text{Katalysator}}$ [g] | $m_{\text{Bindemittel}}$ [g] | $n_{\text{Cu/Fe/V}}$ [mmol] |
|-----|-------------|--------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| #1 | Cu-SSZ-13 | (1) | 2,20 | 1,99 | 0,21 | 0,532 |
| #2 | Cu-SSZ-13 | (1) | 2,20 | 1,99 | 0,21 | 0,532 |
| #3 | Cu-SSZ-13 | (2) | 2,20 | 2,04 | 0,16 | 0,530 |
| #4 | Cu-SSZ-13 | (3) | 2,58 | 2,35 | 0,23 | 0,617 |
| #5 | Cu-SSZ-13 | (2) | 2,21 | 2,05 | 0,16 | 0,532 |
| #1 | Fe-ZSM-5 | (1) | 2,06 | 1,90 | 0,16 | 0,509 |
| #2 | Fe-ZSM-5 | (1) | 1,96 | 1,81 | 0,15 | 0,486 |
| #3 | Fe-ZSM-5 | (1) | 2,04 | 1,88 | 0,16 | 0,505 |
| #4 | Fe-ZSM-5 | (2) | 2,43 | 2,21 | 0,22 | 0,503 |
| #5 | Fe-ZSM-5 | (2) | 2,44 | 2,22 | 0,22 | 0,505 |
| #6 | Fe-ZSM-5 | (3) | 2,64 | 2,47 | 0,17 | 0,447 |
| #1 | VWTi | (1) | 2,75 | 2,53 | 0,22 | 0,549 |
| #2 | VWTi | (1) | 2,74 | 2,52 | 0,22 | 0,546 |
| #3 | VWTi | (1) | 2,72 | 2,50 | 0,22 | 0,540 |
| #4 | VWTi | (1) | 2,77 | 2,55 | 0,22 | 0,551 |
| #5 | VWTi | (2) | 2,42 | 2,20 | 0,22 | 0,457 |
| #6 | VWTi | (2) | 2,42 | 2,20 | 0,22 | 0,457 |

5.4 Reaktionsbedingungen

Die im Folgenden diskutierten Messergebnisse wurden bei einem Gesamtfluss von $25,3 \text{ L min}^{-1}$, was im Fall der verwendeten Wabenkörper einer Raumgeschwindigkeit von 100.000 h^{-1} entspricht, gemessen. Für die Gasphasenreaktionen und die katalytischen Aktivitätstests der SCR-Katalysatoren wurden Gasmischungen, angelehnt an das CLEERS-SCR-Protokoll von 2011, verwendet.¹⁹⁰ Zu diesen Gasmischungen gehörte die NO-Oxidation (350 ppm NO), NH₃-Oxidation (350 ppm NH₃), Standard-SCR (350 ppm NO, 350 ppm NH₃) und Fast-SCR (175 ppm NO, 175 ppm NO₂, 350 ppm NH₃), jeweils mit 14% O₂, 2,0% CO₂, 4,5% H₂O und N₂. Für die katalytischen Tests in diesem Kapitel wurden folgende Wabenkörper verwendet: Fe-ZSM-5 #1, Cu-SSZ-13 #1 und VWTI #1. Jeder frisch präparierte Wabenkörper wurde vor der ersten Testreihe unter Reaktionsbedingungen (Standard-SCR Gasmischung bei 550 °C) über einen Zeitraum von zwei Stunden konditioniert. Nach dem Konditionieren des Katalysators wurde dessen Oberfläche unter oxidativen Bedingungen (14% O₂ in N₂ bei 550 °C) eine Stunde lang gereinigt. Anschließend wurden die katalytischen Aktivitätstests bei 550 °C und atmosphärischem Druck (1 bar) gestartet. Dabei wurde zuerst die NH₃-Oxidation, gefolgt von Standard-SCR, Fast-SCR und abschließend der NO-Oxidation, getestet. Jede Gasmischung wurde solange beibehalten, bis eine stabile Gaszusammensetzung (stationärer Zustand) erreicht wurde. Nachdem alle Gasmischungen bei stabilen Zuständen getestet wurden, wurde die Temperatur um 50 K gesenkt und dieselbe Prozedur bei 500 °C wiederholt. Auf diese Weise wurde weiterverfahren bis eine Temperatur von 150 °C erreicht wurde. Nach Abschluss der Messungen für 1 bar Druck wurde erneut auf 550 °C geheizt und die nächste Testreihe für 3 und danach 5 bar durchgeführt. Vor jeder weiteren Testreihe wurden die verwendeten Monolithe eine Stunde lang in oxidativer Mischung (10% O₂ in N₂-Trägergas) ausgeheizt, um mögliche Ablagerungen, welche sich bei tieferen Temperaturen gebildet haben könnten, entfernt werden.

Neben der Evaluierung der katalytischen Aktivität wurde auch der Einfluss des Drucks auf die Speicherkapazität von NH₃ untersucht. Hierzu wurde die Oberfläche des getesteten Wabenkörpers zuerst unter oxidativen Bedingungen gereinigt und dann mit NH₃ gesättigt. Für diesen Zwecke wurde eine Gasmischung bestehend aus 350 ppm NH₃, 5% H₂O und N₂ für eine halbe Stunde bei einer Temperatur von 150 °C über den Katalysator geleitet. Anschließend wurde der Katalysator eine Stunde in 5% H₂O und N₂ gespült, um restliches und schwach physisorbiertes NH₃ zu entfernen. Danach wurde der Katalysator mit einer Temperaturrampe von 5 K min^{-1} auf eine Temperatur von 550 °C erhitzt und das Desorptionsprofil von NH₃ mit Hilfe des on-line FTIR aufgezeichnet. Im Fall der

Messungen unter höherem Druck wurde auf dieselbe Weise verfahren. Der eingestellte Druck wurde hierbei während der Adsorption und der Desorption beibehalten.

5.5 Gasphasenreaktionen

Für die Untersuchung von möglichen Gasphasenreaktionen wurde mit einem leeren Innenrohr gemessen. Damit der Einfluss dieser auf die Gaszusammensetzung der katalytischen Aktivitätstests überprüft werden konnte, wurden dieselben Gasmischungen und Bedingungen verwendet wie bei den anschließenden Experimenten mit Wabekörper. Die Gasmischungen für NO-Oxidation, NH₃-Oxidation, Standard-SCR und Fast-SCR wurden bei einem Gesamtfluss von 25,3 L min⁻¹ gemessen. Die Veränderungen der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von Temperatur und Druck sind in den Abbildungen 19 und 20 dargestellt.

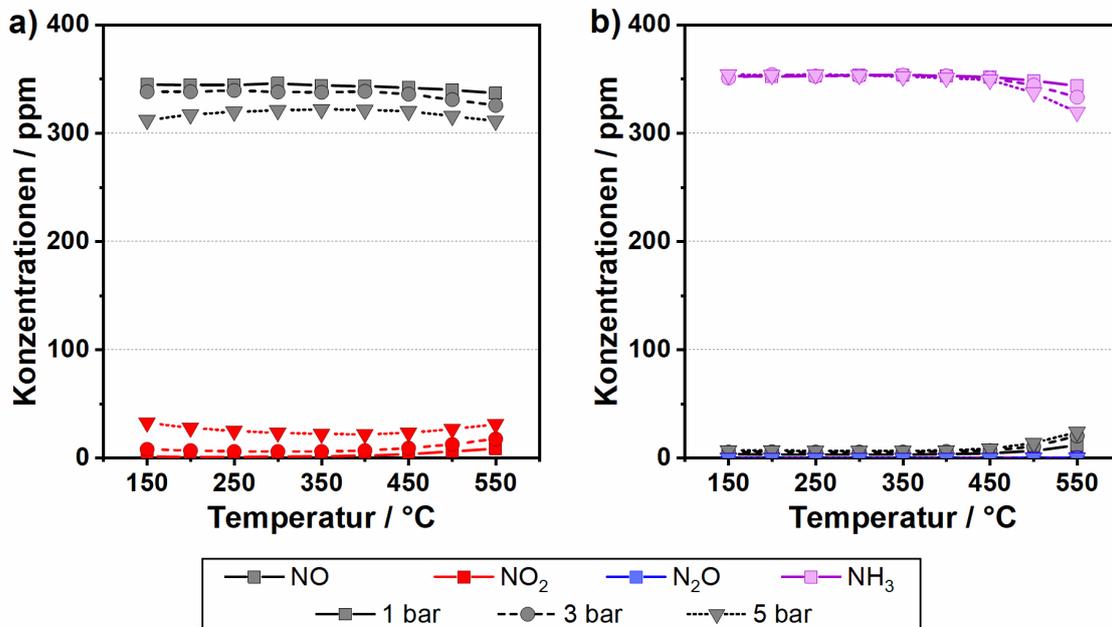


Abbildung 19: Veränderung der Gaszusammensetzung der a) NO-Oxidation (350 ppm) und b) NH₃-Oxidation (350 ppm NH₃) im leeren Gegenstromreaktor bei einem Gesamtfluss von 25,3 L min⁻¹ und einem variierenden Druck von 1 bis 5 bar.

Bei der NO-Oxidations-Mischung (Abbildung 19a) unter atmosphärischem Druck wurde nur eine geringfügige Oxidation von NO zu NO₂ bei hohen Temperaturen beobachtet. Wird der Druck allerdings erhöht, steigt die NO₂ Konzentration deutlich an, was vor allem bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden kann. Die Oxidation in der Gasphase erreichte dabei Umsätze von bis zu 9,5%. Ein ähnlicher Effekt wurde auch bei einer vorangehenden Studie an demselben Teststand von Günter et al.¹⁷² beobachtet. Dabei wurde bei einem geringeren Fluss (12,6 L min⁻¹) eine Leerrohrmessung durchgeführt und

ein maximaler NO Umsatz von 17% bei 5 bar Druck und 150 °C erreicht. Als Ursache für dieses Verhalten wurde das NO/NO₂ Gleichgewicht angeführt, welches durch Druckerhöhung in Richtung des NO₂ verschoben wird. Diese Reaktion kann schon bei niedrigen Temperaturen in den Leitungen des Reaktors stattfinden und verstärkt sich zusätzlich durch die längere Verweilzeit im System bei Erhöhung des Drucks. Dieses Verhalten von NO_x in der Gasphase wurde zusätzlich durch Simulationen bestätigt, welche die Oxidation von NO zu NO₂ gut voraussagen konnten.¹⁸⁰ Durch den generell höheren Gasfluss in dieser Studie konnte die Oxidation von NO zu NO₂ und somit der Einfluss in späteren katalytischen Tests minimiert werden.

Im Fall der NH₃-Oxidations Gasmischung (Abbildung 19b) ist der Einfluss von Gasphasenreaktionen, sowohl bei atmosphärischem als auch bei 5 bar Druck gering. Bis zu einer Temperatur von über 400 °C sind keine Veränderungen der Gaszusammensetzung zu beobachten. Oberhalb dieser Temperatur beginnt das NH₃ unselektiv zu N₂ und NO zu oxidieren. Durch die Erhöhung des Drucks steigt der Verbrauch von NH₃ leicht an, was wahrscheinlich vor allem ein Effekt der längeren Verweilzeit im Reaktor bei erhöhtem Druck ist. Im ungünstigsten Fall werden statt 3% NH₃ (1 bar) knapp 10% NH₃ (5 bar) verbraucht und bis zu 24 ppm NO gebildet.

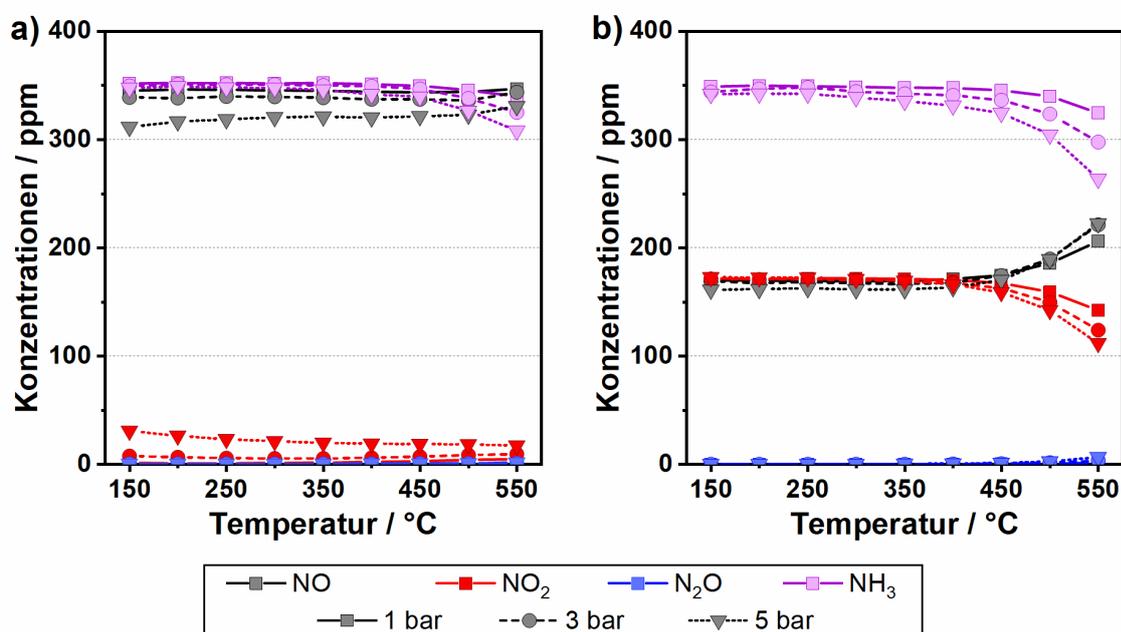


Abbildung 20: Veränderung der Gaszusammensetzung der a) Standard-SCR (350 ppm NO, 350 ppm NH₃) und b) Fast-SCR (175 ppm NO, 175 ppm NO₂, 350 ppm NH₃) im leeren Gegenstromreaktor bei einem Gesamtfluss von 25,3 L min⁻¹ und einem variierenden Druck von 1 bis 5 bar.

Für die Standard-SCR-Gasmischung (Abbildung 20a) werden, wie im Fall der NO-Oxidation, bei erhöhtem Druck größere Mengen NO₂ gebildet. Die detektierten

Konzentrationen von NO und NO₂ sind dabei über einen großen Temperaturbereich mit denen der NO-Oxidation vergleichbar. Lediglich bei hohen Temperaturen steigt der Anteil von NO zusätzlich an, was vermutlich an der Oxidation von NH₃ zu NO liegt. Des Weiteren wird mit steigendem Druck und steigender Temperatur mehr NH₃ umgesetzt, was auf eine zusätzliche Reaktion von NO und NH₃ hinweist. Dieser NH₃-Umsatz wird weiter durch die Anwesenheit von NO₂ verstärkt, was bei der Gasmischung der Fast-SCR (Abbildung 20b) beobachtet werden konnte. In einer zusätzlichen Studie in Kooperation mit Frau A.B. Abai (Arbeitsgruppe Deutschmann) konnte dieser Einfluss von NO₂ auf die Gasphasenreaktionen mit NH₃ durch Simulationen vorhergesagt und damit bestätigt werden.¹⁸⁰ In besagter Studie wurde der zusätzliche NH₃-Verbrauch durch eine Reaktion mit NO₂ unter Bildung von NO erklärt. Mit steigender Temperatur und Druck steigt auch die Relevanz dieser Reaktion. Zudem kann ein kleiner Teil von NH₃ und NO₂ zu Lachgas N₂O reagieren, was die geringe Menge an N₂O (ca. 6 ppm) in Anwesenheit von NO₂ erklären würde. Neben diesen Reaktionen von NO₂ mit NH₃ kann bei der Fast-SCR Gasmischung eine starke Veränderung des NO/NO₂ Verhältnisse beobachtet werden. Diese Veränderung wird nur geringfügig von dem steigenden Druck aber deutlich von höheren Temperaturen beeinflusst. Ursache für dieses Verhalten ist das thermodynamische Gleichgewicht, welches bei hohen Temperaturen auf der Seite von NO liegt und damit für die Rückreaktion von NO₂ zu NO sorgt.¹⁷² Auch wenn für die gewählten Reaktionsbedingungen der Einfluss von Gasphasenreaktionen begrenzt ist, konnte deutlich gezeigt werden, dass diese einen Einfluss auf die Gaszusammensetzung und damit auf die Katalysatorleistung haben können. Vor allem komplexere Gasmischungen können in diesem Kontext unter den extremen Bedingungen vor dem Turbolader zu unerwünschten Reaktionen in der Gasphase führen. Diese können das notwendige Reduktionsmittel (NH₃) verbrauchen und außerdem problematische Nebenprodukte erzeugen.

5.6 Katalysatortestung

Nachdem Einflüsse von Gasphasenreaktionen auf die katalytischen Testmessungen der SCR-Katalysatoren ausgeschlossen werden konnten, wurde die katalytische Aktivität der präparierten Wabenkörper für NO-Oxidation, NH₃-Oxidation, Standard-SCR und Fast-SCR bei einer Raumgeschwindigkeit von 100.000 h⁻¹ (=25,3 L min⁻¹) evaluiert. Die Ergebnisse der einzelnen Gasmischungen für die drei verschiedenen SCR-Katalysatoren sind in Abbildungen 21-24 dargestellt.

Die NO-Oxidationsaktivität spielt für viele SCR-Katalysatoren eine große Rolle, da die Bildung größerer Mengen NO_2 die deutlich aktivere Fast-SCR ermöglicht. Aus diesem Grund begünstigt eine hohe Aktivität bei der Oxidation von NO zu NO_2 eine gute Katalysatorleistung. In Abbildung 21 sind die gemessenen katalytischen Aktivitäten der NO-Oxidation über die drei verwendeten SCR-Katalysatoren abgebildet. Im Fall des Fe-ZSM-5 (Abbildung 21a) startet die Bildung von NO_2 schon bei Temperaturen über 150 °C. Mit der steigenden Temperatur steigt auch die Reaktionsgeschwindigkeit, sodass nach einem linearen Anstieg bis 550 °C ein Umsatz von knapp über 10% erreicht wird. Bei der Erhöhung des Anlagendrucks von 1 auf 3 bzw. 5 bar verdoppelt bzw. verdreifacht sich der Umsatz von NO. Die starke Zunahme der NO_2 -Konzentration bei Erhöhung des Drucks lässt sich zum einen auf die Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten Le Chatelier erklären, welches sich bei erhöhtem Druck auf die Seite des NO_2 verschiebt. Ein weiterer Grund ist die längere Verweilzeit, bedingt durch den geringeren Volumenstrom bei hohem Druck. Dadurch befindet sich die Gasmischung sowohl länger in den heißen Zonen des Reaktors als auch in den beheizten Leitungen des Teststands. Bei erhöhtem Druck und Temperaturen von über 500 °C kann ein leichter Rückgang der NO-Oxidation beobachtet werden. Dieser Rückgang lässt sich durch das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts erklären, welches die Bildung von NO_2 bei hohen Temperaturen unterdrückt.^{51, 191} Generell hat der Fe-ZSM-5 eine gute Aktivität bei der Oxidation von NO zu NO_2 , was auch in dieser Form in der Literatur bestätigt wird.¹⁹¹

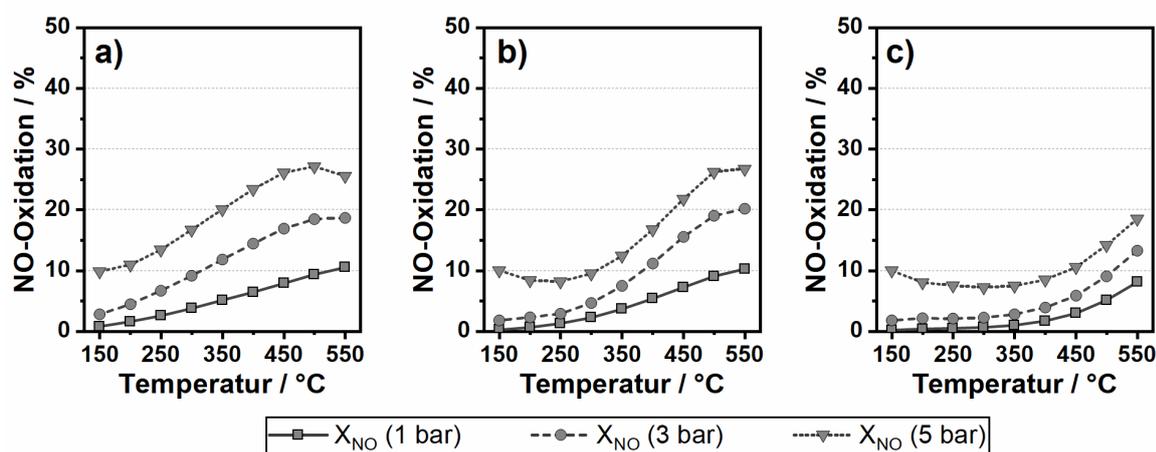


Abbildung 21: Messung der NO-Oxidation (350 ppm NO, 14% O_2 , 2,0 % CO_2 und 4,5% H_2O in N_2) bei einer GHSV von 100.000 h^{-1} und 1-5 bar Druck über die a) Fe-ZSM-5-, b) Cu-SSZ-13- und c) VWTi-Katalysatoren.

Die Aktivität des Cu-SSZ-13 (Abbildung 21b) ist im Vergleich zu der des Fe-ZSM-5 etwas geringer. Die Cu-Spezies wird erst bei Temperaturen ab 250 °C aktiv, erreicht dann aber vergleichbare Umsätze wie der Fe-Zeolith. Der Cu-SSZ-13 verhält sich bei Druckerhöhung zu großen Teilen wie der Fe-ZSM-5. Allerdings ist auffällig, dass er eine hohe NO-

Oxidation bei Temperaturen unter 300 °C besitzt. Vergleicht man den Umsatz unter 300 °C bei 3 und 5 bar mit dem der Gasphasenreaktion erhält man nahezu identische Werte. Somit kommt der Großteil des gebildeten NO₂ unterhalb 300 °C bei 5 bar Druck aus den Reaktionen in der Gasphase. Der VWTi (Abbildung 21c) wies durchgängig die geringste Aktivität der drei Katalysatoren auf. Erst ab Temperaturen über 350 °C wurde ein nennenswerter Umsatz beobachtet. Durch den viel geringeren Umsatz von NO konnte in diesem Fall der Einfluss der Gasphasenreaktion noch deutlicher beobachtet werden.

Im Fall der NH₃-Oxidation wird ein guter SCR-Katalysator nicht durch einen hohen, sondern durch einen geringen Umsatz ausgezeichnet. Je selektiver ein Katalysator NH₃ zu N₂ umsetzt und je geringer der Umsatz von NH₃ ist, desto besser können NO_x umgesetzt werden. Die Ergebnisse der NH₃-Oxidation sind in Abbildung 22 dargestellt. Der Fe-ZSM-5 (Abbildung 22a) zeigt erst ab Temperaturen über 300 °C Aktivität für die Oxidation von NH₃. Mit einem Umsatz von 60% bei 550 °C, setzt der Fe-ZSM-5 im Vergleich zu den anderen Katalysatoren am wenigsten NH₃ um. Aufgrund dieses Verhaltens gelten Fe-ausgetauschte Zeolithe als besonders geeignet, um NO_x bei höheren Temperaturen umzusetzen.¹⁹² Im Gegensatz zur NO-Oxidation zeigt der Fe-ZSM-5 bei der Oxidation von NH₃ einen geringen Einfluss bei Druckveränderungen. Somit muss die längere Verweilzeit durch eine Art inhibierender Effekt ausgeglichen werden. Metkar et al.¹⁹³ berichteten von einer Inhibierung der NH₃-Oxidation in der Anwesenheit von Wasser. Durch den höheren Druck steigt auch der Partialdruck von H₂O. Die stärkere Inhibierung könnte so den Effekt der längeren Verweilzeit ausgleichen.

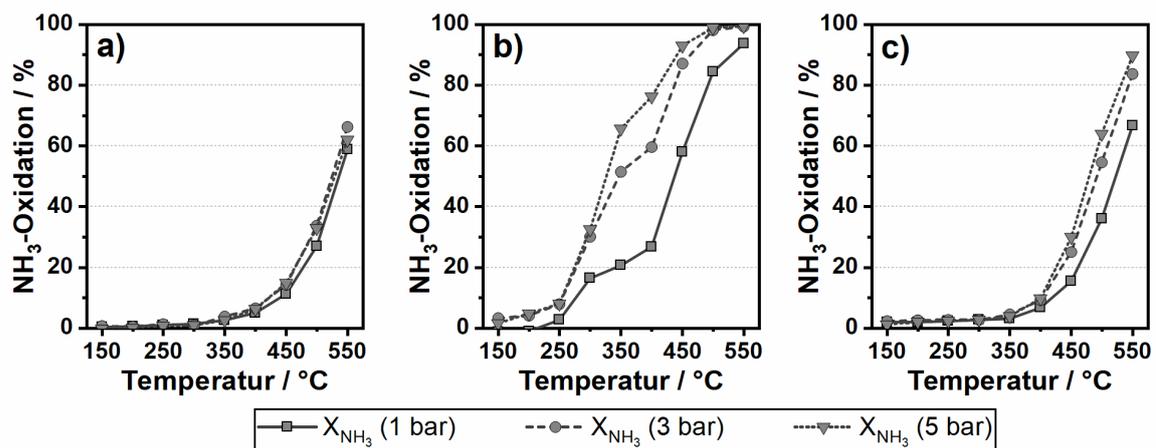


Abbildung 22: Messung der NH₃-Oxidation (350 ppm NH₃, 14% O₂, 2,0 % CO₂ und 4,5% H₂O in N₂) bei einer GHSV von 100.000 h⁻¹ und 1-5 bar Druck über den a) Fe-ZSM-5-, b) Cu-SSZ-13- und c) VWTi-Katalysatoren.

Der NH₃-Umsatz des Cu-SSZ-13 (Abbildung 22b) ist mit Abstand am ausgeprägtesten. Bei der Oxidation von NH₃ sind zwei verschiedene Aktivitätsbereiche zu erkennen. Von 250-400 °C steigt der Umsatz leicht an. Ab 400 °C nimmt der Umsatz deutlich stärker zu,

was zu einem fast vollständigen NH_3 -Umsatz, schon unter atmosphärischem Druck (1 bar), bei 550 °C führt. Durch die Druckerhöhung steigt der Umsatz von NH_3 gleichmäßig über den gesamten Temperaturbereich an. Dabei zeigt der Cu-SSZ-13 die signifikanteste NH_3 -Umsatzsteigerung durch Erhöhung des Drucks. Dieses Verhalten kann im Rahmen der SCR-Reaktionen nachteilig sein, da bei einer ausgeprägten NH_3 -Oxidation weniger Reduktionsmittel für die NO_x -Umsetzung verfügbar ist. Die Aktivität des VWTi (Abbildung 22c) ähnelt der des Fe-ZSM-5. Ab einer Temperatur von 350 °C steigt der NH_3 -Umsatz an. Mit 67% Umsatz bei 550 °C und 1 bar Druck oxidiert er nur 9% mehr als der Fe-ZSM-5 unter denselben Bedingungen. Bei Erhöhung des Drucks auf 3 bzw. 5 bar steigt der Umsatz gleichmäßig an und erreicht bei den extremsten Bedingungen (550 °C, 5 bar) 90%.

Als nächstes wird die Standard-SCR (Abbildung 23) adressiert. Für die gewählten Versuchsbedingungen zeigt der Fe-ZSM-5 (Abbildung 23a) einen Aktivitätsanstieg über den gesamten Temperaturbereich bis er einen maximalen NO_x -Umsatz von 86% bei 500 °C und atmosphärischem Druck (1 bar) erreicht. Bei höheren Temperaturen sinkt der Umsatz, was durch den zusätzlichen NH_3 -Verbrauch der NH_3 -Oxidation (Abbildung 22a) verursacht wird. Über den gesamten Temperaturbereich sind nur sehr geringe Mengen an N_2O detektiert worden. Dies liegt, wie in Kapitel 2.4.2.1 bereits erwähnt, an der Fe-Spezies, welche in der Lage ist, NO_x selektiv zu N_2 reduzieren und zusätzlich bei höheren Temperaturen N_2O umsetzen kann.^{126, 134, 141} Durch die Druckerhöhung nimmt der Umsatz über den gesamten Temperaturbereich zu, wobei der Aktivitätsgewinn von 1 auf 3 bar ausgeprägter (bis zu 27%) ist als der von 3 auf 5 bar (bis zu 12%). Grund für den geringeren Aktivitätsanstieg ist die schlechtere Diffusion bei höherem Druck, was ebenfalls in anderen Studien beobachtet wurde.^{17, 169} Es konnte kein Einfluss auf die N_2O -Bildung durch höheren Druck beobachtet werden. Im Vergleich zu Fe-ZSM-5 ist der Cu-SSZ-13 (Abbildung 23b) deutlich aktiver im niedrigen Temperaturbereich (≤ 300 °C). Dieses Ergebnis wird auch durch gängige Literatur bestätigt, welche von einer besonders guten Niedrigtemperaturaktivität des Cu-SSZ-13 berichten.⁷⁸ Bei atmosphärischem Druck (1 bar) wird der maximale NO_x -Umsatz (93%) schon bei 300 °C erreicht. Bei höheren Temperaturen ist ein Rückgang des NO_x -Umsatzes zu erkennen, da ein größerer Anteil des NH_3 oxidiert und somit nicht für die SCR-Reaktion verfügbar ist. Des Weiteren zeigt der Cu-SSZ-13 eine deutlich höhere N_2O -Emission im Vergleich zum Fe-Katalysator, welche vor allem im niedrigen Temperaturbereich (bei 250 °C bis zu 6 ppm) hoch ist. Als mögliche Quelle für die N_2O -Emissionen werden in der Literatur im niedrigen Temperaturbereich die Bildung und der anschließende Zerfall von NH_4NO_3 angenommen.¹⁴¹ Bei hohen Temperaturen wird von einer unselektiven Oxidation des NH_3

als N_2O -Ursprung ausgegangen.¹⁴¹ Wird der Druck nun auf 3 oder 5 bar erhöht, kann aufgrund der generell hohen Aktivität des Cu-SSZ-13 hauptsächlich bei niedrigen Temperaturen (150-350 °C) ein positiver Einfluss beobachtet werden. Außerdem beeinflusst die Druckveränderung die N_2O -Emissionen im niedrigen Temperaturbereich (150-350 °C). Die größere Menge N_2O könnte auf eine verstärkte NH_4NO_3 -Bildung bei erhöhtem Druck hinweisen.

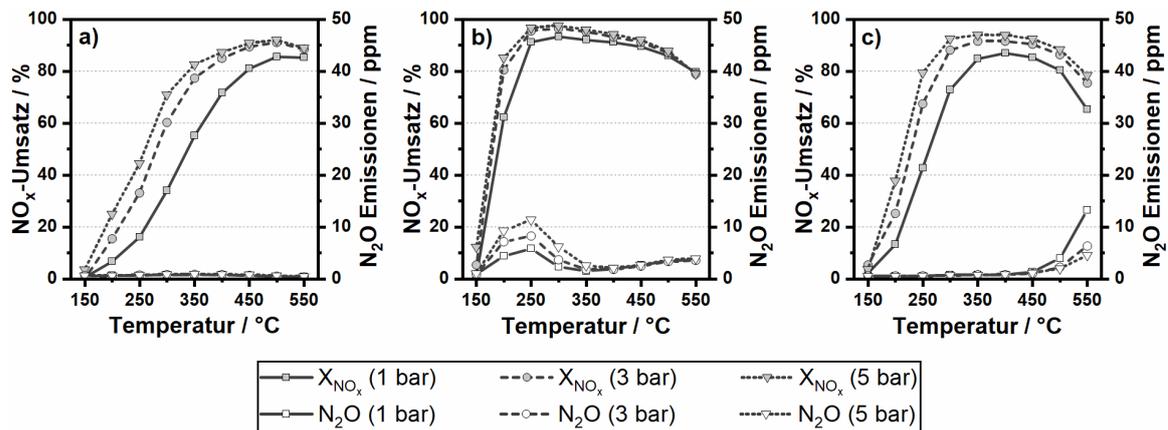


Abbildung 23: Messung der Standard-SCR (350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 14% O₂, 2,0% CO₂ und 4,5% H₂O in N₂) bei einer GHSV von 100.000 h⁻¹ und 1-5 bar Druck über den a) Fe-ZSM-5-, b) Cu-SSZ-13- und c) VWTi-Katalysatoren.

Der VWTi (Abbildung 23c) wird bei Temperaturen ab 200 °C aktiv bei der Umsetzung von NO_x und erreicht einen maximalen Umsatz von 87% bei 400 °C unter atmosphärischem Druck. Bei höheren Temperaturen nimmt die katalytische Aktivität wieder ab, was sowohl an der Oxidation von NH₃ als auch an dem Rückgang der katalytischen Aktivität liegt.¹⁹⁴ Bei Temperaturen über 400 °C kann außerdem eine Emission von N₂O beobachtet werden. Dieses ist ein Produkt der unselektiven Oxidation von NH₃.¹⁰⁶ Durch die Erhöhung des Drucks kann über den gesamten Temperaturbereich ein positiver Effekt auf den NO_x-Umsatz detektiert werden. Wie im Fall des Fe-ZSM-5 ist der Aktivitätsgewinn bei höheren Drücken (vgl. 1 zu 3 bar mit 3 zu 5 bar) aufgrund der schlechteren Diffusion bei hohem Druck geringer. Des Weiteren kann ein leichter Rückgang der N₂O-Emissionen bei über 500 °C beobachtet werden. Alle drei getesteten Katalysatoren zeigten einen positiven Einfluss durch erhöhten Druck und konnten bessere NO_x-Umsätze erreichen, ohne größere Nachteile dabei zu haben. Vor allem der Fe-ZSM-5 und der VWTi konnten dadurch deutlich ihren Umsatz steigern.

Neben der Standard-SCR spielt die Fast-SCR-Aktivität in der Abgasnachbehandlung eine relevante Rolle. Im Folgenden wird daher auch der Druckeinfluss auf die Fast-SCR der jeweiligen Katalysatoren (Abbildung 24) beschrieben. Besonders sensitiv auf das

NO_2/NO_x -Verhältnis sind der Fe-Zeolith und der VWTi. Beide Katalysatoren weisen eine starke Aktivitätssteigerung im Vergleich zur Standard-SCR im niedrigen Temperaturbereich auf, was auch in der Literatur bereits berichtet wurde.^{32, 195-196} Im Fall des Fe-ZSM-5 kann sogar eine höhere Aktivität als bei Cu-SSZ-13 beobachtet werden. Durch die sehr hohe Aktivität und den nahezu vollständigen NO_x -Umsatz ab 200 °C ist kaum ein Einfluss der Druckerhöhung auf die katalytische Aktivität zu erkennen. Nur bei 550 °C ist die Aktivität mit steigendem Druck etwas geringer, aufgrund des größeren Einflusses der NH_3 -Oxidation. Dasselbe gilt auch für den VWTi.

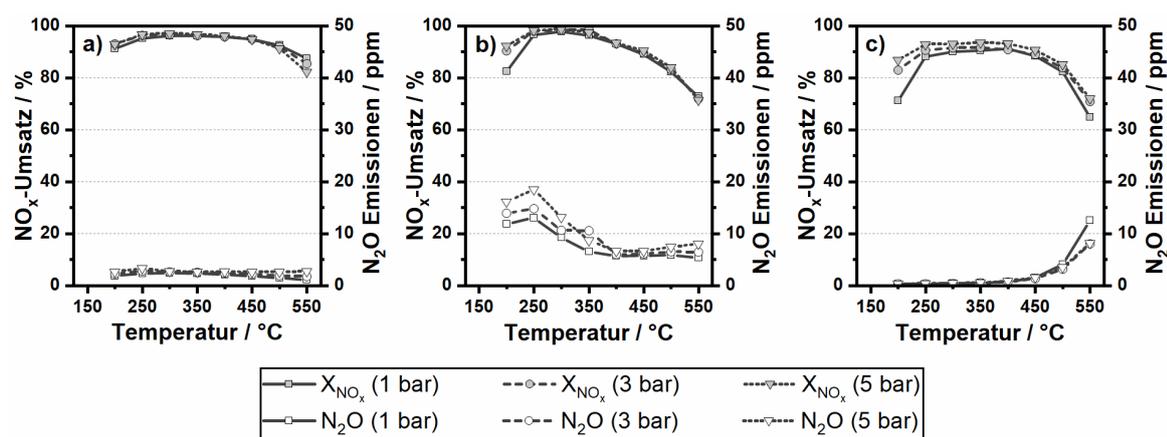


Abbildung 24: Messung der Fast-SCR (175 ppm NO, 175 ppm NO₂, 350 ppm NH₃, 14% O₂, 2,0% CO₂ und 4,5% H₂O in N₂) bei einer GHSV von 100.000 h⁻¹ und 1-5 bar Druck über den a) Fe-ZSM-5-, b) Cu-SSZ-13- und c) VWTi-Katalysatoren.

Trotz des erhöhten Drucks steigen die N₂O-Emissionen für beide Katalysatoren bei hohen Temperaturen nur geringfügig an. Durch die hohe Niedrigtemperaturaktivität der Standard-SCR ist der Zugewinn an Umsatz für den Cu-SSZ-13 unter Fast-SCR Bedingungen am geringsten. Des Weiteren ist der Umsatz bei hohen Temperaturen geringer als der unter Standard-SCR-Bedingungen, aufgrund der stärkeren NH_3 -Oxidation in Anwesenheit von NO₂. Die Druckerhöhung bringt nur einen kleinen Aktivitätsgewinn bei 200 °C und scheint bei höheren den Temperaturen keinen Einfluss auf den Umsatz zu haben. Die N₂O-Emissionen sind in Anwesenheit von NO₂ deutlich höher und steigen zusätzlich mit höherem Druck an. Insgesamt scheint die Erhöhung des Drucks weniger Einfluss auf die katalytische Aktivität während der Fast-SCR zu haben. Allerdings sollte dabei berücksichtigt werden, dass es bei einem vollständigen Umsatz schwer ist die Unterschiede von Druckveränderungen zu ermitteln.

Neben den Auswirkungen auf Verweilzeit und Diffusion kann ein erhöhter Druck auch Einfluss auf das Adsorptionsverhalten einzelner Gaskomponenten auf der Katalysatoroberfläche haben. Eine besonders relevante Komponente für SCR-Reaktionen

ist NH_3 -Speicherung, weshalb NH_3 -Adsorptions-/Desorptions-Experimente an den drei Katalysatoren unter verschiedenem Druck durchgeführt (Abbildung 25).

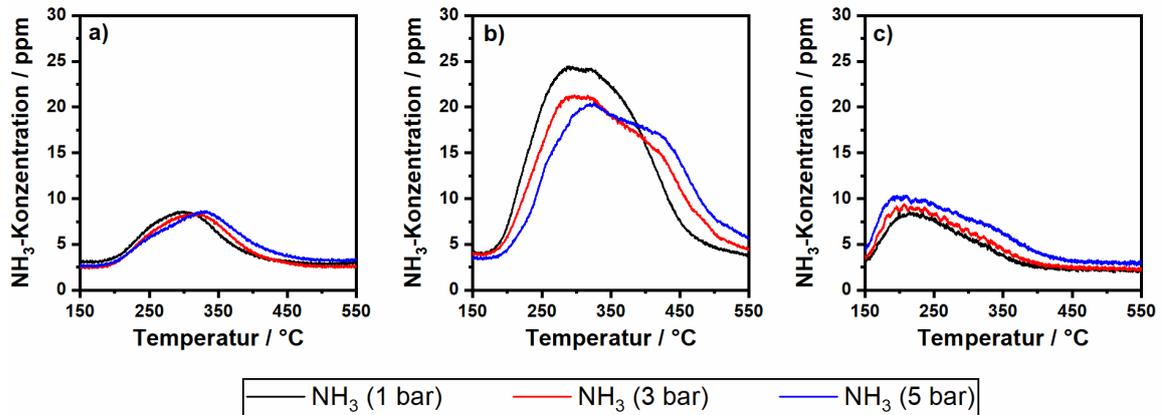


Abbildung 25: NH_3 -TPD mit einer Heizrampe von 5 K min^{-1} in einer 4,5% $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ Gasmischung mit einem Gesamtfluss von $25,3 \text{ L min}^{-1}$ nach NH_3 -Adsorption bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (350 ppm NH_3 , 4,5% H_2O in N_2) über a) Fe-ZSM-5, b) Cu-SSZ-13 und c) VWTi.

Das NH_3 -Desorptionsprofil des Fe-ZSM-5 (Abbildung 25a) bei atmosphärischem Druck zeigt einen breiten Desorptionspeak, der sich ungefähr bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ befindet. Ist der Druck bei Adsorption und Desorption höher, verschiebt sich das Desorptionsprofil ebenfalls leicht zu höheren Temperaturen. Dabei wird der Desorptionspeak breiter, sodass sich bei 5 bar Druck zwei unterschiedliche Desorptionspeaks bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$ und $330 \text{ }^\circ\text{C}$ abzeichnen. In der Literatur wird der Desorptionspeak bei höheren Temperaturen starken Säurezentren wie z.B. den Brønsted-Zentren zugeschrieben. Diese nehmen aber mit zunehmender Fe-Beladung ab, während die Menge an niedrigtemperaturadsorbiertem NH_3 zunimmt.¹⁹⁷ Im Vergleich zum Fe-ZSM-5 ist der Cu-SSZ-13 in der Lage deutlich größere Mengen an NH_3 bis hin zu hohen Temperaturen zu speichern.¹⁹² Bei dem Desorptionspeak im hohen Temperaturbereich ($350\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$) soll es sich auch in diesem Fall um an Brønsted-Zentren adsorbiertes NH_3 handeln. Durch die starke Bindung desorbiert es erst bei hohen Temperaturen. Der Desorptionspeak im niedrigen Temperaturbereich ($200\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$) kann von an Cu-Ionen oder an Lewis-Zentren adsorbierten NH_3 stammen.¹⁹⁸ Bei einer Erhöhung des Drucks verschieben sich die Desorptionspeaks zu höheren Temperaturen, was wahrscheinlich an der erschwerten Desorption durch den erhöhten Gesamtdruck liegt. Des Weiteren verändert sich die Form des Desorptionsprofils. Ähnlich wie im Fall des Fe-ZSM-5 scheint die Menge an adsorbierten NH_3 an den Brønsted-Zentren zuzunehmen, während das bei geringeren Temperaturen gespeicherte NH_3 abnimmt. Bei einem Druck von 5 bar sinkt die Menge an adsorbiertem NH_3 der Brønsted-Zentren. Bei beiden Zeolithen kann eine Verschiebung des desorbierten NH_3 zu höheren Temperaturen und keine eindeutige Zunahme der gespeicherten NH_3 -Menge beobachtet werden. Für

den Vanadium-Katalysator (Abbildung 25c) kann allerdings eine Zunahme der gespeicherten NH_3 -Menge beobachtet werden. Im niedrigen bis mittleren Temperaturbereich (150-450 °C) ist ein klarer Trend mit steigendem Druck zu erkennen. Ähnliches wurde auch von Christensen et al.¹⁷¹ für Vanadium-Katalysatoren unter erhöhtem Druck kürzlich berichtet. Diese zusätzliche Speicherung des NH_3 findet aber auf nicht-SCR-aktiven Zentren statt, weshalb kein positiver Einfluss auf die SCR-Reaktion beobachtet wird. Generell adsorbiert das NH_3 schwächer auf dem VWTi, verglichen zu den Zeolith-basierten Katalysatoren, was an der niedrigen Temperatur (ca. 200 °C) gesehen werden kann an welcher der Großteil des NH_3 desorbiert wird. Interessanterweise hat bei diesem Katalysator der Druck nur Auswirkungen auf die Menge aber nicht auf das Desorptionsprofil des NH_3 .

5.7 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Mit Hilfe von Leerrohrtests konnte gezeigt werden, dass Gasphasenreaktionen unter den gewählten Testbedingungen mit einer bewusst hohen GHSV nur zu einem geringen Maß stattfinden und die Gaszusammensetzung der Modellmischungen kaum beeinflussen. Bei sehr hohen Temperaturen und Druck wurde sowohl eine Veränderung des NO_x -Verhältnisses als auch ein detektierbarer Verbrauch des dosierten NH_3 beobachtet. Der erhöhte Druck hatte hierbei den größten Einfluss auf die Oxidation von NO zu NO_2 , welche bei hohem Druck über den gesamten Temperaturbereich zu NO_2 -Anteilen von 7-10% führte. Damit war der detektierte Anteil von NO_2 deutlich geringer als in der Vorgängerstudie (14-17%) von Günter et al.¹⁷² bei niedrigerer Raumgeschwindigkeit (50.000 h^{-1}). Zudem wurde NH_3 ab Temperaturen über 450 °C umgesetzt, was durch die Druckerhöhung und die daraus resultierende längere Verweilzeit verstärkt wurde. Dies führte im Fall der Standard-SCR und der NH_3 -Oxidationsmischungen zu einem Verbrauch von bis zu ca. 10% (bei 5 bar, 550 °C). In Anwesenheit von NO_2 war dieser Verbrauch noch etwas stärker. Dies liegt an der zusätzlichen Reaktion von NO_2 und NH_3 . Da diese Veränderungen der Gasmischung nur unter sehr hohen Temperaturen und in Anwesenheit des höchsten Drucks signifikant waren, kann von einem geringen Einfluss dieser Effekte auf die katalytische Aktivität ausgegangen werden.

Bei den Testmessungen unter variierendem Druck zeigten alle SCR-Katalysatoren einen positiven Effekt auf die katalytische Leistung bei steigendem Druck. Im Fall der Standard-SCR konnten Umsatzsteigerungen von bis zu 40% durch die Erhöhung des Drucks erreicht werden. Dabei zeigten der Fe-ZSM-5 und der VWTi gute Umsätze bei mittleren bis hohen Temperaturen, während beim Cu-SSZ-13 eine hohe Aktivität über den

gesamten Temperaturbereich beobachtet wurde. Diese Ergebnisse entsprechen dem berichteten Verhalten in der Literatur, wo Cu als besonders aktiv im niedrigen Temperaturbereich gilt und Fe für seine gute katalytische Aktivität und Selektivität im hohen Temperaturbereich bekannt ist. Aufgrund der sehr hohen Ausgangsaktivität des Cu-SSZ-13 bei Normaldruck, konnten Verbesserungen des Umsatzes bei Erhöhung des Drucks nur im niedrigen Temperaturbereich klar erkannt werden. Ein großer Nachteil des Cu-SSZ-13 war allerdings die generelle Emission von Lachgas (N_2O), welche im Temperaturbereich von 200-300 °C besonders ausgeprägt war. Diese Niedrigtemperatur-Emissionen von N_2O wurden in der Literatur unter anderem auf die Bildung von Ammoniumnitrat zurückgeführt, welche durch die Erhöhung des Drucks gefördert worden sein könnte. Neben dem Cu-SSZ-13 wurde auch vom VWTi geringe Mengen an N_2O bei Temperaturen oberhalb von 500 °C gebildet. Neben der Standard-SCR wurde auch die Fast-SCR gemessen, da in Anwesenheit eines DOC diese Reaktion ebenfalls eine Rolle spielt. Für die katalytischen Testmessungen in der Fast-SCR-Gasmischung wurden für alle Katalysatoren sehr hohe Niedrigtemperaturaktivitäten erreicht. Besonders der Fe-ZSM-5 profitiert von der Anwesenheit von NO_2 . Da der Cu-SSZ-13 bereits unter Standard-SCR-Bedingungen eine sehr hohe Aktivität aufweist und weniger sensitiv auf die Anwesenheit von NO_2 reagiert, verglichen zum Fe-ZSM-5, konnte nur eine kleine Verbesserung des NO_x -Umsatzes bei niedrigen Temperaturen (<250 °C) unter Fast-SCR-Bedingungen beobachtet werden. Bei Temperaturen von über 500 °C wurden allerdings schlechtere Umsätze des NO_x beobachtet werden, was auf den erhöhten Verbrauch von NH_3 durch die NH_3 -Oxidation bei hohem Druck zurückzuführen ist.

Bei den Messungen der NH_3 -Speicherung konnten unterschiedliche Verhaltensweisen der Katalysatoren festgestellt werden. Während im Fall der Zeolith-basierten Katalysatoren, Cu-SSZ-13 und Fe-ZSM-5, bei Erhöhung des Drucks eine Veränderung des NH_3 -Desorptionsprofils und eine Verlagerung des gespeicherten NH_3 zu höheren Temperaturen bewirkte, wurden im Fall des VWTi nur eine größere Menge NH_3 aber keine Veränderung der NH_3 -Verteilung festgestellt. Für Vanadium-basierte Katalysatoren wurde in der Literatur gezeigt, dass dieses zusätzlich adsorbierte NH_3 an SCR-unaktiven Zentren bei höherem Druck adsorbiert und somit keinen positiven Einfluss auf die Aktivität hat. Ob es sich auf ähnliche Weise für Zeolith-basierte Katalysatoren verhält kann nicht abschließend gesagt werden. Dennoch kann eine höhere Ammoniakspeicherkapazität generell einen begünstigenden Effekt auf die SCR-Reaktionen haben.

Durch erste Untersuchungen der einzelnen Systeme mit vereinfachten Modellgasmischungen konnte ein genereller Eindruck über die ausgewählten katalytischen Systeme und den möglichen Auswirkungen von Vorturbolader-Bedingungen

gewonnen werden. Dabei zeigten alle drei SCR-Katalysatoren eine Steigerung des NO_x -Umsatzes bei der Erhöhung des Reaktordrucks. Der positive Einfluss der höheren Verweilzeit war dominanter als der negative Einfluss der Diffusion oder die Inhibierung anderer Spezies bei hohem Druck. Damit eignen sich grundsätzlich alle drei Katalysatoren für eine mögliche Vorturbolader-Anwendung unter variierendem Druck, sodass in einem nächsten Schritt weiterführende Tests mit komplexeren Gasmischungen und in Anwesenheit von weiteren Abgaskomponenten, die auch als Katalysatorgifte wirken können, durchgeführt werden konnten. Da diese Komponenten im realen Abgas vorkommen, muss deren Einfluss auf die Gasphasenreaktionen (Kapitel 6) und die Katalysatorleistung (Kapitel 7) unter Vorturbolader-Bedingungen untersucht und negative Effekte für eine erfolgreiche Vorturbolader-Anwendung berücksichtigt werden.

6 Rolle der Gasphasenreaktionen unter realitätsnahen Bedingungen vor dem Turbolader¹

6.1 Einleitung und Vorgehensweise

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel 5.5 diskutiert wurde, kann die Gaszusammensetzung durch die Reaktionsparameter Druck und Temperatur merklich beeinflusst werden. Bei den anfänglichen Testreihen mit einfachen Gasmischungen konnten Auswirkungen, sowohl auf das NO/NO₂-Verhältnis als auch auf den NH₃-Verbrauch beobachtet werden. Allerdings befinden sich im Abgas noch weitere Komponenten, wie unter anderem unterschiedliche Kohlenwasserstoffe, CO, SO_x (abhängig von der Art des verwendeten Treibstoffes) und Rußpartikel. Diese Bestandteile werden normalerweise durch vorgeschaltete Katalysatoren und Filter entfernt, bevor sie die Harnstoff-Einspritzung (NH₃-Dosierung) und den SCR-Katalysator erreichen. Im Fall einer Positionierung des SCR-Katalysators vor den Turbolader werden, aufgrund des limitierten Platzes, die vorgeschalteten Systeme nur in stark verkleinerter Form verwendet oder weggelassen. Daher muss davon ausgegangen werden, dass selbst in Anwesenheit eines DOC neben NO_x und NH₃ auch signifikante Mengen an Kohlenwasserstoffen oder Schwefelverbindungen in der Gasmischung enthalten sind. Kombiniert mit den höheren Abgastemperaturen und dem erhöhten Druck kann das zu signifikanten Reaktionen in der Gasphase führen.

In einer unserer früheren Studien haben wir zeigen können, dass die Oxidation von leichten Alkanen in der Gasphase unter Vorturbolader-Bedingungen durch die Anwesenheit von beispielsweise NO_x deutlich gefördert wird.¹⁷⁵ Ein ähnlicher Effekt konnte zudem in abgeschwächter Form auch bereits bei Umgebungsdruck beobachtet werden.¹⁹⁹⁻²⁰¹ „Gleichzeitig wurde über eine wechselseitige Sensibilisierung der Oxidation von NO zu NO₂ und C_xH_y über Niedrig- und Hochtemperatur-Mechanismen unter Beteiligung von Alkylperoxy- bzw. HO₂-Radikalen berichtet.²⁰²⁻²⁰⁵ Diese homogenen Reaktionen können auch, wie in einer Studie von Hazlett und Epling²⁰⁰ gezeigt wurde, innerhalb des monolithischen Kanals eines DOC stattfinden und damit die NO-Oxidation fördern.“¹⁷⁶ Dass erhöhter Druck auf solche Reaktionen Einfluss hat, ist durchaus möglich und muss daher genauer untersucht werden.

¹ Teile dieses Kapitels wurden aus folgender Publikation verwendet und ins Deutsche übersetzt: „Impact of gas phase reactions and catalyst poisons on the NH₃-SCR activity of a V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst at pre-turbine position“ D. Zengel, M. Stehle, O. Deutschmann, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt *Appl. Catal. B* **2021**, *288*, 119991.

Aus diesem Grund befasst sich das folgende Kapitel mit dem Einfluss des Drucks auf komplexere, realitätsnahe Gasmischungen. Durch eine systematische Untersuchung der Auswirkungen unterschiedlicher Gaskomponenten und der jeweiligen Rolle des Drucks, soll dabei ein umfassendes Bild über mögliche Gasphasenreaktionen gewonnen werden. Diese Erkenntnisse dienen als wichtige Grundlage, um eine optimale Katalysatorleistung zu ermöglichen. Um die Vielfalt der im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe und deren Auswirkungen darzustellen, wurden verschiedene Modellverbindungen untersucht. Hierfür repräsentieren Propylen, *n*-Dodekan und *o*-Xylol jeweils die kurzkettigen, langkettigen und aromatischen Kohlenwasserstoffe. Zusätzlich wurde der Einfluss von SO₂ untersucht. In diesem Fall ist neben der Reaktion von SO₂ mit anderen Gaskomponenten, die mögliche Bildung schwefelhaltiger Ablagerungen relevant.

6.2 Reaktionsbedingungen

In Kapitel 5.4 wurden bereits Gasphasentests mit Gasmischungen ähnlich dem CLEERS-Protokoll und einem Gesamtfluss von 25,3 L min⁻¹ durchgeführt. Vergleichbare Gasphasen-Testbedingungen wurden auch für die folgenden Studien gewählt. Da die Bildung von CO₂ wichtig für das Verständnis der Kohlenwasserstoff-Oxidation ist, wurde in diesen Gasmischungen auf das Dosieren von CO₂ verzichtet. Um die Auswirkungen von CO₂ auf die Reaktion und damit eine Beeinflussung der Messergebnisse auszuschließen, wurden dennoch zur Kontrolle Testmessungen mit CO₂ durchgeführt. Bei einem Vergleich der CO₂-haltigen Messungen mit den entsprechenden Tests ohne CO₂ konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

Die getesteten Reaktionsmischungen in Anwesenheit von C_xH_y waren wie in Kapitel 5 NO-Oxidation (350 ppm NO), NH₃-Oxidation (350 ppm NH₃), Standard-SCR (350 ppm NO, 350 ppm NH₃) und Fast-SCR (175 ppm NO, 175 ppm NO₂, 350 ppm NH₃) mit dem jeweiligen zu testenden Kohlenwasserstoff. Für die Messungen in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffverbindungen wurden Konzentrationen mit einer Kohlenstoffanzahl von 600 verwendet. Damit ergeben sich entsprechend Konzentrationen von 200 ppm für C₃H₆, 50 ppm für C₁₂H₂₆ und 75 ppm bei C₈H₁₀. Zusätzlich wurde die C_xH_y-Oxidations-Aktivität des jeweiligen Kohlenwasserstoffes (0-200 ppm C₃H₆, 0-50 ppm C₁₂H₂₆, 0-75 ppm C₈H₁₀) getestet. Alle Gasmischungen enthielten neben ihren spezifischen Bestandteilen außerdem noch 14% O₂ und 4,5% H₂O in N₂-Restgas. Die langkettigen (*n*-Dodekan) und aromatischen Kohlenwasserstoffe (*o*-Xylol) wurden für diese Versuchsreihen in flüssiger Form mit Hilfe eines beheizten Sättigers dosiert. Ähnlich zu den zuvor durchgeführten katalytischen Aktivitätstests wurden die verschiedenen Gasmischungen unter stationären

Bedingungen bei der vorgegebenen Temperatur gemessen. Dabei wurde ebenfalls bei 550 °C begonnen und alle Gasmischungen nacheinander eingestellt. Anschließend wurde die Temperatur in 50 °C-Schritten gesenkt bis 150 °C, die niedrigste Temperatur, erreicht wurde. Nachdem alle Gasmischungen und Temperaturen für 1 bar Druck gemessen waren, wurde der Reaktor erneut auf 550 °C erhitzt und dasselbe Messprinzip auch für 3 und 5 bar Druck durchgeführt. Neben den Einflüssen von Kohlenwasserstoffen wurde auch die Reaktivität von SO₂ in der Gasphase unter variierendem Druck untersucht. Für diese Tests wurden 20 ppm SO₂ im üblichen Standard-SCR-Gasgemisch dosiert. Nach jeder druckspezifischen Testreihe wurde der Reaktor anschließend bei 550 °C in oxidativer Mischung (10% O₂ in N₂) ausgeheizt, um mögliche schwefelhaltige Ablagerungen im Reaktorinneren oder den Leitungen hinter dem Reaktor zu zersetzen.

6.3 Gasphasenreaktionen in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen

Der Einfluss von verschiedenen Kohlenwasserstoffen (C_xH_y) bei Temperatur- und Druckveränderungen auf die Zusammensetzung der Gasmischung wurde für alle SCR-relevanten Gasmischungen untersucht. Wie bereits im vorangehenden Kapitel 5.5 beschrieben, haben Veränderungen des Drucks in Abwesenheit von Kohlenwasserstoffen unter NO-Oxidations-, NH₃-Oxidations- und Standard-SCR-Bedingungen (Abbildungen 19 und 20) nur einen geringfügigen Einfluss auf die Gaszusammensetzung. In Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen treten allerdings deutlich drastischere Veränderungen, sowohl bei hohem Druck als auch bei hohen Temperaturen, auf.

Als erstes wird auf das Verhalten von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen eingegangen, welche in dieser Arbeit durch C₃H₆ repräsentiert werden. Im Fall der C₃H₆-Oxidations-Gasmischung (Abbildung 26a) wurde der Kohlenwasserstoff in der Gasphase ab einer Temperatur von 400 °C und bei gleichzeitig erhöhtem Druck umgesetzt. Die Erhöhung des Drucks bei 550 °C steigerte dabei den C₃H₆-Umsatz von 1% (1 bar) auf bis zu 34% (5 bar). In Gegenwart von NO, wie es bei der NO-Oxidations- und Standard-SCR-Mischung (Abbildungen 26b und 26d) der Fall ist, wurde dieser Umsatz noch zusätzlich erhöht. Vor allem bei einem Druck von 3-5 bar und ab Temperaturen von 450 °C scheint das NO mit C₃H₆ zu reagieren und kann so zu einem vollständigen C₃H₆-Umsatz bei 550 °C und 5 bar Druck führen. Ist jedoch NH₃ in der Gasmischung enthalten (Abbildung 26c) scheint die Oxidation des C₃H₆ solange gehemmt zu sein, bis bei 5 bar und 550 °C NH₃ beginnt mit C₃H₆ reagiert. „Der Mechanismus der Gasphasen-C_xH_y-Oxidation wird in der Literatur unter anderem als Kettenradikalreaktion mit degenerativer Verzweigung beschrieben,²⁰⁶ die durch eine oxidierende Verbindung wie O₂, HO₂· oder OH· ausgelöst wird. Bei der

Bildung dieser HO₂-, OH- und R-Radikale können sowohl O₂ als auch NO_x beteiligt sein, sofern diese im Gasgemisch vorhanden sind.^{175, 201} Der nächste Schritt ist die Bildung eines Hydroperoxid (ROOH), welches anschließend weiter mit Kohlenwasserstoffen, freien Radikalen oder Oxidationszwischenprodukten reagiert.²⁰⁶ Des Weiteren wurde in Gegenwart von NO₂ die Bildung von Alkylnitriten von Otsuka et al.¹⁹⁹ vorgeschlagen. Es könnten aber auch eine Isomerisierung oder thermische Zersetzung der Alkylperoxyradikale in kleinere Alkylradikale und Olefin-Spezies stattfinden, was besonders bei hohen Temperaturen begünstigt wird.^{207-208¹⁷⁶}

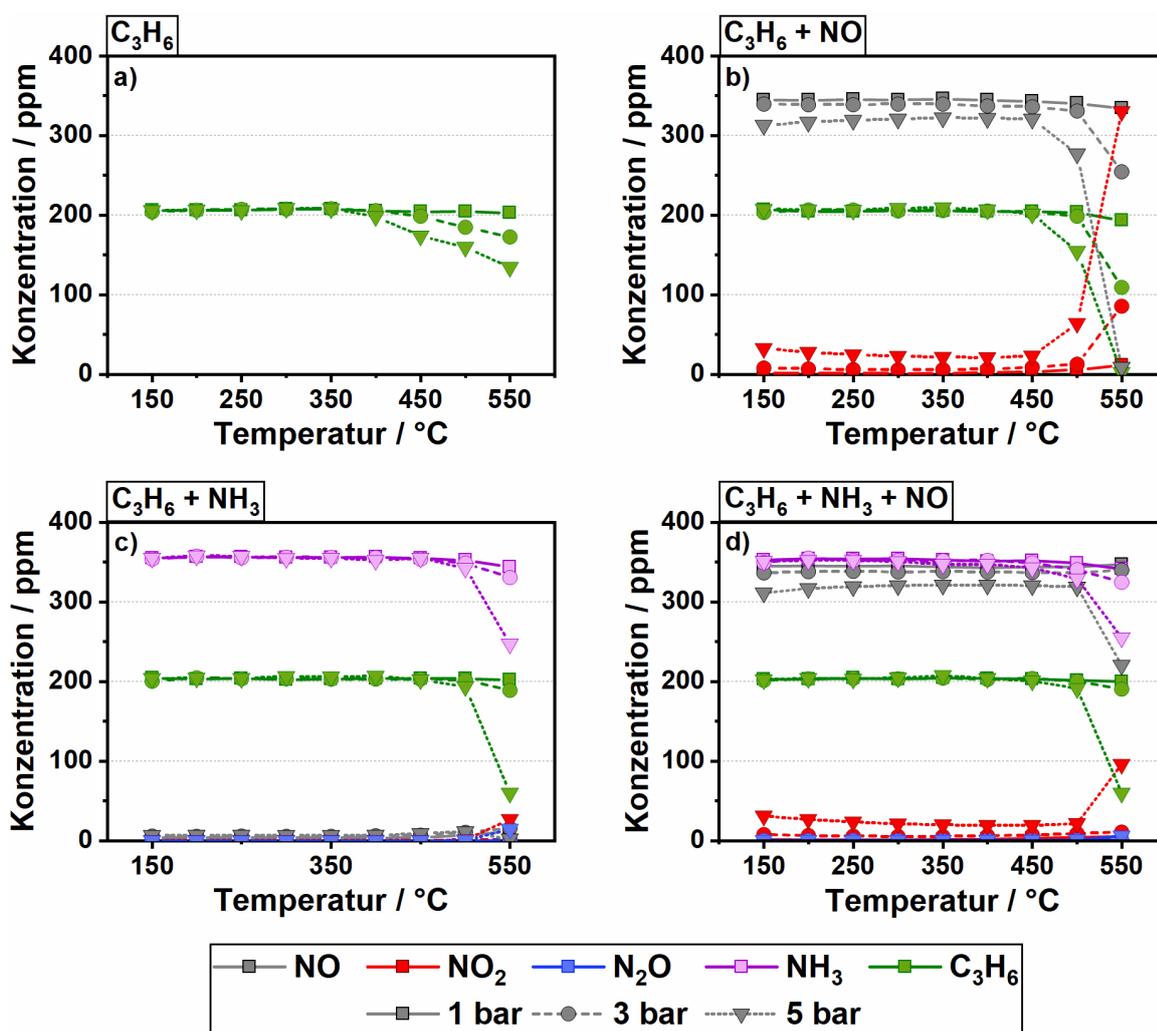


Abbildung 26: Gasphasenreaktionen im Gegenstromreaktor in Anwesenheit von C₃H₆ unter a) C₃H₆-Oxidations- (200 ppm C₃H₆), b) NO-Oxidations- (200 ppm C₃H₆, 350 ppm NO), c) NH₃-Oxidations- (200 ppm C₃H₆, 350 ppm NH₃) und d) Standard-SCR-Bedingungen (200 ppm C₃H₆, 350 ppm NO und 350 ppm NH₃) in 14% O₂, 4,5% H₂O und N₂, bei einer GHSV von 100.000 h⁻¹ und einem Druck von 1, 3 und 5 bar. Angepasste Abbildung (übersetzt aus dem Englischen und umformatiert) von Zengel et al.¹⁷⁶ mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2021 ©.

„Diese verschiedenen Reaktionswege begünstigen die Bildung von Oxygenaten bei niedrigen Temperaturen und Alkenen bei Hohen. Diese wurden zusätzlich durch die verschiedenen Oxidationsnebenprodukte, CO, HCHO und C₂H₄, der C₃H₆-Oxidation in einem Standard-SCR-Gemisch (Abbildung 27) bestätigt. Neben einem besseren C₃H₆-Umsatz wurde eine deutliche Steigerung der NH₃- und NO-Oxidation bei hohen Temperaturen mit steigendem Druck gemessen, was bereits in einer unser früheren Studien beobachtet werden konnte.¹⁷² So wurden unter Standard-SCR-Bedingungen bei 550 °C und 5 bar Druck ~30% NO zu NO₂ oxidiert (Abbildung 31), was verglichen mit nur 9% bei C₃H₆-freien Gasgemisch, eine signifikante Steigerung ist. Ein vergleichbarer Anstieg der NO-Oxidation jenseits des thermodynamischen Gleichgewichts von NO und NO₂ mit O₂ als oxidierender Spezies wurde von Zalc et al.²⁰¹ während der homogenen Oxidation von CH₄ berichtet. Es wurde vermutet, dass sich NO₂ unter solchen Bedingungen durch die Reaktion von NO mit oxidierenden Radikalen wie HO₂· oder ROO· bildet.²⁰⁹⁻²¹⁰“¹⁷⁶

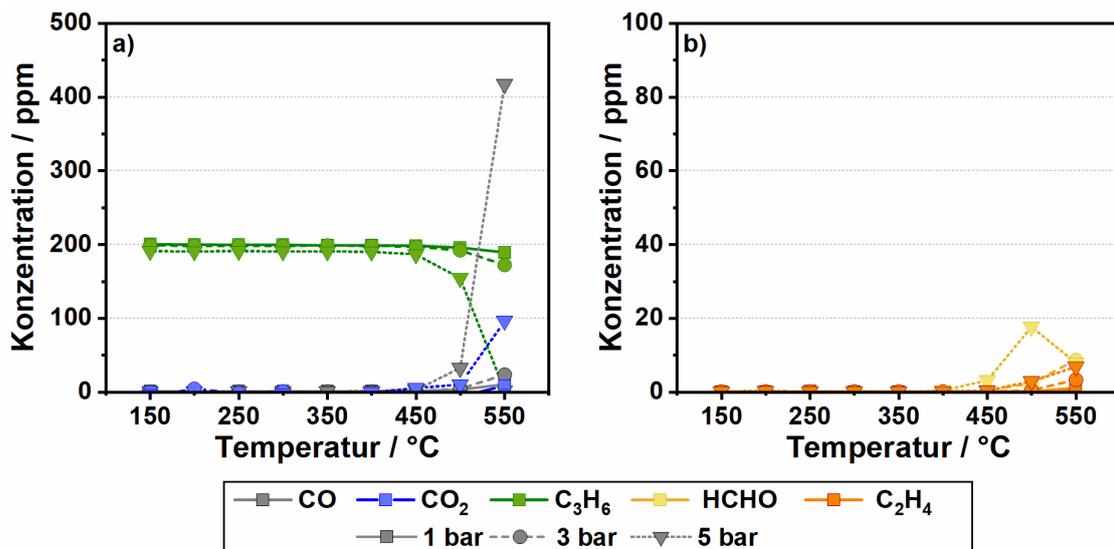


Abbildung 27: a) Große und b) geringe kohlenstoffbeinhaltende Emissionen der Gasphasenreaktionen unter Standard-SCR-Bedingungen (350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 14% O₂ und 4.5% H₂O in N₂) bei 1, 3 und 5 bar Druck in Anwesenheit von 200 ppm C₃H₆. Angepasste Abbildung (übersetzt aus dem Englischen) von Zengel et al.¹⁷⁶ mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2021 ©.

„Für die langkettigen Kohlenwasserstoffe, in dieser Studie durch *n*-Dodekan repräsentiert, wurde unter allen Reaktionsbedingungen eine deutlich frühere Oxidation des Kohlenwasserstoffs beobachtet (Abbildung 28). Dieses Ergebnis ist im Einklang mit anderen Studien, die von einer niedrigeren Oxidationstemperatur mit zunehmender Kettenlänge berichten. Darüber hinaus gelten geradkettige Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu verzweigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffen als deutlich leichter zu oxidieren.^{200, 207, 211} Fast unabhängig vom Druck startet die Oxidation von C₁₂H₂₆ oberhalb

von 250 °C und ist bei 350 °C in einer Gasmischung bestehend aus 50 ppm $C_{12}H_{26}$, 4,5% H_2O und 14% O_2 in N_2 vollständig abgeschlossen (Abbildung 28a).¹⁷⁶

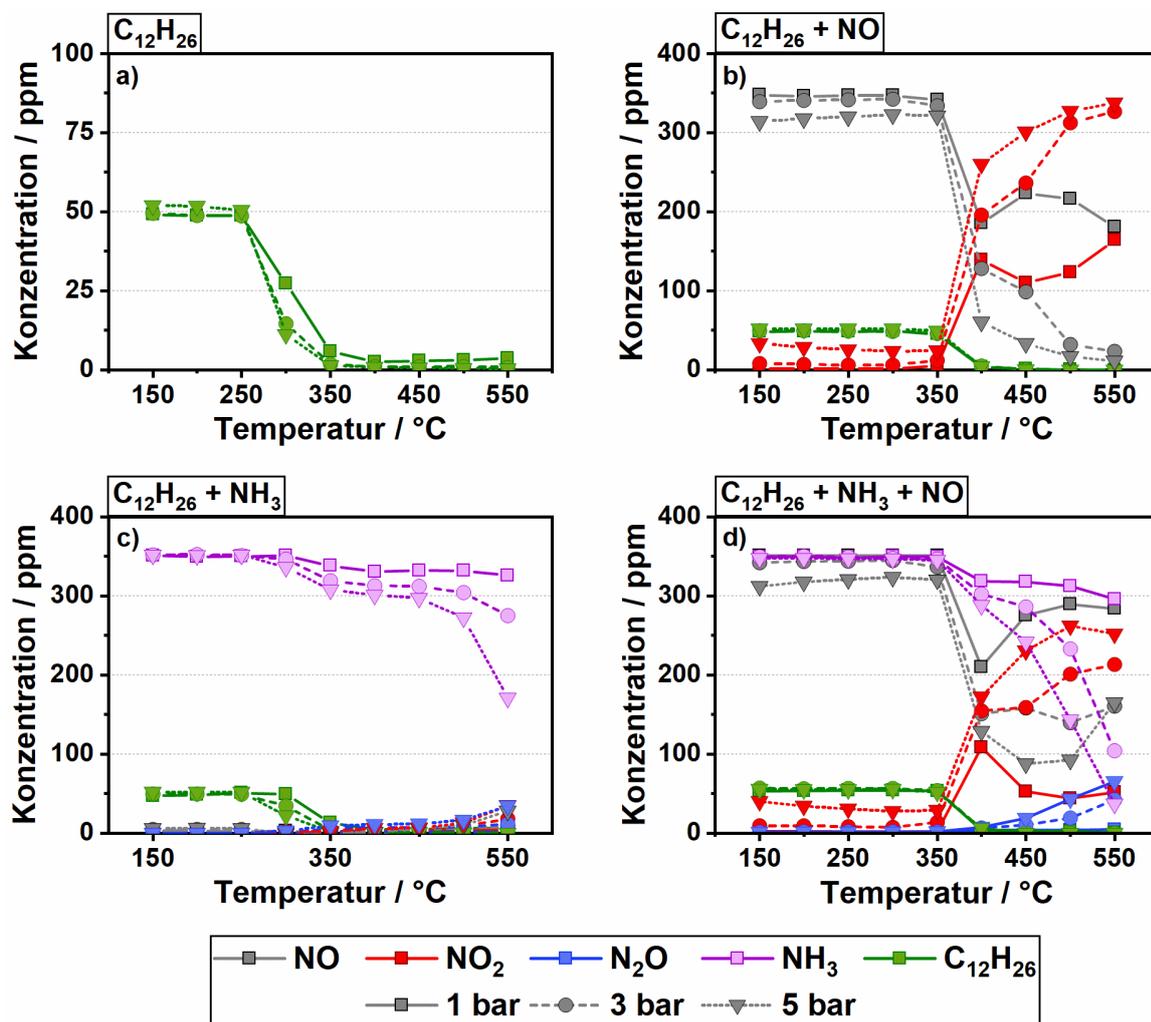


Abbildung 28: Gasphasenreaktionen im Gegenstromreaktor in Anwesenheit von $C_{12}H_{26}$ unter a) $C_{12}H_{26}$ -Oxidations- (50 ppm $C_{12}H_{26}$), b) NO -Oxidations- (50 ppm $C_{12}H_{26}$, 350 ppm NO), c) NH_3 -Oxidations- (50 ppm $C_{12}H_{26}$, 350 ppm NH_3) und d) Standard-SCR-Bedingungen (50 ppm $C_{12}H_{26}$, 350 ppm NO und 350 ppm NH_3) in 14% O_2 , 4,5% H_2O und N_2 , bei einer GHSV von $100.000\ h^{-1}$ und einem Druck von 1, 3 und 5 bar. Angepasste Abbildung (übersetzt aus dem Englischen und umformatiert) von Zengel et al.¹⁷⁶ mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2021 ©.

„Im Gegensatz zur C_3H_6 -Oxidation hat NH_3 einen geringen Einfluss auf den $C_{12}H_{26}$ -Umsatz, allerdings wird die Reaktion durch die Anwesenheit von NO gehemmt (Abbildungen 28b und d), was zu einer Verschiebung der Starttemperatur um etwa 50-100 °C zu höheren Temperaturen führte. NO und NO_2 scheinen in dieser Mischung durch die wahrscheinliche Reaktion mit $HO\cdot$ -Radikalen als Oxidationsketten-Terminator zu wirken. Die entsprechend möglichen Reaktionsmechanismen werden in mehreren Studien behandelt.^{175, 209, 212} Zudem könnte ein weiterer Grund die Bildung von Nitroalkanen bei niedrigen Temperaturen sein.¹⁹⁹ Als Nebenprodukte der Reaktion wurden mehrere

Verbindungen beobachtet: CO, HCHO, HCOOH und C₂H₄ (Abbildung 29).¹⁷⁶ Vor allem HCHO, welches im Verdacht steht krebserregend zu sein, wurde bei der Gasphasen-Oxidation von C₁₂H₂₆ in großen Mengen von bis zu 70 ppm emittiert. Durch die Erhöhung des Drucks wurde die Bildung der Abbauprodukte in der Weise beeinflusst, dass ein größerer Teil der Zwischenprodukte zu CO und CO₂ umgesetzt wurden. Dies kann zum einen an der längeren Verweilzeit im heißen Reaktor oder aber an dem höheren partiellen Druck der einzelnen Gaskomponenten liegen.

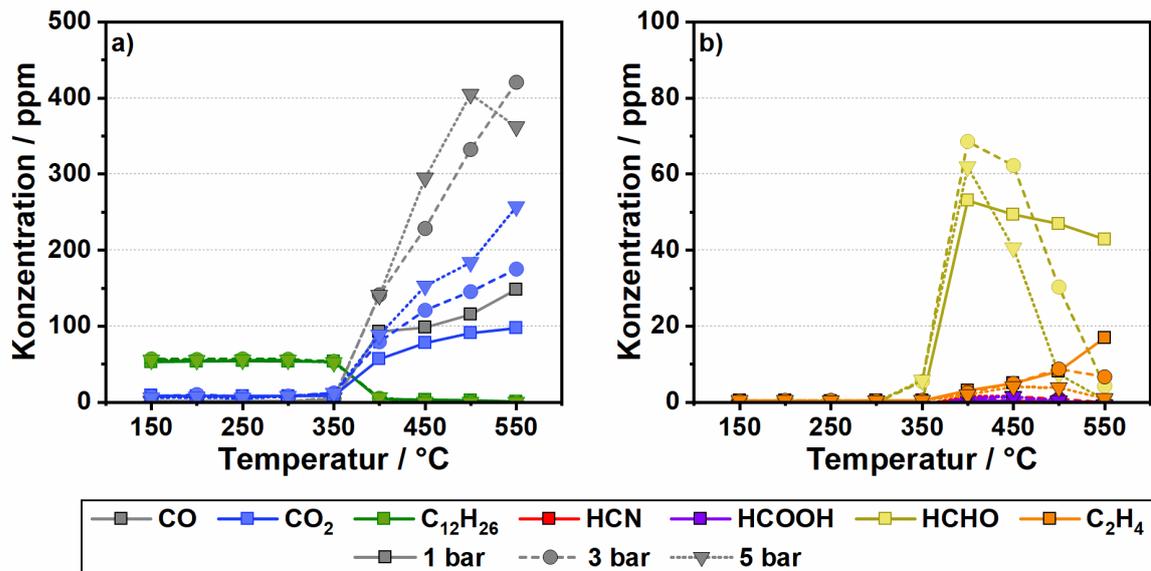


Abbildung 29: a) Große und b) geringe kohlenstoffbeinhaltende Emissionen der Gasphasenreaktionen unter Standard-SCR-Bedingungen (350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 14% O₂ und 4.5% H₂O in N₂) bei 1, 3 und 5 bar Druck in Anwesenheit von 200 ppm C₁₂H₂₆. Angepasste Abbildung (übersetzt aus dem Englischen) von Zengel et al.¹⁷⁶ mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2021 ©.

Ist C₁₂H₂₆ in der Gasmischung enthalten, oxidiert dieses bei der Umsetzung von NO zu NO₂, was auch in der Fallstudie zum Einfluss von C₃H₆ gezeigt wurde. So konnte beispielsweise in einer NO-Oxidations-Gasmischung bereits bei atmosphärischem Druck ein positiver Einfluss der Anwesenheit von C₁₂H₂₆ auf die NO-Oxidation zu NO₂ festgestellt werden (Abbildung 30). „Dabei wurde schon bei 400 °C ein starker Anstieg der Oxidation von NO zu NO₂ (ca. 43%) beobachtet. Ein ähnlicher Effekt wurde kürzlich für kohlenwasserstoffreiche Dieselabgasmischungen berichtet, wie sie z.B. bei der Niedrig-Temperaturverbrennung von Diesel auftreten können.^{200, 205} Die Oxidation von NO zu NO₂ wurde im weiteren Temperaturverlauf (48% NO-Umsatz bei 550 °C) nur geringfügig beeinflusst. Bei 1 bar Druck zeigte die NO₂-Konzentration mit steigender Temperatur ein Zwei-Maxima-Profil. Dieses Verhalten könnte mit den beiden Reaktionswegen zusammenhängen, an denen Alkylperoxy- oder HO₂-Radikale bei niedrigen bzw. hohen Temperaturen beteiligt sind.²¹³ Durch die Erhöhung des Drucks wurde die homogene

Reaktion dramatisch gesteigert. Bei einem Druck von 5 bar wurde bereits bei 400 °C eine Oxidation von 81% und bei 550 °C sogar eine nahezu vollständige Oxidation des NO zu NO₂ gemessen. Ein derart hoher Umsatz von NO zu NO₂ aufgrund von Gasphasenreaktionen mit Kohlenwasserstoffen bei erhöhtem Druck, wie er in dieser Studie für C₃H₆ und C₁₂H₂₆ gezeigt wurde, könnte einen wesentlichen positiven Effekt auf nachgeschaltete katalytische SCR- oder DPF-Systeme im Abgasrohr haben.¹⁷⁶ Diese könnten durch zusätzliches NO₂ vor allem bei geringeren Abgastemperaturen eine deutlich bessere Leistung bringen. „So könnte die gezielte Dosierung kleiner Mengen an geeigneten Kohlenwasserstoffen an der Vorturbolader-Position die Oxidation von NO zu NO₂ deutlich steigern, was der Regeneration eines nachgeschalteten DPF helfen könnte oder die Fast-SCR-Reaktion an NH₃-SCR-Katalysator ermöglichen würde.“¹⁷⁶ Besonders vorteilhaft könnte dies bei niedrigeren Temperaturen sein, an denen der DOC hinter dem Turbolader zu wenig NO₂ produziert. Daher könnte dieses zusätzliche Dosieren von bestimmten Kohlenwasserstoffen eine vielversprechende Strategie sein, um die Abgasreinigungssysteme weiter zu verbessern.

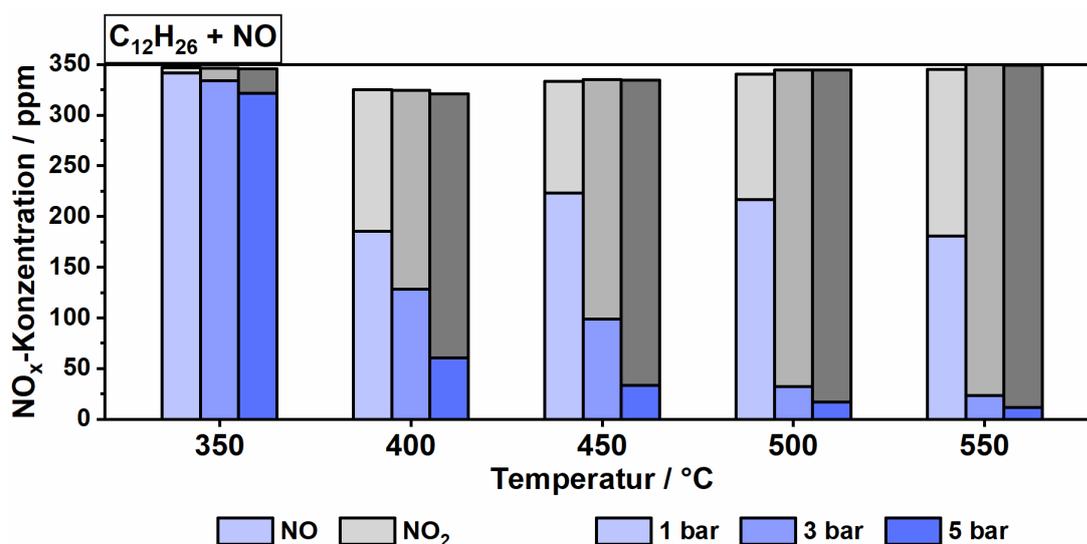


Abbildung 30: NO_x-Konzentration und NO/NO₂-Zusammensetzung während der Gasphasenreaktion von 350 ppm NO und 50 ppm C₁₂H₂₆ in 14% O₂, 4.5% H₂O und N₂ bei einem Druck von 1, 3 und 5 bar. Angepasste Abbildung (übersetzt aus dem Englischen) von Zengel et al.¹⁷⁶ mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2021 ©.

Neben der Oxidation von NO durch Kohlenwasserstoffe wurde auch ein kleiner Unterschied in der Gesamtmenge an NO_x festgestellt (Abbildung 30). Diese Gesamtmenge an NO_x wurde bei jedem getesteten Druck in einem Temperaturbereich von 400-500 °C geringer. „Wie oben bereits erwähnt, könnte dieses Verhalten auf die Bildung von Nitroalkanen zurückzuführen sein,¹⁹⁹ die sich bei höheren Temperaturen wieder zersetzen.^{199, 214} Die fördernde Wirkung von C₁₂H₂₆-Oxidationsintermediaten auf

die NO-Oxidation wurde auch unter Standard-SCR-Bedingungen beobachtet (Abbildungen 28 und 31). In diesem Fall wurde jedoch bei 1 bar Druck ein deutlich geringerer Umsatz von NO zu NO₂ gemessen (nur 12% NO-Oxidation bei 550 °C).¹⁷⁶ Der große Unterschied bei der Oxidation von NO unter NO-Oxidations- und Standard-SCR-Bedingungen in Anwesenheit von C₁₂H₂₆ ist auf die Anwesenheit von NH₃ zurückzuführen. „Die Radikalbildung verstärkt neben der Oxidation von NO auch den Umsatz von NH₃ bei Temperaturen über 350 °C. Dies geschah bei 1 bar Druck mit einer hohen Selektivität zur N₂-Bildung und führte bis zu 10% NH₃-Umsatz bei der höchsten Temperatur 550 °C (Abbildung 28). Durch die Erhöhung des Drucks wurde NH₃ zu einem deutlich höheren Anteil umgesetzt. Gleichzeitig wurden hohe N₂O-Emissionen (bis zu 65 ppm bei 550 °C) detektiert. Auch die Bildung von NO₂ wurde durch die Druckerhöhung bei hoher Temperatur enorm gesteigert. Dies führte zu einer NO-Oxidation von bis zu 74% im Temperaturbereich zwischen 400 und 550 °C bei 5 bar Druck. Alle diese Effekte können einen dramatischen Einfluss auf die Leistung eines nachfolgenden SCR-Katalysators haben¹⁷⁶ und müssen ebenfalls in den katalytischen Aktivitätstests berücksichtigt werden. Da Gasphasenreaktionen schon weit vor dem Katalysator stattfinden können, kann so zum einen ein großer Teil des NH₃ vor Erreichen des Katalysators verbraucht und zum anderen das NO/NO₂-Verhältnis drastisch beeinflusst werden.

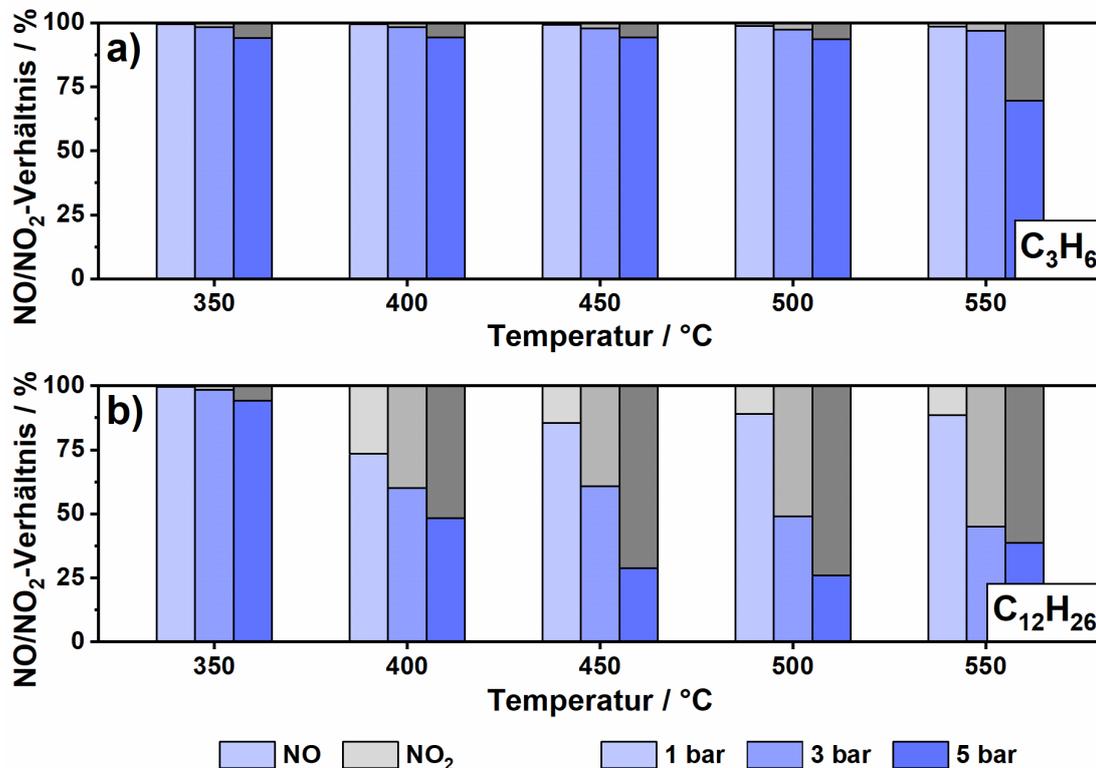


Abbildung 31: Veränderung des NO/NO₂-Verhältnisses in einer Standard-SCR Gasmischung mit a) C₃H₆ bzw. b) C₁₂H₂₆ bei 1 bar, 3 bar und 5 bar Druck. Angepasste Abbildung (übersetzt aus dem Englischen) von Zengel et al.¹⁷⁶ mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2021 ©.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe, repräsentiert *o*-Xylol, stellten sich im Rahmen dieser Studie als am unreaktivsten heraus. Es wurde nur ein unvollständiger C_8H_{10} -Umsatz erreicht und auch der Einfluss von *o*-Xylol auf die NO- und NH_3 -Oxidation bei variierendem Druck war verhältnismäßig klein (Abbildung 32). „ C_8H_{10} “ wurde ab einer Temperatur von 300 °C und überwiegend bei höherem Druck umgesetzt. Dabei konnte ein Umsatz von ~80% bei Reaktionsbedingungen von 550 °C und 5 bar in der C_8H_{10} -Oxidations-Gasmischung erreicht werden. Der Mechanismus der Partialoxidation von *o*-Xylol ist vergleichsweise komplex und noch immer nicht vollständig aufgeklärt. In mehreren Studien wurde über zahlreiche Reaktionsprodukte berichtet, die entweder durch Oxidation der Methylgruppen bei niedrigerer Temperatur oder durch Benzolringbruch bei höheren Temperaturen gebildet wurden.^{215-216*176}

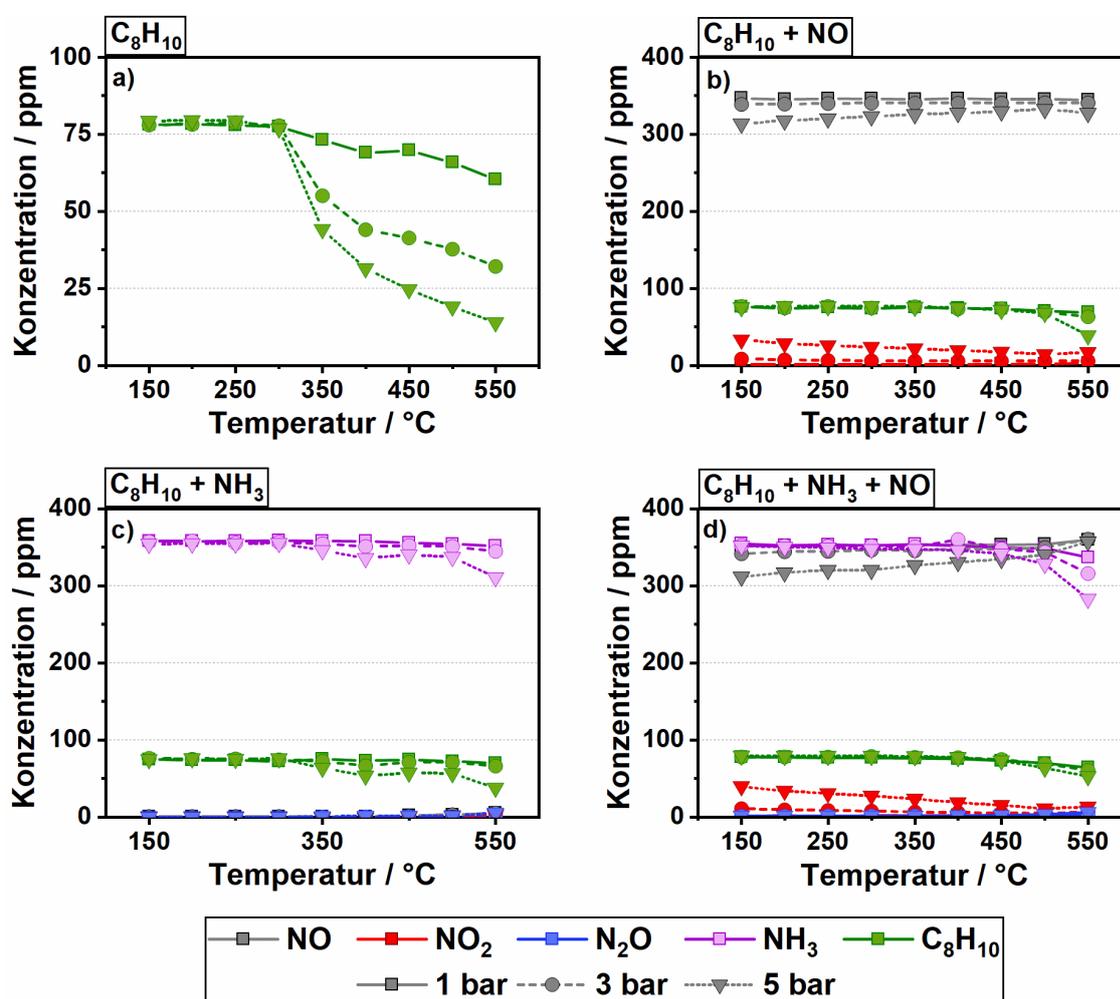


Abbildung 32: Gasphasenreaktionen im Gegenstromreaktor in Anwesenheit von C_8H_{10} unter a) C_8H_{10} -Oxidations- (75 ppm C_8H_{10}), b) NO-Oxidations- (75 ppm C_8H_{10} , 350 ppm NO), c) NH_3 -Oxidations- (75 ppm C_8H_{10} , 350 ppm NH_3) und d) Standard-SCR-Bedingungen (75 ppm C_8H_{10} , 350 ppm NO und 350 ppm NH_3) in 14% O_2 , 4.5% H_2O und N_2 , bei einer GHSV von $100.000\ h^{-1}$ und einem Druck von 1, 3 und 5 bar. Angepasste Abbildung (übersetzt aus dem Englischen und umformatiert) von Zengel et al.¹⁷⁶ mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2021 ©.

In den durchgeführten Testreihen umfassten die nachgewiesenen Produkte hauptsächlich CO, CO₂, HCHO, CH₃CHO und C₃H₆. Die Bildung weiterer Nebenprodukte kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, da bei den verwendeten Messinstrumenten nicht alle möglichen Verbindungen gemessen werden konnten. So ist beispielsweise die unvollständige Kohlenstoffbilanz der Emissionsprodukte im Fall der Standard-SCR (Abbildung 33) ein Hinweis darauf, dass ein Teil der Emissionen nicht detektiert werden konnte. Ein vergleichbares Geschehen ist auch für die Oxidation von C₃H₆ und C₁₂H₂₆ möglich.

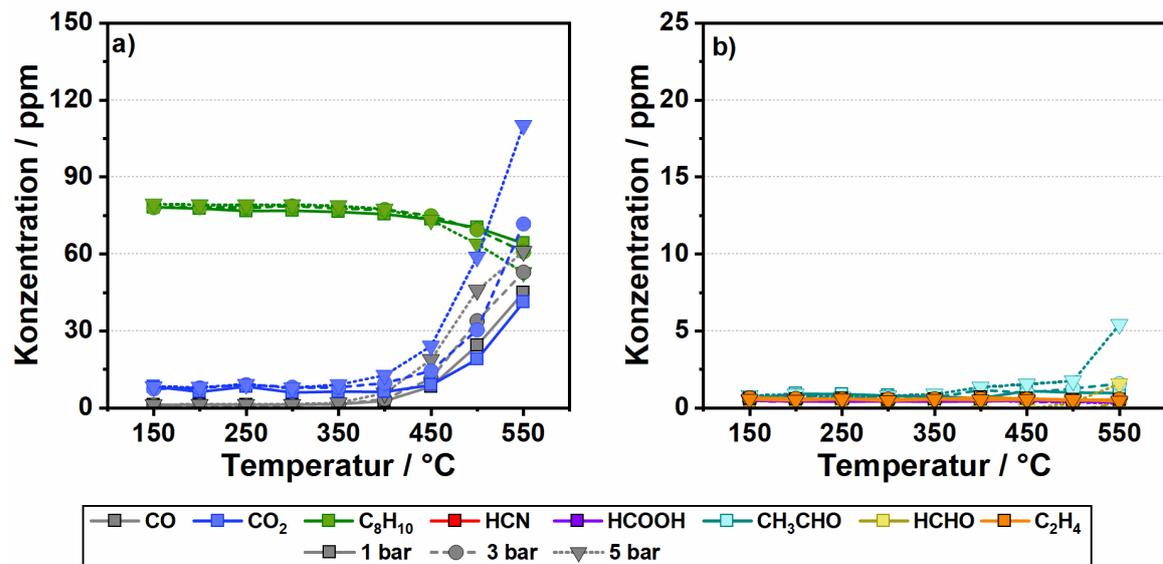


Abbildung 33: a) Große und b) geringe kohlenstoffbeinhaltende Emissionen der Gasphasenreaktionen unter Standard-SCR-Bedingungen (350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 14% O₂ und 4.5% H₂O in N₂) bei 1, 3 und 5 bar Druck in Anwesenheit von 75 ppm C₈H₁₀. Angepasste Abbildung (übersetzt aus dem Englischen) von Zengel et al.¹⁷⁶ mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2021 ©.

„In Abbildung 32 ist erkennbar, dass die *o*-Xylol-Oxidation durch NO und in geringerem Maße ebenfalls durch die Anwesenheit von NH₃ gehemmt wurde. Aufgrund dessen wurden unter Standard-SCR-Bedingungen nur 32% C₈H₁₀ bei 550 °C und einem Druck von 5 bar umgesetzt. Bei diesen Reaktionsbedingungen lag der Verbrauch von NH₃ bei 20%. Zudem konnte eine leichte Abnahme der NO-Oxidation festgestellt werden (Abbildung 20 vs. Abbildung 32). Im Vergleich zu den anderen bereits behandelten Kohlenwasserstoffen, C₃H₆ und C₁₂H₂₆, zeigt das *o*-Xylol, sowie dessen Oxidationsintermediate, nur im geringen Maße Gasphasenreaktionen mit NO und NH₃. Daher wird nur ein geringer Einfluss der Gasphasenreaktionen auf die katalytischen Aktivitätstest bei hohem Druck und hohen Temperaturen erwartet.“¹⁷⁶ Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass nicht detektierte Abbauprodukte einen signifikanten Einfluss auf die Katalysatorleistung haben können.

6.4 Gasphasenreaktionen in Anwesenheit von SO₂

Neben dem Einfluss von Kohlenwasserstoffen sollte auch ein Eindruck über mögliche SO₂-Reaktionen mit variierendem Druck gewonnen werden. Eine Erhöhung des Drucks könnte dabei die homogene Oxidation von SO₂ zu SO₃ fördern oder Reaktionen mit anderen SCR-Gaskomponenten begünstigen. Ein Beispiel hierfür wäre die Bildung von Ammoniumsulfaten aus SO_x und NH₃. Aus diesem Grund wurden die Standard-SCR-Gasphasentests mit einem Zusatz von 20 ppm SO₂ durchgeführt (Abbildung 34a).

Die Anwesenheit von SO₂ zeigte in allen durchgeführten Messungen keinen nennenswerten Einfluss auf die Konzentration von NO, NH₃ und SO₂ (Abbildung 20). Da dennoch geringe Mengen an Ablagerungen/Feststoffen gebildet worden sein könnten, wurde der Reaktor nach jeder Testreihe ausgeheizt. Beim Ausheizen des Reaktors konnten unwesentliche Mengen an SO₂ detektiert werden (Abbildung 34b). Da eine Variation des Drucks (1 und 5 bar) keinen Einfluss auf die Emissionen gezeigt hatte, wird davon ausgegangen, dass weder eine Bildung gasförmiger Nebenprodukte noch eine Ablagerung unter erhöhtem Druck in der Gasphase stattgefunden hat.

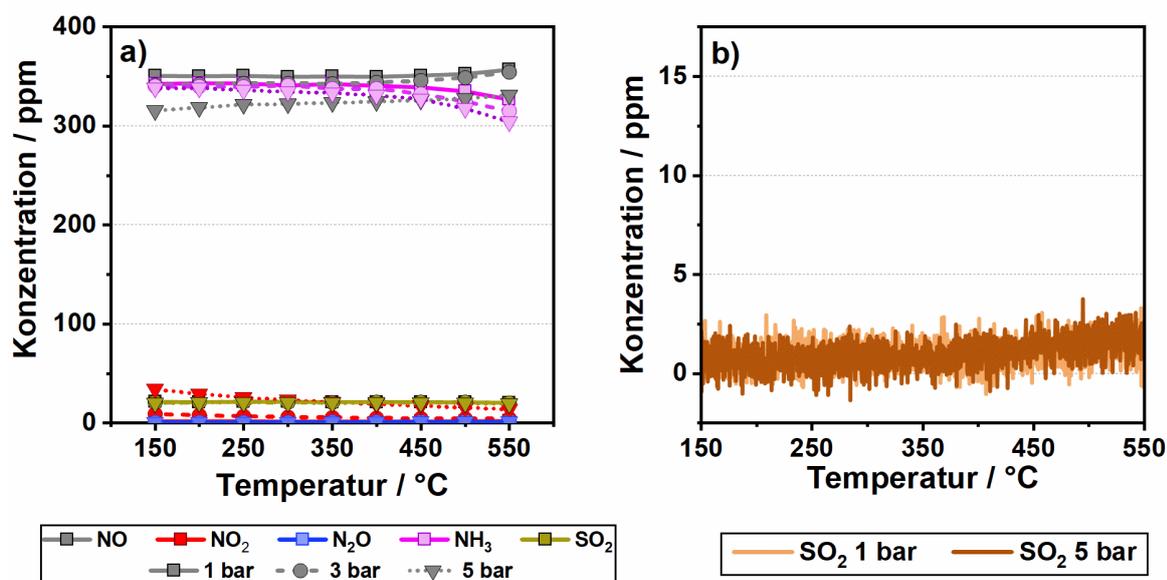


Abbildung 34: a) Gasphasenreaktion im Gegenstromreaktor unter Standard-SCR-Bedingungen (350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 14% O₂ und 4.5% H₂O in N₂) bei 1 bar, 3 bar und 5 bar Druck in Anwesenheit von 20 ppm SO₂ und b) Desorption von SO₂ nach den Testreihen für 1 und 5 bar bei einer Temperaturrampe von 5 K min⁻¹. Angepasste Abbildung (übersetzt aus dem Englischen und umformatiert) von Zengel et al.¹⁷⁶ mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2021 ©.

6.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Zusammen mit der Rolle von verschiedenen Kohlenwasserstoffen und SO_2 wurden in diesem Kapitel die Auswirkungen von variierendem Druck auf die Gasphasenreaktionen einer realitätsnahen Abgasmischung evaluiert. Durch die gezielte Variation von SCR-Gasmischung und den Kohlenwasserstoffkomponenten konnten die auftretenden Effekte systematisch untersucht werden. Verglichen zu den Gasphasenreaktionen der vereinfachten Modellgasmischungen in Kapitel 5.5 konnte dabei in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen eine dramatische Veränderung der Gaszusammensetzung beobachtet werden. „Die durchgeführten Experimente zeigten einen ausgeprägten Umsatz der jeweils verwendeten Kohlenwasserstoffverbindungen in der Gasphase bei Temperaturen bereits knapp oberhalb von $300\text{ }^\circ\text{C}$. Besonders reaktiv waren dabei kurz- und langkettige Kohlenwasserstoffe. Zusätzlich zeigte die Erhöhung des Drucks einen großen Einfluss auf die homogene Oxidationsreaktion, was insbesondere im Fall von langkettigen Kohlenwasserstoffen einen deutlichen NH_3 -Mehrverbrauch bei mittleren bis hohen Temperaturen und gleichzeitig hohem Druck verursachte.“¹⁷⁶ Dabei wurden nicht nur große Teile des NH_3 verbraucht, sondern diese gleichzeitig unselektiv zu signifikanten Mengen N_2O und NO_x umgesetzt. Einen vergleichbaren Verbrauch von NH_3 durch die Anwesenheit von SO_2 wurde unter keiner der getesteten Bedingungen beobachtet. Neben dem NH_3 -Verbrauch durch die Kohlenwasserstoffoxidation in der Gasphase wurde auch ein direkter Einfluss dieser auf die NO -Oxidation beobachtet. „Dabei schien es sich um eine gegenseitige Verstärkung von Kohlenwasserstoff- und NO -Oxidation zu handeln, welche durch den Druckanstieg zusätzlich begünstigt wurde. So wurde beispielsweise eine nahezu vollständige Oxidation von NO zu NO_2 , weit über das thermodynamische Gleichgewicht von NO und NO_2 hinaus, bei 5 bar Druck und $550\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Gasgemisch bestehend aus NO und Dodekan gemessen.“¹⁷⁶ Die verstärkte NO -Oxidation in der Gasphase durch die radikalische Dodekan-Oxidation konnte auch in Anwesenheit von NH_3 unter Standard-SCR-Reaktionsbedingungen beobachtet werden. Der NO -Umsatz erreichte 74% bei Temperaturen zwischen $400\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druck von 5 bar, was einem geringeren Umsatz als bei Reaktionsbedingungen ohne NH_3 entspricht. Ein entsprechendes Verhalten konnte auch für kurzkettige Kohlenwasserstoffe aufgezeigt werden, welche jedoch erst ab einer Temperatur von $550\text{ }^\circ\text{C}$ oxidiert wurden. Für die Anwesenheit von SO_2 wurden weder Anzeichen für Gasphasenreaktionen noch die mögliche Bildung von Feststoffen beobachtet.

Für die Positionierung der Katalysatoren vor dem Turbolader sind die Reaktionen in der Gasphase relevant, da dadurch die Gaszusammensetzung drastisch beeinflusst wird. Dies hat Einfluss auf die Leistung der SCR-Katalysatoren. Daher müssen mögliche

Reaktionen, die NH_3 verbrauchen und das NO/NO_2 -Verhältnis verändern, berücksichtigt werden, um eine effiziente SCR-Katalyse zu gewährleisten. Die Reaktion von NH_3 mit Kohlenwasserstoffen und deren Abbauprodukten bei hohem Druck sorgt nicht nur für einen insgesamt höheren NH_3 -Bedarf, sondern auch für die Bildung unerwünschter Stickstoffverbindungen, wie N_2O und NO . Interessant war der ungewöhnlich hohe Umsatz von NO zu NO_2 durch Anwesenheit bestimmter Kohlenwasserstoffe in der Gasphase. Dies könnte für nachfolgende katalytische Systeme im Abgasrohr relevant sein, die durch NO_2 eine deutlich bessere Niedrigtemperaturaktivität erreichen. Mit der Wahl eines geeigneten Kohlenwasserstoffs und der gezielten Dosierung von diesem vor dem Turbolader könnte so eine interessante Möglichkeit zur Unterstützung der Niedertemperaturaktivität geschaffen werden. Nachdem die Auswirkungen zusätzlicher verschiedener Abgaskomponenten auf die Gaszusammensetzung unter Vorturbolader-Bedingungen untersucht wurden, können nun unter Berücksichtigung der gewonnenen Erkenntnisse im nächsten Schritt die Einflüsse dieser auf die SCR-Reaktionen am Katalysator evaluiert werden (Kapitel 7).

7 Einfluss von Katalysatorgiften auf NH₃-SCR-Katalysatoren unter Vorturbolader-Bedingungen

7.1 Einleitung und Vorgehensweise

Wie in Kapitel 5 unter Verwendung von vereinfachten Gasmischungen gesehen werden konnte, bieten Vorturbolader-Bedingungen großes Potential zur Steigerung des NO_x-Umsatzes von SCR-Katalysatoren. Dass dies nicht zwangsläufig der Fall für realitätsnahe Gasmischungen sein muss, wurde bereits durch die drastische Veränderung der Gaszusammensetzung aufgrund homogener Gasphasenreaktionen im Fall anwesender Kohlenwasserstoffe beobachtet (Kapitel 6). Neben diesen Auswirkungen können diese im realen Abgas vorhandenen Kohlenwasserstoffe und Schwefelverbindungen einen direkten negativen Einfluss auf die Leistung des SCR-Katalysators haben. So können z.B. unverbrannte Kohlenwasserstoffe, je nach Art und Größe, die aktiven Zentren eines Katalysators vergiften bzw. blockieren oder zumindest mit NO_x und NH₃ konkurrieren. Je nach Katalysator kann deren Einfluss auf die katalytische Aktivität sehr unterschiedlich sein, da durch die aktive Spezies sowie durch die Beschaffenheit des Trägers, im Fall von Zeolith-basierten Katalysatoren z.B. die Porengröße,^{79, 145} die Stabilität gegenüber Katalysatorvergiftung sehr stark variiert. Zusätzlich kann die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen den NH₃-Verbrauch während der SCR erhöhen.¹⁴³ Eine weitere Gruppe von Katalysatorgiften stellen Schwefelverbindungen dar. Sie können die aktiven Zentren und das Trägermaterial vergiften, z.B. indem sie diese sulfatisieren,²¹⁷⁻²¹⁸ oder durch Bildung von Ablagerungen bedecken.²¹⁹ Da sowohl im Treibstoff als auch im Schmieröl schwefelhaltige Bestandteile vorhanden sind, ist die Schwefelvergiftung eine große Herausforderung für eine Vielzahl von Anwendungen. Vor allem im Kontext einer Vorturbolader-Positionierung könnte der erhöhte Druck die Bildung von Schwefelablagerungen begünstigen. Auch im Fall von Kohlenwasserstoffen können durch den erhöhten Druck zusätzliche Auswirkungen entstehen, welche bei der Evaluierung einer Vorturbolader-Anwendung zwingend berücksichtigt werden müssen. In einer früheren Studie wurde bereits von den negativen Einflüssen von Propylen und SO₂ für einen Cu-SSZ-13 SCR-Katalysator berichtet.¹⁷² Allerdings bedarf es weiteren systematischen Untersuchungen mit zusätzlichen Katalysatoren und Bedingungen, um ein vollständiges und aussagekräftiges Urteil abgeben zu können.

Nachdem durch die ausführliche Untersuchung der homogenen Reaktionen in der Gasphase (Kapitel 6) eine wichtige Basis geschaffen wurde, behandelt dieses Kapitel die Rolle des Drucks auf die Wechselwirkung von SCR-Katalysator und Katalysatorgift. Hierbei soll sowohl der Einfluss von anwesenden Kohlenwasserstoffen bzw. SO₂ auf den

NO_x-Umsatz als auch auf die Bildung unerwünschter Nebenprodukte betrachtet werden. Wie im Fall der Gasphasenreaktionen sollen auch hier Propylen, Dodekan und *o*-Xylol als Modellverbindungen für kurzkettige, langkettige und aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Bei den Experimenten in Anwesenheit von SO₂ liegt der Fokus abgesehen vom direkten Einfluss des SO₂ auf den NO_x-Umsatz insbesondere auf der Bildung von schwefelhaltigen Ablagerungen bei niedrigen Temperaturen. Durch SO₂-Exposition über einen längeren Zeitraum und bei unterschiedlichen Bedingungen soll dabei die mögliche Abhängigkeit der Ablagerungsbildung von Temperatur und Druck evaluiert werden.

7.2 Reaktionsbedingungen

Da ein Einfluss von CO₂ auf die Reaktion bereits im Vorfeld ausgeschlossen werden konnte, wurde für die Katalysatormessungen in diesem Kapitel wie im Fall der Gasphasenreaktionen kein CO₂ dosiert, um die Selektivität gegenüber der CO₂-Bildung bestimmen zu können. Die verwendeten Reaktionsmischungen erlaubten eine detaillierte Untersuchung von C_xH_y-Oxidation (0-200 ppm C₃H₆, 0-50 ppm C₁₂H₂₆, 0-75 ppm C₈H₁₀), Standard-SCR (350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 0-200 ppm C₃H₆, 0-50 ppm C₁₂H₂₆, 0-75 ppm C₈H₁₀) und Fast-SCR (175 ppm NO, 175 ppm NO₂, 350 ppm NH₃, 0-200 ppm C₃H₆, 0-50 ppm C₁₂H₂₆, 0-75 ppm C₈H₁₀). Die Messungen in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen wurden mit denselben Konzentrationen wie in den Gasphasentests (C1=600 ppm, siehe C₃H₆ 200 ppm) durchgeführt. Daneben beinhaltete jede der genannten Gasmischungen zudem 14% O₂, 4,5% H₂O in restlichem N₂-Trägergas. Die Produktselektivität der einzelnen Abbauprodukte wurde entsprechend der Gleichung (14) berechnet, wobei C_mH_n für die gebildete Produktspezies steht und m die Anzahl der enthaltenen C-Atome angibt. C_xH_y steht für den verwendeten Kohlenwasserstoff.

$$S_{C_mH_n, C_xH_y} = \frac{c_{aus}(C_mH_n) * m}{(c_{ein}(C_xH_y) - c_{aus}(C_xH_y)) * x} * 100 \quad (14)$$

Die Art und Weise der Wabenkörperprüfung wurde, wie in Abschnitt 4.4 bereits ausführlich beschrieben, unter stationären Bedingungen und für Temperaturen von 550-150 °C durchgeführt. Die einzige Abweichung war die Konditionierung der einzelnen Wabenkörper, welche mit einer kohlenstoffwasserstoffhaltigen Reaktionsmischung (350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 200 ppm C₃H₆/50 ppm C₁₂H₂₆/75 ppm C₈H₁₀) durchgeführt wurde. Diese Vorbehandlung sollte dazu dienen, den Katalysator zu stabilisieren und Veränderungen während der Messung vorzubeugen, so dass nur der Effekt des anwesenden Kohlenwasserstoffs beobachtet werden kann. Des Weiteren wurde für jeden

getesteten Kohlenwasserstoff ein anderer Wabekörper verwendet, um Einflüsse eines vorherigen Tests auf die aktuelle Messung auszuschließen. Folgende Wabekörper wurden für die Testung verwendet: VWTi #2 (C₁₂H₂₆), VWTi #3 (C₈H₁₀), VWTi #5 (C₃H₆), Fe-ZSM-5 #1 (C₃H₆), Fe-ZSM-5 #2 (C₁₂H₂₆), Fe-ZSM-5 #3 (C₈H₁₀), Cu-SSZ-13 #1 (C₃H₆), Cu-SSZ-13 #2 (C₁₂H₂₆) und Cu-SSZ-13 #3 (C₈H₁₀). Neben den Auswirkungen auf die katalytische Aktivität wurde auch das Adsorptionsverhalten von NH₃ in Anwesenheit der unterschiedlichen Kohlenwasserstoffe und bei variierendem Druck untersucht. Diese Adsorptions-/Desorptionsexperimente wurden zwar grundsätzlich auf dieselbe Weise durchgeführt wie bereits unter 5.4 beschrieben, allerdings war bereits während der Adsorption der entsprechende Kohlenwasserstoff anwesend.

Neben stationären Messungen mit kohlenwasserstoffhaltigen Gasmischungen wurde der Einfluss von SO₂ unter variierendem Druck mit Hilfe von Tests der Standard-SCR (350 ppm NO, 350 ppm NH₃) und Fast-SCR (175 ppm NO, 175 ppm NO₂, 350 ppm NH₃) in Anwesenheit von 20 ppm SO₂ untersucht. Die bei dieser Versuchsreihe verwendeten Wabekörper waren VWTi #4 (SO₂), Fe-ZSM-5 #4 (SO₂) und Cu-SSZ-13 #3 (SO₂). Wie im Fall der anderen Testreihen wurde vor jeder weiteren Serie von Katalysatortests der Wabekörper eine Stunde lang in 14% O₂/N₂ auf 550 °C erhitzt, um die Katalysatoroberfläche zu reinigen. Während des Hochheizens mit einer Heizrampe von 5 K min⁻¹ wurde die Gasmischung analysiert, um die Zersetzung möglicher Ablagerungen zu untersuchen. Da der VWTi besonders resistent gegenüber Schwefelvergiftung ist, wurde dieser Katalysator über einen längeren Zeitraum (4 Stunden) und bei verschiedenen Reaktionsbedingungen einer SO₂-haltigen Standard-SCR-Gasmischung ausgesetzt. Anschließend wurde der Wabekörper mit einer Heizrampe und in einem N₂-Fluss von 5 L min⁻¹ aufgeheizt und das Desorptionsprofil aufgenommen. Darüber hinaus wurden auch katalytische Aktivitäten direkt nach Langzeit-Schwefelvergiftung durchgeführt. Dabei wurde der NO_x-Umsatz von 150 °C aufsteigend bis 550 °C in 50 °C-Schritten gemessen, um den Einfluss möglicher Schwefelrückstände auf die katalytische Aktivität zu untersuchen. Anschließend wurde der NO_x-Umsatz ein zweites Mal gemessen, um irreversible Veränderungen ausschließen zu können.

7.3 Einfluss von Katalysatorgiften auf Vanadium-basierte Katalysatoren²

7.3.1 NH₃-SCR in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen

Für den VWTi wurden C_xH_y-Oxidation, Standard-SCR und Fast-SCR in An- und Abwesenheit der drei verschiedenen Kohlenwasserstoffe gemessen. Im Folgenden soll im Sinne der Übersichtlichkeit nur auf die Reaktionen der relevantesten Gasmischung (Standard-SCR) eingegangen werden. Die Ergebnisse von Fast-SCR und C_xH_y-Oxidation sind der Vollständigkeit halber im Anhang A dargestellt (Abbildungen A 1 und A 2).

Abbildung 35 zeigt den NO_x- und NH₃-Umsatz der Standard-SCR in An- und Abwesenheit von Propylen (C₃H₆) und bei variierendem Druck. In Abwesenheit von Kohlenwasserstoffen kann für den VWTi, wie auch schon in Kapitel 5 beobachtet, ein deutlich positiver Effekt bei Erhöhung des Drucks beobachtet werden. „Aufgrund des kleinen hydraulischen Durchmessers (1,27 mm) der verwendeten monolithischen Kanäle ist die höhere Verweilzeit und nicht die schlechter werdende Diffusion der dominierende Faktor bei steigendem Druck.“¹⁷⁶ Dadurch nimmt der NO_x-Umsatz über den gesamten Temperaturbereich zu und erreicht bei einer Temperatur von 350 °C und 5 Druck nahezu 100%.

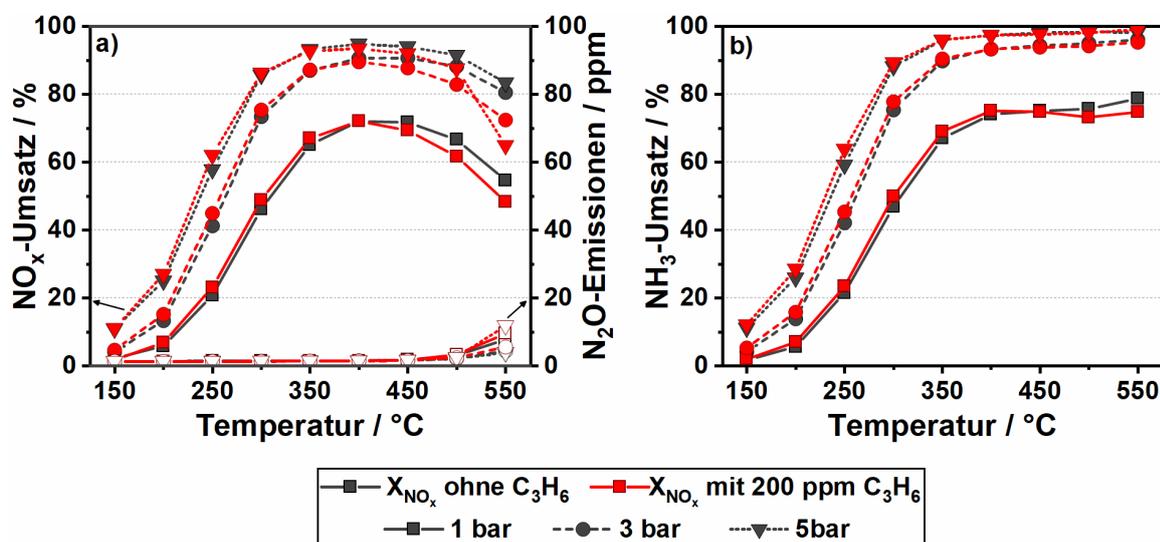


Abbildung 35: a) NO_x-Umsatz (linke Achse) bzw. N₂O-Emissionen (rechte Achse) und b) NH₃-Umsatz eines VWTi-Katalysators unter Standard-SCR-Bedingungen (350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 14% O₂, 4.5% H₂O in N₂) in An- und Abwesenheit von 200 ppm C₃H₆ und einem Druck von 1 bis 5 bar. Angepasste Abbildung (übersetzt aus dem Englischen) von Zengel et al.¹⁷⁶ mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2021 ©.

² Teile dieses Kapitels wurden aus folgender Publikation verwendet und ins Deutsche übersetzt: „Impact of gas phase reactions and catalyst poisons on the NH₃-SCR activity of a V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst at pre-turbine position“ D. Zengel, M. Stehle, O. Deutschmann, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt *Appl. Catal. B* **2021**, *288*, 119991.

Je nach verwendetem Kohlenwasserstoff kann ein stark unterschiedliches Verhalten unter Standard-SCR-Bedingungen beobachtet werden. Damit der Einfluss der Kohlenwasserstoff-spezies und des Drucks besser zu erkennen sind, wurde in Abbildung 36 ergänzend die absolute Differenz des NO_x-Umsatzes für alle drei Kohlenwasserstoffe und für alle getesteten Bedingungen dargestellt.

In Anwesenheit kurzketziger Kohlenwasserstoffe (C₃H₆) unter Standard-SCR-Bedingungen, kann ein Einfluss auf den NO_x-Umsatz bei atmosphärischem Druck ab einer Temperatur von 400 °C beobachtet werden. Oberhalb dieser Temperatur werden Aktivitätsverluste des NO_x-Umsatzes von bis zu 6% sowie ein Rückgang des NH₃-Umsatzes um bis zu 4% beobachtet. Steigende Temperaturen und Drücke verstärken diesen negativen Einfluss von C₃H₆, was vor allem bei 5 bar Druck und 550 °C zu einem besonders starken Verlust des NO_x-Umsatzes (19%) führt.

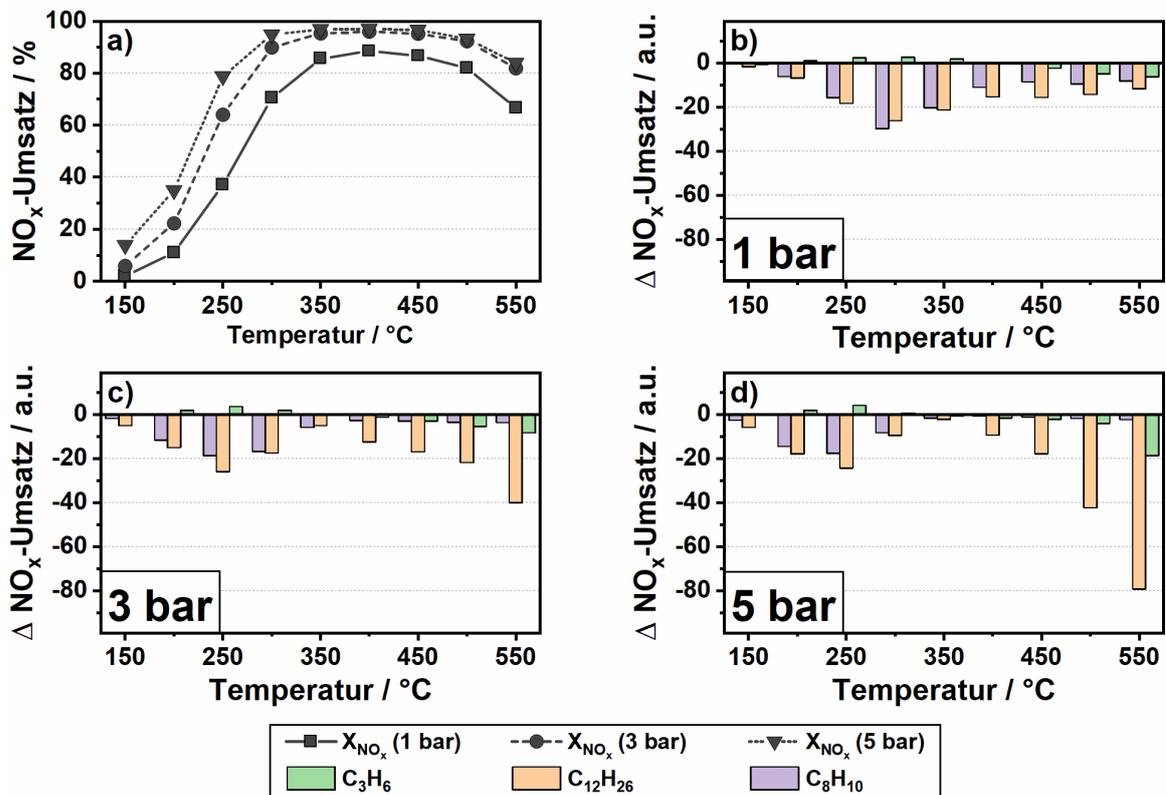


Abbildung 36: a) NO_x-Umsatz des VWTi unter Standard-SCR-Bedingungen (350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 14% O₂, 4.5% H₂O in N₂) bei atmosphärischem und erhöhtem Druck. Einfluss der verschiedenen Kohlenwasserstoffe auf den NO_x-Umsatz bei b) 1 bar/atmosphärischem, c) 3 bar und d) 5 bar Druck. Angepasste Abbildung (übersetzt aus dem Englischen) von Zengel et al.¹⁷⁶ mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2021 ©.

Ein ähnliches Verhalten wurde auch in anderen Studien berichtet, in denen ein signifikanter Einfluss auf den NO_x-Umsatz erst ab der Starttemperatur der C₃H₆-Oxidation beobachtet wurde.^{82, 89, 96, 105} „Ein Grund für dieses Verhalten könnte eine Kombination aus

der parasitären Ammoniakoxidation, welche bei Temperaturen über 300 °C in Gegenwart von Propylen stattfindet,²²⁰ und der Konkurrenz um aktive Zentren zwischen SCR-relevanten Spezies und Oxidationsintermediaten des C₃H₆ sein.^{89, 105-176} Bei genauer Betrachtung des NH₃-Umsatzes (Abbildungen 35b und 37) kann ein deutlich höherer NH₃-Mehrverbrauch bei erhöhtem Druck festgestellt werden. Dieser könnte dafür sorgen, dass nicht genügend NH₃ für die Reduktion der Stickoxide zur Verfügung steht und dadurch deren Umsatz negativ beeinflussen. Ein Grund für den gestiegenen NH₃-Verbrauch könnten Nebenreaktionen mit Propylen beziehungsweise seinen Abbauprodukten sein, welche wie bereits in Kapitel 5 diskutiert ab etwa 500 °C und hohem Druck in der Gasphase stattfinden können (Abbildung 26). Diese zersetzen nicht nur einen Teil des NH₃, sondern bilden dabei auch geringe Mengen an NO_x und N₂O. Vergleicht man die Menge an zusätzlich emittiertem N₂O in Anwesenheit von C₃H₆ mit der Menge N₂O aus der Gasphasenreaktion, wird eine ähnliche Konzentration erhalten, was ein weiterer Hinweis auf die Gasphasenreaktion von C₃H₆ mit NH₃ ist.

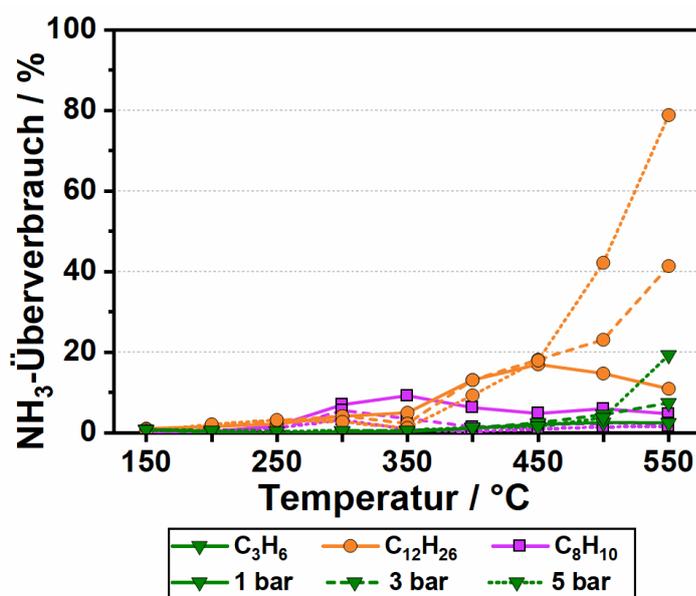


Abbildung 37: NH₃-Mehrverbrauch in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen während Standard-SCR-Bedingungen bei 1 bar, 3 bar und 5 bar Druck: 200 ppm C₃H₆ (grün), 50 ppm C₁₂H₂₆ (orange) und 75 ppm C₈H₁₀ (violett). Angepasste Abbildung (übersetzt aus dem Englischen) von Zengel et al.¹⁷⁶ mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2021 ©.

Ein weiterer wichtiger Aspekt, neben der Reduktion von NO_x, ist die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe und die dabei entstehenden Abbauprodukte. „Der Umsatz von C₃H₆ und die entsprechende Produktselektivität unter Standard-SCR-Bedingungen sind in Abbildung 38a dargestellt. Unter atmosphärischem Druck (1 bar) beginnt die Oxidation von C₃H₆ ab einer Temperatur von 300 °C und erreicht bei 550 °C einen maximalen Umsatz von 50 %. Die dabei entstehenden Hauptprodukte sind CO und CO₂ mit einer

Neben CO und CO₂ wurden auch andere Emissionen wie C₂H₄, HCHO und HCN beobachtet (Tabelle 6). Da die Gesamtselektivität bei atmosphärischem Druck keine 100% erreichte, wird von einer unvollständigen Detektion der Abbauprodukte, aufgrund technischer Limitationen des Messgeräts, ausgegangen. Unter den detektierten Emissionen sind HCHO und HCN am problematischsten, da sie giftig bzw. krebserregend sind.²²⁵⁻²²⁶ „Bei der Oxidation der 200 ppm Propylen wurden bis zu 18 ppm HCN und 9 ppm HCHO bei Umgebungsdruck und 550 °C emittiert“¹⁷⁶ (Tabelle 6). Während die Herkunft von HCHO als Abbauprodukt von Kohlenwasserstoffen über SCR-Katalysatoren durchaus in der Literatur bekannt ist,²²⁷ ist die Bildung von HCN über NH₃-SCR-Katalysatoren unter mageren Bedingungen wenig erforscht. „Erst kürzlich haben Studien gezeigt, dass HCN über eine Vielzahl unterschiedlicher SCR-Katalysatoren durch die Reaktion zwischen NH₃ und HCHO gebildet werden kann.“²²⁸⁻²³⁰¹⁷⁶ Da HCHO bei der partiellen Oxidation von Kohlenwasserstoffen gebildet wird und außerdem im Rahmen der durchgeführten Experimente nachgewiesen wurde, stammt das beobachtete HCN wahrscheinlich aus der Reaktion von NH₃ und HCHO.

Tabelle 6: Konzentrationen (ppm) der detektierten Abbauprodukte der C₃H₆-Oxidation in Standard-SCR-Gasmischung bei 1 bar, 3 bar und 5 bar Druck.

| C ₃ H ₆ | HCHO | | | HCOOH | | | HCN | | | C ₂ H ₄ | | |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------|-------|-------|
| | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar |
| Temperatur | | | | | | | | | | | | |
| 200 °C | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 250 °C | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 300 °C | 0 | 1 | 3 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 350 °C | 1 | 3 | 6 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 400 °C | 2 | 5 | 8 | 0 | 0 | 0 | 4 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 450 °C | 3 | 7 | 8 | 0 | 0 | 0 | 8 | 8 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 500 °C | 5 | 7 | 8 | 0 | 0 | 0 | 14 | 13 | 11 | 0 | 0 | 1 |
| 550 °C | 9 | 8 | 7 | 0 | 0 | 0 | 18 | 18 | 9 | 0 | 1 | 6 |

Wird der Druck des Teststands erhöht kann eine deutliche Steigerung des C₃H₆-Umsatzes beobachtet werden, sodass im besten Fall bis zu 92% des C₃H₆ umgesetzt werden. Daneben wirkt sich eine Druckveränderung auch auf die Produktselektivität aus. Bei niedrigeren Temperaturen wurde durch den besseren Umsatz unter hohem Druck eine größere Menge an HCHO emittiert (Tabelle 6) und die HCHO-Selektivität erhöhte sich im Vergleich zu den bei Normaldruck durchgeführten Messungen (Abbildung 38). „Bei Temperaturen oberhalb von 450 °C wurden die Abbauprodukte zu einem größeren Anteil zu CO und CO₂ umgesetzt, was auf eine vollständigere Umsetzung des Propylens mit steigender Temperatur und hohem Druck deutet. Im Fall des HCN konnte bei

zunehmendem Druck sowohl eine Abnahme der Produktselektivität als auch eine Abnahme der emittierten Konzentrationen beobachtet werden.“¹⁷⁶ Ob dieses Verhalten durch eine bessere Umsetzung des HCN oder durch eine Inhibierung der HCN-Bildung bei erhöhtem Druck verursacht wird kann ohne weitere Studien nicht genau gesagt werden. Bei hohem Druck und hoher Temperatur wurde außerdem die Bildung geringer Mengen Ethylen beobachtet (6 ppm bei 550 °C und 5 bar Druck).

„Obwohl ein hoher Druck den C₃H₆-Umsatz verbesserte (bis zu 92 % bei 5 bar und 550 °C) und für eine vollständigere Oxidation der Abbauprodukte sorgte, konnte die Emission von schädlichen Nebenprodukten wie HCHO, HCN und CO nicht verhindert werden, was eine Herausforderung für nachgeschaltete Katalysatoren darstellen könnte. Insbesondere HCN-Emissionen sind problematisch, da die Oxidation von HCN über Pt-basierte DOCs, wie sie normalerweise im Fall von Magermotoren verwendet werden, zum einen bei niedrigen Temperaturen unvollständig sein und zum anderen zu zusätzlichen NO_x- und N₂O-Emissionen führen kann.“²³¹¹⁷⁶

„Im Vergleich zu C₃H₆ zeigen langkettige Kohlenwasserstoff (C₁₂H₂₆) einen ausgeprägteren negativen Einfluss auf die katalytische Aktivität bei atmosphärischem Druck (Abbildungen 36 und 39). Schon bei der niedrigsten getesteten Temperatur (150 °C) und Umgebungsdruck, wo kein C₁₂H₂₆-Umsatz stattfindet, wird bereits eine Abnahme des NO_x-Umsatzes beobachtet (Abbildung 36).“¹⁷⁶

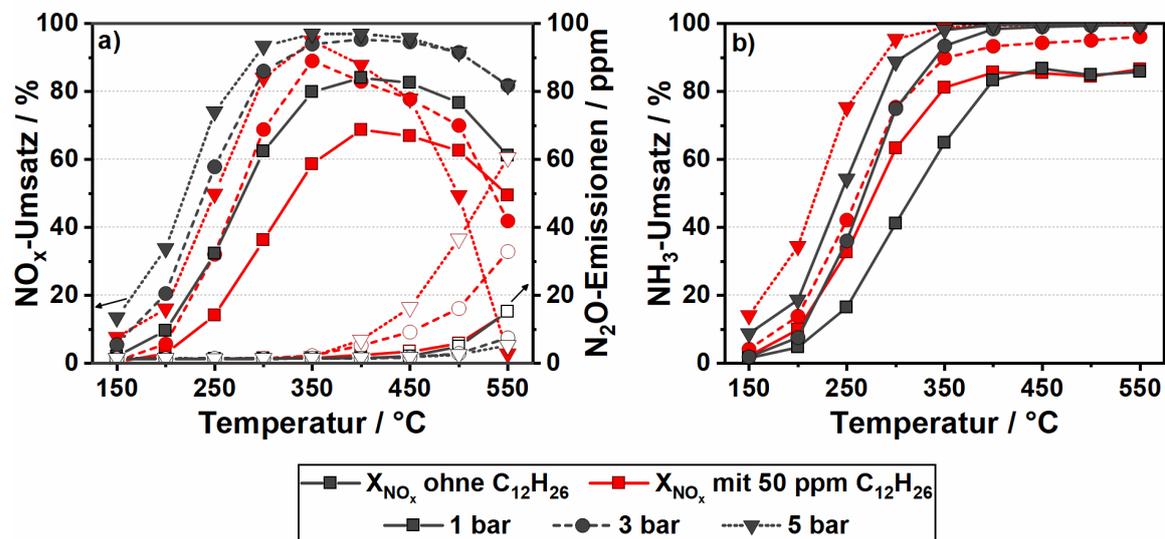


Abbildung 39: a) NO_x-Umsatz (linke Achse) bzw. N₂O-Emissionen (rechte Achse) und b) NH₃-Umsatz eines VWTi-Katalysators unter Standard-SCR-Bedingungen (350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 14% O₂, 4.5% H₂O in N₂) in An- und Abwesenheit von 50 ppm C₁₂H₂₆ und einem Druck von 1 bis 5 bar. Angepasste Abbildung (übersetzt aus dem Englischen) von Zengel et al.¹⁷⁶ mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2021 ©.

Grund dafür kann eine Blockierung der katalytischen Oberfläche entweder durch die langen Kohlenwasserstoffe selbst oder durch deren Abbauprodukte sein. Die Deaktivierung des Katalysators wurde mit steigender Temperatur bis 350 °C immer deutlicher. „Ab dieser Temperatur begann der Katalysator, den Großteil von C₁₂H₂₆ zu oxidieren, was zu einer Konkurrenz um aktive Zentren zwischen C₁₂H₂₆-Oxidationsintermediaten und SCR-Reaktanten führte.^{89, 105} Zeitgleich mit dem Einsetzen der C₁₂H₂₆-Oxidation wurde ein zusätzlicher NH₃-Verbrauch beobachtet, was auf Nebenreaktionen von C₁₂H₂₆-Abbauprodukten mit NH₃ hinweist (Abbildung 37). Auch in diesem Fall könnte das beobachtete HCN auf die Reaktion zwischen NH₃ und HCHO über dem SCR-Katalysator zurückzuführen sein.²²⁸

Diese Annahme wird dadurch unterstützt, dass zeitgleich mit den höchsten HCN-Konzentrationen (45 ppm) bei Umgebungsdruck und 450 °C der stärkste NH₃-Mehrverbrauch (17%) im Vergleich zu Dodekan-freien Gasmischungen gemessen wurde (Tabelle 7). Nachdem alles C₁₂H₂₆ bei 400 °C umgesetzt war, wurde der negative Einfluss in Anwesenheit C₁₂H₂₆ auf den NO_x-Umsatz geringer. Ein ähnliches Verhalten wurde auch von Ura et al.²³² berichtet.¹⁷⁶

„Durch die Erhöhung des Drucks war die Abnahme des NO_x-Umsatzes in Anwesenheit von Dodekan bei niedrigeren Temperaturen deutlich ausgeprägter als bei atmosphärischem Druck (Abbildung 36). Das hängt damit zusammen, dass der Umsatz des Dodekan bei niedrigeren Temperaturen unter erhöhtem Druck stärker ist und dadurch mehr Nebenprodukte gebildet werden, welche die Katalysatoroberfläche blockieren können (Abbildung 38).¹⁷⁶ Anstatt bei 300 °C und normalem Druck den gravierendsten negativen Einfluss auf den NO_x-Umsatz zu haben, wird dieser bei 3 und 5 bar Druck bei einer Temperatur von 250 °C erreicht. „Bei weiterer Steigerung der Temperatur nimmt dieser Einfluss auf die SCR-Aktivität stetig ab bis bei einer Temperatur von 350 °C nahezu kein Effekt auf den NO_x-Umsatz mehr zu beobachten ist. Oberhalb dieser Temperatur fängt die katalytische Aktivität erneut an zurückzugehen, was mit steigendem Druck und Temperatur immer stärker der Fall ist (fast keine NO_x-Konvertierung bei 5 bar und 550 °C).¹⁷⁶ Dieses Verhalten könnte auf eine Art Deaktivierung des VWTi, beispielsweise durch katalytische Nebenreaktionen oder konkurrierenden Spezies an der Oberfläche, hindeuten. Zudem steigt gleichzeitig mit dem Rückgang des Umsatzes die Mengen an emittiertem N₂O, was auf eine weniger selektive Umsetzung von NO_x oder NH₃ zurückgeführt werden kann. Bei höherem Druck kann allerdings die HCN-Bildung als Ursache für den NH₃-Verbrauch ausgeschlossen werden, da die Menge an detektiertem HCN abnimmt (Tabelle 7).

Tabelle 7: Konzentrationen (ppm) der detektierten Abbauprodukte der C₁₂H₂₆-Oxidation in Standard-SCR-Gasmischung bei 1 bar, 3 bar und 5 bar Druck.

| C ₁₂ H ₂₆ | HCHO | | | HCOOH | | | HCN | | | C ₂ H ₄ | | |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------|-------|-------|
| | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar |
| Temperatur | | | | | | | | | | | | |
| 200 °C | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 250 °C | 1 | 2 | 3 | 2 | 5 | 9 | 2 | 4 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 300 °C | 1 | 3 | 5 | 1 | 0 | 0 | 7 | 8 | 6 | 0 | 0 | 1 |
| 350 °C | 2 | 15 | 15 | 0 | 0 | 0 | 11 | 12 | 8 | 0 | 2 | 2 |
| 400 °C | 13 | 16 | 14 | 0 | 0 | 0 | 34 | 33 | 18 | 2 | 2 | 2 |
| 450 °C | 11 | 17 | 13 | 0 | 0 | 0 | 45 | 31 | 9 | 3 | 4 | 4 |
| 500 °C | 8 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 | 39 | 16 | 0 | 5 | 8 | 4 |
| 550 °C | 8 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 29 | 1 | 0 | 9 | 8 | 1 |

Eine andere Ursache könnten auch Reaktionen in der Gasphase sein, welche zu signifikanten Änderungen der Selektivität und zur Abnahme der Aktivität durch parasitäre Gasphasenreaktionen führen können. Beim Vergleich der Emissionsprofile von der Gasphasenreaktion unter Standard-SCR-Bedingungen (Abbildung 28) und dem Profil nach Passieren des SCR-Katalysators (Abbildung 39) wird ein Zusammenhang zwischen dem Aktivitätsverlust des Katalysators und den Reaktionen in der Gasphase beobachtet. Der Mangel an NH₃ und die Menge an emittierten N₂O aufgrund von Gasphasenreaktionen stimmen mit dem fehlenden NO_x-Umsatz und den emittierten N₂O-Emissionen des Katalysators nahezu überein. Daher kann der Großteil des Katalysatorverhaltens in Anwesenheit von C₁₂H₂₆ bei hohem Druck und Temperatur auf die Gasphasenreaktionen zurückgeführt werden. „Die Oxidation des C₁₂H₂₆ in Standard-SCR-Gasmischung begann bei 350 °C und Umgebungsdruck auf einen Umsatz von 40% anzusteigen. Oberhalb dieser Temperatur steig der Umsatz deutlich schneller, was auf die gleichzeitig stattfindende Oxidation in der Gasphase vor Erreichen des Katalysators zurückzuführen ist (Abbildungen 28 und 38). Im Vergleich zu C₃H₆ führte die Oxidation von C₁₂H₂₆ bei niedrigen Temperaturen zur Bildung von deutlich mehr CO₂ als CO. Dieser größere Anteil an CO₂ nahm mit steigender Temperatur auf einen nahezu ausgeglichenen Anteil von CO und CO₂ bei 550 °C ab. Bei dieser Veränderung der Selektivität sollte berücksichtigt werden, dass die homogene Oxidation von C₁₂H₂₆ in Gasphase CO als Hauptprodukt bildet (Abbildung 29).“¹⁷⁶ Da Vanadium-Katalysatoren nur in sehr geringem Maße CO zu CO₂ oxidieren wird die in der Gasphase gebildete Menge CO zu der Menge CO welche über dem Katalysator entsteht hinzugezählt.²³³ „Neben CO und CO₂ wurden wie auch im Fall von C₃H₆ andere kohlenstoffbeinhaltende Spezies wie HCOOH, HCHO, C₂H₄ und HCN nachgewiesen (Tabelle 7). HCOOH wurde in kleinen Mengen bei 250 °C gebildet, zersetzte sich jedoch bei höheren Temperaturen zu H₂O und CO.“²³⁴ Die Bildung der

gefährlichen Verbindungen HCHO und HCN setzte ebenfalls bei dieser Temperatur ein und erreichte mit 13 ppm HCHO und 45 ppm HCN ihre maximale Konzentration bei 400-450 °C. Außerdem konnten bei Temperaturen über 350 °C die Bildung von Ethylen beobachtet werden (bis zu 9 ppm bei 550 °C). Bei höherem Druck wurde die Dodekan-Oxidation deutlich begünstigt und ein vollständiger Umsatz schon bei 350 °C und 3 bzw. 5 bar Druck erreicht.¹⁷⁶ Des Weiteren konnte dadurch eine größere Gesamtselektivität erreicht werden, was für eine bessere Oxidation der Abbauprodukte spricht. Das zeigt sich auch an den geringeren HCN- und HCHO-Emissionen bei hohen Temperaturen. Unerwarteterweise wurden größere Mengen an CO nachgewiesen. Ähnlich wie im Fall der von C₃H₆ wurde das beobachtete Ergebnis durch die gleichzeitig ablaufenden Gasphasenreaktionen beeinflusst und sollte daher immer unter Berücksichtigung dieser interpretiert werden.

Als letztes soll der Einfluss von aromatischen Kohlenwasserstoffen, repräsentiert durch *o*-Xylol, diskutiert werden (Abbildung 40). „Bei Umgebungsdruck war der Einfluss dieser vergleichbar mit dem von Dodekan. Die SCR-Aktivität nahm vor allem bis 300 °C deutlich ab und erholte sich erst oberhalb dieser Temperatur etwas (nur 8% Aktivitätsverringering bei 550 °C). Die Abnahme der Aktivität bei niedrigen Temperaturen wurde von einem erhöhten NH₃-Mehrverbrauch begleitet (Abbildung 37). Wie in Abbildung 36 gezeigt, führte eine Druckerhöhung zu einer weniger ausgeprägten Katalysatordeaktivierung. Ein Grund hierfür ist höchstwahrscheinlich die bessere Oxidation von *o*-C₈H₁₀ bei hohem Druck und hoher Temperatur (Abbildung 38).“¹⁷⁶

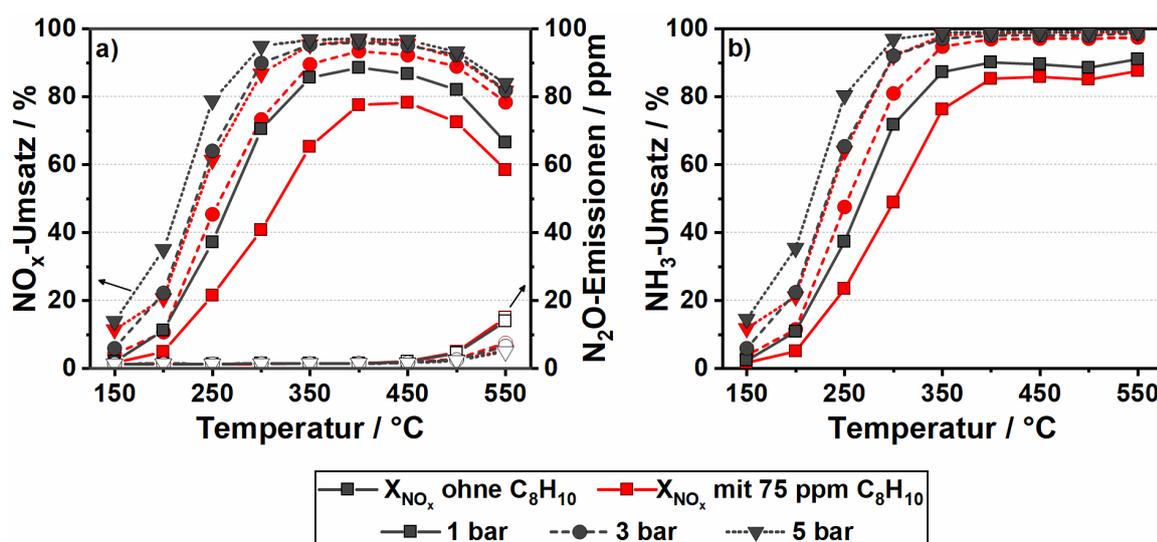


Abbildung 40: a) NO_x-Umsatz (linke Achse) bzw. N₂O-Emissionen (rechte Achse) und b) NH₃-Umsatz eines WTi-Katalysators unter Standard-SCR-Bedingungen (350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 14% O₂, 4.5% H₂O in N₂) in An- und Abwesenheit von 75 ppm C₈H₁₀ und einem Druck von 1 bis 5 bar. Angepasste Abbildung (übersetzt aus dem Englischen) von Zengel et al.¹⁷⁶ mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2021 ©.

„Außerdem wurde bei hohem Druck der NH₃-Mehrverbrauch gesenkt. Im Gegensatz zu C₃H₆ und C₁₂H₂₆ wurde bei höheren Temperaturen nur eine geringe Menge an NH₃ unselektiv umgesetzt (Abbildungen 37 und 40). Wie bereits bei den Gasphasenreaktionstests (Abbildung 32) gesehen werden konnte, ist C₈H₁₀ unter diesen Bedingungen weniger reaktiv und beeinflusst daher die SCR-Reaktionen über den Katalysator nicht.“¹⁷⁶

Für die Oxidation von *o*-Xylol im Standard-SCR-Gasgemisch konnten HCOOH, HCHO, HCN, C₃H₆, CO und CO₂ als Abbauprodukte beobachtet werden (Abbildung 38 und Tabelle 8). Zu Beginn des C₈H₁₀-Umsatzes (200 °C) bei Umgebungsdruck entsprach die Gesamtmenge der beobachteten Abbauprodukte weniger als 40% der zu erwartenden Menge. „Dies deutet darauf hin, dass weitere Produkte bei der Reaktion von *o*-Xylol gebildet wurden, wie z. B. Ketone, Aldehyde und Phthalsäureanhydride welche in anderen Studien zur C₈H₁₀-Oxidation bereits beobachtet wurden.“²³⁵⁻²³⁷⁺¹⁷⁶ Leider konnten diese Abbauprodukte aufgrund von technischen Einschränkungen, wie z.B. fehlende FTIR-Kalibrierungen oder dem Erreichen der Detektionsgrenze, nicht in den Versuchen nachgewiesen werden. Mit steigender Temperatur wurde ein größerer Anteil dieser nicht detektierten Produkte zu CO und CO₂ umgesetzt, sodass sich die Gesamtselektivität auf ca. 80% bei 550 °C erhöhte (Abbildung 38). „Im Vergleich zur C₃H₆- und C₁₂H₂₆-Oxidation war der CO-Anteil auch bei hohen Temperaturen sehr gering.“¹⁷⁶ Da nur geringfügige Gasphasenreaktionen in Anwesenheit von C₈H₁₀ beobachtet wurden, kann auch ein signifikanter Einfluss von homogenen Reaktionen vor dem Katalysator ausgeschlossen werden. Wie im Fall des C₁₂H₂₆ konnte HCOOH bei niedrigen Temperaturen um die 250 °C beobachtet werden. Ein bei den anderen Kohlenwasserstoffen nicht beobachtetes Abbauprodukt war C₃H₆, welches ab 250 °C in signifikanten Mengen gebildet wurde (22 ppm C₃H₆ bei 450 °C, Tabelle 8).

Tabelle 8: Konzentrationen (ppm) der detektierten Abbauprodukte der C₈H₁₀-Oxidation in Standard-SCR-Gasmischung bei 1 bar, 3 bar und 5 bar Druck

| C ₈ H ₁₀ | HCHO | | | HCOOH | | | HCN | | | C ₃ H ₆ | | | |
|--------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------|-------|-------|-------|
| | Temperatur | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar |
| 200 °C | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 250 °C | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 300 °C | 0 | 1 | 2 | 1 | 0 | 0 | 7 | 8 | 6 | 2 | 4 | 5 | |
| 350 °C | 1 | 2 | 3 | 0 | 0 | 0 | 10 | 8 | 5 | 12 | 16 | 14 | |
| 400 °C | 2 | 3 | 4 | 0 | 0 | 0 | 12 | 8 | 4 | 22 | 19 | 15 | |
| 450 °C | 2 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | 15 | 9 | 5 | 21 | 14 | 10 | |
| 500 °C | 2 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 17 | 11 | 5 | 16 | 9 | 6 | |
| 550 °C | 2 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 16 | 10 | 6 | 11 | 6 | 4 | |

Dagegen war die Bildung von HCHO mit einer maximalen Konzentration von 2 ppm bei 400-550 °C deutlich geringer als im Fall der anderen Kohlenwasserstoffe. Auch wenn kaum HCHO beobachtet wurde, wurden jedoch größere Mengen an HCN detektiert, wobei die höchste Konzentration 17 ppm (500 °C) betrug.

„Durch die Erhöhung des Drucks wurde ein starker Anstieg der CO- und CO₂-Emissionen sowie eine Verschiebung der Emissionsmaxima der Nebenprodukte zu niedrigeren Temperaturen beobachtet (Abbildung 38 und Tabelle 8). Darüber hinaus nahmen die Emissionen von HCN (6 ppm Maximum) und C₃H₆ (15 ppm Maximum) deutlich ab.“¹⁷⁶ Auch in diesem Fall scheint durch die Erhöhung des Drucks die vollständige Umsetzung von *o*-Xylol und seinen Oxidationszwischenprodukten positiv beeinflusst zu werden (Abbildung 38).

Von den getesteten Kohlenwasserstoffen hatte C₃H₆ den geringsten Einfluss auf den NO_x-Umsatz des VWTi über nahezu den gesamten Temperaturbereich sowohl bei niedrigem als auch hohem Druck. Nur unter extremen Bedingungen, 5 bar Druck und Temperaturen über 500 °C, konnte ein stärkerer Verlust des NO_x-Umsatzes aufgrund von parasitärem NH₃-Verbrauch in der Gasphase beobachtet werden. Im Fall des langkettigen C₁₂H₂₆ wurden deutlich größere Einflüsse, schon bei atmosphärischem Druck, auf den NO_x-Umsatz beobachtet. Dabei spielten vor allem die Abbauprodukte und der teilweise Zerfall des Dodekans in der Gasphase eine große Rolle. Die homogene Oxidation des C₁₂H₂₆ in Gasphase war vor allem bei erhöhtem Druck relevant, da dadurch Reaktionen in der Gasmischung stark begünstigt wurden. Für *o*-Xylol brachte der erhöhte Druck den größten Vorteil, da sowohl der negative Einfluss auf die NO_x-Reduktion verringert als auch C_xH_y besser umgesetzt werden konnte. Problematisch war hingegen die Emission von signifikanten Mengen an HCHO und HCN, während der katalytischen Oxidation der Kohlenwasserstoffe über den VWTi. Diese konnte zwar durch die Erhöhung des Drucks verringert aber dennoch nicht vollständig umgesetzt werden.

7.3.2 SO₂-Vergiftung und Bildung von Ablagerungen

Neben dem Einfluss unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe wurden auch die Auswirkungen von Schwefeloxiden (SO_x) auf den VWTi unter Vorturbolader-Bedingungen getestet. Die Ergebnisse der katalytischen Standard- und Fast-SCR-Messungen in An- und Abwesenheit von 20 ppm SO₂ sind in Abbildung 41 dargestellt. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Magnusson et al.²³⁸ und Shi et al.¹¹⁰, wurde in dieser Studie keine Deaktivierung sondern eine Verbesserung der katalytischen Aktivität über den gesamten Temperaturbereich beobachtet. Eine Erklärung für dieses unerwartete Verhalten könnte

die unterschiedliche SO₂-Konzentration der Gasmischung sein. Diese war im Fall der beiden Studien deutlich höher als in dieser Arbeit und könnte dadurch zu einer stärkeren Vergiftung bzw. zu einer ausgeprägten Bildung von Ablagerungen geführt haben, welche die unten diskutierten positiven Effekte unterdrückt. Für die in dieser Studie verwendeten Bedingungen wurde eine leichte Erhöhung des NO_x-Umsatz für alle getesteten Drücke beobachtet, welche im Fall der Standard-SCR mit bis zu 5% mehr Umsatz besonders im niedrigen Temperaturbereich und bei hohem Druck (250 °C und 5 bar Druck) ausgeprägt war. Im Fall der Fast-SCR konnte bei 200 °C und 5 bar Druck sogar ein bis zu 10% höherer Umsatz erzielt werden. „Die Zunahme der Aktivität könnte durch mehrere Prozesse erklärt werden. Auf der einen Seite könnte die Sulfatierung der Katalysatoroberfläche durch SO₂-Adsorption, z. B. auf dem TiO₂-Träger und den V-OH-Gruppen, die Brønsted-Azidität und damit die Speicherung des NH₃ erhöhen.“²³⁹⁻²⁴² Andererseits kann in Anwesenheit von SO₂ und NH₃ Ammoniumsulfat gebildet werden. Die Bildung solcher Ablagerungen könnte durch erhöhten Druck gefördert werden. Dabei könnten diese anfänglich die Oberflächenazidität erhöhen und zusätzlich auch direkt mit NO reagieren.²⁴³⁻²⁴⁶ Folglich könnten beide Wege die katalytische Aktivität des Katalysators während der kurzfristigen SO₂-Exposition verbessern.“¹⁷⁶ In der Literatur wird von einem starken positiven Effekt von H₂O auf die Bildung von Ammoniumsulfat berichtet, welcher zu einer Bedeckung der Oberfläche und der aktiven Zentren führt und somit den Katalysator deaktiviert.²³⁸ Obwohl in dieser Studie 4,5% H₂O in der Gasmischung enthalten waren, konnte keine Deaktivierung während der relativ kurzen Test-Schritte unter stationären Bedingungen beobachtet werden. Wie bereits erwähnt könnte dies an der im Vergleich zu vorangegangenen Studien geringeren SO₂-Konzentration im Gasstrom liegen.^{110, 238, 242}

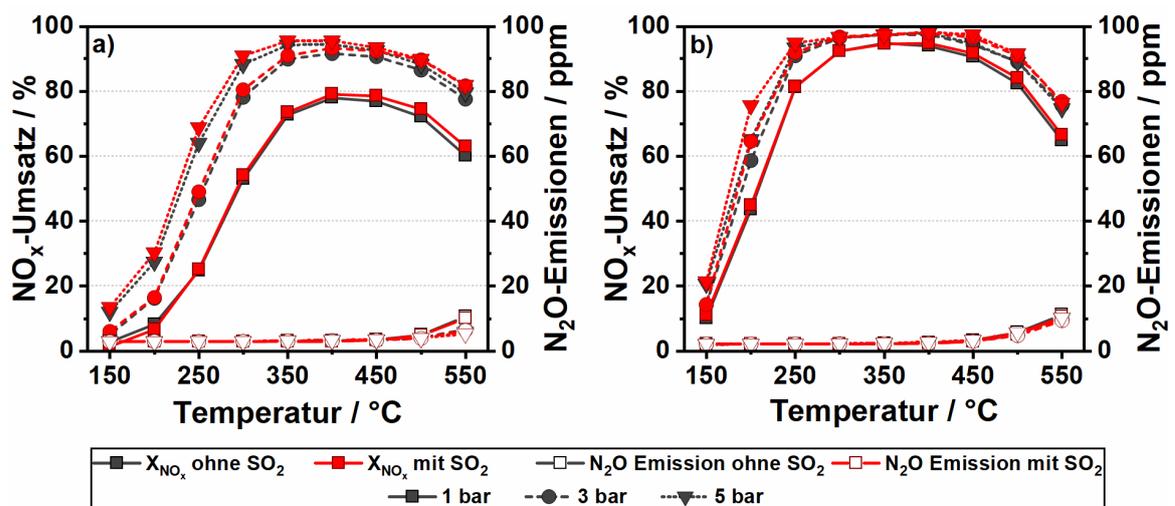


Abbildung 41: NO_x-Umsatz (linke Achse) und N₂O-Emissionen (rechte Achse) eines VWTi bei a) Standard- und b) Fast-SCR-Gasmischung in An- und Abwesenheit von SO₂ bei 1 bar, 3 bar und 5 bar Druck.

Um einen groben Eindruck über mögliche gebildete Ablagerungen zu erhalten, wurde nach der Testreihe jedes Druckes das desorbierte SO₂ beim Ausheizen im N₂-Strom aufgezeichnet (Abbildung 42). Sowohl bei der Standard-SCR- als auch bei der Fast-SCR-Mischung wird SO₂ bei einer Temperatur oberhalb 350 °C desorbiert. Da ab dieser Temperatur Ammoniumsulfate ebenfalls thermisch zersetzt werden, könnte das ein Beleg für die Bildung von größeren Mengen an Ablagerungen sein. Des Weiteren kann beobachtet werden, dass die Menge an desorbiertem SO₂ nach einer Alterung unter erhöhtem Druck deutlich größer ist.

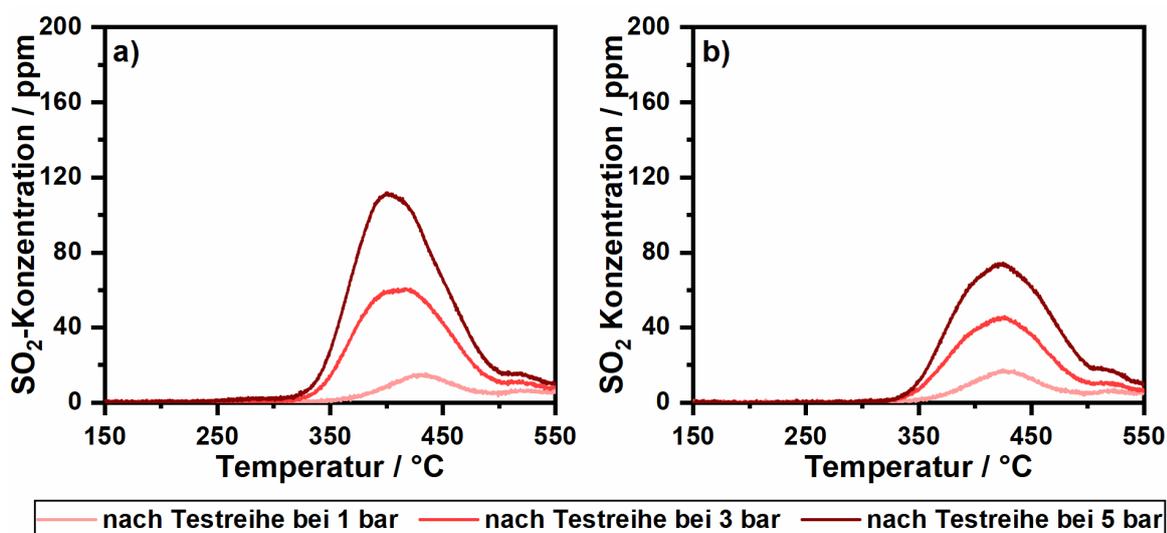


Abbildung 42: SO₂-Desorption in 5 L min⁻¹ N₂-Strom mit einer Heizrampe von 5 K min⁻¹ nach a) Standard- und b) Fast-SCR-Testreihe bei 1 bar, 3 bar und 5 bar Druck.

Dennoch wurde unter keiner der getesteten Bedingungen eine sichtbare Deaktivierung des NO_x-Umsatzes beobachtet. „Um aufzudecken, ob eine längere Expositionszeit bei erhöhtem Druck zu einem sichtbaren Aktivitätsverlust führen könnte, wurden zusätzliche SO₂-Expositionstests bei ausgewählten Bedingungen und über einen längeren Zeitraum hinweg durchgeführt. In Abbildung 43 ist die Entwicklung des NO_x-Umsatzes über einen Zeitraum von 4 h während der SO₂-Exposition in Standard-SCR-Gasmischung bei unterschiedlichem Druck dargestellt.“¹⁷⁶ Für diese Tests wurden Temperaturen von 150-350 °C gewählt, da die Ablagerungen oberhalb dieser Temperatur wieder zersetzt werden können. „Die erhaltenen Messergebnisse zeigen einen gleichmäßigen Anstieg des NO_x-Umsatzes bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken (ca. 3% bei 250 °C und 5 bar) während der vierstündigen Expositionszeit, wohingegen die Aktivität bei den höheren Temperaturen (350 °C) gleich blieb. Bei 150 °C und 5 bar Druck konnte in den ersten 3 Minuten ein ähnlicher positiver Trend beobachtet werden.“¹⁷⁶ Dabei stieg der NO_x-Umsatz innerhalb von 3 Minuten um 2% an. Im weiteren Verlauf wurde jedoch ein deutlicher Abfall der Aktivität festgestellt.

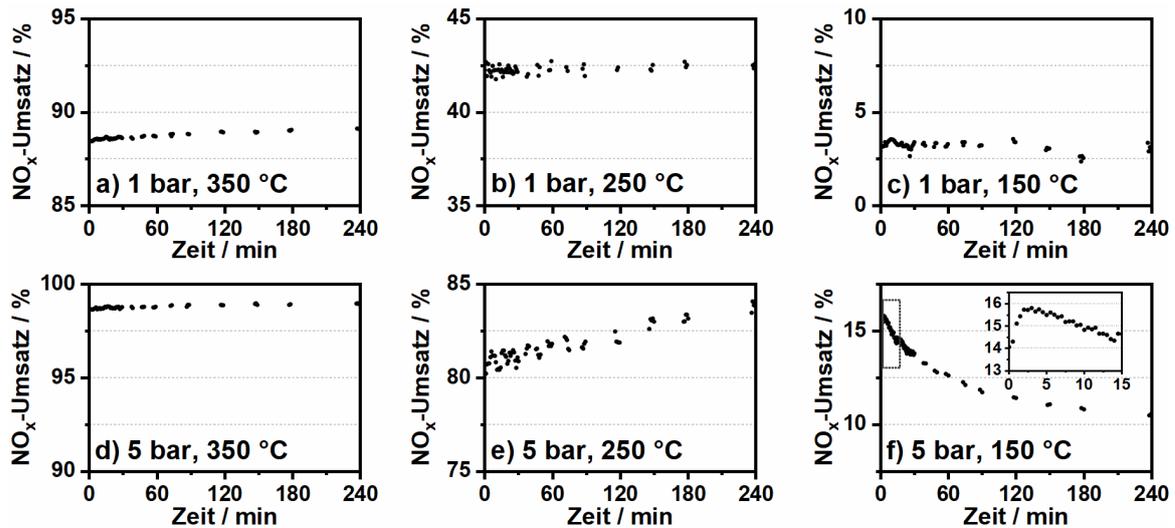


Abbildung 43: Veränderung der katalytischen Aktivität der Standard-SCR über einen Zeitraum von 4 Stunden in Anwesenheit von Schwefel bei unterschiedlichen Temperaturen und Druck: a) 350 °C bei 1 bar, b) 250 °C bei 1 bar, c) 150 °C bei 1 bar, d) 350 °C bei 5 bar, e) 250 °C bei 5 bar, e) 150 °C bei 5 bar. Angepasste Abbildung (übersetzt aus dem Englischen) von Zengel et al.¹⁷⁶ mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2021 ©.

„Eine solche Entwicklung der SCR-Aktivität könnte sich durch einen anfänglichen Anstieg der Oberflächenazidität erklären lassen, was den NO_x-Umsatz fördern würde. Anschließend könnte die Katalysatoroberfläche durch übermäßige Mengen an Ammoniumsulfat bedeckt werden, weshalb die katalytische Aktivität im weiteren Verlauf des Experiments wieder sinkt.²⁴⁷ Um diese Annahme zu prüfen, wurden TPD- und Aktivitätsmessungen (zweier aufeinanderfolgender Test-Durchgänge) bei Umgebungsdruck direkt nach den verschiedenen SO₂-Expositions-Bedingungen durchgeführt. Wie in den Abbildungen 44a und b bei den TPD-Messungen zu sehen ist, fördert der hohe Druck insbesondere bei niedrigen Temperaturen die Bildung von Ablagerungen.“¹⁷⁶ Die aufgezeichnete NH₃- und SO₂-Emissionen sind bei 150 °C deutlich höher als bei 250 °C. Vor allem bei 150 °C scheint der Druck eine enorme Rolle bei der Bildung der Ablagerungen zu spielen. So wird bei der Exposition unter 5 bar Druck bis zu 7,5-mal so hohe Konzentrationen SO₂ desorbiert wie im Fall von 1 bar. Außerdem wird deutlich mehr NH₃ desorbiert. „Die Desorptionsprofile deuten auf Ablagerungen von Ammoniumsulfat hin, welches sich in mehreren Schritten zersetzt und bis zu 480 °C vollständig in NH₃ und SO_x umgewandelt sein soll.“²⁴⁷ Zur genauen Identifikation der gebildeten Ablagerungen, wurden die unter unterschiedlichen Bedingungen vergifteten Proben mit Hilfe von Raman-Spektroskopie charakterisiert.“¹⁷⁶

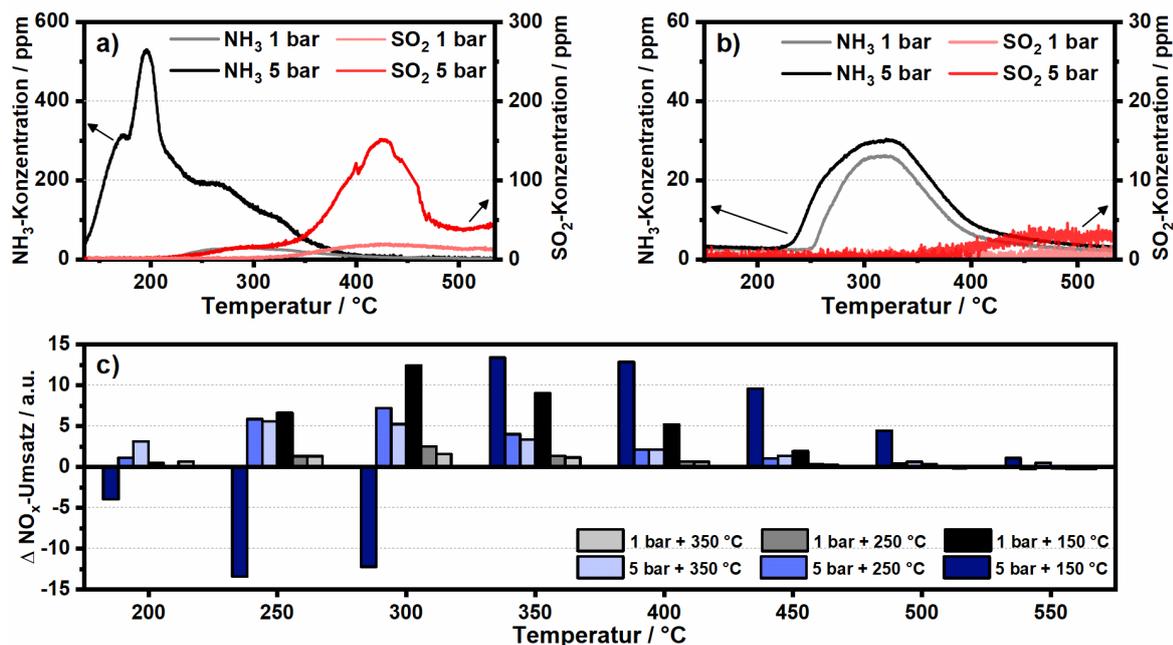


Abbildung 44: TPDs in 5 L min⁻¹ N₂ mit einer Heizrate von 5 K min⁻¹ nach SO₂-Exposition bei a) 150 °C und b) 250 °C bei 1 bar und 5 bar Druck, c) Veränderung des NO_x-Umsatzes im ersten Testlauf startend bei niedrigen Temperaturen nach der SO₂-Exposition unter den jeweiligen Bedingungen. Angepasste Abbildung (übersetzt aus dem Englischen) von Zengel et al.¹⁷⁶ mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2021 ©.

Da für die spektroskopischen Untersuchungen der Washcoat nicht beschädigt wurde und direkt die Wabenkörper verwendet wurden, konnte derselbe Wabenkörper für unterschiedliche Vorbehandlungen verwendet werden. „In Abbildung 45 werden die Raman-Spektren des frischen und des am stärksten vergifteten Katalysator (150 °C, 5 bar) verglichen. Die auffälligsten Banden im Raman-Spektrum liegen bei 144 cm⁻¹, 197 cm⁻¹, 394 cm⁻¹, 516 cm⁻¹ und 639 cm⁻¹ und konnten der Anatas-Modifikation von TiO₂ zugeordnet werden.²⁴⁸ Die Banden bei 798 cm⁻¹ und 979 cm⁻¹ gehören zu den WO₃- und V₂O₅-Spezies.⁹⁴ Nach der SO₂-Vergiftung des Katalysators traten zusätzliche Banden bei 452 cm⁻¹, 975 cm⁻¹ und 3153 cm⁻¹ auf. Diese Banden wurden in der Literatur dem (NH₄)₂SO₄ zugeordnet.²⁴⁹ Die Messung eines Referenzspektrums von (NH₄)₂SO₄ bestätigte zusätzlich die Zugehörigkeit der beobachteten Banden (Abbildung A 3).“¹⁷⁶ Daher ist davon auszugehen, dass bei den anderen Bedingungen keine oder zumindest extrem geringe, nicht detektierbare Mengen an Ammoniumsulfat gebildet wurden. Anstatt von Ammoniumsulfat-Banden (Abbildung 46) wurden nur kleine Veränderungen der Anatas-TiO₂ Bandenintensität für 394 cm⁻¹ und 516 cm⁻¹ beobachtet. „Alle diese Befunde verdeutlichen den ausgeprägten Einfluss den Druck schon bei geringen SO₂-Konzentrationen auf die Bildung von Ablagerungen insbesondere bei niedrigen Temperaturen haben kann.“¹⁷⁶

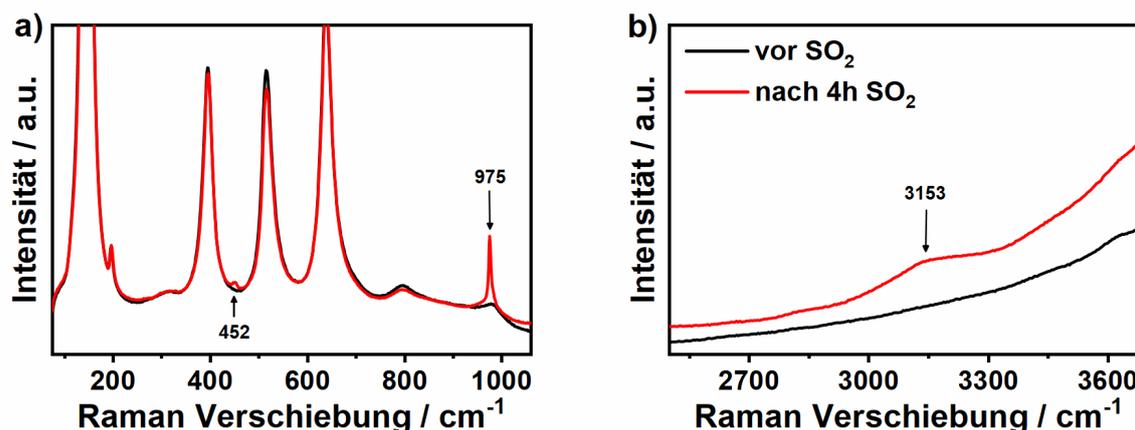


Abbildung 45: Vergleich der Raman-Spektren des VWTi vor (schwarz) und nach 4 Stunden SO₂-Exposition (rot) in Standard-SCR-Gasmischung bei 150 °C und 5 bar Druck: a) Raman-Verschiebung von 80-1100 cm⁻¹, b) Raman-Verschiebung 2500-3700 cm⁻¹. Angepasste Abbildung (übersetzt aus dem Englischen) von Zengel et al.¹⁷⁶ mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2021 ©.

Um die Rolle der Ablagerungen auf den NO_x-Umsatz zu untersuchen, wurden neben der Charakterisierung über Raman-Spektroskopie und TPD-Messungen auch Aktivitätstests direkt nach der Vergiftung durchgeführt. Diese wurden von niedrigen Temperaturen gestartet, damit die Ablagerungen sich nicht zu Beginn der Testreihe zersetzen. Diese Experimente sollten eine Korrelation zwischen der Menge der Ablagerungen und der Veränderung des NO_x-Umsatzes ermöglicht werden. In Abbildung 44c wird die Differenz des NO_x-Umsatzes vor und direkt nach der SO₂-Vergiftung für die verschiedenen Test-Bedingungen dargestellt. „In den meisten Fällen wurde eine Erhöhung der katalytischen Aktivität im niedrigen bis mittleren Temperaturbereich (<450 °C) erreicht. Nur für die Probe mit den größten Mengen an Ammoniumsulfat-Ablagerungen wurde eine deutliche Abnahme der Aktivität bis zu 300 °C festgestellt (ca. 13% Aktivitätsverlust bei 250 °C). Oberhalb von 300 °C wandelte sich dieser negative Effekt in einen signifikanten Anstieg der katalytischen Aktivität um, welcher bis zu einer Temperatur von 550 °C erhalten blieb. Die Niedrigtemperaturaktivitäten stimmten mit den Ergebnissen der Langzeitexposition überein (Abbildung 43), die einen Aktivitätsrückgang nach den ersten Minuten aufgrund der Oberflächenbedeckung mit Ammoniumsulfat-Ablagerungen zeigten. Die plötzliche Zunahme der Aktivität zwischen 350 und 450 °C könnte durch eine teilweise Zersetzung von (NH₄)₂SO₄ an den aktiven Zentren erklärt werden.“¹⁷⁶ Die wieder freigelegten aktiven Zentren könnten dann von der hohen Azidität der Umgebung und der zusätzlichen Reaktion zwischen NO und Ammoniumsulfat bei Temperaturen über 300 °C profitieren und so den NO_x-Umsatz erhöhen.²⁴⁶ „Oberhalb von 450 °C wurde bei allen Proben keine nennenswerte Veränderung der SCR-Aktivität mehr festgestellt. Bei der Wiederholung der Messung in einem zweiten direkt anschließenden Durchgang entsprach der NO_x-Umsatz

wieder dem Anfangsprofil von vor der SO₂-Exposition. Nach allen Expositionsbedingungen konnte die Probe durch Aufheizen auf 550 °C vollständig regeneriert werden (Abbildung A 4).¹⁷⁶

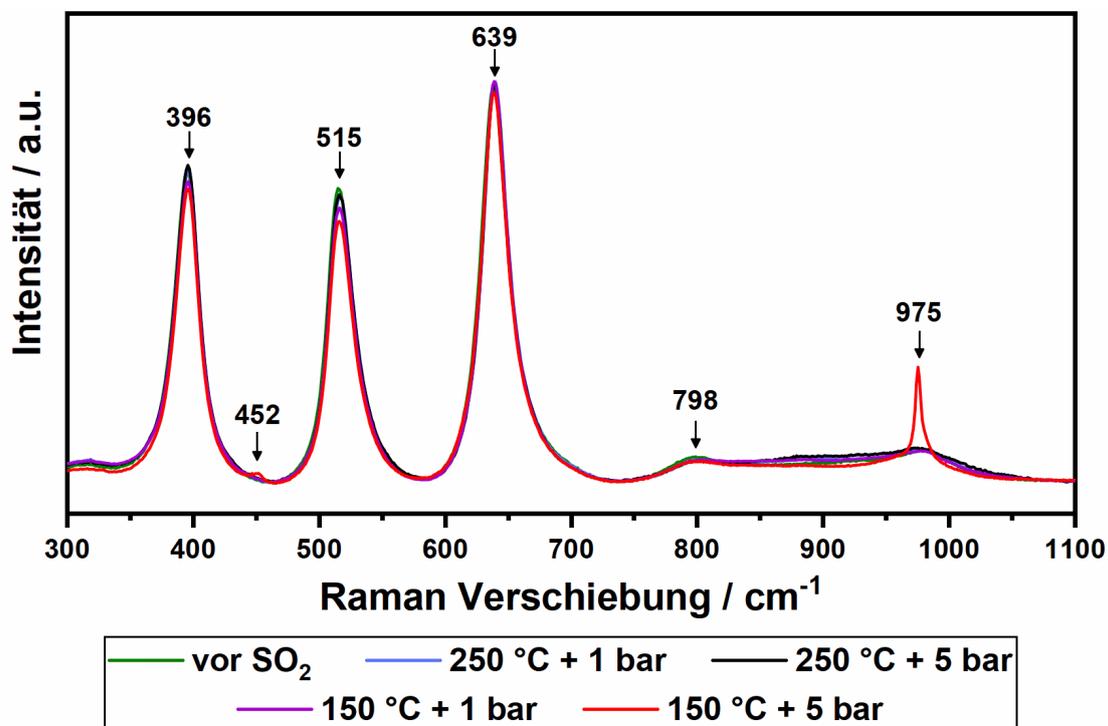


Abbildung 46: Raman-Spektren (80-1100 cm⁻¹) des VWTi vor (grün) und nach 4 Stunden SO₂-Exposition in Standard-SCR-Gasmischung und unter variierenden Bedingungen: 250 °C + 1 bar (blau), 250 °C + 5 bar (schwarz), 150 °C + 1 bar (lila), 150 °C + 5 bar (rot). Angepasste Abbildung (übersetzt aus dem Englischen) von Zengel et al.¹⁷⁶ mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2021 ©.

7.4 Einfluss von Katalysatorgiften auf Zeolith-basierte Katalysatoren³

7.4.1 NH₃-SCR in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen

Wie im Fall des Vanadium-basierten Katalysators wird auch in diesem Abschnitt nur auf die Ergebnisse der Standard-SCR des Fe-ZSM-5 und des Cu-SSZ-13 eingegangen. Zusätzliche Informationen zur C_xH_y-Oxidation und Fast-SCR sind im Anhang A (Abbildungen A 5, A 6, A 8 und A 9) zu finden.

Die Umsätze von NO_x und NH₃ in An- und Abwesenheit von C₃H₆ unter Standard-SCR-Bedingungen für den Fe-ZSM-5 und den Cu-SSZ-13 sind in Abbildung 47 abgebildet. Im Fall des Fe-ZSM-5 (Abbildungen 47a und b) verringert die Anwesenheit von Propylen den

³ Teile der Ergebnisse dieses Kapitels wurden aus folgender Publikation verwendet: „The Impact of Pressure and Hydrocarbons on NO_x Abatement over Cu- and Fe-Zeolites at Pre-Turbocharger Position” D. Zengel, S. Barth, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, *Catalysts* **2021**, 11(3), 336.

NO_x-Umsatz besonders bei Temperaturen oberhalb von 350 °C. Dabei nimmt mit steigender Temperatur der negative Effekt auf die katalytische Aktivität zu, sodass ein Umsatzverlust von 17 % bei 550 °C und atmosphärischem Druck (1 bar) erreicht wird. „Aufgrund seiner größeren Poren ist der ZSM-5-Zeolith dafür bekannt, anfällig für Kohlenwasserstoffvergiftung und/oder Verkokung zu sein.“^{117, 138^a297}

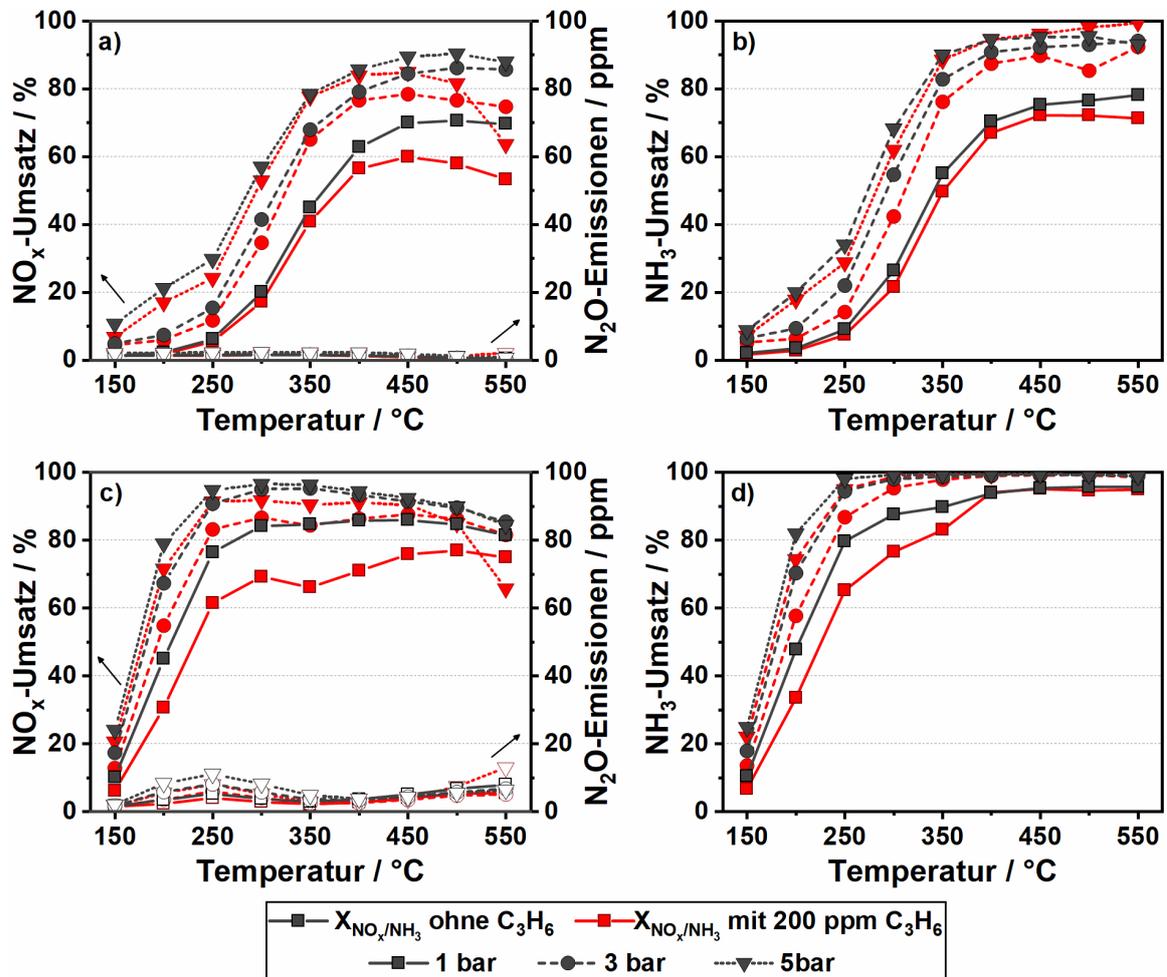


Abbildung 47: NO_x-Umsatz mit N₂O-Emissionen (links) und NH₃-Umsatz (rechts) eines Fe-ZSM-5 (a und b) bzw. eines Cu-SSZ-13 (c und d) unter Standard-SCR-Bedingungen (350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 14% O₂, 4,5% H₂O in N₂) in An- und Abwesenheit von 200 ppm C₃H₆ bei einem Druck von 1 bar, 3 bar oder 5 bar.

Da trotz des sinkenden NO_x-Umsatzes der NH₃-Verbrauch nur geringfügig abnimmt, muss von einer unerwünschten Nebenreaktion zwischen C₃H₆ bzw. dessen Abbauprodukte und NH₃ ausgegangen werden. Solche Nebenreaktionen konkurrieren um aktive Zentren, wodurch die SCR-Aktivität gesenkt wird. Auch bei erhöhtem Druck kann eine deutliche Deaktivierung im hohen Temperaturbereich (≥400 °C) beobachtet werden. Bei 5 bar Druck und 550 °C kommt außerdem der Einfluss von Gasphasenreaktionen zur Geltung, der auch schon im Fall des Vanadium-basierten Katalysators beobachtet wurde. Diese sorgen zusätzlich für NH₃-Verbrauch und können dabei NO_x und N₂O bilden.

Auch der Cu-SSZ-13 wird durch die Anwesenheit von C₃H₆ bei der Reduktion von NO_x beeinträchtigt (Abbildungen 47c und d). Bei diesem Katalysator wurde ein gleichmäßiger Aktivitätsverlust von ca. 14-18% über den gesamten Temperaturbereich beobachtet, der bei Temperaturen über 400 °C geringer wurde. „In der Literatur wird diese Deaktivierung durch verschiedene Auswirkungen des Propylens erklärt, welche in unterschiedlichen Temperaturbereichen relevant sind.²⁵⁰ So soll im niedrigen Temperaturbereich (150-300 °C) Propylen Teile der Oberfläche und die Öffnungen der Poren blockieren, sodass die Reaktion von NO_x mit NH₃ behindert wird. Im mittleren Temperaturbereich, wenn die Oxidation des Propylens beginnt, kommt es zur Verkokung der Zeolith-Poren. Diese kohlenstoffhaltigen Ablagerungen können erst bei hohen Temperaturen oxidiert werden, weshalb die Wirkung von Propylen bei hohen Temperaturen am geringsten ist.²⁵⁰⁺²⁹⁷ Auch im Fall des Cu-SSZ-13 wird ein deutlicher Überverbrauch von NH₃ beobachtet, weshalb hier wahrscheinlich ebenfalls Konkurrenzreaktionen zur selektiven katalytischen Reduktion stattfinden. Die Erhöhung des Drucks lies den NO_x-Umsatz erwartungsgemäß steigen, verringerte aber zusätzlich die negativen Auswirkungen von C₃H₆ (Abbildung 48).

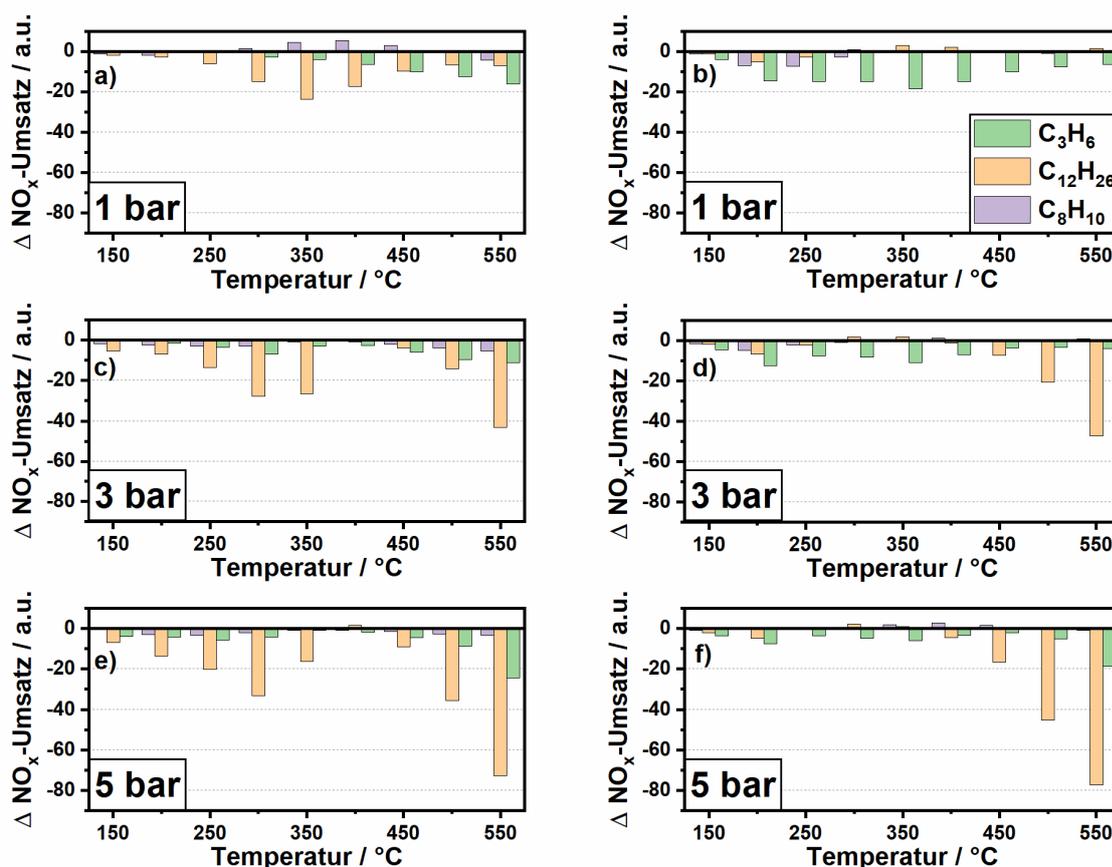


Abbildung 48: NO_x-Umsatzveränderungen durch die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffe (C₃H₆ (grün), C₁₂H₂₆ (orange) und C₈H₁₀ (lila)) unter Standard-SCR-Bedingungen (350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 14% O₂, 4.5% H₂O in N₂) eines Fe-ZSM-5 (a, c, e) bzw. eines Cu-SSZ-13 (b, d, f) bei 1 bar, 3 bar und 5 bar Druck.

Dadurch sank der Aktivitätsverlust mit steigendem Druck von 18% auf 7% bei 5 bar Druck, was sich unter anderem durch den besseren Umsatz von C₃H₆ bei hohem Druck erklären lässt. Diese Beobachtungen konnten durch die Ergebnisse der Studie von Günter et al.¹⁷² bestätigt werden, die von einem ähnlichen Verhalten bei Cu-SSZ-13 in Anwesenheit von C₃H₆ berichtet hat. Nur bei 550 °C und 5 bar Druck ist ein stärkerer Aktivitätsverlust, aufgrund der Gasphasenreaktion des C₃H₆ bzw. dessen Abbauprodukte mit NH₃ zu beobachten.

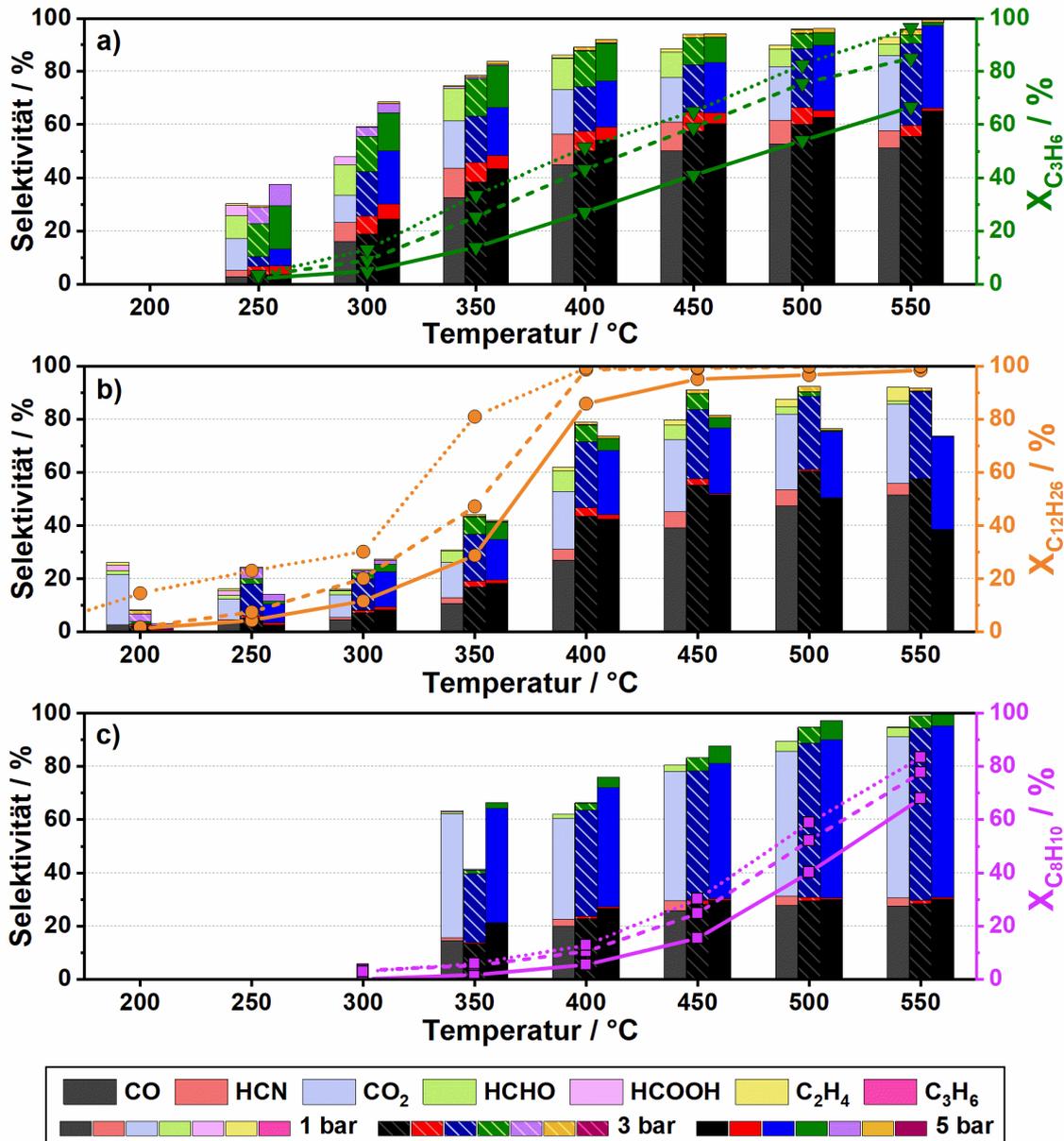


Abbildung 49: Produktselektivität (linke Achse) und C_xH_y-Umsatz (rechte Achse) bei 1 bar (durchgezogen), 3 bar (gestrichelt) und 5 bar Druck (gepunktet) über einen Fe-ZSM-5 im Temperaturbereich von 200 bis 550 °C unter Standard-SCR-Bedingungen (350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 14% O₂, 4.5% H₂O in N₂) in Anwesenheit von a) 200 ppm C₃H₆, b) 50 ppm C₁₂H₂₆ and c) 75 ppm C₈H₁₀.

Neben dem Einfluss des Propylens auf den NO_x-Umsatz ist auch die Oxidation des Kohlenwasserstoffes selbst und die Bildung von Abbauprodukten über den SCR-Katalysator relevant. In den Abbildungen 49 und 50 und in den Tabellen 9 und 10 wird der C₃H₆-Umsatz, die Produktselektivität sowie die detektierten Konzentrationen in der Gasmischung dargestellt. Die C₃H₆-Oxidation für den Fe-ZSM-5 startet bei Temperaturen über 300 °C und erreicht unter Normaldruck bis zu 67% Umsatz (1 bar, 550 °C). Dabei werden hauptsächlich CO und CO₂ als Abbauprodukte gebildet. In kleineren Konzentrationen werden auch andere Verbindungen wie HCHO, CH₃CHO, C₂H₄ und HCN detektiert. Trotz der geringen Konzentrationen sind dabei vor allem die Bildung von HCN (max. 29 ppm bei 500 °C) und HCHO (max. 23 ppm bei 450 °C) aufgrund ihrer Toxizität problematisch. Da die Reaktion von Propylen über Fe-ZSM-5 zu größeren Mengen an HCHO führt, ist davon auszugehen, dass ein Teil dieses HCHO mit dem NH₃ der Gasmischung reagiert und infolgedessen HCN emittiert wird.²²⁸ Diese Bildung von HCN konkurriert mit den SCR-Reaktionen, was im Einklang mit dem besonders ausgeprägten Aktivitätsverlust des Fe-ZSM-5 bei hohen Temperaturen und atmosphärischem Druck ist. Durch die Erhöhung des Drucks wird C₃H₆ besser umgesetzt, sodass ein nahezu vollständiger Umsatz von 97% bei 550 °C erreicht werden kann. Des Weiteren kann an der größeren Selektivität zu CO und CO₂ beobachtet werden, dass der hohe Druck für eine vollständigere Oxidation des C₃H₆ sorgt.

Tabelle 9: Konzentrationen (ppm) der detektierten Abbauprodukte der C₃H₆-Oxidation eines Fe-ZSM-5 in Standard-SCR-Gasmischung bei 1 bar, 3 bar und 5 bar Druck.

| C ₃ H ₆ (Fe) | HCHO | | | CH ₃ CHO | | | HCN | | | C ₂ H ₄ | | | |
|------------------------------------|------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------|-------|-------|-------|
| | Temperatur | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar |
| 200 °C | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 250 °C | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 300 °C | 3 | 7 | 11 | 4 | 6 | 3 | 2 | 3 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 350 °C | 10 | 21 | 31 | 5 | 6 | 4 | 9 | 11 | 10 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| 400 °C | 19 | 35 | 44 | 6 | 6 | 3 | 19 | 19 | 14 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| 450 °C | 23 | 35 | 36 | 5 | 5 | 2 | 26 | 25 | 16 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| 500 °C | 21 | 26 | 23 | 5 | 7 | 3 | 29 | 29 | 13 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| 550 °C | 17 | 16 | 8 | 3 | 2 | 1 | 26 | 21 | 7 | 5 | 5 | 4 | 4 |

Obwohl die Emission von HCN durch eine Druckerhöhung reduziert werden konnte, wurden immer noch erhebliche Mengen von bis zu 14 ppm emittiert. Im Fall des HCHO wurden höhere Konzentrationen bei Erhöhung des Drucks beobachtet, welche zudem bei niedrigeren Temperaturen gebildet wurden. Da sich die Selektivität zu HCHO nur

unwesentlich ändert, ist dieses Verhalten durch den besseren Umsatz von C₃H₆ zu erklären.

Im Fall des Cu-SSZ-13 beginnt die Oxidation von C₃H₆ schon bei Temperaturen über 200 °C (Abbildung 50), womit dieser verglichen mit den Fe-ZSM-5 deutlich früher aktiv ist und zudem einen höheren Umsatz von 85% (bei 550 °C) unter Normaldruck erreicht.

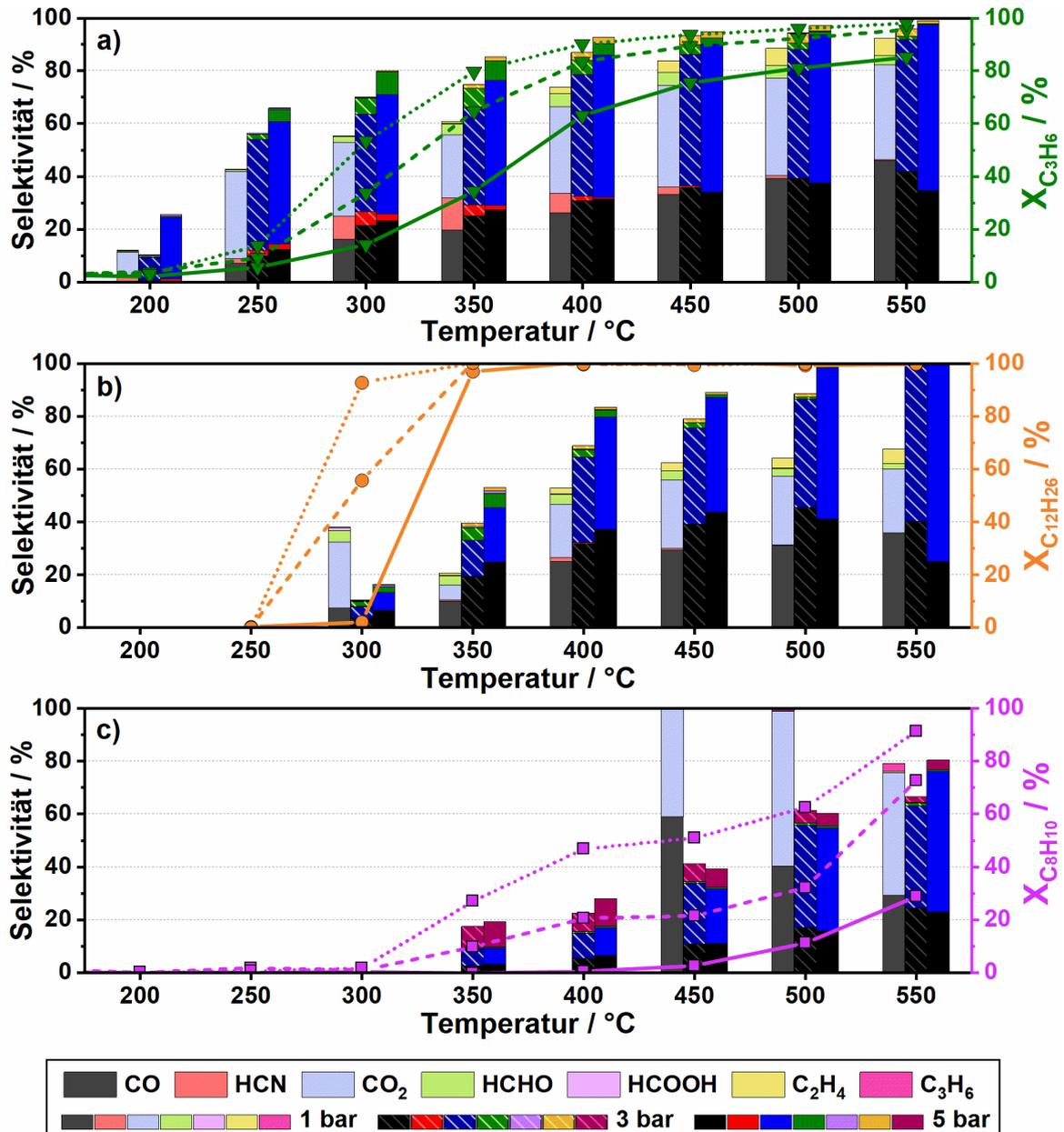


Abbildung 50: Produktselektivität (linke Achse) und C_xH_y-Umsatz (rechte Achse) bei 1 bar (durchgezogen), 3 bar (gestrichelt) und 5 bar Druck (gepunktet) über einen Cu-SSZ-13 im Temperaturbereich von 200 bis 550 °C unter Standard-SCR-Bedingungen (350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 14% O₂, 4,5% H₂O in N₂) in Anwesenheit von a) 200 ppm C₃H₆, b) 50 ppm C₁₂H₂₆ and c) 75 ppm C₈H₁₀.

Des Weiteren ist er in der Lage das C₃H₆ zu einem größeren Teil CO₂ zu oxidieren, weshalb geringere Mengen an CO detektiert wurden. Neben CO und CO₂ werden auch

beim Cu-SSZ-13 größere Mengen an unerwünschten Abbauprodukten beobachtet (Tabelle 10). Diese erreichen mit 22 ppm HCHO (450 °C) und 28 ppm HCN (400 °C) ähnlich hohe Konzentrationen, allerdings bei etwas niedrigeren Temperaturen als der Fe-Zeolith. Zudem unterschied sich das Emissionsprofil des HCN, da dieses nur im mittleren Temperaturbereich (300-450 °C) beobachtet wurde, was auf eine Umsetzung des HCN bei höheren Temperaturen hindeuten könnte. Außerdem wurden über den Cu-SSZ-13 größere Mengen an C₂H₄ bei atmosphärischem Druck gebildet, die Konzentrationen von bis zu 17 ppm (550 °C) erreichen konnten. Da vor allem bei Temperaturen unter 400 °C eine Gesamtselektivität von weit unter 100% (≤70%) erreicht wurde, muss von der Anwesenheit weiterer Abbauprodukte ausgegangen werden, die allerdings durch die FTIR-Messmethode nicht nachgewiesen werden konnten.

Tabelle 10: Konzentrationen (ppm) der detektierten Abbauprodukte der C₃H₆-Oxidation eines Cu-SSZ-13 in Standard-SCR-Gasmischung bei 1 bar, 3 bar und 5 bar Druck.

| C ₃ H ₆ (Cu) | HCHO | | | CH ₃ CHO | | | HCN | | | C ₂ H ₄ | | | |
|------------------------------------|------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------|-------|-------|-------|
| | Temperatur | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar |
| 200 °C | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 250 °C | 0 | 1 | 4 | 0 | 2 | 0 | 0 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 300 °C | 2 | 12 | 28 | 1 | 4 | 3 | 7 | 10 | 8 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 350 °C | 9 | 29 | 36 | 3 | 5 | 3 | 25 | 16 | 8 | 1 | 3 | 3 | 4 |
| 400 °C | 19 | 28 | 23 | 5 | 5 | 2 | 28 | 9 | 4 | 5 | 7 | 7 | 7 |
| 450 °C | 22 | 20 | 13 | 4 | 5 | 1 | 13 | 3 | 1 | 10 | 10 | 10 | 7 |
| 500 °C | 23 | 13 | 8 | 4 | 2 | 0 | 5 | 0 | 0 | 16 | 11 | 11 | 6 |
| 550 °C | 18 | 7 | 3 | 3 | 3 | 0 | 3 | 0 | 0 | 17 | 9 | 9 | 4 |

Durch die Erhöhung des Drucks von 1 auf 5 bar wurde die C₃H₆-Oxidation beachtlich gesteigert, was vor allem im mittleren Temperaturbereich (350 °C) zu einer Umsatzsteigerung von bis zu 36% geführt hat. Des Weiteren konnten die großen Mengen des gebildeten HCN (max. 28 ppm) deutlich reduziert werden, sodass nur noch 8 ppm HCN bei 5 bar Druck emittiert wurden. Allerdings werden, wie auch schon beim Fe-ZSM-5, größere Mengen an HCHO emittiert, was zum einen an der größeren Menge an umgesetzten C₃H₆ liegt und zum anderen an der höheren Selektivität der HCHO-Bildung (Abbildung 50). Generell führte die Druckerhöhung zu einer vollständigeren Oxidation, was auch an der Gesamtselektivität der detektierten Produkte (≥80% ab 300 °C) gesehen werden kann. Dabei wurde durch den hohen Druck vor allem mehr CO und CO₂ gebildet.

Die negativen Auswirkungen von langkettigen Kohlenwasserstoffen (C₁₂H₂₆) auf die SCR-Reaktionen des Fe-ZSM-5 (Abbildungen 48 und 51) waren viel stärker als die der

kurzkettigen Kohlenwasserstoffe (C₃H₆). So führte die Anwesenheit von C₁₂H₂₆ unter Atmosphärendruck zu Aktivitätsverlusten von bis zu 24%. Dabei wurde schon vor der Umsetzung des C₁₂H₂₆ eine starke inhibierende Wirkung auf die Reduktion der Stickoxide beobachtet. Da Dodekan in die größeren Poren des ZSM-5 diffundieren kann, erschwert es den Zugang zu den aktiven Zentren und verringert dadurch den Umsatz.²⁵¹ Die Speicherung größerer Mengen Dodekan im Zeolith konnte durch Adsorptions-/Desorptionsexperimente mit NH₃ und C₁₂H₂₆ bestätigt werden (siehe Anhang Abbildung A 7).

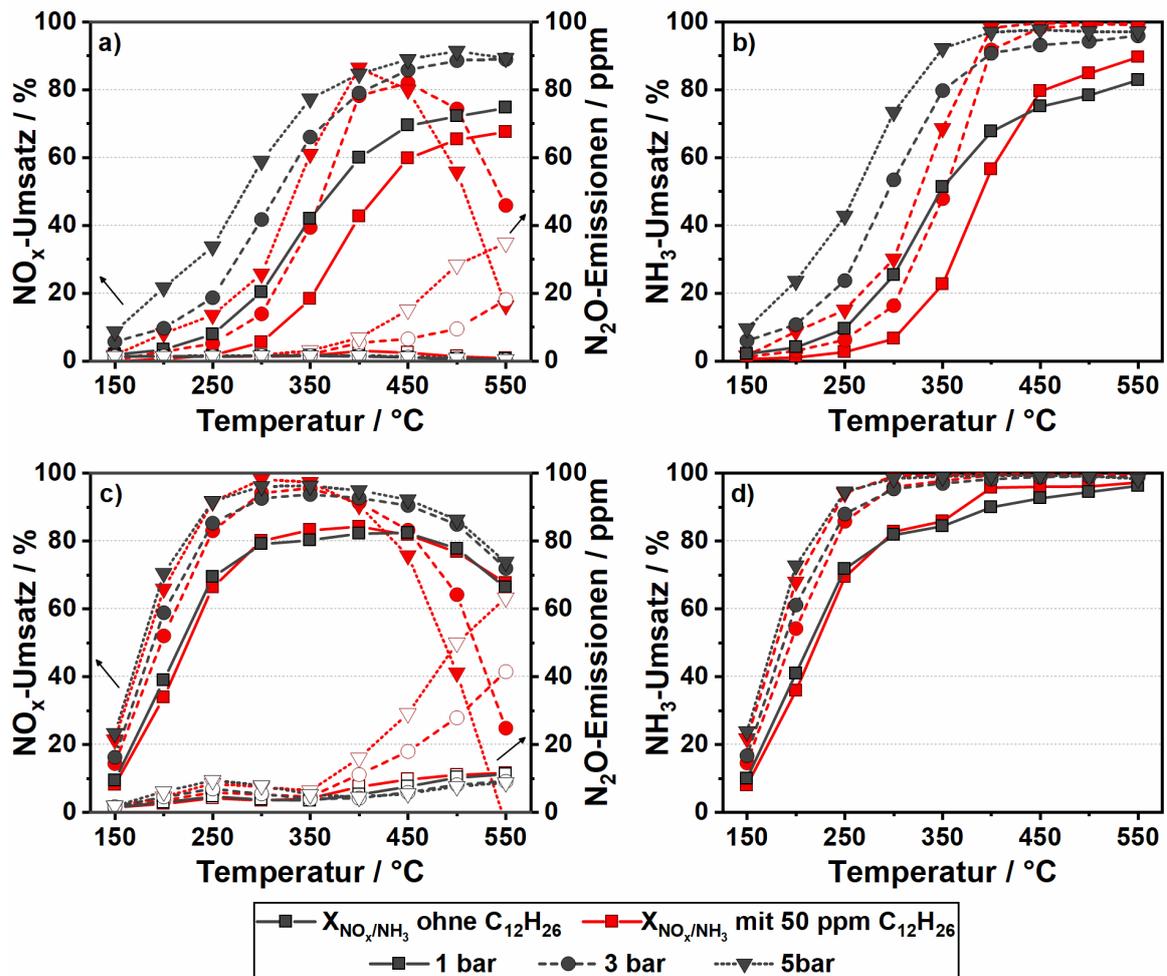


Abbildung 51: NO_x-Umsatz mit N₂O-Emissionen (links) und NH₃-Umsatz (rechts) eines Fe-ZSM-5 (a und b) bzw. eines Cu-SSZ-13 (c und d) unter Standard-SCR-Bedingungen (350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 14% O₂, 4,5% H₂O in N₂) in An- und Abwesenheit von 50 ppm C₁₂H₂₆ bei einem Druck von 1 bar, 3 bar oder 5 bar.

Das gespeicherte Dodekan hatte aber keinen Einfluss auf die Menge des gespeicherten NH₃. Zu Beginn der C₁₂H₂₆-Oxidation (300-350 °C) ist die Verringerung des NO_x-Umsatzes, aufgrund der Konkurrenz um die aktiven Zentren zwischen den gebildeten Oxidationsintermediaten und den beteiligten SCR-Komponenten, am stärksten ausgeprägt. Dieser wird dann mit steigender Temperatur und vollständigerem Umsatz des

C₁₂H₂₆ geringer. Ein Teil des Umsatzverlustes bei hohen Temperaturen könnte, wie im Fall von C₃H₆, auf die parallele Bildung von HCN zurückzuführen sein. Durch die Erhöhung des Drucks wird der NO_x-Umsatz, im Gegensatz zu dem Verhalten bei C₃H₆, noch stärker beeinflusst. Dabei ist ein großer Aktivitätsverlust im niedrigen (150-350 °C) und im hohen (450-550 °C) Temperaturbereich zu beobachten. Im niedrigen Temperaturbereich kann die Deaktivierung durch die stärkere und frühere Umsetzung von C₁₂H₂₆ erklärt werden. Die dabei entstehenden Abbauprodukte können die Aktivität signifikant beeinflussen.

Bei 400 °C ist bei hohem Druck kein Einfluss des Dodekans auf den NO_x-Umsatz zu erkennen. Grund dafür könnte die vollständige Umsetzung C₁₂H₂₆ unter diesen Bedingungen sein, wodurch keine inhibierenden bzw. konkurrierenden Intermediate anwesend sind. Interessanterweise setzt ein erneuter starker Abfall des NO_x-Umsatzes ab 450 °C bei 3 bar und 5 bar Druck ein. Gleichzeitig steigt die Emission von N₂O an und erreicht bei 550 °C eine Konzentration von bis zu 35 ppm. Ein ähnliches Verhalten wurde auch beim Vanadium-basierten Katalysator (Abschnitt 7.3.1) beobachtet und konnte auf Gasphasenreaktionen von C₁₂H₂₆ bzw. dessen Abbauprodukte mit NH₃ zurückgeführt werden. Da diese Reaktion bereits in der Gasphase stattfindet, ist ein Einfluss bei diesem Katalysator ebenfalls zu erwarten.

Für die Testmessung des Cu-SSZ-13 sind bei Atmosphärendruck nahezu keine Auswirkungen durch die Anwesenheit von C₁₂H₂₆ auf die katalytische Aktivität zu beobachten (Abbildungen 48 und 51). „Durch die kleineren Poren des SSZ-13 können keine C₁₂H₂₆-Moleküle in das Innere der Zeolith-Poren gelangen.²⁵² Das konnte zusätzlich durch Adsorptions-/Desorptionstests in Anwesenheit C₁₂H₂₆ bestätigt werden, da keine nachweisbaren Mengen bei der Desorption detektiert werden konnten.“²⁹⁷ Bei einem Druck von 3 bar bzw. 5 bar tritt allerdings eine Deaktivierung ab 400 °C auf. Wie schon in den Messungen davor erwähnt, ist die Ursache dafür die unerwünschte Reaktion in der Gasphase, die bei hohem Druck zu einem Verbrauch des NH₃ schon vor Erreichen des Katalysators führt. Dabei werden zusätzlich noch große Mengen an N₂O emittiert (Abbildung 51). „Da die NH₃-Oxidation im Fall des Cu-SSZ-13 deutlich ausgeprägter ist als beim Fe-ZSM-5, ist der Gesamtverbrauch von NH₃ in diesem Fall stärker ausgeprägt“²⁹⁷, sodass der Cu-SSZ-13 bei 5 bar Druck und 550 °C gar keinen NO_x-Umsatz mehr vorweist.

In der getesteten Standard-SCR-Gasmischung wurde C₁₂H₂₆ über den Fe-ZSM-5 schon bei Temperaturen oberhalb 450 °C vollständig umgesetzt (Abbildung 49). Der vollständige Umsatz ist nicht überraschend, da die vorangehenden Tests im Leerrohr (Kapitel 6.3) gezeigt haben, dass sich C₁₂H₂₆ bei Temperaturen oberhalb 350 °C bereits in der

Gasphase zersetzt. Aus diesem Grund muss berücksichtigt werden, dass Teile der detektierten Emissionen, z.B. CO und HCHO, bereits in der Gasphase und nicht über den Katalysator gebildet worden sein könnten. Wie auch bei der C₃H₆-Oxidation werden bei der Oxidation von C₁₂H₂₆ große Mengen an HCHO (43 ppm bei 400 °C) und HCN (37 ppm bei 450 °C) gebildet (Tabelle 11).

Tabelle 11: Konzentrationen (ppm) der detektierten Abbauprodukte der C₁₂H₂₆-Oxidation eines Fe-ZSM-5 in Standard-SCR-Gasmischung bei 1 bar, 3 bar und 5 bar Druck.

| C ₁₂ H ₂₆ (Fe) Temperatur | HCHO | | | CH ₃ CHO | | | HCN | | | C ₂ H ₄ | | |
|--|-------|-------|-------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------|-------|-------|
| | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar |
| 200 °C | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 250 °C | 1 | 1 | 2 | 1 | 4 | 5 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 300 °C | 1 | 3 | 6 | 4 | 5 | 8 | 1 | 1 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 350 °C | 8 | 19 | 38 | 6 | 11 | 22 | 4 | 7 | 7 | 0 | 1 | 2 |
| 400 °C | 43 | 39 | 32 | 17 | 11 | 8 | 22 | 20 | 13 | 4 | 3 | 3 |
| 450 °C | 34 | 37 | 27 | 8 | 4 | 3 | 37 | 15 | 3 | 6 | 5 | 4 |
| 500 °C | 17 | 11 | 4 | 4 | 3 | 2 | 37 | 4 | 0 | 9 | 6 | 2 |
| 550 °C | 8 | 1 | 0 | 3 | 2 | 2 | 28 | 0 | 0 | 16 | 3 | 0 |

Des Weiteren werden bei der Oxidation von C₁₂H₂₆ größere Mengen an Acetaldehyd (CH₃CHO) und C₂H₄ gebildet. Acetaldehyd (CH₃CHO) erreicht bei 350 °C Konzentrationen bis zu 17 ppm und C₂H₄ erreicht bei 550 °C Konzentrationen bis zu 16 ppm. Durch die Erhöhung des Drucks steigt der C₁₂H₂₆-Umsatz wie erwartet an und erreicht ab 400 °C einen Vollumsatz. Außerdem ist schon bei Temperaturen über 200 °C ein geringfügiger Umsatz zu erkennen. Für die detektierten Abbauprodukte kann bei der Druckerhöhung eine Verringerung der Emissionen sowie eine Verschiebung des Emissionsmaximums zu niedrigeren Temperaturen beobachtet werden. Am stärksten macht sich das beim HCN bemerkbar, welches nur noch 13 ppm statt 37 ppm emittiert.

Der Cu-SSZ-13 zeigt unter 350 °C keine katalytische Aktivität bei der Oxidation von C₁₂H₂₆, was wahrscheinlich an der Größe des C₁₂H₂₆ liegt. Bei Temperaturen ab 350 °C, wenn das C₁₂H₂₆ bereits in der Gasphase beginnt zu oxidieren, wird ein Vollumsatz erreicht. Über den Cu-SSZ-13 wird C₁₂H₂₆ besser oxidiert als beim Fe-ZSM-5, weshalb eine höhere Selektivität zu CO₂ beobachtet wird. Wie durch einen Vergleich der Tabellen 11 und 12 festgestellt werden kann, werden außerdem deutlich weniger HCHO (max. 28 ppm bei 400 °C) und HCN (max. 11 ppm bei 400 °C) über den Cu-SSZ-13 emittiert. Dafür werden größere Mengen an CH₃CHO (max. 28 ppm bei 350 °C) und C₂H₄ (max. 20 ppm bei 550 °C) über diesen Katalysator gebildet. Mit steigendem Druck verbessert sich der Umsatz des Dodekans. Der Vollumsatz wird dadurch schon bei 300 °C erreicht.

Als Hauptprodukt entsteht bei hohem Druck vor allem CO₂ (ca. 75% bei 550 °C und 5 bar Druck). Des Weiteren werden, abgesehen von HCHO und CH₃CHO im mittleren Temperaturbereich (300-400 °C), nahezu keine Nebenprodukte unter hohem Druck emittiert.

Tabelle 12: Konzentrationen (ppm) der detektierten Abbauprodukte der C₁₂H₂₆-Oxidation eines Cu-SSZ-13 in Standard-SCR-Gasmischung bei 1 bar, 3 bar und 5 bar Druck.

| C ₁₂ H ₂₆ (Cu) | HCHO | | | CH ₃ CHO | | | HCN | | | C ₂ H ₄ | | | |
|--------------------------------------|------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------|-------|-------|-------|
| | Temperatur | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar |
| 200 °C | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 250 °C | 0 | 0 | 0 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 300 °C | 1 | 8 | 13 | 2 | 2 | 21 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 350 °C | 25 | 33 | 37 | 28 | 14 | 21 | 2 | 2 | 1 | 3 | 4 | 4 | 4 |
| 400 °C | 28 | 20 | 17 | 21 | 26 | 8 | 11 | 2 | 1 | 8 | 5 | 3 | 3 |
| 450 °C | 24 | 14 | 7 | 17 | 12 | 3 | 5 | 0 | 0 | 11 | 5 | 3 | 3 |
| 500 °C | 20 | 5 | 2 | 14 | 7 | 1 | 2 | 0 | 0 | 14 | 5 | 1 | 1 |
| 550 °C | 15 | 1 | 0 | 9 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 20 | 2 | 0 | 0 |

Die dritte Kohlenwasserstoffgruppe, die durch *o*-Xylol repräsentierten aromatischen Kohlenwasserstoffe, hatte im Vergleich zu den kurz- und langkettigen Kohlenwasserstoffen den geringsten Einfluss auf den NO_x-Umsatz der beiden Katalysatoren (Abbildungen 48 und 52). Dies kann, wie schon teilweise im Fall des C₁₂H₂₆, auf die Größe des Moleküls zurückgeführt werden.²⁵¹ Selbst nach Start der katalytischen Oxidation von C₈H₁₀ bei über 350 °C, bleibt der Einfluss auf den NO_x-Umsatz unter atmosphärischen Bedingungen äußerst gering. Durch die Erhöhung des Drucks wird daher der NO_x-Umsatz durch die höhere Verweilzeit verbessert, ohne durch negative Effekte, wie Gasphasenreaktionen oder Nebenreaktionen des Katalysators, limitiert zu werden. Die Anwesenheit von C₈H₁₀ hatte unter allen getesteten Bedingungen (1-5 bar) nahezu keinen Einfluss auf die Aktivität des Fe-ZSM-5.

Ähnliches konnte auch für den Cu-SSZ-13 beobachtet werden (Abbildung 52c). „Abgesehen von einem leichten Aktivitätsverlust bei 200-300 °C unter atmosphärischem Druck (ca. 7 % geringerer NO_x-Umsatz) wurde für die höheren Temperaturen und unter höherem Druck kein weiterer Aktivitätsverlust festgestellt.“²⁹⁷ Auch in diesem Fall konnten daher ähnliche Umsatzsteigerungen wie in Abwesenheit des Kohlenwasserstoffs erreicht werden, wodurch ein druckbedingter Umsatzanstieg von bis zu 35% im niedrigen Temperaturbereich (200 °C) erreicht werden konnte.

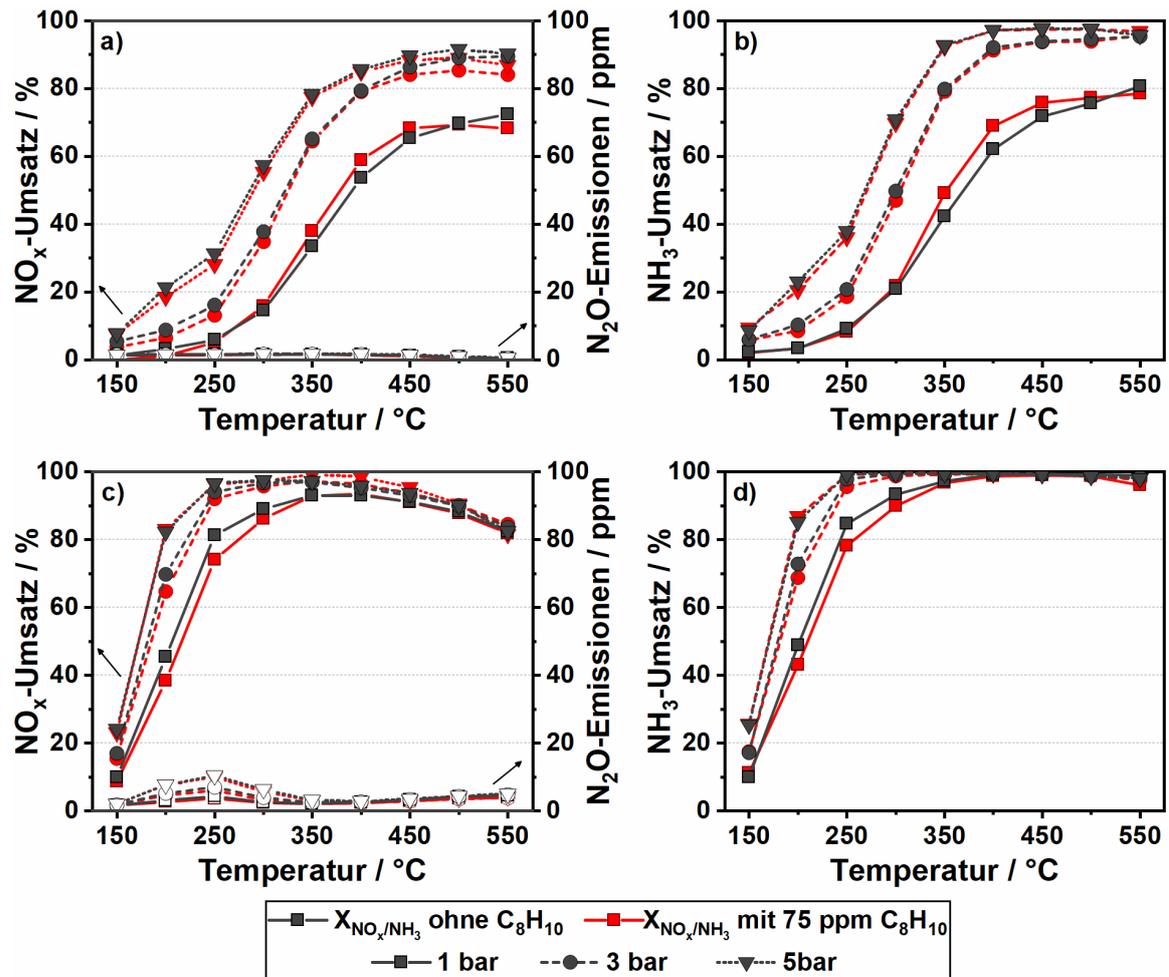


Abbildung 52: NO_x-Umsatz mit N₂O-Emissionen (links) und NH₃-Umsatz (rechts) eines Fe-ZSM-5 (a und b) bzw. eines Cu-SSZ-13 (c und d) unter Standard-SCR-Bedingungen (350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 14% O₂, 4,5% H₂O in N₂) in An- und Abwesenheit von 75 ppm C₈H₁₀ bei einem Druck von 1 bar, 3 bar oder 5 bar.

Die C₈H₁₀-Oxidation in Standard-SCR-Gasmischung über den Fe-ZSM-5 (Abbildung 49) beginnt bei Temperaturen oberhalb 350 °C und erreicht bei der höchsten Temperatur einen Umsatz von 68%. Dabei wird das C₈H₁₀ hauptsächlich zu CO und CO₂ oxidiert, wobei der Anteil des CO₂ größer ist. Verglichen mit den anderen Kohlenwasserstoffen, entstehen bei der Oxidation von C₈H₁₀ unter atmosphärischen Bedingungen nur sehr geringe Mengen an Nebenprodukten (Tabelle 13). So wurden maximal 4 ppm HCHO und 13 ppm HCN bei 550 °C detektiert. Bei der Erhöhung des Drucks auf 5 bar wurde der Umsatz auf 85% (550 °C) erhöht und die Bildung von HCN stark verringert (max. 3 ppm). Auf die Selektivität zur Bildung von CO bzw. CO₂ konnte kein direkter Einfluss des Drucks beobachtet werden.

Tabelle 13: Konzentrationen (ppm) der detektierten Abbauprodukte der C₈H₁₀-Oxidation eines Fe-ZSM-5 in Standard-SCR-Gasmischung bei 1 bar, 3 bar und 5 bar Druck.

| C ₈ H ₁₀ (Fe) | HCHO | | | CH ₃ CHO | | | HCN | | | C ₃ H ₆ | | | |
|-------------------------------------|------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------|-------|-------|-------|
| | Temperatur | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar |
| 200 °C | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 250 °C | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 300 °C | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 350 °C | 1 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 400 °C | 1 | 3 | 4 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 450 °C | 2 | 5 | 6 | 0 | 0 | 2 | 4 | 2 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| 500 °C | 4 | 6 | 7 | 0 | 0 | 1 | 9 | 5 | 3 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 550 °C | 4 | 4 | 5 | 0 | 0 | 0 | 13 | 6 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Der Cu-SSZ-13 war unter Umgebungsdruck katalytisch deutlich inaktiver als der Fe-ZSM-5, sodass eine Umsetzung des C₈H₁₀ erst ab Temperaturen oberhalb von 400 °C beobachtet und ein maximaler Umsatz von 29% bei 550 °C erreicht werden konnte. Dabei wurde hauptsächlich CO und CO₂ gebildet, wobei mit steigender Temperatur der Anteil des CO₂ anstieg. Bei erhöhtem Druck wurde C₈H₁₀ schon ab 300 °C umgesetzt. Besonders im Bereich 300-400 °C stieg der Umsatz stark an und erreichte bei 5 bar einen Umsatz von ca. 50%. Nur ein geringer Anteil des umgesetzten C₈H₁₀ wurde dabei zu CO und CO₂ oxidiert. Da abgesehen von einer stärkeren Bildung von CH₃CHO (7 ppm) und C₃H₆ (9 ppm) keine weiteren Spezies detektiert wurden, ist von der Bildung anderer Nebenprodukte bei hohem Druck über den Cu-SSZ-13 auszugehen (Tabelle 14). Mögliche andere Abbauprodukte wären z.B. Nitrile wie Acetonitril und Acrylonitril, die über den Cu-SSZ-13 gebildet werden können.²⁵¹ Es könnten aber auch aromatische Verbindungen gebildet worden sein. Aufgrund der technischen Limitierung des Messgeräts konnten diese Verbindungen nicht genau bestimmt werden.

Tabelle 14: Konzentrationen (ppm) der detektierten Abbauprodukte der C₈H₁₀-Oxidation eines Cu-SSZ-13 in Standard-SCR-Gasmischung bei 1 bar, 3 bar und 5 bar Druck.

| C ₈ H ₁₀ (Cu) | HCHO | | | CH ₃ CHO | | | HCN | | | C ₃ H ₆ | | | |
|-------------------------------------|------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------|-------|-------|-------|
| | Temperatur | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar |
| 200 °C | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 250 °C | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 300 °C | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 350 °C | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 5 | 5 |
| 400 °C | 0 | 1 | 2 | 0 | 3 | 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 9 | 9 |
| 450 °C | 0 | 1 | 3 | 0 | 2 | 7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 6 | 6 |
| 500 °C | 0 | 2 | 4 | 0 | 4 | 6 | 0 | 0 | 0 | 1 | 2 | 6 | 6 |
| 550 °C | 1 | 5 | 4 | 1 | 7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 3 | 6 | 6 |

Die verschiedenen Kohlenwasserstoffgruppen hatten eine Vielzahl unterschiedlicher Einflüsse sowohl auf die SCR-Performance als auch auf die Bildung von Nebenprodukten über die Zeolith-basierten Katalysatoren. Die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe zeigten vor allem beim Cu-SSZ-13 einen ausgeprägten Effekt über den gesamten Temperaturbereich. Trotz der kleinen Poren inhibierte das C₃H₆ die aktiven Zentren schon vor der katalytischen Oxidation des Kohlenwasserstoffs. Durch den Start der C₃H₆-Oxidation wurden die negativen Auswirkungen auf den NO_x-Umsatz noch ausgeprägter. Erst bei höheren Temperaturen wurden diese geringer. Die Erhöhung des Drucks half bei der Umsetzung von C₃H₆ und verringerte den Umsatzverlust der SCR. Für den Fe-ZSM-5 wurde nur ein Einfluss bei hohen Temperaturen beobachtet, welcher auf Nebenreaktionen des NH₃ mit C₃H₆ und dessen Abbauprodukten zurückzuführen ist. Eine dieser Nebenreaktionen kann die Bildung von HCN sein, die sowohl NH₃ verbraucht als auch den NO_x-Umsatz schwächt. Bei hohem Druck und hoher Temperatur (550 °C und 5 bar Druck) wurde außerdem bei beiden Katalysatoren ein zusätzlicher Umsatzverlust beobachtet, welcher durch Gasphasenreaktionen (siehe Abschnitt 6.3) erzeugt wurde. Bei der Oxidation des C₃H₆ zeigte sich der Cu-SSZ-13 deutlich aktiver im Vergleich zum Fe-ZSM-5, da er neben einem höheren Umsatz auch eine größere Menge CO₂ bildete. Trotz der besseren oxidativen Eigenschaften des Cu-SSZ-13 wurde ein vollständiger Umsatz erst bei sehr hohen Temperaturen erreicht und zudem große Mengen an giftigen HCHO und HCN gebildet. In Anwesenheit langkettiger Kohlenwasserstoffe zeigte der Fe-ZSM-5 aufgrund seiner großen Poren die ausgeprägtesten Aktivitätsverluste. Bei atmosphärischem Druck war die Deaktivierung des Katalysators über den gesamten Temperaturbereich zu beobachten. Durch die Erhöhung des Drucks wurde die Aktivität hauptsächlich im niedrigen Temperaturbereich, zu Beginn der C₁₂H₂₆-Oxidation, und im hohen Temperaturbereich, beim Start der Gasphasenreaktionen von C₁₂H₂₆ und NH₃, negativ beeinflusst. Durch die kleineren Poren des Cu-SSZ-13 wurden keine negativen Einflüsse, abgesehen von denen der Gasphasenreaktion, beobachtet. Die Oxidation des Dodekans resultierte bei beiden Katalysatoren in große Mengen HCN und HCHO. Die Emissionen von HCN konnten aber durch die Erhöhung des Drucks, wie auch schon im Fall des C₃H₆ beobachtet wurde, verringert werden. Der geringste Einfluss auf die Leistung der Zeolith-basierten SCR-Katalysatoren hatte C₈H₁₀. Aufgrund seiner Größe konnte dieses nur schlecht in die Poren zu den aktiven Zentren vordringen. Daher wurde für beide Zeolithe unter atmosphärischem Druck erst eine späte Umsetzung bei Temperaturen ab 400 °C beobachtet. Im Vergleich zu den anderen Kohlenwasserstoffen wurde C₈H₁₀ zu einem größeren Anteil zu CO₂ umgesetzt und zeigte außerdem die geringsten Emissionen an schädlichem HCHO und HCN. Durch die Druckerhöhung konnten diese Emissionen noch weiter reduziert und die Oxidation zu CO₂ gefördert werden. Im Fall des Cu-SSZ-13 schien

allerdings die Steigerung des Drucks zu zusätzlichen Nebenreaktionen zu führen, da ein sehr starker Umsatzanstieg von C₈H₁₀ und ein gleichzeitiger Rückgang der Produktselektivität beobachtet wurde. Welche Nebenprodukte gebildet wurden, konnte nicht bestimmt werden. Allerdings schienen diese weder NH₃ zu verbrauchen noch einen negativen Einfluss auf die SCR-Aktivität zu haben.

7.4.2 SO₂-Vergiftung und Bildung von Ablagerungen

Wie auch im Fall des VWTi wurden für die Zeolith-basierten Katalysatoren die Auswirkungen von Schwefeloxiden (SO₂) unter Vorturbolader-Bedingungen getestet. Die Ergebnisse der katalytischen Standard- und Fast-SCR-Messungen in An- und Abwesenheit von 20 ppm SO₂ sind in Abbildung 53 dargestellt. Während im Fall einer Standard-SCR-Gasmischung (Abbildungen 53a und c) der Fe-ZSM-5 in Anwesenheit von SO₂ nur eine geringfügige Deaktivierung des NO_x-Umsatzes zeigt, ist ein starker Aktivitätsverlust für den Cu-SSZ-13 bei Temperaturen unterhalb von 350 °C zu beobachten. Zudem kann ein Rückgang der N₂O-Emissionen im niedrigen Temperaturbereich festgestellt werden. Diese starke Anfälligkeit gegenüber Schwefelvergiftung ist für Cu-ausgetauschte Zeolithe in mehreren Studien berichtet worden. Als Grund hierfür wird die Vergiftung der für die NO-Oxidation aktiven Cu-Zentren angenommen, sowie die Bildung größerer Mengen (NH₄)₂SO₄-Ablagerungen, welche die aktiven Zentren und Poren blockieren können.^{219, 253-254} Bei Temperaturen über 350 °C beginnen diese Verbindungen zu zerfallen, weshalb die Aktivität wieder zunimmt. Im hohen Temperaturbereich ist eine geringfügig höhere Aktivität für beide Zeolithe zu beobachten. Dieser Anstieg des Umsatzes kann durch restliche Schwefelablagerungen erklärt werden, die die NH₃-Oxidation bei hohen Temperaturen verringern, erklärt werden.²⁵³ Durch Erhöhung des Drucks lässt sich für beide Zeolithe eine Aktivitätssteigerung in Anwesenheit von SO₂ feststellen. Während diese für den Fe-ZSM-5 zu nahezu so großen Umsatzsteigerungen wie in Abwesenheit von SO₂ führte, lag der Umsatz von Cu-SSZ-13 selbst bei hohem Druck noch weit unter der Aktivität ohne SO₂. Da ein Teil der Deaktivierung auf die Unterdrückung der NO-Oxidation zu NO₂ zurückgeführt wird, wurde zusätzlich die katalytische Aktivität beider Katalysatoren unter Fast-SCR-Bedingungen (Abbildungen 53b und d) untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass der negative Einfluss von SO₂ auf die katalytische Aktivität des NO_x-Umsatzes im Fall des Cu-SSZ-13 weiter bestehen bleibt. Der Umsatz ist für Fast-SCR-Bedingungen zwar etwas besser zeigt aber immer noch eine starke Deaktivierung bei niedrigen Temperaturen. Im Gegensatz zum Cu-SSZ-13 ist beim Fe-ZSM-5 keinerlei Deaktivierung unter Fast-SCR Bedingungen zu beobachten.

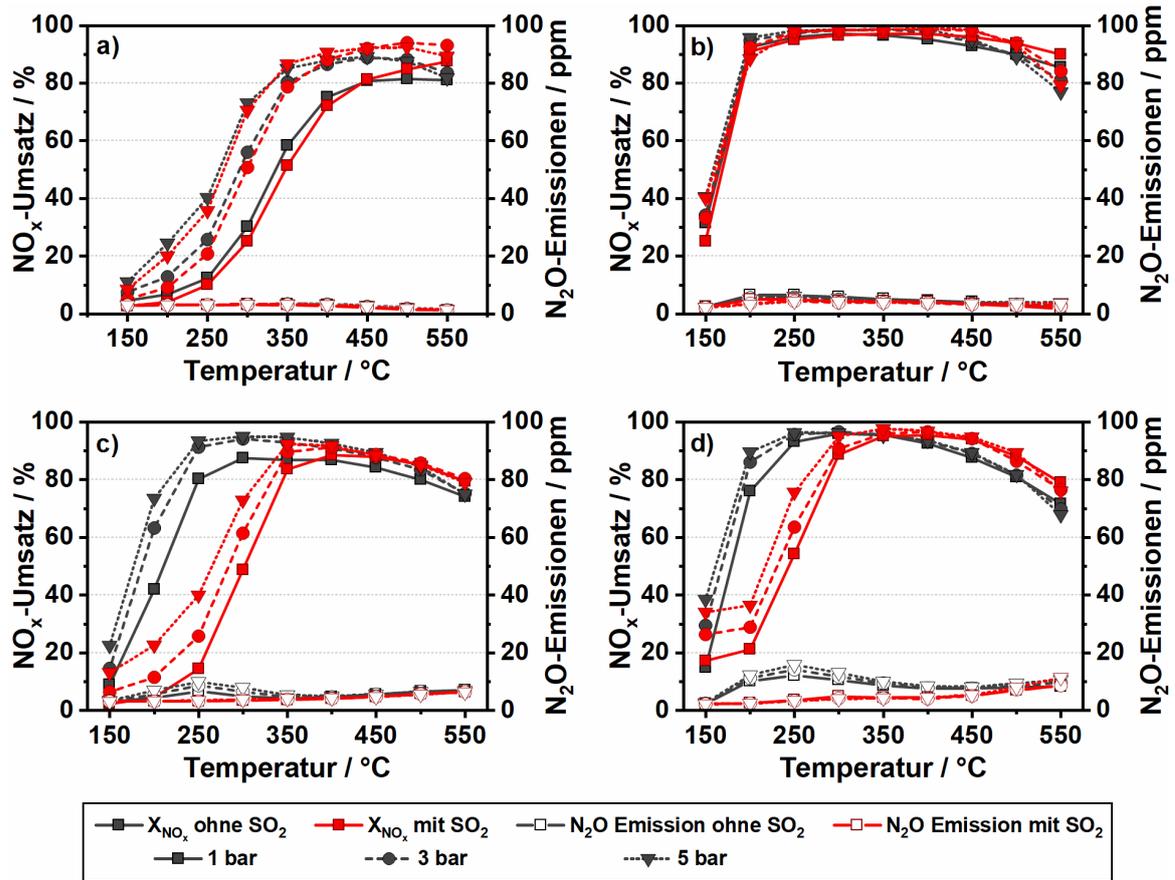


Abbildung 53: NO_x-Umsatz (linke Achse) und N₂O-Emissionen (rechte Achse) eines Fe-ZSM-5 bei a) Standard- und b) Fast-SCR-Bedingungen bzw. eines Cu-SSZ-13 bei c) Standard- und d) Fast-SCR-Bedingungen in An- und Abwesenheit von SO₂ bei 1 bar, 3 bar und 5 bar Druck.

Dadurch ist dieser in Anwendungen, in denen geringere Mengen an schwefelhaltigen Verbindungen im Abgas sind und zudem ein Oxidationskatalysator vorhanden ist, dem Cu-SSZ-13 überlegen. Ein Teil der Deaktivierung entsteht durch die Bildung von Ablagerungen. Um die Menge dieser Ablagerungen und die Auswirkung des Drucks auf die Bildung dieser abschätzen zu können, wurde nach der Testreihe bei jedem entsprechenden Druck das desorbierte SO₂ beim Ausheizen im N₂-Strom detektiert (Abbildung 54). Im Fall des Fe-ZSM-5 wurde nach den Testreihen der Standard-SCR SO₂ ab Temperaturen oberhalb 350 °C detektiert, das bei ca. 470-480 °C sein Maximum erreicht. Bei genauerer Betrachtung scheint das desorbierte SO₂ aus unterschiedlichen Quellen zu kommen. So kann ein Anstieg bis zu ungefähr 425 °C beobachtet werden, auf den ein weiterer Anstieg bis 475 °C folgt. Da ab 350 °C Ammoniumsulfate zerfallen, könnte es sich bei dem desorbierten SO₂ bei 425 °C um diese Spezies handeln.²⁴⁷ Für die höheren Temperaturen bei 475 °C und 525 °C könnte es sich um auf Fe chemisorbiertes SO₂ und FeSO₄ handeln.¹¹³ Bei Cu-SSZ-13 wurden zwei Desorptionsmaxima bei ungefähr 385 °C und 520 °C beobachtet. In der Studie von Wijayanti et al.²⁵⁵ konnte das desorbierte

SO₂ bei 385 °C Ammoniumsulfat und das bei 525 °C auf Cu chemisorbiertem SO₂ zugeordnet werden. Zusätzlich wurde noch SO₂ bei Temperaturen bei 780 °C durch den Zerfall von CuSO₄ desorbiert. Da in dieser Arbeit nur bis eine Temperatur von 550 °C ausgeheizt wurde, muss daher davon ausgegangen werden, dass nicht der gesamte Schwefel beim Ausheizen entfernt wurde. Beim direkten Vergleich der beiden Zeolithe werden im Fall des Cu-SSZ-13 deutlich größere Mengen SO₂, vor allem in Form von Ammoniumsulfat, aufgenommen. Die Erhöhung des Drucks sorgt dabei für größere Mengen an Ablagerungen sowohl im Fall des Cu-SSZ-13 als auch für den Fe-ZSM-5.

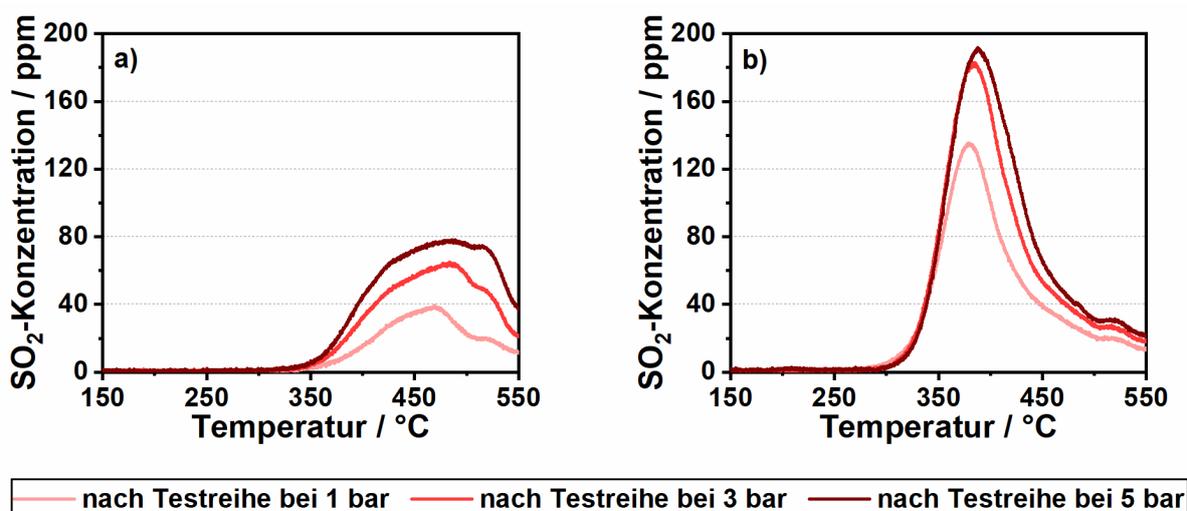


Abbildung 54: SO₂-Desorption in 5 L min⁻¹ N₂-Strom mit einer Heizrampe von 5 K min⁻¹ nach Standard-SCR-Bedingungen bei 1 bar, 3 bar und 5 bar Druck für a) Fe-ZSM-5 und b) Cu-SSZ-13.

7.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Nachdem der mögliche Einfluss von Reaktionen in der Gasphase mit realitätsnahen Gasmischungen unter Vorturbolader-Bedingungen im vorherigen Kapitel ausführlich untersucht wurde, lag der Fokus in diesem Kapitel auf dem Verhalten des Katalysators. Dafür wurden die drei SCR-Katalysatoren mit unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen und SO₂ unter variierenden Bedingungen getestet. Die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen hatte dabei verschiedene Auswirkungen auf die katalytische NO_x-Umsetzung und die Emission von Schadstoffen, was sowohl vom SCR-Katalysator als auch von dem verwendeten Kohlenwasserstoff abhängig war. So zeigten die Zeolith-basierten Katalysatoren je nach Größe der Poren einen deutlich geringeren Einfluss von komplexeren Kohlenwasserstoffen (z.B. C₁₂H₂₆ und C₈H₁₀) als der Vanadium-basierte Katalysator. Hingegen wurde der VWTi nur in sehr geringem Maße von kleinen Kohlenwasserstoffen inhibiert, welche vor allem ein Problem für den Cu-SSZ-13 darstellten. Der Fe-ZSM-5-Katalysator wurde am stärksten durch C₁₂H₂₆ beeinflusst, da

seine Poren groß genug für den langkettigen Kohlenwasserstoff waren und diesen außerdem noch speicherten. Durch die Erhöhung des Drucks konnte generell ein besserer Umsatz der NO_x und Kohlenwasserstoffe über alle getesteten Katalysatoren erreicht werden. Außerdem konnte durch einen direkten Vergleich der NO_x-Reduktion in An- und Abwesenheit der Kohlenwasserstoffe ein geringerer Einfluss bei hohem Druck beobachtet werden. Nur im Fall von sehr hohen Drücken und Temperaturen wurde ein größerer Verlust des NO_x-Umsatzes bei Anwesenheit von C₃H₆ und C₁₂H₂₆ festgestellt. Wie in Kapitel 6 bereits erwähnt, ist dieser Aktivitätsverlust auf den NH₃-Mehrverbrauch durch die Reaktion von NH₃ mit Kohlenwasserstoffen bzw. deren Abbauprodukte in der Gasphase zurückzuführen. Keiner der getesteten SCR-Katalysatoren war in der Lage die Kohlenwasserstoffe vollständig zu oxidieren, was neben größeren Mengen an CO auch die Bildung gesundheitsschädlicher Nebenprodukte wie HCHO und HCN zur Folge hatte. Obwohl der Cu-SSZ-13 die Kohlenwasserstoffe am besten oxidieren und der Anteil an gebildeten CO₂ durch die Erhöhung des Drucks am stärksten stieg, bedurfte es sehr hoher Temperaturen, um die Emission schädlicher Verbindungen zu verhindern. Daher kann auf einen nachfolgenden Oxidationskatalysator nicht verzichtet werden. Neben dem Einfluss von Kohlenwasserstoffen wurden auch die Auswirkungen von SO₂ in der SCR-Gasmischung unter Vorturbolader-Bedingungen untersucht. Während im Fall des Cu-SSZ-13 schon unter atmosphärischen Bedingungen eine starke Deaktivierung im niedrigen Temperaturbereich (≤ 300 °C) beobachtet wurde, zeigten die Fe-ZSM-5- und VWTi-Katalysatoren einen geringen Aktivitätsverlust. Dieses Verhalten ist bei Katalysatoren mit Cu als aktive Spezies bekannt, da die Cu-Zentren sowohl sulfatisiert werden als auch große Mengen an (NH₄)₂SO₄-Ablagerungen bilden. Die Druckerhöhung hatte nur einen begrenzt positiven Einfluss unter Standard- und Fast-SCR-Bedingungen, weshalb die signifikanten Aktivitätsverluste im niedrigen Temperaturbereich nicht ausgleichen werden konnten. Der Fe-ZSM-5 zeigte nur geringfügige Aktivitätsverluste unter Standard-SCR-Bedingungen im getesteten Druckbereich. Unter Fast-SCR-Bedingungen war der Verlust des NO_x-Umsatzes minimal. Der VWTi-Katalysator zeigte die beste Leistung in Anwesenheit von SO₂ und erreichte sogar leicht höhere Umsätze als in dessen Abwesenheit. Grund hierfür dürfte die Erhöhung der Brønsted-Azidität durch Sulfatisierung der Katalysatoroberfläche sein. Bei allen Katalysatoren wurde beim Ausheizen nach den Testreihen eine größere Menge an desorbierten SO₂ nach Testung mit höherem Druck beobachtet. Um die Auswirkungen langwieriger Exposition bei erhöhtem Druck zu untersuchen, wurden Langzeittests am VWTi durchgeführt. Diese bestätigten den fördernden Einfluss des Drucks auf die Bildung von schwefelhaltigen Ablagerungen (z.B. Ammoniumsulfat), welche bei Temperaturen unter 250 °C bevorzugt abläuft. Die dadurch gebildete Menge an Feststoffablagerungen führte sogar beim

schwefelresistenten VWTi zu einer Deaktivierung bei längerer Exposition unter erhöhtem Druck.

Die Ergebnisse dieses Kapitels haben gezeigt, dass Kohlenwasserstoffe einen starken Einfluss auf den NO_x-Umsatz haben können und zudem zur Bildung von unerwünschten und toxischen Nebenprodukten führen. Diese Auswirkungen lassen sich nicht allein durch höheren Druck und/oder höhere Temperaturen mit Hilfe des SCR-Katalysators ausgleichen. Zudem verursachen die Kohlenwasserstoffe einen NH₃-Mehrverbrauch in der Gasphase und am Katalysator selbst, was durch hohen Druck zusätzlich verstärkt werden kann. Daher muss für einen effizienten Einsatz der SCR unter Vorturbolader-Bedingungen die Menge an Kohlenwasserstoffen in der Gasmischung geringgehalten werden, damit zum einen eine möglichst große Umsatzsteigerung erzielt und zum anderen der Verbrauch von NH₃ verringert werden kann. Um dies zu gewährleisten, sollte ebenfalls ein DOC vor dem SCR-Katalysator in Vorturbolader-Position angebracht sein. Dies würde außerdem die Bildung von schädlichen Abbauprodukten vorbeugen und kann durch die Bildung von NO₂ den Umsatz zusätzlich steigern. Für die Anwesenheit von SO₂ konnte gezeigt werden, dass der Einfluss einen starken Einfluss auf die Bildung von schwefelhaltigen Ablagerungen haben kann. Diese haben sich vor allem bei hohem Druck und niedrigeren Temperaturen gebildet, sodass selbst schwefelresistente Katalysatoren Umsatzverluste zeigten. Aufgrund der Tatsache, dass bei einer Vorturbolader-Anwendung höhere Temperaturen herrschen, sollte dieser Effekt unter stationärem Betrieb und bei geringen SO₂-Konzentrationen keine Herausforderung für den realen Betrieb darstellen. Allerdings sollte berücksichtigt werden, dass bei dynamischen Systemen oder bei deutlich höheren SO₂-Konzentrationen, wie sie z.B. im Schiffsdiesel vorkommen, große Mengen an Ablagerungen unter erhöhtem Druck erzeugt werden können.

8 Auswirkungen von Formaldehyd auf die Aktivität und die Bildung von Nebenprodukten⁴

8.1 Einleitung und Vorgehensweise

Neben CO und CO₂ war HCHO eines der markantesten Nebenprodukte der SCR-Katalysatoren bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen (Kapitel 7). Da Formaldehyd als potenziell krebserzeugend eingestuft und seit 2014 reguliert wird, muss die Emission von HCHO möglichst geringgehalten werden.²⁵⁶⁻²⁵⁷ Obwohl es sich bei HCHO um ein bekanntes Abbauprodukt der Kohlenwasserstoffoxidation über SCR-Katalysatoren handelt,²²⁷ ist der Einfluss dieser Verbindung auf den NO_x-Umsatz und die Bildung weiterer Abbauprodukte bisher nur wenig untersucht. Die Rolle von HCHO im Rahmen der SCR-Reaktionen wird insbesondere im Kontext verschärfter NO_x-Emissionsgrenzwerte interessant, welche auch bei magerbetriebenen Erdgasmotoren die Verwendung eines SCR-Katalysators erforderlich machen.²⁵⁸ Im Abgas von Erdgasmotoren sind neben NO_x, CO, kurzkettigen Kohlenwasserstoffen und unverbranntem CH₄ auch größere Mengen an HCHO (bis zu 80 ppm)²⁵⁹ enthalten.^{256, 260} Normalerweise wird dieses HCHO über einen Oxidationskatalysator umgesetzt. Allerdings zeigen aktuelle Studien, dass HCHO trotz vorgeschaltetem edelmetallbasierten Oxidationskatalysator im Fall von komplexen Gasmischungen,^{61, 261} hohen Raumgeschwindigkeiten bzw. Stofftransportlimitierungen²⁶²⁻²⁶³ oder einem gealterten Katalysator²⁶¹⁻²⁶² nicht vollständig umgesetzt wird. Aus diesem Grund kann der SCR-Katalysator in Zusammenhang mit einem Erdgasmotor mit einem mageren Gasgemisch, welches neben NO_x auch bedenkliche Mengen HCHO enthält, in Kontakt kommen.

Wie bereits erwähnt ist der Einfluss von HCHO auf die katalytische Aktivität und Produktselektivität der NH₃-SCR bisher kaum untersucht. Daher befasst sich dieses Kapitel mit den Auswirkungen von HCHO auf konventionelle SCR-Katalysatoren. Hierbei sollen sowohl die katalytische Aktivität der SCR-Katalysatoren für die HCHO-Oxidation als auch die Auswirkungen von anwesendem HCHO auf den NO_x-Umsatz in SCR-relevanten Gasmischungen untersucht werden. Bei der Oxidation von HCHO wird außerdem ein Augenmerk auf die gebildeten Abbauprodukte und deren Bedeutung auf das Katalysatorsystem gelegt. Zusätzlich wird ein ausgewählter Katalysator genauer

⁴ Teile der Ergebnisse dieses Kapitels wurden mit Pirmin Koch im Rahmen seiner Bachelorarbeit „Reduktion von Formaldehyd-Emissionen mit Hilfe von SCR-Katalysatoren“ erarbeitet und in folgender Publikation veröffentlicht: „Emission of Toxic HCN During NO_x Removal by Ammonia SCR in the Exhaust of Lean-Burn Natural Gas Engines” D. Zengel, P. Koch, B. Torkashvand, J.-D. Grunwaldt, M. Casapu, O. Deutschmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 14423-14428.

untersucht und charakterisiert, um Informationen über die Reaktionen auf dem Katalysator unter Reaktionsbedingungen zu erhalten.

8.2 Reaktionsbedingungen

Alle katalytischen Aktivitätstests wurden, wie in früheren Kapiteln bereits mehrfach erwähnt, mit katalysatorbeschichteten Wabenkörpern und einer stündlichen Gasraumgeschwindigkeit (GHSV) von 100.000 h^{-1} durchgeführt. „Auf der Grundlage direkter Motormessungen²⁵⁹ und um eine hohe Messgenauigkeit zu erreichen, wurde die zu verwendende HCHO-Konzentration auf 80 ppm festgelegt.“²²⁸ Für die Untersuchung des HCHO-Einflusses auf den SCR-Katalysator waren die zu testenden Reaktionsmischungen die HCHO-Oxidation (80 ppm HCHO), NO-Oxidation (80 ppm HCHO, 350 ppm NO), NH₃-Oxidation (80 ppm HCHO, 350 ppm NH₃) Standard-SCR (80 ppm HCHO, 350 ppm NO, 350 ppm NH₃) und Fast-SCR (80 ppm HCHO, 175 ppm NO, 175 ppm NO₂, 350 ppm NH₃). Jede der genannten Gasmischungen beinhaltete zudem 10% O₂, 12% H₂O und N₂ als Trägergas. Für die Tests unter variierendem Druck und Wassergehalt wurden eine Standard-SCR-Gasmischung mit leicht unterschiedlicher Zusammensetzung (80 ppm HCHO, 350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 10% O₂, 0,8-12% H₂O in restlichem N₂-Trägergas und 1-5 bar Druck) verwendet. Die Produktselektivität der einzelnen Abbauprodukte wurde entsprechend der Gleichung (15) berechnet. Da alle möglichen Produkte des HCHO-Umsatzes aus der gleichen Menge an Kohlenstoff bestehen wie HCHO, konnte die Selektivität S wie in Gleichung (15) (Beispiel für CO) dargestellt berechnet werden.

$$S_{Produkt,HCHO} = \frac{c_{aus}(Produkt)}{(c_{ein}(HCHO) - c_{aus}(HCHO))} * 100 \quad (15)$$

Die Art und Weise der Wabenkörperprüfung wurde, wie in Abschnitt 4.4 bereits ausführlich beschrieben, unter stationären Bedingungen und für Temperaturen von 550-150 °C durchgeführt. Die bei dieser Versuchsreihe verwendeten Wabenkörper waren VWTi #5 (HCHO), Fe-ZSM-5 #5 (HCHO) und Cu-SSZ-13 #4 (HCHO).

Für die Charakterisierung des Katalysators unter Reaktionsbedingungen wurde das im Experimentalteil (Kapitel 4.3.5) beschriebene DRIFTS-Setup verwendet. „Da die *in situ* DRIFTS-Experimente in Abwesenheit von Wasser durchgeführt werden sollten, wurde in diesem Fall eine Gasflasche (50 ppm HCHO in N₂, Guttroff) zur Formaldehyd-Dosierung verwendet. Vor dem Experiment wurde der Katalysator eine Stunde lang in 5% O₂ in N₂-Trägergas bei 400 °C ausgeheizt, anschließend in N₂ auf 150 °C abgekühlt und

Hintergrundspektren an den entsprechenden Temperaturen aufgenommen. Danach wurden Gasmischungen bestehend aus 25 ppm HCHO, 5% O₂ in N₂ (HCHO + O₂), 25 ppm HCHO, 150 ppm NH₃, 5% O₂ in N₂ (HCHO + O₂ + NH₃) oder 150 ppm NH₃ in N₂ (NH₃) verwendet. Als Referenz für adsorbiertes NH₃ wurde eine frische Probe verwendet und, wie oben erwähnt, vorbehandelt. Die Oberfläche des Katalysators wurde bei jeder Gasmischung 30 Minuten lang gesättigt. Nach jeder Exposition wurde die Zelle eine Stunde lang mit N₂ gespült, gefolgt von der Spektren Aufnahme.²²⁸ Für die Gasmischungen mit HCOOH wurde ein Sättiger zum Dosieren verwendet. Da in diesem Fall keine kontrollierte Dosierung möglich war, kann die HCOOH-Konzentration nicht genau angegeben werden, weshalb die Experimente nur in An- und Abwesenheit von HCOOH unterschieden werden.

8.3 Katalytische Aktivität und Emissionsbildung

Vor der Untersuchung der Auswirkungen von HCHO auf die Standard-SCR, wurde die generelle oxidative Aktivität der Katalysatoren bezüglich der HCHO-Umsetzung getestet. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 55 dargestellt.

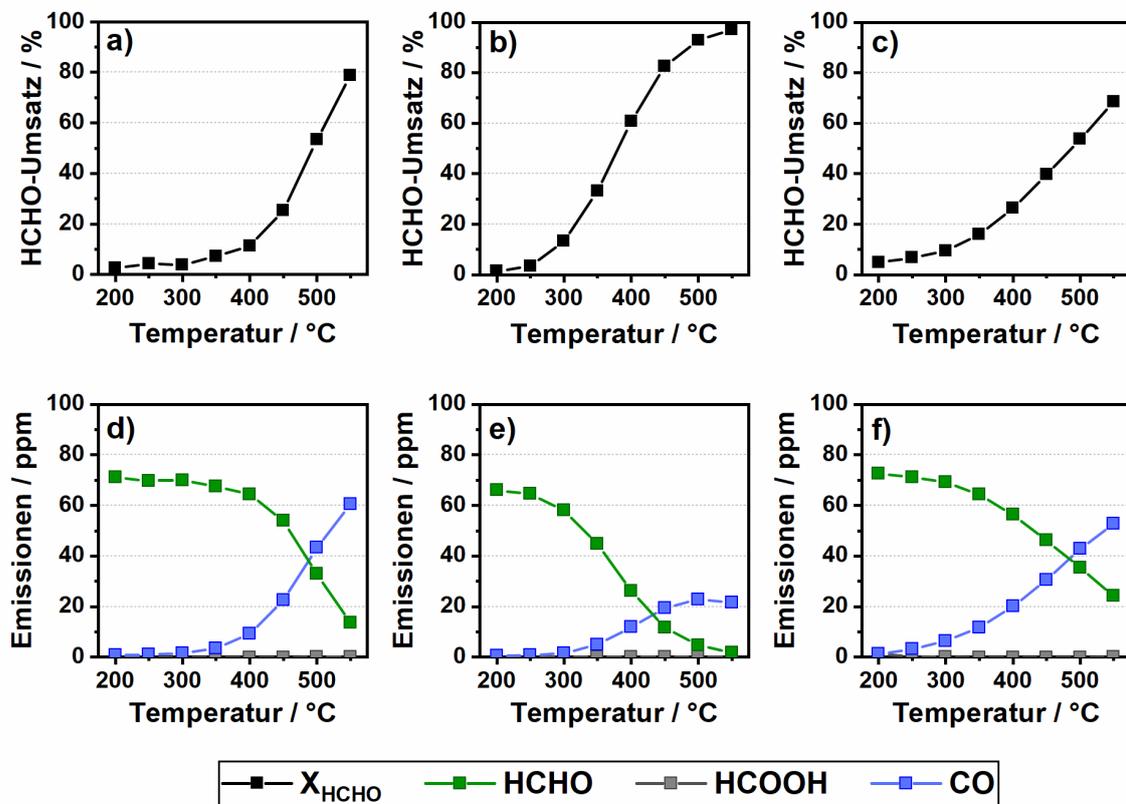


Abbildung 55: HCHO-Umsatz (oben) und detektierte Emissionen (unten) einer HCHO-Oxidations-Gasmischung (80 ppm HCHO, 12% H₂O, 10% O₂ in N₂) über Fe-ZSM-5 (a und d), Cu-SSZ-13 (b und e) und VWTi (c und f).

Der Fe-ZSM-5 und der VWTi zeigten dabei eine mittelmäßige katalytische Aktivität und konnten selbst bei der höchsten Temperatur (550 °C) keinen vollständigen Umsatz erreichen (Fe-ZSM-5 78% Umsatz bzw. VWTi 68% Umsatz). Außerdem setzten beide Katalysatoren HCHO unter diesen Reaktionsbedingungen nahezu vollständig zu CO um. Zusätzlich wurden im Abgas geringe Mengen HCOOH (~1 ppm bei Fe-ZSM-5 und VWTi) bei Temperaturen von 200 °C nachgewiesen. Der Cu-SSZ-13-Katalysator wies eine deutlich bessere Aktivität für die Oxidation von HCHO auf. Mit diesem wurde nicht nur ein nahezu vollständiger Umsatz ab Temperaturen von 500 °C erreicht, sondern auch HCHO zu einem deutlich geringeren Anteil zu CO (22 ppm bei 500 °C) umgesetzt. Zusätzlich wurde CO₂ gebildet, was jedoch in Abbildung 55 nicht dargestellt wird. Von den drei getesteten Katalysatoren war nur der Cu-SSZ-13 in der Lage HCHO unter den gewählten Bedingungen vollständig umzusetzen und größtenteils zu CO₂ zu oxidieren.

Darauffolgend wurden dieselben Katalysatoren in einer Gasmischung, die zusätzlich noch NO und NH₃ enthält (Standard-SCR-Gasmischung), getestet. Normalerweise führen komplexere Gasmischungen zu einer schlechteren katalytischen Aktivität der HCHO-Oxidation, da diese eine größere Möglichkeit an parallel ablaufenden Reaktionen bieten oder eine partielle Inhibierung des Katalysators verursachen können. Überraschenderweise wurde jedoch in den durchgeführten Aktivitätstests ein gegensätzliches Verhalten (Abbildung 56) beobachtet. Für alle drei Katalysatoren konnte eine signifikante Steigerung des HCHO-Umsatzes in der Standard-SCR-Gasmischung im Vergleich zur Oxidationsmischung beobachtet werden. Des Weiteren hatte die Standard-SCR-Gasmischung einen Einfluss auf das Emissionsprofil. Neben den bisher beobachteten Spezies CO, HCOOH und CO₂ wurde zusätzlich HCN detektiert (Abbildung 56, Tabelle 15). Mit diesen Ergebnissen kann die gestiegene Aktivität bei der HCHO-Oxidation durch das Stattfinden einer zusätzlichen und schnelleren Reaktion mit HCHO erklärt werden. Wie bereits bei der oxidativen Mischung gezeigt, haben der Fe-ZSM-5 und der VWTi sowohl ein ähnliches Umsatzverhalten als auch ein vergleichbares Emissionsprofil. Für beide Katalysatoren stieg die Menge an gebildetem HCN mit steigender Temperatur kontinuierlich an und führte so zu maximalen Konzentrationen von 20 ppm (Fe-ZSM-5 450 °C) und 28 ppm (VWTi 500 °C). Der Cu-SSZ-13 zeigte die höchste Konzentration an gebildetem HCN bei niedrigen Temperaturen (25 ppm bei 300 °C), emittierte jedoch bei Temperaturen über 400 °C kein HCN mehr.

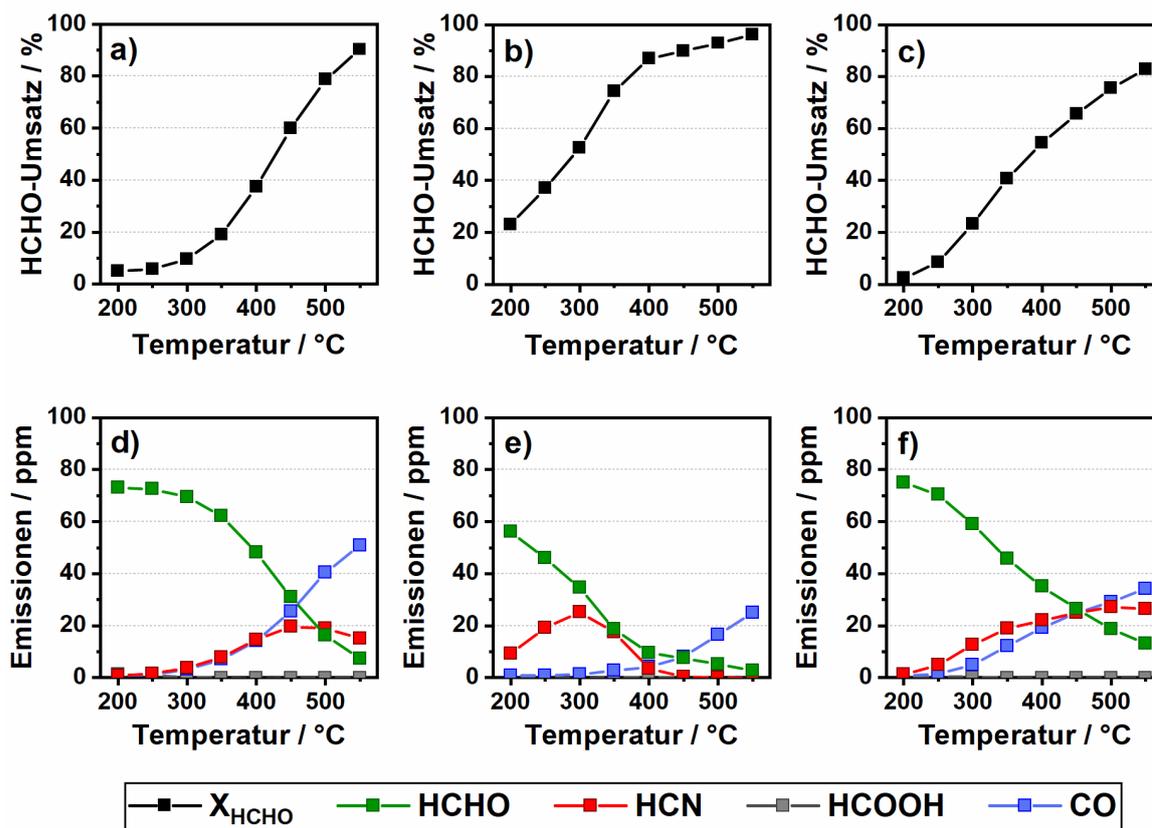


Abbildung 56: HCHO-Umsatz (oben) und detektierte Emissionen (unten) einer Standard-SCR-Mischung (350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 80 ppm HCHO, 12% H₂O, 10% O₂ in N₂) über Fe-ZSM-5 (a und d), Cu-SSZ-13 (b und e) und VWTi (c und f).

Auch bei Verwendung einer Fast-SCR-Gasmischung (NO:NO₂ = 1) kann die HCN-Bildung deutlich beobachtet werden (Abbildung A 10, Tabelle 15). Dabei ist der Einfluss von NO₂ je nach Katalysatorzusammensetzung stark unterschiedlich. So sorgt die Anwesenheit von NO₂ für eine Verbesserung der HCHO-Oxidation im Fall von Fe-ZSM-5 und Cu-SSZ-13 (Abbildungen 56 und A 10), während für den VWTi die Aktivität bei niedrigen Temperaturen zurückgeht. Auch auf die Bildung der HCN-Emissionen hatte die Anwesenheit von NO₂ einen unterschiedlichen Einfluss. Im Vergleich zu den Standard-SCR-Bedingungen wurden höhere HCN-Emissionen für Fe-ZSM-5 und Cu-SSZ-13 bei niedrigen Temperaturen gemessen. Im Fall des VWTi-Katalysators konnte generell eine geringere Emission beobachtet werden. Nur bei hohen Temperaturen (>450 °C) führte die Anwesenheit von NO₂ für alle Proben zu geringeren HCN und erhöhten CO Emissionen. Das NO₂ ist im Allgemeinen für seine oxidativen Eigenschaften bekannt und könnte bei hohen Temperaturen entweder die Oxidation des HCHO zu CO bzw. CO₂ begünstigen oder aber bei der Oxidation von HCN förderlich sein.

Während der VWTi und Fe-ZSM-5 sowohl in Standard- als auch in Fast-SCR-Gasmischung signifikante Mengen HCN selbst bei hohen Temperaturen emittierten,

bildete der Cu-SSZ-13 nur im niedrigen Temperaturbereich HCN. Im Allgemeinen besaß der Cu-Zeolith eine deutlich bessere Aktivität bei der Oxidation von HCHO und konnte dieses auch in großen Teilen zu CO₂ umsetzen. Eine Begründung dafür könnte beispielsweise die schnellere Oxidation eines Reaktionsintermediats bei hohen Temperaturen sein, wodurch die Bildung von HCN verhindert wird. Allerdings ist es ohne genaueres Wissen über den Reaktionsmechanismus und den verschiedenen Einflussfaktoren schwierig abzuschätzen, ob HCN im Fall des Cu-SSZ-13 bei hohen Temperaturen nicht gebildet oder direkt über den Katalysator umgesetzt wird.

Tabelle 15: Gebildete Emissionen (ppm Konzentrationen) in Anwesenheit von 80 ppm HCHO über Fe-ZSM-5, Cu-SSZ-13 und VWTi unter Standard- (Std-) und Fast-SCR-Bedingungen.

| Temperatur [°C] | Fe-ZSM-5 | | | | Cu-SSZ-13 | | | | VWTi | | | |
|--------------------|----------|-----|----------|-----|-----------|-----|----------|-----|---------|-----|----------|-----|
| | Std-SCR | | Fast-SCR | | Std-SCR | | Fast-SCR | | Std-SCR | | Fast-SCR | |
| | CO | HCN | CO | HCN | CO | HCN | CO | HCN | CO | HCN | CO | HCN |
| 200 | 1 | 1 | 1 | 8 | 1 | 9 | 1 | 31 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| 250 | 1 | 2 | 1 | 10 | 1 | 19 | 1 | 30 | 2 | 5 | 2 | 4 |
| 300 | 3 | 4 | 4 | 12 | 1 | 25 | 2 | 24 | 5 | 13 | 6 | 7 |
| 350 | 7 | 8 | 8 | 15 | 3 | 18 | 3 | 6 | 12 | 19 | 13 | 9 |
| 400 | 14 | 15 | 17 | 16 | 4 | 4 | 4 | 1 | 19 | 22 | 21 | 12 |
| 450 | 26 | 20 | 30 | 16 | 8 | 0 | 11 | 0 | 25 | 25 | 29 | 14 |
| 500 | 40 | 19 | 46 | 14 | 17 | 0 | 21 | 0 | 29 | 27 | 36 | 17 |
| 550 | 51 | 15 | 58 | 10 | 25 | 0 | 25 | 0 | 34 | 27 | 47 | 16 |

Das Vorliegen von größeren Mengen HCN ist besonders problematisch, da „die Exposition mit über 300 ppm HCN in der Luft innerhalb weniger Minuten und bei einer Konzentration von 135 ppm HCN in der Luft ab 30 Minuten tödlich sein kann.“²⁶⁴ Bisher wurden HCN-Emissionen vor allem in der Bergbauindustrie, in Metallurgie Werken und bei der Verbrennung von Biomasse festgestellt.²⁶⁵⁻²⁶⁶ In viel geringerer Konzentration wurde Cyanwasserstoff auch im Abgas von Benzin- und Dieselfahrzeugen gefunden, welcher direkt bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe, bei der SCR von NO_x mittels Kohlenwasserstoffen,²⁶⁷⁻²⁷¹ bei der Dehydrierung von Methanamid (Zwischen-/Nebenprodukt während der NH₃ Erzeugung durch Ammoniumformiate) über NH₃-SCR Katalysatoren^{48, 272} oder bei Fehlfunktion von Dreiwege-Katalysatoren gebildet wurde.^{231, 273-274+228} Allerdings wurde bisher noch nicht eine Bildung von HCN über HCHO unter Standard-SCR-Bedingungen berichtet. Daher werden im Folgenden die Bildung und der Ursprung des HCN genauer untersucht. Dafür wird aufgrund der bisherigen Ergebnisse der Fe-ZSM-5 gewählt.

Um einen besseren Eindruck über die Auswirkungen von HCHO auf die Bildung von HCN und die katalytische NO_x -Reduktion zu erhalten, sind in Abbildung 57 der Umsatz von NO_x und NH_3 sowie die Produktselektivitäten der Kohlenstoffspezies unter Standard-SCR-Reaktionsbedingungen dargestellt. „Ein leicht erhöhter NH_3 -Verbrauch wird mit einer zeitgleichen Abnahme der NO_x -Reduktion oberhalb 250 °C beobachtet (Abbildung 57a). Während dieses Prozesses wird HCHO allmählich in CO und HCN umgewandelt und erreicht bei 550 °C einen Umsatz von 90% (Abbildung 57b). Die Selektivität gegenüber Cyanwasserstoff steigt mit der Temperatur bei 400 °C auf bis zu 50%, gefolgt von einer Abnahme auf nur 20% bei 550 °C. Die Oxidation über Fe-ZSM-5 führt ebenfalls zu hohen CO-Emissionen, mit bis zu 75% Selektivität bei der höchsten untersuchten Temperatur.“²²⁸ Bei Temperaturen unterhalb 300 °C kann mit den detektierten Emissionen keine vollständige Selektivität erreicht werden, was auf die Bildung weiterer Nebenprodukte schließen lässt. „In Anbetracht, dass NH_3 bei niedrigen Temperaturen dafür bekannt ist mit Aldehyden zu Aminen zu reagieren,²⁷⁵⁻²⁷⁶ kann die Bildung solcher Verbindungen unterhalb von 300 °C nicht ausgeschlossen werden,²⁷⁷ was die Kohlenstoffbilanz bei diesen Temperaturen wahrscheinlich schließen würde.“²²⁸

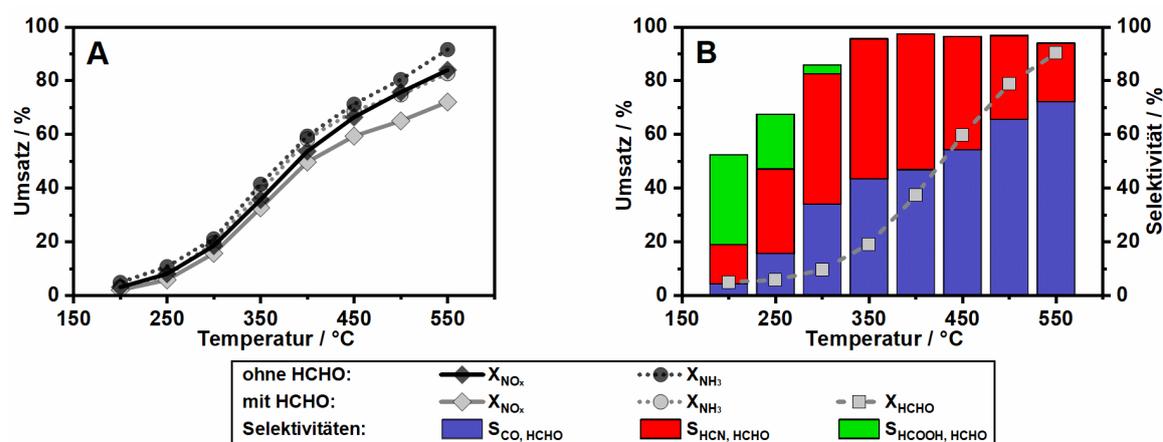


Abbildung 57: a) Vergleich von NO_x - und NH_3 -Umsatz über einen Fe-ZSM-5 unter Standard-SCR Bedingungen (350 ppm NO, 350 ppm NH_3 , 12% H_2O , 10% O_2 in N_2) in An- und Abwesenheit von 80 ppm HCHO, b) HCHO Umsatz und Produktselektivität bezüglich der Bildung von CO, HCN, und HCOOH. Reproduziert von Zengel et al.²²⁸ gemäß den Bedingungen der Commons Attribution 4.0 Lizenz (CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), Copyright © 2020.

„Wie bereits durch den NH_3 -Mehrverbrauch im Verhältnis zum NO -Umsatz angedeutet (Abbildung 57a), scheint die Bildung von HCN direkt mit einer Reaktion zwischen HCHO oder dessen Oxidationszwischen-/Nebenprodukten und NH_3 zusammenzuhängen. Da unter Standard-SCR Bedingungen bei Leerrohrtests keine Gasphasenreaktionen beobachtet werden konnten, die zu Cyanwasserstoff führen (Abbildung A 11), ist die Bildung von HCN offensichtlich eine Folge von Reaktionen des HCHO auf dem SCR-

Katalysator. Im Gegensatz zu früheren Studien in der Literatur, welche die Bildung von HCN über die Reduktion von NO mit CO²⁷³ oder anderen Kohlenwasserstoffen berichteten,²⁶⁸⁻²⁷⁰ zeigen²²⁸ die Ergebnisse dieser Arbeit „zwar einen ähnlichen Selektivitätstrend zur HCN-Bildung, aber in diesem Fall aufgrund der Reaktion zwischen HCHO und NH₃ (Abbildung 58). Der Vergleich der NO-Oxidation (Abbildung 58a) in Gegenwart und Abwesenheit von HCHO zeigt, dass die Umsetzung von HCHO mit der Oxidation von NO um aktive Zentren konkurriert und damit zu einer verringerten NO-Oxidationsaktivität führt. Es konnten jedoch keine HCN-Emissionen gemessen werden. Tatsächlich wurden nur signifikante Mengen von CO und Spuren von HCOOH während der Oxidation von Formaldehyd und der simultanen Oxidation von Formaldehyd und NO über den Fe-ZSM-5 detektiert (Abbildungen 55 und 58a).“²²⁸

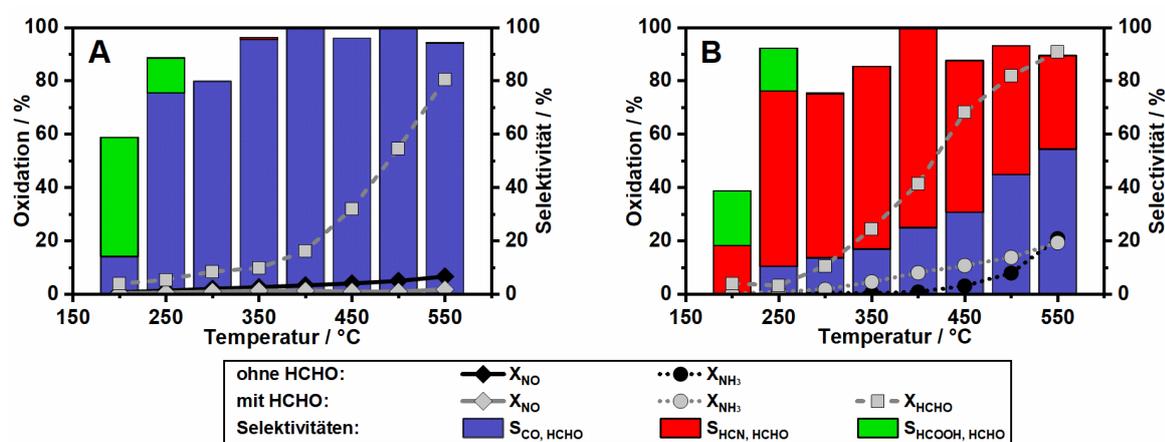


Abbildung 58: Zeitgleiche Oxidation von (A) NO und HCHO bzw. (B) NH₃ und HCHO über einen Fe-ZSM-5 Katalysator. Vergleich von Umsatz und Produktselektivität in An- und Abwesenheit von HCHO in einer Gasmischung bestehend aus 350 ppm NO/NH₃, 0-80 ppm HCHO, 12% H₂O und 10% O₂ in N₂. Reproduziert von Zengel et al.²²⁸ gemäß den Bedingungen der Commons Attribution 4.0 Lizenz (CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), Copyright © 2020.

„Im Falle der NH₃-Oxidation (Abbildung 58b) wurde in Anwesenheit von HCHO ein durchgängig höherer Umsatz von NH₃ bis zu 550 °C beobachtet. Gleichzeitig stieg der Umsatz von Formaldehyd im Vergleich zum NO-Oxidationsprofil im gleichen Temperaturbereich an. Dieser Anstieg des HCHO-Umsatzes könnte in direktem Zusammenhang mit der Bildung des HCN stehen. Ein möglicher Mechanismus für die Bildung von Cyanwasserstoff aus HCHO, während der NH₃-SCR wäre daher im ersten Schritt die Oxidation zu Formiat, gefolgt von der Umwandlung in ein Amid-Zwischenprodukt.“²²⁸ „Im nächsten Schritt würde dieses Formamid entweder zu CO und NH₃ zerfallen oder zu HCN dehydriert werden, wobei der letztere Schritt der wahrscheinlichere ist.“^{48, 272, 278-279} Die beobachtete Bildung von HCOOH (Abbildungen 57b und 58) bei niedrigen Temperaturen unterstützt diesen alternativen Reaktionsweg.“²²⁸

Allerdings können ohne Charakterisierung des Katalysators unter reaktiven Bedingungen keine eindeutigen Aussagen über die vorhandenen Reaktionsintermediate getroffen werden.

Wenn allerdings der vermutete Reaktionspfad über Formiat und Formamid für die Bildung von HCN verantwortlich ist, müsste die Anwesenheit von Wasser einen großen Einfluss auf den Umsatz von HCHO und der Bildung von HCN haben, da H_2O sowohl bei der Bildung des Formamids als auch bei der anschließenden Dehydrierung abgespalten wird. Aus diesem Grund wurde der Wassergehalt der Reaktionsmischung variiert und die Veränderung des HCHO-Umsatzes und der Produktselektivität (Abbildung 59) am VWTi genauer untersucht. Ab 250 °C konnte im Fall des niedrigen H_2O -Anteiles (0,8%) schon ein Umsatz von über 80% erreicht werden, was mehr als das 5-fache des Umsatzes bei 12% H_2O ist. Außerdem wurde unter diesen Bedingungen fast nur HCN und kleine Mengen CO gebildet. Bis hin zu hohen Temperaturen wurde in Anwesenheit von 0,8% Wasser hauptsächlich HCN als Produkt gebildet. Mit steigendem Wassergehalt nimmt die Menge von HCN ab. Bei 200 °C und 250 °C kann zusätzlich beobachtet werden, dass die Selektivität von HCOOH zunimmt. Das könnte bedeuten, dass bei hohen H_2O Konzentrationen die Weiterreaktion von HCOOH verhindert bzw. verlangsamt wird. HCOOH könnte dann zu größeren Teilen zu CO oder CO_2 oxidiert werden.

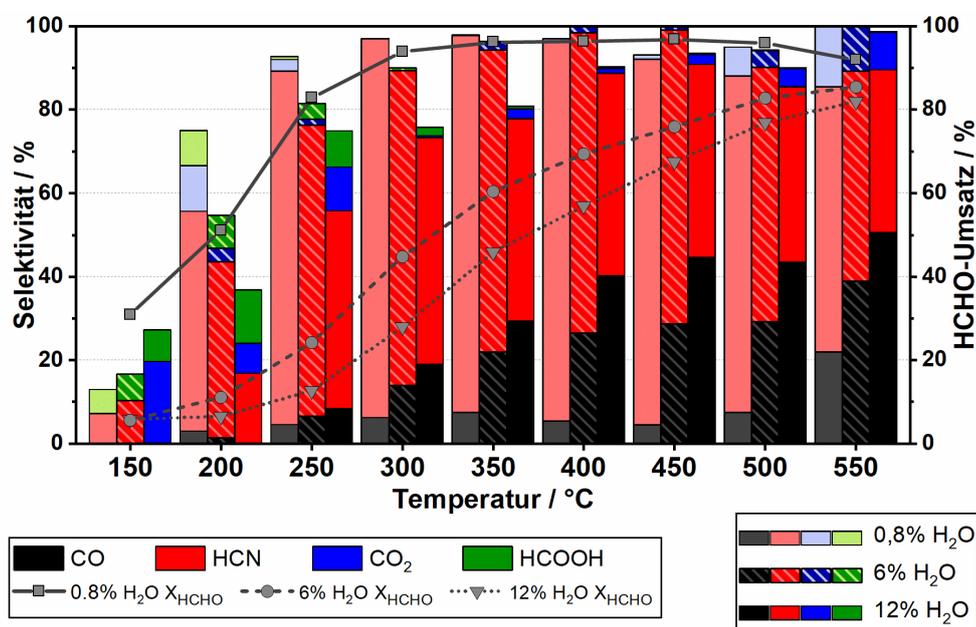


Abbildung 59: Einfluss des Wassergehalts auf den HCHO-Umsatz (rechte Achse) und die Produktselektivität (linke Achse) eines VWTi in einer Standard-SCR-Gasmischung (350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 80 ppm HCHO, 10% O₂, 0,8-12% H₂O in N₂) und einer Raumgeschwindigkeit von 100.000 h⁻¹.

Neben der H_2O -Abhängigkeit der HCN-Bildung ist auch der Einfluss des Druckes von großem Interesse, besonders im Kontext dieser Thesis. Für die katalytischen Tests in

Standard-SCR-Gasmischung und der Variation des Druckes wurde ebenfalls der VWTi verwendet (Abbildung 60). Mit steigendem Druck nahm der Umsatz von HCHO im niedrigen und hohen Temperaturbereich zu. Allerdings blieb er bei 300-350 °C nahezu unverändert. Da bei niedrigen Temperaturen (<300 °C) und höherem Druck, zeitgleich mit Anstieg des HCHO-Umsatzes die Selektivität der gemessenen Produkte sinkt, könnte eine stärkere Bildung von Ablagerungen stattfinden. Bei diesen könnte es sich um die bereits erwähnten Amine handeln, welche aus NH_3 und HCHO gebildet werden. Im Temperaturbereich 300-350 °C wo trotz der höheren Verweilzeit kein Einfluss auf den Umsatz beobachtet wurde, scheint die Druckerhöhung den HCHO-Umsatz zu inhibieren. Da die Oxidation von HCHO und die Bildung von HCN sehr empfindlich gegenüber H_2O sind, könnte in diesem Fall der höhere Partialdruck von H_2O bei erhöhtem Druck die Reaktion inhibieren. Generell verschiebt der hohe Druck die Selektivität von HCN zu CO , wodurch nur geringe Mengen an CO_2 gebildet werden. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Beobachtungen von Kapitel 7.3.1, wo mit steigendem Druck weniger HCN durch die Oxidation der Kohlenwasserstoffe gebildet wurde.

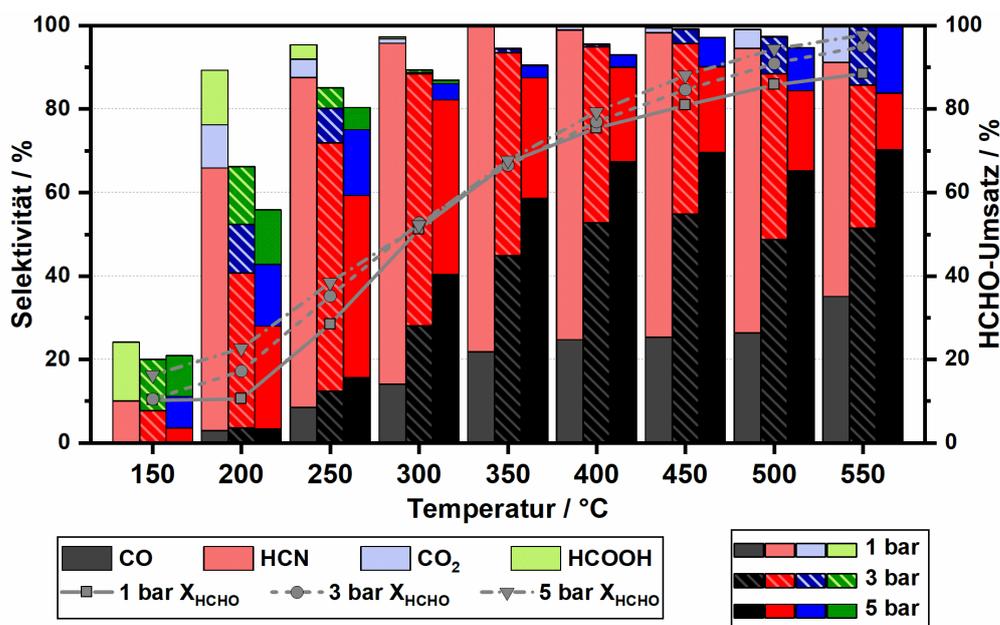


Abbildung 60: Einfluss des Drucks auf den HCHO-Umsatz und die Produktselektivität eines VWTi in einer Standard-SCR-Gasmischung (350 ppm NO , 350 ppm NH_3 , 80 ppm HCHO, 14% O_2 , 4,5% H_2O in N_2) und einer Raumgeschwindigkeit von 100.000 h^{-1} .

Abgesehen von der HCHO-Oxidation und der Bildung von Nebenprodukten ist der Einfluss von HCHO auf die NO_x -Reduktion der Katalysatoren ein wichtiger Aspekt. Daher soll zuletzt der NO_x -Umsatz in An- und Abwesenheit von HCHO verglichen werden (Abbildung 61). Für den Fe-ZSM-5 und den VWTi führt die Anwesenheit von HCHO zu einer Verringerung des NO_x -Umsatzes, welche mit steigender Temperatur zunimmt. Außerdem

steigt der NH_3 -Mehrverbrauch, da NH_3 bei der Bildung von HCN umgesetzt wird. Für den VWTi waren kaum negative Auswirkungen mit einem maximalen Umsatzverlust von 6% (Standard-SCR, 500 °C) und 7% (Fast-SCR, 500 °C) zu beobachten. Im Fall des Fe-ZSM-5 wurden Umsatzverluste von 12% (Standard-SCR, 550 °C) und 10% (Fast-SCR, 450 °C) beobachtet. Anders verhielt sich der Cu-SSZ-13 in Anwesenheit von HCHO. Während dieser keine negativen Auswirkungen bei Temperaturen über 450 °C aufweist, wurde die Niedrigtemperatur stark inhibiert. Ein ähnliches aber weniger stark ausgeprägtes Verhalten, kann auch unter Fast-SCR-Bedingungen beobachtet werden. Interessanterweise emittiert der Cu-SSZ-13 nur in dem Temperaturbereich HCN , in dem er auch einen Großteil seiner katalytischen Aktivität für die Reduktion von NO_x verliert. Während beim VWTi und dem Fe-ZSM-5 der Verlust der Aktivität durch die Konkurrenz der SCR-Reaktionen mit den Reaktionen zur Bildung von HCN erklärt werden kann, scheint der Grund dafür im Fall von Cu-SSZ-13 ein anderer zu sein.

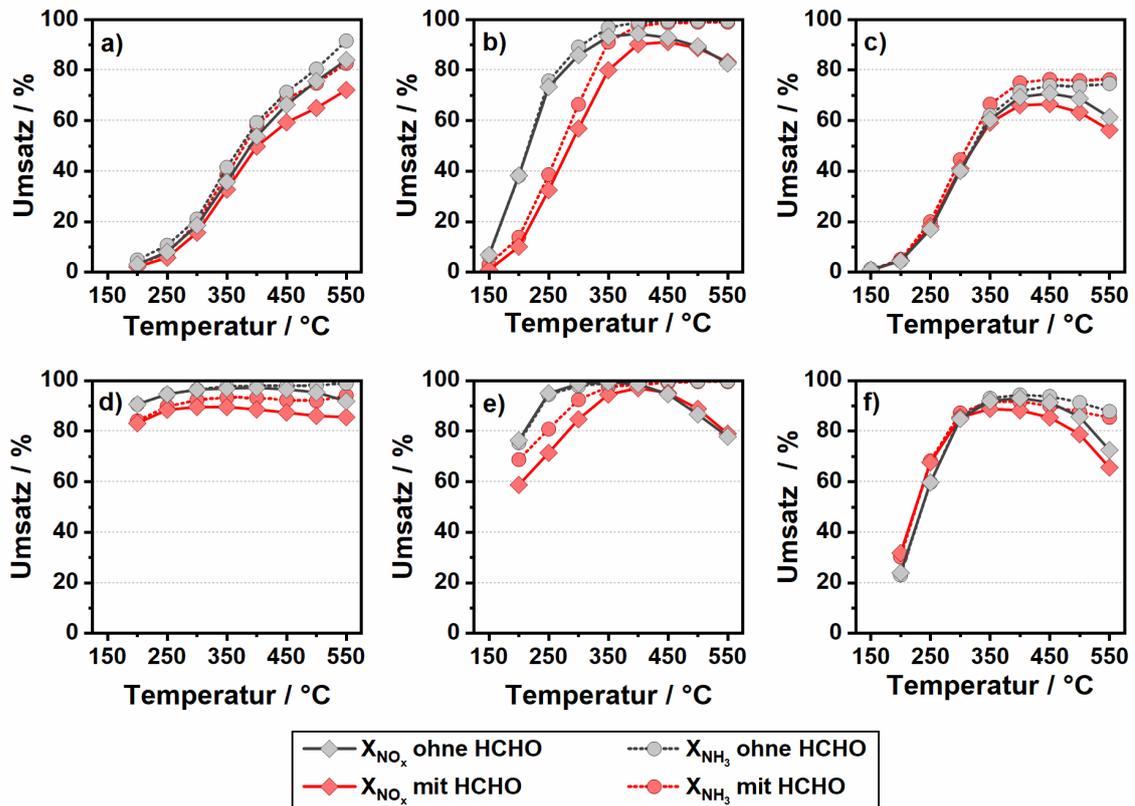


Abbildung 61: NO_x - und NH_3 -Umsatz in An- und Abwesenheit von HCHO während der Standard-SCR (obere Reihe) und Fast-SCR (untere Reihe) über Fe-ZSM-5 (a und d), Cu-SSZ-13 (b und e) und VWTi (c und f). (0-350 ppm NO , 0-175 ppm NO_2 , 350 ppm NH_3 , 0-80 ppm HCHO, 12% H_2O , 10% O_2 in N_2)

Da nur die Aktivität bei niedrigen Temperaturen betroffen ist und HCN unter diesen Bedingungen gebildet wird, könnten die aktiven Cu-Zentren durch die Anwesenheit von HCN vergiftet werden. Vielleicht wird aber auch ein SCR-relevanter Schritt, wie die

Oxidation von NO zu NO₂, inhibiert. Zusätzlich stellt sich die Frage, ob HCN bei hohen Temperaturen nicht mehr gebildet oder schon komplett umgesetzt wird.

8.4 Ergebnisse der *in situ* DRIFTS-Experimente

Um Informationen über mögliche Reaktionsintermediate und Oberflächenspezies während der Bildung von HCN zu erhalten, wurde der Fe-ZSM-5 mit Hilfe von *in situ* DRIFTS unter Reaktionsbedingungen charakterisiert. Die Ergebnisse für die Reaktionen bei 150 °C auf dem Fe-ZSM-5 sind in Abbildung 62 dargestellt.

„Das DRIFT-Spektrum von NH₃ adsorbiert auf Fe-ZSM-5 zeigt für den hier angegebenen Spektralbereich das Auftreten einer Hauptbande um 1450 cm⁻¹. Dies stimmt mit älteren Studien überein,^{128, 138} welche auf NH₃-Adsorption in Form von NH₄⁺-Ionen an Brønsted-Säure-Zentren hinweisen. Die HCHO-Adsorption führt zu einer ausgeprägten Bande um 1580 cm⁻¹, die zuvor der Bildung von Formiaten an den Al- oder Fe-Spezies von Fe-ZSM-5 zugeordnet wurde.²⁸⁰ Die Bildung von Formiaten auf den Fe-Zentren wird auch durch die Studien von Viertelhaus et al.²⁸¹ und von Johnson et al.²⁸² über Fe(II)- und Fe(III)-Formiatkomplexe, mit charakteristischen Banden zwischen 1586-1625 cm⁻¹ aufgrund asymmetrischer Streckfrequenzen von CO- oder OCO-Gruppen, gestützt. Die schwächeren Banden, die bei 1321 cm⁻¹, 1348 cm⁻¹, 1369 cm⁻¹ und 1402 cm⁻¹ auftreten, können ebenfalls auf symmetrische Streckschwingungen von Formiaten zurückgeführt werden.^{281, 283} Bei der Dosierung eines kombinierten Gasgemisches bestehend aus NH₃, HCHO und O₂ auf Fe-ZSM-5 wurden zusätzliche Banden bei 1666 cm⁻¹, 1678 cm⁻¹, 1691 cm⁻¹, 1708 cm⁻¹ und 1726 cm⁻¹ beobachtet. Mit einer geringen oder keiner Verschiebung wurde die intensivste Bande bei 1691 cm⁻¹ in mehreren Studien als Fingerabdruck von adsorbiertem Formamid bezeichnet.²⁸⁴⁻²⁸⁷⁺²²⁸

„Weitere charakteristische Banden des adsorbierten Formamids wurden für niedrigere bzw. höhere Wellenzahlen berichtet und den NH-, NH₂-, CH- und CO-Streckschwingungen auf α-Fe₂O₃,²⁸⁸ Fe₂O₃/SiO₂²⁸⁶ und amorphem Siliciumdioxid zugeordnet.²⁸⁷ Diese Banden konnten in unserer Studie aufgrund der Überschneidung mit anderen adsorbierten Spezies, insbesondere Formiate, nur teilweise identifiziert werden.“²²⁸

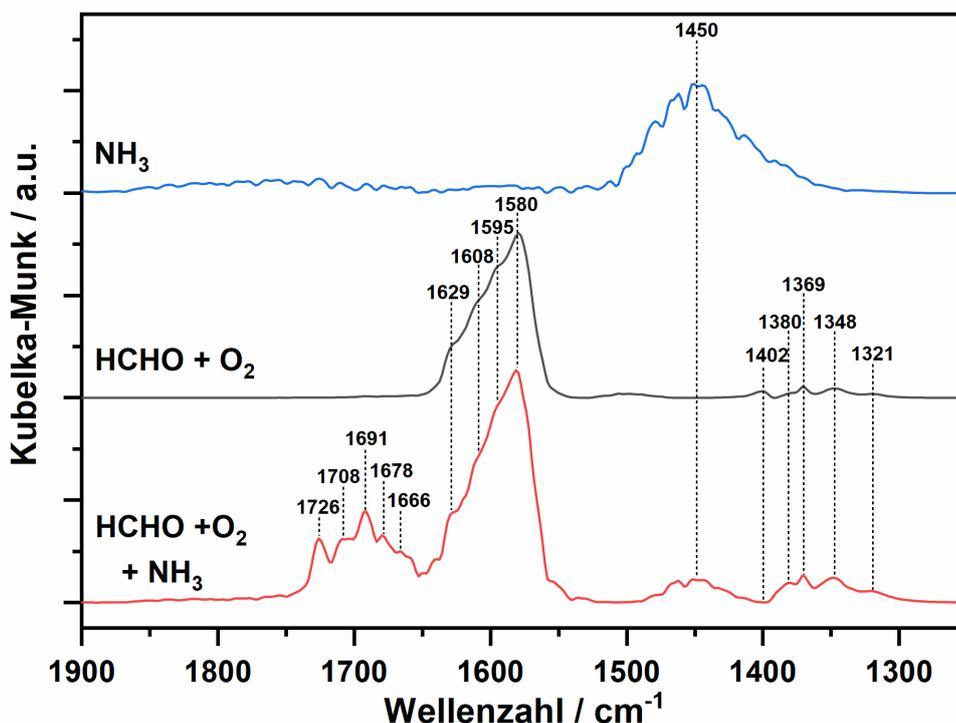


Abbildung 62: Aufgenommene in situ DRIFT-Spektren eines Fe-ZSM-5 bei einer Temperatur von 150 °C nach Exposition mit NH_3 (150 ppm NH_3 in N_2 , blaue Linie), $\text{HCHO} + \text{O}_2$ (25 ppm HCHO , 5% O_2 in N_2 , schwarze Linie) und $\text{HCHO} + \text{O}_2 + \text{NH}_3$ (25 ppm HCHO , 150 ppm NH_3 , 5% O_2 in N_2 , rote Linie) und anschließendem spülen in N_2 . Reproduziert von Zengel et al.²²⁸ gemäß den Bedingungen der Commons Attribution 4.0 Lizenz (CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), Copyright © 2020.

Des Weiteren wurden Spektren nach der Exposition mit der Reaktionsmischung $\text{HCHO} + \text{NH}_3 + \text{O}_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen (Abbildung 63a). Bei höheren Temperaturen wurde dabei ein Rückgang der Banden, besonders bei 1691 cm^{-1} , beobachtet, was für einen stärkeren Umsatz des Formamids sprechen könnte. Interessanterweise wurde die Bande bei 1726 cm^{-1} ausgeprägter bei 200 °C . In einer kürzlich erschienenen Studie wurde diese Bande ebenfalls Formamid mit einer unterschiedlichen Symmetrie der Adsorption zugeordnet.²³⁰ Trotz der Verringerung der Formamid-Banden konnte keine Banden für gebildetes CN^- beobachtet werden. Daher wird vermutet, dass CN^- nur sehr schwach am Zeolithen oder der Fe-Spezies adsorbiert.

Um die Rolle von HCOOH bei der Bildung von HCN weiter zu untersuchen, wurde eine Mischung aus $\text{HCOOH} + \text{NH}_3 + \text{O}_2$ über einen Zeitraum von fünf Minuten über den Katalysator dosiert. Wie in Abbildung 63b zu sehen ist, werden bei dieser Gasmischung dieselben Banden gebildet, wie in Anwesenheit von HCHO . Allerdings wurde zusätzlich eine weitere Bande bei 1623 cm^{-1} bei den Temperaturen 150 °C und 200 °C detektiert. Diese Bande kann der Biegeschwingung von H_2O zugeordnet werden.²⁸⁹ H_2O könnte durch die Zersetzung von HCOOH zu H_2O und CO gebildet oder durch Verunreinigungen

im HCOOH-Sättiger auf den Katalysator aufgetragen worden sein. Ein weiterer Unterschied ist das Intensitätsverhältnis der Banden 1692 cm^{-1} und 1726 cm^{-1} . In Anwesenheit von HCHO ist die Bande bei 1726 cm^{-1} ausgeprägter, während bei Verwendung von HCOOH die Bande bei 1692 cm^{-1} unter allen Testbedingungen dominiert. Eine Erklärung dafür könnte die unterschiedliche Expositionszeit der beiden Testreihen sein, da die Reaktionsmischung mit HCOOH nur 5 Minuten anstatt 30 Minuten über den Katalysator gegeben wurde. Die Formamid-Spezies bei 1726 cm^{-1} könnte deutlich langsamer gebildet werden als die bei 1692 cm^{-1} . In einer kürzlich erschienenen Studie²³⁰ wurde das Auftreten der höheren Bande (1726 cm^{-1}) erst nach längerer Exposition beobachtet. Für eine genauere Aussage bedarf es jedoch weitere und vor allem ausführlichere Messungen.

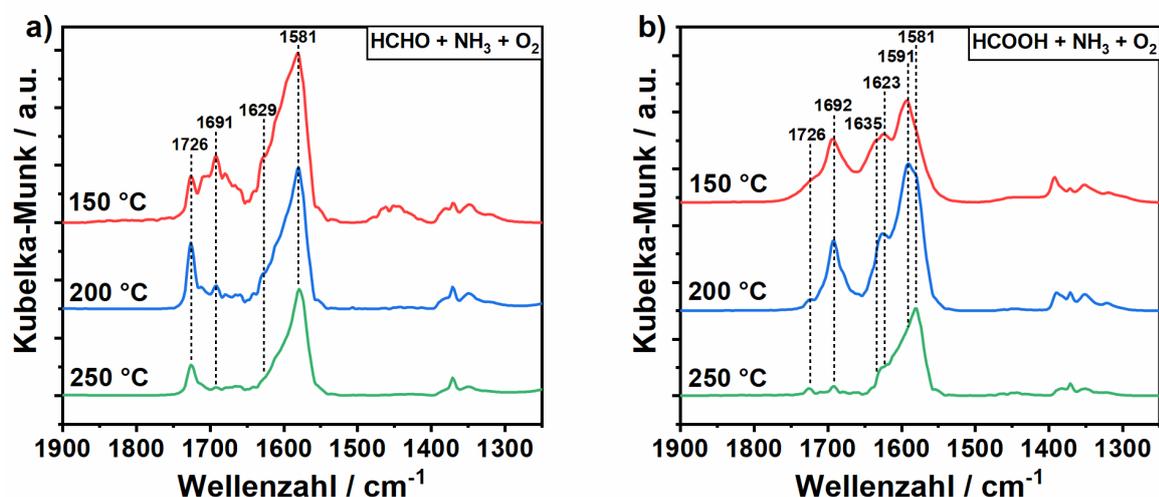


Abbildung 63: Aufgenommene in situ DRIFT-Spektren eines Fe-ZSM-5 nach Exposition mit a) HCHO + O₂ + NH₃ bei 150 °C (rot), 200 °C (blau) und 250 °C (grün) bzw. mit b) HCOOH + O₂ + NH₃ bei 150 °C (rot), 200 °C (blau) und 250 °C (grün) und anschließend spülen in N₂.

8.5 Zusammenfassung und mechanistische Schlussfolgerung

Die Anwesenheit von HCHO in einer typischen SCR-Gasmischung kann eine Vielzahl unterschiedlicher Effekte auf die gebräuchlichen NH₃-SCR-Katalysatoren haben. Neben einer Verringerung des NO_x-Umsatzes ist vor allem die unerwartete Bildung von hochgiftigem HCN problematisch. Dieses Abbauprodukt wurde über alle drei Katalysatoren in hohen Konzentrationen gebildet. So wurden in den ungünstigsten Fällen bis zu 25 ppm HCN über den Cu-SSZ-13 (300 °C unter Standard-SCR-Bedingungen), bis zu 27 ppm über den VWTi (500 °C unter Standard-SCR-Bedingungen) und bis zu 20 ppm über den Fe-ZSM-5 (450 °C unter Standard-SCR-Bedingungen) emittiert. Während Fe-ZSM-5 und VWTi einen ähnlichen Einfluss von HCHO auf den NO_x-Umsatz zeigen und

ein vergleichbares Emissionsprofil aufweisen, verhält sich der Cu-SSZ-13 deutlich unterschiedlich. Der Cu-SSZ-13 ist im niedrigen Temperaturbereich stark deaktiviert und bildete dabei große Mengen an HCN. Im Gegensatz zu den anderen beiden Katalysatoren zeigt der Cu-SSZ-13 dafür weder HCN Emissionen noch einen Einfluss von HCHO auf den NO_x-Umsatz bei Temperaturen über 450 °C. Um das Verhalten der Katalysatoren zu erklären, musste die Bildung des HCN genauer verstanden werden, weshalb gezielte katalytische Aktivitätstests und Charakterisierung unter Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden.

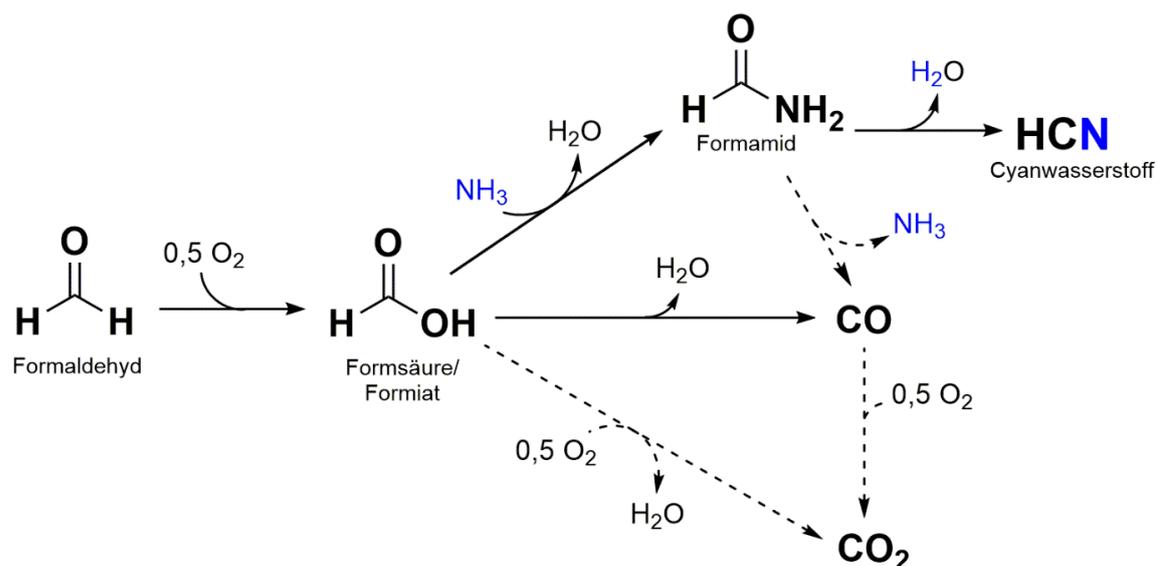


Abbildung 64: Möglicher Mechanismus zur Bildung von HCN über SCR-Katalysatoren durch die Reaktion von HCHO mit NH₃. Gestrichelte Pfeile deuten ungünstigere Reaktionspfade an. Angepasste Abbildung von Zengel et al.²²⁸ gemäß den Bedingungen der Commons Attribution 4.0 Lizenz (CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), Copyright © 2020.

Durch die erhaltenen Informationen der katalytischen Aktivitätstests in Kombination mit den Ergebnissen der DRIFTS-Studie und in der Literatur bereits bekannten Ergebnissen wurde folgender Mechanismus (Abbildung 64) aufgestellt. In einem ersten Schritt wird Formaldehyd oxidiert und in Form des Formiats auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Das Formiat bzw. die Formsäure konnte als Intermediat sowohl in der Gasmischung als auch direkt auf der Katalysatoroberfläche nachgewiesen werden. In Abwesenheit von NH₃, zerfällt HCOOH zu CO und H₂O oder wird zu CO₂ oxidiert. In Anwesenheit von NH₃ reagiert das Formiat zu Formamid. Dieses Intermediat konnte ebenfalls mittels DRIFTS-Messungen auf der Katalysatoroberfläche nach Exposition mit HCHO, O₂ und NH₃ beobachtet werden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass vergleichbare Banden (Formamid) erscheinen, wenn statt HCOH HCOOH dosiert wird. Die anschließende Dehydrierung von Formamid zu HCN ist eine in der Literatur bekannte Reaktion und ist

unter den vorgegeben Bedingungen möglich.²⁷⁸ Experimente mit variierendem Wassergehalt konnten zudem eine starke inhibierende Wirkung von H₂O zeigen. Im Hinblick auf den vorgeschlagenen Mechanismus scheint dies logisch zu sein, da für die Bildung von HCN zweimal H₂O abgespalten werden muss, was im Wasserüberschuss deutlich erschwert wird. Trotz dieser signifikanten Erkenntnisse bleiben einige Fragen offen. So ist zum Beispiel nicht sicher, ob der aufgestellte Mechanismus für alle SCR-Katalysatoren auf dieselbe Weise gültig ist. Vor allem der Cu-SSZ-13 zeigte bei der Emission von HCN ein deutlich unterschiedliches Verhalten verglichen mit den anderen Katalysatoren. Des Weiteren wurde die Charakterisierung in Abwesenheit von H₂O durchgeführt. Da H₂O einen großen Einfluss auf die Reaktion hat, könnte das den Mechanismus verändern. Außerdem wäre es nützlich Tests mit dosiertem HCN durchzuführen, um Informationen über die Zersetzung von HCN und der Aktivität der Katalysatoren zu bekommen.

Da in Kapitel 7 bei der Oxidation der Kohlenwasserstoffe HCN zeitgleich mit HCHO gebildet wurde, ist die Reaktion von HCHO mit NH₃ in diesem Fall eine plausible Erklärung für die Emission von HCN. Dies würde außerdem zu der Druckabhängigkeit der HCN-Bildung passen. Wie in Abbildung 60 gezeigt wird, verringert steigender Druck deutlich die Menge an gebildetem HCN. Dasselbe Verhalten konnte auch bei den HCN-Emissionen während der Kohlenwasserstoffoxidation beobachtet werden.

Zur Entfernung von HCN-Emissionen wurden in der Literatur verschiedene Materialien vorgeschlagen,^{231, 290-291} darunter auch Pt-basierten Katalysatoren, die typischerweise im Abgasstrang zur Entfernung von potenziellen NH₃-Schlupfemissionen nach dem SCR-Katalysator vorhanden sind. Nachteilig an diesen sind die hohe Selektivität zu N₂O und NO_x bei der Umsetzung von HCN sowie die unzureichende Aktivität bei niedrigen Temperaturen.^{231, 290} Aus diesem Grund wäre es vorteilhafter die Bildung von HCN bzw. die Anwesenheit von HCHO von vornherein zu verhindern. In diesem Kontext würde sich die Implementierung eines DOC vor dem SCR anbieten. Vor allem bei der kombinierten Anwendung beider Katalysatorsysteme vor dem Turbolader, bei höheren Verweilzeiten und höheren Temperaturen, könnte so die Bildung von HCN erfolgreich unterbunden werden.

9 Kombination aus Dieseloxydations- und SCR-Katalysator unter Vorturbolader-relevanten Bedingungen⁵

9.1 Einleitung und Vorgehensweise

Durch die Positionierung des SCR-Katalysators vor dem Turbolader konnte der NO_x-Umsatz, bedingt durch die grundsätzlich höhere Temperatur in Motornähe und die längere Verweilzeit, signifikant erhöht werden. Allerdings kann das mögliche Potential dieser Positionierung durch die Anwesenheit von Katalysatorgiften, wie kohlenwasserstoffhaltigen Verbindungen, limitiert werden. Wenn aufgrund des beschränkten Platzes kein oder nur ein unzureichend kleiner DOC vor dem SCR-Katalysator positioniert ist, können diese Kohlenwasserstoffe in erheblichen Mengen vorhanden sein. Wie in den vorangegangenen Kapiteln (Kapitel 6 und 7) beschrieben, führen diese nicht nur zur Inhibierung der katalytischen Aktivität und zu unerwünschten Nebenreaktionen, sondern auch zu signifikanten Gasphasenreaktionen. Dabei kommt es unter anderem zu einem Mehrverbrauch an NH₃ und zur Bildung gesundheitsschädlicher Emissionen wie HCHO oder HCN. Da die Umsetzung der resultierenden Abbauprodukte teils herausfordernd sein kann und die Kohlenwasserstoffe einen großen Einfluss auf die SCR-Aktivität und den NH₃-Verbrauch bei erhöhtem Druck haben, ist die Positionierung eines effizienten DOC vor dem SCR-Katalysator in Vorturbolader-Position sinnvoll. Aus diesem Grund soll im Rahmen dieses Kapitels die Kombination eines SCR-Katalysators mit einem DOC getestet werden. Dabei soll der DOC nicht nur die Kohlenwasserstoffe umsetzen, bevor diese den SCR-Katalysator erreichen, sondern auch die NO-Oxidation zu NO₂ katalysieren und somit die Fast-SCR bei einem NO/NO₂-Verhältnis nahe 1 ermöglichen. Der höhere Druck und die höheren Temperaturen könnten dabei die NO-Oxidation über den DOC deutlich steigern und auf diese Weise die Fast-SCR bei niedrigeren Temperaturen ermöglichen. Zusammen mit der größeren Verweilzeit und der geringeren Inhibierung durch Kohlenwasserstoffe könnte so eine besonders starke Umsatzsteigerung erreicht werden. Vor allem Katalysatoren, die durch Fast-SCR-Bedingungen stark begünstigt werden, wie beispielsweise Fe-Zeolithe, könnten von einer solchen Anordnung deutlich profitieren.

Gegenstand dieses Kapitels ist die Evaluierung einer kombinierten Anwendung von DOC und SCR-Katalysator unter Vorturbolader-ähnlichen Bedingungen. Zu diesem Zweck wird ein Pt/Al₂O₃-Katalysator als DOC verwendet und dieser, sowohl separat als auch in Kombination mit den entsprechenden SCR-Katalysatoren (Fe-ZSM-5, Cu-SSZ-13, VWTi),

⁵ Teile der Ergebnisse dieses Kapitels wurden in Zusammenarbeit mit Andreas Curland im Rahmen seiner Technikerarbeit „Untersuchung des Druckeinflusses auf die Stickoxid-Entfernung im Abgas von Magermotoren“ erarbeitet.

im angepassten Hochdruck-Teststand gemessen. Dabei wird nicht nur die Veränderung des NO_x -Umsatzes, sondern auch die gebildeten Emissionen in An- und Abwesenheit eines vorgeschalteten DOC unter variierendem Druck untersucht.

9.2 Reaktionsbedingungen und Anpassung des Teststands

Da für eine gleichzeitige Testung von DOC und SCR-Katalysator NH_3 erst nach dem DOC dosiert werden kann, musste der Teststand entsprechend umgebaut werden. Für diesen Zweck wurde ein zweiter Reaktor, in den der DOC eingesetzt werden sollte, in den Teststand implementiert (2-Reaktor-Aufbau). Dieser Reaktor ist exakt gleich wie der SCR-Reaktor aufgebaut und wurde vor diesem positioniert. Die zusammengestellte Gasmischung ohne NH_3 wurde daher zuerst durch den DOC-Reaktor und anschließend durch den SCR-Reaktor geleitet. Zwischen DOC- und SCR-Reaktor wurde die benötigte Menge NH_3 in einem N_2 -Trägerstrom dosiert (Abbildung 65). Der Rückdruckregler befand sich, wie auch in der normalen Anwendung, hinter dem SCR-Reaktor und setzte die beiden Reaktoren gleichzeitig unter Druck.

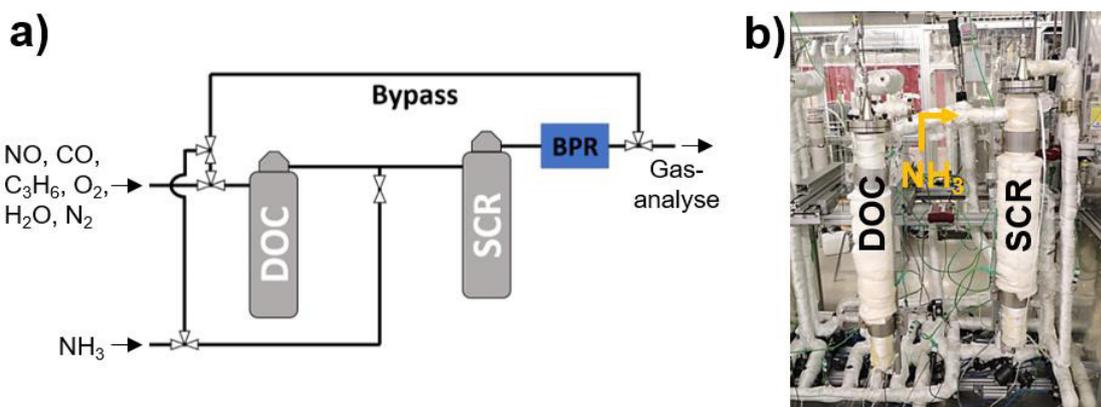


Abbildung 65: a) Teststandschematische Darstellung des 2-Reaktor-Aufbaus für die gemeinsamen Tests von DOC und SCR-Katalysator unter erhöhtem Druck. Der Rückdruckregler (BPR) baut den Druck für die beiden Reaktoren auf. b) Foto des Hochdruckteststands mit zwei Reaktoren und separater NH_3 -Dosierung.

Der für diese Studie verwendete DOC wurde mit Unterstützung von Dr. Patrick Lott mittels Trockenimprägnierung hergestellt, hatte eine Pt-Beladung von 2,0 Gew.-%, eine spezifische Oberfläche von 170 g m^{-2} und eine Dispersion der Edelmetallspezies von 26%. Der $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator wurde ähnlich wie Kapitel 4.3 auf einen Wabenkörper (3,0 cm Länge, 2,54 cm Durchmesser) aufgetragen, bis eine Washcoat-Beladung von 2,4 g erreicht wurde.

Vor den katalytischen Tests mit der gleichzeitigen Messung von DOC und SCR-Katalysator wurden DOC und SCR jeweils separat im 1-Reaktor-Aufbau mit angepassten

Gasmischungen untersucht. Für die katalytischen Tests mit separatem DOC wurden Gasmischungen mit CO (1000 ppm CO), CO und NO (1000 ppm CO, 500 ppm NO) und CO, NO und C₃H₆ (1000 ppm CO, 500 ppm NO, 500 ppm C₃H₆) bei einer Raumgeschwindigkeit von 100.000 h⁻¹ verwendet. In den Gasmischungen waren außerdem noch 10% O₂ und 5% H₂O in N₂-Trägergas enthalten. Für die Testung der einzelnen SCR-Katalysatoren wurde die bisher verwendete Standard-SCR-Gasmischung an die Konzentrationen der DOC-Tests angepasst. Die resultierende Gasmischung für die SCR-Katalysatoren setzte sich somit aus 1000 ppm CO, 500 ppm C₃H₆, 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 10% O₂ und 5% H₂O in N₂ zusammen. Die Aktivität der SCR-Katalysatoren wurde ebenfalls bei einer Raumgeschwindigkeit von 100.000 h⁻¹ gemessen. Für die kombinierten Tests wurde dieselbe Mischung verwendet, allerdings wurde das NH₃ direkt nach dem DOC separat dosiert. Des Weiteren wurde neben einer Raumgeschwindigkeit von 100.000 h⁻¹ auch eine von 150.000 h⁻¹ gemessen, um eine Verkürzung des Katalysators auf 2/3 des Volumens zu simulieren. Ansonsten gleicht die Testprozedur für die katalytischen Aktivitätsmessungen der in Kapitel 7.2 beschrieben. Die bei dieser Versuchsreihe verwendeten Wabenkörper waren VWTi #6 (DOC+SCR), Fe-ZSM-5 #6 (DOC+SCR) und Cu-SSZ-13 #5 (DOC+SCR).

9.3 Katalysatorleistung des separaten Dieseloxydationskatalysators

Bevor im folgenden Abschnitt die Kombination von DOC und SCR evaluiert werden kann, muss zuerst die katalytische Aktivität des separaten DOC und der Einfluss des Druckes auf diesen untersucht werden. Hierbei wurden unterschiedlich komplexe Gasmischungen bei 1 bar, 3 bar und 5 bar Druck getestet (Abbildung 66).

Für eine Gasmischung die nur CO enthält (Abbildung 66a), kann eine vollständige Oxidation von CO schon bei Temperaturen oberhalb 150 °C beobachtet werden. Der veränderte Druck und die dadurch höhere Verweilzeit haben durch diesen steilen Anstieg des Umsatzes keinen erkennbaren Einfluss. Wird zu dieser Mischung noch NO gegeben (Abbildung 66b), kann die Oxidation von NO zu NO₂ mit einem maximalen Wert von 40% bei atmosphärischem Druck beobachtet werden. Die Oxidation von NO scheint keinen sichtbaren Einfluss auf die zeitgleiche CO-Oxidation zu haben, allerdings werden kleinere Mengen an N₂O bei 200 °C emittiert. Dieses N₂O ist auf die sehr schwache Reduktion von NO_x mit CO bei Temperaturen um 225 °C zurückzuführen, was auch den Knick im Verlauf der NO-Oxidation bei 250 °C erklären könnte.²⁹²⁻²⁹³ Die Erhöhung des Drucks hat nur einen wesentlichen Effekt auf die Oxidation von NO, welche zu einer Umsatzsteigerung

über den gesamten Temperaturbereich und einer maximalen Oxidation von 60% bei 5 bar und 400 °C führt.

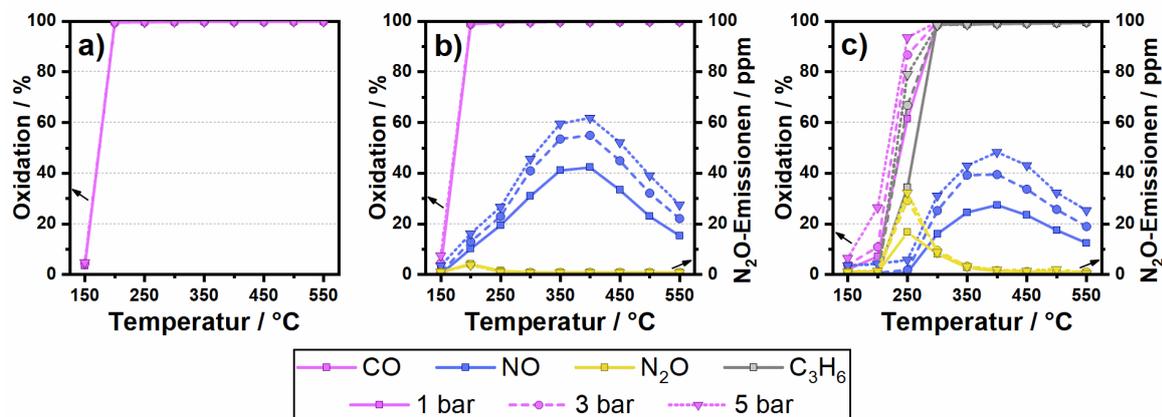


Abbildung 66: Oxidationsaktivität des Pt/Al₂O₃-Katalysators bei einer GHSV von 100.000 h⁻¹ und unterschiedlichen Gasmischungen: a) 1000 ppm CO, 10% O₂, 5% H₂O in N₂. b) 1000 ppm CO, 500 ppm NO, 10% O₂, 5% H₂O in N₂. c) 1000 ppm CO, 500 ppm NO, 500 ppm C₃H₆, 10% O₂, 5% H₂O in N₂.

Da in realen Gasmischungen auch unverbrannte Kohlenwasserstoffe enthalten sind, wurde dieser Gasmischung noch C₃H₆ zugefügt (Abbildung 66c). Bei Anwesenheit von C₃H₆ verschiebt sich der Light-off der CO-Oxidation um ca. 50 °C zu höheren Temperaturen und ist deutlich flacher als ohne C₃H₆. Des Weiteren wird die Oxidation von NO bis 250 °C unterbunden und eine deutliche Emission von bis zu 17 ppm N₂O bei 250 °C beobachtet. Der Rückgang der NO-Oxidation unterhalb von 250 °C hat mehrere Gründe. NO₂ wird in Anwesenheit von Reduktionsmitteln, in diesem Fall CO und C₃H₆, zu NO reduziert,⁵² weshalb eine sichtbare Oxidation von NO zu NO₂ erst bei vollständigem Umsatz dieser Reduktionsmittel stattfindet. Zudem kann C₃H₆ sowohl mit NO als auch mit NO₂ reagieren und diese Stickoxide unselektiv zu N₂ umsetzen. Dabei entsteht außerdem das unerwünschte Nebenprodukt N₂O in größeren Mengen.^{53, 294-295} Der Rückgang des Umsatzes für die CO-, C₃H₆- und NO-Oxidation in dieser Gasmischung lässt sich durch die gegenseitige Inhibierung der Spezies durch Konkurrenz um freie Adsorptionsplätze erklären.²⁹² Wie bei der Messung ohne Propylen steigen die Umsätze aller Komponenten bei steigendem Druck an. Vor allem die NO-Oxidation profitiert von dem höheren Druck mit einem maximalen Umsatz von 48% bei 400 °C und 5 bar Druck im Vergleich zu nur 27% unter atmosphärischen Bedingungen (1 bar Druck). Problematisch ist allerdings die beachtlich stärkere Bildung von N₂O im niedrigen bis mittleren Temperaturbereich (200-300 °C) bei erhöhtem Druck. Diese steigt mit höherem Druck von 17 auf 32 ppm emittiertem N₂O. Da N₂O ein nur schwer umzusetzendes und gleichzeitig sehr klimaschädliches Gas ist, sollte die Bildung solch großer Mengen nicht vernachlässigt werden.

Generell konnte aber ein positiver Einfluss der Druckerhöhung auf den DOC beobachtet werden. Durch den vollständigen Umsatz der Kohlenwasserstoffe und der begünstigten NO-Oxidation sollte eine deutliche Leistungssteigerung des nachgeschalteten SCR-Katalysators möglich sein.

9.4 Gemeinsame Testung von Dieseloxydations- und SCR-Katalysator

Bevor die einzelnen SCR-Katalysatoren mit den kombinierten Systemen verglichen werden können, müssen diese mit derselben Gasmischung (1000 ppm CO, 500 ppm C₃H₆, 500 ppm NO und 500 ppm NH₃) wie im Fall der Kombinationstests getestet werden. Die Ergebnisse der SCR-Katalysatoren mit und ohne vorgeschaltetem DOC sind in Abbildungen 67 (Fe-ZSM-5), 68 (Cu-SSZ-13) und 69 (VWTi) dargestellt. Die Ergebnisse der SCR-Katalysatoren ohne DOC zeigen ein mit Kapitel 7.3 vergleichbares Verhalten.

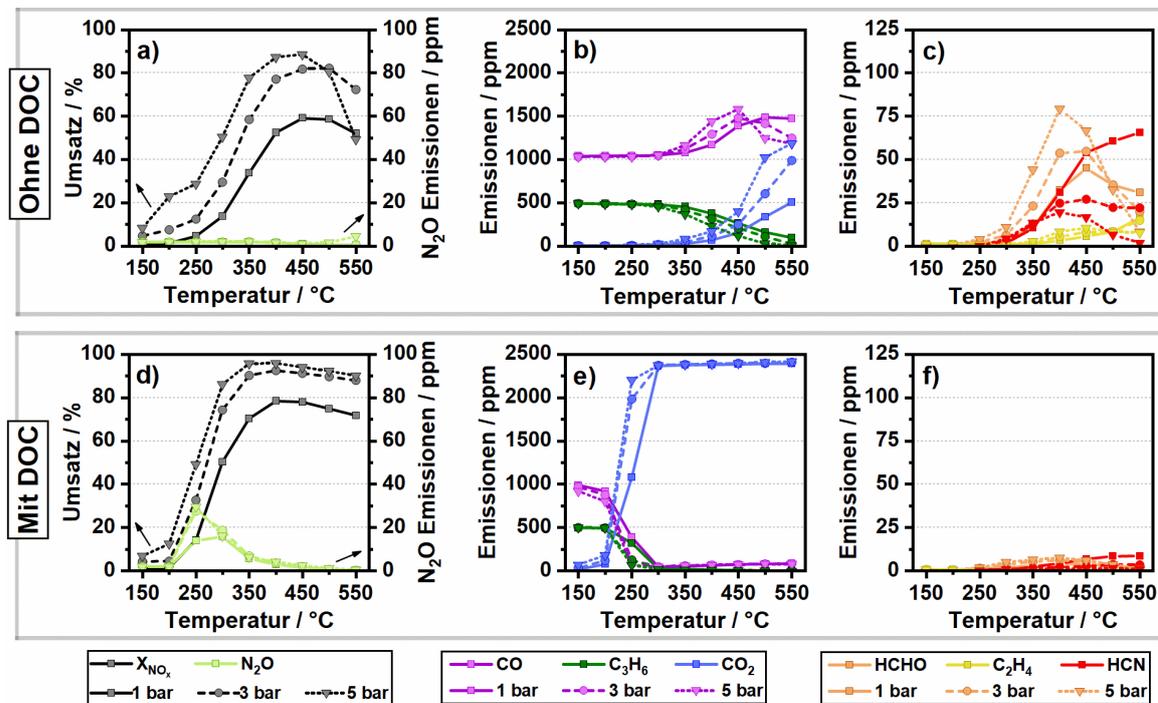


Abbildung 67: NO_x-Umsatz und kohlenstoffbeinhaltende Emissionen eines Fe-ZSM-5 ohne (a, b, c) und mit (d, e, f) vorgeschaltetem DOC bei einer Gasmischung bestehend aus 1000 ppm CO, 500 ppm C₃H₆, 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 10% O₂ und 5% H₂O in N₂ und einer Raumgeschwindigkeit von 100.000 h⁻¹.

Die katalytische Aktivität von Fe-ZSM-5 (Abbildungen 67a, b und c) wird durch die vorhandenen Kohlenwasserstoffe inhibiert, was besonders bei hohen Temperaturen und hohem Druck beobachtet werden kann. Die kohlenstoffbeinhaltenden Verbindungen können unter den getesteten Bedingungen nur unvollständig umgesetzt werden, was zur Bildung von signifikanten Mengen an CO, HCHO und HCN führt. Die Erhöhung des Drucks

begünstigt die Oxidation der Kohlenwasserstoffe, was sich vor allem in größeren CO_2 -Mengen und geringeren Mengen an C_3H_6 , CO und HCN bemerkbar macht. Die Bildung von HCHO wird mit steigendem Druck in den niedrigeren Temperaturbereich verschoben und verstärkt. Die größeren Mengen an HCHO sind auf den höheren Umsatz von C_3H_6 zurückzuführen.

In Abbildungen 67d, e und f ist die Katalysatorleistung mit vorgeschaltetem DOC abgebildet. Wie schon in Abschnitt 9.3 gezeigt, wird der DOC bei Temperaturen ab $250\text{ }^\circ\text{C}$ katalytisch aktiv und beginnt C_3H_6 , CO sowie NO zu oxidieren. Dadurch ist ein starker Anstieg des NO_x -Umsatzes zu sehen, welcher vor allem durch die Anwesenheit von NO_2 am SCR-Katalysator bedingt ist. Verglichen mit der Leistung in Abwesenheit eines DOC kann dadurch z.B. bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ ein Anstieg des NO_x -Umsatzes bei atmosphärischem Druck von 36% (50% statt 14%) und bei 5 bar von 35% (86% statt 51%) erreicht werden (Tabelle 16). Die starken N_2O -Emissionen im Temperaturbereich zwischen $200\text{ }^\circ\text{C}$ und $350\text{ }^\circ\text{C}$ werden am DOC in einer Nebenreaktion von Propylen mit NO_x gebildet.²⁹⁶ Bei höheren Temperaturen nehmen die N_2O -Emissionen wieder ab, da diese über Fe-Zeolithe bei ausreichender Temperatur wieder umgesetzt werden können. Durch die Anwesenheit des DOC wurde außerdem ein hoher Umsatz von kohlenstoffbeinhaltenden Emissionen ermöglicht, sodass nur geringe Mengen dieser den SCR-Katalysator erreichten. Bei Temperaturen über $250\text{ }^\circ\text{C}$ werden daher nahezu keine Emissionen an Propylen und CO beobachtet. Auch die Emissionen HCHO und HCN , welche durch die Oxidation von Kohlenwasserstoffen über dem SCR-Katalysator gebildet werden, bleiben unter einer Konzentration von 10 ppm. Des Weiteren verhindert der implementierte DOC durch den vollständigen Umsatz der Kohlenwasserstoffe unerwünschte Gasphasenreaktionen mit Ammoniak bei höheren Temperaturen und Druck ($\geq 500\text{ }^\circ\text{C}$, 5 bar), wodurch der zusätzliche NH_3 -Verbrauch und die Bildung von Stickoxidverbindungen wie NO , NO_2 und N_2O minimiert wird.

Für den Cu-SSZ-13 (Abbildung 68) ist ebenfalls eine deutliche Aktivitätssteigerung des NO_x -Umsatzes mit vorgeschaltetem DOC (Abbildungen 68d, e, f und Tabelle 16) ab $250\text{ }^\circ\text{C}$ zu beobachten.

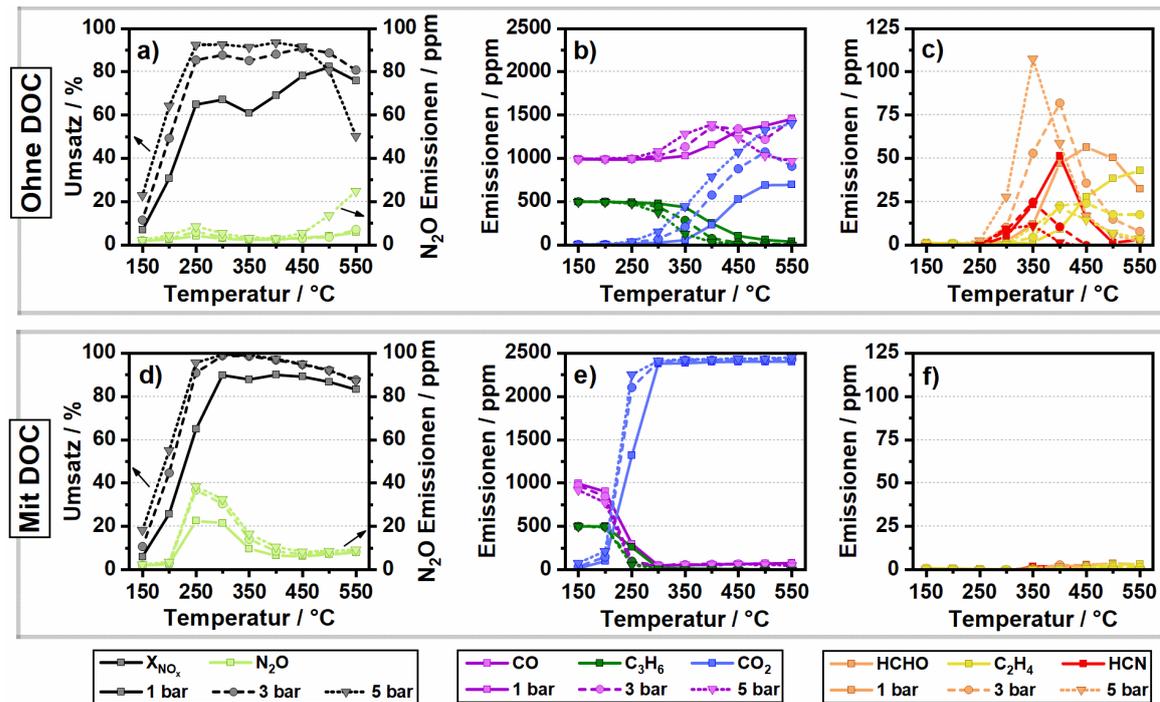


Abbildung 68: NO_x -Umsatz und kohlenstoffbeinhaltende Emissionen eines Cu-SSZ-13 ohne (a, b, c) und mit (d, e, f) vorgeschaltetem DOC bei einer Gasmischung bestehend aus 1000 ppm CO, 500 ppm C_3H_6 , 500 ppm NO, 500 ppm NH_3 , 10% O_2 und 5% H_2O in N_2 und einer Raumgeschwindigkeit von 100.000 h^{-1} .

Da der Cu-SSZ-13 schon unter Standard-SCR-Bedingungen sehr aktiv ist und weniger von der Anwesenheit von NO_2 profitiert, liegt die Steigerung des Umsatzes in diesem Fall hauptsächlich an der effizienten Umsetzung von C_3H_6 über dem DOC. Dadurch wird die selektive katalytische Reduktion an den Cu-Zentren nicht durch Propylen und dessen Abbauprodukte inhibiert. Wie bei dem Fe-ZSM-5 sorgt diese Anordnung für eine nahezu vollständige Umsetzung der kohlenstoffbeinhaltenden Spezies zu CO_2 . Nachteilig ist allerdings die hohe Emission von N_2O , die sich aus dem gebildeten N_2O des DOC und des SCR-Katalysators ergibt und Konzentrationen bis zu 39 ppm N_2O (250 °C, 5 bar) erreichen kann.

Auch im Fall des VWTi (Abbildung 69) ist eine deutliche Steigerung des NO_x -Umsatzes in Anwesenheit des DOC (Abbildungen 69d, e und f) zu beobachten. Dabei können Umsatzsteigerungen von bis zu 21% (300 °C) unter Normaldruck erreicht werden. Verglichen mit dem Fe-ZSM-5 (siehe Tabelle 16) sind diese Verbesserungen allerdings geringer, da der Vanadium-Katalysator zum einen stabiler in Anwesenheit von C_3H_6 ist, und zum anderen weniger sensitiv auf die Anwesenheit von NO_2 reagiert. Wie auch schon bei den beiden anderen Katalysatoren beobachtet werden konnte, werden nahezu keine Schadstoffe bzw. Abbauprodukte mit Ausnahme von CO_2 gebildet und der Überverbrauch von NH_3 bei hohen Temperaturen und 5 bar Druck wird minimiert.

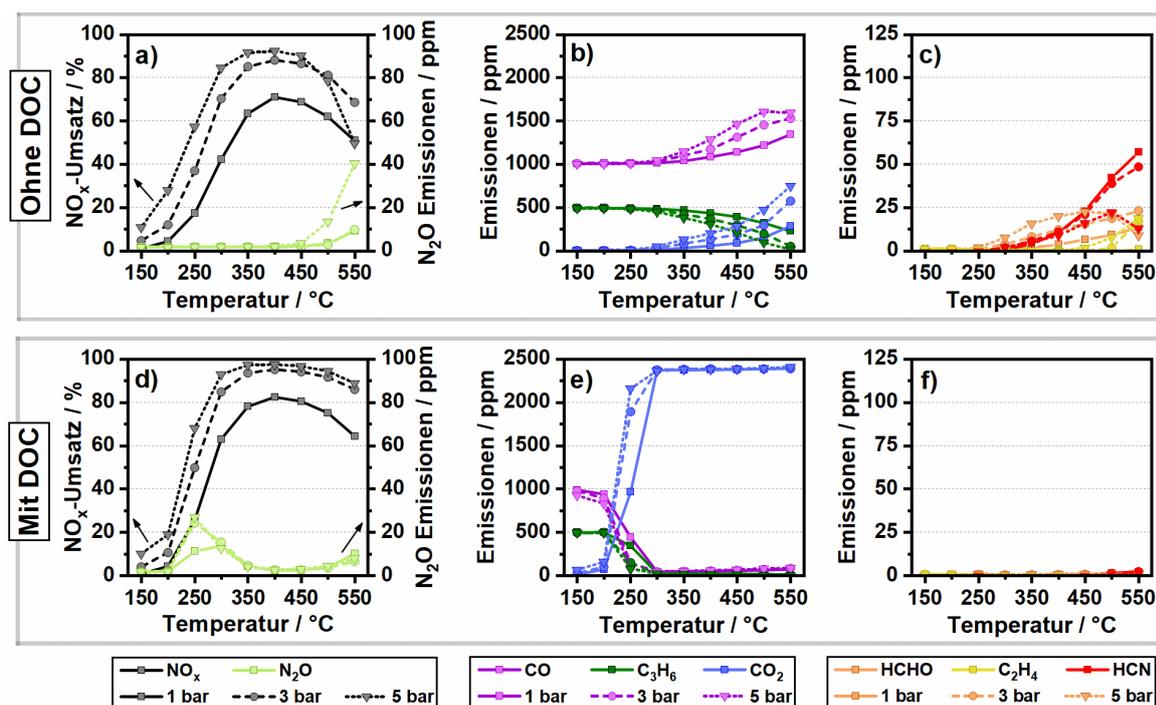


Abbildung 69: NO_x -Umsatz und kohlenstoffbeinhaltende Emissionen eines VWTi ohne (a, b, c) und mit (d, e, f) vorgeschaltetem DOC bei einer Gasmischung bestehend aus 1000 ppm CO, 500 ppm C_3H_6 , 500 ppm NO , 500 ppm NH_3 , 10% O_2 und 5% H_2O in N_2 und einer Raumgeschwindigkeit von 100.000 h^{-1} .

Tabelle 16: Veränderung des NO_x -Umsatzes der SCR-Katalysatoren in Anwesenheit eines vorgeschalteten DOC bei einer Raumgeschwindigkeit von 100.000 h^{-1} . Angegeben ist die Differenz des NO_x -Umsatzes der Messungen in An- und Abwesenheit des DOC.

| | Fe-ZSM-5 | | | Cu-SSZ-13 | | | VWTi | | |
|--------|----------|-------|-------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Druck | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar | 1 bar | 3 bar | 5 bar |
| 150 °C | 0,5 | -0,4 | -1,6 | -0,8 | -0,9 | -4,7 | -0,3 | -0,6 | -0,8 |
| 200 °C | 0,3 | -3,0 | -10,3 | -4,9 | -4,7 | -9,1 | -0,1 | -1,4 | -9,0 |
| 250 °C | 9,6 | 20,1 | 20,4 | 0 | 5,5 | 3,2 | 8,3 | 12,9 | 10,7 |
| 300 °C | 36,6 | 44,8 | 35,7 | 22,7 | 11,2 | 6,6 | 20,7 | 14,5 | 8,4 |
| 350 °C | 36,6 | 31,7 | 18,1 | 26,9 | 13,5 | 7,8 | 14,7 | 8,5 | 5,6 |
| 400 °C | 25,9 | 15,4 | 8,6 | 21,0 | 8,7 | 3,8 | 11,4 | 7,0 | 5,2 |
| 450 °C | 18,8 | 9,4 | 5,6 | 11,0 | 3,8 | 3,4 | 11,7 | 7,7 | 6,4 |
| 500 °C | 16,4 | 7,4 | 11,8 | 4,5 | 3,5 | 11,4 | 13,2 | 10,5 | 16,0 |
| 550 °C | 19,7 | 15,6 | 40,8 | 7,2 | 6,8 | 36,9 | 13,6 | 17,3 | 39,2 |

Für alle getesteten SCR-Katalysatoren wirkt sich die Anwesenheit eines DOC positiv auf den NO_x -Umsatz aus. Vor allem im niedrigen bis mittleren Temperaturbereich (250-

400 °C) wird so der Umsatz deutlich gesteigert. Des Weiteren können Gasphasenreaktionen der Kohlenwasserstoffe mit NH_3 bei hohen Temperaturen (≥ 500 °C) und Druck sowie die Bildung von HCHO und HCN über den SCR-Katalysator vermieden werden.

Im Folgenden wird genauer auf den Fe-ZSM-5 eingegangen, da dieser Katalysator den größten Nutzen einer solchen Anwendung zeigte. Für die bessere Beurteilung der Aktivitätsunterschiede zwischen separater und kombinierter Anwendung wurden die NO_x -Umsätze in Abbildung 70 für verschiedene Temperaturen und Druck direkt miteinander verglichen.

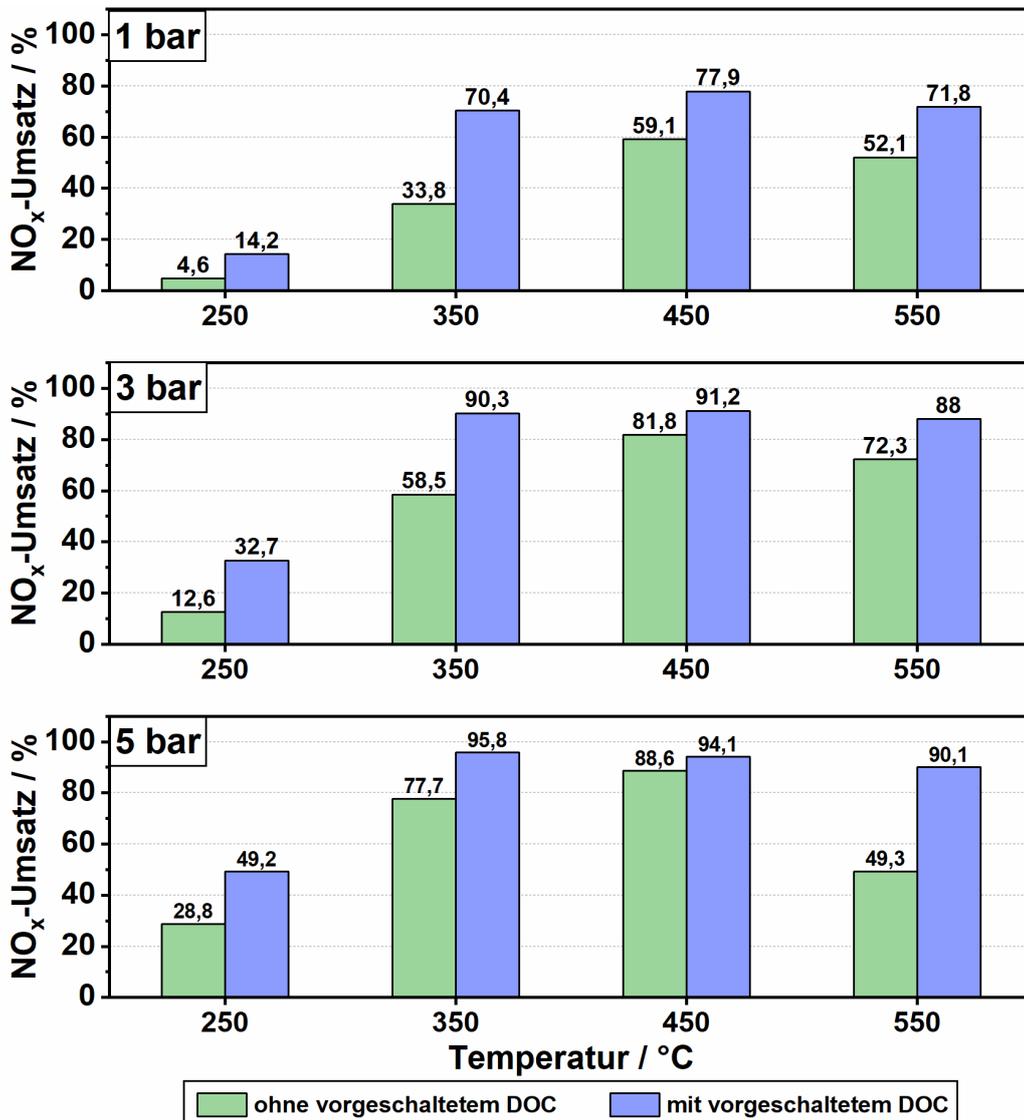


Abbildung 70: Vergleich des NO_x -Umsatzes für einen separaten Fe-ZSM-5 (grün) und einen Fe-ZSM-5 mit vorgeschaltetem DOC (blau) für 1 bar, 3 bar und 5 bar Druck bei einer Raumgeschwindigkeit von 100.000 h^{-1} .

Da der in dieser Studie verwendete DOC erst ab 250 °C katalytisch aktiv wird, wird der NO_x -Umsatz im Temperaturbereich von 250 °C bis 550 °C verglichen. Im Folgenden

werden die Umsätze für den einzelnen SCR-Katalysator (grün) und in Kombination mit einem DOC (blau) gezeigt. Der positive Effekt des DOC ist im Fall des Fe-Zeolithen, welcher schon bei Normaldruck eine Steigerung des Umsatzes von bis zu 36% (350 °C, 1 bar) zeigt, besonders gut zu erkennen. Mit ansteigendem Druck verbessert sich der NO_x-Umsatz noch weiter, was sich vor allem im niedrigeren Temperaturbereich bei 250 und 350 °C bemerkbar macht. Durch die Kombination von DOC und SCR (Fe-ZSM-5) kann so für den Fe-ZSM-5 schon ab 350 °C und 5 bar ein nahezu vollständiger NO_x-Umsatz erreicht werden. Der Vergleich der katalytischen Aktivität bei 1 bar und 5 bar Druck verdeutlicht zudem den Vorteil der DOC-SCR-Kombination vor dem Turbolader gegenüber der klassischen Konfiguration (nach dem Turbolader bei atmosphärischem Druck), da durch den hohen Druck der Umsatz zusätzlich um 20-35% gesteigert werden kann. Ein vergleichbares Verhalten wurde auch bei den anderen SCR-Katalysatoren gefunden (Cu-SSZ-13 (Abbildung A 12), VWTi (Abbildung A 13)). Die Kombination von DOC und Vanadium-Katalysator zeigt denselben positiven Einfluss, wenn auch in abgeschwächter Form. Aufgrund der hohen Grundaktivität von Cu-SSZ-13 ist der positive Effekt des DOC in diesem Fall am geringsten und hauptsächlich durch den Umsatz der Kohlenwasserstoffe bedingt.

Der zusätzliche Aktivitätsgewinn bei der Kombination von DOC und SCR-Katalysator vor dem Turbolader, bedingt durch die verbesserte Oxidation von NO zu NO₂ und der größeren Verweilzeit bei höherem Druck, bietet die Möglichkeit zur Verringerung des Katalysatorvolumens. Für die Abschätzung der möglichen Katalysatorvolumenreduktion wurden katalytische Tests mit einer höheren Raumgeschwindigkeit durchgeführt. Dabei wurde die Raumgeschwindigkeit von 100.000 h⁻¹ auf 150.000 h⁻¹ erhöht, was einer Volumenreduktion von etwa 33% des Ausgangsvolumens entspricht. Wie aus Abbildung 71 erkennbar ist, kann der Umsatzverlust durch die höhere Raumgeschwindigkeit ab einem Druck von 3 bar nahezu ausgeglichen werden. Ist der Druck höher oder werden Temperaturen von über 450 °C erreicht, kann der Umsatz sogar den bei niedrigem Gasfluss und Normaldruck übertreffen. Somit könnte das Volumen der beiden Katalysatoren um 33% reduziert werden ohne große Umsatzeinbußen in Kauf nehmen zu müssen, wenn diese vor den Turbolader angebracht werden würden. Wenn zusätzlich noch die deutlich höheren Abgastemperaturen vor dem Turbolader berücksichtigt werden, wäre eine noch größere Reduktion des Katalysatorvolumens möglich.

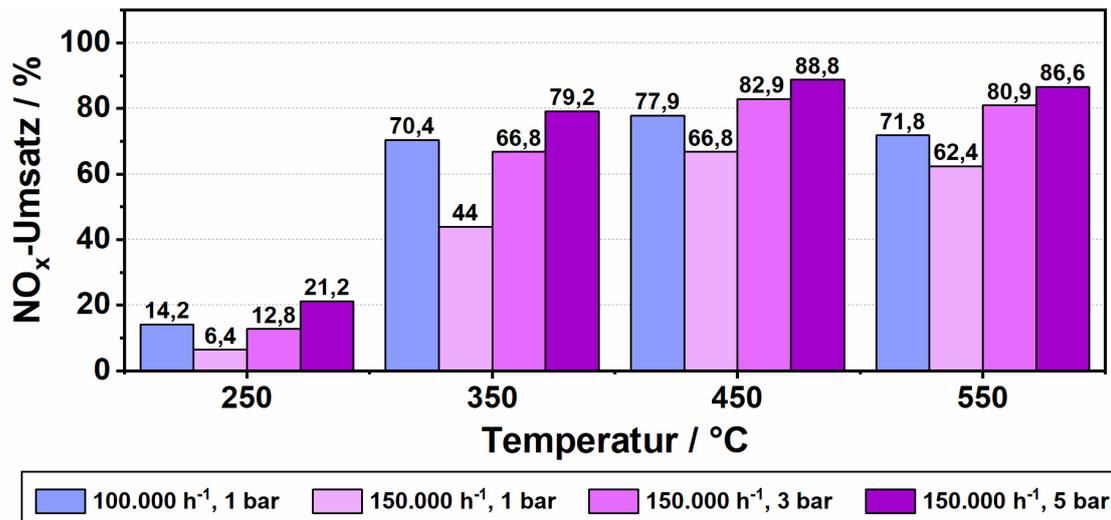


Abbildung 71: Vergleich des NO_x-Umsatzes vom Fe-ZSM-5 mit vorgeschaltetem DOC bei 100.000 h⁻¹ (blau) unter Normaldruck (1 bar) und bei 150.000 h⁻¹ (lila) unter variierendem Druck (1, 3 und 5 bar).

9.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Ziel dieses Kapitels war es, die Interaktion zwischen einem DOC und einem SCR-Katalysator unter Vorturbolader-relevanten Bedingungen zu untersuchen. Vortests an einem einzelnen DOC zeigten dabei eine vielversprechende Steigerung sowohl im Fall der NO zu NO₂ Oxidation als auch beim Umsatz von kohlenstoffbeinhaltenden Verbindungen (CO und C₃H₆) durch Erhöhung des Druckes, was sich bei einer Kombination mit einem SCR-Katalysator als vorteilhaft erweist. Die Ergebnisse der NH₃-SCR Aktivitätstests mit vorgeschaltetem DOC wurden mit denen ohne DOC verglichen. Ohne vorgeschalteten DOC wurde die NO_x-Reduktionsaktivität der Zeolith- (Fe-ZSM-5 und Cu-SSZ-13) und Vanadium-basierten Katalysatoren (VWTi) nicht nur durch Kohlenwasserstoffe und deren Abbauprodukte gehemmt, sondern gleichzeitig auch größere Mengen an bedenklichen Nebenprodukten wie HCHO oder HCN emittiert. Zusätzlich kommen bei hohem Druck und hoher Temperatur Gasphasenreaktionen ins Spiel, die das Reduktionsmittel NH₃ verbrauchen und dabei NO_x und N₂O bilden. Durch die Kombination mit dem vorgeschalteten DOC, welcher oberhalb einer Temperatur von 250 °C ausreichend katalytisch aktiv ist, wurde dank der Umsetzung der Kohlenwasserstoffe und der zusätzlichen Oxidation von NO zu NO₂ eine signifikante Steigerung des NO_x-Umsatzes der getesteten SCR-Katalysatoren erreicht. Durch die effiziente Oxidation der Kohlenwasserstoffe zu CO₂ über dem DOC erreichten nur sehr geringe Mengen Kohlenwasserstoffe bzw. deren Abbauprodukte den SCR-Katalysator, sodass sowohl die Bildung giftiger Abbauprodukte über den SCR-Katalysator als auch Gasphasenreaktionen des NH₃ deutlich verringert werden konnten. Durch die Oxidation

von NO zu NO₂, welche bei erhöhtem Druck deutlich stärker stattfand, konnte die katalytische Reduktion des NO_x zusätzlich begünstigt werden. Davon profitierte besonders der Fe-ZSM-5-Katalysator, der eine deutlich höhere katalytische Aktivität in Anwesenheit von NO₂ besitzt. Nachteilig bei der Verwendung eines DOC sind die zusätzlichen N₂O-Emissionen, welche sich bei niedrigen Temperaturen durch die Reaktion von NO mit C₃H₆ bilden. Die gewonnenen Erkenntnisse dieses Kapitels sind noch einmal in Abbildung 72 schematisch zusammengefasst.

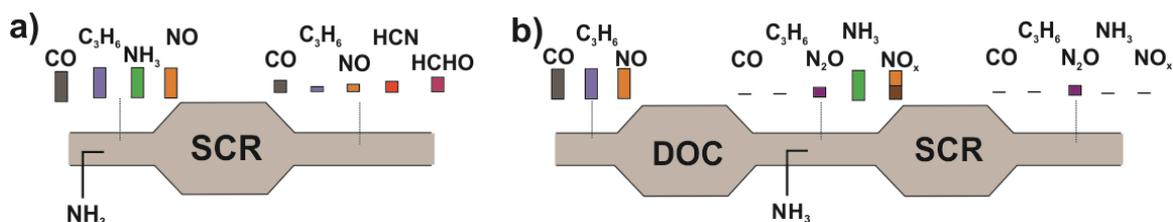


Abbildung 72: Überblick über die Emissionen eines a) einzelnen SCR-Katalysators und b) eines SCR-Katalysators mit vorgeschalteten DOC.

Neben den katalytischen Tests zu separaten und kombinierten Messungen wurde auch eine mögliche Volumenreduktion der Katalysatoren evaluiert. Zu diesem Zweck wurde der Fluss auf das 1,5-fache erhöht, was einer Reduktion des Katalysatorvolumens von 33% gleichkommt. Eine Erhöhung des Drucks auf 3 bar war notwendig, um einen vergleichbaren Umsatz wie für den geringeren Fluss zu erreichen. Durch weitere Erhöhung des Drucks auf 5 bar konnte sogar nochmals ein besserer Umsatz bei hoher Raumgeschwindigkeit verglichen mit der niedrigen Raumgeschwindigkeit bei Normaldruck erreicht werden. Dieses Ergebnis bestätigt, dass eine Reduktion des Volumens um 33% ohne Umsatzeinbußen durch die Position vor dem Turbolader erreichbar wäre. Wenn zusätzlich die höheren Temperaturen vor dem Turbolader berücksichtigt werden, sollte eine noch größere Reduktion des Volumens möglich sein.

Durch die Kombination von DOC und SCR-Katalysator konnte unter erhöhtem Druck ein stark positiver Einfluss auf den NO_x-Umsatz erzielt werden. Dieser positive Effekt könnte durch eine zusätzliche gezielte Optimierung der einzelnen Katalysatorvolumen des DOC und SCR-Katalysators, sowie der Verwendung besserer Dieseloxydationskatalysatoren, welche sowohl bei niedrigeren Temperaturen katalytisch aktiv sind als auch eine stärkere Oxidation von NO zu NO₂ aufweisen, noch weiter gesteigert werden. Dadurch würden Katalysatoren, die durch die Anwesenheit von NO₂ begünstigt werden, insbesondere Fe-Zeolith-Katalysatoren, technisch attraktiver werden. Auch wenn der Platz in einer Vorturbolader-Anwendung limitiert ist, bringt eine zusätzliche Positionierung des DOC vor dem SCR-Katalysator große Vorteile. Daher sollte diese Anordnung verwendet werden, sofern sie technisch möglich ist.

10 Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit wurde für eine Reihe von NH_3 -SCR-Katalysatoren das Potential der NO_x -Entfernung vor dem Turbolader unter realistischen Reaktionsbedingungen systematisch evaluiert. Zu diesem Zweck wurden repräsentative Katalysatoren (V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 , Fe-ZSM-5 und Cu-SSZ-13) präpariert und anschließend unter Vorturbolader-relevanten Abgasbedingungen an einem Hochdruck-Prüfstand getestet. Es wurden verschiedene Reaktionsparameter berücksichtigt, darunter: Druck, Temperatur, Gasfluss, Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen und SO_2 . Unter Verwendung einfacher Modellgasmischungen wurde für alle untersuchten Katalysatoren ein positiver Effekt des Drucks auf den NO_x -Umsatz beobachtet. So ermöglichte eine Druckerhöhung auf 5 bar Umsatzsteigerungen von bis zu 40% bei 300 °C (Fe-ZSM-5). Für realere Abgaszusammensetzungen, die zusätzlich Komponenten wie Kohlenwasserstoffe oder Schwefelverbindungen enthalten und als potenzielle Katalysatorgifte agieren können, wurde jedoch ein deutlich komplexeres Verhalten beobachtet. So führte die Anwesenheit der Komponenten nicht nur zur Deaktivierung des Katalysators, sondern auch zu unerwünschten Nebenreaktionen sowohl am Katalysator als auch in der Gasphase. Eine Erhöhung des Drucks verstärkte diese Effekte teilweise und führte zusätzlich zur Bildung von gesundheitsschädlichen Nebenprodukten. Diese Effekte wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit näher untersucht, so dass solche Herausforderungen bei der praktischen Anwendung berücksichtigt und idealerweise gelöst werden können. Mit den gewonnenen Erkenntnissen kann das Potenzial dieser Anwendung erhöht werden.

Gasphasenreaktionen unter Vorturbolader-Bedingungen

Bei hohem Druck und hohen Temperaturen können die unerwünschten Reaktionen bereits in der Gasphase stattfinden, bevor das Reaktionsgemisch den Katalysator erreicht. Für die einzelne Betrachtung der Gasphasenreaktionen wurden daher vor dem Start der eigentlichen Katalysatortests Leerrohrmessungen mit verschiedenen Gasmischungen durchgeführt. Die NH_3 -SCR-Aktivitätstests der einfachen Modellgasmischungen zeigten, dass die Gasphasenreaktionen in diesem Fall nur zu einem geringen Umfang stattfanden. Diese beschränkten sich unter erhöhtem Druck hauptsächlich auf die geringe Oxidation von NO zu NO_2 (max. 8% bei 5 bar Druck) und einem geringen Verbrauch von NH_3 . In Gegenwart von Kohlenwasserstoffen, sowohl kurzkettigen (Propylen) als auch langkettigen (Dodekan), wurde allerdings ein starker Einfluss des Drucks auf die resultierende Gaszusammensetzung beobachtet. Hier traten signifikante Gasphasenreaktionen aufgrund der homogenen Oxidation der Kohlenwasserstoffe auf.

Der Druckanstieg begünstigte dabei die Reaktionen der Kohlenwasserstoff-Zerfallsprodukte mit NO_x und NH_3 . Diese Reaktionen beeinflussten das NO/NO_2 -Verhältnis und verursachten einen starken Mehrverbrauch an NH_3 . Zusätzlich führte dies zur Bildung von N_2O . In Gegenwart von Propen fanden diese Gasphasenreaktionen erst bei hohen Temperaturen (550 °C) und 5 bar Druck statt. Im Falle des langkettigen Dodekans wurden diese jedoch bereits bei Temperaturen ab 350 °C und einem Druck von 3-5 bar beobachtet. Für das aromatische *o*-Xylen wurde in SCR-Gasmischungen nur eine geringe Oxidation in der Gasphase und keinen Einfluss auf die Gaszusammensetzung beobachtet. In Anwesenheit von Schwefeloxiden (SO_2) wurden bei den verschiedenen Temperaturen und Drücken weder Gasphasenreaktionen noch die Bildung von Feststoffen in Form von Ablagerungen beobachtet. Diese Erkenntnisse sind für den effizienten Einsatz der Katalysatoren vor dem Turbolader von großer Bedeutung, da sie durch die Veränderung der Gaszusammensetzung die Leistung des Katalysators maßgeblich beeinflussen können. Darüber hinaus sind der zusätzliche Verbrauch des Reduktionsmittels und die Bildung von klimaschädlichem N_2O problematisch.

Auswirkungen von Kohlenwasserstoffen auf die NH_3 -SCR unter variierendem Druck

Auf Basis der gewonnenen Informationen über die auftretenden Gasphasenreaktionen wurde im nächsten Schritt der Einfluss der Kohlenwasserstoffe und des Schwefeldioxids auf die katalytische Aktivität konventioneller NH_3 -SCR-Katalysatorklassen untersucht. Bei den Kohlenwasserstoffen war der Einfluss auf den NO_x -Umsatz und die ablaufenden Nebenreaktionen stark vom verwendeten Katalysator und den verschiedenen Kohlenwasserstoffen abhängig. Während Propylen bei hohen Temperaturen für Fe-ZSM-5 und VWTi nur einen geringen Einfluss auf den NO_x -Umsatz hatte, wurde für Cu-SSZ-13 eine deutliche Inhibierung der Aktivität über den gesamten Temperaturbereich hinweg festgestellt. Bei langkettigen und aromatischen Kohlenwasserstoffen wurden für den VWTi deutliche Auswirkungen auf die katalytische Aktivität beobachtet. Mit seinen großen Poren war der Fe-ZSM-5 jedoch am anfälligsten für das langkettige Dodekan, welches nicht nur die katalytischen Zentren inhibierte, sondern auch in große Mengen in den Poren gespeichert wurde. Die Erhöhung des Drucks verringerte in den meisten Fällen den negativen Effekt der Kohlenwasserstoffe auf den NO_x -Umsatz im niedrigen bis mittleren Temperaturbereich, was auf die bessere Kohlenwasserstoff-Oxidationsaktivität zurückgeführt werden könnte. Nur im Fall von Dodekan wurde bei allen Katalysatoren unter hohem Druck und bei hohen Temperaturen ein stärkerer negativer Effekt beobachtet, was auf die vielen Abbauprodukte und die Gasphasenreaktionen zurückzuführen ist. Neben dem Einfluss der Kohlenwasserstoffe auf die NH_3 -SCR-Aktivität

war auch deren Oxidation an den SCR-Katalysatoren, die zur Bildung von toxischen Nebenprodukten führt, für diese Studie relevant. Hier zeigten alle SCR-Katalysatoren eine unzureichende katalytische Aktivität, da keiner der getesteten Katalysatoren in der Lage war, die Kohlenwasserstoffe vollständig zu oxidieren. Trotz des positiven Druckeinflusses waren hohe Temperaturen für die Oxidation der Kohlenwasserstoffe nötig, wobei neben dem Hauptprodukt CO_2 auch große Mengen CO und kleinere Mengen an giftigem HCHO und HCN gebildet wurden. Da die Kohlenwasserstoffe nicht nur den NO_x -Umsatz verringern, sondern auch für die Bildung problematischer Nebenprodukte verantwortlich sind, wäre eine Positionierung des DOC vor oder nach dem SCR-Katalysator ratsam.

Rolle des Druckes auf die SO_2 -Vergiftung und Bildung schwefelhaltiger Ablagerungen

Neben Kohlenwasserstoffen wurden auch schwefelhaltige Verbindungen in Form von SO_2 verwendet, um die Vergiftung der Katalysatoren unter Vorturbolader-Bedingungen zu evaluieren. Hier war vor allem der Cu-SSZ-13 sehr anfällig und verlor einen Großteil seiner Tieftemperaturaktivität für Standard- und Fast-SCR. Ein solches Verhalten ist für Cu-Zeolith-Katalysatoren allgemein bekannt und wird durch die Sulfatisierung der Cu-Zentren und die Bildung von Ammoniumsulfaten an der Katalysatoroberfläche erklärt. Im Gegensatz dazu hatte die Anwesenheit von SO_2 bei Umgebungsdruck nur einen geringen Effekt auf den Fe-ZSM-5-Katalysator während der Standard-SCR. Unter Fast-SCR-Bedingungen wurden sogar gar keine negativen Auswirkungen beobachtet. Die Erhöhung des Drucks für den Cu-SSZ-13 bewirkte nur einen leichten Anstieg des NO_x -Umsatzes, der nicht ausreichend war, um den Aktivitätsverlust im niedrigen Temperaturbereich auszugleichen. Da der Fe-ZSM-5 nahezu unbeeinflusst von der Präsenz von SO_2 war, erreicht man dieselben Umsatzsteigerungen bei erhöhtem Druck wie in Abwesenheit von SO_2 . SO_x -Desorptionsexperimente im Anschluss der jeweiligen Testreihe zeigten, dass im Falle des Cu-Katalysators verglichen mit dem Fe-ZSM-5 größere Mengen an SO_2 auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert wurden. Außerdem nahm die Menge des an der Oberfläche adsorbierten SO_2 mit dem steigenden Druck zu. Im Gegensatz zu den beiden Zeolithen ist Vanadium dafür bekannt, sehr resistent gegenüber Schwefelvergiftungen zu sein. Im Fall des VWTi-Katalysators wurden keine negativen Auswirkungen beobachtet, wenn SO_2 unter Standard- und Fast-SCR-Bedingungen vorhanden war. Vielmehr wurde unter allen Testbedingungen ein leicht positiver Effekt bei kurzfristiger SO_2 -Exposition festgestellt. Dies könnte auf die Sulfatisierung der Katalysatoroberfläche und die geringfügige Bildung von Ammoniumsulfaten zurückgeführt werden, was die Azidität der Oberfläche des VWTi-Katalysators erhöht. Während der VWTi besonders über kürzere

Expositionszeiträume besonders stabil war, wurde bei Langzeitexposition eine Veränderung der katalytischen Aktivität beobachtet. Sowohl niedrigere Temperaturen als auch erhöhter Druck begünstigten die Bildung von Ammoniumsulfat-Ablagerungen. Insbesondere bei 150 °C und 5 bar Druck wurden deutlich größere Mengen an Feststoffablagerungen gebildet, so dass die katalytische Aktivität bereits nach 5 Minuten abzunehmen begann. Die Anwesenheit von Ammoniumsulfat auf der Katalysatoroberfläche wurde mittels Raman-Spektroskopie bestätigt. Da solche Bedingungen normalerweise höchstens beim Motorstart vorliegen, sollte die Bildung von Ammoniumsulfat-Ablagerungen kein größeres Problem für den VWTi-Katalysator darstellen, zumal sie sich bei Temperaturen über 350 °C zu zersetzen beginnen. Es ist jedoch zu beachten, dass die in dieser Arbeit verwendeten SO₂-Konzentrationen (20 ppm) niedrig waren. Bei höheren SO₂-Gehalten in der Gasmischung, wie sie im Abgas von Schiffsmotoren oder anderen Anwendungen mit minderwertigen Kraftstoffen vorkommen, könnte der höhere Druck auch bei höheren Temperaturen zu erheblichen Ablagerungen führen.

Einfluss von HCHO auf die NH₃-SCR und Bildung von HCN

In Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen wurde HCHO an allen in dieser Arbeit untersuchten SCR-Katalysatoren in bedeutsamen Mengen produziert. Da HCHO zudem zu einer relevanten Emission von Mager-Gasmotoren gehört, wurde in einer ergänzenden Studie der Einfluss von HCHO auf die Leistung herkömmlicher NH₃-SCR-Katalysatoren untersucht. Dabei wurde nicht nur eine inhibierende Wirkung auf den NO_x-Umsatz und ein Mehrverbrauch von NH₃ entdeckt, sondern auch die Bildung von giftigem HCN an allen verwendeten Katalysatoren beobachtet. Basierend auf der Gaszusammensetzung und der *in situ* Charakterisierung des Fe-ZSM-5 mittels DRIFTS konnte die Emission von HCN auf die Reaktion von HCHO mit NH₃ zurückgeführt werden. Dies erklärt auch die Bildung von HCN bei der Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Reaktionsparameter Wassergehalt und Druck einen starken Einfluss auf die Bildung des HCN haben. Da trotz erhöhtem Druck immer noch erhebliche Mengen an HCN emittiert werden und dieses Verhalten bei allen getesteten Katalysatoren festgestellt wurde, muss ein DOC nach dem Turbolader eingesetzt oder mit dem SCR-Katalysator in Vorturbolader-Position kombiniert werden.

Auswirkungen eines vorgeschalteten DOC unter Vorturbolader-Bedingungen

Aufgrund der besonders ausgeprägten Einflüsse der Kohlenwasserstoffe auf die Leistung und Schadstoffemissionen der SCR-Katalysatoren wurden abschließend die SCR-Katalysatoren in Kombination mit einem vorgeschaltetem DOC unter Vorturbolader-Bedingungen getestet. Durch die Implementierung des DOC vor dem SCR-Katalysator konnte sowohl der Bildung giftiger Abbauprodukte wie HCHO, CO und HCN am SCR-Katalysator vorgebeugt als auch die inhibierende Wirkung der Kohlenwasserstoffe unterbunden werden. Da der verwendete DOC erst ab 250 °C ausreichend katalytisch aktiv war, wurden die Kohlenwasserstoffe erst oberhalb dieser Temperatur vollständig umgesetzt und NO zu NO₂ oxidiert. Durch den steigenden Druck profitierte der DOC nicht nur von einer besseren Oxidation von NO zu NO₂, sondern auch von einem besseren Kohlenwasserstoffumsatz. Die vollständige Umsetzung der Kohlenwasserstoffe vor der NH₃-Dosierung verringerte Gasphasenreaktionen und verhinderte den signifikanten NH₃-Mehrverbrauch. Die zusätzliche Anwesenheit von NO₂ führte außerdem zu einem Aktivitätsgewinn der SCR-Katalysatoren, was vor allem das Potential des Fe-ZSM-5 enorm steigerte. Durch die Kombination vom DOC und SCR-Katalysator unter Vorturbolader-Bedingungen war die Aktivitätssteigerung des Fe-ZSM-5 groß genug, um eine Katalysatorvolumenreduktion beider Katalysatoren (DOC und SCR-Katalysator) um mindestens 1/3 ohne sichtbare Aktivitätseinbußen zu ermöglichen. Unter Berücksichtigung der bis zu 180 °C höheren Temperaturen der Vorturbolader-Position verglichen mit der herkömmlichen Katalysatorplatzierung, wäre sogar eine weitere Reduktion des Volumens möglich. Ein Nachteil dieser Konfiguration war jedoch die leicht erhöhte Emission von N₂O, die aus einer Reaktion von C₃H₆ mit NO am DOC resultierte. Darüber hinaus könnte ein DOC, der bei der Oxidation von NO und Kohlenwasserstoffen früher katalytisch aktiv ist, die Leistung der SCR-Katalysatoren im Niedertemperaturbereich, z.B. bei Kaltstartbedingungen, noch deutlich erhöhen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit über den Einfluss von Vorturbolader-Bedingungen auf die Leistung der NH₃-SCR-Katalysatoren demonstrieren die große Bedeutung von definierten katalytischen Tests unter Berücksichtigung realitätsnaher Gasmischungen. Bei Verwendung von komplexen Gasmischungen konnte in dieser Arbeit eine Vielzahl zusätzlicher Effekte, wie die Veränderung der Gaszusammensetzung aufgrund der auftretenden Gasphasenreaktionen oder die Bildung von weiteren toxischen Nebenprodukten, aufgedeckt werden. In vielen literaturbekannten Studien werden entweder nur Modellkatalysatoren zusammen mit einfachen Gasmischungen oder industrielle Katalysatoren unbekannter Zusammensetzung in Kombination mit einem kompletten Abgasstrang verwendet. Daher ist das Verständnis des Katalysatorverhaltens

unter realen Bedingungen schwierig. Im Rahmen dieser systematischen Arbeit konnten gezielt die Auswirkungen unterschiedlicher Parameter auf die Leistung und das Verhalten der Katalysatoren unter Vorturbolader-Bedingungen untersucht werden. Die gewonnenen Erkenntnisse bilden daher eine Grundlage für eine weitere Optimierung der Vorturbolader-SCR, wodurch mögliche Herausforderungen in zukünftigen Anwendungen berücksichtigt und gelöst werden können. Aufgrund der vielseitigen Effekte und den ggf. extremen und dynamischen Bedingungen eignet sich die SCR an der Vorturbolader-Position momentan nur bei größeren nahezu stationär betriebenen Motoren, die genügend Platz für eine Implementierung von DOC und SCR-Katalysator bieten. Für zukünftige Anwendungen in denen der Abgasstrang entsprechend der gewonnenen Erkenntnisse ausgelegt wird, kann die SCR in Vorturbolader-Position deutlich an Relevanz gewinnen.

Um das volle Potential dieser Anwendung auszuschöpfen und die gewonnenen Erkenntnisse zu vertiefen, wäre zukünftig die Modellierung der SCR-Katalysatoren allein und in Kombination mit einem DOC unter Berücksichtigung der beobachteten Effekte besonders hilfreich. Dabei könnte die Geometrie und die Größe der beiden Katalysatoren (DOC und SCR) angepasst werden, damit ein optimaler Umsatz erreicht wird. Neben den zukünftigen Modellierungsstudien wären auch katalytische Tests mit einem aktiveren Oxidationskatalysator äußerst interessant, da der in dieser Arbeit verwendete DOC erst ab 250 °C aktiv wurde und somit das Potential im niedrigen Temperaturbereich deutlich limitierte. Mit einer gesteigerten NO-Oxidationsfähigkeit könnte die Fast-SCR bei deutlich tieferen Temperaturen realisiert werden. Ein weiterer Aspekt betrifft den Einfluss von schwefelhaltigen Verbindungen auf den DOC selbst oder in Kombination mit dem SCR-Katalysator. Die am DOC auftretende Oxidation von SO_2 zu SO_3 kann einen deutlich stärkeren Einfluss auf den NO_x -Umsatz und die Bildung von Ammoniumsulfat-Ablagerungen haben und kann vor allem bei erhöhtem Druck verstärkt werden. Um zusätzlich den Einfluss von schnell wechselnden Reaktionsparametern wie Gaszusammensetzung und Temperatur, wie es bei der realen Anwendung der Fall sein kann, auf den Katalysator besser beurteilen zu können, bedarf es zukünftig noch weiterer Tests unter dynamischen Bedingungen. Diese können einen starken Einfluss auf den Katalysator und seine Langzeitaktivität haben, was bei Anwendung in dynamischen Systemen berücksichtigt werden sollte.

11 Literaturverzeichnis

1. OICA, <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/244999/umfrage/weltweiter-pkw-und-nutzfahrzeugbestand/> (Zugriff 12.07.2016).
2. Statista, Fahrzeugbestand Deutschland. <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/4270/umfrage/pkw-bestand-in-deutschland-nach-kraftstoffarten> (Zugriff 11.08.2020).
3. Ran, Z.; Hariharan, D.; Lawler, B.; Mamalis, S., Experimental study of lean spark ignition combustion using gasoline, ethanol, natural gas, and syngas. *Fuel* **2019**, *235*, 530-537.
4. Richter, G.; Zellbeck, H., Oxymethylene Ethers as an Alternative for Passenger Car Diesel Engines. *MTZ worldwide* **2017**, *78* (12), 60-67.
5. Sher, E., Handbook of air pollution from internal combustion engines: pollutant formation and control. *Academic Press* **1998**.
6. Röpke, S.; Schweimer, G.; Strauss, T. NO_x formation in diesel engines for various fuels and intake gases; 950213; *SAE Tech. Pap.* **1995**.
7. Kampa, M.; Castanas, E., Human health effects of air pollution. *Environ. Pollut.* **2008**, *151* (2), 362-367.
8. EPA, Ground-level Ozone Pollution. <https://www.epa.gov/ground-level-ozone-pollution/ground-level-ozone-basics#formation> (Zugriff 11.08.2020).
9. Crutzen, P. J., The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* **1970**, *96* (408), 320-325.
10. Agency, Air pollutants by source sector. https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/env_air_emis/default/table (Zugriff 03.11.2020).
11. Zheng, M.; Reader, G. T.; Hawley, J. G., Diesel engine exhaust gas recirculation—a review on advanced and novel concepts. *Energy Convers. Manage.* **2004**, *45* (6), 883-900.
12. Maiboom, A.; Tauzia, X.; Hétet, J.-F., Experimental study of various effects of exhaust gas recirculation (EGR) on combustion and emissions of an automotive direct injection diesel engine. *Energy* **2008**, *33* (1), 22-34.
13. Deutschmann, O.; Grunwaldt, J.-D., Abgasnachbehandlung in mobilen Systemen: Stand der Technik, Herausforderungen und Perspektiven. *Chem. Ing. Tech.* **2013**, *85* (5), 595-617.
14. Roy, S.; Hegde, M. S.; Madras, G., Catalysis for NO_x abatement. *Appl. Energy* **2009**, *86* (11), 2283-2297.
15. Presti, M.; Scheeder, A.; Brück, R., Motornahe Abgasnachbehandlung im Nutzfahrzeug: Eine Lösung für CARB 2020 NO_x? *Continental Emitec GmbH - 8th Emission Control Dresden* **2016**.
16. Jayat, F.; Pace, L.; Konieczny, R., Vorturboladerkatalysatoren - Anforderungen aus aufladetechnischer Sicht sowie zukünftiger, innovativer Abgasnachbehandlungskonzepte. *Emitec GmbH* **2007**.
17. Kröcher, O.; Elsener, M.; Bothien, M.-R.; Dölling, W., SCR vor Turbolader - Einfluss des Drucks auf die NO_x-Reduktion. *MTZ - Motortech. Z.* **2014**, *75* (4), 68-73.
18. Eckert, P.; Rakowski S. (2014) Schadstoffbildung und Reduktion. In: Merker, G. P.; Schwarz, C.; Teichmann, R., Grundlagen Verbrennungsmotoren. ATZ-MTZ-Fachbuch. Springer Vieweg Wiesbaden. https://doi.org/10.1007/978-3-658-03195-4_7
19. Ristovski, Z. D.; Miljevic, B.; Surawski, N. C.; Morawska, L.; Fong, K. M.; Goh, F.; Yang, I. A., Respiratory health effects of diesel particulate matter. *Respirology* **2012**, *17* (2), 201-212.
20. Sharma, M.; Agarwal, A. K.; Bharathi, K. V. L., Characterization of exhaust particulates from diesel engine. *Atmos. Environ.* **2005**, *39* (17), 3023-3028.

21. Valavanidis, A.; Fiotakis, K.; Vlachogianni, T., Airborne Particulate Matter and Human Health: Toxicological Assessment and Importance of Size and Composition of Particles for Oxidative Damage and Carcinogenic Mechanisms. *J. Environ. Sci. Health, Part C* **2008**, *26* (4), 339-362.
22. Hamra, G. B.; Laden, F.; Cohen, A. J.; Raaschou-Nielsen, O.; Brauer, M.; Loomis, D., Lung Cancer and Exposure to Nitrogen Dioxide and Traffic: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Environ. Health Perspect.* **2015**, *123* (11), 1107-1112.
23. Zhang, K.; Batterman, S., Air pollution and health risks due to vehicle traffic. *Sci. total Environ.* **2013**, *450*, 307-316.
24. César, A.; Carvalho Jr, J.; Nascimento, L., Association between NO_x exposure and deaths caused by respiratory diseases in a medium-sized Brazilian city. *Braz. J. Med. Biol. Res.* **2015**, *48* (12), 1130-1135.
25. Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N., Atmospheric Chemistry of Tropospheric Ozone Formation: Scientific and Regulatory Implications. *Air Waste* **1993**, *43* (8), 1091-1100.
26. Rani, B.; Singh, U.; Chuhan, A. K.; Sharma, D.; Maheshwari, R., Photochemical Smog Pollution and Its Mitigation Measures. *J. Adv. Sci. Res.* **2011**, *2* (4), 28-33.
27. Pârvulescu, V. I.; Grange, P.; Delmon, B., Catalytic removal of NO. *Catal. Today* **1998**, *46*, 233-316.
28. Likens, G. E.; Wright, R. F.; Galloway, J. N.; Butler, T. J., Acid Rain. *Sci. Am.* **1979**, *241* (4), 43-51.
29. Umweltbundesamt, Grenzwerte für Schadstoffemissionen von PKW. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/bilder/dateien/tabelle_grenzwerte_fuer_schadstoffemissionen_von_pkw.pdf (Zugriff 23.09.2020).
30. Schejbal, M.; Štěpánek, J.; Marek, M.; Kočí, P.; Kubiček, M., Modelling of soot oxidation by NO₂ in various types of diesel particulate filters. *Fuel* **2010**, *89* (9), 2365-2375.
31. Grossale, A.; Nova, I.; Tronconi, E.; Chatterjee, D.; Weibel, M., The chemistry of the NO/NO₂-NH₃ "fast" SCR reaction over Fe-ZSM-5 investigated by transient reaction analysis. *J. Catal.* **2008**, *256* (2), 312-322.
32. Koebel, M.; Madia, G.; Raimondi, F.; Wokaun, A., Enhanced Reoxidation of Vanadia by NO₂ in the Fast SCR Reaction. *J. Catal.* **2002**, *209* (1), 159-165.
33. Iwasaki, M.; Shinjoh, H., A comparative study of "standard", "fast" and "NO₂" SCR reactions over Fe/zeolite catalyst. *Appl. Catal. A* **2010**, *390* (1), 71-77.
34. Epling, W. S.; Campbell, L. E.; Yezerets, A.; Currier, N. W.; Parks, J. E., Overview of the Fundamental Reactions and Degradation Mechanisms of NO_x Storage/Reduction Catalysts. *Catal. Rev.* **2004**, *46* (2), 163-245.
35. Ciardelli, C.; Nova, I.; Tronconi, E.; Chatterjee, D.; Burkhardt, T.; Weibel, M., NH₃-SCR of NO_x for diesel exhausts aftertreatment: role of NO₂ in catalytic mechanism, unsteady kinetics and monolith converter modelling. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62* (18), 5001-5006.
36. Bai, S.; Tang, J.; Wang, G.; Li, G., Soot loading estimation model and passive regeneration characteristics of DPF system for heavy-duty engine. *Appl. Therm. Eng.* **2016**, *100*, 1292-1298.
37. Åberg, A.; Hansen, T. K.; Linde, K.; Nielsen, A. K.; Damborg, R.; Widd, A.; Abildskov, J.; Jensen, A. D.; Huusom, J. K., A Framework for Modular Modeling of the Diesel Engine Exhaust Gas Cleaning System. In *Comput.-Aided Chem. Eng.*, Gernaey, K. V.; Huusom, J. K.; Gani, R., Eds. Elsevier: 2015; Vol. 37, pp 455-460.
38. Maunula, T., Combination of LNT and SCR for NO_x reduction in passenger car applications. *Combust. Engines* **2014**, *53*.
39. Johnson, T. V., Vehicular Emissions in Review. *SAE Int. J. Eng.* **2012**, *5* (2), 216-234.

40. Lambert, C.; Hammerle, R.; McGill, R.; Khair, M.; Sharp, C., Technical Advantages of Urea SCR for Light-Duty and Heavy-Duty Diesel Vehicle Applications. *SAE Trans.* **2004**, *113*, 580-589.
41. Pischinger, S., Current and Future Challenges for Automotive Catalysis: Engine Technology Trends and Their Impact. *Top. Catal.* **2016**, *59* (10-12), 834-844.
42. Mrad, R.; Aissat, A.; Cousin, R.; Courcot, D.; Siffert, S., Catalysts for NO_x selective catalytic reduction by hydrocarbons (HC-SCR). *Appl. Catal. A* **2015**, *504*, 542-548.
43. Viola, M. B. *HC-SCR catalyst performance in reducing NO_x emissions from a diesel engine running transient test cycles*; 0148-7191; SAE Tech. Pap. **2008**.
44. Hu, Z.; Yang, R. T., 110th Anniversary: Recent Progress and Future Challenges in Selective Catalytic Reduction of NO by H₂ in the Presence of O₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (24), 10140-10153.
45. Han, L.; Cai, S.; Gao, M.; Hasegawa, J.-y.; Wang, P.; Zhang, J.; Shi, L.; Zhang, D., Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ by Using Novel Catalysts: State of the Art and Future Prospects. *Chem. rev.* **2019**, *119* (19), 10916-10976.
46. Damma, D.; Ettireddy, P. R.; Reddy, B. M.; Smirniotis, P. G., A review of low temperature NH₃-SCR for removal of NO_x. *Catalysts* **2019**, *9* (4), 349.
47. Kamasamudram, K.; Yezerets, A.; chen, X.; Currier, N.; Castagnola, M.; Chen, H.-Y., New Insights into Reaction Mechanism of Selective Catalytic Ammonia Oxidation Technology for Diesel Aftertreatment Applications. *SAE Int. J. Eng.* **2011**, *4* (1), 1810-1821.
48. Nova, I.; Tronconi, E., *Urea-SCR technology for deNO_x after treatment of diesel exhausts*. Springer: 2014; Vol. 5.
49. Setiabudi, A.; Makkee, M.; Moulijn, J. A., The role of NO₂ and O₂ in the accelerated combustion of soot in diesel exhaust gases. *Appl. Catal. B* **2004**, *50* (3), 185-194.
50. Grossale, A.; Nova, I.; Tronconi, E.; Chatterjee, D.; Weibel, M., NH₃-NO/NO₂ SCR for Diesel Exhausts Aftertreatment: Reactivity, Mechanism and Kinetic Modelling of Commercial Fe- and Cu-Promoted Zeolite Catalysts. *Top. Catal.* **2009**, *52* (13), 1837.
51. Olsson, L.; Westerberg, B.; Persson, H.; Fridell, E.; Skoglundh, M.; Andersson, B., A kinetic study of oxygen adsorption/desorption and NO oxidation over Pt/Al₂O₃ catalysts. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (47), 10433-10439.
52. Katare, S. R.; Patterson, J. E.; Laing, P. M., Aged DOC is a Net Consumer of NO₂: Analyses of Vehicle, Engine-dynamometer and Reactor Data. *SAE Int.* **2007**.
53. Lee, J.-H.; Kung, H. H., Effect of Pt dispersion on the reduction of NO by propene over alumina-supported Pt catalysts under lean-burn conditions. *Catal. Lett.* **1998**, *51* (1), 1-4.
54. Haaß, F.; Fuess, H., Structural characterization of automotive catalysts. *Adv. Eng. Mater.* **2005**, *7* (10), 899-913.
55. Onvista, Marktübersicht Rohstoffe. <https://www.onvista.de/rohstoffe/> (Zugriff 06.11.2020).
56. Russell, A.; Epling, W. S., Diesel oxidation catalysts. *Catal. Rev.* **2011**, *53* (4), 337-423.
57. Ogel, E.; Casapu, M.; Doronkin, D.; Popescu, R.; Stormer, H.; Mechler, C.; Marzun, G.; Barcikowski, S.; Turk, M.; Grunwaldt, J.-D., Impact of Preparation Method and Hydrothermal Aging on Particle Size Distribution of Pt/γ-Al₂O₃ and Its Performance in CO and NO Oxidation. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (9), 5433-5446.
58. Chan, D.; Tischer, S.; Heck, J.; Diehm, C.; Deutschmann, O., Correlation between catalytic activity and catalytic surface area of a Pt/Al₂O₃ DOC: An experimental and microkinetic modeling study. *Appl. Catal. B* **2014**, *156*, 153-165.
59. Hamzehlouyan, T.; Sampara, C.; Li, J.; Kumar, A.; Epling, W., Experimental and kinetic study of SO₂ oxidation on a Pt/γ-Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal. B* **2014**, *152-153*, 108-116.
60. Hamzehlouyan, T.; Sampara, C.; Li, J.; Kumar, A.; Epling, W., Sulfur Poisoning of a Pt/Al₂O₃ Oxidation Catalyst: Understanding of SO₂, SO₃ and H₂SO₄ Impacts. *Top. Catal.* **2016**, *59* (10-12), 1028-1032.

61. Gremminger, A.; Pihl, J.; Casapu, M.; Grunwaldt, J.-D.; Toops, T. J.; Deutschmann, O., PGM based catalysts for exhaust-gas after-treatment under typical diesel, gasoline and gas engine conditions with focus on methane and formaldehyde oxidation. *Appl. Catal. B* **2020**, *265*, 118571.
62. Gremminger, A.; Lott, P.; Merts, M.; Casapu, M.; Grunwaldt, J.-D.; Deutschmann, O., Sulfur poisoning and regeneration of bimetallic Pd-Pt methane oxidation catalysts. *Appl. Catal. B* **2017**, *218*, 833-843.
63. Alyani, M.; Smith, K. J., kinetic analysis of the inhibition of CH₄ oxidation by H₂O on PdO/Al₂O₃ and CeO₂/PdO/Al₂O₃ catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55* (30), 8309-8318.
64. Ummel, D. L.; Price, K., Performance and Sulfur Effect Evaluation of Tier 4 DOC+SCR Systems for Vanadia, Iron, and Copper SCR. *SAE Int. J. Eng.* **2014**, *7* (3), 1244-1251.
65. Morlang, A.; Neuhausen, U.; Klementiev, K.; Schütze, F.-W.; Miede, G.; Fuess, H.; Lox, E., Bimetallic Pt/Pd diesel oxidation catalysts: Structural characterisation and catalytic behaviour. *Appl. Catal. B* **2005**, *60* (3-4), 191-199.
66. Haneda, M.; Suzuki, K.; Sasaki, M.; Hamada, H.; Ozawa, M., Catalytic performance of bimetallic PtPd/Al₂O₃ for diesel hydrocarbon oxidation and its implementation by acidic additives. *Appl. Catal. A* **2014**, *475*, 109-115.
67. Etheridge, J. E.; Watling, T. C.; Izzard, A. J.; Paterson, M. A. J., The Effect of Pt:Pd Ratio on Light-Duty Diesel Oxidation Catalyst Performance: An Experimental and Modelling Study. *SAE Int.* **2015**.
68. Lox, E. S. J., Automotive Exhaust Treatment 1 A list of abbreviations/acronyms used in the text is provided at the end of the chapter. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2008; pp 2274-2345.
69. Gänzler, A. M.; Casapu, M.; Vernoux, P.; Loridant, S.; Cadete Santos Aires, F. J.; Epicier, T.; Betz, B.; Hoyer, R.; Grunwaldt, J. D., Tuning the structure of platinum particles on ceria in situ for enhancing the catalytic performance of exhaust gas catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (42), 13078-13082.
70. Nagai, Y.; Hirabayashi, T.; Dohmae, K.; Takagi, N.; Minami, T.; Shinjoh, H.; Matsumoto, S. i., Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceria-based oxide and Pt-oxide-support interaction. *J. Catal.* **2006**, *242* (1), 103-109.
71. Huang, Y.-F.; Zhang, H.-L.; Yang, Z.-Z.; Zhao, M.; Huang, M.-L.; Liang, Y.-L.; Wang, J.-L.; Chen, Y.-Q., Effects of CeO₂ addition on improved NO oxidation activities of Pt/SiO₂-Al₂O₃ diesel oxidation catalysts. *Acta Physico-Chimica Sinica* **2017**, *33* (6), 1242-1252.
72. Tischer, S.; Börnhorst, M.; Amsler, J.; Schoch, G.; Deutschmann, O., Thermodynamics and reaction mechanism of urea decomposition. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (30), 16785-16797.
73. Yim, S. D.; Kim, S. J.; Baik, J. H.; Nam, I. S.; Mok, Y. S.; Lee, J.-H.; Cho, B. K.; Oh, S. H., Decomposition of Urea into NH₃ for the SCR Process. *Ind. eng. chem. res.* **2004**, *43* (16), 4856-4863.
74. Lundström, A.; Snelling, T.; Morsing, P.; Gabrielsson, P.; Senar, E.; Olsson, L., Urea decomposition and HNCO hydrolysis studied over titanium dioxide, Fe-Beta and γ -Alumina. *Appl. Catal. B* **2011**, *106* (3-4), 273-279.
75. Kleemann, M.; Elsener, M.; Koebel, M.; Wokaun, A., Hydrolysis of isocyanic acid on SCR catalysts. *Ind. eng. chem. res.* **2000**, *39* (11), 4120-4126.
76. Hilliard, J. C.; Wheeler, R. W., Nitrogen dioxide in engine exhaust. *SAE Trans.* **1979**, 2343-2354.
77. Koebel, M.; Elsener, M.; Kleemann, M., Urea-SCR: a promising technique to reduce NO_x emissions from automotive diesel engines. *Catal. Today* **2000**, *59*, 335-345.
78. Shan, W.; Song, H., Catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ at low temperature. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5* (9), 4280-4288.

79. Gao, F.; Kwak, J. H.; Szanyi, J.; Peden, C. H. F., Current Understanding of Cu-Exchanged Chabazite Molecular Sieves for Use as Commercial Diesel Engine DeNO_x Catalysts. *Top. Catal.* **2013**, *56* (15-17), 1441-1459.
80. Busca, G.; Lietti, L.; Ramis, G.; Berti, F., Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review. *Appl. Catal. B* **1998**, *18*, 1-36.
81. Kumar, V.; Lee, N.; Almquist, C. B., An investigation of the thermal stability and performance of wet-incipient WO₃/V₂O₅/TiO₂ catalysts and a comparison with flame aerosol catalysts of similar composition for the gas-phase oxidation of methanol. *Appl. Catal. B* **2006**, *69* (1-2), 101-114.
82. Japke, E.; Casapu, M.; Trouillet, V.; Deutschmann, O.; Grunwaldt, J. D., Soot and hydrocarbon oxidation over vanadia-based SCR catalysts. *Catal. Today* **2015**, *258*, 461-469.
83. Wachs, I. E.; Weckhuysen, B. M.; Deo, G.; Andreini, A.; Vuurman, M. A.; de Boer, M.; Amiridis, M. D., Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Supported Vanadia Catalysts. *J. Catal.* **1996**, *161*, 211-221.
84. Granger, P.; Parvulescu, V. I., Catalytic NO_x abatement systems for mobile sources: from three-way to lean burn after-treatment technologies. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (5), 3155-3207.
85. Marberger, A.; Elsener, M.; Ferri, D.; Kröcher, O., VO_x Surface Coverage Optimization of V₂O₅/WO₃-TiO₂ SCR Catalysts by Variation of the V Loading and by Aging. *Catalysts* **2015**, *5* (4), 1704-1720.
86. Amiridis, M. D.; Wachs, I. E.; Deo, G.; Jehng, J.-M.; Kim, D. S., Reactivity of V₂O₅ Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃: Influence of Vanadia Loading, H₂O, and SO₂. *J. Catal.* **1996**, *161*, 247-253.
87. Lai, J.-K.; Wachs, I. E., A perspective on the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH₃ by supported V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts. *ACS Catal.* **2018**, *8* (7), 6537-6551.
88. Wang, C.; Li, X.; Xia, F.; Zhang, H.; Xiao, J., Effect of V₂O₅-content on electrode catalytic layer morphology and mixed potential ammonia sensor performance. *Sens. Actuators, B* **2016**, *223*, 658-663.
89. Zheng, L.; Casapu, M.; Stehle, M.; Deutschmann, O.; Grunwaldt, J.-D., Selective Catalytic Reduction of NO_x with Ammonia and Hydrocarbon Oxidation Over V₂O₅-MoO₃/TiO₂ and V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR Catalysts. *Top. Catal.* **2019**, *62* (1-4), 129-139.
90. Lietti, L.; Forzatti, P.; Bregani, F., Steady-State and Transient Reactivity Study of TiO₂-Supported V₂O₅-WO₃ De-NO_x Catalysts: Relevance of the Vanadium-Tungsten Interaction on the Catalytic Activity. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 3884-3892.
91. Lietti, L.; Nova, I.; Forzatti, P., Selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH₃ over TiO₂-supported V₂O₅-WO₃ and V₂O₅-MoO₃ catalysts. *Top. Catal.* **2000**, *11* (1), 111-122.
92. Alemany, L. J.; Lietti, L.; Ferlazzo, N.; Busca, G.; Giamello, E.; Bregani, F., Reactivity and Physicochemical Characterisation of V₂O₅-WO₃/TiO₂ De-NO_x Catalysts. *J. Catal.* **1995**, *155*, 117-130.
93. Dunn, J. P.; Koppula, P. R.; Stenger, H. G.; Wachs, I. E., Oxidation of sulfur dioxide to sulfur trioxide over supported vanadia catalysts. *Appl. Catal. B* **1998**, *19* (2), 103-117.
94. Vuurman, M. A.; Wachs, I. E.; Hirt, A. M., Structural determination of supported V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts by in situ Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (24), 9928-9931.
95. Chen, L.; Li, J.; Ge, M., Promotional Effect of Ce-doped V₂O₅-WO₃/TiO₂ with Low Vanadium Loadings for Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH₃. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (50), 21177-21184.
96. Zheng, L.; Zimina, A.; Casapu, M.; Grunwaldt, J. D., Hydrocarbon and soot oxidation over cerium and iron doped vanadium SCR catalysts. *ChemCatChem* **2020**.

97. Ramis, G.; Busca, G.; Bregani, F.; Forzatti, P., Fourier transform-infrared study of the adsorption and coadsorption of nitric oxide, nitrogen dioxide and ammonia on vanadia-titania and mechanism of selective catalytic reduction. *Appl. Catal.* **1990**, *64*, 259-278.
98. Topsøe, N.-Y.; Dumesic, J. A.; Topsøe, H., Vanadia/Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia: Studies of Active Sites and Formulation of Catalytic Cycles. *J. Catal.* **1995**, *151*, 241-252.
99. Zhu, M.; Lai, J.-K.; Tumuluri, U.; Ford, M. E.; Wu, Z.; Wachs, I. E., Reaction Pathways and Kinetics for Selective Catalytic Reduction (SCR) of Acidic NO_x Emissions from Power Plants with NH₃. *ACS Catal.* **2017**, *7* (12), 8358-8361.
100. Janssen, F. J.; Van den Kerkhof, F. M.; Bosch, H.; Ross, J. R., Mechanism of the reaction of nitric oxide, ammonia, and oxygen over vanadia catalysts. I. The role of oxygen studied by way of isotopic transients under dilute conditions. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91* (23), 5921-5927.
101. Ozkan, U. S.; Cai, Y.; Kumthekar, M. W., Mechanistic studies of selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over V₂O₅/TiO₂ (anatase) catalysts through transient isotopic labeling at steady state. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (8), 2363-2371.
102. Girard, J.; Montreuil, C.; Kim, J.; Cavataio, G.; Lambert C., Technical Advantages of Vanadium SCR Systems for Diesel NO_x Control in Emerging Markets. *SAE Int. J. Fuels Lubr.* **2009**, *1* (1), 488-494.
103. Hirata, K.; Niki, Y.; Kawada, M.; Iida, M., Development of marine SCR system and field test on ship. *ISME, Busan* **2009**.
104. Cho, C. P.; Pyo, Y. D.; Jang, J. Y.; Kim, G. C.; Shin, Y. J., NO_x reduction and N₂O emissions in a diesel engine exhaust using Fe-zeolite and vanadium based SCR catalysts. *Appl. Therm. Eng.* **2017**, *110*, 18-24.
105. Watling, T. C.; Lopez, Y.; Pless, J. D.; Sukumar, B.; Klink, W.; Markatou, P., Removal of Hydrocarbons and Particulate Matter Using a Vanadia Selective Catalytic Reduction Catalyst: An Experimental and Modeling Study. *SAE Int.* **2013**.
106. Yates, M.; Martín, J. A.; Martín-Luengo, M. Á.; Suárez, S.; Blanco, J., N₂O formation in the ammonia oxidation and in the SCR process with V₂O₅-WO₃ catalysts. *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 120-125.
107. Zhu, M.; Lai, J.-K.; Wachs, I. E., Formation of N₂O greenhouse gas during SCR of NO with NH₃ by supported vanadium oxide catalysts. *Appl. Catal. B* **2018**, *224*, 836-840.
108. Smith, K. A., *Nitrous oxide and climate change*. Earthscan: **2010**.
109. Wallington, T. J.; Sullivan, J. L.; Hurley, M. D., Emissions of CO₂, CO, NO_x, HC, PM, HFC-134a, N₂O and CH₄ from the global light duty vehicle fleet. *Meteorol. Z.* **2008**, *17* (2), 109-116.
110. Shi, Y. J.; Shu, H.; Zhang, Y. H.; Fan, H. M.; Zhang, Y. P.; Yang, L. J., Formation and decomposition of NH₄HSO₄ during selective catalytic reduction of NO with NH₃ over V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts. *Fuel Process. Technol.* **2016**, *150*, 141-147.
111. Chapman, D. M., Behavior of titania-supported vanadia and tungsta SCR catalysts at high temperatures in reactant streams: Tungsten and vanadium oxide and hydroxide vapor pressure reduction by surficial stabilization. *Appl. Catal. A* **2011**, *392* (1-2), 143-150.
112. Xi, Y.; A. Ottinger, N.; Liu, Z. G., Effect of Hydrothermal Aging on the Catalytic Performance and Morphology of a Vanadia SCR Catalyst; 0148-7191; *SAE Tech. Pap.* **2013**.
113. Cavataio, G.; Girard, J.; Patterson, J. E.; Montreuil, C.; Cheng, Y.; Lambert, C. K. Laboratory testing of urea-SCR formulations to meet tier 2 bin 5 emissions; 0148-7191; *SAE Tech. Pap.* **2007**.
114. Guan, B.; Zhan, R.; Lin, H.; Huang, Z., Review of state of the art technologies of selective catalytic reduction of NO_x from diesel engine exhaust. *Appl. Therm. Eng.* **2014**, *66* (1-2), 395-414.

115. Brandenberger, S.; Kröcher, O.; Wokaun, A.; Tissler, A.; Althoff, R., The role of Brønsted acidity in the selective catalytic reduction of NO with ammonia over Fe-ZSM-5. *J. Catal.* **2009**, *268* (2), 297-306.
116. Gao, F.; Washton, N. M.; Wang, Y.; Kollár, M.; Szanyi, J.; Peden, C. H. F., Effects of Si/Al ratio on Cu/SSZ-13 NH₃-SCR catalysts: Implications for the active Cu species and the roles of Brønsted acidity. *J. Catal.* **2015**, *331*, 25-38.
117. Ma, L.; Li, J.; Cheng, Y.; Lambert, C. K.; Fu, L., Propene Poisoning on Three Typical Fe-zeolites for SCR of NO_x with NH₃: From Mechanism Study to Coating Modified Architecture. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46* (3), 1747-1754.
118. Shwan, S.; Nedyalkova, R.; Jansson, J.; Korsgren, J.; Olsson, L.; Skoglundh, M., Hydrothermal Stability of Fe-BEA as an NH₃-SCR Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (39), 12762-12772.
119. Kern, P.; Klimczak, M.; Heinzelmann, T.; Lucas, M.; Claus, P., High-throughput study of the effects of inorganic additives and poisons on NH₃-SCR catalysts. Part II: Fe-zeolite catalysts. *Appl. Catal. B* **2010**, *95* (1), 48-56.
120. Koningsveld, H. v. Schemes for Building Zeolite Framework Models. <http://www.iza-structure.org/databases/> (Zugriff 03.11.2020).
121. Urrutxua, M.; Pereda-Ayo, B.; De-La-Torre, U.; González-Velasco, J. R., Evaluation of Cu/SAPO-34 Catalysts Prepared by Solid-State and Liquid Ion-Exchange Methods for NO_x Removal by NH₃-SCR. *ACS Omega* **2019**, *4* (12), 14699-14713.
122. Akter, N.; Chen, X.; Parise, J.; Boscoboinik, J. A.; Kim, T., Effects of copper loading on NH₃-SCR and NO oxidation over Cu impregnated CHA zeolite. *Korean J. Chem. Eng.* **2018**, *35* (1), 89-98.
123. Iwasaki, M.; Yamazaki, K.; Shinjoh, H., NO_x reduction performance of fresh and aged Fe-zeolites prepared by CVD: Effects of zeolite structure and Si/Al₂ ratio. *Appl. Catal. B* **2011**, *102* (1), 302-309.
124. Brandenberger, S.; Kröcher, O.; Tissler, A.; Althoff, R., The State of the Art in Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia Using Metal-Exchanged Zeolite Catalysts. *Catal. Rev.* **2008**, *50* (4), 492-531.
125. Høj, M.; Beier, M. J.; Grunwaldt, J.-D.; Dahl, S., The role of monomeric iron during the selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ over Fe-BEA zeolite catalysts. *Appl. Catal. B* **2009**, *93* (1), 166-176.
126. Brandenberger, S.; Kröcher, O.; Tissler, A.; Althoff, R., The determination of the activities of different iron species in Fe-ZSM-5 for SCR of NO by NH₃. *Appl. Catal. B* **2010**, *95* (3), 348-357.
127. Liu, F.; Xie, L.; Shi, X.; He, H. (2016) Emerging Applications of Environmentally Friendly Zeolites in the Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides. In *Zeolites in Sustainable Chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-47395-5_12
128. Long, R.; Yang, R., Reaction mechanism of selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Fe-ZSM-5 catalyst. *J. Catal.* **2002**, *207* (2), 224-231.
129. Sun, Q.; Gao, Z.-X.; Chen, H.-Y.; Sachtler, W. M. H., Reduction of NO_x with Ammonia over Fe/MFI: Reaction Mechanism Based on Isotopic Labeling. *J. Catal.* **2001**, *201* (1), 89-99.
130. Delahay, G.; Valade, D.; Guzmán-Vargas, A.; Coq, B., Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on Fe-ZSM-5 catalysts prepared by different methods. *Appl. Catal. B* **2005**, *55* (2), 149-155.
131. Kröcher, O.; Devadas, M.; Elsener, M.; Wokaun, A.; Söger, N.; Pfeifer, M.; Demel, Y.; Mussmann, L., Investigation of the selective catalytic reduction of NO by NH₃ on Fe-ZSM-5 monolith catalysts. *Appl. Catal. B* **2006**, *66* (3), 208-216.
132. Ma, A.-Z.; Grünert, W., Selective catalytic reduction of NO by ammonia over Fe-ZSM-5 catalysts. *Chem. Commun.* **1999**, (1), 71-72.

133. Long, R.; Yang, R., Characterization of Fe-ZSM-5 catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia. *J. Catal.* **2000**, *194* (1), 80-90.
134. Sazama, P.; Wichterlová, B.; Tábora, E.; Šťastný, P.; Sathu, N. K.; Sobalík, Z.; Dědeček, J.; Sklenák, Š.; Klein, P.; Vondrová, A., Tailoring of the structure of Fe-cationic species in Fe-ZSM-5 by distribution of Al atoms in the framework for N₂O decomposition and NH₃-SCR-NO_x. *J. Catal.* **2014**, *312*, 123-138.
135. Baek, J. H.; Lee, S. M.; Park, J. H.; Jeong, J. M.; Hwang, R. H.; Ko, C. H.; Jeon, S. G.; Choi, T. H.; Yi, K. B., Effects of steam introduction on deactivation of Fe-BEA catalyst in NH₃-SCR of N₂O and NO. *J. Ind. Eng. Chem.* **2017**, *48*, 194-201.
136. Brandenberger, S.; Kröcher, O.; Casapu, M.; Tissler, A.; Althoff, R., Hydrothermal deactivation of Fe-ZSM-5 catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Appl. Catal. B* **2011**, *101* (3-4), 649-659.
137. Iwasaki, M.; Yamazaki, K.; Banno, K.; Shinjoh, H., Characterization of Fe/ZSM-5 DeNO_x catalysts prepared by different methods: Relationships between active Fe sites and NH₃-SCR performance. *J. Catal.* **2008**, *260* (2), 205-216.
138. Li, J.; Zhu, R.; Cheng, Y.; Lambert, C. K.; Yang, R. T., Mechanism of Propene Poisoning on Fe-ZSM-5 for Selective Catalytic Reduction of NO_x with Ammonia. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44* (5), 1799-1805.
139. Malpartida, I.; Marie, O.; Bazin, P.; Daturi, M.; Jeandel, X., An operando IR study of the unburnt HC effect on the activity of a commercial automotive catalyst for NH₃-SCR. *Appl. Catal. B* **2011**, *102* (1-2), 190-200.
140. Baik, J. H.; Yim, S. D.; Nam, I.-S.; Mok, Y. S.; Lee, J.-H.; Cho, B. K.; Oh, S. H., Control of NO_x emissions from diesel engine by selective catalytic reduction (SCR) with urea. *Top. Catal.* **2004**, *30* (1), 37-41.
141. Zhang, D.; Yang, R. T., N₂O formation pathways over zeolite-supported Cu and Fe catalysts in NH₃-SCR. *Energy fuels* **2018**, *32* (2), 2170-2182.
142. Cheng, Y.; Montreuil, C.; Cavataio, G.; Lambert, C., The effects of SO₂ and SO₃ poisoning on Cu/zeolite SCR catalysts; 0148-7191; *SAE Tech. Pap.* **2009**.
143. Luo, J.-Y.; Yezerets, A.; Henry, C.; Hess, H.; Kamasamudram, K.; Chen, H.-Y.; Epling, W. S., Hydrocarbon poisoning of Cu-zeolite SCR catalysts; 0148-7191; *SAE Tech. Pap.* **2012**.
144. Kwak, J. H.; Tran, D.; Burton, S. D.; Szanyi, J.; Lee, J. H.; Peden, C. H., Effects of hydrothermal aging on NH₃-SCR reaction over Cu/zeolites. *J. Catal.* **2012**, *287*, 203-209.
145. Kwak, J. H.; Tonkyn, R. G.; Kim, D. H.; Szanyi, J.; Peden, C. H. F., Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *J. Catal.* **2010**, *275* (2), 187-190.
146. Olsson, L.; Wijayanti, K.; Leistner, K.; Kumar, A.; Joshi, S. Y.; Kamasamudram, K.; Currier, N. W.; Yezerets, A., A multi-site kinetic model for NH₃-SCR over Cu/SSZ-13. *Appl. Catal. B* **2015**, *174-175*, 212-224.
147. Deka, U.; Juhin, A.; Eilertsen, E. A.; Emerich, H.; Green, M. A.; Korhonen, S. T.; Weckhuysen, B. M.; Beale, A. M., Confirmation of isolated Cu²⁺ ions in SSZ-13 zeolite as active sites in NH₃-selective catalytic reduction. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (7), 4809-4818.
148. Bates, S. A.; Verma, A. A.; Paolucci, C.; Parekh, A. A.; Anggara, T.; Yezerets, A.; Schneider, W. F.; Miller, J. T.; Delgass, W. N.; Ribeiro, F. H., Identification of the active Cu site in standard selective catalytic reduction with ammonia on Cu-SSZ-13. *J. Catal.* **2014**, *312*, 87-97.
149. Gao, F.; Walter, E. D.; Karp, E. M.; Luo, J.; Tonkyn, R. G.; Kwak, J. H.; Szanyi, J.; Peden, C. H., Structure-activity relationships in NH₃-SCR over Cu-SSZ-13 as probed by reaction kinetics and EPR studies. *J. Catal.* **2013**, *300*, 20-29.

150. Gao, F.; Walter, E. D.; Kollar, M.; Wang, Y.; Szanyi, J.; Peden, C. H. F., Understanding ammonia selective catalytic reduction kinetics over Cu/SSZ-13 from motion of the Cu ions. *J. Catal.* **2014**, *319*, 1-14.
151. Lomachenko, K. A.; Borfecchia, E.; Negri, C.; Berlier, G.; Lamberti, C.; Beato, P.; Falsig, H.; Bordiga, S., The Cu-CHA deNO_x catalyst in action: temperature-dependent NH₃-assisted selective catalytic reduction monitored by operando XAS and XES. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (37), 12025-12028.
152. Marberger, A.; Petrov, A. W.; Steiger, P.; Elsener, M.; Kröcher, O.; Nachttegaal, M.; Ferri, D., Time-resolved copper speciation during selective catalytic reduction of NO on Cu-SSZ-13. *Nature Catal.* **2018**, *1* (3), 221-227.
153. Chen, L.; Falsig, H.; Janssens, T. V.; Grönbeck, H., Activation of oxygen on (NH₃CuNH₃)⁺ in NH₃-SCR over Cu-CHA. *J. Catal.* **2018**, *358*, 179-186.
154. Psfogiannakis, G. M.; McCleerey, J. F.; Jaramillo, E.; van Duin, A. C. T., ReaxFF Reactive Molecular Dynamics Simulation of the Hydration of Cu-SSZ-13 Zeolite and the Formation of Cu Dimers. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (12), 6678-6686.
155. Fahami, A.; Günter, T.; Doronkin, D.; Casapu, M.; Zengel, D.; Vuong, T.; Simon, M.; Breher, F.; Kucherov, A.; Brückner, A., The dynamic nature of Cu sites in Cu-SSZ-13 and the origin of the seagull NO_x conversion profile during NH₃-SCR. *React. Chem. Eng.* **2019**, *4* (6), 1000-1018.
156. Gao, F.; Mei, D.; Wang, Y.; Szanyi, J.; Peden, C. H. F., Selective Catalytic Reduction over Cu/SSZ-13: Linking Homo- and Heterogeneous Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (13), 4935-4942.
157. Paolucci, C.; Khurana, I.; Parekh, A. A.; Li, S.; Shih, A. J.; Li, H.; Di Iorio, J. R.; Albarracin-Caballero, J. D.; Yezerets, A.; Miller, J. T., Dynamic multinuclear sites formed by mobilized copper ions in NO_x selective catalytic reduction. *Science* **2017**, *357* (6354), 898-903.
158. Villamaina, R.; Iacobone, U.; Nova, I.; Ruggeri, M. P.; Collier, J.; Thompsett, D.; Tronconi, E., Low-T CO Oxidation over Cu-CHA Catalysts in Presence of NH₃: Probing the Mobility of Cu^I Ions and the Role of Multinuclear Cu^I Species. *ChemCatChem* **2020**, *12* (15), 3795-3795.
159. Janssens, T. V. W.; Falsig, H.; Lundegaard, L. F.; Vennestrøm, P. N. R.; Rasmussen, S. B.; Moses, P. G.; Giordanino, F.; Borfecchia, E.; Lomachenko, K. A.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Godiksen, A.; Mossin, S.; Beato, P., A Consistent Reaction Scheme for the Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Ammonia. *ACS Catal.* **2015**, *5* (5), 2832-2845.
160. Kumar, A.; Smith, M. A.; Kamasamudram, K.; Currier, N. W.; An, H.; Yezerets, A., Impact of different forms of feed sulfur on small-pore Cu-zeolite SCR catalyst. *Catal. Today* **2014**, *231*, 75-82.
161. Williams, E. J.; Lerner, B. M.; Murphy, P. C.; Herndon, S. C.; Zahniser, M. S., Emissions of NO_x, SO₂, CO, and HCHO from commercial marine shipping during Texas Air Quality Study (TexAQS) 2006. *J. Geophys. Res.: Atmos.* **2009**, *114* (D21).
162. Abdou, D. M. S.; El Adawy, N. S., BRICS Challenges: Economic Position, Tourism and Environmental. *International Journal of Environmental Monitoring and Protection* **2018**, *5* (3), 64.
163. Liu, B.; Yao, D.; Wu, F.; Wei, L.; Li, X.; Wang, X., Experimental Investigation on N₂O Formation during the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ over Cu-SSZ-13. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (45), 20516-20527.
164. Carberry, B.; Grasi, G.; Guerin, S.; Jayat, F.; Konieczny, R., Pre-Turbocharger Catalyst – Fast catalyst light-off evaluation; 2005-01-2142; *SAE Tech. Pap.* **2005**.
165. Subramaniam, M. N.; Hayes, C.; Tomazic, D.; Downey, M.; Bruestle, C., Pre-Turbo Aftertreatment Position for Large Bore Diesel Engines - Compact & Cost-Effective Aftertreatment with a Fuel Consumption Advantage. *SAE Int.* **2011**.

166. Konieczny, R.; Müller, W.; Cherington, B.; Presti, M.; Pre-Turbocharger-Catalyst – Catalytic Performances on an Euro V Type Diesel Engine and Robust Design Development; 2008-01-0768; *SAE Tech. Pap.* **2008**.
167. Serrano, J. R.; Guardiola, C.; Piqueras, P.; Angiolini, E., Analysis of the Aftertreatment Sizing for Pre-Turbo DPF and DOC Exhaust Line Configurations. *SAE Int.* **2014**.
168. Bürstle, C.; Tomazic, D.; Franke, M., Aftertreatment in a Preturbocharger Position: Size and Fuel Consumption Advantage for Tier 4. *MTZ industrial* **2013**.
169. Peitz, D.; Elsener, M.; Kröcher, O., Impact of Catalyst Geometry on Diffusion and Selective Catalytic Reduction Kinetics under Elevated Pressures. *Chem. Ing. Tech.* **2018**, *90* (6), 795-802.
170. Rammelt, T.; Torkashvand, B.; Hauck, C.; Böhm, J.; Gläser, R.; Deutschmann, O., Nitric Oxide Reduction of Heavy-Duty Diesel Off-Gas by NH₃-SCR in Front of the Turbocharger. *Emiss. Control Sci. Technol.* **2017**, *3* (4), 275-288.
171. Christensen, S. R.; Hansen, B. B.; Pedersen, K. H.; Thøgersen, J. R.; Jensen, A. D., Selective Catalytic Reduction of NO_x over V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR Catalysts—A Study at Elevated Pressure for Maritime Pre-turbine SCR Configuration. *Emiss. Control Sci. Technol.* **2019**, *5* (3), 263-278.
172. Günter, T.; Pesek, J.; Schäfer, K.; Bertótiné Abai, A.; Casapu, M.; Deutschmann, O.; Grunwaldt, J.-D., Cu-SSZ-13 as pre-turbine NO_x-removal-catalyst: Impact of pressure and catalyst poisons. *Appl. Catal. B* **2016**, *198*, 548-557.
173. Bermudez, V.; Serrano, J. R.; Piqueras, P.; García-Afonso, Ó., Influence of DPF Soot Loading on Engine Performance with a Pre-Turbo Aftertreatment Exhaust Line. **2012**, *1*.
174. Codan, E.; Bernasconi, S.; Born, H. In *IMO III emission regulation: impact on the turbocharging system*, CIMAC Congress, **2010**.
175. Torkashvand, B.; Lott, P.; Zengel, D.; Maier, L.; Hettel, M.; Grunwaldt, J.-D.; Deutschmann, O., Homogeneous oxidation of light alkanes in the exhaust of turbocharged lean-burn gas engines. *Chem. Eng. J.* **2019**, *377*, 119800.
176. Zengel, D.; Stehle, M.; Deutschmann, O.; Casapu, M.; Grunwaldt, J.-D., Impact of gas phase reactions and catalyst poisons on the NH₃-SCR activity of a V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst at pre-turbine position. *Appl. Catal. B* **2021**, *288*, 119991.
177. Günter, T.; Carvalho, H. W.; Doronkin, D. E.; Sheppard, T.; Glatzel, P.; Atkins, A. J.; Rudolph, J.; Jacob, C. R.; Casapu, M.; Grunwaldt, J. D., Structural snapshots of the SCR reaction mechanism on Cu-SSZ-13. *Chem Commun (Camb)* **2015**, *51* (44), 9227-30.
178. Jabłońska, M.; Delahay, G.; Kruczała, K.; Błachowski, A.; Tarach, K. A.; Brylewska, K.; Petitto, C.; Góra-Marek, K., Standard and Fast Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ on Zeolites Fe-BEA. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (30), 16831-16842.
179. Meunier, F., Pitfalls and benefits of in situ and operando diffuse reflectance FT-IR spectroscopy (DRIFTS) applied to catalytic reactions. *React. Chem. Eng.* **2016**, *1* (2), 134-141.
180. A.B. Abai, D. Z., C. Janzer, L. Maier, J.-D. Grunwaldt, M. Olzmann, O. Deutschmann, Effect of NO₂ on Gas-Phase Reactions in lean NO_x/NH₃/O₂/H₂O Mixtures at Conditions Relevant for Exhaust Gas Aftertreatment **2021**.
181. Torkashvand, B.; Gremminger, A.; Valchera, S.; Casapu, M.; Grunwaldt, J.-D.; Deutschmann, O., The Impact of Pre-Turbine Catalyst Placement on Methane Oxidation in Lean-Burn Gas Engines: An Experimental and Numerical Study. *SAE Int.* **2017**.
182. Wu, E.; Lawton, S.; Olson, D.; Rohrman, A.; Kokotailo, G., ZSM-5-type materials. Factors affecting crystal symmetry. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83* (21), 2777-2781.
183. Qiu, J.; Yang, R.; Li, M.; Jiang, N., Preparation and characterization of porous ultrafine Fe₂O₃ particles. *Mater. res. bull.* **2005**, *40* (11), 1968-1975.

184. Shirazi, L.; Jamshidi, E.; Ghasemi, M., The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size. *Cryst. Res. Technol.: J. Exp. Ind. Cryst.* **2008**, *43* (12), 1300-1306.
185. Seo, S.-D.; Jin, Y.-H.; Lee, S.-H.; Shim, H.-W.; Kim, D.-W., Low-temperature synthesis of CuO-interlaced nanodiscs for lithium ion battery electrodes. *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, *6* (1), 397.
186. Sommer, L.; Mores, D.; Svelle, S.; Stöcker, M.; Weckhuysen, B. M.; Olsbye, U., Mesopore formation in zeolite H-SSZ-13 by desilication with NaOH. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *132* (3), 384-394.
187. Yin, H.; Wada, Y.; Kitamura, T.; Kambe, S.; Murasawa, S.; Mori, H.; Sakata, T.; Yanagida, S., Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11* (6), 1694-1703.
188. Orsini, G.; Tricoli, V., Facile nonhydrolytic sol-gel route to mesoporous mixed-conducting tungsten oxide. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (38), 14530-14542.
189. Karthik, K.; Nikolova, M. P.; Phuruangrat, A.; Pushpa, S.; Revathi, V.; Subbulakshmi, M., Ultrasound-assisted synthesis of V₂O₅ nanoparticles for photocatalytic and antibacterial studies. *Mater. Res. Innovations* **2020**, *24* (4), 229-234.
190. Pihl J., T. T., Daw S. In *A new transient CLEERS SCR protocol*, 2010 DOE Crosscut Workshop on Lean Emissions Reduction Simulation, Dearborn, MI, Dearborn, MI, 2010.
191. Metkar, P. S.; Balakotaiah, V.; Harold, M. P., Experimental and kinetic modeling study of NO oxidation: Comparison of Fe and Cu-zeolite catalysts. *Catal. Today* **2012**, *184* (1), 115-128.
192. Metkar, P. S.; Harold, M. P.; Balakotaiah, V., Experimental and kinetic modeling study of NH₃-SCR of NO_x on Fe-ZSM-5, Cu-chabazite and combined Fe- and Cu-zeolite monolithic catalysts. *Chem. Eng. Sci.* **2013**, *87*, 51-66.
193. Metkar, P. S.; Salazar, N.; Muncrief, R.; Balakotaiah, V.; Harold, M. P., Selective catalytic reduction of NO with NH₃ on iron zeolite monolithic catalysts: Steady-state and transient kinetics. *Appl. Catal. B* **2011**, *104* (1-2), 110-126.
194. Lietti, L.; Nova, I.; Forzatti, P., Selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH₃ over TiO₂-supported V₂O₅-WO₃ and V₂O₅-MoO₃ catalysts. *Top. Catal.* **2000**, *11*, 111-122.
195. Kamasamudram, K.; Currier, N.; Szailer, T.; Yezerets, A., Why Cu- and Fe-Zeolite SCR Catalysts Behave Differently At Low Temperatures. *SAE Int. J. Fuels Lubr.* **2010**, *3* (1), 664-672.
196. Koebel, M.; Madia, G.; Elsener, M., Selective catalytic reduction of NO and NO₂ at low temperatures. *Catal. Today* **2002**, *73* (3-4), 239-247.
197. El-Malki, E.-M.; Van Santen, R.; Sachtler, W., Introduction of Zn, Ga, and Fe into HZSM-5 cavities by sublimation: identification of acid sites. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (22), 4611-4622.
198. Luo, J.; Gao, F.; Kamasamudram, K.; Currier, N.; Peden, C. H.; Yezerets, A., New insights into Cu/SSZ-13 SCR catalyst acidity. Part I: Nature of acidic sites probed by NH₃ titration. *J. Catal.* **2017**, *348*, 291-299.
199. Otsuka, K.; Takahashi, R.; Amakawa, K.; Yamanaka, I., Partial oxidation of light alkanes by NO_x in the gas phase. *Catal. Today* **1998**, *45* (1-4), 23-28.
200. Hazlett, M. J.; Epling, W. S., Coupled Heterogeneous and Homogeneous Hydrocarbon Oxidation Reactions in Model Diesel Oxidation Catalysts. *Emiss. Control Sci. Technol.* **2017**, *3* (1), 5-17.
201. Zalc, J. M.; Green, W. H.; Iglesia, E., NO_x-Mediated Homogeneous Pathways for the Synthesis of Formaldehyde from CH₄-O₂ Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (8), 2677-2688.

202. Dagaut, P.; Lecomte, F.; Chevaller, S.; Cathonnet, M., Mutual sensitization of the oxidation of nitric oxide and simple fuels over an extended temperature range: Experimental and detailed kinetic modeling. *Combust. Sci. Technol.* **1999**, *148* (1-6), 27-57.
203. Faravelli, T.; Frassoldati, A.; Ranzi, E., Kinetic modeling of the interactions between NO and hydrocarbons in the oxidation of hydrocarbons at low temperatures. *Combust. Flame* **2003**, *132* (1), 188-207.
204. Glaude, P. A.; Marinov, N.; Koshiishi, Y.; Matsunaga, N.; Hori, M., Kinetic Modeling of the Mutual Oxidation of NO and Larger Alkanes at Low Temperature. *Energy Fuels* **2005**, *19* (5), 1839-1849.
205. Liu, C.-H.; Giewont, K.; Toops, T. J.; Walker, E. A.; Horvatiits, C.; Kyriakidou, E. A., Non-catalytic gas phase NO oxidation in the presence of decane. *Fuel* **2021**, *286*, 119388.
206. Denisov, E., Hydrocarbon Oxidation. *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* **2000**, 1-33.
207. Westbrook, C. K.; Pitz, W. J.; Herbinet, O.; Curran, H. J.; Silke, E. J., A comprehensive detailed chemical kinetic reaction mechanism for combustion of n-alkane hydrocarbons from n-octane to n-hexadecane. *Combust. Flame* **2009**, *156* (1), 181-199.
208. Dincer, I., Green methods for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37* (2), 1954-1971.
209. Butkovskaya, N. I.; Kukui, A.; Pouvesle, N.; Le Bras, G., Formation of Nitric Acid in the Gas-Phase HO₂ + NO Reaction: Effects of Temperature and Water Vapor. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (29), 6509-6520.
210. Rasmussen, C. L.; Rasmussen, A. E.; Glarborg, P., Sensitizing effects of NO_x on CH₄ oxidation at high pressure. *Combust. Flame* **2008**, *154* (3), 529-545.
211. Lovell, W. G., Knocking Characteristics of Hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem.* **1948**, *40* (12), 2388-2438.
212. Denisov, E. T., Cyclic mechanisms of chain termination in the oxidation of organic compounds. *Russ. Chem. Rev.* **1996**, *65* (6), 505-520.
213. Hori, M.; Matsunaga, N.; Marinov, N.; William, P.; Charles, W., An experimental and kinetic calculation of the promotion effect of hydrocarbons on the NO-NO₂ conversion in a flow reactor. *Symp. (Int.) Combust.* **1998**, *27* (1), 389-396.
214. Nazin, G. M.; Manelis, G. B., Thermal decomposition of aliphatic nitro-compounds. *Russ. Chem. Rev.* **1994**, *63* (4), 313-322.
215. Wright, F. J., Gas phase oxidation of o-xylene. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66* (10), 2023-2028.
216. Loftus, J.; Satterfield, C. N., Mechanism of homogeneous gas-phase partial oxidation of o-xylene. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69* (3), 909-918.
217. Jangjou, Y.; Do, Q.; Gu, Y.; Lim, L.-G.; Sun, H.; Wang, D.; Kumar, A.; Li, J.; Grabow, L. C.; Epling, W. S., Nature of Cu Active Centers in Cu-SSZ-13 and Their Responses to SO₂ Exposure. *ACS Catal.* **2018**, *8* (2), 1325-1337.
218. Cheng, Y.; Lambert, C.; Kim, D. H.; Kwak, J. H.; Cho, S. J.; Peden, C. H. F., The different impacts of SO₂ and SO₃ on Cu/zeolite SCR catalysts. *Catal. Today* **2010**, *151* (3), 266-270.
219. Zhang, L.; Wang, D.; Liu, Y.; Kamasamudram, K.; Li, J.; Epling, W., SO₂ poisoning impact on the NH₃-SCR reaction over a commercial Cu-SAPO-34 SCR catalyst. *Appl. Catal. B* **2014**, *156-157*, 371-377.
220. Heo, I.; Lee, Y.; Nam, I.-S.; Choung, J. W.; Lee, J.-H.; Kim, H.-J., Effect of hydrocarbon slip on NO removal activity of Cu-ZSM-5, Fe-ZSM-5 and V₂O₅/TiO₂ catalysts by NH₃. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *141* (1), 8-15.
221. Finocchio, E.; Baldi, M.; Busca, G.; Pistarino, C.; Romezzano, G.; Bregani, F.; Toledo, G. P., A study of the abatement of VOC over V₂O₅-WO₃-TiO₂ and alternative SCR catalysts. *Catal. Today* **2000**, *59* (3), 261-268.
222. Busca, G.; Baldi, M.; Pistarino, C.; Gallardo Amores, J. M.; Sanchez Escribano, V.; Finocchio, E.; Romezzano, G.; Bregani, F.; Toledo, G. P., Evaluation of V₂O₅-WO₃-TiO₂

- and alternative SCR catalysts in the abatement of VOCs. *Catal. Today* **1999**, *53* (4), 525-533.
223. Koebel, M.; Elsener, M., Oxidation of Diesel-Generated Volatile Organic Compounds in the Selective Catalytic Reduction Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37* (10), 3864-3868.
224. Nelson, W. L.; Engelder, C. J., The Thermal Decomposition of Formic Acid. *J. Phys. Chem.* **1926**, *30* (4), 470-475.
225. Kim, K.-H.; Jahan, S. A.; Lee, J.-T., Exposure to Formaldehyde and Its Potential Human Health Hazards. *J. Environ. Sci. Health, Part C* **2011**, *29* (4), 277-299.
226. Simeonova, F. P.; Fishbein, L.; Organization, W. H., Hydrogen cyanide and cyanides: human health aspects. *World Health Organization* **2004**.
227. Bertole, C., Formaldehyde Oxidation over Emission Control Catalysts. *SAE Int.* **2018**.
228. Zengel, D.; Koch, P.; Torkashvand, B.; Grunwaldt, J.-D.; Casapu, M.; Deutschmann, O., Emission of Toxic HCN During NO_x Removal by Ammonia SCR in the Exhaust of Lean-Burn Natural Gas Engines. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (34), 14423-14428; *Angew. Chem.* **2020**, *132* (34), 14530-14535.
229. Elsener, M.; Nuguid, R. J. G.; Kröcher, O.; Ferri, D., HCN production from formaldehyde during the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over V₂O₅/WO₃-TiO₂. *Appl. Catal. B* **2020**, 119462.
230. Ngo, A. B.; Vuong, T. H.; Atia, H.; Bentrup, U.; Kondratenko, V. A.; Kondratenko, E. V.; Rabeah, J.; Ambruster, U.; Brückner, A., Effect of Formaldehyde in Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia (NH₃-SCR) on a Commercial V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalyst under Model Conditions. *Environ. Sci. Technol.* **2020**, *54* (19), 11753-11761.
231. Kröcher, O.; Elsener, M., Hydrolysis and oxidation of gaseous HCN over heterogeneous catalysts. *Appl. Catal. B* **2009**, *92* (1), 75-89.
232. Ura, J. A.; Girard, J.; Cavataio, G.; Montreuil, C.; Lambert, C., Cold Start Performance and Enhanced Thermal Durability of Vanadium SCR Catalysts. *SAE Int.* **2009**.
233. Ottinger, N.; Veele, R.; Xi, Y.; Liu, Z. G., Conversion of Short-Chain Alkanes by Vanadium-Based and Cu/Zeolite SCR Catalysts. *SAE Int. J. Eng.* **2016**, *9* (2).
234. Vakhrushin, P. A.; Sviridova, T. V.; Vishnetskaya, M. V.; Sviridov, D. V.; Kokorin, A. I., Oxidation of dodecane on vanadium-molybdenum catalysts. *Russ. J. Phys. Chem. B* **2012**, *6* (6), 711-715.
235. Wachs, I. E.; Saleh, R. Y.; Chan, S. S.; Chersich, C. C., The interaction of vanadium pentoxide with titania (anatase): Part I. Effect on o-xylene oxidation to phthalic anhydride. *Appl. Catal.* **1985**, *15* (2), 339-352.
236. Saleh, R. Y.; Wachs, I. E., Reaction network and kinetics of o-xylene oxidation to phthalic anhydride over V₂O₅/TiO₂ (anatase) catalysts. *Appl. Catal.* **1987**, *31* (1), 87-98.
237. Wain Wright, M. S.; Hoffman, T. W., The oxidation of ortho-xylene on vanadium pentoxide catalysts. I. Transient kinetic measurements. *Can. J. Chem. Eng.* **1977**, *55* (5), 552-556.
238. Magnusson, M.; Fridell, E.; Ingelsten, H. H., The influence of sulfur dioxide and water on the performance of a marine SCR catalyst. *Appl. Catal. B* **2012**, *111-112*, 20-26.
239. Kamata, H.; Ohara, H.; Takahashi, K.; Yukimura, A.; Seo, Y., SO₂ oxidation over the V₂O₅/TiO₂ SCR catalyst. *Catal. Lett.* **2001**, *73* (1), 79-83.
240. Chen, J. P.; Yang, R. T., Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ on SO₄²⁻/TiO₂ Superacid Catalyst. *J. Catal.* **1993**, *139* (1), 277-288.
241. Chen, J. P.; Yang, R. T., Mechanism of poisoning of the V₂O₅/TiO₂ catalyst for the reduction of NO by NH₃. *J. Catal.* **1990**, *125* (2), 411-420.
242. Kijlstra, W. S.; Komen, N. J.; Andreini, A.; Poels, E. K.; Bliet, A., Promotion and deactivation of V₂O₅/TiO₂ SCR catalysts by SO₂ at low temperature. In *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Hightower, J. W.; Nicholas Delgass, W.; Iglesia, E.; Bell, A. T., Eds. Elsevier: 1996; Vol. 101, pp 951-960.

243. Zhu, Z.; Niu, H.; Liu, Z.; Liu, S., Decomposition and reactivity of NH_4HSO_4 on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ catalysts used for NO reduction with ammonia. *J. Catal.* **2000**, *195* (2), 268-278.
244. Hou, Y.; Huang, Z.; Guo, S., Effect of SO_2 on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ACF}$ catalysts for NO reduction with NH_3 at low temperature. *Catal. Commun.* **2009**, *10* (11), 1538-1541.
245. Huang, Z.; Zhu, Z.; Liu, Z., Combined effect of H_2O and SO_2 on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ catalysts for NO reduction with ammonia at lower temperatures. *Appl. Catal. B* **2002**, *39* (4), 361-368.
246. Ye, D.; Qu, R.; Song, H.; Gao, X.; Luo, Z.; Ni, M.; Cen, K., New insights into the various decomposition and reactivity behaviors of NH_4HSO_4 with NO on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst surfaces. *Chem. Eng. J.* **2016**, *283*, 846-854.
247. Xi, Y.; Ottinger, N. A.; Liu, Z. G., New insights into sulfur poisoning on a vanadia SCR catalyst under simulated diesel engine operating conditions. *Appl. Catal. B* **2014**, *160-161* (1), 1-9.
248. Balachandran, U.; Eror, N. G., Raman spectra of titanium dioxide. *J Solid State Chem.* **1982**, *42* (3), 276-282.
249. Dong, J.-L.; Li, X.-H.; Zhao, L.-J.; Xiao, H.-S.; Wang, F.; Guo, X.; Zhang, Y.-H., Raman Observation of the Interactions between NH_4^+ , SO_4^{2-} , and H_2O in Supersaturated $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Droplets. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (42), 12170-12176.
250. Ma, L.; Su, W.; Li, Z.; Li, J.; Fu, L.; Hao, J., Mechanism of propene poisoning on Cu-SSZ-13 catalysts for SCR of NO_x with NH_3 . *Catal. Today* **2015**, *245*, 16-21.
251. Heo, I.; Sung, S.; Park, M. B.; Chang, T. S.; Kim, Y. J.; Cho, B. K.; Hong, S. B.; Choung, J. W.; Nam, I.-S., Effect of Hydrocarbon on De NO_x Performance of Selective Catalytic Reduction by a Combined Reductant over Cu-Containing Zeolite Catalysts. *ACS Catal.* **2019**, *9* (11), 9800-9812.
252. Ye, Q.; Wang, L.; Yang, R. T., Activity, propene poisoning resistance and hydrothermal stability of copper exchanged chabazite-like zeolite catalysts for SCR of NO with ammonia in comparison to Cu/ZSM-5. *Appl. Catal. A* **2012**, *427-428*, 24-34.
253. Castagnola, M.; Caserta, J.; Chatterjee, S.; Chen, H.-Y.; Conway, R.; Fedeyko, J.; Klink, W.; Markatou, P.; Shah, S.; Walker, A., Engine Performance of Cu- and Fe-Based SCR Emission Control Systems for Heavy Duty Diesel Applications. *SAE Int.* **2011**.
254. Luo, J.; Wang, D.; Kumar, A.; Li, J.; Kamasamudram, K.; Currier, N.; Yezerets, A., Identification of two types of Cu sites in Cu/SSZ-13 and their unique responses to hydrothermal aging and sulfur poisoning. *Catal. Today* **2016**, *267*, 3-9.
255. Wijayanti, K.; Xie, K.; Kumar, A.; Kamasamudram, K.; Olsson, L., Effect of gas compositions on SO_2 poisoning over Cu/SSZ-13 used for NH_3 -SCR. *Appl. Catal. B* **2017**, *219*, 142-154.
256. Karavalakis, G.; Hajbabaie, M.; Durbin, T. D.; Johnson, K. C.; Zheng, Z.; Miller, W. J., The effect of natural gas composition on the regulated emissions, gaseous toxic pollutants, and ultrafine particle number emissions from a refuse hauler vehicle. *Energy* **2013**, *50*, 280-291.
257. Olsen, D. B.; Willson, B. D., The effect of retrofit technologies on formaldehyde emissions from a large bore natural gas engine. *Energy Power Eng.* **2011**, *3* (04), 574.
258. Farrauto, R. J., Low-Temperature Oxidation of Methane. *Science* **2012**, *337* (6095), 659-660.
259. A. S. Schröder; Schedlbauer T.; Wachtmeister G.; Prager M.; Deutschmann O.; Grunwaldt J.-D.; Casapu M., (Hrsg.: FVV), Forschungsvereinigung; *Verbrennungskraftmaschinen e.V.* **2017**.
260. Hesterberg, T. W.; Lapin, C. A.; Bunn, W. B., A comparison of emissions from vehicles fueled with diesel or compressed natural gas. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (17), 6437-6445.
261. Schedlbauer, T.; Lott, P.; Casapu, M.; Störmer, H.; Deutschmann, O.; Grunwaldt, J.-D., Impact of the Support on the Catalytic Performance, Inhibition Effects and SO_2 Poisoning

- Resistance of Pt-Based Formaldehyde Oxidation Catalysts. *Top. Catal.* **2019**, *62* (1), 198-205.
262. Schedlbauer, T.; Gremminger, A.; Casapu, M.; Deutschmann, O.; Grunwaldt, J.-D., Impact of the Gas Mixture and Aging Conditions on Formaldehyde Conversion over a Series of Commercial Pt-Based Catalysts. *SAE Int.* **2018**.
263. Torkashvand, B.; Maier, L.; Hettel, M.; Schedlbauer, T.; Grunwaldt, J.-D.; Deutschmann, O., On the challenges and constrains of ultra-low emission limits: Formaldehyde oxidation in catalytic sinusoidal-shaped channels. *Chem. Eng. Sci.* **2019**, *195*, 841-850.
264. Greim, H., Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten (Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen). **2004**.
265. Jaszczak, E.; Polkowska, Ż.; Narkowicz, S.; Namieśnik, J., Cyanides in the environment—analysis—problems and challenges. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, *24* (19), 15929-15948.
266. Koss, A. R.; Sekimoto, K.; Gilman, J. B.; Selimovic, V.; Coggon, M. M.; Zarzana, K. J.; Yuan, B.; Lerner, B. M.; Brown, S. S.; Jimenez, J. L., Non-methane organic gas emissions from biomass burning: identification, quantification, and emission factors from PTR-ToF during the FIREX 2016 laboratory experiment. *Atmos. Chem. Phys.* **2018**, *18* (5), 3299-3319.
267. Moussa, S. G.; Leithead, A.; Li, S.-M.; Chan, T. W.; Wentzell, J. J. B.; Stroud, C.; Zhang, J.; Lee, P.; Lu, G.; Brook, J. R.; Hayden, K.; Narayan, J.; Liggio, J., Emissions of hydrogen cyanide from on-road gasoline and diesel vehicles. *Atmos. Environ.* **2016**, *131*, 185-195.
268. Liu, I. O. Y.; Cant, N. W., The Formation and Reactions of Hydrogen Cyanide under the Conditions of the Selective Catalytic Reduction of NO by Isobutane on Cu-MFI. *J. Catal.* **2000**, *195* (2), 352-359.
269. Frobert, A.; Raux, S.; Rousseau, S.; Blanchard, G., Analysis of the coupling of HC-SCR by ethanol and NH₃-SCR on real engine emissions. *Top. Catal.* **2013**, *56* (1-8), 125-129.
270. Radtke, F.; Koeppel, R. A.; Baiker, A., Hydrogen cyanide formation in selective catalytic reduction of nitrogen oxides over Cu/ZSM-5. *Appl. Catal. A* **1994**, *107* (2), L125-L132.
271. Hoard, J. W.; Panov, A. Products and intermediates in plasma-catalyst treatment of simulated diesel exhaust; 0148-7191; *SAE Tech. Pap.* **2001**.
272. Kröcher, O.; Elsener, M.; Jacob, E., A model gas study of ammonium formate, methanamide and guanidinium formate as alternative ammonia precursor compounds for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides in diesel exhaust gas. *Appl. Catal. B* **2009**, *88* (1), 66-82.
273. Voorhoeve, R.; Patel, C.; Trimble, L.; Kerl, R., Hydrogen cyanide production during reduction of nitric oxide over platinum catalysts. *Science* **1975**, 149-151.
274. Urban, C. M.; Garbe, R. J. Regulated and unregulated exhaust emissions from malfunctioning automobiles; 0148-7191; *SAE Tech. Pap.* **1979**.
275. Richmond, H. H.; Myers, G. S.; Wright, G. F., The Reaction between Formaldehyde and Ammonia. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70* (11), 3659-3664.
276. Martyak, N. M.; McDuffie, B., Kinetics of the Reaction of Formaldehyde with Ammonia at 23 °C as Followed by an Ammonia Selective Electrode. *Transactions of the IMF* **1991**, *69* (2), 63-65.
277. Turhan, H.; Atalar, T.; Erdem, N.; Özden, C.; Din, B.; Gül, N.; Yildiz, E.; Türker, L., Hexamethylenetetramine Dinitrate (HDN): The Precursor for RDX Production by Bachmann Process. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2013**, *38* (5), 651-657.
278. Nguyen, V. S.; Abbott, H. L.; Dawley, M. M.; Orlando, T. M.; Leszczynski, J.; Nguyen, M. T., Theoretical Study of Formamide Decomposition Pathways. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (5), 841-851.
279. Muir, J. M. R.; Idriss, H., Formamide reactions on rutile TiO₂(011) surface. *Surf. Sci.* **2009**, *603* (19), 2986-2990.

280. Wood, B. R.; Reimer, J. A.; Bell, A. T.; Janicke, M. T.; Ott, K. C., Methanol formation on Fe/Al-MFI via the oxidation of methane by nitrous oxide. *J. Catal.* **2004**, *225* (2), 300-306.
281. Viertelhaus, M.; Adler, P.; Clérac, R.; Anson, C. E.; Powell, A. K., Iron (II) Formate $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{CH})_2] \cdot 1/3\text{HCO}_2\text{H}$: A Mesoporous Magnet- Solvothermal Syntheses and Crystal Structures of the Isomorphous Framework Metal (II) Formates $[\text{M}(\text{O}_2\text{CH})_2] \cdot n$ (Solvent) (M= Fe, Co, Ni, Zn, Mg). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005* (4), 692-703.
282. Johnson, M.; Powell, D.; Cannon, R., Vibrational spectra of carboxylato complexes—III. Trinuclear 'basic' acetates and formates of chromium (III), iron (III) and other transition metals. *Spectrochim. Acta Part A* **1981**, *37* (11), 995-1006.
283. Busca, G.; Lamotte, J.; Lavalley, J. C.; Lorenzelli, V., FT-IR study of the adsorption and transformation of formaldehyde on oxide surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (17), 5197-5202.
284. Han, F.; Yuan, M.; Chen, H., Selective catalytic reduction of NO_x with methanol on H-ZSM-5: The effect of extra-framework aluminum. *Catal. Today* **2019**.
285. Xing, N.; Wang, X.; Zhang, A.; Liu, Z.; Guo, X., Eley-Rideal mode of formamide species formation in selective catalytic reduction of NO_x by C_2H_2 over ferrierite based catalysts. *Catal. Commun.* **2008**, *9* (11-12), 2117-2120.
286. Khalil, K. M.; Makhlouf, S. A., High surface area thermally stabilized porous iron oxide/silica nanocomposites via a formamide modified sol-gel process. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254* (13), 3767-3773.
287. Signorile, M.; Salvini, C.; Zamirri, L.; Bonino, F.; Martra, G.; Sodupe, M.; Ugliengo, P., Formamide adsorption at the amorphous silica surface: A combined experimental and computational approach. *Life* **2018**, *8* (4), 42.
288. Liu, Z.; Lv, B.; Wu, D.; Sun, Y.; Xu, Y., Preparation and Properties of Octadecahedral α - Fe_2O_3 Nanoparticles Enclosed by {104} and {112} Facets. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012* (25), 4076-4081.
289. Ohlin, L.; Bazin, P.; Thibault-Starzyk, F. d. r.; Hedlund, J.; Grahn, M., Adsorption of CO_2 , CH_4 , and H_2O in zeolite ZSM-5 studied using in situ ATR-FTIR spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (33), 16972-16982.
290. Zhao, H.; Tonkyn, R. G.; Barlow, S. E.; Koel, B. E.; Peden, C. H. F., Catalytic oxidation of HCN over a 0.5% Pt/ Al_2O_3 catalyst. *Appl. Catal. B* **2006**, *65* (3), 282-290.
291. Liu, N.; Yuan, X.; Chen, B.; Li, Y.; Zhang, R., Selective catalytic combustion of hydrogen cyanide over metal modified zeolite catalysts: From experiment to theory. *Catal. Today* **2017**, *297*, 201-210.
292. Al-Harbi, M.; Hayes, R.; Votsmeier, M.; Epling, W. S., Competitive NO , CO and hydrocarbon oxidation reactions over a diesel oxidation catalyst. *Can. J. Chem. Eng.* **2012**, *90* (6), 1527-1538.
293. Macleod, N.; Lambert, R. M., Lean NO_x reduction with $\text{CO} + \text{H}_2$ mixtures over Pt/ Al_2O_3 and Pd/ Al_2O_3 catalysts. *Appl. Catal. B* **2002**, *35* (4), 269-279.
294. Oh, H.; Luo, J.; Epling, W., Reduction of Surface Nitrates via C_3H_6 Oxidation Over a Pt/ Al_2O_3 Catalyst. *Top. Catal.* **2013**, *56* (1), 114-117.
295. Burch, R.; Sullivan, J. A.; Watling, T. C., Mechanistic considerations for the reduction of NO_x over Pt/ Al_2O_3 and Al_2O_3 catalysts under lean-burn conditions. *Catal. Today* **1998**, *42* (1), 13-23.
296. Kamasamudram, K.; Henry, C.; Currier, N.; Yezerets, A., N_2O Formation and Mitigation in Diesel Aftertreatment Systems. *SAE Int. J. Eng.* **2012**, *5* (2), 688-698.
297. Zengel, D.; Barth, S.; Casapu, M.; Grunwaldt, J.-D., The Impact of Pressure and Hydrocarbons on NO_x Abatement over Cu- and Fe-Zeolites at Pre-Turbocharger Position. *Catalysts* **2021**, *11* (3), 336.

Anhang A

Abkürzungsverzeichnis

| Abkürzung | Bedeutung |
|-----------------------|--|
| ASC | Ammoniakschlupfkatalysator |
| BEA | Zeolith der Beta-Familie |
| BET | Brunnauer-Emmet-Teller |
| BPR | Rückdruckregler |
| CEM | gesteuerter Verdampfer-Mixer |
| HC | Kohlenwasserstoffe |
| CHA | Zeolith der Chabasit-Familie |
| cpsi | Anzahl der Kanäle pro Quadratinch |
| DFT | Dichte-Funktional-Theorie |
| DOC | Dieseloxidationskatalysator |
| DPF | Dieselpartikelfilter |
| DRIFTS | Diffuse Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie |
| EGR | Abgasrückführung |
| FTIR | Fourier-Transform-Infrarot |
| GHSV | Raumgeschwindigkeit des Gases pro Stunde |
| MFC | Massenflussregler |
| MFI | Zeolith der Pentasil-Familie |
| MOR | Zeolith der Mordenit-Familie |
| NO_x | Stickoxide allgemein |
| NSC | NO _x -Speicherreduktionskatalysator |
| PKW | Personenkraftwagen |
| PM | Feinstaub |
| RFA | Röntgenfluoreszenzanalyse |
| SCR | Selektive katalytische Reduktion |
| TPD | Temperaturprogrammierte Desorption |
| VWTi | Katalysator bestehend aus V ₂ O ₅ , WO ₃ und TiO ₂ |
| XRD | Röntgendiffraktometrie |

Ergänzendes Material

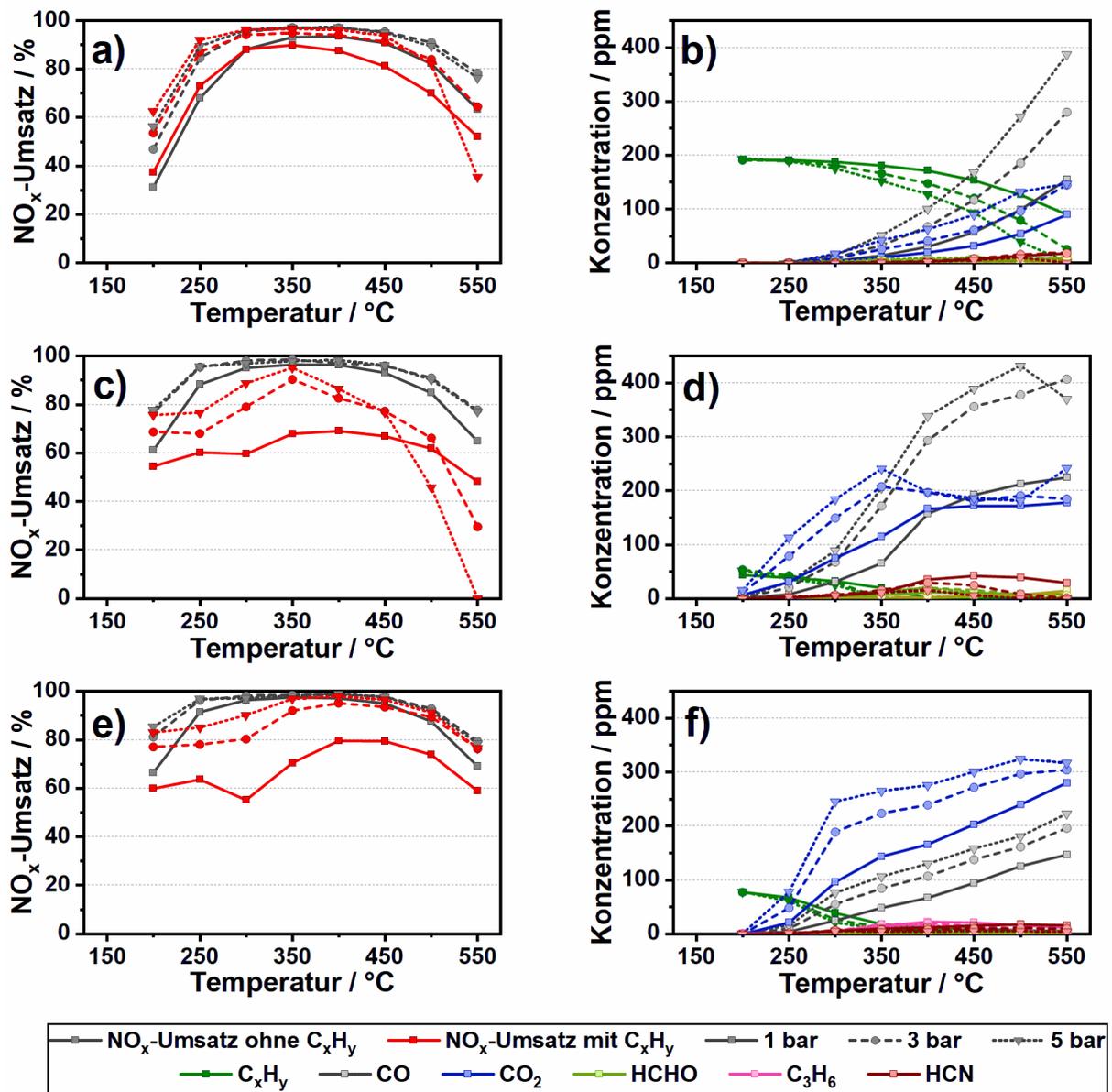


Abbildung A 1: NO_x-Umsatz in An- und Abwesenheit von C_xH_y (linke Spalte) und Konzentrationen der Abbauprodukte des C_xH_y (rechte Spalte) über einen VWTi unter Fast-SCR-Bedingungen (175 ppm NO, 175 ppm NO₂, 350 ppm NH₃, 14% O₂, 4.5% H₂O in N₂) im Fall von anwesendem C₃H₆ (a, b), C₁₂H₂₆ (c, d) und C₈H₁₀ (e, f) bei unterschiedlichen Drücken und einer Raumgeschwindigkeit von 100.000 h⁻¹.

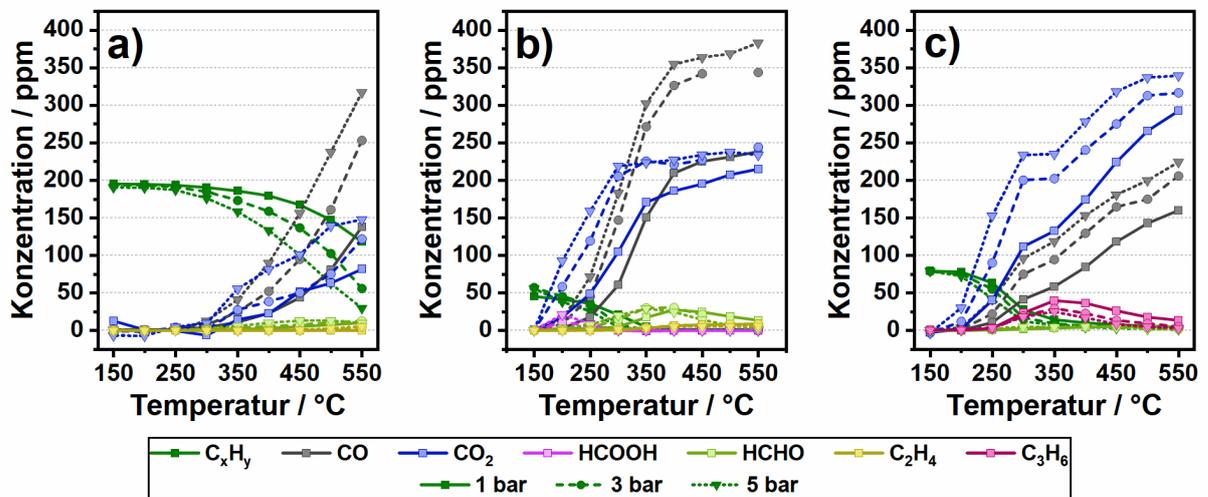


Abbildung A 2: Emissionen bei der Umsetzung von a) C_3H_6 , b) $C_{12}H_{26}$ und c) C_8H_{10} in C_xH_y -Oxidationsgasmischung (0-200 ppm C_3H_6 , 0-50 ppm $C_{12}H_{26}$, 0-75 ppm C_8H_{10} , 14% O_2 und 4,5% H_2O in N_2 -Trägerstrom) über einen VWTi bei einer Raumgeschwindigkeit von $100.000\ h^{-1}$ und 1-5 bar Druck. Angepasste Abbildung (übersetzt aus dem Englischen und umformatiert) von Zengel et al.¹⁷⁶ mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2021 ©.

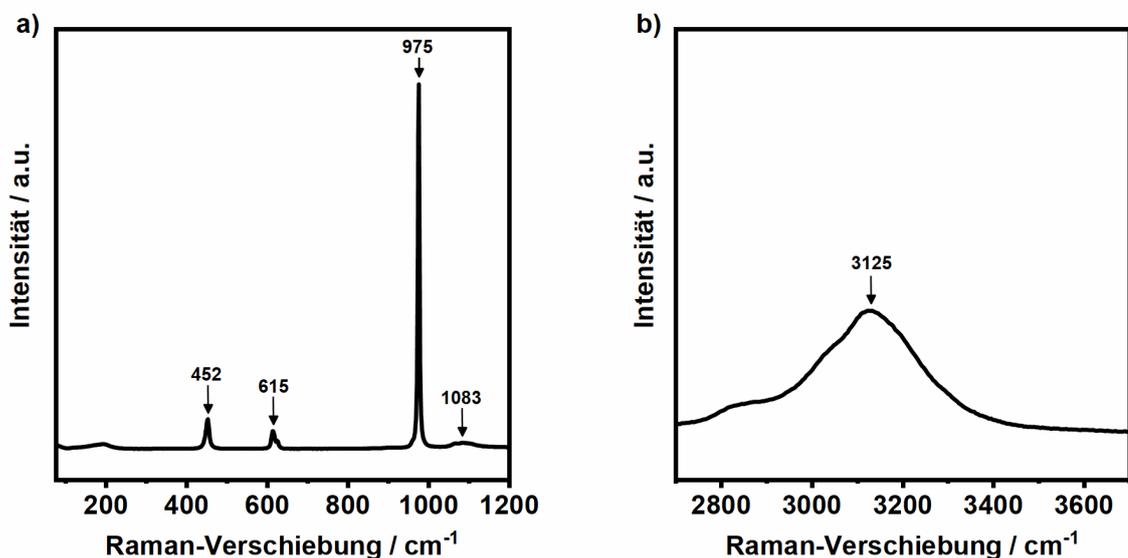


Abbildung A 3: Raman-Referenzmessung von $(NH_4)_2SO_4$ ($\geq 99,5\%$ Reinheit, Merck) für die Raman-Verschiebung im Bereich von a) $80-1200\ cm^{-1}$ und b) $2700-3700\ cm^{-1}$. Die auftretenden Raman-Verschiebungsbänder befinden sich bei $452\ cm^{-1}$ (Biegeschwingung $\nu_2-SO_4^{2-}$), $615\ cm^{-1}$ (Biegeschwingung $\nu_4-SO_4^{2-}$), $975\ cm^{-1}$ (symmetrische Schwingung $\nu_1-SO_4^{2-}$), $1083\ cm^{-1}$ (antisymmetrische Streckschwingung $\nu_3-SO_4^{2-}$) und $3125\ cm^{-1}$ (asymmetrische Streckschwingung von NH_4^+).²⁴⁹ Angepasste Abbildung (übersetzt aus dem Englischen) von Zengel et al.¹⁷⁶ mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2021 ©.

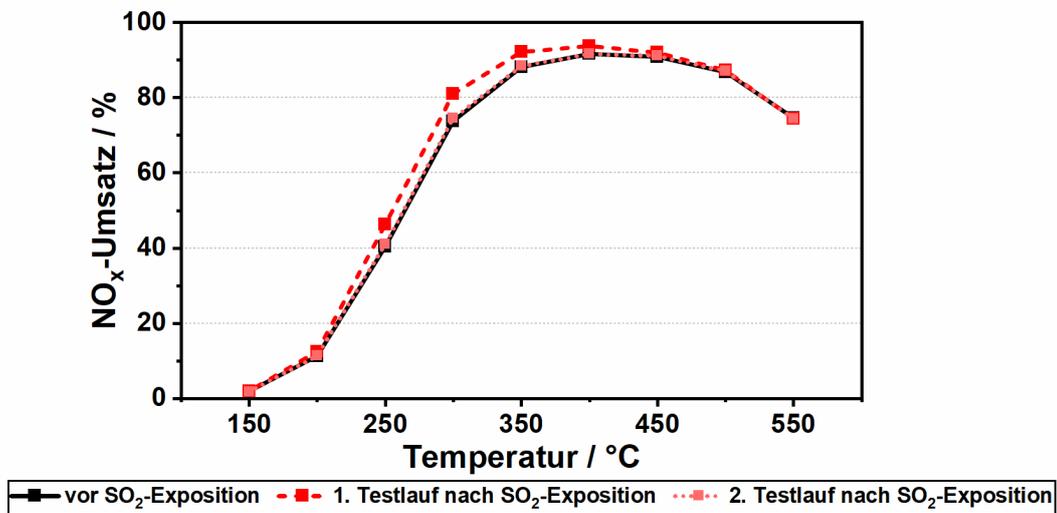


Abbildung A 4: Vergleich des NO_x-Umsatzes des VWTi unter Standard-SCR-Bedingungen (350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 14% O₂ und 4,5% H₂O in N₂) bei atmosphärischem Druck im frischen Zustand vor der SO₂-Exposition bei 5 bar und 250 °C für 4 h (schwarz) und danach (rot). Gezeigt sind die ersten beiden Testdurchgängen startend von niedrigen Temperaturen nach SO₂-Exposition um eine frühzeitige Zersetzung von Ablagerungen zu vermeiden. Angepasste Abbildung (übersetzt aus dem Englischen) von Zengel et al.¹⁷⁶ mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2021 ©.

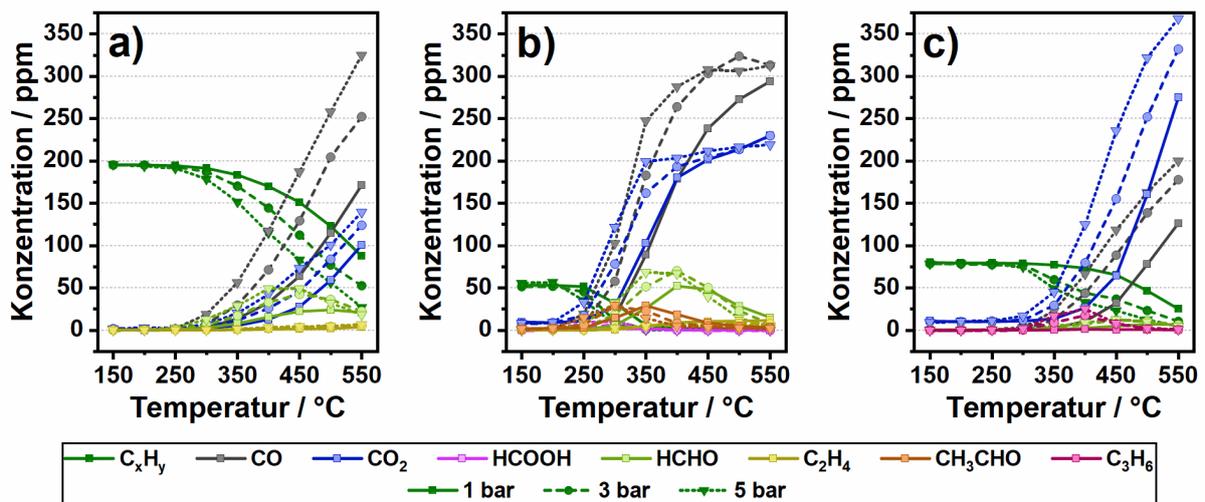


Abbildung A 5: Emissionen bei der Umsetzung von a) C₃H₆, b) C₁₂H₂₆ und c) C₈H₁₀ in C_xH_y-Oxidationsgasgemisch (0-200 ppm C₃H₆, 0-50 ppm C₁₂H₂₆, 0-75 ppm C₈H₁₀, 14% O₂ und 4,5% H₂O in N₂-Trägerstrom) über einen Fe-ZSM-5 bei einer Raumgeschwindigkeit von 100.000 h⁻¹ und 1-5 bar Druck.

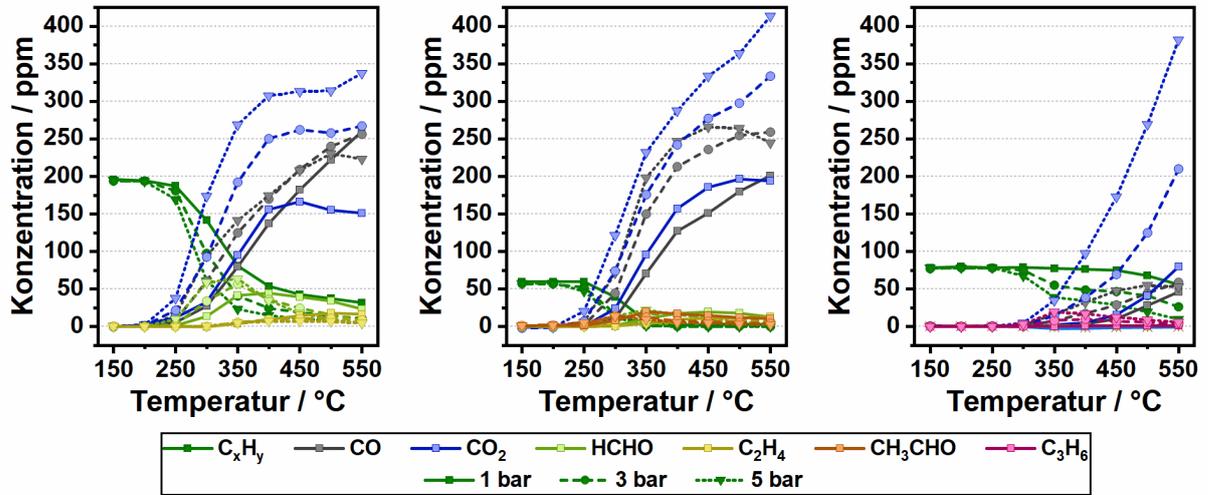


Abbildung A 6: Emissionen bei der Umsetzung von a) C₃H₆, b) C₁₂H₂₆ und c) C₈H₁₀ in C_xH_y-Oxidationsgasmischung (0-200 ppm C₃H₆, 0-50 ppm C₁₂H₂₆, 0-75 ppm C₈H₁₀, 14% O₂ und 4,5% H₂O in N₂-Trägerstrom) über einen Cu-SSZ-13 bei einer Raumgeschwindigkeit von 100.000 h⁻¹ und 1-5 bar Druck.

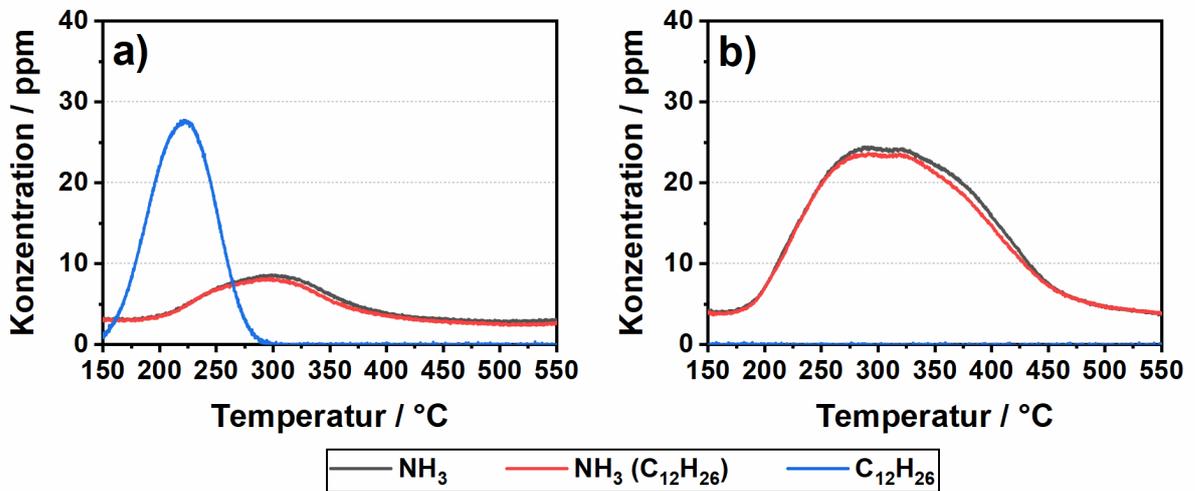


Abbildung A 7: Desorptionsprofile beim Ausheizen von a) Fe-ZSM-5 und b) Cu-SSZ-13 mit einer Heizrate von 5 K min⁻¹ und einem N₂-Gasfluss von 25,3 L min⁻¹ nach vorherigem halbstündigem adsorbieren einer Gasmischung bestehend aus 350 ppm NH₃, 50 ppm C₁₂H₂₆ und 4,5% H₂O in N₂-Trägergas. Angepasste Abbildung von Zengel et al.²⁹⁷ gemäß den Bedingungen der Commons Attribution 4.0 Lizenz (CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), Copyright © 2021.

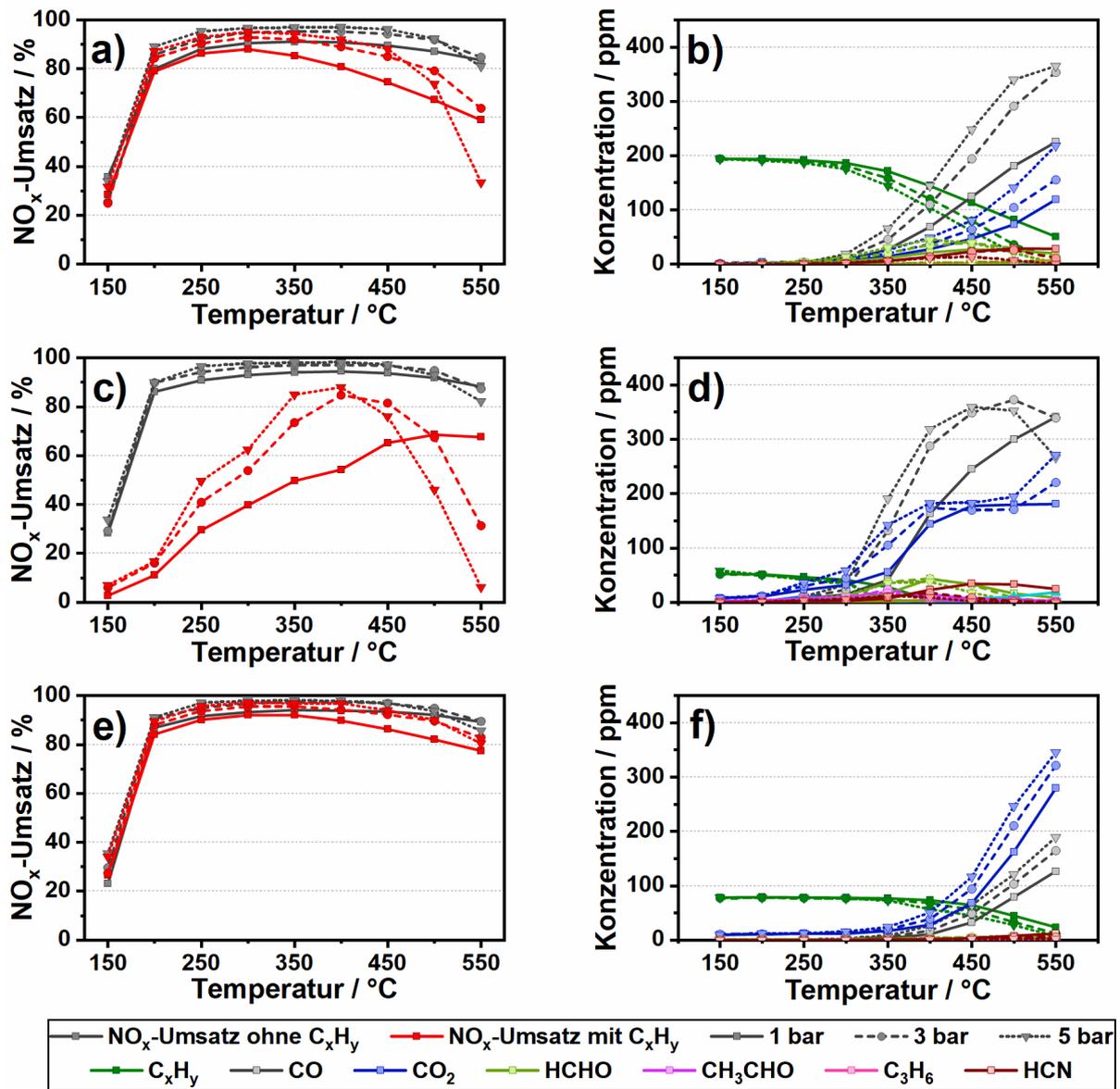


Abbildung A 8: NO_x-Umsatz in An- und Abwesenheit von C_xH_y (linke Spalte) und Konzentrationen der Abbauprodukte des C_xH_y (rechte Spalte) über einen Fe-ZSM-5 unter Fast-SCR-Bedingungen (175 ppm NO, 175 ppm NO₂, 350 ppm NH₃, 14% O₂, 4.5% H₂O in N₂) im Fall von anwesendem C₃H₆ (a, b), C₁₂H₂₆ (c, d) und C₈H₁₀ (e, f) bei unterschiedlichen Drücken und einer Raumgeschwindigkeit von 100.000 h⁻¹.

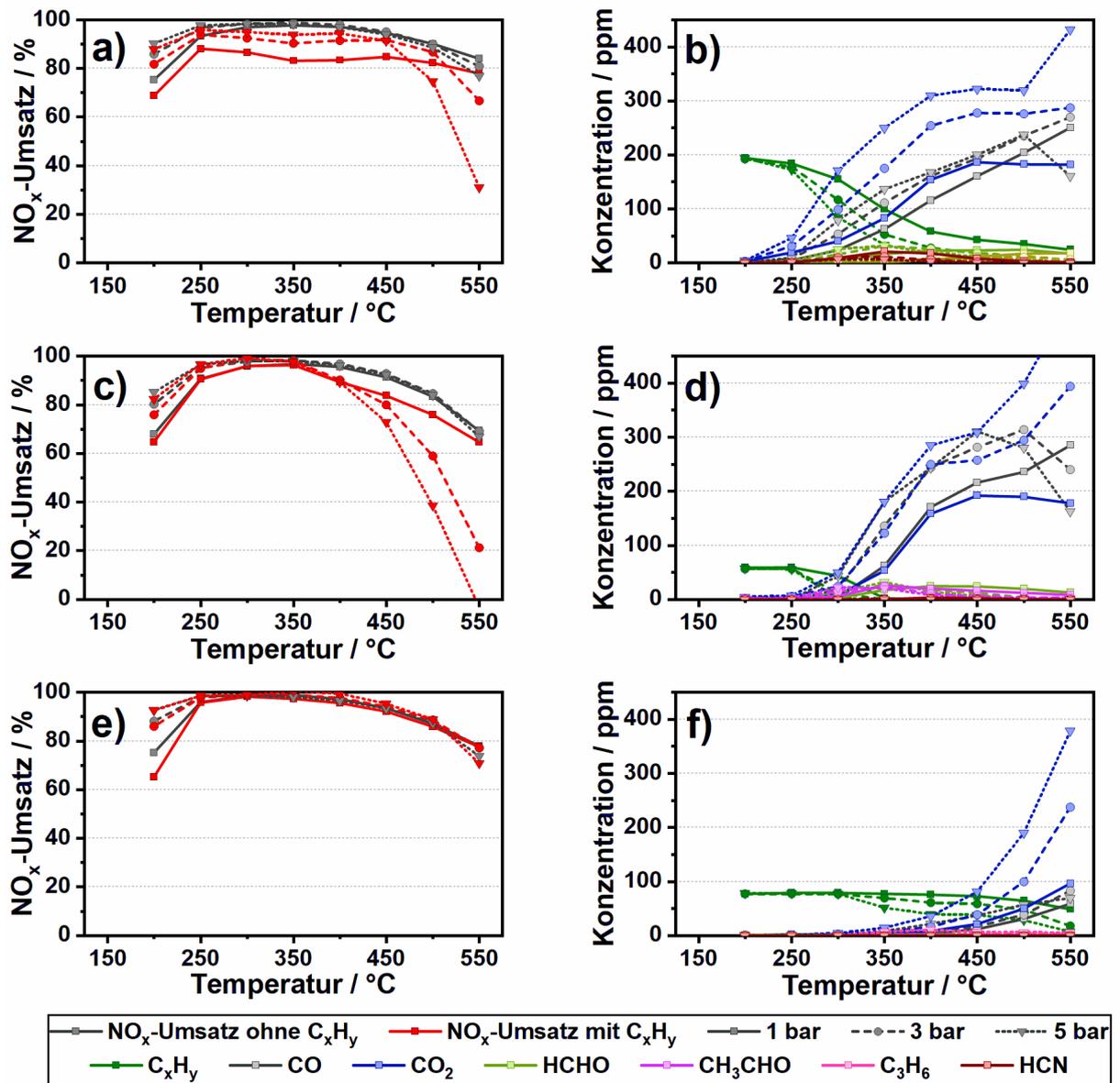


Abbildung A 9: NO_x-Umsatz in An- und Abwesenheit von C_xH_y (linke Spalte) und Konzentrationen der Abbauprodukte des C_xH_y (rechte Spalte) über einen Cu-SSZ-13 unter Fast-SCR-Bedingungen (175 ppm NO, 175 ppm NO₂, 350 ppm NH₃, 14% O₂, 4.5% H₂O in N₂) im Fall von anwesendem C₃H₆ (a, b), C₁₂H₂₆ (c, d) und C₈H₁₀ (e, f) bei unterschiedlichen Drücken und einer Raumgeschwindigkeit von 100.000 h⁻¹.

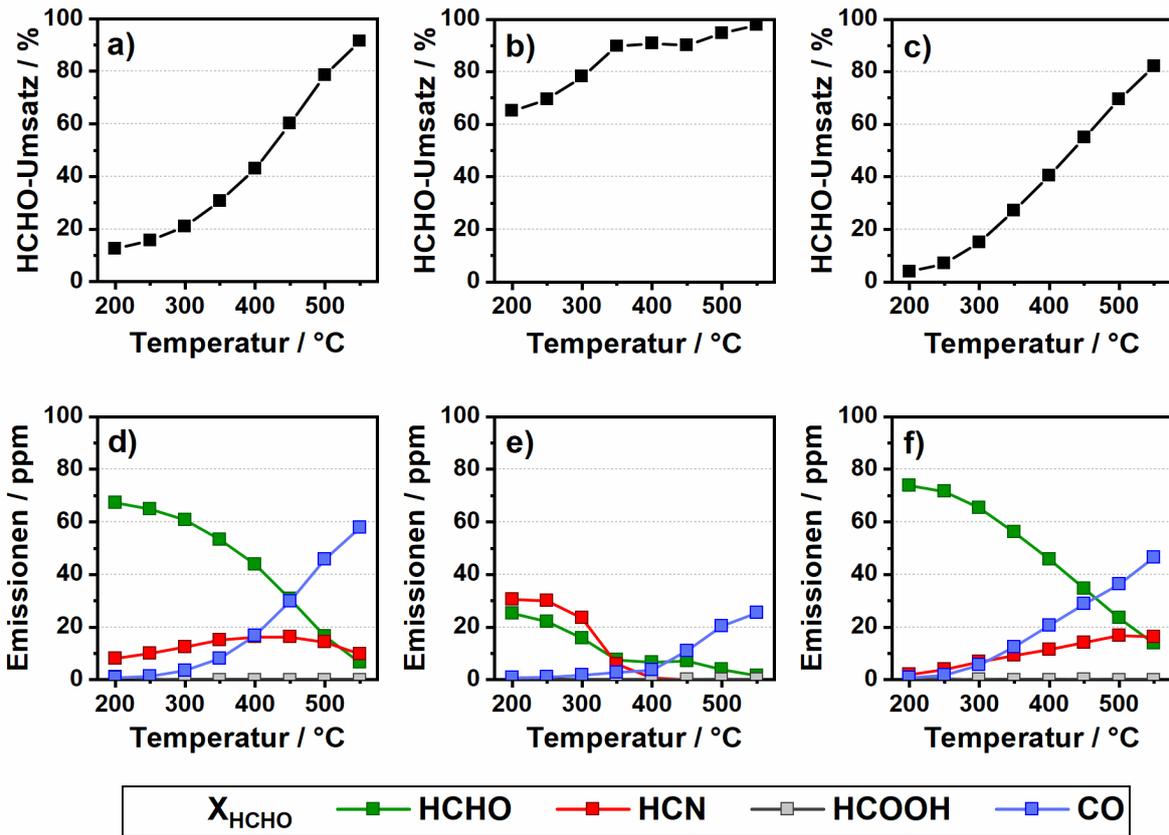


Abbildung A 10: HCHO-Umsatz (obere Reihe) und detektierte Emissionen (untere Reihe) unter Fast-SCR-Bedingungen (175 ppm NO, 175 ppm NO₂, 350 ppm NH₃, 80 ppm HCHO, 12% H₂O, 10% O₂ in N₂) über Fe-ZSM-5 (a und d), Cu-SSZ-13 (b und e) und VWTi (c und f) bei einer Raumgeschwindigkeit von 100.000 h⁻¹.

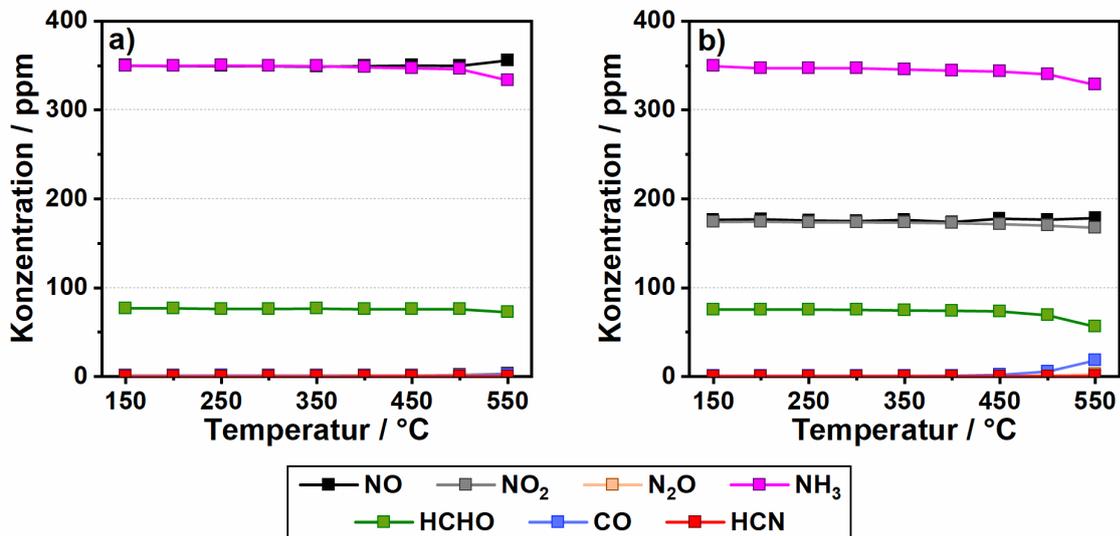


Abbildung A 11: Leerrohrmessungen unter a) Standard-SCR- (80 ppm HCHO, 350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 10% O₂ und 12% H₂O in N₂) und b) Fast-SCR-Bedingungen (80 ppm HCHO, 175 ppm NO, 175 ppm NO₂, 350 ppm NH₃, 10% O₂ und 12% H₂O in N₂) bei einem Gesamtfluss von 25,3 L min⁻¹ (entspricht GHSV von 100.000 h⁻¹). Angepasste Abbildung (übersetzt aus dem Englischen) von Zengel et al.²²⁸ gemäß den Bedingungen der Commons Attribution 4.0 Lizenz (CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), Copyright © 2020.

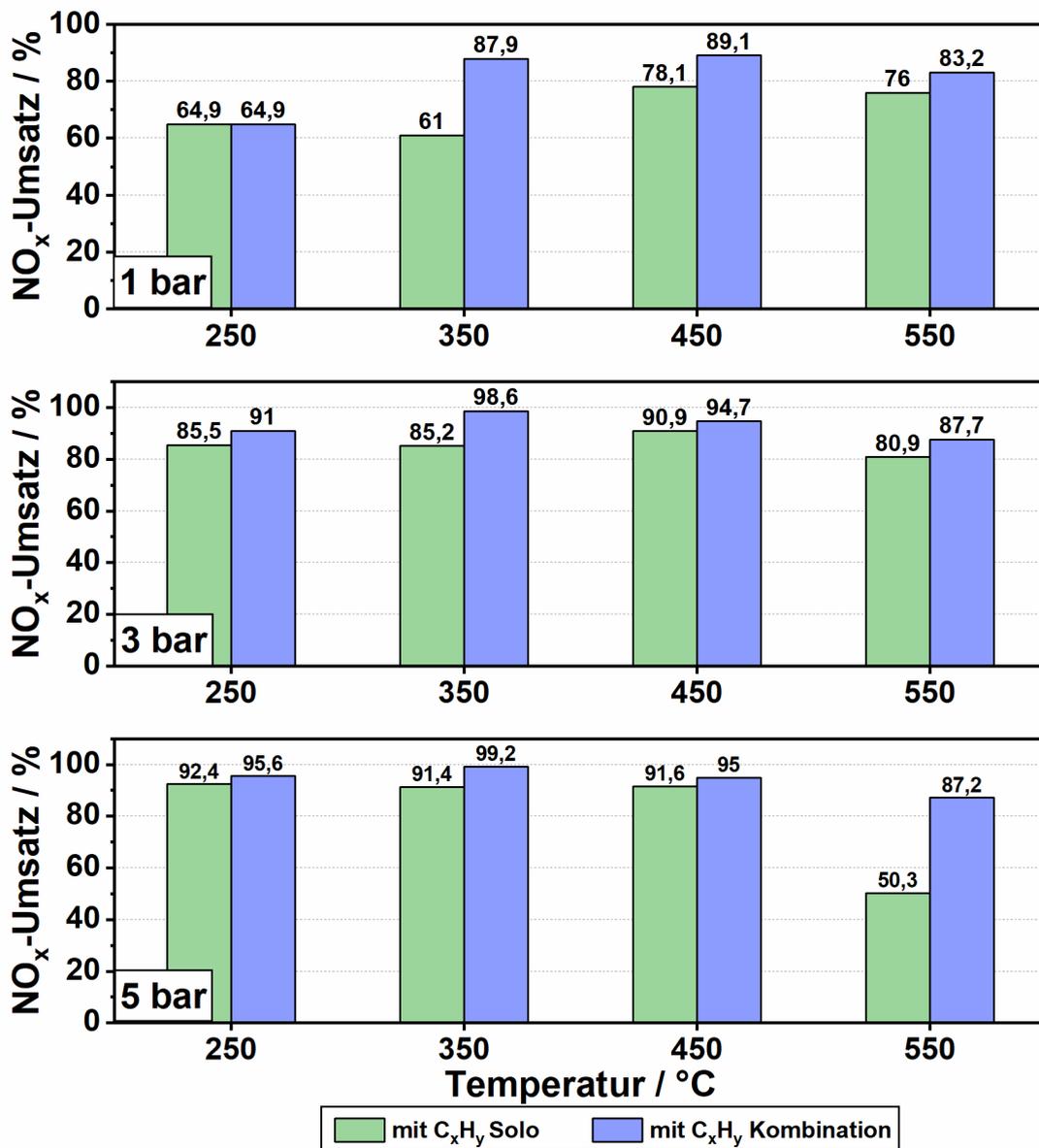


Abbildung A 12: Vergleich des NO_x-Umsatzes unter Standard-SCR-Bedingungen in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen (1000 ppm CO, 500 ppm C₃H₆, 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 10% O₂ und 5% H₂O in N₂) für einen separaten Cu-SSZ-13 (grün) und einen Cu-SSZ-13 mit vorgeschaltetem DOC (blau) für 1 bar, 3 bar und 5 bar Druck bei einer Raumgeschwindigkeit von 100.000 h⁻¹.

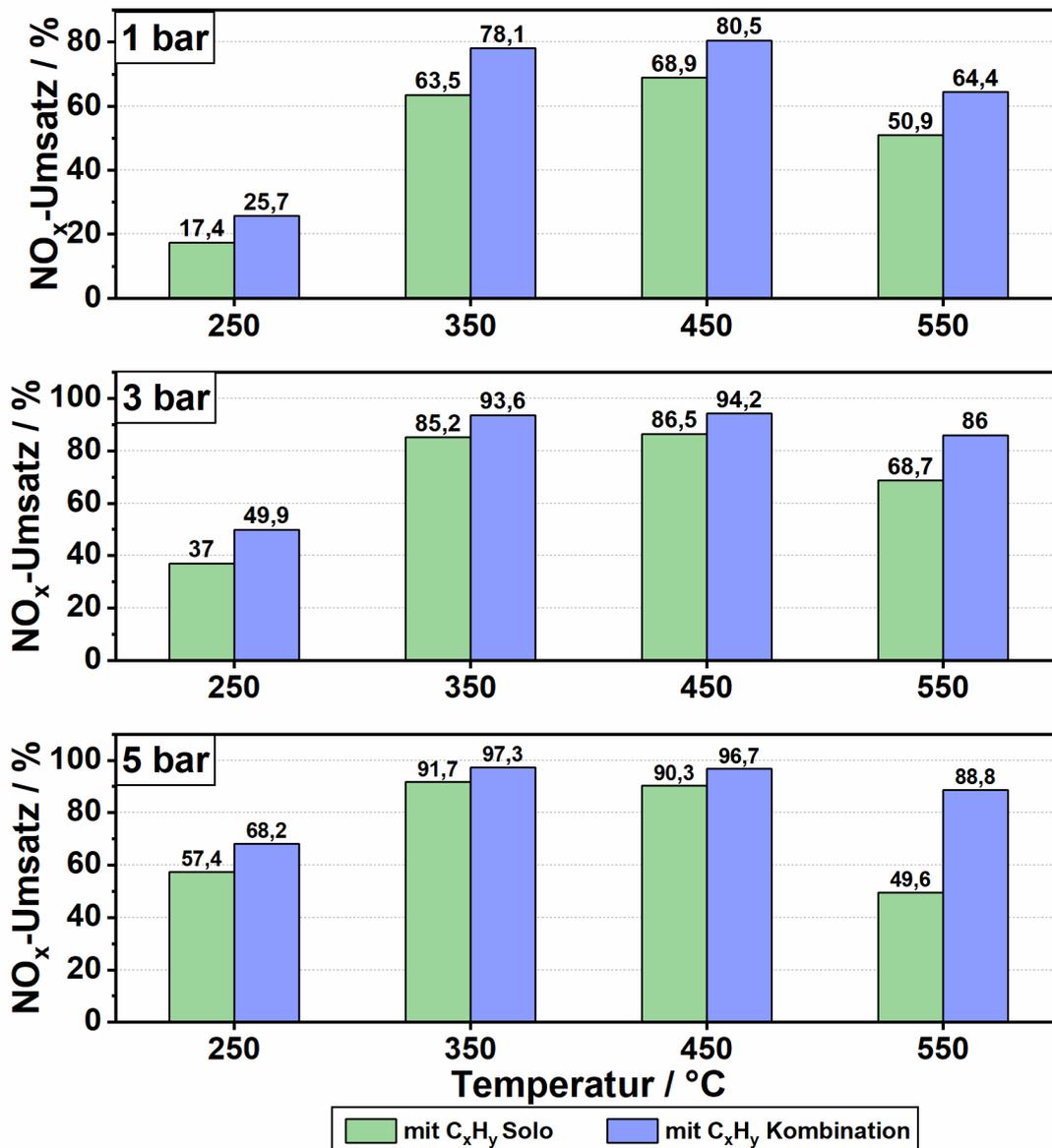


Abbildung A 13: Vergleich des NO_x-Umsatzes unter Standard-SCR-Bedingungen in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen (1000 ppm CO, 500 ppm C₃H₆, 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 10% O₂ und 5% H₂O in N₂) für einen separaten VWTi (grün) und einen VWTi mit vorgeschaltetem DOC (blau) für 1 bar, 3 bar und 5 bar Druck bei einer Raumgeschwindigkeit von 100.000 h⁻¹.

Anhang B

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Deniz Zengel
Geburtsort: 74078 Heilbronn

Ausbildung

06/2017 - 02/2021 **Doktorand**
Karlsruhe Institut für Technologie (KIT)
Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (ITCP)

10/2014 - 09/2016 **Master of Science** in Chemie
Karlsruhe Institut für Technologie (KIT)

10/2011 - 09/2014 **Bachelor of Science** in Chemie
Karlsruhe Institut für Technologie (KIT)

09/2001 - 07/2010 **Abitur**
Eduard-Mörike-Gymnasium, Neuenstadt

Berufliche Tätigkeit

12/2016 - aktuell Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (ITCP)

07/2017 - 06/2020 Promotionsstipendiat der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU)

Betreute Studienarbeiten⁶

Bachelorarbeiten

02.2018 - 06.2018

„Determination and validation of kinetic parameters for modelling study of Cu-zeolite as pre-turbine DeNO_x catalyst“, Simon Barth.

02.2019 - 05.2019

„Untersuchung des Einflusses der Cu-Beladung auf die hydrothermale Stabilität von Cu-Chabasiten“, Marten Elzer.

05.2019 - 09.2019

„Reduktion von Formaldehyd-Emissionen mit Hilfe von SCR-Katalysatoren“, Pirmin Koch.

Vertieferarbeiten

04.2017 - 07.2017

„Einfluss von Kohlenwasserstoffen auf die Aktivität ausgewählter SCR Katalysatoren“, Charlotte Fritsch.

Technikerarbeiten

08.2019 - 11.2019

„Untersuchung des Druckeinflusses auf die Stickoxid-Entfernung im Abgas von Magermotoren“, Andreas Curland.

Masterarbeiten

05.2020 – 11.2020

„Untersuchung des Einflusses von Formaldehyd auf die Aktivität der NO_x Umsetzung bei Cu-SSZ-13 Katalysatoren“, Simon Barth.

⁶ Ergebnisse sind teilweise in diese Arbeit eingeflossen und wurden im jeweiligen Kapitel erwähnt.

Publikationen

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

- [1] **The Impact of Pressure and Hydrocarbons on NO_x Abatement over Cu- and Fe-Zeolites at Pre-Turbocharger Position (Kapitel 7)**

D. Zengel, Simon Barth, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, *Catalysts* **2021**, *11*(3), 336.

- [2] **Impact of gas phase and catalyst poisons on the NH₃-SCR activity of a V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst at pre-turbine conditions (Kapitel 6 + 7)**

D. Zengel, M. Stehle, O. Deutschmann, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, *Appl. Catal. B* **2021**, *288*, 119991.

- [3] **Emission of Toxic HCN During NO_x Removal by Ammonia SCR in the Exhaust of Lean-Burn Natural Gas Engines (Kapitel 8)**

D. Zengel, P. Koch, B. Torkashvand, J.-D. Grunwaldt, M. Casapu, O. Deutschmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 14423-14428.

Weitere Veröffentlichungen

- [1] **Effect of NO₂ on Gas-Phase Reactions in lean NO_x/NH₃/O₂/H₂O Mixtures at Conditions Relevant for Exhaust Gas Aftertreatment**
A.B. Abai, D. Zengel, C. Janzer, L. Maier J.-D. Grunwaldt, M. Olzmann, O. Deutschmann, *SAE Tech. Pap. 2021-01-5005*, **2021**.
- [2] **Chemical gradients in automotive Cu-SSZ-13 catalysts for NO_x removal revealed by operando X-ray spectrotomography**
J. Becher, D.F. Sanchez, D.E. Doronkin, D. Zengel, D.M. Meira, S. Pascarelli, J.-D. Grunwaldt, T.L. Sheppard., *Nature Catal.* **2021**, *4*, 46-53.
- [3] **The dynamic nature of Cu sites in Cu-SSZ-13 and the origin of seagull NO_x conversion profile during NH₃-SCR**
A.R. Fahami, T. Günter, D.E. Doronkin, M. Casapu, D. Zengel, T.H. Vuong, M. Simon, F. Breher, A.V. Kucherov, A. Brückner, J.-D. Grunwaldt, *React. Chem. Eng.* **2019**, *4*, 1000-1018.
- [4] **Homogeneous oxidation of light alkanes in the exhaust of turbocharged lean-burn gas engines**
B. Torkashvand, P. Lott, D. Zengel, L. Maier, M. Hettel, J.-D. Grunwaldt, O. Deutschmann, *Chem. Eng. J.* **2019**, *377*, 119800.
- [5] **A Scalable and High-Yield Strategy for the Synthesis of Sequence-Defined Macromolecules**
S.C. Solleder, D. Zengel, K.S. Wetzel, M.A.R. Meier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1204-1207.

Konferenzbeiträge

- D. Zengel, T. Günter, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt: *Removal of NO_x under pre-turbine exhaust conditions over V₂O₅-WO₃/TiO₂*. 50. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 15.03.-17.03.2017, Weimar (Posterbeitrag).
- D. Zengel, T. Günter, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt: *Removal of NO_x under Pre-turbine exhaust conditions over a Cu-exchanged chabazite*. MODEGAT V, 03.09.-05.09.2017, Bad Herrenalb (Posterbeitrag).
- D. Zengel, T. Günter, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt: *Investigation of the impact of pressure and catalyst poisons on NO_x removal under pre-turbine exhaust conditions over V₂O₅-WO₃/TiO₂*. CAPoC 11, 29.10.-31.10.2018, Brüssel (Posterbeitrag).
- D. Zengel, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt: *NO_x abatement under pre-turbine conditions: Influence of varying pressures and hydrocarbon poisoning on the performance of NH₃ assisted selective catalytic reduction*. EuropaCat 2019, 18.08-23.08.2019, Aachen (Posterbeitrag).
- D. Zengel, M. Casapu, O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt: *Preturbo SCR: Potential and challenges for NO_x removal under elevated pressure and temperature*. CLEERS workshop, 17.09-19.09.2019, Ann Arbor (Präsentation).
- D. Zengel, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt: *Potential and challenges of preturbo NO_x removal: Impact of elevated pressure on NH₃ assisted SCR*. ICEC, 07.09-09.09.2020, Manchester (Präsentation, virtuelle Konferenz aufgrund der COVID-19 Pandemie).
- D. Zengel, P. Koch, B. Torkashvand, J.-D. Grunwaldt, M. Casapu, O. Deutschmann: *HCN formation during NO_x removal by NH₃-SCR in the exhaust of natural gas engines*. CLEERS workshop, 14.09-18.09.2020, Ann Arbor (Präsentation, virtuelle Konferenz aufgrund der COVID-19 Pandemie).

Danksagung

Für das Gelingen meiner Arbeit, den gesammelten Erfahrungen und den lehrreichen Momenten möchte ich mich mit diesen abschließenden Zeilen bei Folgenden Personen besonders bedanken.

Als erstes gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt für die Vergabe dieses interessanten und angewandten Promotionsthemas. Für die motivierende Betreuung und die Freiheiten in der Gestaltung meiner wissenschaftlichen Arbeit über die Jahre hinweg bin ich sehr dankbar.

Besonderen Dank möchte ich auch Frau Dr. Maria Casapu für die direkte Betreuung, den wertvollen Diskussionen und der Unterstützung bei einer Vielzahl verschiedener Herausforderungen aussprechen. Durch ihren Einsatz konnte ich viel Lernen und meine wissenschaftliche Arbeitsweise verfeinern.

Außerdem möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Olaf Deutschmann für das stete Interesse und die ergiebige Zusammenarbeit mit seinen beiden Mitarbeiterinnen Frau Dr. Bentolhoda Torkashvand und Frau Anna Bertótiné Abai, welche im Laufe der Zeit die Entstehung mehrerer Studien ermöglichte, bedanken.

Dem Abgaszentrum Karlsruhe möchte ich für die Bereitstellung der benötigten Infrastruktur (Hochdruck-Prüfstand) und Materialien danken.

Des Weiteren möchte ich mich bei Jan Pesek, dem technischen Verantwortlichen des Hochdruck-Teststands, für seine große Geduld und seine Hilfsbereitschaft bei Problemen bedanken. Ohne seine Unterstützung wären die Abende länger und die Ergebnisse weniger geworden.

Für die Analyse der Katalysatoroberfläche mittels BET und der Elementaranalyse mittels RFA möchte ich mich jeweils bei Frau Angela Deutsch (ITCP) und bei Herrn Dr. Thomas Bergfeldt (IAM-AWP) bedanken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) möchte ich für die Finanzierung des Renishaw inVia Reflex Raman-Spektrometers (INST 121384/73-1) danken.

Für das Verbessern meiner deutschen Sprache und dem sorgfältigen Korrekturlesen dieser Arbeit möchte ich mich bei Frau Daria Gashnikova, Frau Sarina Heck, Frau Sandra Schumann, Herrn Fabian Schweigardt und Herrn Patrick Lott herzlich bedanken.

Zu großem Dank bin ich der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) für die Förderung durch ein Promotionsstipendium verpflichtet, welches mir viele Freiheiten und Möglichkeiten für meine Forschung ermöglicht hat. Besonders die jährlichen Stipendiaten-

Seminare waren eine Bereicherung und ermöglichten einen Blick über den Tellerrand meines Themengebietes in andere Bereiche der Umweltforschung.

Zudem möchte ich mich bei meinen ehemaligen Studenten Simon Barth, Andreas Curland, Marten Elzer, Pirmin Koch und Charlotte Fritsch für das Anfertigen ihrer Bachelor-, Vertiefer-, Master- oder Technikerarbeiten unter meiner Obhut, bedanken. Ihre unterschiedlichen Arbeitsweisen und die Vielseitigkeit ihrer Fähigkeiten gaben mir die Möglichkeit, mich im Umgang, dem Anleiten sowie dem Führen und Motivieren von Mitarbeitern zu verbessern.

Für die vielen großartigen und unterhaltsamen Jahre, sowohl im Studium als auch während der Promotion, möchte ich meinen guten Freunden und treuen Weggefährten Arthur Turkin, Fabian Schweigardt, Florian Maurer, Marc-André Serrer, Mario Eck und Patrick Lott für die Unterstützung, die vielen schönen Unternehmungen und unvergesslichen Erinnerungen danken. Mit Ihnen fühlte ich mich immer in bester Gesellschaft.

An dieser Stelle möchte ich mich noch einmal separat bei meinen beiden Bürokollegen Herrn Florian Maurer und Frau Daria Gashnikova bedanken. Bei Herrn Maurer bedanke ich mich für die interessanten Diskussionen, sowohl über arbeitsrelevante als auch arbeitsfremde Themen, und die moralische Unterstützung. Mit seinem stets offenen Ohr waren kleine und mittelgroße Krisen immer gut zu überwinden. Frau Gashnikova danke ich für ihre große Hilfsbereitschaft bei der Verbesserung meiner sprachlichen Kompetenz, den unterhaltsamen Alltagsgesprächen und der stets angenehmen Arbeitsatmosphäre.

Meinen Arbeitskollegen in der Arbeitsgruppe Grunwaldt danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, den unterhaltsamen Mittagspausen und der Hilfsbereitschaft bei Problemen.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Familie und meinen Freunden für die ständige Unterstützung während der Zeit meines Studiums und meiner Doktorarbeit danken.

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 Institut 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 _____

Datum und Unterschrift