

Katalyse

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 14423–14428

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202003670

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202003670

Freisetzung von toxischem HCN bei der Stickoxidreduktion mittels NH₃-SCR in mager betriebenen Erdgasmotoren*Deniz Zengel, Pirmin Koch, Bentolhoda Torkashvand, Jan-Dierk Grunwaldt, Maria Casapu* und Olaf Deutschmann**

Abstract: Die Reduzierung der Emissionen von Treibhausgasen und gesundheitsgefährdenden Schadstoffen ist eines der wichtigsten Ziele unserer Industriegesellschaft. Erdgasmotoren sind insbesondere bei magerem Betrieb attraktiv, da sie weniger CO₂ ausstoßen als Verbrennungsmotoren, die mit flüssigen Kraftstoffen betrieben werden. Sie benötigen allerdings ein katalytisches Kontrollsystem, um Stickoxide (NO_x) aus dem Abgas zu entfernen. Hier haben wir das Zusammenspiel der aktuellen Technologie zur Stickoxidreduktion, die selektive katalytische Reduktion (SCR) mittels NH₃ und Formaldehyd, einer schädlichen Emission in Erdgasmotoren, untersucht. Bei der NO_x Entfernung werden beachtliche Mengen an toxischem Cyanwasserstoff (HCN) gebildet. Alle getesteten Katalysatoren wandeln Formaldehyd teilweise in HCOOH und CO um. Zusätzlich werden Sekundäremissionen von HCN über die katalytische Reaktion von Formaldehyd und dessen Oxidationsintermediaten mit NH₃ beobachtet. Da die HCN Emissionen mit den derzeitigen Komponenten nicht effizient in schadstofffreie Gase umgewandelt werden können, ist die Entwicklung von Katalysatoren mit einer gesteigerten Oxidationsaktivität nötig, um dieses kritische Problem zu lösen.

Das wachsende globale Problembewusstsein für den Klimawandel hat zur Einführung alternativer Kraftstoffe geführt, um die Treibhausgasemissionen zu reduzieren. Neben Kraftstoff-Ethanol-Gemischen, Flüssiggas und Biodiesel hat sich Erdgas als einer der vielversprechendsten Kandidaten erwiesen, um die anthropogenen CO₂-Emissionen pro erzeugter Energieeinheit um bis zu 20% zu reduzieren.^[1] Dieser Vorteil ist auf das hohe H/C-Verhältnis von Methan (CH₄), dem Hauptbestandteil von Erdgas (bis zu 97%), zurückzuführen. Das wachsende Interesse an Erdgas als Brennstoff wird auch durch die Möglichkeit gefördert, Methan aus CO₂-neutralen Quellen wie Biomasse bzw., noch

wichtiger, aus Wind- und Solarstrom durch die „Power-to-Gas“ (PtG) Technologie zu erzeugen, bei der Wasserelektrolyse und anschließende Methanisierung kombiniert werden.^[2] Im Gegensatz zu den Diesel- und Benzinmotoren ist der Verbrennungsprozess von Methan aufgrund des Fehlens langer Kohlenwasserstoffe nahezu frei von Partikelemissionen (PM), was insbesondere für die Verringerung der lokalen Luftverschmutzung als positiv angesehen wird. Infolgedessen wird erwartet, dass die Anzahl der mit Erdgas betriebenen Fahrzeuge zunimmt.^[3] Allerdings benötigen Erdgasmotoren nach wie vor ein katalytisches Abgasnachbehandlungssystem.^[4] Zusätzlich zu den endgültigen chemischen Produkten der vollständigen Verbrennung, CO₂ und Wasser, müssen schädliche Gase wie NO_x, Kohlenmonoxid (CO), flüchtige organische Verbindungen (VOC), leichte Kohlenwasserstoffe einschließlich unverbranntes Methan, sowie Carbonyl-artige Zwischenprodukte, die während der partiellen Oxidation von Methan gebildet werden, entfernt werden.^[5] CO, NO_x, und Kohlenwasserstoffe (allgemein) gehören zu der Gruppe der regulierten Emissionen. Für einige Anwendungen in verschiedenen Regionen der Welt wurden Vorschriften für bestimmte Kohlenwasserstoffspezies wie Formaldehyd (HCHO) und Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe (NMHC) eingeführt. Abgasnormen werden kontinuierlich weiterentwickelt um zukünftig auch andere Verbrennungsprodukte, die für ihre Toxizität und Treibhausgasauswirkungen bekannt sind, umfassen.^[6]

Abhängig vom Luft-Kraftstoff-Verhältnis kann ein Erdgasmotor unter stöchiometrischen oder mageren (Sauerstoffüberschuss) Bedingungen betrieben werden, wobei letztere einen verbesserten thermischen Wirkungsgrad und damit einen geringeren Kraftstoffverbrauch zeigen. Auch wenn die Konzentration der CO-, HC- und insbesondere der NO_x-Emissionen im Abgasstrom bei stöchiometrischen Motoren höher ist, kann die Beseitigung aller drei Schadstoffklassen effizient mit einem herkömmlichen Dreiwegkatalysator erreicht werden. Um die verschärften NO_x-Emissionsgrenzwerte einzuhalten, erfordert das Abgasnachbehandlungssystem der mager betriebenen Erdgasmotoren die Anwendung eines Katalysators zur NO_x-Minderung.^[4] In dieser Hinsicht ist die SCR von NO_x mit Ammoniak unter Verwendung von ionenaustauschten Zeolithen oder vanadiumbasierten Katalysatoren derzeit die effizienteste Nachbehandlungstechnologie. Der SCR-Katalysator ist normalerweise einem mageren Gasgemisch ausgesetzt, das NO_x und geringe Mengen nicht umgesetzten Erdgases (CH₄-Schlupf) sowie Oxidationsnebenprodukte als Schadstoffe enthält. Unter diesen Oxidationsnebenprodukten müssen Formaldehydemissionen besonders berücksichtigt werden, die durch unvollständige

[*] D. Zengel, P. Koch, Dr. B. Torkashvand, Prof. Dr. J.-D. Grunwaldt, Dr. M. Casapu, Prof. Dr. O. Deutschmann
Institut für Technische Chemie und Polymerchemie
Karlsruher Institut für Technologie
Engesserstr. 20, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: maria.casapu@kit.edu
deutschmann@kit.edu

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202003670> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

Verbrennung und teilweise Oxidation von Methan im heißen Abgasstrom entstehen, da Formaldehyd als potenziell krebserzeugende Verbindung bekannt ist und seit 2014 reguliert wird.^[5b,7] Wie aktuelle Studien zeigen,^[8] können frische Oxidationskatalysatoren auf Edelmetallbasis Formaldehyd signifikant umwandeln. Bei Verwendung komplexerer Gasgemische^[8a,b] oder bei Alterung des Katalysators^[8a,9] (z. B. SO₂-Vergiftung oder Feldalterung) nimmt die Aktivität jedoch deutlich ab, insbesondere im niedrigen Temperaturbereich. Des Weiteren ist eine vollständige Umsetzung von Formaldehyd bei einer hohen Raumgeschwindigkeit mit einer typischen Katalysatorlänge kaum zu erreichen, da aufgrund der niedrigen Formaldehydkonzentration nur geringe Menge aus der Kernströmung zur Katalysatoroberfläche diffundieren.^[9,10]

Bei der Untersuchung der Auswirkungen des anwesenden Formaldehyds auf die Leistung der NO_x-Entfernung einer Reihe konventionell eingesetzter SCR-Katalysatoren für die Abgasnachbehandlung von mageren Erdgasmotoren haben wir die Bildung von hochtoxischem Cyanwasserstoff (HCN) über dem Katalysatorbett während des NH₃-SCR-Prozesses beobachtet. Es ist bekannt, dass 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.^[11] Bisher wurden HCN-Emissionen vor allem in der Bergbauindustrie, in Metallurgiewerken und bei der Verbrennung von Biomasse festgestellt.^[12] 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,^[13] bei der Dehydrierung von Methanamid (Zwischen-/Nebenprodukt während der NH₃-Erzeugung durch Ammoniumformiate) über NH₃-SCR Katalysatoren^[14] oder bei Fehlfunktion von Dreiwege-Katalysatoren gebildet wurde.^[15] Nach unserem Wissensstand wurde jedoch noch nicht über die Bildung von HCN bei Erdgasmotoren berichtet, insbesondere als Ergebnis einer katalytischen Reaktion zwischen Formaldehyd und Ammoniak.

Um einen vollständigen Überblick über die im Handel erhältlichen NH₃-SCR-Katalysatorstechnologien zu erhalten, wurden in unserer Studie vier verschiedene Katalysatoren verwendet: 1.3% Fe-ZSM-5, 1.4% Fe-BEA, 1.7% Cu-SSZ-13 und 2% V₂O₅, 9% WO₃/TiO₂. Die katalytischen Tests wurden mit katalysatorbeschichteten Wabenkörpern bei repräsentativen technischen Bedingungen, d. h. einer Gasraumgeschwindigkeit (GHSV) von 100.000 h⁻¹ und unter Verwendung eines synthetischen SCR-Gasgemisches bestehend aus 0/175/350 ppm NO, 0/175 ppm NO₂, 0/350 ppm NH₃, 0/80 ppm HCHO, 12% H₂O, 10% O₂ in N₂, durchgeführt. Die Formaldehydkonzentration von 80 ppm wurde zum Einen auf der Grundlage direkter Motormessungen^[16] und zum Anderen zum Erreichen einer hohen Messgenauigkeit gewählt. Weitere Details bezüglich der Katalysatorpräparation und der Testprozedur sind in den Hintergrundinformationen bereitgestellt. Die Ergebnisse, die in Abbildung 1 dargestellt sind, zeigen den Einfluss von im Gasstrom anwesendem Formaldehyd auf die Standard NO_x-Umsetzung mit einem Fe-ZSM-5 Katalysator. Ein leicht erhöhter NH₃-Verbrauch wird mit einer zeitgleichen Abnahme der NO_x-Reduktion oberhalb 250 °C beobachtet (Abbildung 1 A). Während dieses Prozesses wird HCHO allmählich in CO und HCN umgewandelt und erreicht bei 550 °C einen Umsatz von 90%. (Abbildung 1 B). 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. Weiterhin konnten geringe Konzentrationen von Ameisensäure (HCOOH) bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden (Abbildung 1 B). In Anbetracht, dass NH₃ bei niedrigen Temperaturen dafür bekannt ist mit Aldehyden zu Aminen zu reagieren,^[17] können wir die Bildung solcher Verbindungen unterhalb von 300 °C nicht ausschließen,^[18] was die Kohlenstoffbilanz bei diesen Temperaturen wahrscheinlich schließen würde. Diese Reaktion wird auch durch den etwas höheren HCHO-Umsatz bei 150 °C gegenüber 200 °C angedeutet (Abbildung S6 in den Hintergrundinformatio-

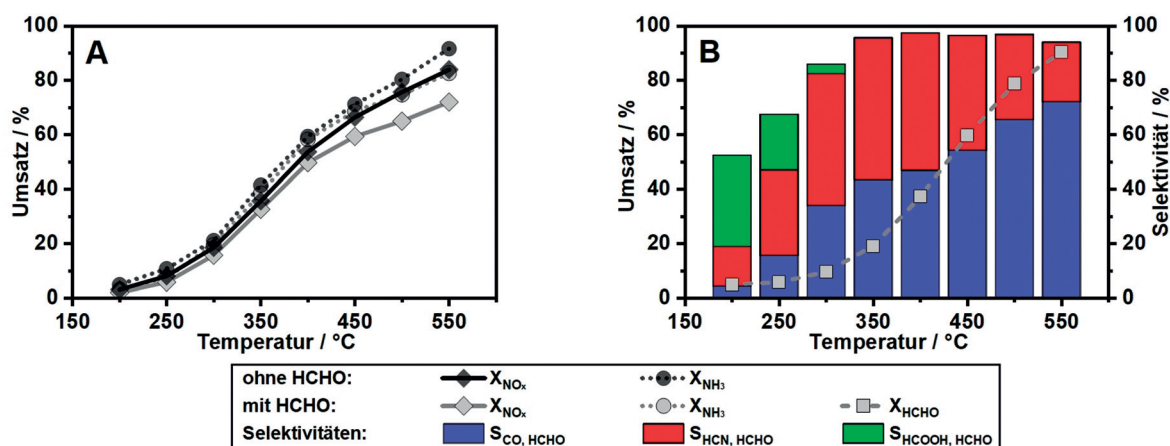


Abbildung 1. (A) Vergleich von NO_x und NH₃ Umsatz über einen Fe-ZSM-5 unter Standard-SCR Bedingungen (350 ppm NO, 350 ppm NH₃, 12% H₂O, 10% O₂ in N₂) in An- und Abwesenheit von 80 ppm HCHO. (B) HCHO Umsatz und Produktselektivität bezüglich der Bildung von CO, HCN, und HCOOH.

nen). Zudem ist die Bildung von CO_2 in diesem Temperaturbereich unwahrscheinlich, da der Beginn der CO Oxidation über Fe-ZSM-5 erst oberhalb von 350°C stattfindet (Abbildung S8).

Wie bereits durch den NH_3 -Mehrverbrauch im Verhältnis zum NO-Umsatz angedeutet (Abbildung 1A), 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 S3), 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 CO ^[15a] oder anderen Kohlenwasserstoffen berichteten,^[13b-d] zeigen unsere Ergebnisse zwar einen ähnlichen Selektivitätstrend zur HCN-Bildung, aber in diesem Fall aufgrund der Reaktion zwischen HCHO und NH_3 (Abbildung 2A vs. Abbildung 2B). Der Vergleich der NO-Oxidation (Abbildung 2A) 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 (Abbildung 2A, Abbildung S5). Auch bei einem Gasfluss, der CO und das Standard-SCR Gasgemisch enthält, wurden keine HCN Sekundäremissionen beobachtet (Abbildung S8), was darauf hindeutet, dass nicht CO, sondern ein Oxidationszwischenprodukt von HCHO für die Bildung von HCN verantwortlich ist.

Im Falle der NH_3 -Oxidation (Abbildung 2B) wurde in Anwesenheit von HCHO ein höherer Umsatz von NH_3 bis zu 550°C durchgängig 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 NH_3 -SCR wäre daher im ersten Schritt die Oxidation zu Formiat, gefolgt von der Umwandlung in ein Amid-Zwischenprodukt (Schema 1). Im nächsten Schritt würde dieses Formamid entweder zu CO und NH_3 zerfallen oder zu HCN dehydriert werden, wobei der letztere Schritt der wahrscheinlichere ist.^[19,14] Die beobachtete Bildung von HCOOH (Abbildung 1B, 2 und Hintergrundinformationen) bei niedrigen Temperaturen unterstützt diesen alternativen Reaktionsweg. Darüber hinaus könnte es auch mit der CO Bildung durch Dehydratisierung in Verbindung gebracht werden, wie bei Katalysatoren auf Zeolithbasis beobachtet wurde.^[20] Die Hemmung der vollständigen Umsetzung von Formaldehyd zu CO_2 über Fe-ZSM-5, das durch CO- oder HCOOH-Oxidation gebildet werden könnte^[21] (Schema 1), könnte durch das Fehlen redoxaktiver Spezies erklärt werden, da die Reoxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} bekanntlich der langsamste Schritt während der SCR-Reaktion ist^[22] und im vorliegenden Fall durch die Anwesenheit von CO weiter gehemmt werden würde.

Der Reaktionsweg, der die Umwandlung von Ameisensäure in Formamid über die Reaktion mit NH_3 beinhaltet, wie in Schema 1 dargestellt, wird auch durch die DRIFTS-Messungen während der gleichzeitigen Adsorption von HCHO und NH_3 auf dem Fe-ZSM-5 bei 150°C gestützt (weitere Details den Hintergrundinformationen). Das DRIFT-Spektrum von NH_3 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,^[23] welche auf NH_3 -Adsorption in Form von NH_4^+ -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.^[24] Die Bildung von Formiaten auf den Fe Zentren wird auch durch die Studien von Viertelhaus et al.^[25] und von Johnson et al.^[26] über Fe^{II} - und Fe^{III} -Formiatkomplexe, mit charakteristischen Banden zwi-

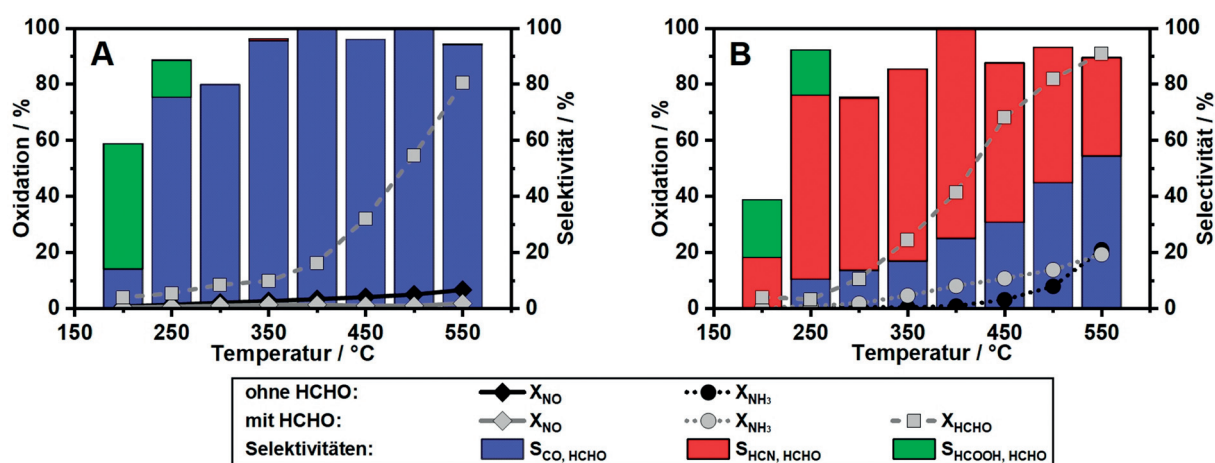
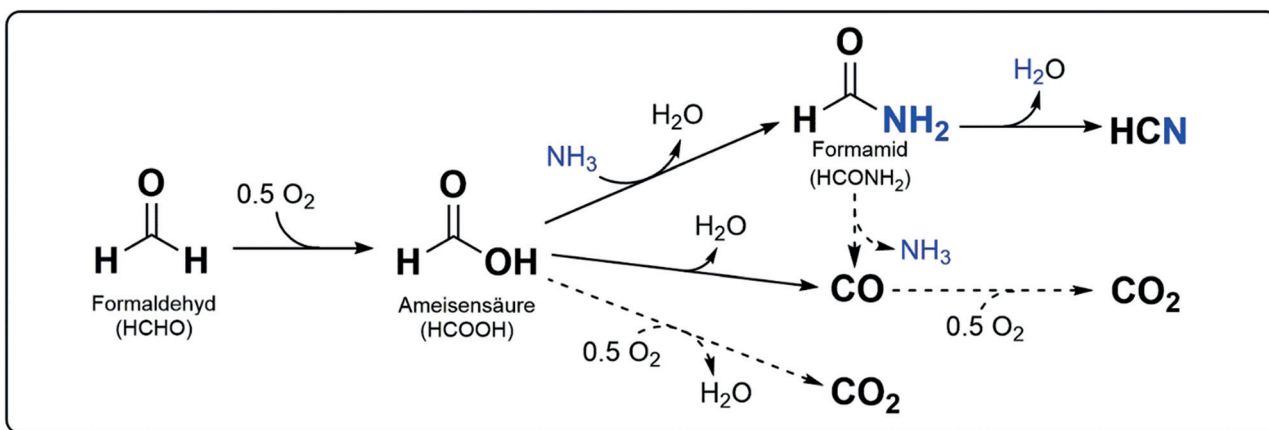


Abbildung 2. Zeitgleiche Oxidation von (A) NO und HCHO bzw. (B) NH_3 und HCHO über einen Fe-ZSM-5 Katalysator. Vergleich von Umsatz und Produktselektivität in An- und Abwesenheit von HCHO in einer Gasmischung bestehend aus 350 ppm NO/ NH_3 , 0–80 ppm HCHO, 12% H_2O und 10% O_2 in N_2 .



Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von HCN über gängige Katalysatoren der selektiven katalytischen Reduktion von NO_x mittels NH_3 unter Standard-SCR Bedingungen. Gestrichelte Pfeile deuten ungünstigere Reaktionspfade an.

schen $1586\text{--}1625\text{ cm}^{-1}$ 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.^[25,27] Bei der Dosierung eines kombinierten Gasgemisches bestehend aus NH_3 , HCHO und O_2 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.^[28]

Weitere charakteristische Banden des adsorbierten Formamids wurden für niedrigere bzw. höhere Wellenzahlen berichtet und den NH -, NH_2 -, CH - und CO -Streckschwingungen auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,^[29] $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ^[28c] und amorphem Siliciumdioxid zugeordnet.^[28d] Diese Banden konnten in unserer Studie aufgrund der Überschneidung mit anderen adsorbierten Spezies, insbesondere Formiate, nur teilweise identifiziert werden. Zusammen mit dem Nachweis von gasförmiger Ameisensäure bei niedrigen Temperaturen (Abbildung 2) zeigt das Auftreten der für Formiat und Formamid (Abbildung 3) charakteristischen Banden daher eindeutig die Bildung dieser Zwischenprodukte bei der Entstehung von HCN-Emissionen, was den in Schema 1 vorgeschlagenen Mechanismus unterstützt.

Mit kleinen Abweichungen wurde die Bildung der Sekundäremissionen HCN und CO während der NH_3 -SCR in Anwesenheit von Formaldehyd auch bei allen anderen getesteten Katalysatoren aufgedeckt. In Tabelle 1 sind die gemessenen HCN- und CO-Emissionen (ppm Konzentrationen) bei 250°C und 500°C für die vier in dieser Studie untersuchten Katalysatoren wiedergegeben. Für die gleichen Bedingungen sind der HCHO-Umsatz sowie die Ausbeuten an HCN-, CO- und HCOOH in Abbildung 4 dargestellt (die Differenz zu 100% Ausbeute besteht hauptsächlich aus CO_2). Fe-BEA zeigt ähnliche Selektivitäten für CO und HCN bei niedrigen und hohen Temperaturen wie der Fe-ZSM-5 (Abbildung 4 und S11). Im Vergleich zu den Eisenzeolithen wurden bei der vanadiumbasierten Probe über den gesamten Temperaturbereich höhere HCN Emissionen beobachtet; bis

zu einer maximalen Emission von bis zu 27 ppm bei 500°C (Abbildung 4 und Tabelle 1). Lediglich der Cu-SSZ-13 zeigt ein signifikant verändertes Emissionsprofil und einen ausgeprägten Abfall der SCR-Aktivität im niedrigen Temperaturbereich (Abbildung 4 und S16). Aufgrund seiner überlegenen Leistung bei niedrigen Temperaturen (37% Formaldehyd-Oxidation bei 250°C im Vergleich zu nur 6% Umsatz, gemessen für Fe-ZSM-5) sind die HCN-Emissionswerte in

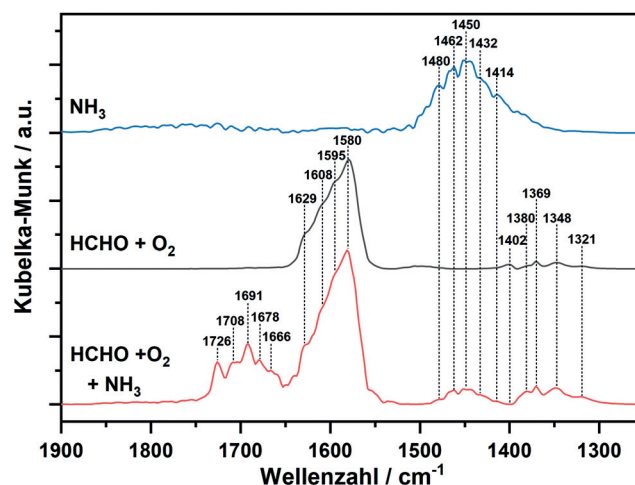


Abbildung 3. Aufgenommene in situ DRIFTS von Fe-ZSM-5 bei einer Temperatur von 150°C nach Exposition mit NH_3 (150 ppm NH_3 in N_2 , blaue Linie), HCHO + O_2 (25 ppm HCHO, 5% O_2 in N_2 , schwarze Linie) und HCHO + O_2 + NH_3 (25 ppm HCHO, 150 ppm NH_3 , 5% O_2 in N_2 , rote Linie).

Tabelle 1: Gebildete Emissionen (ppm Konzentrationen) bei zwei unterschiedlichen Temperaturen in Anwesenheit von 80 ppm HCHO.

	Standard-SCR 250°C		Fast-SCR 250°C		Standard-SCR 500°C		Fast-SCR 500°C	
	CO	HCN	CO	HCN	CO	HCN	CO	HCN
Fe-ZSM-5	1	2	1	10	40	19	46	14
Fe-BEA	1	2	1	4	25	18	33	14
Cu-SSZ-13	1	19	1	30	17	0	21	0
VWTi	2	5	2	4	29	27	36	17

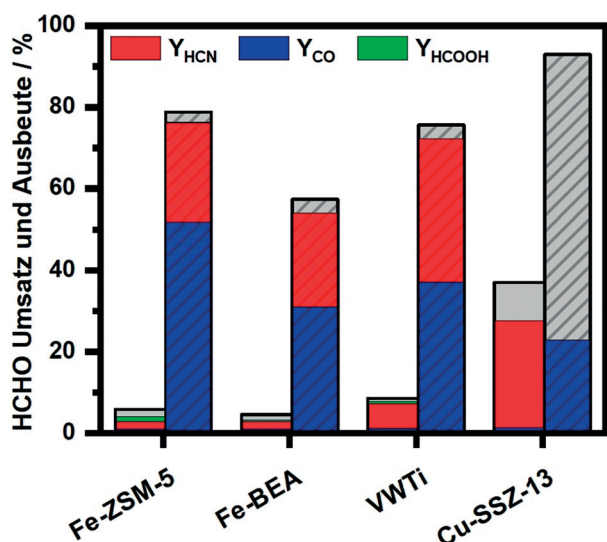


Abbildung 4. HCHO Umsatz und Ausbeute an toxischen Nebenprodukten während der Standard-SCR von NO_x mit NH_3 in Anwesenheit von 80 ppm HCHO bei den Temperaturen 250°C (einfarbige Balken) und 500°C (quergestreifte Balken). Der Unterschied zwischen Ausbeuten und gesamten Umsatz (graue Fläche im Balkendiagramm) besteht hauptsächlich aus gebildetem CO_2 .

diesem Temperaturbereich viel größer. Dieses Verhalten ist besonders problematisch, da bereits bei typischen Katalysator-Arbeitstemperaturen um 250°C erhebliche Mengen an HCN gebildet werden. Allerdings wandelt nur Cu-SSZ-13 Formaldehyd oberhalb von 400°C zu CO und CO_2 um (ca. 70% CO_2 -Selektivität, Abbildung 4 und S16–S17), da kein Cyanwasserstoff bei diesen Temperaturen nachgewiesen werden konnte.

Da das Abgasnachbehandlungssystem von mager betriebenen Erdgasmotoren auch einen Oxidationskatalysator enthält, ist die Oxidation von NO zu NO_2 eine zu erwartende Reaktion.^[4] Aus diesem Grund haben wir auch den Einfluss von anwesendem NO_2 auf das sekundäre Emissionsprofil untersucht, indem wir die NH_3 -SCR Katalysatoren unter sogenannten Fast-SCR-Bedingungen ($\text{NO}:\text{NO}_2 = 1$) für alle vier Katalysatoren testeten. Für dieses Gasgemisch wurde eine geringe Oxidation von Formaldehyd und NH_3 oberhalb von 550°C als Gasphasenreaktion im Lehrsrohrtest gemessen (Abbildung S4). Während der katalytischen Reaktion ist der Einfluss von NO_2 je nach Katalysatorzusammensetzung stark unterschiedlich. Obwohl die Fast-SCR zu höherem NO_x Umsatz im Vergleich zur Standard-SCR führt, ist ihr Effekt auf die Formaldehydoxidation nicht immer positiv. Ein Vergleich der CO und HCN Emissionen während der Fast-SCR bei 250°C und 500°C wird in der Tabelle 1 für alle vier Katalysatoren gegeben. Eine Verbesserung der HCHO-Oxidation wurde für Fe-ZSM-5, Fe-BEA und Cu-SSZ-13 festgestellt (Abbildung S7, S11 und S17, ca. 30% bei 250°C im Fall des Cu-SSZ-13), während für den vanadiumbasierten Katalysator (Abbildung S14) eine leichte Abnahme der Tieftemperaturaktivität beobachtet wurde. Gleichzeitig wurden im Vergleich zu den Standard-SCR-Bedingungen höhere HCN-Emissionen sowohl für die Fe-ausgetauschten Zeolithe als auch für Cu-SSZ-13 bei niedrigen Temperaturen gemessen.

Für den VWTi-Katalysator wurden geringere Emissionen detektiert. Bei hohen Temperaturen führte die Anwesenheit von NO_2 für alle Proben zu geringeren HCN und erhöhten CO Emissionen. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich auf die Zersetzung von NO_2 zu NO unter Bildung eines aktiven Sauerstoffradikals zurückzuführen, welches das HCHO in der Gasphase oxidiert (demonstriert durch die Lehrsrohrmessung, Abbildung S4). NO_2 könnte auch dazu beitragen die aktiven Zentren Fe^{2+} , Cu^+ und V^{4+} schneller zu reoxidieren^[30] und auf diese Weise die HCN Bildung fördern. Unter den verschiedenen Katalysatoren scheint der Cu-SSZ-13 sowohl unter Standard- als auch unter Fast-SCR-Bedingungen weniger problematisch zu sein, da Cyanwasserstoff nur im niedrigen Temperaturbereich gebildet wird. Dennoch sind die hohen HCN-Emissionen, die in diesem beschränkten Temperaturfenster (Tabelle 1) gemessen werden, ebenso kritisch, wenn die geringe katalytische Effizienz der vorgeschlagenen Katalysatoren zur HCN-Entfernung bei diesen Temperaturen berücksichtigt wird.^[15b,31]

Insgesamt führt die geringe Aktivität von Edelmetallkatalysatoren bezüglich der Oxidation von Formaldehyd zu CO_2 bei niedrigen Temperaturen unter realitätsnahen Reaktionsbedingungen^[8a,b,9] (z. B. bei Langzeitbetrieb in Präsenz von SO_2) und die unvollständige Umsetzung des Formaldehyds^[10] zu einer unvermeidlichen Belastung der NO_x -Entfernungskatalysatoren durch HCHO-Emissionen. In diesem Zusammenhang deckt diese Studie die Bildung von HCN als potentielle Gefahrenquelle bei der Anwendung konventioneller NH_3 -SCR Katalysatoren zur NO_x Reduktion im Abgas von mager betriebenen Erdgasmotoren auf. Obwohl solche Katalysatoren kommerziell eingesetzt werden und für die Umsetzung von Stickoxidemissionen als hocheffizient gelten, kann das Vorhandensein von Nebenprodukten der Methanoxidation wie Formaldehyd im Abgasstrom zu einer sehr starken Bildung des toxischen Cyanwasserstoffs führen. So wurden im ungünstigsten Fall bis zu 30 ppm HCN nach dem Cu-SSZ-13 bei einer Temperatur von 200–250°C unter Fast-SCR Bedingungen beobachtet. Im Hochtemperaturbereich und unter Standard-SCR Bedingungen wurden über die VWTi Probe aus 80 ppm HCHO, die am Eingang des Katalysatorbetts dosiert wurden, etwa 27 ppm HCN erzeugt. Zur Entfernung von HCN-Emissionen wurden in der Literatur verschiedene Materialien vorgeschlagen,^[15b,31,32] von denen einige eine vielversprechende Aktivität bei hohen Temperaturen zeigen. Bei Pt-basierten Katalysatoren, die typischerweise im Abgasstrang zur Entfernung von potentiellen NH_3 -Schlupfemissionen nach dem SCR-Katalysator vorhanden sind, wird HCN jedoch entweder mit hoher Selektivität zu N_2O und NO_x umgewandelt oder bei niedrigen Temperaturen nur unzureichend umgesetzt.^[15b,31] Daher stellt ohne Einbau eines geeigneten Katalysators die hohe HCN-Ausbeute, wie sie in dieser Studie unter den Abgasbedingungen von Erdgasmotoren gemessen wurde, eine große Herausforderung für die moderne NH_3 -SCR-Katalysator-Technologie dar und erfordert angemessene Maßnahmen. Da Szenarien der Energiewende einen steigenden Anteil erdgasbetriebener Fahrzeuge vorhersagen, besteht diesbezüglich unmittelbarer Handlungsbedarf.

Danksagung

Wir danken T. Bergfeldt (IAM-AWP, KIT) für die Elementaranalyse sowie A. Beilmann für die Messung der katalytischen Oberfläche. Des Weiteren sind wir für die Unterstützung von J. Pesek und S. Barth bei der Bedienung des Prüfstands dankbar. D.Z. dankt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) für ein Doktorandenstipendium. Die Autoren danken C. Haas, K. Rusch und J. N. Bär, (letzte beiden von MTU Friedrichshafen GmbH) für die Unterstützung dieser Studie und intensive Diskussionen zum Thema. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Ammoniak · Cyanwasserstoff · Formaldehyd · Selektive katalytische Reduktion

- [1] a) K. Cheenachorn, C. Poompipatpong, C. G. Ho, *Energy* **2013**, *53*, 52–57; b) L. Wei, P. Geng, *Fuel Process. Technol.* **2016**, *142*, 264–278; c) M. Schwaderlapp, *MTZ worldwide* **2018**, *79*, 84.
- [2] a) G. Centi, S. Perathoner, *Greenhouse Gases* **2011**, *1*, 21–35; b) U. Ulmer, T. Dingle, P. N. Duchesne, R. H. Morris, A. Tavasoli, T. Wood, G. A. Ozin, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3169; c) O. S. Mendoza-Hernandez, A. Shima, H. Matsumoto, M. Inoue, T. Abe, Y. Matsuzaki, Y. Sone, *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 6470; d) W. Davis, M. Martín, *J. Cleaner Prod.* **2014**, *80*, 252–261.
- [3] a) G. T. Chala, A. R. Abd Aziz, F. Y. Hagos, *Energies* **2018**, *11*, 2934; b) C. Kagiri, L. Zhang, X. Xia, *Energies* **2019**, *12*, 2165.
- [4] R. J. Farrauto, *Science* **2012**, *337*, 659–660.
- [5] a) T. W. Hesterberg, C. A. Lapin, W. B. Bunn, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 6437–6445; b) G. Karavalakis, M. Hajbabaei, T. D. Durbin, K. C. Johnson, Z. Zheng, W. J. Miller, *Energy* **2013**, *50*, 280–291.
- [6] a) P. Singh, Varun, S. R. Chauhan, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2016**, *63*, 269–291; b) J. Kagawa, *Toxicology* **2002**, *181–182*, 349–353.
- [7] D. B. Olsen, B. D. Willson, *Energy Power Eng.* **2011**, *3*, 574.
- [8] a) T. Schedlbauer, P. Lott, M. Casapu, H. Störmer, O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt, *Top. Catal.* **2019**, *62*, 198–205; b) A. Gremminger, J. Pihl, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, T. J. Toops, O. Deutschmann, *Appl. Catal. B* **2020**, *265*, 118571; c) C. Zhang, F. Liu, Y. Zhai, H. Ariga, N. Yi, Y. Liu, K. Asakura, M. Flytzani-Stephanopoulos, H. He, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9628–9632; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9766–9770.
- [9] T. Schedlbauer, A. Gremminger, M. Casapu, O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt, *SAE Tech. Pap. Ser.* **2018**, 2018-2001-5021.
- [10] B. Torkashvand, L. Maier, M. Hettel, T. Schedlbauer, J.-D. Grunwaldt, O. Deutschmann, *Chem. Eng. Sci.* **2019**, *195*, 841–850.
- [11] H. Greim, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten (DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft, **2004**).
- [12] a) E. Jaszczak, Ż. Polkowska, S. Narkowicz, J. Namieśnik, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2017**, *24*, 15929–15948; b) A. R. Koss, K. Sekimoto, J. B. Gilman, V. Selimovic, M. M. Coggon, K. J. Zarzana, B. Yuan, B. M. Lerner, S. S. Brown, J. L. Jimenez, *Atmos. Chem. Phys.* **2018**, *18*, 3299–3319.
- [13] a) S. G. Moussa, A. Leithead, S.-M. Li, T. W. Chan, J. J. Wentzell, C. Stroud, J. Zhang, P. Lee, G. Lu, J. R. Brook, *Atmos. Environ.* **2016**, *131*, 185–195; b) I. O. Liu, N. W. Cant, *J. Catal.* **2000**, *195*, 352–359; c) A. Frobert, S. Raux, S. Rousseau, G. Blanchard, *Top. Catal.* **2013**, *56*, 125–129; d) F. Radtke, R. A. Koepfel, A. Baiker, *Appl. Catal. A* **1994**, *107*, L125–L132; e) J. W. Hoard, A. Panov, *SAE Int.*, **2001**.
- [14] a) O. Kröcher, M. Elsener, E. Jacob, *Appl. Catal. B* **2009**, *88*, 66–82; b) I. Nova, E. Tronconi, *Urea-SCR technology for deNOx after treatment of diesel exhausts*, Vol. 5, Springer, Berlin, **2014**.
- [15] a) R. Voorhoeve, C. Patel, L. Trimble, R. Kerl, *Science* **1975**, *190*, 149–151; b) O. Kröcher, M. Elsener, *Appl. Catal. B* **2009**, *92*, 75–89; c) C. M. Urban, R. J. Garbe, *SAE Int.*, **1980**.
- [16] A. S. Schröder, T. Schedlbauer, G. Wachtmeister, M. Prager, O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt, M. Casapu, (Hrsg.: FVV), Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V., **2017**.
- [17] a) H. H. Richmond, G. S. Myers, G. F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3659–3664; b) N. M. Martyak, B. McDuffie, *T. I. Met. Finish* **1991**, *69*, 63–65.
- [18] H. Turhan, T. Atalar, N. Erdem, C. Özden, B. Din, N. Gül, E. Yildiz, L. Türker, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2013**, *38*, 651–657.
- [19] a) V. S. Nguyen, H. L. Abbott, M. M. Dawley, T. M. Orlando, J. Leszczynski, M. T. Nguyen, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 841–851; b) J. M. R. Muir, H. Idriss, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 2986–2990.
- [20] W. Supronowicz, I. Ignatyev, G. Lolli, A. Wolf, L. Zhao, L. Mleczo, *Green Chem.* **2015**, *17*, 2904–2911.
- [21] H. Stotz, L. Maier, A. Boubnov, A. T. Gremminger, J. D. Grunwaldt, O. Deutschmann, *J. Catal.* **2019**, *370*, 152–175.
- [22] D. E. Doronkin, M. Casapu, T. Günter, O. Müller, R. Frahm, J.-D. Grunwaldt, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 10204–10212.
- [23] a) J. Li, R. Zhu, Y. Cheng, C. K. Lambert, R. T. Yang, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 1799–1805; b) R. Q. Long, R. T. Yang, *J. Catal.* **2002**, *207*, 224–231.
- [24] B. R. Wood, J. A. Reimer, A. T. Bell, M. T. Janicke, K. C. Ott, *J. Catal.* **2004**, *225*, 300–306.
- [25] M. Viertelhaus, P. Adler, R. Clérac, C. E. Anson, A. K. Powell, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 692–703.
- [26] M. K. Johnson, D. B. Powell, R. D. Cannon, *Spectrochim. Acta Part A* **1981**, *37*, 995–1006.
- [27] G. Busca, J. Lamotte, J.-C. Lavalley, V. Lorenzelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5197–5202.
- [28] a) F. Han, M. Yuan, H. Chen, *Catal. Today* **2019**, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.007>; b) N. Xing, X. Wang, A. Zhang, Z. Liu, X. Guo, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 2117–2120; c) K. M. S. Khalil, S. A. Makhlof, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 3767–3773; d) M. Signorile, C. Salvini, L. Zamirri, F. Bonino, G. Martra, M. Sodupe, P. Ugliengo, *Life* **2018**, *8*, 42.
- [29] Z. Liu, B. Lv, D. Wu, Y. Sun, Y. Xu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4076–4081.
- [30] a) C. Paolucci, A. A. Verma, S. A. Bates, V. F. Kispersky, J. T. Miller, R. Gounder, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, W. F. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11828–11833; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12022–12027; b) D. E. Doronkin, F. Benzi, L. Zheng, D. Sharapa, L. Amidani, F. Studt, P. W. Roesky, M. Casapu, O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 14338–14349.
- [31] H. Zhao, R. G. Tonkyn, S. E. Barlow, B. E. Koel, C. H. F. Peden, *Appl. Catal. B* **2006**, *65*, 282–290.
- [32] N. Liu, X. Yuan, B. Chen, Y. Li, R. Zhang, *Catal. Today* **2017**, *297*, 201–210.

Manuskript erhalten: 11. März 2020
Veränderte Fassung erhalten: 28. April 2020
Akzeptierte Fassung online: 11. Mai 2020
Endgültige Fassung online: 1. Juli 2020