

Untersuchung der Einsetzbarkeit von Perowskitkatalysatoren in der Abgasnachbehandlung

Vom Pulver zum Monolithen



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Dem Fachbereich Chemie
Der Technischen Universität Darmstadt
Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Onur Keser, M.Sc.

aus Antakya/Türkei

| | |
|-----------------------------|--|
| Referent: | Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus |
| Koreferent: | Prof. Dr. -Ing. Herbert Vogel |
| Tag der Einreichung: | 21. September 2015 |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 25. Januar 2016 |

Darmstadt 2016

D17

Teile dieser Arbeit wurden bereits auf Tagungen vorgestellt.

Vorträge

O. Keser, M. Lucas, P. Claus:

Developing Laboratory Equipment for Investigation of Perovskite Type Catalysts in Exhaust Gas Treatment

6th Asia – Pacific Congress on Catalysis, 13. – 17. Oktober 2013, Taipeh/Taiwan

O. Keser, M. Lucas, P. Claus:

Perovskite Type Catalysts in Exhaust Gas Treatment

23rd Canadian Symposium on Catalysis, 11. – 14. Mai 2014, Edmonton/Kanada

Workshop- und Posterpräsentationen

O. Keser, M. Lucas, P. Claus:

Entwicklung und Validierung eines Laborreaktors zur Untersuchung des Altersverhaltens katalytisch beschichteter Wabenkörper in schwefelhaltigen Abgasen

45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14. – 16. März 2012, Weimar/Deutschland

O. Keser, M. Lucas, P. Claus:


Developing Laboratory Equipment for Investigation of Perovskite Type Catalysts in Exhaust Gas Treatment and Influence of Preparation on the Catalytic Activity

7th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, 1. – 6. Juni 2014, Kyoto/Japan

O. Keser, M. Lucas, P. Claus:

Perovskite Type Catalysts in Exhaust Gas Treatment

47. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 12. – 14. März 2014, Weimar/Deutschland



Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus in der Zeit vom 1. Mai 2011 bis zum 31. Dezember 2014 im Fachbereich Chemie am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt angefertigt.

Danksagung

Mein besonderer Dank und meine Hochachtung gelten meinem Doktorvater Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus für interessante Aufgabenstellung dieser Arbeit und seine sowohl fachliche als auch persönliche Unterstützung. Außerdem bedanke ich mich für sein Vertrauen und seine Freundschaft. Es ist ein großer Vorteil einen Doktorvater zu haben, mit dem man sich nicht nur über die Arbeit unterhalten kann.

Herrn Dipl.-Ing. Martin Lucas danke ich ganz herzlich für die Betreuung und Unterstützung sowie die wertvollen Diskussionen während der gesamten Zeit meiner Promotionsarbeit. Sein nicht nur fachlicher Beistand und seine motivierende Art haben wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Der W.C Heraeus GmbH bin ich zutiefst verbunden für die Bereitstellung der Fragestellung für meine Promotionsarbeit, insbesondere für die Zusammenarbeit in deren Forschungslaboratorien sowie Rückmeldungen und Kritiken im Rahmen der Arbeit.

Für die Messungen der Röntgen-Pulver-Diffraktometrie danke ich Frau Dr. Kathrin Hofmann (Fachgebiet Anorganische Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. Albert)

An dieser Stelle bedanke ich mich recht herzlich bei allen ehemaligen sowie aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises für die freundliche Aufnahme und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Onur Keser
Berlinerstraße 18e
25541 Brunsbüttel

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Brunsbüttel, den 13.09.2015

Onur Keser, M.Sc.

Onur Keser
Berlinerstraße 18e
25541 Brunsbüttel

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Brunsbüttel, den 13.09.2015

Onur Keser, M.Sc.

Lebenslauf

Personalien

NAME Onur Keser
ADRESSE Berlinerstraße 18e, 25541 Brunsbüttel
GEBURTSDATUM 23.06.1982
GEBURTSORT Antakya / Türkei

Akademische – und Schulausbildung

05/2011 – 12/2014 Promotion unter Betreuung von Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus
Thema: Untersuchung der Einsetzbarkeit von Perowskitkatalysatoren in der Abgasnachbehandlung
TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT, DEUTSCHLAND

04/2007 – 03/2011 Masterstudium; Schwerpunkt Technische und Makromolekulare Chemie
Thesis: Entwicklung und Validierung eines Laborreaktors zur Untersuchung des Alterungsverhaltens katalytisch beschichteter Wabenkörper in schwefelhaltigen Abgasen
TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT, DEUTSCHLAND
Abschluss: MASTER OF SCIENCE IN CHEMIE

09/2001 – 06/2005 Bachelorstudium
Thesis: Herstellung von Aktivkohle aus Biomasse mittels Pyrolyse
EGE ÜNİVERSİTESİ, İZMİR/TÜRKEİ
Abschluss: BACHELOR OF SCIENCE IN CHEMIE

09/2000 – 06/2001 Sprachliches Vorbereitungsjahr (Englisch)
EGE ÜNİVERSİTESİ, İZMİR/TÜRKEİ

09/1999 – 09/2000 Vorbereitung auf die zentrale Aufnahmeprüfung der Universitäten

09/1992 – 06/1998 Hüseyin-Özbugday-Gesamtschule, Antakya/Türkei
Abschluss: *LYCEUM*

Beruf

SEIT 04/2015 Sasol Germany GmbH

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Inhaltsverzeichnis | ix |
| 1.....Einleitung | 1 |
| 2.....Stand der Wissenschaft und Technik | 4 |
| 2.1 Abgasemissionen | 4 |
| 2.2 Autoabgaskatalyse | 6 |
| 2.2.1 Drei-Wege-Katalysator | 9 |
| 2.2.2 Autoabgasnachbehandlung von Dieselmotoren | 10 |
| 2.3 Perowskite | 15 |
| 2.3.1 Präparation von Perowskiten | 17 |
| 2.3.2 Perowskit als Katalysator | 19 |
| 3.....Aufgabenstellung | 31 |
| 4.....Experimenteller Teil | 33 |
| 4.1 Katalysatorpräparation | 33 |
| 4.1.1 Modifizierte PECHINI-METHODE | 33 |
| 4.1.2 SPRÜH-PYROLYSE | 34 |
| 4.1.3 DIP-COATING | 35 |
| 4.2 Charakterisierungsmethoden | 36 |
| 4.2.1 N ₂ -Physisorption | 36 |
| 4.2.2 Temperatur Programmierter H ₂ -Reduktion | 36 |
| 4.2.3 Bestimmung der Partikelgrößenverteilung | 36 |
| 4.2.4 Röntgen-Pulver-Diffraktometrie | 36 |
| 4.2.5 ICP-OES-Messungen | 37 |
| 4.2.6 XPS-Messungen | 37 |
| 4.3 Apparaturen | 37 |
| 4.3.1 SPRÜH-PYROLYSE | 37 |
| 4.3.2 Hochdurchsatz-Apparatur | 38 |
| 4.3.3 Apparatur für die Testmessungen der Monolithen | 45 |
| 4.4 Versuchsdurchführung | 47 |
| 4.4.1 Passivierung der Reaktoren | 47 |
| 4.4.2 Aktivitätsuntersuchungen an Pulverkatalysatoren | 47 |
| 4.4.3 Aktivitätsmessungen an Monolith-Katalysatoren | 49 |

| | |
|---|-----|
| 5.....Ergebnisse und Diskussion | 51 |
| 5.1 Validierung der Hochdurchsatz-Apparatur | 51 |
| 5.2 Der Einfluss der Substitution an der A-Seite eines Perowskits auf die Aktivität | 57 |
| 5.3 DOC-Messungen | 64 |
| 5.3.1 Ergebnisse des Screenings | 64 |
| 5.3.2 Dotierung mit Ruthenium | 68 |
| 5.3.3 Variation der Kalzinierungstemperatur | 70 |
| 5.3.4 Variation der Edelmetallbeladung | 73 |
| 5.4 TWC-Mager-Messungen | 76 |
| 5.4.1 Ergebnisse des Screenings | 76 |
| 5.4.2 Stabilitäts- und Einlaufverhalten | 78 |
| 5.4.3 Variation der Edelmetallbeladung | 79 |
| MOC-Messungen | 81 |
| 5.4.4 Ergebnisse des Screenings | 81 |
| 5.5 Einfluss der Präparationsmethode auf die Aktivität | 84 |
| 5.6 Ergebnisse der Monolith-Katalysatoren | 92 |
| 6.....Zusammenfassung | 99 |
| Literaturverzeichnis | 104 |
| A.Anhang | 110 |
| A.Verwendete Chemikalien und Gase | 110 |
| A.Liste der präparierten Katalysatoren | 111 |
| A.Kalibrierung des FTIR | 114 |
| A.Konzentrationsverläufe der Messungen ohne Katalysator | 116 |
| A.....DOC-Ergebnisse | 117 |
| A1.DOC-Ergebnisse der über Sprüh-Pyrolyse präparierten Katalysatoren | 120 |
| A.TWC-Mager Ergebnisse | 121 |
| A.MOC-Ergebnisse | 124 |
| A.Informationen der Messungen an Monolith-Katalysatoren | 126 |
| Abbildungsverzeichnis | 127 |
| Tabellenverzeichnis | 130 |
| Abkürzungsverzeichnis | 132 |

1 Einleitung

Die weltweit zunehmende Mobilität führt zur rasanten Erhöhung freigesetzter Schadstoffe wie beispielweise Stickstoffoxide (NO_x), Kohlenmonoxid (CO), Feinstaub (Particulate Matter, PM) und nicht verbrannte Kohlenwasserstoffe (HC). Zu den Verursachergruppen dieser Schadstoffe gehören Industrie, Energie, Landwirtschaft, Haushalt und Verkehr. Der Anteil durch den Verkehr verursachter Schadstoffe wie NO_x , CO und PM lag in Deutschland im Jahr 2011 jeweils bei 42 %, 31 % und 19 %^[1]. Zur Verminderung dieser Schadstoffe wurden seit den 70er Jahren in den Vereinigten Staaten Gesetze mit Grenzwerten in Kraft gesetzt, während diese in Europa erst ab 1992 gelten ^[2-3].

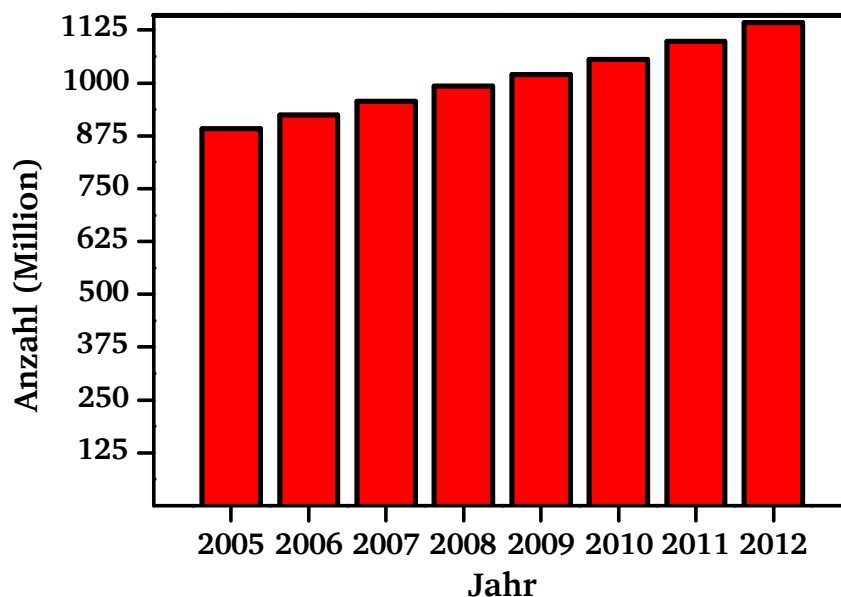


Abbildung 1: Anzahl der weltweit zugelassenen Motorfahrzeuge in Millionen^[4]

Um die vorgegebenen Grenzwerte einzuhalten, werden zwei Maßnahmen ergriffen, die innenmotorische Schadstoff- und die nachmotorische Schadstoffreduktion. Bei der ersten handelt es sich um die Optimierung der Kraftstoff-Luft-Zusammensetzung, der Brennraumgeometrie, des Einspritzsystems sowie der Zylinderinnenströmung ^[5]. Zu der zweiten Maßnahme gehört der Autoabgaskatalysator, dessen Eigenschaften sich nach der Betriebsweise der einzusetzenden Motoren unterscheiden. Dieser soll die bei der unvollständigen Verbrennung entstehenden Schadstoffe zu Wasser (H_2O), Kohlendioxid (CO_2) und Stickstoff (N_2) umsetzen. Der erste kommerzielle Katalysator wurde im Jahr 1974 von der Firma JOHNSON MATTHEY entwickelt. Ein solcher Katalysator kam unter anderem neben weiteren Modellen im Golf 1 von VOLKSWAGEN zum Einsatz^[6]. Während die Abgasemissionen eines herkömmlichen Ottomotors mittels des sog. Drei-Wege-Katalysators (three way catalyst, TWC) nachbehandelt werden, kommen heutzutage in den mager betriebenen Otto- und Dieselmotoren Systeme zum Einsatz, die aus mehreren Katalysatoren wie z.B. dem Dieseloxydationskatalysator (DOC), dem NO_x -Speicher- dem Katalysator (NO_x storage-reduction catalyst, NSR) und Dieselpartikelfilter (diesel

particle filter, DFP) bestehen. Bei all diesen Katalysatoren wird als Aktivmaterial mindestens eines der Edelmetalle, Palladium (Pd), Platin (Pt) und Rhodium (Rh) verwendet.

Laut einer Veröffentlichung der Internationalen Automobilherstellervereinigung (Organisation Internationale des Constructeurs d'Automobiles, OICA) wurden im Jahr 2013 weltweit 87,3 Millionen Motorfahrzeuge produziert ^[7]. Damit steigt die Gesamtzahl der zugelassenen Motorfahrzeuge auf über 1,1 Milliarden. Abbildung 1 zeigt, wie sich die Zulassungszahlen in den letzten Jahren verändert haben ^[4]. Der steigende Fahrzeugabsatz führt zu einer Zunahme der Nachfrage an Edelmetallen durch die Abgasnachbehandlungsindustrie, die mit mehr als 50 % den kompletten Markt der eingesetzten Edelmetalle dominiert. Im Jahr 2012 wurde über 80 % des weltweit geförderten Rhodiums für Abgas-Konverter eingesetzt. Des Weiteren findet die überwiegende Förderung dieser Metalle in Ländern statt, deren unstabile politische Lage bisher immer wieder zur Schwankungen beim Abbau geführt hat^[8]. Neue Einsatzbereiche dieser Metalle, wie Platin für Brennstoffzellen, könnten in Zukunft zu einer starken Konkurrenzsituation führen

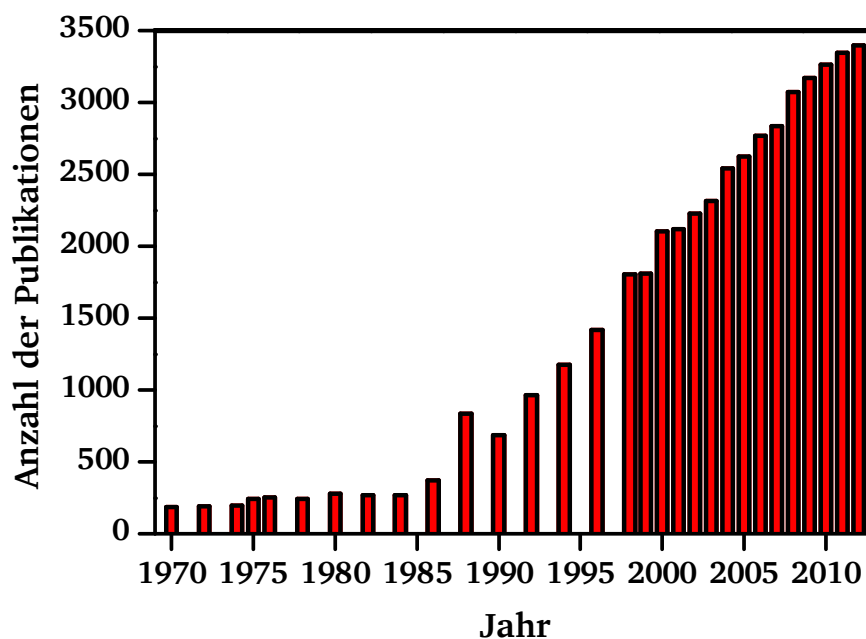


Abbildung 2: Anzahl der Publikationen über Perowskite der letzten 40 Jahren in der SciFinder®-Datenbank. Stand Oktober 2013.

Des Weiteren wird vermutet, dass die Ressourcen dieser Metalle durch die rasant steigende Nachfrage zukünftig keine nachhaltige Versorgung sicherstellen werden. Neben diesen umweltwirtschaftlichen Gründen zeigen die eingesetzten Abgaskatalysatoren im Laufe ihrer Anwendung Desaktivierungen, die durch das Leaching bzw. das Partikel-Wachstum des Edelmetalls zustande kommen^[9]. Diese Degradationsmechanismen machen es notwendig, an neuen Materialien zu forschen. Die Zielsetzung hierbei liegt bei der Einhaltung der gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte, einer hohen Lebensdauer und einer verminderten Edelmetallbeladung bzw. einem komplett edelmetallfreien Betrieb.

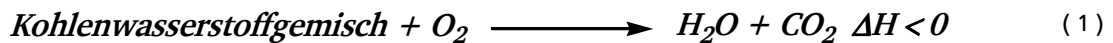
Eine Alternative zu den bisher eingesetzten Katalysatoren stellen die Perowskite mit der allgemeinen Formel ABO_3 dar. Diese Mischoxide zeichnen sich durch die vielfältigen Möglichkeiten in der Präparation, niedrige Kosten und eine hohe Stabilität bei hohen Temperaturen aus^[10]. Perowskite finden unter anderem wegen ihren katalytischen Eigenschaften in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit in der Wissenschaftswelt (Abbildung 2). Eine kommerzielle Anwendung von Katalysatoren auf Basis von Perowskiten mit kleineren Mengen an Edelmetallen wie nach dem Stand der Technik entsprechend oder gar edelmetallfrei, würde einen großen Beitrag zur Schonung der Ressourcen von den Edelmetallen leisten.

Die Arbeit, im Rahmen eines Industrie-Projektes mit W.C HERAEUS GmbH, beschäftigt sich mit der Untersuchung der Einsetzbarkeit der auf Perowskit basierten neuen Zusammensetzungen in der Abgasnachbehandlung in Hinblick auf ihre Aktivität bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Abgasemissionen

Kommt ein Kohlenwasserstoffgemisch als Energieträger zur Anwendung (sowohl stationär als auch mobil), werden im idealen Fall (vollständige Verbrennung) die Produkte H_2O und CO_2 gebildet und Energie freigesetzt (siehe Gleichung 1). Allerdings findet dieser idealisierte Prozess in der Praxis so nicht statt. Durch die unvollständige Verbrennung werden als Nebenprodukte die Schadstoffe, unter anderem CO , NO_x und nicht verbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) gebildet.



Neben diesen Substanzen werden Teiloxidationsprodukte, Alkohole, Aldehyde, Ketone und besonders aus den Dieselmotoren Schwefeloxide (SO_2 / SO_3) sowie Rußpartikel (particulate matter; PM) emittiert. Außerdem werden bei der unvollständigen Verbrennung biogener Kraftstoffe zusätzliche Verbindungen freigesetzt, die z.B. aus verwendeten Pestiziden stammen können. Die Verhältnisse sowie die Mengen der Schadstoffe hängen hauptsächlich von den eingesetzten Kraftstoffen ab. Für die motorische Verbrennung ist der Einfluss der Betriebsweise auf die Zusammensetzung des Rohabgases in Abbildung 3 beispielhaft dargestellt. Es werden hier die Rohemissionen eines Otto- und Dieselmotors gezeigt.

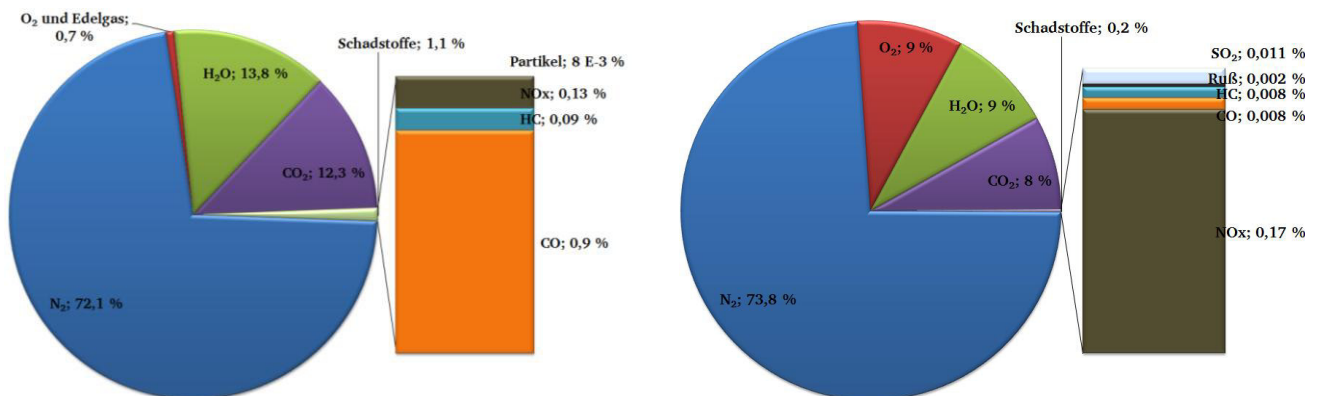


Abbildung 3: Rohemissionen (ohne Katalysator) in Volumenprozent der Otto- (links) und Dieselmotor (rechts) nach [5].

Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass der Anteil des Sauerstoffs im Abgas eines Dieselmotors auf Grund der Betriebsweise deutlich höher ist. Trotz des deutlich niedrigeren Schadstoffausstoßes des Dieselmotors im Vergleich zum Ottomotor liegt die absolut emittierte NO_x -Menge in einer vergleichbaren Größenordnung. Weiterhin zeigt sich beim Dieselmotor die Ruß-Bildung als problematisch. Beim Benziner ist die Hauptschadstoffklasse das Kohlenmonoxid, dessen Ausstoß zwei Größenordnungen höher ist als bei einem Dieselmotor.

Abgasgemische, die aufgrund unterschiedlicher Betriebsweise auftreten, können durch die Einführung der Luftzahl λ unterschieden werden. Sie ergibt sich aus dem Verhältnis der zugeführten Luftmasse zur der theoretisch für die vollständige Verbrennung benötigten Luftmasse. Ein Gemisch mit der Luftzahl 1 wird als stöchiometrisch bezeichnet. Während bei Sauerstoffmangel bzw. Luftunterschuss von einem fetten Gemisch ($\lambda < 1$) die Rede ist, wird ein Gasgemisch mit Sauerstoffüberschuss als mager ($\lambda > 1$) bezeichnet. Ein Ottomotor, der mit einem kommerziellen Drei-Wege-Katalysator ausgestattet ist, arbeitet in einem Bereich von $0,98 < \lambda < 1,02$ ^[11]. Hierdurch werden die Schadstoffemissionen um 95 % gegenüber der Rohabgaszusammensetzung vermindert. Im Vergleich zu einem herkömmlichen Ottomotor arbeiten direkteinspritzende Otto- (Magermix-Betrieb) und Dieselmotoren in Luftzahlbereichen von 4 bis 8 ^[12]. Der Einfluss der Luftzahl auf die Abgaszusammensetzung ist beispielhaft für den Ottomotor in Abbildung 4 gezeigt.

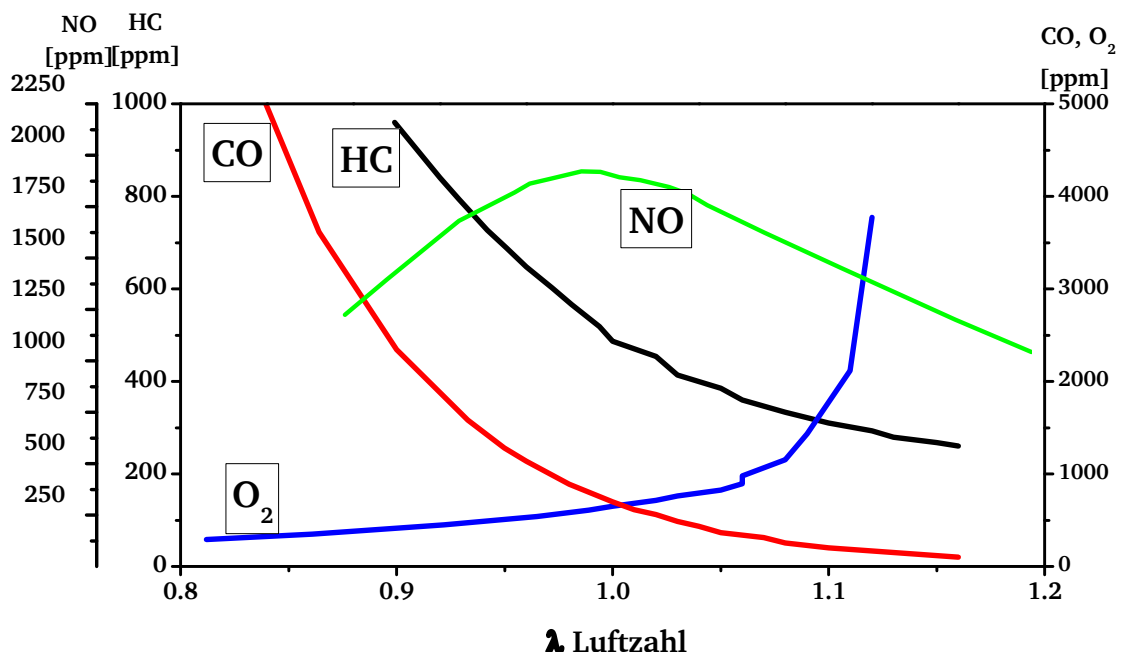


Abbildung 4: Der Einfluss der Luftzahl auf die Abgaszusammensetzung in einem Ottomotor nach^[13].

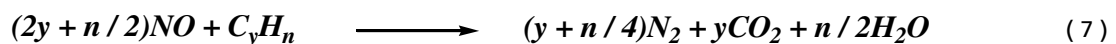
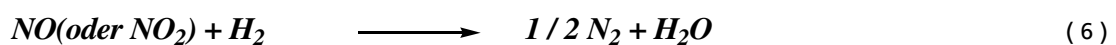
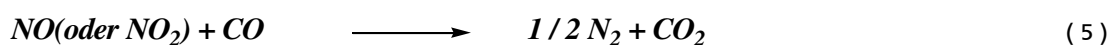
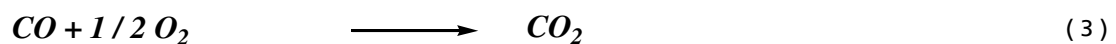
Wird der Motor unterhalb des stöchiometrischen Bereiches ($\lambda < 1$) betrieben, erreichen die CO und HC-Konzentrationen den maximalen Wert, während die NO-Konzentration ein Minimum aufweist. Dies ist auf das Sauerstoffdefizit zurückzuführen, welches die totale Oxidation unterbindet. Die in der Brennkammer durch den Sauerstoffmangel hervorgerufenen niedrigeren Temperaturen (< 1000 °C) führen zu einem Minimum der NO_x-Konzentrationen. Die Bildung von thermischem¹ NO_x aus Luftstickstoff findet maßgeblich erst bei Temperaturen über 1000 °C statt. Steigt der Wert von λ auf über eins, sinken die CO- und HC-Konzentrationen aufgrund der totalen Oxidation auf ein Minimum.

¹ Die Bildung von thermischem NO_x erfolgt durch die Oxidation des Luftstickstoffes im Zylinder eines Verbrennungsmotors bei Temperaturen über 1000 °C. In der Literatur ist diese Bildung unter dem Namen ZELDOVICH Mechanismus, der im Laufe der Zeit erweitert wurde, bekannt.

Durch die sinkende Verbrennungstemperatur fällt die NO-Konzentration mit zunehmender Luftzahl trotz steigender Stickstoffkonzentration ab.

2.2 Autoabgaskatalyse

Zur Einhaltung der legislativen Abgasgrenzwerte, sind die innenmotorische Maßnahmen zur Schadstoffreduktion oder die Einstellung des Luftverhältnisses allein nicht ausreichend. Daher ist die Abgasnachbehandlung zwingend notwendig, bei der die heterogene Katalyse zum Einsatz kommt. Um die in Kapitel 2.1 erwähnten Schadstoffe katalytisch zu entfernen, ist es notwendig, dass relevanten Reaktionen in Richtung der Produkte bzw. auf der rechten Seiten des chemischen Gleichgewichtes stattfinden. Die hierbei zur Anwendung kommenden Katalysatoren werden im Allgemeinen als „Abgaskatalysatoren“ bezeichnet.



Die dem Abgaskatalysator gestellten Anforderungen unterscheiden sich im Vergleich zu den in der chemischen Industrie eingesetzten Katalysatoren hauptsächlich durch die dynamische Betriebsweise. Des Weiteren sollen diese Katalysatoren je nach Einsatzgebiet (z.B. TWC, DOC oder NSR) folgende Anforderungen erfüllen^[14-15]:

- Hohe Aktivität bei niedrigen Temperaturen (Kaltstart)
- Funktionalität bei höheren Temperaturen (bis 1000 °C)
- Hohe Resistenz gegenüber Katalysatorgiften (z.B. Schwefel)
- Hohe Stabilität unter dynamischer Betriebsweise (Variable Gasströme)
- Mechanische Stabilität gegenüber Vibration
- Lange Lebensdauer
- Gutes PreisLeistungsverhältnis

Mit steigender Abgastemperatur erreicht der Abgaskatalysator eine Temperatur, die hoch genug ist, um mindestens eine der oben aufgelisteten Reaktionen zu initiieren. Diese Temperatur, bei der die

Reaktion kinetisch kontrolliert ^[15] abläuft, wird als Light-off-Temperatur (LOT) bezeichnet. Um die Aktivität der Katalysatoren bezüglich der untersuchten Komponenten zu quantifizieren, wird für die jeweilige Substanz die LOT_{50} bestimmt. Diese gibt die Temperatur an, bei der 50 % des untersuchten Schadstoffes umgesetzt wird (in dieser Arbeit werden die Aktivitäten in folgender Form angegeben z.B. $LOT_{50-C_3H_6}$).

Wie aus Abbildung 5 ersichtlich ist, setzen sich die Autoabgaskatalysatorsysteme im Allgemeinen aus drei Teilen zusammen:

- Wabenkörper (Monolith), auf dem der Katalysator geträgert ist.
- Thermische Isolation des Wabenkörpers, die die Bruchfestigkeit gleichzeitig erhöht.
- Gehäuse bestehend aus Metall, das dem mechanischen Schutz dient.

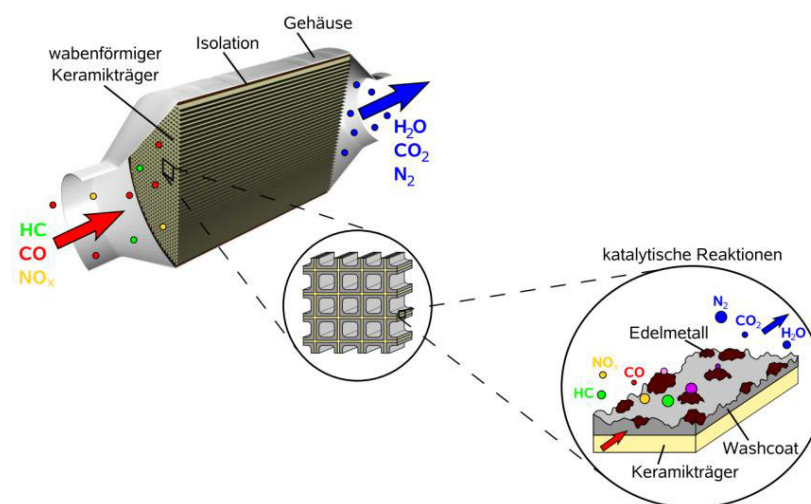


Abbildung 5: Aufbau eines Abgaskatalysatorsystem^[16].

Der Wabenkörper kann heutzutage abhängig von der Anwendung sowohl aus Cordierit ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) als auch aus Metall bestehen. Die Geometrie der einzelnen Kanäle sowie die Zelldichte (z.B. 400 cpsi²) der Wabenkörper variieren je nach Einsatzbereich^[17]. Da die Monolithe jedoch lediglich Oberflächen im Bereich von 2 m²/L bis 4 m²/L, aufweisen, ist es notwendig auf die Kanalwände einen zusätzlichen Träger (anorganisches Oxid) mit hoher Oberfläche aufzubringen. Üblicherweise wird dieser Träger (Washcoat), der die Oberfläche des Monolithen auf bis zu 10000 m²/L bis 40000 m²/L erhöht, durch ein Tauchbeschichtungsverfahren aufgebracht. Dieses Oxid soll mit dem aktiven Metall eine starke Wechselwirkung eingehen, damit die aktive Substanz möglichst immobilisiert wird, um Sintervorgänge zu unterbinden und die thermische bzw. chemische Stabilität zu erhöhen^[13, 15].

² Cpsi (Cells per square inch)-Anzahl von Zellkanälen der Querschnittsfläche eines Monolithen.

Es kommen als Washcoat Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 oder Alumosilikate sowie Zeolithe zum Einsatz. Das dabei am häufigsten Anwendung findende Trägeroxid ist Al_2O_3 mit den kristallinen Modifikationen γ -, δ -, und θ -, die spezifische Oberflächen zwischen $50\text{-}200\text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen^[13, 15, 17]. Die Kristallstruktur bzw. die Oberfläche dieser Oxide verringert sich mit der Temperatur irreversibel (siehe Abbildung 6). Mittels DRIFT-Messungen konnten CHURCH et al.^[18] nachweisen, dass die Phasenumwandlung bzw. die Oberfläche des Aluminiumoxids proportional zur Anzahl der Hydroxylgruppen ist. Sie untersuchten in ihrer Arbeit die Stabilisierung von Al_2O_3 durch den Einsatz von Alkali- und Erdalkalimetallen. Die Wirkungsweise der Zugabe von Lanthan als Stabilisator wurde von BERNARD et al.^[19] erarbeitet. Insbesondere die Bildung des Perowskits LaAlO_3 auf der Oberfläche hemmt die Sinterung des Trägermaterials. Der gebildete Perowskit scheint die aktiven und mobilen Aluminiumionen zu immobilisieren und somit die Bildung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu hindern. Zur Unterdrückung dieser Phasenübergänge werden auch andere Metalloxide, wie BaO , CeO_2 , CaO , SiO_2 , MgO , SrO , ZrO_2 , als Stabilisatoren verwendet. Eingehende Untersuchungen zu diesem Themenkomplex finden sich in Arbeiten von KASPAR et al.^[17], SCHAPER et al.^[20] und MACHIDA et al.^[21].

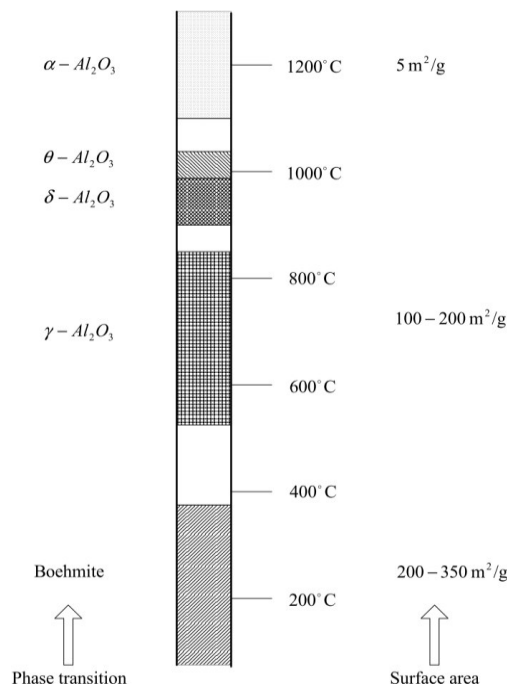


Abbildung 6: Phasenübergänge von Al_2O_3 und die entsprechende spezifische Oberfläche^[22].

In der Anfangszeit der Abgasnachbehandlung Anfang der 70er Jahre ging es primär um die katalytische Entfernung von CO und HC. Aufgrund ihrer Verfügbarkeit, des Preises sowie der hohen Aktivität bezüglich der Oxidation wurden zunächst Nicht-Edelmetalle bzw. deren Oxide als aktive Substanzen in Betracht gezogen. Jedoch zeigten die Metalle (Kupfer (Cu), Chrom (Cr), Eisen (Fe), Nickel (Ni), und Mangan (Mn)) für die Abgasnachbehandlung keine ausreichend hohe Aktivität. Des Weiteren wiesen diese eingesetzten Nicht-Edelmetall-Oxide niedrige thermische Stabilität und große Empfind-

lichkeit gegenüber Katalysatorgiften wie Schwefel und Blei auf. Demzufolge fanden bei den weiteren Untersuchungen die Platingruppenelemente Anwendung, die bereits für ihre hohe thermische Stabilität bekannt waren. Von diesen bildeten Iridium (Ir), Osmium (Os) und Ruthenium (Ru) jedoch flüchtige toxische Oxide. Damit verblieben Palladium (Pd), Platin (Pt) und Rhodium (Rh) als Edelmetalle, die die oben beschriebenen Anforderungen erfüllen. Während Pt und Pd für die Oxidation von CO und HC sowie NO bekannt sind, kommt Rh im Drei-Wege-Katalysator zur Reduktion von NO_x zum Einsatz^[14-15, 23].

Bei den modernen Autoabgaskatalysatoren heben sich die thermisch und chemisch bedingten Desaktivierungen als Hauptursachen hervor. Bei voller Last werden in einem Abgaskatalysator hohe Temperaturen erreicht, die zur Desaktivierung des Katalysators führen können, die sowohl die Struktur als auch die Aktivität des Katalysators beeinflussen. Diese Desaktivierung hängt sowohl von der Art des aktiven Metalls als auch vom Trägeroxid ab. Durch höhere Temperaturen werden Sinterungsvorgänge hervorgerufen. Während diese zu einem Verlust von der Oberfläche der aktiven Komponenten führen, werden die Öffnungen der Poren von dem Träger kleiner bzw. geschlossen. Bei der chemischen Desaktivierung werden in die Poren oder auf die Oberfläche des Katalysators andere Substanzen gelangen, die durch chemische oder physikalische Wechselwirkungen die Struktur des Katalysators modifizieren, dementsprechend die Aktivität herabsetzen. Zudem können diese Substanzen mit dem aktiven Metall und/oder dem Trägeroxid Wechselwirkungen eingehen, die zur Vergiftung des Katalysators führen. Als Quelle zu diesen Substanzen zählen der Kraftstoff, Schmieröl und Additive, wie Entschäumer, Korrosionsinhibitor, Fließverbesser. Aus diesen Quellen stammen Elemente wie Schwefel (S), Phosphor (P), Calcium (Ca), Zink (Zn), Silizium (Si) und Moleküle wie Zinkdialkyldithiophosphat (ZDDP), die als Verursacher der chemische Desaktivierung gelten^[15, 24-26].

2.2.1 Drei-Wege-Katalysator

Aufgrund des höheren Anteils von Benzinmotoren an den gesamten Motorfahrzeugen traten die ersten gesetzlichen Abgasemissionsgrenzwerte für diese Motoren in Kraft. Ende der 70er Jahre wurde ein Abgaskatalysator, dessen genereller Aufbau im vorigeren Kapitel dargestellt ist, erfunden. Dieser ermöglichte im Abgas eines Ottomotors simultan die Oxidation von CO und HC (siehe Gleichungen 2 bis 4) sowie die Reduktion von NO_x (siehe Gleichungen 5 bis 7). Die Eigenschaften, drei Schadstoffe zu entfernen, führten zur Namensnennung; Drei-Wege-Katalysator. Hierbei ändert sich die Menge des aufgetragenen Washcoats in Anlehnung an die Anforderungen des Katalysators. Beispielweise werden für die Anpassung der Lebensdauer Washcoat-Mengen zwischen 100 g/L und 400 g/L bezogen auf das Volumen des Monolithen aufgetragen. Bis zum Jahr 1995 kamen in diesen Katalysatoren überwiegend Platin und Rhodium als Aktivmetalle zum Einsatz. Wobei das Letztere aufgrund des hohen

Reduktionsvermögens für die NO_x -Entfernung verwendet wird. Die typische Metallbeladung dieser Katalysatoren liegt in dem Bereich von 0,9 g/L bis zu 2,2 g/L mit einem Verhältnis von Pd zu Rh im Bereich von 5-20 : 1 Ma %. Aufgrund der im Benzin sinkenden Bleianteile (seit 2001 gibt es in Europa auf dem Markt nur bleifreies Benzin) sowie der gesunkenen Preise findet heutzutage auch Palladium Anwendung im TWC. Somit werden diese Metalle in unterschiedlichen Kombinationen, beispielweise bimetallisch Pt / Rh, trimetallisch Pt / Rh / Pd oder aber als monometallisch wie Pd-only, eingesetzt. Es sind z.B. monometallische Pd-Katalysatoren, die je nach Anwendung und zu erfüllenden Norm eine Metallbeladung von 1,8 g/L bis zu 10,6 g/L aufweisen^[27].

Für den erfolgreichen Betrieb dieses Katalysators spielt jedoch die Luftzahl λ (siehe Kapitel 2.1) eine bedeutende Rolle. Der optimale enge Arbeitsbereich, welcher sehr nahe an der stöchiometrischen Luftzahl liegt, wird als λ -Fenster bezeichnet. Die Einstellung dieses Fensters ist nur mit Hilfe einer sog. Sauerstoff- bzw. Lambda-Sonde zu gewährleisten^[28]. Da es sich während des Betriebs eines Ottomotors um ein dynamisches System handelt, schwankt die Sauerstoffmenge. Um auftretende O_2 -Defizite bzw. -Überschüsse zu dämpfen, wird im Washcoat ein Sauerstoffspeicher (oxygen storage capacity, OCS) integriert. Dieser besteht aus Ceroxid oder Cer-Zirkon-Mischoxid. Die Funktionsweise dieses Speichers beruht auf den schnellen und reversiblen Oxidations- bzw. Reduktionsreaktionen dieser Oxide^[29]. Bei der Desaktivierung von Drei-Wege-Katalysatoren sind das Sintern und die Vergiftung die Hauptursachen. Durch hohe Temperaturen (um 1000 °C) kommt es zum Sintern, während die Vergiftung auf die unzureichende Qualität des Kraftstoffs, Additive und Schmieröl zurückgeführt werden kann^[27]. Für weitergehende Informationen über TWC wird an dieser Stelle auf die Veröffentlichungen von KASPAR et al.^[17] GANDHI et al.^[23] und HAAß et al.^[30] verwiesen.

2.2.2 Autoabgasnachbehandlung von Dieselmotoren

Im Gegensatz zu den klassischen um den stöchiometrischen Bereich herum betriebenen Ottomotoren, arbeiten Dieselmotoren aufgrund der Zündweise bei Überschuss von Sauerstoff. Als Folge dieses Effektes sind zwar die CO- und HC-Konzentrationen im Abgas, verglichen mit dem Ottomotor, niedriger (siehe Kapitel 2.1) jedoch ist die Nachbehandlung von NO_x zu N_2 unter diesen mageren Bedingungen über einen Katalysator problematisch. Des Weiteren stellen die hohe Ruß-Konzentration und die vergleichsweise niedrigeren Temperaturen neue Herausforderungen an die Nachbehandlungssysteme von Dieselmotoren. Daher ist eine effiziente Entfernung von Schadstoffen durch den Einsatz von unterschiedlich komplexen Systemen, die im Folgenden beschrieben werden, möglich^[14, 31].

2.2.2.1 Dieseloxydationskatalysator

Obwohl der oben beschriebene TWC alle drei Hauptschadstoffe erfolgreich entfernen kann, ist bis heute kein Katalysator bekannt, der in einem oxidativen bzw. mageren Abgas die oben aufgelisteten Reaktionsgleichungen (2 bis 7) in Richtung der Produkte katalysiert. Dieseloxydationskatalysatoren

(diesel oxidation catalyst, DOC) wurden in den USA bereits 1967 für Fahrzeuge aus der Bergbauindustrie verwendet^[32]. Der Aufbau des DOC ähnelt dem des TWC, unterscheidet sich jedoch in der Zelldichte der Monolithen und der Kanalgrößen. Hierbei werden Monolithen mit breiteren Kanälen eingesetzt, um mögliche Verstopfungen zu verhindern, die durch Feinstaub-Partikeln verursacht werden können.

Die wesentliche Aufgabe des DOC ist die Oxidation von CO und HC zu CO₂ und H₂O sowie die Unterdrückung der Oxidation von SO₂ zu SO₃, die letztlich unter Anwesenheit von H₂O zur Bildung von H₂SO₄ führt^[28, 33]. Da der Schwefel-Anteil im Diesel generell höher ist als im Benzin, unterscheiden sich die Anforderungen an den Katalysatorträger im Gegensatz zum TWC; beispielsweise die Einhaltung von minimalen SO₂- oder SO₃-Adsorptionsmengen auf der Washcoat-Oberfläche^[27]. Andererseits hat die Oxidation von SO₂ zu SO₃ aufgrund des stets sinkenden Schwefelgehaltes von Diesel in Europa und den USA mittlerweile eine untergeordnete Rolle^[29]. Eine andere Schlüsselanforderung an den Katalysator ist, dass er selektiv die Oxidation von NO zu NO₂ begünstigt. NO₂ spielt bei den weiteren NO_x-Nachbehandlungskatalysatoren eine wichtige Rolle. Als Aktiv-Metalle werden Platin oder Palladium als monometallische Katalysatoren verwendet, während auch bimetallische Pt / Pd-Katalysatoren im Einsatz sind. Zur Einhaltung der gesetzlichen Vorgaben benötigen Dieseloxidationskatalysatoren Edelmetallbeladungen von 0,35 g/L bis zu 1,76 g/L. Dank der niedrigeren Betriebstemperaturen (verglichen mit TWC) spielt die Sinterung bei der Desaktivierung von DOC lediglich eine untergeordnete Rolle. Die Hauptursache für die Vergiftung des Katalysators liegt bei der Schwefelverunreinigung des Kraftstoffes. Eine ausführliche Übersicht des Dieseloxidationskatalysators, dessen Aufbau, die einzelnen Reaktions- sowie die Desaktivierungsmechanismen und kinetische Ansätze, sind in dem Review von RUSELL und EPLING^[32] zu finden.

2.2.2.2 NO_x-Speicher-Reduktion-Katalysator

Dieser Katalysator und die spezielle Betriebsweise wurden in den 90er Jahren von der Firma TOYOTA in Japan erfunden^[34]. Der unter zyklischer Sauerstoffkonzentration arbeitende Katalysator wird in der Literatur auch mit Mager-NO_x-Speicher-Katalysator bzw. NO_x-Adsorber-Katalysator bezeichnet. Hierbei nutzt man das alternierende Kraftstoff-Luftverhältnis des Motors aus. Bei magerer bzw. kraftstoffarmer Abgaszusammensetzung wird NO_x zu NO₂ oxidiert und anschließend auf der Oberfläche als Nitrat (NO₃) gespeichert. Dieser Vorgang erfolgt so lange bis auf der Oberfläche keine weitere Speicherkapazität mehr vorhanden ist. Durch Wechsel in den fetten Arbeitsbereich wird eine reduzierende Atmosphäre geschaffen, die zur Reduktion von des gespeicherten NO₃ führt. Der Ablauf dieses Vorgangs auf einem Pt-Ba / Al₂O₃-Katalysator ist in Abbildung 7 schematisch dargestellt.

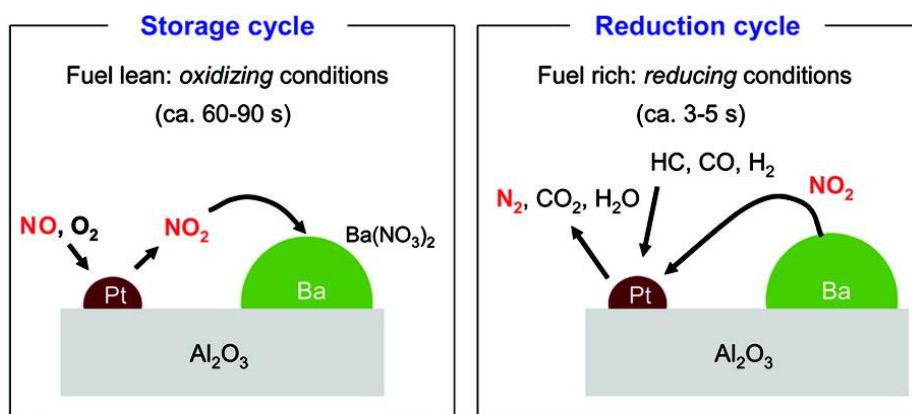


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Funktionsmechanismus eines NO_x -Speicher-Katalysators^[35].

Es ist der Abbildung zu entnehmen, dass die Oxidations- und Speichervorgänge bis zu 90 Sekunden dauern. Dagegen dauert die schnellere Reduktion zwischen 3 und 5 Sekunden. In dem Review von ROY und BAIKER wird über die einsetzbaren Edelmetalle und deren Kombinationen sowie die verwendeten Speicherkomponenten ausführlich berichtet^[35]. Der Hauptschwachpunkt des NSR-Katalysators, nämlich die Alterung und die Desaktivierung durch Schwefel im Abgas ist in der Literatur ausführlich beschrieben^[36-37].

2.2.2.3 Selektive Katalytische Reduktion

Eine andere viel versprechende Technologie zur Entfernung von NO_x aus sauerstoffreichen Abgasen ist die selektive katalytische Reduktion (selective catalytic reduction, SCR). Diese Technologie beruht darauf, dass die Stickoxide in einer oxidativen Atmosphäre durch externe Reduktionsmittel selektiv zu Stickstoff reduziert werden. Dadurch kann der Motor jedoch im Gegensatz zur NSR-Technologie ausschließlich im mageren Bereich betrieben werden. Die SCR-Technologie wird je nach verwendetem Reduktionsmittel, wie NH_3 , HC, H_2 und CO, in vier unterschiedliche Klassen unterteilt. Nachfolgend werden die Methoden von industrieller Bedeutung, bei denen NH_3 und HC als Reduktionsagent verwendet wird, beschrieben.

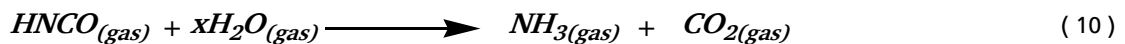
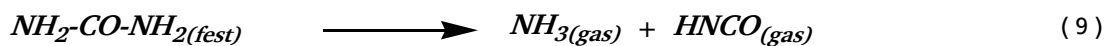
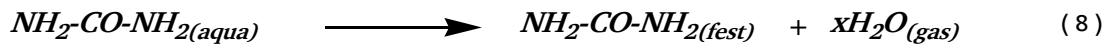
Selektive Katalytische Reduktion mit HC (HC-SCR)

Die sich in einem Abgas befindenden nicht verbrannten Kohlenwasserstoffe dienen als Reduktionsmittel. Damit wird bei diesem Prinzip gegenüber der unten beschriebenen Technik kein externes Reduktionsmittel benötigt. Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet wurden 1985 bei VOLKSWAGEN durchgeführt. Dabei kam ein Kupfer getauschtes Mordenit zum Einsatz. Während der Untersuchung konnte festgestellt werden, dass Mordenit in Gegenwart von H_2O eine starke Desaktivierung aufweist. Dies führte zu weiteren Forschungsarbeiten, bei denen Kupfer getauschtes ZSM-5 trotz der Anwesenheit von H_2O höhere Aktivität und Stabilität zeigte^[38]. Im Laufe der Zeit wurden für diese Reaktion andere

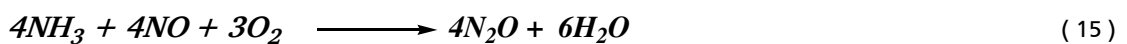
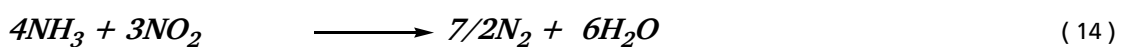
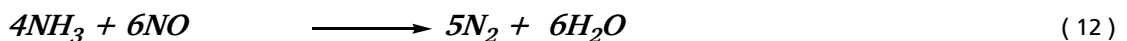
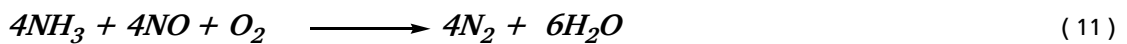
Katalysatorsysteme erforscht, wie Metall / Metalloxid-Katalysatoren (Ag / Al₂O₃). Die zwei Klassen von Katalysatoren zeigen jedoch nur in einem begrenzten Temperaturfenster (300 °C bis 400 °C) eine ausreichend hohe Aktivität. Durch die Einführung von Pt basierten Katalysatoren konnte zwar das Temperaturfenster bis in die Bereiche von 180 °C bis 280 °C reduziert werden, jedoch stellten die großen Mengen an gebildetem N₂O ein Problem dar^[39-40].

Selektive Katalytische Reduktion mit NH₃ (NH₃-SCR)

Die selektive katalytische Reduktion mit NH₃ fand bereits seit den 70er Jahre an stationären Systemen, wie Kraftwerke, Verbrennungsöfen und Salpetersäureherstellung, Anwendung^[41]. Im Gegensatz zu den stationären Anwendungen wird bei den mobilen Systemen als NH₃-Quelle eine wässrige Harnstofflösung, die in Europa unter dem Namen AdBlue[®] bekannt ist, verwendet. Wenn diese Lösung in das heiße Abgas dosiert wird, findet zunächst die Verdampfung des Wassers statt und der Harnstoff bleibt als Feststoff zurück. Im Anschluss entsteht das Ammoniak durch thermohydrolytische Spaltung des reinen Harnstoffes. Während dieser Spaltung bildet sich gleichzeitig mit einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 Isocyanäure (HNCO), die in Gegenwart eines vorgeschalteten Hydrolyse-Katalysators wiederum zu NH₃ und CO₂ zersetzt wird (Gleichungen 8 bis 10)^[42]. Eine wichtige Rolle bei dieser Technologie spielt die Dosierungseinrichtung der Harnstofflösung.



Wird die Annahme getroffen, dass im Abgas nur NH₃ als Reduktionsmittel ist und keine Isocyanäure gebildet wird, liegen die von KOEBEL et al.^[43] beschriebenen folgenden Reaktionen zugrunde.



In einem nicht nachbehandelten mageren Abgas liegt der NO Anteil bei der gesamten NO_x-Emission bei 90 %. Wird das sich in diesem Anteil befindende NO mit NH₃ in Anwesenheit von O₂ reduziert, wird die Reaktion „standard SCR“ genannt (Gleichung 11). Während die in Abwesenheit von O₂ deutlich langsame Reaktion (Gleichung 12) unter oxidativen Bedingungen irrelevant ist, findet die sog. „fast SCR“ Reaktion (Gleichung 13) in einer 1:1-Stöchiometrie von NO zu NO₂ statt. Diese Reaktion verdeutlicht die Bedeutung der NO₂ in dem Abgas. Da aber die Reduktion (Gleichung 14) von reinem Stickstoffdioxid mit Ammoniak ohne Sauerstoff langsamer als die Reaktionen 11 und 13 ist, soll das ggf. über einen Voroxidationskatalysator erzeugte NO₂ 50 % nicht überschreiten. Des Weiteren führen manche Katalysatoren, wie WO₃-V₂O₅, bei Temperaturen über 400 °C NO, zur Lachgasbildung (Gleichung 15). Eine weitere unerwünschte Reaktion (Gleichung 16) in diesem System ist die Oxidation von Ammoniak zu Stickstoffmonoxid.

Die Mischoxide V₂O₅-MoO₃ und V₂O₅-WO₃, die auf Titandioxid (Anatas) geträgert sind, haben sich beim Einsatz in Kraftwerken und anderen stationären Systemen etabliert^[44]. Obwohl diese Katalysator-Art bei den mobilen Anwendungen zum Einsatz kommen, bringen diese einige Nachteile mit, z.B. die Bildung von toxischen Vanadium-Spezies über 650 °C. Weiterhin machten die Eigenschaften, wie hohe Aktivität bezüglich des Oxidationsvermögens von SO₂ zu SO₃ sowie der rasante Einbruch der Aktivität bei 500 °C, es notwendig, an neuen Katalysatorsystemen zu arbeiten. Anhand dieser Arbeiten ergaben sich Metall getauschte Zeolithe (MOR, FER, BEA und ZSM-5) als viel versprechende Gruppe. An dieser Stelle ist auf den Review von BRANDENBERGER et al.^[45], der eine breite Übersicht der Literatur von Metall getauschte SCR-Zeolith-Katalysatoren anbietet, zu verweisen, während in der Arbeit von DEKA et al. mit Kupfer getauschte Zeolithe als NH₃-SCR-Katalysator im Mittelpunkt steht^[40].

2.2.2.4 Dieselpartikelfilter

Zur Entfernung der im Abgas gebildeten Rußpartikel werden Dieselpartikelfilter (diesel particle filter, DPF) verwendet, deren Arbeitsprinzip im Gegensatz zu den bis jetzt vorgestellten Methoden auf physikalischer Trennung beruht. Der Filter entspricht der Struktur eines sog. „wall-flow“ Monolithen und besteht meistens aus SiC oder Cordierit. Diese Wabenkörperstruktur ist so gebaut, dass jeweils eine Hälfte der Kanaleingänge zu je einer Seite verschlossen ist, um somit einen Stoffstrom durch die porösen Kanalzwischenwände zu erzwingen. Dadurch scheiden sich die Rußpartikel während des Betriebs an den porösen Wänden des Monolithen ab^[46]. Mit zunehmender Betriebszeit bildet sich eine dicke Rußschicht. Daher ist es das Bestreben der Automobilindustrie und der Wissenschaftler, eine Methode zu entwickeln, die ein Entfernen der auf dem Filter abgeschiedenen Partikel ermöglicht. Durch diese Rußschicht verringert sich die Permeabilität des Filtermediums, was zu einer Erhöhung

des Gegendrucks im Abgasstrom führt. Dieser Druckanstieg verursacht einen Wirkungsgradverlust und letztlich einen höheren Kraftstoffverbrauch des Motors. Aus diesem Grund ist es notwendig, am Filter in bestimmten Zeitintervallen eine Regenerierung vorzunehmen, bei der der Ruß zu CO_2 und H_2O oxidiert wird. Zum Oxidieren bzw. Verbrennen der gebildeten Rußschicht sind Temperaturen im Bereich von $500\text{ }^\circ\text{C}$ bis $600\text{ }^\circ\text{C}$ nötig, die im normalen Betrieb eines Dieselmotors für gewöhnlich nicht erreicht werden. Zwei der etablierten Verfahren, die bei der Regenerierung von DPF kommerziell zum Einsatz kommen, sind das PSA-System (Peugeot Citroën Societe d'Automobiles) von PEUGEOT-CITRÖEN und das CRT-System (Continuously Regenerating-Trap) von JOHNSON MATTHEY. Für weitergehende Informationen zu diesen Verfahren ist auf die Literatur^[47-48] verwiesen.

2.3 Perowskite

Die mit der allgemeinen Strukturformel ABO_3 beschriebenen Mischoxide gehören zu der Substanzklasse der Perowskite, deren Kristallstruktur dem natürlichen Mineral CaTiO_3 entspricht^[49]. Während die A-Komponente der Strukturformel (A-Seite) von den Elementen der Gruppen Seltenerd-, Alkali- oder Erdalkalimetalle besetzt werden kann, findet man an der B-Seite nur Elemente aus der Gruppe der Übergangsmetalle. Aufgrund der großen Anzahl von Metallen, die in der Struktur ABO_3 eine Seite potenziell besetzen, können etwa 90 % der Metalle des Periodensystems stabile Perowskite bilden^[50].

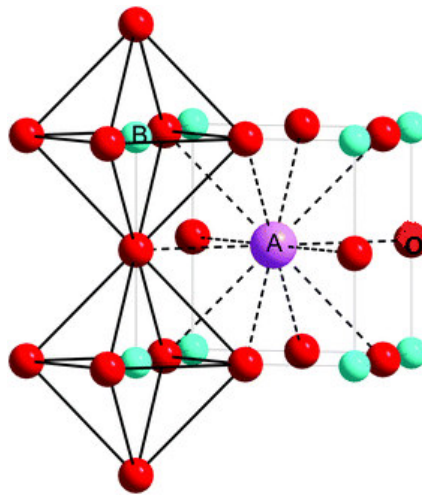


Abbildung 8: Ideale kubische Perowskit-Struktur einer Zusammensetzung ABO_3 ^[51].

Die ideale Kristallstruktur eines Perowskites ist eine kubisch-dichteste Kugelpackung, die der Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}-\text{O}_h^1$ zuzuordnen ist. Jedoch ist die ideale Struktur nicht im CaTiO_3 , sondern im SrTiO_3 mit einer Gitterkonstante von $a = 3,905\text{ \AA}$ zu finden. In dieser Struktur befindet sich das kleine Kation B im Zentrum von einem Oktaeder von Anionen, welche die Kanten der Elementarzelle besetzen. Das Kation A dagegen sitzt im Zentrum der kubischen Struktur und koordiniert mit 12 Sauerstoffatomen^[52] (siehe Abbildung 8).

In der idealen Kristallstruktur von Perowskiten sind alle Atome miteinander in Kontakt. Bei dieser idealen Struktur sind die Ionenradien $r_A = r_O = 1,40 \text{ \AA}$ und $r_B = 0,58 \text{ \AA}$. Des Weiteren entspricht der Abstand (B—O) $a / 2$, während dieser für (A—O) $a / \sqrt{2}$ (a ist der Gitterkonstant in der Elementarzelle) ist. Daraus ergibt sich bei der idealen Struktur der Perowskite zwischen den Ionenradien eine Beziehung, die lautet $(r_A + r_O) = \sqrt{2}(r_B + r_O)$. Die kubische ABO_3 Struktur wird jedoch beibehalten, wenn diese Beziehung nicht genau gewährleistet ist. Zur Bestimmung der Abweichung von der idealen Struktur wurde von GOLDSCHMIDT eine sog. Toleranzfaktor t , der in der Gleichung 17 dargestellt ist, eingeführt.

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \quad (17)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung ist es möglich, eine grobe Vorhersage zu treffen, ob ein System eine Perowskitstruktur bildet. Die meisten Zusammensetzungen, die einen Toleranzfaktor in einem Bereich von $0,97 < t < 1,03$ aufweisen, kristallisieren in einer idealen kubischen Struktur^[52]. Die untere Grenze der Ionenradien für Perowskite ist $r_A > 90 \text{ \AA}$ sowie $r_B > 51 \text{ \AA}$. Aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien sind in den meisten Fällen Verzerrungen der Kristallstruktur zu finden. Beispielsweise zeigen Zusammensetzungen in dem Bereich von $0,75 < t < 0,90$ orthorhombische Strukturen, während die rhomboedrische Struktur in einem höheren Bereich des Toleranzfaktors von $0,9 < t < 1$ auftritt. Des Weiteren bildet sich bei Werten $> 0,75$ eine stabile Ilmenitstruktur^[53]. Neben den Anforderungen an die Ionenradien ist die Elektroneutralität eine weitere Bedingung, die in aller Regel erfüllt werden muss. Elektroneutrale Verbindungen können z.B. in Form der Zusammensetzungen $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$ oder $A^{3+}B^{3+}O_3$ gewährleistet werden^[50]. Eine wichtige Eigenschaft der Perowskite ist, dass sich Komponenten in ihrer Struktur substituieren lassen. Diese Dotierung kann sowohl an einzelnen Seiten als auch an beiden Seiten erfolgen, wie $A_{1-x}A'_xBO_3$, $AB_{1-y}B'_yO_3$ oder $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$. Weiterhin können die in die Struktur zugeführten Elemente Oxidationsstufen aufweisen, die mit dem Seitenpaar nicht identisch sind z.B. $A_{1-x}^{3+}A_x'^{2+}B_{1-2y}^{3+}B_{2y}'^{4+}O_{3-x/2+y}$ ^[54]. Durch diese Substitutionen erhalten diese Materialien modifizierte physikalische und chemische Eigenschaften, welche sie zu vielversprechenden Kandidaten für unterschiedliche Anwendungen in den Gebieten der Festkörperchemie, der Physik, der Hochleistungsmaterialien und der Katalyse machen^[55-56]. Im Folgenden wird jedoch nur auf die katalytischen Anwendungsgebiete von Perowskiten eingegangen. Jedoch ist hier anzumerken, dass sowohl bei den substituierten als auch bei den nicht substituierten Perowskiten eine sog. Nichtstöchiometrie beobachtet werden kann, die entweder durch Fehlstellen des Kations-A und -B oder Sauerstoffs zustande kommt. Die Nichtstöchiometrie spielt besonders bei der Katalyse eine Schlüsselrolle. Die ersten Arbeiten über Perowskiten als Isolatoren für Kondensatoren gehen bis zum

zweiten Weltkrieg zurück, während erst in den Jahren 1952 und 1953 von PARRAVANO über den Einsatz von Perowskiten als heterogene Katalysatoren berichtet wurde^[52-53].

2.3.1 Präparation von Perowskiten

Zur Herstellung von Perowskiten steht in der Literatur ein breites Spektrum von Methoden zur Verfügung. VOORHOEVE et al.^[56] berichteten in einem Review bereits in den 70ern über diese vielfältigen Methoden.

Eine der einfachsten Routen ist die Synthese über FESTKÖRPERREAKTIONEN^[57-59], bei der als Präkursoren Oxide oder Carbonate der Metalle zum Einsatz kommen. BRADOW et al.^[57] stellten über so eine Methode^[60] Katalysatoren mit der allgemeinen Struktur von $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Ru}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_3$ mit variierenden X-Werten her. Sie untersuchten dabei die Aktivität der Katalysatoren als TWC sowie das optimale Luft / Kraftstoff Verhältnis. Die präparierten Katalysatoren wiesen spezifische Oberflächen von ca. $1 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Des Weiteren konnte anhand der XRD-Diffraktogramme eine Nebenphase, die dem SrCrO_4 zugeordnet wurde, festgestellt werden. Nachteilig bei der Präparation über Festkörperreaktionen sind die hohen Temperaturen, kleine spezifische Oberflächen sowie inhomogene Mischungen, die zur Bildung von Nebenphasen führen. Die Problematiken während der Synthese mittels Festkörperreaktionen wurde von KALIAGUINE et al.^[58] sehr intensiv untersucht. Zur Vermeidung hoher Prozess-temperaturen und den damit einhergehenden kleinen Oberflächen benutzten sie bei der Herstellung von LaCoO_3 eine Kugelmühle. Die Synthese erfolgte nach der Methode des sog. „REACTIVE MILLING“³. Dabei wurde der Einfluss von Kugelmateriale als auch der Mahlzeit sowie der Atmosphäre auf die Oberfläche und die Zusammensetzung des synthetisierten Perowskites untersucht. Des Weiteren wurden während der Präparation Zusätze wie Natriumchlorid (NaCl), Zinkoxid (ZnO) und Ammoniumchlorid (NH_4Cl) verwendet. Mit Hilfe der XRD-Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass mit zunehmender Behandlungszeit reine Perowskitphasen hergestellt werden konnten. Beispielsweise war keine Präkursor-Phase nach acht Stunden Mahlen unter Sauerstoffatmosphäre zu detektieren. Die Erhöhung der Zeit des Mahlens führte zur Steigerung der BET-Oberfläche von $3 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $8 \text{ m}^2/\text{g}$. Die höchste Oberfläche von $105 \text{ m}^2/\text{g}$ konnte durch die Verwendung von den oben erwähnten Promotoren beobachtet werden. Mit Hilfe von Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) wurde erkennbar, dass in den mit Stahlkugeln präparierten Katalysatoren Spuren von Eisen zu finden waren, die wahrschein-

³ Bei der Synthese von LaCoO_3 nach dieser Methode werden zunächst pulverförmige Lanthanoxid, La_2O_3 , und Kobaltoxid, Co_3O_4 , genommen. Das La_2O_3 wird zuvor bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ für 24 Stunden kalziniert, um alle Lanthanhydroxide ins La_2O_3 zu überführen. Die Oxide werden in einem Verhältnis von Lanthan zum Kobalt $\text{La}/\text{Co} = 1$ eingewogen und in eine Ampulle gefüllt, in der sich drei Kugeln befinden. Die abgedichtete Ampulle wird danach mit Hilfe eines Schüttlers für unterschiedliche Zeiten betrieben. Die dabei durch die Reibung ansteigende Temperatur wird mittels Kühlung unter $300 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Die Atmosphäre der Synthese kann wahlweise durch die Verwendung von unterschiedlichen Dichtungen unter Luft oder durch andere Gase verändert werden.

lich in das Gitter in Form eines Substituenten eingebettet wurden. Durch die Verwendung von Wolfram-Karbid-Kugeln konnten die Verunreinigungen durch Eisen beseitigt werden.

Bei einem anderen Verfahren handelt es sich um das Lösen der entsprechenden Vorläufer in Wasser und das anschließende Trocknen sowie Kalzinieren. Neben der einfachen Durchführung dieser Methode zeigten jedoch Arbeiten^[61-64], dass aufgrund einer inhomogenen Durchmischung keine reinen Perowskitphasen präpariert werden konnten. Des Weiteren findet häufig bei der Präparation von Perowskiten die SOL-GEL-METHODE Anwendung. Bei diesem Verfahren wird zunächst eine wässrige Precursor-Lösung vorbereitet, in der danach ein Komplexbildner zugegeben wird. Als Komplexbildner werden in der Literatur Säuren wie Zitronensäure^[64-76], Maleinsäure^[77-79], Poly(acrylsäure)^[80] oder Oxalsäure^[81] verwendet. Anschließend erfolgt durch Erhitzen das Eindampfen der Lösung, das letztlich zur Phasenumwandlung von Sol zum Gel führt. Am Ende wird der Katalysator mittels Kalzinierung gebildet.

Eine weitere Methode ist die GEFRIERTROCKNUNG, bei der die ursprünglich in der Vorläuferlösung vorliegende Homogenität erhalten bleibt^[82]. BÖRGER und LANGBEIN^[83] stellten die Phasenausbildung von $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ bei der Synthese durch Festkörperreaktionen und der Gefriertrocknung gegenüber. Im Vergleich zu der Festkörperreaktionsmethode mit ca. 1200 °C wurde bei der Gefriertrocknung und Kalzinierung bereits bei 600 °C keine Bildung von intermediären Einzeloxiden beobachtet. Sie führten diesen Effekt darauf zurück, dass bei dem schnellen Einfrierprozess die Homogenität der Lösung beibehalten wurde.

Zum Herstellen von Perowskiten wird auch die LÖSUNGSMITTEL-OXIDATIONSMETHODE (Solution Combustion Synthesis) angewendet. Bei dieser Methode wird der Vorläuferlösung eine organische Substanz wie Glycin^[84-85], Sorbit^[86-87], Glucose^[88] oder Harnstoff^[89] zugegeben. Durch die schnelle Oxidation wird die für die Synthese benötigte Wärme gebildet. Diese organischen Substanzen erfüllen mehrere Zwecke: Sie bilden z.B. in wässriger Lösung mit den Metallkationen Komplexe und ermöglichen in der Lösung eine gute Homogenität. Weiterhin wird vermutet, dass diese eine selektive Ausfällung von bestimmten ionischen Spezies verhindern. Dadurch wird auch die Bildung von Nebenphasen unterdrückt.

Ferner ist die (CO)-FÄLLUNG eine der häufig verwendeten Routen. Hierbei werden aus unterschiedlichen Präkursoren nicht lösliche Verbindungen, wie Carbonate^[64, 76, 90-91], Oxalate^[64] oder Hydroxide^[92-94], ausgefällt, die bei den weiteren Nachbehandlungsvorgängen als Vorprodukte dienen. Die Verwendung von Fällungsmitteln und die nachfolgende Aufarbeitung des Produktes wirken sich nachteilig auf dieses Verfahren aus.

Außerdem können Perowskite über verschiedene Techniken der PYROLYSE hergestellt werden. Ausführliche Informationen zur Art der PYROLYSE (Sprüh oder Flammen) und deren Anwendungen bei der Präparation von Perowskitstrukturen können der Literatur^[95-99] entnommen werden. Eine sog. „SPRAY DECOMPOSITION“ Methode, die eine Kombination der Routen PYROLYSE sowie SOL-GEL-METHODE ist, wurde in der Arbeit von SONG et al.^[100] angewandt. Sie stellten diese Methode der (CO)-FÄLLUNG gegenüber und setzten die präparierten Katalysatoren bei der Methan- und CO-Oxidation ein.

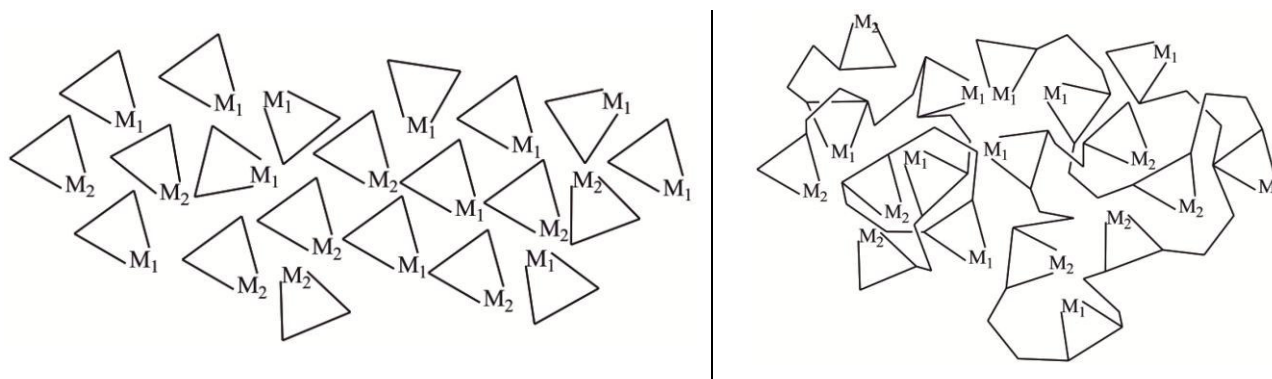


Abbildung 9: Darstellung der während der Präparation über PECHINI-METHODE beobachteten Reaktionen (Links: Komplexbildung, Rechts: Polymerbildung) nach^[101].

Neben den oben beschriebenen Synthesewegen wird die sog. PECHINI-METHODE^[102-115], die zur Gruppe der SOL-GEL-METHODEN gehört, bei der Darstellung von Perowskiten verwendet. Zudem ist das Verfahren für die Herstellung von Mischoxiden in der Literatur gut bekannt und verbreitet. Dabei wird eine α -Hydroxycarbonsäure, meist Zitronensäure, verwendet, um stabile Metallkomplexe zu bilden. Die gebildeten Komplexe gehen mit der Zugabe von mehrwertigen Alkoholen, Ethylenglycol (EG) oder Polyethylenglycol (PEG), eine Polyveresterungsreaktion ein. Die Darstellung der Bildung von Metallkomplexen sowie die für die Homogenität sehr wichtige Polymerbildung sind in Abbildung 9, wo M1 und M2 jeweils die Metalle A und B darstellen, schematisch zu sehen. Durch die Entfernung von Wasser wird ein Gel gebildet, das zur Immobilisierung der Kationen führt. Dies gewährleistet die Homogenität der Zusammensetzung. Letztlich wird der Katalysator mittels Kalzinierung gebildet.

2.3.2 Perowskit als Katalysator

In diesem Kapitel wird auf die Forschungsgebiete der Perowskite mit verschiedenen Strukturen eingegangen. Während ein allgemeiner Blick über die Struktur und die katalytische Aktivität von Perowskiten in dem Review von PENA et al.^[50] zu finden ist, stellen ROYER und DUPREZ^[116] in ihrem Übersichtsartikel ausführlich die Anwendungen von Perowskit-Katalysatoren für die CO-Oxidation dar. Darüber hinaus veröffentlichten ZHU et al.^[117] einen Übersichtsartikel, in dem neben den Präparations- und Charakterisierungsmethoden insbesondere die Nachbehandlung von NO_x (Oxidation,

Reduktion sowie Zersetzung von NO) an Perowskit-Katalysatoren im Detail dargestellt sind. An dieser Stelle ist die Veröffentlichung von MISHRA und PRASAD^[118] zu erwähnen, deren Schwerpunkt der Ruß-Oxidation an Perowskit-Katalysatoren gewidmet ist. In diesem Jahr wurden ergänzend zu diesen Veröffentlichungen zwei Reviews publiziert. In einem handelt es sich um den Einsatz von Perowskiten als heterogene Katalysatoren, während in dem anderen spezifisch über deren Anwendung als Drei-Wege-Katalysator berichtet wird^[119-120]

2.3.2.1 ABO₃

Um die katalytische Aktivität der nicht substituierten Perowskite, in der Zusammensetzung ABO₃, für die CO-Oxidation zu untersuchen, befassten sich VOORHOEVE et al.^[121] mit den 3d-Übergangsmetallen. Während der Katalysator BaTiO₃ schwache Aktivität aufwies, zeigte LaVO₃ unter den Testbedingungen niedrige Stabilität. Weiterhin fanden sie heraus, dass die Katalysatoren LaFeO₃ und LaNiO₃ bei einem mageren Eingangsstrom katalytisch inaktiv sind. Aus den mit einem stöchiometrischen Gasgemisch (CO : O₂, 2 : 1) durchgeführten Messungen ergab sich bezüglich des CO-Oxidationsvermögens folgende Reihenfolge LaCoO₃ > LaCrO₃ > LaMnO₃ > LaFeO₃. Propen wird in der Literatur bei der Abgasnachbehandlung sehr oft als Modellschubstanz verwendet.

Die oben beschriebene Reihe von Katalysatoren wurde von KREMENIC et al.^[122] über die SOL-GEL-METHODE präpariert und im Hinblick auf die Aktivität für die Oxidation von Propen und Isobuten untersucht. Hierbei kam auch ein Stoffstrom stöchiometrischer Zusammensetzung zum Einsatz. Das von VOORHOEVE et al. beobachtete labile Verhalten von LaVO₃ konnte in ihrer Arbeit, trotz des unterschiedlichen Syntheseweges, bestätigt werden. Jedoch konnten sie feststellen, dass sich die Aktivität der Zusammensetzungen für die beiden untersuchten Reaktionen, im Vergleich zu den bereits für die CO-Oxidation veröffentlichten Ergebnissen innerhalb der Reihe änderte (LaCoO₃ > LaMnO₃ > LaNiO₃ > LaCrO₃ > LaFeO₃). Die durchgeführten Sauerstoffadsorptionsmessungen, bei denen der LaCoO₃-Katalysator die höchste Sauerstoffadsorptionskapazität aufwies, zeigten mit den beobachteten Aktivitäten eine Korrelation.

SEIYAMA^[123] beschrieb danach in seinem Übersichtsartikel, dass die Bindungsenergie zwischen dem Metall und dem adsorbierten Sauerstoff im Gegensatz zu dem sich im Kristallgitter befindlichen Sauerstoff niedriger ist. Sie vermuteten, dass durch die niedrigere Bindungsenergie der adsorbierte Sauerstoff bereitwilliger an der Oxidationsreaktion teilnimmt. Zudem konnten sie zwischen den ermittelten BET-Oberflächen und der Aktivität der Katalysatoren keinen klaren Zusammenhang feststellen. NITADORI et al.^[124] befassten sich sowohl mit dem Einfluss der B-Seite als auch der A-Seite auf die Aktivität bezüglich der Propan-Oxidation. Dafür kamen für die A-Seite die Seltenerdmetalle (Ln) Lan-

than (La), Cer (Ce), Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Samarium (Sm), Europium (Eu) und Gadolinium (Gd) sowie für die B-Seite die 3d-Übergangsmetalle (ÜM) Cobalt (Co), Mangan (Mn) und Eisen (Fe) zum Einsatz. Die Untersuchungen zeigten, dass die Variation der Seltenerdmetalle keinen signifikanten Einfluss auf die Aktivität aufwies, während bei dem Einsatz von Übergangsmetallen erhebliche Unterschiede, ebenso wie in der Arbeit von KREMENIC et al.^[122] ($\text{LnCoO}_3 > \text{LnMnO}_3 \gg \text{LnFeO}_3$), bezüglich der Aktivität festzustellen waren. Die Autoren vermuteten, dass sich die Abweichung der Aktivitäten auf die unterschiedlichen ÜM-O Bindungsverhältnisse sowie die Ladungsdichten der Metalle zurückführen lässt. Des Weiteren postulierten NITADORI et al.^[124], dass der Einfluss der A-Seite der Perowskite auf die katalytische Aktivität kleiner als der Seite B ist. Eine bemerkenswerte Eigenschaft dieser Katalysatoren war, dass bei allen die detektierten Produkte lediglich H_2O und CO_2 waren.

CHEN et al.^[72] synthetisierten die gleiche Reihe von Katalysatoren, um sie bei der NO-Oxidation einzusetzen. Die bestimmten BET-Oberflächen der Katalysatoren befanden sich zwischen $10 \text{ m}^2/\text{g}$ und $22 \text{ m}^2/\text{g}$, der aktivste Katalysator LaCoO_3 wies eine Oberfläche von $16 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Diese Beobachtung stimmte mit den Ergebnissen von KREMENIC et al.^[122] überein. Die durchgeführten H_2 -TPR-Messungen zeigten zwei Reduktionssignale für LaCoO_3 , die im Gegensatz zu den LaMnO_3 und LaFeO_3 bei niedrigeren Temperaturen dennoch mit größerem H_2 -Verbrauch detektiert wurden. Dieser Hinweis deutet auf die größere Sauerstoffadsorptionskapazität des LaCoO_3 hin, welches während der Oxidation für die höhere Aktivität eine wichtige Rolle spielt. Mittels Ergebnissen der NO-TPR-Messungen konnten sie feststellen, dass die auf der Oberfläche adsorbierte NO-Menge für den Katalysator LaCoO_3 am höchsten war. Andere wichtige Forschungsgebiete der nicht substituierten Perowskite sind die Oxidation von Methan^[89, 97, 125-126], Benzol^[78] sowie von Ruß^[89, 127]. Des Weiteren werden Perowskite als Alternativen zu den im Kapitel 2.2.2 vorgestellten Katalysatoren für die selektive katalytische Reduktion mit HC^[128-129] (HC-SCR) und für die NO_x -Speicher-Reduktion (NSR)^[74] erforscht.

VOORHOEVE et al.^[121] postulierten zwei unterschiedliche Mechanismen bei der katalytischen Umsetzung an Perowskiten. Nach dem ersten Mechanismus nimmt der Katalysator an der Reaktion nicht teil, dafür stellt er aber die Atomorbitale mit passender Symmetrie und Energie zur Verfügung. Bei dem zweiten Mechanismus wird der Katalysator im Laufe der Reaktion verbraucht und wieder gebildet. Dabei wird der Sauerstoff aus dem Gitter von einem Edukt entfernt und nachfolgend erneut in die Gitterstruktur eingebaut wird. Während der erste unter dem Begriff „suprafacial catalysis“ bekannt wurde, wird der zweite Mechanismus, der ähnlich dem Prinzip von MARS-VAN KREVELEN abläuft, als „intrafacial catalysis“ bezeichnet. Die Untersuchungen von VOORHOEVE et al. zeigten ebenfalls, dass unter $350 \text{ }^\circ\text{C}$ die CO-Oxidation an Perowskit-Katalysatoren der 3d-Übergangsmetalle via „suprafacial catalysis“ abläuft. Dahingegen verläuft die NO-Reduktion über den vorgestellten zweiten Mechanismus „intrafacial catalysis“.

In der Veröffentlichung von NATILE et al.^[93] wurde der Einfluss der Präparation in Betracht gezogen. Der Katalysator LaCoO_3 wurde mittels SOL-GEL-METHODE, (CO)-FÄLLUNG sowie IMPRÄGNIERUNG synthetisiert. Mit Hilfe der aufgenommenen XRD-Diffraktogramme konnte festgestellt werden, dass nur die SOL-GEL-METHODE zur Bildung von rein rhomboedrischen Strukturen führte. Die über andere Methoden dargestellten Katalysatoren beinhalteten neben dem Wunschprodukt Phasen von La_2O_3 und $\text{La}(\text{OH})_3$, die durch XRD-Messungen nachgewiesen werden konnten. Weiterhin konnte anhand der DRIFTS-Aufnahmen, die in Anwesenheit von CO bei unterschiedlichen Temperaturen erfolgten, schlussgefolgert werden, dass der mit der SOL-GEL-METHODE präparierte Katalysator im Vergleich zu den anderen Katalysatoren bei niedrigerer Temperatur (ca. 50 K) das ganze CO zu CO_2 umsetzte.

In Kapitel 2.2 wurde bereits erwähnt, dass Ruthenium, trotz der hohen Aktivität, aufgrund der Bildung von flüchtigen Ruthenium(VIII)-tetraoxid (RuO_4) in der Autoabgaskatalyse als Aktivmetall keine Anwendung findet. Daher wird seit den 70er Jahren dem Versuch, Ruthenium in das Perowskitgitter einzubauen und somit eine Stabilisierung hervorzurufen, große Aufmerksamkeit geschenkt. In diesem Zusammenhang wurde von SHELEF et al.^[130] über FESTKÖRPERREAKTIONEN LaRuO_3 und BaRuO_3 synthetisiert, um diese bei der katalytischen Reduktion von NO unter stöchiometrischen Bedingungen mit dem RuO_2 zu vergleichen. Die bei 1180 °C durchgeführten thermogravimetrischen Messungen zeigten, dass unter Luftatmosphäre bei den Perowskit-Katalysatoren kein bzw. ein vernachlässigbarer Massenverlust, der auf die Bildung von RuO_4 oder RuO_2 zurückgeführt werden konnte, festgestellt wurde. Hingegen beobachteten sie unter reduzierenden Bedingungen die Bildung von BaO und metallischem Ruthenium. Des Weiteren wurde von LABHSETWAR et al.^[131] LaRuO_3 via (CO)-FÄLLUNG präpariert. Dieser Katalysator wurde im Hinblick auf die Aktivität für unterschiedliche Reaktionstypen, unter anderen TWC, untersucht. Mit diesem Katalysator konnten während der Testmessungen niedrige Light-off-Temperaturen, $\text{LOT}_{50\text{-CO}}$ und $\text{LOT}_{50\text{-C}_3\text{H}_6}$ kleiner als 200 °C, erzielt werden. Allerdings ergab eine Stabilitätsmessung mittels Thermogravimetrische Analyse (TGA), die bei 1100 °C unter Luftatmosphäre durchgeführt wurde, dass bereits unter 1000 °C Massenverluste auftraten. Weiterhin konnten sie nach dieser Messung mittels XRD nur Diffraktogramme, die der Struktur $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$ zuzuordnen waren, sehen. Die danach durchgeführte Reduktion führte jedoch anstatt der Rückbildung von LaRuO_3 zur Bildung von RuO_2 . Daher wurde geschlussgefolgert, dass LaRuO_3 unter cyclischen Bedingungen, die dem realen Betrieb eines Motors entsprechen, nicht stabil ist.

2.3.2.2 $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$

Wird an der A-Seite eines stöchiometrischen Perowskites ABO_3 eine Substitution mit einem A' durchgeführt, bei der das eingeführte Metall eine andere Oxidationsstufe als das Metall A aufweist, ändert sich die Oxidationsstufe des Metalls B. Dies findet statt, um die Elektroneutralität zu gewährleisten.

Beispielsweise führt die Substitution von Lanthanionen (La^{3+}) durch Strontiumionen (Sr^{2+}) bei der Verbindung LaMnO_3 zur Bildung von Mn^{4+} Kationen. Des Weiteren können durch Substitutionen an der A-Seite nichtstöchiometrische Verbindungen entstehen, wodurch zum einen Fehlstellen von Kationen (Sauerstoff) und zum anderen ein lokaler Überschuss von Ladungsträgern auftreten kann (siehe Kapitel 2.3). Wie diese Substitution auf die katalytische Aktivität einwirkt, wurde in der Arbeit von VOORHOEVE et al.^[121] am Beispiel der CO-Oxidation an $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ unter stöchiometrischen Bedingungen diskutiert. Während die Einführung von Ce^{4+} , welche die Reduktion von Co^{3+} zu Co^{2+} verursacht, die Reaktionsgeschwindigkeit bei gleicher Temperatur erhöht, sinkt diese bei der Substitution mit Sr^{2+} , das zur Bildung von instabilen Co^{4+} Kationen führt. Von ähnlicher Tendenz berichteten VOORHOEVE et al., wenn LaCrO_3 mit jeweils Cer und Kalium dotiert wird. Diesen Effekt erklärten sie mit der proportionalen Änderung der elektrischen Leitfähigkeit dieser Zusammensetzungen. Auf der anderen Seite wurde in dieser Arbeit geschildert, dass die Substitution von Strontium an LaCoO_3 bei den mit einem mageren Feed erfolgten Tests für die CO-Oxidation eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit verursacht. Diese konnte jedoch mit der Leitfähigkeit nicht erklärt werden.

Tabelle 1: Übersicht über die in der Literatur basierend auf der Struktur, $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$, verwendeten Metalle und untersuchten Testreaktionen.

| $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$ | | Reaktion | Referenz |
|---|----|-----------------------------------|-----------------------------|
| A' | B | | |
| Ce, Sr | Co | CO-Oxidation | [121, 132-133] |
| Ca, Ce | Cr | | [121] |
| Ag, Bi, Ce, Sr | Mn | | [70, 76, 100, 134-135] |
| Ce, Sr | Cr | C_3H_6 -Oxidation | [129] |
| Ba, Cs, K, Sr | Mn | | [88, 136] |
| Ag, Ba, Ca, Ce, Fe, Sr | Co | Methan-Oxidation | [97, 106, 123, 132, 137] |
| Ag, Ca, Ce, Sr | Mn | | [76, 92, 97, 100, 123, 138] |
| Sr | Fe | | [123] |
| Sr, Ce, Eu | Co | H_2 -SCR | [139] |
| Sr, Ce, Eu | Mn | | [139] |
| Sr | Fe | | [139] |
| Sr | Ni | | [139] |
| Ba, Ce, Cs, K, Sr | Co | NO-Reduktion & Ruß-Oxidation | [77, 140] |
| Ag, Cs, K | Mn | | [62, 77, 141] |
| Cs, Co | Fe | | [77, 140] |
| Ba, Cs, K, Sr | Mn | H_2 -Oxidation | [88] |
| Ce | Co | Ruß-Oxidation | [142] * |
| Ag | Fe | C_3H_6 -SCR | [128] |
| Sr | Co | Toluol Oxidation | [143] |
| Co | Fe | Reforming von Dodecan | [144] |
| Sr, Ce | Co | NO-Oxidation | [73, 145] |
| Sr | Ni | Wasser gas shift | [91] |
| Ce, Mg, Sr | Mn | Vinylchloride-Oxidation | [146] |

*: statt Lanthan kam Strontium zum Einsatz.

Bezüglich des Zusammenhangs zwischen Aktivität und Substitution wurden weitere Untersuchungen von SEIYAMA^[123] durchgeführt. Sie führten an einem mit Strontium dotierten Katalysator, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, ($x=0;0,2;0,4$ und 1) TPD-Messungen durch, um das Verhalten des adsorbierten Sauerstoffs zu verstehen. Dabei stellten sie bei allen Messungen zwei charakteristische Desorptionen (α - und β -Sauerstoff) fest. Die in Form einer breiten Schulter im niedrigeren Temperaturbereich von 400 °C bis 600 °C auftretende Desorption wurde den Vakanzen von Sauerstoff zugeschrieben. Diese Vakanzen können in der Struktur durch die Bildung von beispielsweise Co^{4+} oder durch Fehlstellen auftreten. Im Gegensatz dazu führten sie den zweiten scharfen Peak im Bereich von 750 °C bis 820 °C auf die Reduktion von Metall der B-Seite (z.B. Co^{3+} zu Co^{2+}) zurück.

Eine Übersicht über die in der Literatur verwendeten Metalle, die bei der Substitution von der A-Seite zum Einsatz kamen, sowie ein Teil der Testreaktionen sind in Tabelle 1 unter Angabe der Referenzen ausführlich dargestellt.

Tabelle 2: Bildung von Sauerstoffdefektstellen sowie höhere Oxidationszustände des Metalls B durch die Substitution an der A-Seite^[147].

| | | | |
|--|--|--|--|
| $\begin{array}{cccc} \text{O}^{2-} & \text{B}^{3+} & \text{O}^{2-} & \text{B}^{3+} & \text{O}^{2-} \\ \text{A}^{3+} & \text{O}^{2-} & \text{A}^{3+} & \text{O}^{2-} & \text{A}^{3+} \\ \text{O}^{2-} & \text{B}^{3+} & \text{O}^{2-} & \text{B}^{3+} & \text{O}^{2-} \\ \text{A}^{3+} & \text{O}^{2-} & \text{A}^{3+} & \text{O}^{2-} & \text{A}^{3+} \end{array}$ | $\begin{array}{cccc} \text{O}^{2-} & \text{B}^{4+} & \text{O}^{2-} & \text{B}^{3+} & \text{O}^{2-} \\ \text{A}^{3+} & \text{O}^{2-} & \text{A}^{2+} & \text{O}^{2-} & \text{A}^{3+} \\ \text{O}^{2-} & \text{B}^{3+} & \text{O}^{2-} & \text{B}^{4+} & \text{O}^{2-} \\ \text{A}^{3+} & \text{O}^{2-} & \text{A}^{2+} & \text{O}^{2-} & \text{A}^{3+} \end{array}$ | $\begin{array}{cccc} \text{O}^{2-} & \text{B}^{3+} & \text{O}^{2-} & \text{B}^{3+} & \text{O}^{2-} \\ \text{A}^{3+} & \text{O}^{2-} & \text{A}^{2+} & \text{O}^{2-} & \text{A}^{3+} \\ \text{O}^{2-} & \text{B}^{3+} & \parallel \parallel & \text{B}^{3+} & \text{O}^{2-} \\ \text{A}^{3+} & \text{O}^{2-} & \text{A}^{2+} & \text{O}^{2-} & \text{A}^{3+} \end{array}$ | $\begin{array}{cccc} \text{O}^{2-} & \text{B}^{4+} & \text{O}^{2-} & \text{B}^{3+} & \text{O}^{2-} \\ \text{A}^{2+} & \text{O}^{2-} & \text{A}^{2+} & \text{O}^{2-} & \text{A}^{3+} \\ \text{O}^{2-} & \text{B}^{3+} & \parallel \parallel & \text{B}^{4+} & \text{O}^{2-} \\ \text{A}^{3+} & \text{O}^{2-} & \text{A}^{2+} & \text{O}^{2-} & \text{A}^{2+} \end{array}$ |
| ABO_3 | $\text{A}_x^{2+}\text{A}_{1-x}\text{B}_{1-x}^{3+}\text{B}_x^{4+}\text{O}_3$ | $\text{A}_x^{2+}\text{A}_{1-x}\text{B}^{3+}\text{V}_z\text{O}_{3-z}$ | $\text{A}_x^{2+}\text{A}_{1-x}\text{B}_{1-y}^{3+}\text{B}_y^{4+}\text{V}_z\text{O}_{3-z}$ |
| | | $z = x / 2$ | $z = (x + y) / 2$ |

WU et al.^[147] stellten die mögliche Strukturen schematisch dar, die bei der Substitution mit einem A^{2+} Ion an der A-Seite eines ABO_3 gebildet werden können. Diese Möglichkeiten sind in Tabelle 2, in der $\parallel \parallel$ und V auf die Sauerstoffvakanzen zurückzuführen sind, zu finden. Anhand der Darstellung (Tabelle 2) wird deutlich, dass durch die Dotierung die oben erwähnten Sauerstoffdefektstellen oder die Bildung von höheren Oxidationsstufen des B-Metalls nicht nur in einzelnen Kristallen, sondern auch kombiniert in einem Kristall auftreten können.

2.3.2.3 $\text{AB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$

Wie bereits anhand der Untersuchungen von NITADORI et al.^[124] festgestellt wurde, wird die katalytische Aktivität der Perowskite hauptsächlich von der Auswahl des Metalls an der B-Seite bestimmt, weshalb die Auswahl des wirkenden Metalls von großer Bedeutung ist. Daher kann die Dotierung an der Seite B, neben den oben erwähnten Effekten, zu anderen Phänomenen führen. So beispielsweise

entsteht durch die Kombination von zwei unterschiedlichen Ionen der B-Seite ein sog. „synergetic effect“^[148-149]. Dies kann auch bei den Zusammensetzungen, bei denen die Metalle B und B' die gleiche Oxidationsstufen haben, beobachtet werden^[149].

MIZUNO et al.^[150] stellten Katalysatoren her, die die allgemeine Zusammensetzung von $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($X = 0; 0,3; 0,4; 0,5$ und 1) haben, um den Einfluss von der Dotierung auf die Aktivität für die Abgasnachbehandlung von Ottomotoren wichtigen Reaktionen, wie CO-Oxidation und NO-Reduktion mittels CO, zu untersuchen. Dabei wurden für die Charakterisierung der Katalysatoren die Methoden XRD, XPS und BET verwendet. Zum Vergleich der Aktivität bestimmten sie die Geschwindigkeitskonstante und stellten dabei fest, dass sich für den Wert $X = 0,4$ ein Optimum ergab. Die berechneten Konstanten für die Oxidation waren jeweils 400 und 5000 fach größer als die nicht substituierten LaMnO_3 und La_2CuO_4 ⁴. Sie beobachteten, dass die Aktivität des Katalysators mit der Reduktionsfähigkeit und der adsorbierten CO-Menge eine Korrelation zeigte. Sie setzten dabei die Katalysatoren LaMnO_3 und $\text{La}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_3$ für die Propan-Oxidation ein. Die Resultate zeigten jedoch, dass diese Substitution im Gegensatz zu der CO-Oxidation zu einer schwachen Senkung der Aktivität führte. So vermuteten sie, dass dieser Effekt mit diesem Metallpaar auf die CO-Oxidation beschränkt ist. Des Weiteren erklärten die Autoren, dass der „synergetic effect“ durch die Kombination von zwei Effekten, nämlich der Aktivierung des CO an Kupfer sowie der hohen Aktivität des Gittersauerstoffs von Manganoxid, entsteht. Die XRD-Aufnahmen zeigten, mit steigenden X-Werten, die Bildung von Nebenphasen, wie CuO und La_2CuO_4 . Weiterhin konnte kein Zusammenhang zwischen der Aktivität und der BET-Oberfläche erkannt werden.

Ein eingehender Blick auf die an der B-Seite verwendeten Metalle, aber auch auf die angewandten Testreaktionen, ist der Tabelle 3 zu entnehmen.

Zur Erhöhung der aktiven Oberfläche^[120] und der Resistenz gegenüber Schwefel^[153] sowie der Aktivität bei niedrigen Temperaturen werden Edelmetalle (Pd, Pt, Rh, Ru), trotz der vielversprechenden Aktivität der Perowskite und wie bereits im Kapitel 2.3.2.1 erwähnt, als Dotierung an der B-Seite eingebaut. Weiterhin soll die Substitution die Reaktion des Edelmetalls mit dem Träger und durch die Fixierung im Gitter, ein Leaching⁵ des Edelmetalls verhindern^[65].

⁴ Für den Wert $X = 1$ statt LaCuO_3 lässt sich die Struktur La_2CuO_4 , die mittels XRD von GALLAGHER et al. [151] detektiert wurde, bilden. Von der erwarteten Struktur wurde von DEMAZEAU et al. [152] hier auch zwar berichtet aber diese scheint unter den Messbedingungen instabil zu sein.

[151] P. K. Gallagher, D. W. Johnson, E. M. Vogel, *Journal of the American Ceramic Society* **1977**, *60*, 28-31.

[152] G. Demazeau, C. Parent, M. Pouchard, P. Hagemuller, *Materials Research Bulletin* **1972**, *7*, 913-920.

⁵ Unter Leaching ist in diesem Zusammenhang folgendes zu verstehen: Zum einen das Aufdampfen des Metalls in die Gasphase zum anderen den Austrag kleiner Metalpartikel durch die Gasphase.

Tabelle 3 Übersicht über die in der Literatur basierend auf der Struktur, $\text{LaB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$, verwendeten Metalle und untersuchten Testreaktionen.

| B | $\text{LaB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$ | Reaktion | Referenz |
|----------|---|-----------------------------------|--------------------------|
| Al | Mn | CO-Oxidation | [154] |
| Co | Mn, Cr, Fe, Ni, Cu | | [155-157] |
| Co | Fe | | [156]* |
| Ni | Co | | [158] |
| Fe | Cu, Pd | | [71] |
| Mn | Cu | | [76, 115, 159] |
| Mn | Ni, Zn, Cu | C_3H_6 -Oxidation | [88] |
| Al | Mn | Methan-Oxidation | [154] |
| Mn | Pd, Fe, Mo, Cu | | [109, 115, 153, 160-161] |
| Fe | Pd | | [161-162] |
| Co | Pd | | [161] |
| Ti | Mg, Pd | | [163] |
| Co | Cu | C_3H_6 -SCR | [67] |
| Mn | Cu | | |
| Fe | Cu, Pd | | |
| Mn | Fe, Mo | H_2O_2 | [164] |
| Cu | Pd | TWC | [165] |
| Co | Pd | | [166] |
| Mn | Fe, Rh, Pd | | [65, 84, 99] |
| Mn | Ni | | [167] |
| Mn | Cu, Fe, In, Mg | | [168]* |
| Mn | Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Ta, Zr | NO-Zersetzung | [168]** |
| Co | Fe | NO-Reduktion & Ruß-Oxidation | [140] |
| Co | Fe | N_2O -Zersetzung | [169] |
| Co | Fe | Nicht chlorierte HC | [170] |
| Mn | Ni, Zn, Cu | H_2 -Oxidation | [88] |
| Co | Ru | Diesel Reforming | [112-113] |

* :statt Lanthan kam Strontium zum Einsatz.

** :statt Lanthan kam Barium zum Einsatz.

Bei voller Last eines Motors werden in einem Abgaskatalysator, insbesondere einem TWC, hohe Temperaturen erreicht, die an dem Aktivmetall Sinterungsvorgänge hervorrufen können. Weiterhin herrschen im Betrieb eines Ottomotors zyklische Bedingungen, die aus einem Wechsel zwischen oxidierender und reduzierender Atmosphäre bestehen. Die hohen Temperaturen und zyklischen Bedingungen führen mit der Zeit zu einem Partikelwachstum des Edelmetalls auf dem Träger. Diese Probleme werden in den letzten Jahren durch den näheren Einbau des Katalysators zum Motor sowie Präparation der Katalysatoren mit hoher Edelmetallbeladung umgangen^[9, 171].

Über diese Maßnahmen hinaus wurde von NISHIHATA et al.^[171] ein sog. „intelligent“-Katalysator, dessen Struktur auf einer an der B-Seite substituierten Perowskits basiert, entwickelt. Dieser Katalysator zeichnet sich dadurch aus, dass er sich unter fluktuierenden Bedingungen (mager / fett) regeneriert.

Um diesen Effekt mit einem kommerziell eingesetzten Pd / Al₂O₃ Standard-Katalysator zu vergleichen, wurden der Perowskit und der Standard an einem Motorprüfstand bei 900 °C und für 100 h unter dynamischen Bedingungen gealtert. Während dieser Alterung wurden die Aktivität dieser Katalysatoren vermessen (siehe Abbildung 10).

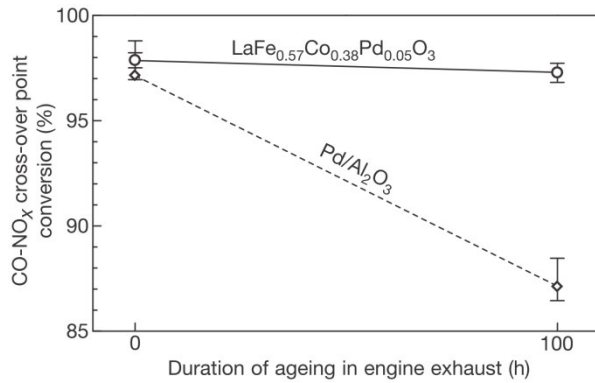


Abbildung 10: Aktivitätsänderung der zwei Katalysatoren während der Alterungsmessungen^[171].

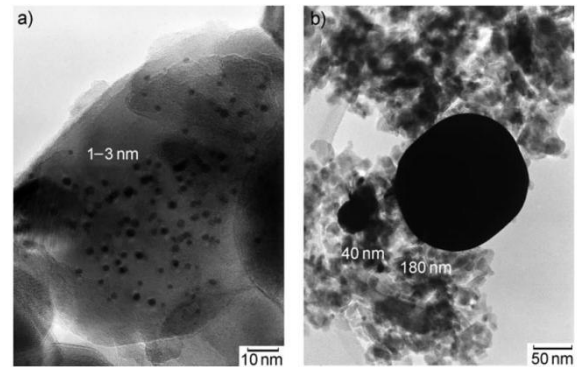


Abbildung 11: TEM-Aufnahmen nach 100 Stunden Alterung. a) CaTi_{0.95}Pt_{0.05}O₃ und b) Pt / γ-Al₂O₃^[9]

Anhand dieser Messungen wurde eine Aktivitätsabnahme von größer als 10 % über die Zeit des kommerziellen Pd-Katalysators festgestellt, während es bei dem Perowskit-Katalysator nahezu unverändert blieb. Um mögliche Strukturänderungen im Laufe der Alterung, die unter anderem wegen der wechselnden Bedingungen auftreten können, abzubilden, wurden an dem Katalysator drei unterschiedliche Nachbehandlungen (Oxidation-Reduktion-Oxidation) vorgenommen. Mit Hilfe der Pd-O-Abstände, die mittels EXAFS-Messungen (extended X-ray absorption fine structure spectroscopy) bestimmt wurden, konnte das Einbauen von Pd bei dem oxidierten und reoxidierten Katalysator bestätigt werden. Des Weiteren stellten NISHIHATA et al.^[171] durch die XAD- (x-ray anomalous diffraction) und XANES-Ergebnisse (X-ray absorption near edge structure) die Segregation des Palladiums aus dem Gitter bei dem reduzierten Katalysator fest. Wie sich die Partikelgröße des Edelmetalls unter diesen Bedingungen verhält, wurde in einer weiteren Studie von TANAKA et al.^[9] veröffentlicht. Sie führten ähnliche Alterungsversuche an CaTi_{0.95}Pt_{0.05}O₃ und Pt / γ-Al₂O₃ durch. So konnten sie die Unterdrückung des Wachstums durch den Einsatz eines „intelligent“-Katalysators (siehe Abbildung 11) zeigen. Demnach wird durch den postulierten Mechanismus das Edelmetall, unter reduzierender Atmosphäre, aus dem Gitter migriert, so dass es sich auf der Oberfläche des Gitters befindet. Steigt die Sauerstoffkonzentration, so werden die Metallpartikel in das Gitter eingebaut.

Mit dieser Entwicklung fand in 2002 die erste kommerzielle Anwendung eines Perowskit-Katalysators in einem Ottomotor statt^[9]. Laut einer Veröffentlichung von TANAKA et al.^[172] erreichte in 2005 die Anzahl der zugelassenen Fahrzeuge, welche mit dieser Technologie ausgestattet wurden, 1,5 Millionen.

Neben der oben vorgestellten Substitution werden Edelmetalle auch über andere Methoden, wie INCIPIENT WETNESS^[173-174] sowie IMPRÄGNIERUNG, mit Perowskiten in Wechselwirkung gebracht. So untersuchten GIEBELER et al.^[126] den Einfluss von der Präparation auf die Struktur und die Aktivität im Hinblick auf die Methan-Oxidation. Sie verglichen die SOL-GEL-METHODE mit der IMPRÄGNIERUNG und fanden heraus, dass die Kristallstruktur und die BET-Oberfläche von der Herstellungsmethode unbeeinflusst waren. Jedoch beobachteten sie eine höhere Aktivität der via IMPRÄGNIERUNG präparierten Katalysatoren. Diese führten sie auf die leichtere Reduzierbarkeit der Katalysatoren zurück, die mittels H₂-TPR und TPR-O₂ festgestellt wurde. MEILIN et al.^[175] führten eine Studie durch, bei der Gold auf einen LaMnO₃-Katalysator via „DEPOSITION-PRECIPIATION“ gebracht wurde. Der hergestellte Katalysator wies bei der CO-Oxidation bei 130 °C einen Umsatz von 100 % auf. Die Stabilität dieses Katalysators wurde durch Langzeitmessungen untersucht. Dabei wurde innerhalb von 100 Stunden ein Aktivitätsverlust von ca. 10 % beobachtet. Die an frischen und ausgebauten Katalysatoren durchgeführten XPS-Messungen zeigten eine Zunahme des metallischen Goldes. Diese Beobachtung führten die Autoren auf die Segregation des Goldes aus dem Gitter zurück. Gestützt wurde diese Interpretation anhand der XRD-Aufnahmen, die jeweils an beiden Proben durchgeführt wurden. Während die frische Probe nur die Perowskitstruktur zeigte, konnten an der Ausbauprobe Reflexe, die dem Au⁰ zuordnen sind, festgestellt werden.

2.3.2.4 A_{1-x}A_xB_{1-y}B_yO₃

Im Folgenden werden die in den Kapiteln 2.3.2.2 und 2.3.2.3 vorgestellten Effekte aufgegriffen und die Arbeiten, bei denen sowohl an der A- als auch an der B-Seite eine Substitution durchgeführt wurde, vorgestellt. Die Forschung an solchen Perowskiten für die Abgasnachbehandlung geht bis in das Jahr 1975 zurück^[56].

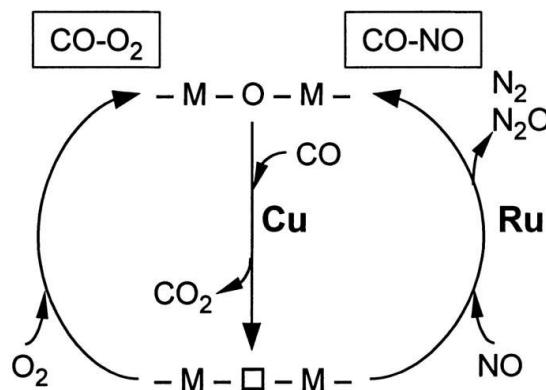


Abbildung 12: Ein mögliches Reaktionsschema für die CO-Oxidation und NO-Reduktion an einem La_{0,8}Sr_{0,2}Al_{1-2y}Cu_yRu_yO₃^[176].

In der Veröffentlichung von BRADOW et al.^[57] wurde die optimale Beladung von Ruthenium für die Zusammensetzung $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Ru}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_3$ ($0,025 \leq x \leq 0,1$) untersucht. Bei den Testmessungen kam ein Gasgemisch mit der Zusammensetzung eines Ottomotors zum Einsatz. Die Testmessungen fanden bei einer Temperatur von 550 °C und bei einer Raumgeschwindigkeit (GSHV; gas hourly space velocity) von 33000 h⁻¹ statt. Anhand der Ergebnisse, die Messungen fanden in Abwesenheit von H₂O statt, konnte kein signifikanter Einfluss der Beladung auf die Aktivität der HC-Oxidation und NO-Reduktion festgestellt werden. Die Autoren vermuteten, dass z.B. das Reforming der Kohlenwasserstoffe in Anwesenheit von Wasser deutlich langsam ablaufen soll. Darüber hinaus wurde bei der CO-Oxidation ein signifikanter Unterschied in Gegenwart von H₂O beobachtet. Die Beobachtung wurde damit erklärt, dass die Katalysatoren die Wassergas-shift-Reaktion begünstigen, durch welche der gebildete H₂ zur Erhöhung der NO-Reduktion im mageren Bereich führen könnte.

Von dem positiven Effekt der Dotierung mit Strontium für die Methan- und Propen-Oxidation wurde jeweils von SEIYAMA et al.^[123] und NITADORI et al.^[124] berichtet. Des Weiteren konnte die Steigerung der Aktivität der CO-Oxidation sowie der NO-Reduktion durch den Einsatz der Metalle, Ru und Cu, in den Arbeiten^[57, 130, 150] beobachtet werden.

Tabelle 4 Übersicht über die in der Literatur, basierend auf der Struktur $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{B}_{1-2y}\text{B}'_y\text{B}''_y\text{O}_3$, verwendete Metalle und untersuchten Testreaktionen.

| $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{B}_{1-2y}\text{B}'_y\text{B}''_y\text{O}_3$ | | | | Reaktion | Referenz |
|---|----------------|--------|------------|--|----------|
| A | B | B' | B'' | | |
| Sr | Co | Pt | Ru | TWC | [56] |
| Sr | Cr | | Ru | | [57] |
| Sr | Co | Bi | Pd | | [66] |
| Sr | Cr | | Ru | CO-Oxidation | [177] |
| Sr | Al, Co, Fe, Mn | Cu, Ni | Ru, Ti | | [176] |
| Sr | Co | Cu | Ru | | [178] |
| Sr | Al, Co, Fe, Mn | Cu, Ni | Ru, Ti | SCR-CO | [176] |
| Sr | Co | Cu | Ru | | [178] |
| Ce | Mn | Ag, Cu | Pd, Fe, Mo | | [179] |
| Ce | Co | Fe | | VOC-Oxidation | [132] |
| Sr | Co | Fe | | | [143] |
| Sr | Mn | Zr | | C ₃ H ₆ -Oxidation | [136] |
| Ce | Fe | Ni | | Methan Reforming | [108] |
| K | Mn | Cu | | NO-Reduktion & Ruß-Oxidation | [180] |

Diese Beobachtungen wurden von TERAOKA et al.^[176] berücksichtigt, die eine Reihe von Katalysatoren präparierten, die die allgemeine Struktur von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{M}_y^{3+}\text{M}'_y^{2+}\text{M}''_y^{4+}\text{O}_3$ ($X = 0; 0,1; 0,2; 0,3$), ($\text{M}^{3+} = \text{Al, Mn, Fe, Co}$), ($\text{M}^{2+} = \text{Cu, Ni}$) und ($\text{M}^{4+} = \text{Ru, Ti}$) aufwiesen. Dabei untersuchten sie den

Promotoreffekt des Metallpaares M^{4+}/M^{2+} im Hinblick auf die Aktivität bei der CO-Oxidation und der CO-SCR. Die Testmessungen wurden mit einer modifizierten Verweilzeit (W/F) von $0,4 \text{ g}_{\text{Kat}} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}$ bei einer Feedzusammensetzung von 0,5 Vol. % CO und 0,5 Vol. % CO in Helium sowie 1 Vol. % CO und 5 Vol. % O_2 in Helium mit einer Aufheizrate von 10 K/min durchgeführt. Für beide Reaktionen erwiesen sich die Aluminium basierten Cu/Ru-Katalysatoren am aktivsten.

Bei weiteren Schritten variierten sie die Beladung des Cu/Ru-Paares ($y = 0,05; 0,1; 0,2$), um ein Optimum zu finden. Dabei stellten sie fest, dass die Aktivität mit steigenden y -Werten bis 0,2 zunahm und für den Wert größer als 0,2 abnahm. Als Erklärung dafür griffen die Autoren auf die Ergebnisse von XRD-Aufnahmen zurück. Diese ergaben, dass bei einer höheren Beladung $> 0,2$, neben der gewünschten Struktur, Nebenphasen, wie LaRuO_3 und La_2CuO_4 , aufzufinden waren. Sie vermuteten daraufhin, dass das Cu/Ru-Paar als Promotor agiert, solange es sich im Gitter in eingebauter Form befindet. Weiterhin kamen die Autoren zur Schlussfolgerung, dass Kupfer in diesem System hauptsächlich für die CO-Oxidation verantwortlich ist, während Ruthenium bei der NO-Reduktion eine wichtige Rolle spielt. Aus diesem Grunde wurde für den Mechanismus der beiden Reaktionen ein Konzept, wie in Abbildung 12 schematisch dargestellt, vorgeschlagen. Zur besseren Veranschaulichung sind einige der verwendeten Katalysatorsysteme, die an beiden Seiten substituiert wurden und die verwendeten Testreaktionen in Tabelle 4 aufgelistet.

3 Aufgabenstellung

Die in den Kapiteln 2.2.1 bis 2.2.2.4 dargestellten Katalysatoren, die in der Nachbehandlung von Abgasen zum Einsatz kommen, weisen alle die gemeinsame Eigenschaft auf, mindestens ein Edelmetall als Aktivsubstanz zu beinhalten. Auf der einen Seite führen die legislativen Grenzen, die von Jahr zu Jahr strikter werden, zu neuen Anwendungsfeldern (2-Taktmotoren und mobile Arbeitsgeräte) von Abgasnachbehandlungssystemen. Weiterhin spielt die weltweit steigende Anzahl der zugelassenen Fahrzeuge eine enorme Rolle bei der zunehmenden Nachfrage an den zum Einsatz kommenden Edelmetallen. Auf der anderen Seite wird die Abgasnachbehandlungsindustrie mit den konkurrierenden Einsatzgebieten wie beispielsweise Brennstoffzellen sowie eingeschränkten Ressourcen dieser Metalle konfrontiert. Eine weitere Problematik der kommerziellen Katalysatoren ist die Abnahme der Aktivität über die Produktlebensdauer, die insbesondere durch Sintern und Leaching verursacht wird. Aus den zuvor genannten Gründen ist die Notwendigkeit, Katalysatoren mit niedrigerer oder gar ohne jegliche Edelmetallbeladung zu entwickeln, besonders groß.

Perowskite bieten aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften, wie beispielsweise der hohen Temperaturbeständigkeit sowie der großen Vielfältigkeit, die Möglichkeit derartige Katalysatoren zu entwickeln. Besonders die Vielfältigkeit in ihren Zusammensetzungen war der Ausgangspunkt für diese Dissertation, mit der ein Beitrag geleistet werden soll, um neue Zusammensetzungen, die auf Perowskitstrukturen basieren, zu erforschen. Diese sollten zunächst pulverförmig im Hinblick auf ihre Aktivität für unterschiedliche Einsatzgebiete der Abgasnachbehandlung wie Drei-Wege-Katalysator (TWC), Methanoxidationskatalysator (MOC) und Dieseloxidationskatalysator (DOC) untersucht werden. Obwohl eine große Anzahl von Veröffentlichungen bekannt ist, bei denen die Perowskite bezüglich ihrer Aktivität in den ersten oben benannten zwei Einsatzgebieten untersucht werden, findet sich in der Literatur nur ein Beispiel (KIM et al.^[181]), in dem verschiedene Zusammensetzungen von Perowskitstrukturen als DOC untersucht wurden. Außerdem wurden viele in der Literatur veröffentlichte Untersuchungen zu Perowskiten mit Hinblick auf die Abgasnachbehandlung bei sehr kleinen Raumzeitgeschwindigkeiten und langsamen Heizrampen durchgeführt. Diese lassen jedoch nur eingeschränkte Rückschlüsse auf die katalytische Aktivität eines zu testendem Katalysators im realen Betrieb zu.

In dieser Arbeit wurde die Grundzusammensetzung $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{B}'_y\text{B}''_z\text{O}_3$ ($X=0;0,2$, $Y=0;0,1;0,2$ und $Z=0;0,1;0,2$) verwendet. In den vorigen Kapiteln wurden die Metalle aufgeführt, wie in der freien Literatur beschrieben, die bislang bei der Substitution von Perowskiten in Betracht gezogen wurden. Hierbei wurden für die Seite A die Metalle Silber (Ag), Cer (Ce), Bismut (Bi) und Strontium (Sr) verwendet, während die Stellen B' und B'' mit den Metallen Silber (Ag), Kupfer

(Cu), Chrom (Cr), Molybdän (Mo), Nickel (Ni) und Titan (Ti) sowie Ruthenium (Ru) und Palladium (Pd) besetzt wurden. Um einen begrenzten Untersuchungsraum zu definieren, der sich aus den oben erwähnten Zusammensetzungen ergibt, wurde eine Matrix erstellt, die aus 84 Zusammensetzungen besteht. Es ist hier wichtig zu erwähnen, dass die meisten der Zusammensetzungen nicht Literatur bekannt waren. Aufgrund der hohen Anzahl an Zusammensetzungen und der Notwendigkeit jede dieser Zusammensetzungen für die drei Testreaktionen (TWC, MOC und DOC) zu vermessen, war der Aufbau und die Validierung einer Hochdurchsatz-Versuchsapparatur für das Gelingen dieser Arbeit eine Grundvoraussetzung. Diese Apparatur sollte die folgenden Anforderungen erfüllen:

- Sequenzieller Hochdurchsatz-Messbetrieb
- Hohe Raumzeitgeschwindigkeiten bis 135000 h^{-1} bzw. kleine $W/F = 2 \cdot 10^{-4} \text{ g}_{\text{Kat}} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}$
- Schnelle Aufheizrate (bis 60 K/min) und Abkühlrate (bis 50 K/min)
- Für die Bestimmung der LOTs eine schnelle Analytik
- Vollautomatisierte zyklische Fahrweise

Nach dem Screening der kompletten Matrix (84 Elemente) sollte das Katalysatordesign ausgewählter Proben bezüglich der Kalzinierungstemperatur und der Edelmetallbeladung untersucht werden. Ein weiterer Schwerpunkt der Dissertation lag auf der Entwicklung einer Präparationsmethode, die für die Herstellung von auf Perowskitstruktur basierten Katalysatoren verwendet werden kann und das Potenzial für ein industrielles „Scale-up“ bietet. Als weiterer Aspekt sollten darüber hinaus Monolithe mit ausgewählten Zusammensetzungen beschichtet und bezüglich ihrer Aktivität unter Diesellabgasbedingungen getestet werden. Dafür war es notwendig, einen Reaktor auszulegen, in dem diese Testmessungen durchgeführt werden konnten.

Begleitend sollten im Laufe dieser Arbeit Charakterisierungsmessungen durchgeführt werden. Induktiv gekoppeltes Plasma-optische Emissionsspektrometrie-Messungen (ICP-OES) wurden durchgeführt, um zu überprüfen, ob Ruthenium während der Präparation oder Testmessung als flüchtiges Oxid aus der Perowskitstruktur entfernt wurde. Mit Hilfe von N_2 -Physisorptionsmessungen wurde die BET-Oberfläche der Katalysatoren bestimmt. Die Partikelgrößenverteilung mancher Katalysatoren wurde durch Laser-Lichtstreuungsspektroskopie bestimmt. Die Kristallstruktur der Katalysatoren wurde mittels XRD-Aufnahmen im Hinblick auf die Bildung der Perowskitstrukturen sowie auf ihre Reinheit hin untersucht. Qualitative Aussagen über die Reduzierbarkeit bzw. die Defektstrukturen bestimmter Katalysatoren konnten durch die Verwendung der Temperatur Programmierter Reduktion (TPR) erhalten werden. Die Zusammensetzung der Oberflächen wurde mittels XPS-Messungen bestimmt.

4 Experimenteller Teil

Bei den getesteten Katalysatorzusammensetzungen handelt es sich um Abwandlungen der allgemeinen Summenformel $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{B}_y\text{B}'_z\text{O}_3$, bei der die Werte von x, y sowie z im Bereich von 0 bis 0,2 variiert wurden. An der Stelle A wurde je eines der Metalle Strontium, Cer, Silber oder Bismut eingesetzt, während die Stellen B und B' mit den Metallen Titan, Nickel, Molybdän, Chrom, Ruthenium oder Palladium besetzt wurden. Basierend auf diesem Schema wurde eine Matrix von 84 Zusammensetzungen erstellt.

4.1 Katalysatorpräparation

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Pulverkatalysatoren nach zwei unterschiedlichen Präparationsmethoden hergestellt; der modifizierten PECHINI-METHODE in Anlehnung an die Arbeiten von KAKIHANA^[102] und POPA^[103] sowie nach der SPRÜH-PYROLYSE in Anlehnung an die Veröffentlichung von BENEL^[98]. Die Beschichtung der Monolith-Katalysatoren erfolgte durch DIP-COATING. Während die Präparation in den Forschungslaboratorien der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt wurde, fand die Beschichtung der Monolithen im Forschungslaboratorium der Firma W. C. HERAEUS GmbH statt.

Die unter den Kapiteln 4.1.1 und 4.1.2 dargestellten Präparations-Vorschriften sind beispielhaft für die Zusammensetzung $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$ aufgeführt.

Eine Übersicht über die verwendeten Chemikalien und Gase befindet sich im Anhang (Tabelle 20 und Tabelle 21). Des Weiteren sind alle über die modifizierte PECHINI-METHODE präparierten Katalysatoren in den Tabelle 22 bis 22 aufgelistet. Wie oben erwähnt, wurden einige ausgewählte Zusammensetzungen auch durch SPRÜH-PYROLYSE hergestellt. Diese sind in den Tabellen der präparierten Katalysatoren blau markiert. Die Zusammensetzungen der beschichteten Monolithen sind in Tabelle 40 im Anhang zu finden.

4.1.1 Modifizierte PECHINI-METHODE

In Anlehnung an die Arbeiten von POPA und KAKIHANA^[102-103] wurde zunächst 60 mmol (11,44 g) Zitronensäure in einem 100 ml Rundkolben in 10 ml H_2O gelöst und auf 60 °C erhitzt. Zu dieser Lösung wurde, in ca. 40 ml H_2O gelöst, 16 mmol $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (6,92 g), 4 mmol $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (0,86 g), 16 mmol MnCO_3 (1,84 g), 2 mmol $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \times \text{H}_2\text{O}$ (0,59 g) und (1,28 g) einer Lösung mit 16,7 Ma % Pd-Gehalt zugegeben. Hierbei betrug das Stoffmengenverhältnis Zitronensäure zu den gesamten Metallatomen 1,5. Diese Vorläufer-Zitronensäure Lösung wurde bei 60 °C zwei Stunden

gerührt, um stabile Zitronensäure-Metall-Komplexe zu bilden. Im Anschluss wurde der Komplexlösung bei 60 °C 3,36 ml (60 mmol) Ethylenglycol (EG) zugegeben. Die Mischung wurde langsam von 60 °C auf 90 °C aufgeheizt und ca. fünf Stunden gerührt, damit eine Polyveresterungsreaktion stattfand und das überschüssige H₂O entfernt werden konnte. Das am Ende gebildete Gel wurde 48 Stunden lang bei 200 °C im Heizschrank getrocknet. Dabei wurde eine Zunahme des Volumens beobachtet.

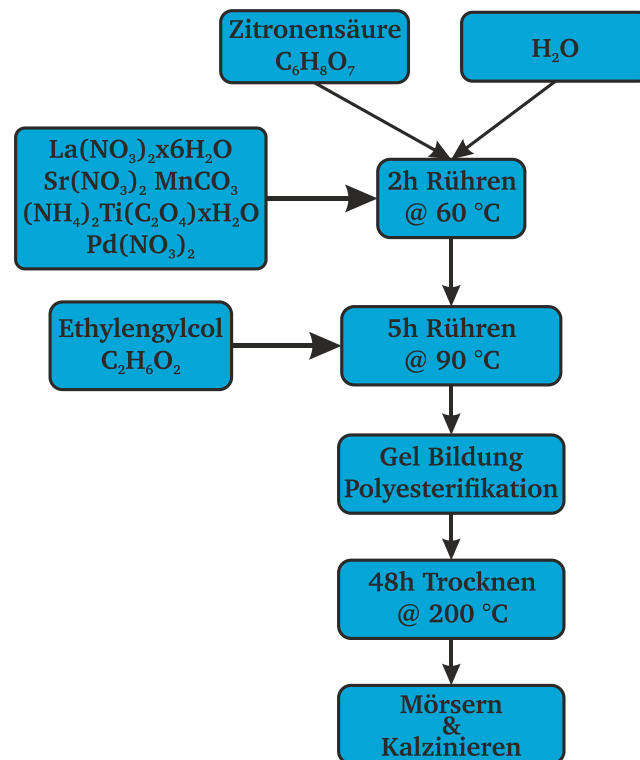


Abbildung 13: Ablaufschema der Präparation von La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,8}Ti_{0,1}Pd_{0,1}O₃ nach der modifizierten PECHINI-METHODE.

Der spröde Feststoff wurde gemörsert und gesiebt (Korngröße ≤ 63 μm) und anschließend sechs Stunden bei einer Endtemperatur von 700 °C unter Luftdurchfluss (400 ml/min) nachbehandelt. Dabei wurde folgendes Aufheizprogramm verwendet: Von Raumtemperatur (RT) auf 150 °C (3 K/min), bei 150 °C 30 min, von 150 °C auf 230 °C mit 0,5 K/min, von 230 °C auf 700 °C (5 K/min). Ein Ablaufschema der Präparation ist in Abbildung 13 dargestellt.

4.1.2 SPRÜH-PYROLYSE

Die dafür aufgebaute Apparatur wird in Kapitel 4.3.1 ausführlich beschrieben. Für die Präparation wurde zunächst eine Vorläuferlösung hergestellt. Um eine 0,05 M Lösung zu erhalten, wurden in einem 200 ml Maßkolben 8 mmol La(NO₃)₃ · 6H₂O (3,46 g), 2 mmol Sr(NO₃)₂ (0,43 g), 8 mmol Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O (1,96 g), 2 mmol (NH₄)₂TiO(C₂O₄) · x H₂O (0,59 g) und (0,64 g) einer

Pd(NO₃)₂-Lösung mit 16,7 Ma % Pd-Gehalt zugegeben. Das restliche Volumen wurde mit H₂O aufgefüllt und in einem Ultraschallbad für 150 s homogenisiert. Im Anschluss wurde die Vernebler-Kammer mit 20 ml dieser Lösung gefüllt und die Vernebelung gestartet. Mit Hilfe eines Luftvolumenstromes von 7000 ml/min wird der Precursorlösungsnebel in die Reaktionszone des Ofens überführt. Die Temperatur der Reaktionszone betrug 1000 °C. Das System wurde bei einem Unterdruck von 900 mbar betrieben. Da die Vorläuferlösung mit Hilfe einer Spritzenpumpe mit einem Volumenstrom von 2 ml/min nachdosiert wurde, handelte es sich dabei um einen Semi-Batch-Prozess. Während sich das Produkt bzw. der Katalysator auf dem am Ausgang der Reaktionszone angeschlossenen Filter abscheiden ließ, verließ das Abgas das System.

4.1.3 DIP-COATING

Von der W.C Heraeus GmbH wurden die Monolithe (Cordierit Substrate; 400 cpsi) zur Verfügung gestellt. Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Testreaktor bietet Raum für Katalysatorproben mit einem Durchmesser von 17 mm und eine Länge von 50 mm. Daher wurden aus den zur Verfügung gestellten Monolithkörpern mit Hilfe eines diamantbesetzten Kernbohrers zylindrische Bohrkerne dieser Größe gewonnen.

Für die Beschichtung der Monolithe (Zelldichte 400 cpsi) wurde der präparierte Katalysator La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,8}Ti_{0,1}Pd_{0,1}O₃ (in Kapitel 4.1.1 beschrieben) mit einem industriellen Al₂O₃-basierten Washcoat (Ba 66/51) in einem Gewichtsverhältnis von 55 % zu 45 % mechanisch gemischt. Diese Mischung wurde im Anschluss in einer nass betriebenen Kugelmühle (ZETA[®] NETZSCH) 1,5 Minuten zerkleinert, um eine Partikelgröße von kleiner als 20 μm zu erhalten. Die Partikelgrößen wurden nach dieser Behandlung mit einem Gerät der Firma HORIBA vom Typ LA-950 bestimmt (siehe Kapitel 4.2.3). Der pH-Wert der hergestellten Slurry betrug 8,12. Die Lösung wurde für mindestens 16 Stunden gerührt.

Der zu beschichtende Monolith wurde in die Lösung eingetaucht und wieder entnommen. Im Anschluss wurde der Monolith mit Druckluft ausgeblasen, um Überschüsse zu entfernen. Dieser Prozess wurde so oft durchgeführt bis eine Beladung von 100 g Kat/L Monolith erreicht wurde. Zwischen den Eintauchvorgängen wurde der Monolith ca. 30 Minuten bei 150 °C getrocknet. Der fertig beschichtete Monolith wurde für 4 Stunden bei 400 °C in einem Muffelofen der Firma HERAEUS nachbehandelt.

4.2 Charakterisierungsmethoden

4.2.1 N₂-Physisorption

Zur Bestimmung der BET-Oberfläche kam ein im Hause vorhandenes Gerät der Firma FISONS vom Typ Sorptomatic 1990 zum Einsatz. Die Oberfläche wurde in einem Druckbereich von $P / P^0 = 0,05$ bis $0,3$ bei einer Temperatur von 77 K durchgeführt. Um die sich in den Poren befindende Feuchte zu entfernen, wurden alle vermessenen Proben mit einer Aufheizrate von 4 K/min von 40 °C auf 200 °C aufgeheizt und bei dieser für zwei Stunden einer Vorbehandlung unterworfen. Je nach Oberfläche dauerte eine Messung, bei der Ad- und Desorption Isotherme ermittelt wurden, zwischen 14 bis 20 Stunden.

4.2.2 Temperatur Programmierte H₂-Reduktion

Die Messungen der Temperatur programmierten Wasserstoff-Reduktion wurden an der Apparatur TPDRO 1100 der Firma THERMO SCIENTIFIC durchgeführt. Hierfür wurden ca. 30 mg Katalysator (Korngröße $\leq 63\text{ }\mu\text{m}$) in ein Quarzrohr gefüllt, das anschließend in dem Ofen des Geräts platziert wurde. Vor Beginn der Messung wurde ein Spülvorgang, bei 30 °C mit einem Fluss von 30 ml/min Argon für 20 Minuten, vorgenommen. Die Reduktion erfolgte durch Aufheizen der Probe von 30 °C bis 900 °C mit einer Aufheizrate von 5 K/min mit einem Feedstrom ($5,1\text{ Vol. \% H}_2$ in Ar) von 50 ml/min und Halten bei dieser Temperatur 20 min . Die Desorptionspeaks wurden mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD oder thermal conductivity detector, TCD) aufgezeichnet.

4.2.3 Bestimmung der Partikelgrößenverteilung

Diese Messungen für die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurden in dem Qualitätslaboratorium der Firma W.C HERAEUS GmbH durchgeführt. Dafür stand ein Laser-Streulichtspektrometer vom Typ LA-950 der Firma HORIBA zur Verfügung. Da die Proben in Form einer Wassersuspension vermessen wurden, wurde vor Beginn jede Messung ein Hintergrundspektrum reiner Wasser aufgenommen. Im Anschluss wurde eine kleine Menge der pulverförmigen Probe im Wasser suspendiert. Die Homogenität der Suspension wurde durch den Einsatz einer Ultraschallbehandlung von 30 Sekunden gewährleistet. Danach erfolgte eine automatische Probenentnahme in die Messzelle, wo Licht zweier Lichtdioden der Wellenlänge 650 nm bzw. 405 nm an der Probe gebeugt wird. Die Messung in der Zelle dauerte ca. 30 Sekunden. Der Vergleichbarkeit halber wurde jede Probe zwei Mal vermessen.

4.2.4 Röntgen-Pulver-Diffraktometrie

Die XRD-Messungen erfolgten in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Albert an der Technischen Universität Darmstadt. Dafür kam von der Firma STOE & CIE GmbH ein Diffraktometer mit $\text{Cu K}\alpha_1$ -Strahlung

($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) und einem Ge [111]-Monochromator zum Einsatz. Die Messungen wurden auf ebenen Probenträgern in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Dafür wurden ein kleiner ortsempfindlicher Detektor (PSD) und ein Mythen(1K)-Detektor verwendet.

4.2.5 ICP-OES-Messungen

Am Leibniz-Institut für Katalyse in Rostock wurden die Messungen der Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma durchgeführt (ICP-OES). Ca. 10 mg der Probe wurde mit 6 ml Königswasser ($3\text{HCl} + \text{HNO}_3$) und 2 ml Flusssäure (HF) versetzt. Der Aufschluss erfolgte in einem mikrowellenunterstützten Probenvorbereitungssystem Multiwave Pro der Firma ANTON PAAR bei ca. 200 °C und max. 50 bar. Von jeder zu vermessenden Probe wurde das Aufschlussverfahren 3 Mal durchgeführt. Die aufgeschlossenen Lösungen wurden auf 100 ml aufgefüllt und mittels ICP-OES vermessen. Für die Bestimmung der Elementanteile wurde ein ICP-Emissionsspektrometer der Firma VARIAN vom Typ 715-ES eingesetzt. Die Auswertung der Messdaten erfolgte über eine spezielle Software, ICP-Expert.

4.2.6 XPS-Messungen

Genauso wie die ICP-OES Messungen wurden diese auch am Leibniz-Institut für Katalyse in Rostock durchgeführt. Die XPS-Untersuchungen erfolgten an einem VG ESCALAB 220 iXL Spektrometer der Firma VG SCIENTIFIC mit eine Al K_{α} -Röntgenquelle (1486,68 eV).

4.3 Apparaturen

4.3.1 SPRÜH-PYROLYSE

Die Präparation der Katalysatoren über die SPRÜH-PYROLYSE erfolgte in der in Abbildung 14 gezeigten Apparatur. Die Anlage wird über einen Massendurchflussregler (MFC) mit Luft, die als Oxidationsmittel und Trägergasstrom dient, versorgt. Die Vorläuferlösung wird mit einer Spritzenpumpe der Firma KDscientific vom Typ KDS210 in die Nebelkammer überführt (siehe Abbildung 15, links), in der Precursorlösungsnebel mit Hilfe eines Verneblers der Firma TDK CORPORATION gebildet wird. Das linke Foto in Abbildung 15 zeigt beispielhaft die Bildung des Nebels während der Präparation. Die Reaktion, die zur Bildung von Perowskit-Strukturen führt, findet in einem Keramik-Rohrreaktor mit der Bezeichnung AL23 der Firma FRIATEC statt.

Dieser Reaktor wird mit Hilfe eines aufklappbaren Ofens der Firma GERO auf die Reaktionstemperatur von 1000°C aufgeheizt.

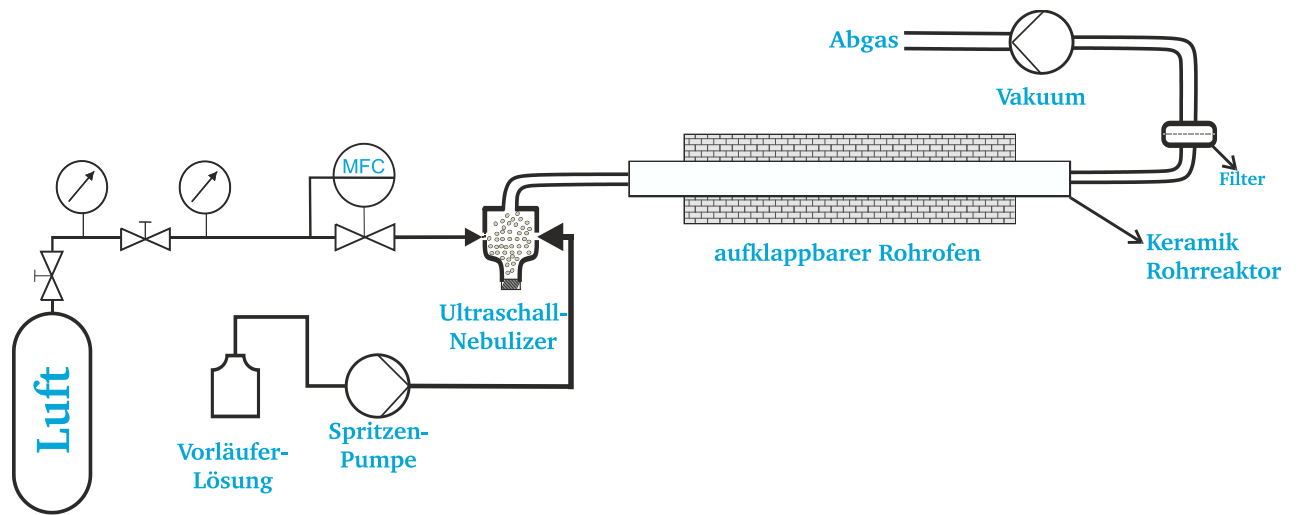


Abbildung 14: Das Fließbild der Sprüh-Pyrolyse-Apparatur.

In Strömungsrichtung hinter dem Keramikrohr befindet sich im Abstand von 50 cm ein Filtermedium, auf dem das erzeugte Produkt durch Abscheidung gesammelt wird (rechtes Foto Abb.15). Um das Auskondensieren des Wassers aus der Precursorlösung zu unterbinden, wird die Filtereinheit auf 90 °C beheizt.



Abbildung 15: Links: Bildung von Nebel in der Nebelkammer. Rechts: Beheizte Filtereinheit zur Abscheidung des Produkts.

4.3.2 Hochdurchsatz-Apparatur

Die Testmessungen der pulverförmigen Katalysatoren wurden an einer hierzu entwickelten^[182] Hochdurchsatz-Apparatur durchgeführt, die erneut wiederaufgebaut und modifiziert wurde. Diese besteht aus vier Teilen: Der Dosierungseinrichtung, der Reaktorkammer, der Analytik und der Steuerung und Auswertung. Im Folgenden werden diese Einheiten beschrieben. Das Fließbild dieser Apparatur ist in Abbildung 18 dargestellt.

4.3.2.1 Dosierungseinrichtung

Die Dosierungseinrichtung ist zuständig für den Durchfluss der Reaktanden und den Luftstrom, der zur Kühlung der Reaktoren genutzt wird. Diese Einheit besteht aus 7 Massendurchflussreglern (MFC) der Firma BRONKHORST, einer HPLC-Pumpe der Firma GYNKOTEK vom Typ M480 und einem Verdampfer. Des Weiteren gehören zu dieser Einrichtung fünf Magnetventile der Firma SIRAI, die für Luftkühlung der zum Einsatz kommen.

Während die verdünnten Prüfgase CO, NO, C₃H₆, CH₄, sowie die reine Druckluft, CO₂ und N₂ (Trägergas) mittels Massendurchflusskontroller dosiert werden, erfolgt die Zudosierung von H₂O über die HPLC-Pumpe und einen Verdampfer, der am Eingang der Reaktorkammer eingebaut ist. Dieser überführt das Wasser in die Gasphase. Ein vor der Reaktorkammer eingebauter Drucksensor ermöglicht es, die Druckänderung in allen Reaktoren im Laufe eines Versuches zu messen und aufzuzeichnen.

4.3.2.2 Reaktorkammer

In der Reaktorkammer sind die fünf sequenziell betriebenen Rohrreaktoren und ein Mehrwegeventil der Firma VICI platziert. Die Kammer ist thermisch isoliert und beheizbar und wird während der Versuche auf eine Mindesttemperatur von 70 °C temperiert, um eine Kondensatbildung zu verhindern. Eine 3-dimensionale Illustration dieser Kammer zeigt Abbildung 16.

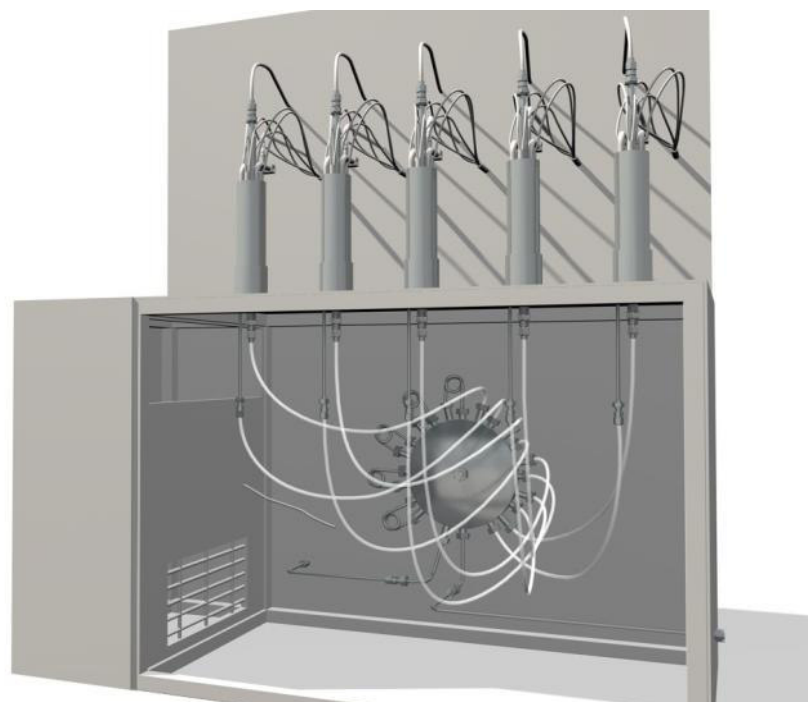


Abbildung 16: 3D Illustration der Reaktorkammer.

Das Mehrwegeventil und die Reaktoren sind mit 1/8 Zoll Schläuchen aus Polytetrafluorethylen (PTFE) verbunden, alle anderen Rohrleitungen bestehen aus Edelstahl. Welcher der fünf Reaktoren angeströmt wird, lässt sich über das Mehrwegeventil steuern. Die Position des Ventils kann sowohl über die Software als auch über eine an der Kammer angeschlossene Digitalanzeige überprüft werden. Um einen möglichen Katalysatoraustrag in das FTIR-Spektrometer zu verhindern, ist der Ausgang des Mehrwegventils mit einem Filter, Korngröße 2 μm , ausgestattet.

Zum Einsatz kommen fünf identische Rohreaktoren. Nachfolgend wird beispielhaft der Aufbau eines dieser Reaktoren ausführlich beschrieben und dargestellt. Der Edstallrohrreaktor weist eine Gesamtlänge von 230 mm mit einem Innendurchmesser von 6 mm auf, die Länge der beheizten und gekühlten Zone beträgt 130 mm.

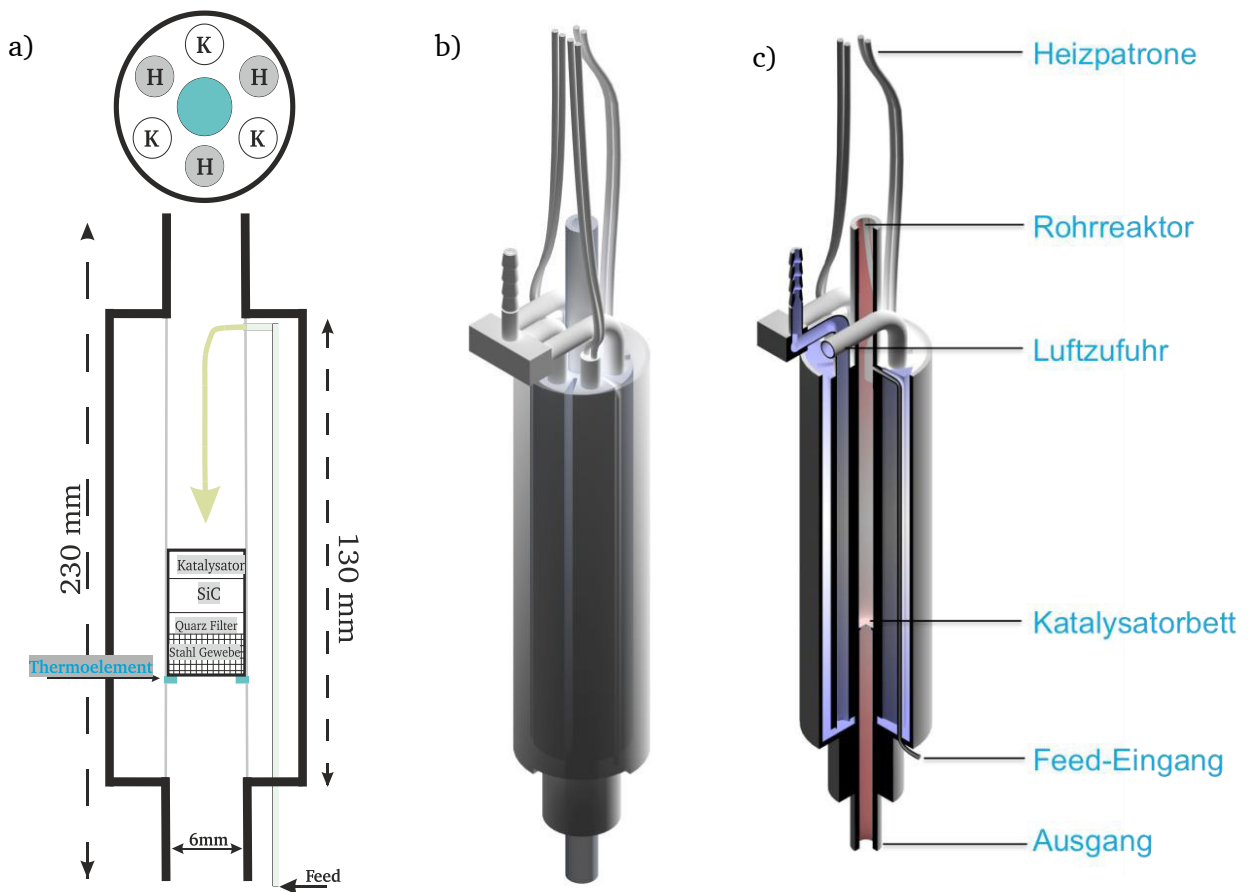
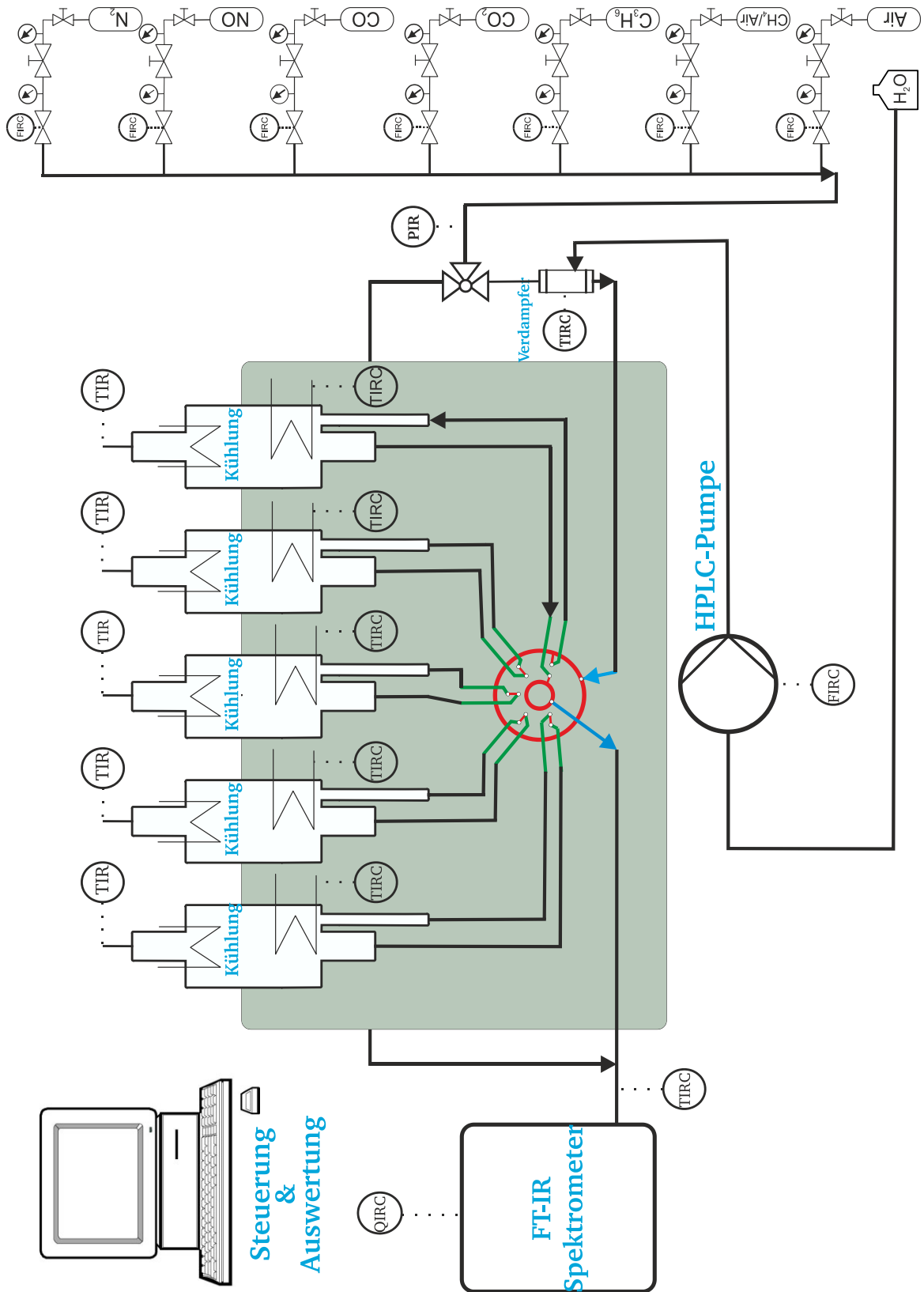


Abbildung 17: a) Schematische Darstellung des Reaktors, b) 3-D Ansicht des Reaktors, c) 3-D Schnitt des Reaktors.

Abbildung 18: Fließbild der Hochdurchsatz-Apparatur.



In Abbildung 17 a) ist der Reaktor mit seinen Abmessungen dargestellt. Die in Abbildung 17 mit K und H aufgeführten Teile kennzeichnen die Kühlungsbohrungen und die Heizpatronen. Während der Reaktor mit Hilfe von drei Heizpatronen aufgeheizt wird, erfolgt die Kühlung mit Druckluft; die drei Heizpatronen sowie drei Kühlungsbohrungen sind jeweils in einem Abstand von 120° um den Kern platziert. Als Katalysatorhalter dient ein Stahlgewebe der Firma ESK-SIC GmbH (Elektroschmelzwerk Kempten), auf dem ein Quarzfilter der Firma HORST platziert wird. Die Reaktionsgase werden über ein 1/8 Zoll-Rohr, das entlang des Reaktors an der Außenseite platziert ist, zugeführt. Über das Thermoelement, das direkt unter dem Katalysatorbett von der Außenseite aus über eine 4 mm tiefe Bohrung platziert ist, erfolgt die Temperaturregelung. Die Temperatur im Inneren der Katalysator-schüttung wird über ein separates Thermoelement aufgezeichnet.

4.3.2.3 Analytik

Die Analyse des aus dem Reaktor kommenden Gasgemisches wird durch quantitative Schwingungs-spektroskopie an einem FTIR-Spektrometer der Firma THERMO SCIENTIFIC vom Typ Nicolet Antaris IGS durchgeführt. Dieses Gerät ist mit einer Gasmesszelle ausgestattet. Diese Zelle weist ein Volumen von 200 ml auf und wird auf konstante 140°C temperiert. Die Spiegel der Zelle, die einen Strahlenweg von zwei Metern ermöglichen, sind mit Gold beschichtet, das Fenstermaterial ist Zinkselenid (ZnSe). Die Rotationsschwingungsspektren besitzen eine Auflösung von bis zu $0,5\text{ cm}^{-1}$. Mit diesem Gerät kann bei sieben zu untersuchenden Komponenten ca. alle $\approx 1,6$ Sekunden eine Gehaltsbestimmung durchgeführt werden, was bei der LOT-Bestimmung zum Erreichen von genauen Ergebnissen eine bedeutende Rolle spielt. Bei dem Detektor handelt es sich um einen Mercury-Cadmium-Telluride-Detektor (MCT), mit dem die Gehalte an CO , H_2O , NO_2 , NO , C_3H_6 und CO_2 in einem Gasgemisch simultan bzw. Methan (CH_4) in einem Prüfgas mit synthetischer Luft bestimmbar sind. Um den Detektor auf seine Betriebstemperaturen zu kühlen, ist es erforderlich, diesen vor jeder Messung mit flüssigem Stickstoff zu kühlen.

Um während der Messungen eine quantitative Analyse zu ermöglichen, wurden alle Komponenten kalibriert und für jede Testbedingung (DOC, TWC, und MOC) ein eigene Auswertungsmethode für die verwendete Software (Workflow) erstellt. Die bei der Kalibrierung aller Workflows verwendeten Nennkonzentrationen sowie berechneten Kalibrierungsgleichungen befinden sich im Anhang (siehe Tabelle 28 bis 26).

Die oben erwähnte hohe Auflösung des Spektrometers ermöglicht es, für jede Komponente eine ungestörte bzw. nicht überlagerte Absorptionsregion der Schwingungsspektren auszuwählen. Diesbezüglich ist in Abbildung 19 ein Spektrum dargestellt, das die bei der Kalibrierung für DOC-Messungen verwendeten 23 Spektren beinhaltet.

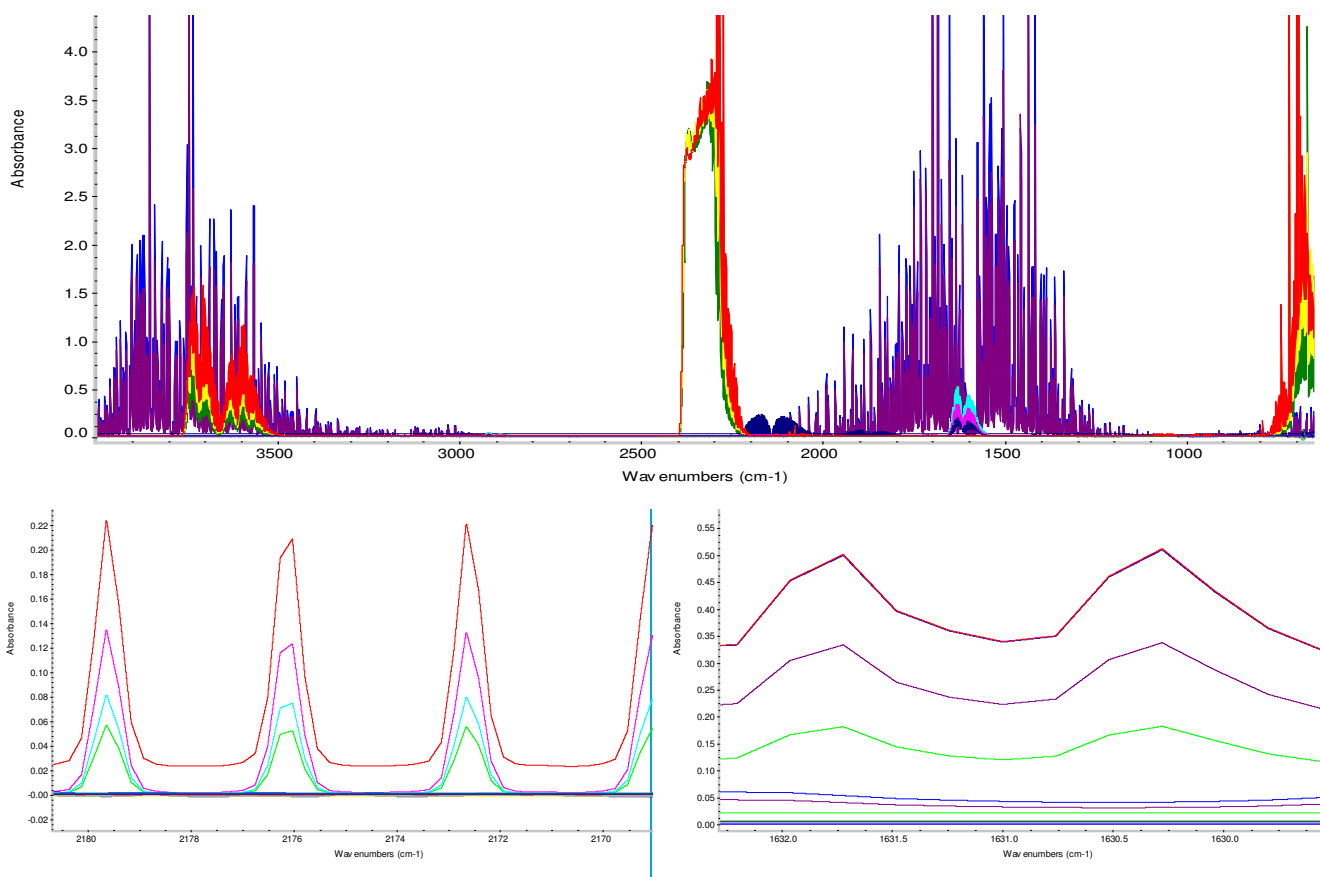


Abbildung 19: Oben: Das Gesamt-Spektrum aller bei der Kalibrierung verwendeten Komponenten. Unten rechts: für CO bestimmter Bereich. Unten links: für NO₂ bestimmter Bereich.

Beispielhaft sind die ausgewählten Bandbereiche für CO (rechts) und NO₂ (links) in den unteren zwei Abbildungen dargestellt, bei denen keine signifikante Überlagerungen der nicht zu detektierenden Substanzen zu sehen ist. Die für die Auswertung der Messungen bestimmten Wellenzahlbereiche aller Komponente sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Die bei der Auswertung benutzten Wellenzahlen der Komponenten.

| Komponente | Wellenzahl [cm ⁻¹] |
|-------------------------------|--------------------------------|
| NO ₂ | 1632 – 1630 |
| NO | 1857 – 1849 |
| CO | 2178 – 2168 |
| CO ₂ | 2244 – 2254 |
| C ₃ H ₆ | 3018 – 2813 |
| H ₂ O | 3787 – 3781 |

4.3.2.4 Steuerung und Auswertung

Die Steuerung und Aufzeichnung der erhaltenen Werte während einer Messung erfolgt durch eine auf VISUAL BASIC[®] basierende Software, die im Arbeitskreis von Prof. Dr. Peter Claus entwickelt wurde.

Mit diesem Programm werden alle MFC und Temperaturregler gesteuert, während der Druck, die IST-Werte von den Thermoelementen und der Analytik vom FTIR alle 1,5 Sekunden aufgezeichnet bzw. gespeichert werden.

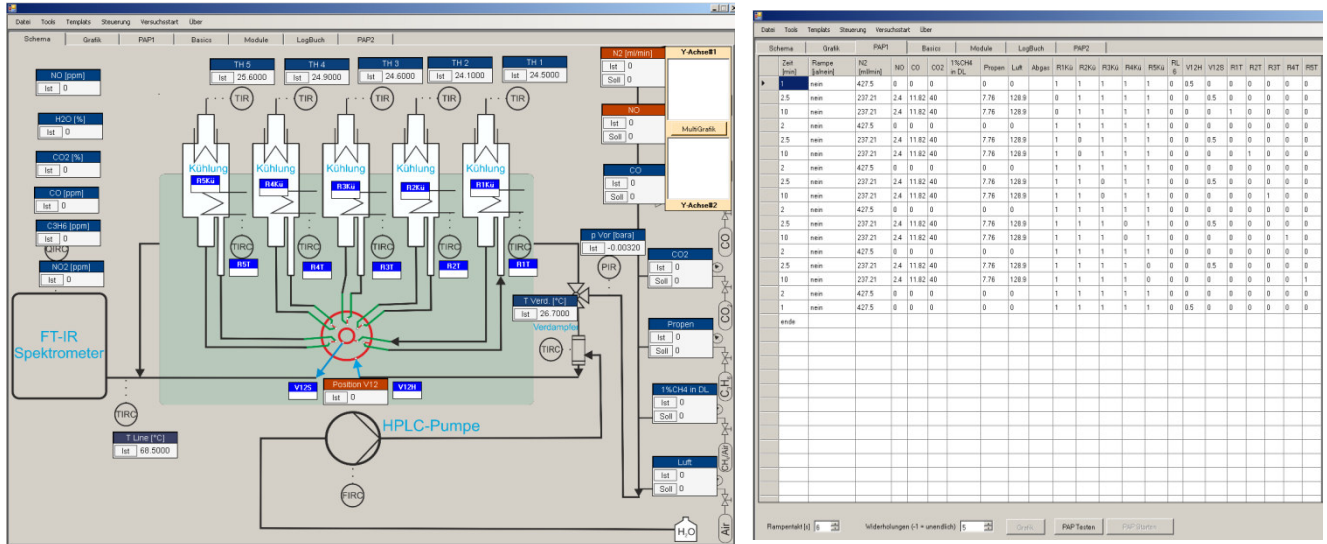


Abbildung 20: Oberflächen der Steuerungssoftware. Links; das Hauptfenster. Rechts; Tabelle mit der Zeitablaufsteuerung.

Das Hauptfenster des Programmes ist in Abbildung 20 links dargestellt, welches die gesamte Überwachung der Anlage ermöglicht. Beispielsweise kann die Position des Mehrwegeventils während einer Messung überwacht und erkannt werden, welcher Reaktor damit betrieben wird. Eine weitere Eigenschaft dieser Software besteht darin, dass beim Starten eines Versuches alle Variablen in Abhängigkeit von der Zeit als Graphik aufgenommen werden. Des Weiteren bietet das Programm auch die Möglichkeit mehrere Variablen während des Versuches in einem Diagramm auftragen zu lassen. Ein weiteres Tool dieser Software ermöglicht die Implementierung von Messverläufen. Mit Hilfe dieses Werkzeugs können verschiedene Parameter von der benötigten Feed-Zusammensetzung bis zu den Temperaturrampen sowie der Anzahl der Messzyklen vorgegeben werden (Abbildung 20 Bild rechts). Die Messdaten eines Versuches können am Ende einer Messung in Form einer Textdatei exportiert werden, welche in das für die Auswertung entwickelte Makro problemlos eingefügt werden können.

Die bei der Auswertung eines Versuches anfallenden Daten bestehen unter anderem aus der zeitlichen Konzentrationsänderung der Komponenten CO, NO, NO₂, C₃H₆, CO₂ und H₂O und dem Temperaturverlauf, die für die Bestimmung der LOT entscheidend sind. Bei einer Testmessung von 7 Zyklen entstehen für einen Reaktor ca. 35000 Datenpunkte für jede Komponente. Um die für die Auswertung benötigten Zeitaufwand zu reduzieren, wurde ein Makro basierend auf VISUAL BASIC[®] entwickelt. Mittels dieses Makro können alle Messdaten dem jeweiligen Reaktor zugeordnet werden. In Abhängigkeit von der durchgeführten Testmessung (DOC, TWC oder MOC) werden Konzentrationsbereiche

vorgegeben, in dem der Algorithmus eine lineare Regression der Komponentenkonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur durchführt. Aus dieser Regression können die gesuchten Light-off-Temperaturen berechnet werden. Dies gilt für eine 10, 50 und 90%ige Umsetzung der Komponenten. Es werden nur die Regressionen, die ein Bestimmtheitsmaß $> 0,95$ aufweisen, bei der Auswertung berücksichtigt. Diese Vorgehensweise wird auch für die Bestimmung der Temperatur, bei der 10 bzw. 20 % NO umgesetzt wird, verwendet.

4.3.3 Apparatur für die Testmessungen der Monolithen

Die Aktivitätsuntersuchung der beschichteten Monolithen wurden in einem Quarzreaktor durchgeführt, der die Reaktorkammer der in Kapitel 4.3.2 dargestellten Apparatur ersetzt (siehe Abbildung 21). Im Vergleich zu der Hochdurchsatz-Apparatur, bei der die Steuerung und die Auswertung über einen PC laufen, wird hier nur die Steuerung vom PC übernommen; die Auswertung erfolgt manuell. Des Weiteren werden während dieser Messungen aufgrund höherer Durchflussraten zwei MFC an der Dosierungseinrichtung der Apparatur durch andere, mit einem größeren Durchflussbereich ersetzt. Im Folgenden werden nur auf die Eigenschaften des Reaktors eingegangen.

Der Reaktor ist ein zylindrisches Quarzrohr mit einer Gesamtlänge von 410 mm und einem Innendurchmesser von 17 mm. Dieser ist mit einer Vorheizzone versehen (150 mm vom oberen Teil), die im Inneren des Reaktors eingebaut ist. Die Vorheizzone besteht aus zwei eingeschweißten Innenrohren mit einem Innendurchmesser von jeweils 1,5 mm. Sie ermöglicht, das Feed innerhalb einer Strecke von 375 mm vorzuheizen und eine homogene Gasmischung zu gewährleisten. Um die Temperaturverteilung des Feeds innerhalb des Reaktors anzugleichen, ist nach der Vorheizzone eine Lochblende mit vier Bohrungen, die jeweils 3 mm Durchmesser haben, zu Hilfe angebracht (siehe Abbildung 22 Links)

Der Reaktor ist mit zwei Heizbändern der Firma HORST ausgestattet. Die Heizleistung wird durch zwei Temperaturregler der Firma JUMO GmbH geregelt. Die Thermoelemente sind jeweils mit 5 mm Abstand ober- und unterhalb von dem zu untersuchenden Monolithen platziert. Der Abstand von den Thermoelementen zur linken Reaktorwand beträgt jeweils 2 mm. In Abbildung 22 Mitte und Rechts ist eine Schnittdarstellung und eine Außenansicht des verwendeten Quarzreaktors zur Veranschaulichung dargestellt.

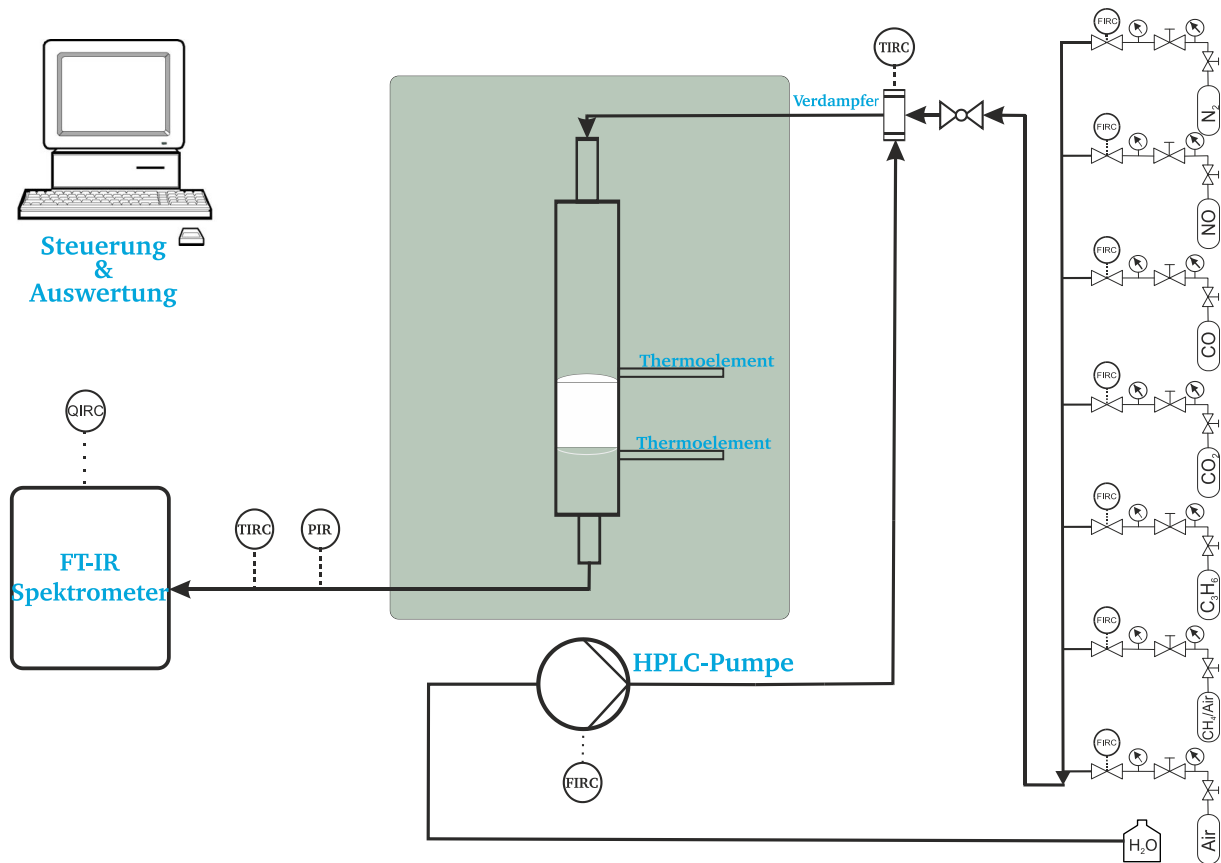


Abbildung 21: Das Fließbild der Apparatur für die Monolith-Messungen.

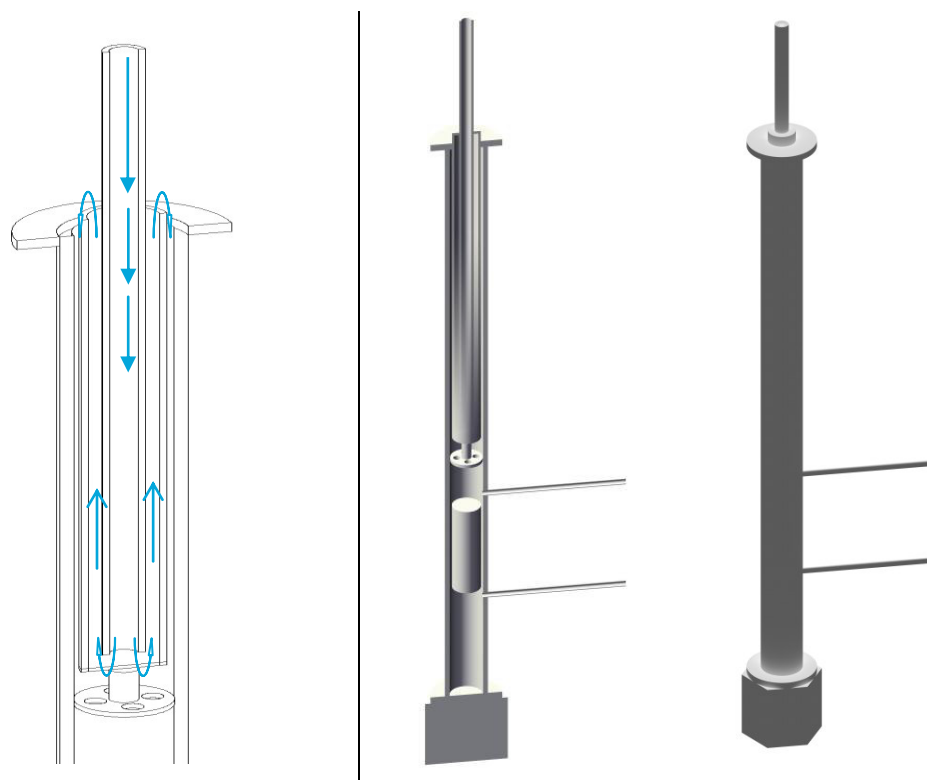


Abbildung 22: Links; Vorheizzone und die Lochblende mit Strömungsrichtungen, Mitte und Rechts: 3-D Aus- und Abschnitt des Quarzreaktors

4.4 Versuchsdurchführung

In diesem Kapitel werden zunächst die Aktivitätsmessungen der Pulverkatalysatoren in der Hochdurchsatz-Apparatur (siehe Kapitel 4.3.2) beschrieben. Im Anschluss wird auf die Versuchsdurchführung der Aktivitätsmessungen der Monolith-Katalysatoren eingegangen.

4.4.1 Passivierung der Reaktoren

Mit zunehmender Zahl an Messungen in den Reaktoren wurde ein Blindumsatz beobachtet, so dass eine regelmäßige Passivierung der Reaktoren notwendig wurde. Die Passivierung der Reaktoren erfolgte mit Phosphorsäure. Dazu wurden die Reaktoren mit der Säure befüllt und langsam auf 120 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden die Reaktoren 2 Stunden lang behandelt. Anschließend wurden die Reaktoren gründlich mit Wasser gespült.

4.4.2 Aktivitätsuntersuchungen an Pulverkatalysatoren

Zu Beginn der jeweiligen Messung wurde zunächst der MCT-Detektor des FTIR-Spektrometers mit flüssigem N₂ befüllt. Gleichzeitig wurde die Temperatur der Reaktorkammer und der Leitung zum FTIR auf die Sollwerte von jeweils 70 °C und 100 °C eingestellt. Anschließend wurde über die Steuerungssoftware ein N₂-Strom von 450 mL/min eingestellt. Um das Leitungssystem und die Messzelle des Spektrometers zu spülen bzw. es von möglichen Verunreinigungen wie H₂O, CO, CO₂ zu befreien, wurde dieser Strom zum FTIR geleitet, indem das Mehrwegeventil auf die „Null-Position“ platziert wurde. Während dieses Vorgangs wurden alle 5 Reaktoren mit den zu testenden Katalysatoren analog zu Abbildung 23 befüllt. Diese Reaktoren wurden danach in der Kammer platziert und an die Leitung angeschlossen.

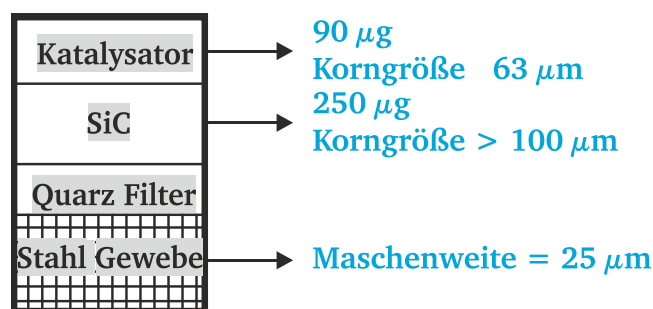


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Katalysatorschüttung und -Bett.

Je nach durchgeführter Testmessung (DOC, TWC sowie MOC) wurde zunächst das entsprechende Workflow in der Software des FTIR-Spektrometers, sowie das Arbeitsprogramm, das unter anderem das dosierte Testgasgemisch (siehe Tabelle 6) beinhaltet, in der Steuerungssoftware ausgewählt. Als

nächstes wurden die Reaktortemperaturen auf 70 °C eingestellt. Nach Erreichen der Sollwerte wurde für die Analytik im FTIR ein Hintergrundspektrum⁶, das beispielhaft in Abbildung 24 veranschaulicht ist, aufgenommen. Danach wurde das Mehrwegeventil auf Position 1 bewegt.

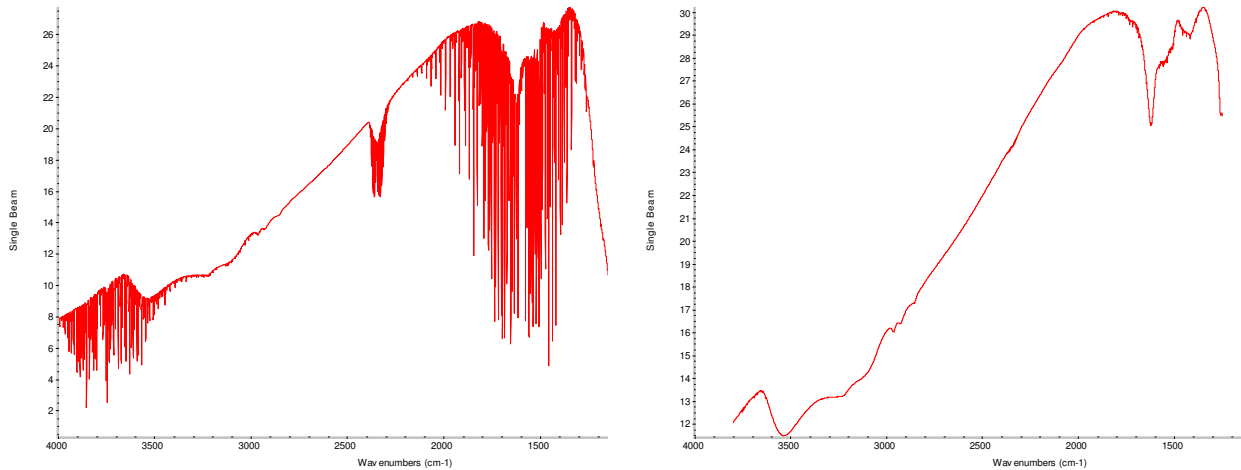


Abbildung 24: Links: Vor Beginn der Messung mit Verunreinigungen wie CO, CO₂ und H₂O behaftetes Absorptionsspektrum. Rechts: Nach der Aufnahme des Hintergrundspektrums verunreinigungsfreies Absorptionsspektrum.

Damit sich die Sollwert-Konzentrationen des Feeds einstellen konnten, wurde zu Beginn einer Messung anhand des implementierten Arbeitsprogrammes 2,5 Minuten das entsprechende Gasgemisch dosiert. Anschließend wurde der Reaktor 1 mit Aufheizgeschwindigkeit von ca. 57 K/min innerhalb 7,5 Minuten von 70 °C bis auf 500 °C linear aufgeheizt und 2,5 Minuten isotherm gehalten. Zum Abschluss wurde der Sollwert des Temperaturreglers auf 70 °C gestellt, die Druckluft mit Hilfe des jeweiligen Magnetventils zur Kühlung angeschaltet. Der Reaktor wurde unter dieser Bedingung 2 Minuten in Anwesenheit von 5 Vol. % H₂O in einem N₂-Strom von 427.5 ml/min gespült. Das Mehrwegeventil wurde nach diesen 2 Minuten auf Position 2 bewegt. Während des Abkühlvorgangs von Reaktor 1 durchliefen die restlichen vier Reaktoren dasselbe Programm. Hatte Reaktor 5 die Aufheizrampe beendet, erreichte somit Reaktor 1 die Starttemperatur von 70 °C. Ein Zyklus, der aus seriellem Betrieb von fünf Reaktoren bestand, dauerte ca. 75 Minuten. Die Auswertung der Messungen erfolgte über das oben erwähnte selbst entwickelte Makro.

Es ist hier anzumerken, dass die Methan-Oxidationsmessungen bis auf den verwendeten Temperaturbereich sowie den eingesetzten Fluss wie oben beschrieben erfolgten. Die Messungen fanden von 200 °C bis 500 °C mit der identischen Aufheizrampe statt.

⁶ Das Hintergrundspektrum wird aufgenommen, indem die Zelle des FTIR's mit dem Volumenstrom der während der Reaktion durchströmt wird, jedoch mit reinem Stickstoff. Das Spektrum wird aus 128 solchen Aufnahmen ermittelt.

Tabelle 6: Zusammensetzungen der bei den Pulverkatalysatoren verwendeten unterschiedlichen Testgasmischungen und entsprechende Gesamtflüsse und Raumgeschwindigkeiten.

| Messung | Testgas-Zusammensetzung [Vol. %] | | | | | | | | Fluss [ml/min] | W/F [g·min·ml ⁻¹] |
|--------------|----------------------------------|-------|-------------------------------|-------|-----------------|------------------|----------------|----------------|-------------------|----------------------------------|
| | CH ₄ | NO | C ₃ H ₆ | CO | CO ₂ | H ₂ O | O ₂ | N ₂ | | |
| DOC | - | 0,027 | 0,009 | 0,037 | 9 | 5 | 6 | 79,93 | 450 | 2,0·10 ⁻⁴ |
| TWC mager | - | 0,15 | 0,03 | 0,32 | - | 5 | 1,2 | 93,30 | 450 | 2,0·10 ⁻⁴ |
| MOC | 0,1 | - | - | - | - | - | 20,92 | 78,98 | 250 | 3,6·10 ⁻⁴ |

4.4.3 Aktivitätsmessungen an Monolith-Katalysatoren

Die Messungen erfolgten in dem in Kapitel 4.3.3 beschriebenen Quarzreaktor. Zunächst wurde in einen Kanal des Monolithbohrkerns, das wie in Kapitel 4.1.3 gewonnen und beschichtet wurde, eine 1/16 Zoll Kapillare eingesetzt, die am oberen Ende einen Haken besitzt (Abbildung 25). Diese ermöglicht den Katalysator in den Reaktor problemlos ein- und auszubauen. Weiterhin konnte damit der monolithische Katalysator im Reaktor immer an gleicher Position platziert werden, was für die Reproduzierbarkeit der Messungen eine bedeutende Rolle spielt. Der Monolith wurde von außen mit einem 100 mm langen Isolierband aus Quarzwolle abgedichtet, um den Feed daran zu hindern zwischen der Wand des Reaktors und dem Katalysator hin durchzuströmen.



Abbildung 25: 3D-Illustration des Monolithen mit der Kapillare.

Nach Einbau des Monolithen wurde ein N₂-Fluss von 10000 ml/min eingestellt. Die Temperaturregler wurden angeschaltet und die Temperatur des Reaktors auf 70 °C, der Leitung zum FTIR auf 75 °C und der vom Verdampfer kommenden Leitung auf 95 °C eingestellt. Bis Verunreinigungen, wie H₂O und CO₂ Spuren, entfernt waren, wurde das Leitungssystem und die Messzelle mit N₂ gespült. Nachdem die Temperaturen die Sollwerte erreicht hatten und die Anlage H₂O- und CO₂-frei war, wurde

zunächst im FTIR ein Hintergrundspektrum (wie oben beschrieben) mit der während der Messung einzustellenden Raumgeschwindigkeit aufgenommen.

Tabelle 7: Zusammensetzungen der bei den Monolith-Katalysatoren verwendeten unterschiedlichen Testgasmischungen und entsprechende Gesamtflüsse und Raumgeschwindigkeiten.

| Messung | Testgas-Zusammensetzung [Vol. %] | | | | | | | Fluss [ml/min] | RG $10^3[\text{h}^{-1}]$ |
|------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------|-----------------|------------------|----------------|----------------|-------------------|-----------------------------|
| | NO | C ₃ H ₆ | CO | CO ₂ | H ₂ O | O ₂ | N ₂ | | |
| Aktivität | 0,027 | 0,009 | 0,037 | 9 | 5 | 6 | 79,93 | 10000 | 75 |
| Abkühlen | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 | 0 | 95 | 10000 | 75 |

Für die LOT-Bestimmung dauerte ein Zyklus ca. 30 Minuten. Zu Beginn der Messung wurde das Testgasmisch 2,5 Minuten mit der aus Tabelle 7 zu entnehmenden Zusammensetzung und Raumgeschwindigkeit dosiert, damit die Sollkonzentrationen erreicht und überprüft werden konnten. Anschließend wurde der Reaktor mit einer Aufheizgeschwindigkeit von ca. 57 K pro Minute innerhalb von 7,5 Minuten von der Anfangstemperatur 70 °C auf 500 °C linear aufgeheizt und 2,5 Minuten bei 500 °C isotherm gehalten. Danach wurde der Eingangsstrom von der Steuerungssoftware auf die zum Abkühlen gewählte Zusammensetzung umgeschaltet. Gleichzeitig fand das Umschalten des Temperaturreglers zum Abkühlen statt. Die Abkühlphase dauerte 15 Minuten.

Im Gegensatz zu der automatisierten Auswertung der Aktivitätsmessungen an Pulverkatalysatoren erfolgte diese hierbei manuell.

5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse in fünf Kapiteln vorgestellt und diskutiert. Den Kern dieser Arbeit bilden die Ergebnisse des Screenings der erstellten Matrix sowie der Variation der Kalzinierungstemperatur und der Edelmetallbeladung der Katalysatorzusammensetzungen im Hinblick auf die katalytische Aktivität als DOC, TWC-Mager sowie MOC. Die hier eingesetzten Katalysatoren wurden über die modifizierte PECHINI-METHODE präpariert. Um das Screening durchführen zu können, war es notwendig, die aufgebaute Hochdurchsatz-Apparatur zu validieren. Daher wird zunächst die Validierung der Anlage unter allen relevanten Testbedingungen präsentiert und diskutiert. Da an einer großen Anzahl der getesteten Katalysatoren eine Substitution durchgeführt wurde, wird nach der Validierung auf den Einfluss der Dotierung der A-Seite eines Perowskites auf die Aktivität unter Dieselabgasbedingungen eingegangen. Anschließend folgen die Ergebnisse über den Einfluss der Präparationsmethode auf die Aktivität als DOC. Zum Schluss wird auf die Ergebnisse der anwendungsnäheren Messungen von mit Perowskiten beschichteten Monolithen eingegangen.

Es ist hier zu erwähnen, dass die tatsächlich detektierten Konzentrationen der Edukte Abweichungen in Höhe von 3 % bis 5 % von den berechneten Sollwerten aufwiesen. Diese sind zum einen auf die Messgenauigkeit der verwendeten 7 MFCs und zum anderen auch auf die Reinheit der Prüfgase zurückzuführen, die während der Arbeit durch den Wechsel der Druckflaschen schwankte. Eine weitere Ursache der Schwankung ist bedingt durch die Kalibrierung, da die zu detektierenden Komponenten eine mittlere Abweichung der Nennkonzentrationen von $\pm 1,5$ % aufweisen.

Im Laufe der Arbeit wurde für jede getestete Modelreaktion als Referenz ein industrieller Edelmetall-Katalysator verwendet. Diese wurden von der Firma W.C HERAEUS GmbH zur Verfügung gestellt. Die verwendeten industriellen Katalysatoren wurden der gleichen Nachbehandlung bzw. Kalzinierungsprozedur wie die während der Arbeit selbst Präparierten unterworfen (siehe Kapitel 4.1.1).

Wenn nicht weiter spezifiziert, sind die im Laufe der Arbeit dargestellten Werte der Light-off-Temperaturen (LOT_{xx}) die Mittelwerte, die aus dem 3. bis 7. Zyklus jeder Messreihe errechnet wurden.

5.1 Validierung der Hochdurchsatz-Apparatur

Um den Einfluss der Reaktorwand und des inerten Siliziumcarbids (SiC) auf die Performance der getesteten Katalysatoren unter Testbedingungen zu untersuchen, war es notwendig zu überprüfen, ob bezüglich der untersuchten Reaktionen in den Reaktoren bereits ohne Katalysator ein Umsatz zu beobachten war. Daher wurden zunächst Tests mit allen Gasmischungen ohne Katalysator durchgeführt.

Dafür wurden alle Reaktoren jedoch ohne Katalysator wie in Abbildung 23 befüllt. Beispielhaft ist hier das Resultat einer Messung mit einer Testgasmischung für DOC-Betriebsbedingungen dargestellt. Weitere Konzentrationsverläufe von Tests ohne Katalysator, die mit anderen Gasmischungen durchgeführt wurden, sind im Anhang (siehe Abbildung 62 und Abbildung 63) zu finden.

Den Konzentrationsverläufen des DOC-Tests ist zu entnehmen, dass in den Reaktoren ohne Katalysator keine bzw. vernachlässigbar kleine Umsätze bezüglich der untersuchten Komponenten beobachtet werden konnten (bei Temperaturen über 400 °C: für CO ca. 6 % und für C₃H₆ 4 %). Weiterhin wurde bei den anderen durchgeführten Testmessungen ohne Katalysator unter TWC- und MOC-Bedingungen kein Umsatz der getesteten Substanzen beobachtet. Aus den ohne Katalysator durchgeführten Messungen geht hervor, dass die Reaktoren unter den untersuchten Bedingungen nahezu inertes Verhalten aufwiesen. Aus diesen Beobachtungen ließ sich schlussfolgern, dass an der entwickelten und ausgelegten Hochdurchsatz-Apparatur keine durch die Reaktorwand oder SiC bedingten Umsätze festgestellt wurden, die zur Beeinträchtigung der an dieser Anlage ermittelten Katalysator-performance hätte führen können.

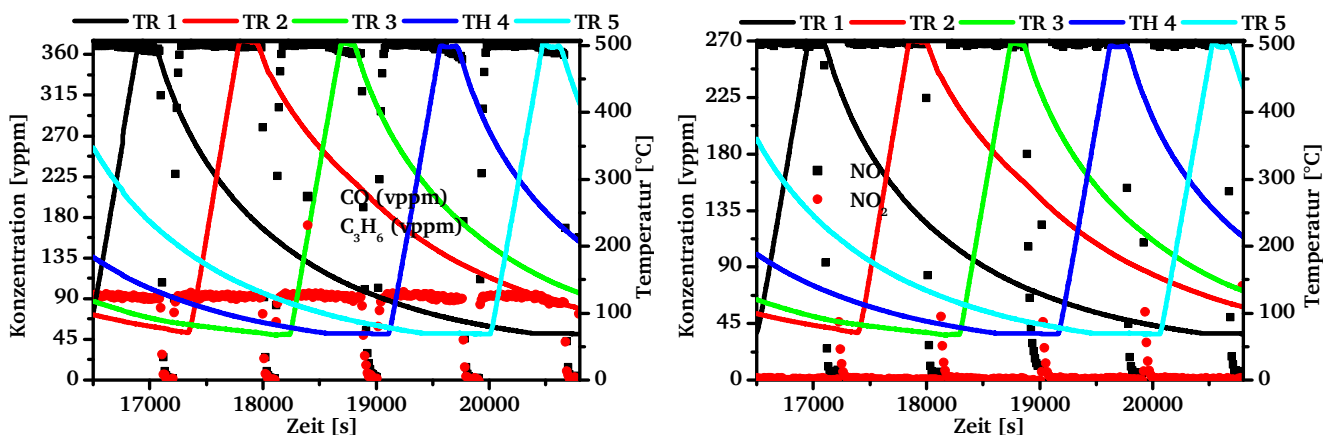


Abbildung 26: Konzentrationsverläufe der ohne Katalysator durchgeführten DOC-Messung. Links: CO und C₃H₆. Rechts: NO und NO₂. Feed: 450 ml/min: 9 Vol. % CO₂; 5 Vol. % H₂O; 6 Vol. % O₂; 360 vppm CO; 90 vppm C₃H₆; 270 vppm NO; Rest N₂.

Bevor mit dem Screening begonnen wurde, war es weiterhin erforderlich die Reproduzierbarkeit der Messläufe zu untersuchen. D.h. ob die Messungen mit dem gleichen Katalysator in allen fünf Reaktoren vergleichbare Aktivitäten ergeben. Darum wurden Testmessungen durchgeführt, bei denen die Reaktoren mit demselben Katalysator befüllt wurden. Die Korngrößen des eingesetzten Katalysators und Siliziumcarbids wurden für alle fünf Reaktoren dieser Testreihe konstant gehalten.

Bei einem mit dem TWC-Gasgemisch durchgeführten Test-Versuch wurden die fünf Reaktoren mit einem bimetalischen Referenzkatalysator H1443 (Pt:Rh 1:1), wie in Abbildung 23 gezeigt, befüllt (SiC und Katalysator: Korngröße ≤ 63).

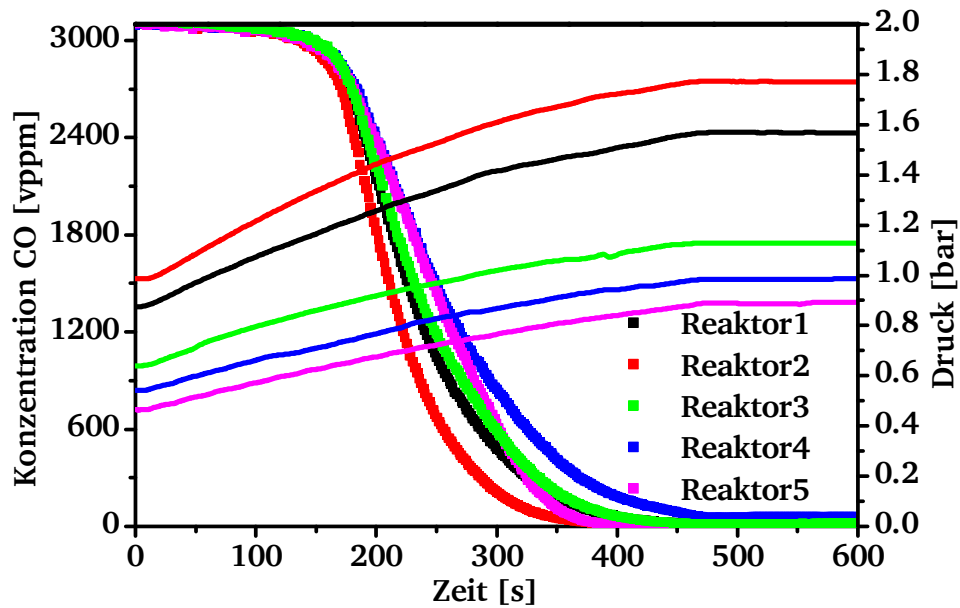


Abbildung 27: CO-Konzentrationsverläufe sowie die Druckverluste des mit dem Referenz H1443 (Pt:Rh 1:1) durchgeführten TWC-Mager-Tests. Feed mit $W/F=2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml⁻¹] 450 ml/min: 5 Vol. % H₂O; 1,2 Vol. % O₂; 3000 vppm CO; 300 vppm C₃H₆; 1500 vppm NO; Rest N₂.

Die daraus erhaltene zeitliche CO-Konzentration- bzw. Druck-Änderungen sind in Abbildung 27 dargestellt. Anhand der Abbildung ist ersichtlich, dass alle fünf Reaktoren unterschiedliche Aktivitäten zeigten. So variierte z.B. der Wert von LOT_{50-CO} von 250 °C bis 290 °C. Dieser Unterschied der Light-off-Temperaturen wurde auf die unterschiedlich hohen Druckverluste über die Schüttungen innerhalb der Reaktoren zurückgeführt.

Die Korngrößen des Katalysators sowie des Siliciumcarbids (SiC) wurden bei den darauf folgenden Messungen verändert, um eine optimale Schüttungsmischung zu identifizieren, die eine engere Verteilung der Druckverluste innerhalb der fünf Reaktoren gewährleistet. Diese sollte dann bei den weiteren Messungen als Standard eingesetzt werden. In einem weiteren Test, bei dem LaMn_{0,8}Ni_{0,1}Pd_{0,1}O₃ als Katalysator in allen fünf Reaktoren eingesetzt wurde, wurde die Korngröße des SiC auf $> 100 \mu\text{m}$ verändert, während die des Katalysators bei $\leq 63 \mu\text{m}$ belassen wurde. In Abbildung 28 links werden die Konzentrationsänderung von CO und C₃H₆ sowie der Druckverlust in Abhängigkeit von der Zeit gezeigt. Die NO-Umsetzung bzw. NO₂-Bildung sowie die Temperaturrampen der fünf Reaktoren sind in Abbildung 28 rechts dargestellt.

Aus den Diagrammen geht hervor, dass unter diesen Bedingungen in allen Reaktoren vergleichbare bzw. identische Konzentrationsverläufe bezüglich der untersuchten Komponente zu beobachten waren. Des Weiteren konnte auch beobachtet werden, dass sich das in den Reaktoren beobachtete Druckniveau sowie der Druckverlust im Gegensatz zu dem vorherigen Test signifikant reduzierte.

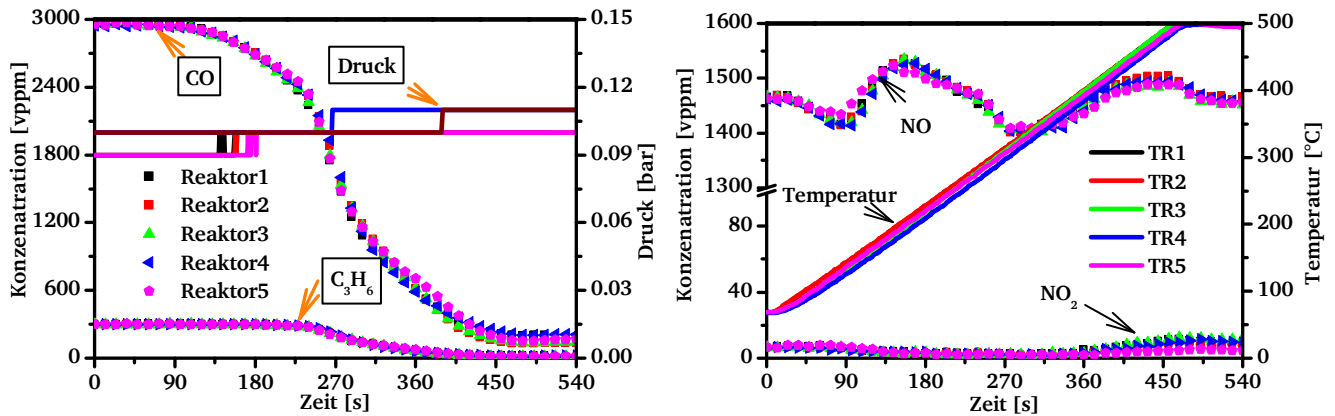


Abbildung 28: Links: CO- und C₃H₆-Konzentrationsverläufe sowie die Druckverlust in fünf Reaktoren der TWC-Mager-Testmessung mit dem Katalysator LaMn_{0,8}Ni_{0,1}Pd_{0,1}O₃. Rechts: NO-Umsetzung bzw. NO₂-Bildung sowie die Temperaturen in fünf Reaktoren der gleichen Test-Messung. Feed mit W/F= 2·10⁻⁴ [g·min·ml⁻¹] 450 ml/min: 5 Vol. % H₂O; 1,2 Vol. % O₂; 3000 vppm CO; 300 vppm C₃H₆; 1500 vppm NO; Rest N₂.

Beispielsweise sank der Druckverlust von etwa 400 mbar auf lediglich ca. 25 mbar. Dies war innerhalb aller Reaktoren zu beobachten.

Tabelle 8: LOT₅₀-CO und -C₃H₆ der einzelnen Reaktoren aus der TWC-Mager-Testmessung mit dem LaMn_{0,8}Ni_{0,1}Pd_{0,1}O₃.

| Reaktor | LOT ₅₀ [°C] | |
|-------------------|------------------------|-------------------------------|
| | CO | C ₃ H ₆ |
| 1 | 316 | 333 |
| 2 | 324 | 341 |
| 3 | 318 | 336 |
| 4 | 307 | 321 |
| 5 | 312 | 330 |
| Mittelwert | 315 | 332 |
| σ | 7 | 7 |

Um diese Validierungsmessung zu quantifizieren, wurden in fünf Reaktoren die Light-off-Temperaturen (LOT₅₀) für die Komponenten CO und C₃H₆ bestimmt (Tabelle 8). Im Gegensatz zu den vorherigen Testmessungen liegen die bestimmten LOTs in einem engen Bereich. So konnte für die LOT von CO und C₃H₆ eine Standardabweichung von 7 K berechnet werden.

Der beschriebene Test wurde auch für die DOC-Reaktion durchgeführt. Hierfür wurde der Referenzkatalysator H1444 (Pt only) eingesetzt. Die Änderung der Konzentrationen von CO und C₃H₆ sowie der Druckverluste in allen fünf Reaktoren sind in Abbildung 29 illustriert. Aus dieser Abbildung geht hervor, dass mit dieser Hochdurchsatz-Apparatur auch für die DOC-Messungen mit gleichem Katalysator übereinstimmende Aktivitäten erzielt werden konnten.

Der Druckverlust im Reaktor 3, wie in Abbildung 29 zu sehen ist, wich dabei etwas von den anderen vier Reaktoren ab. Jedoch wurden hierbei in allen Reaktoren vergleichbare Druckverluste, wie in den Versuchen zuvor beobachtet.

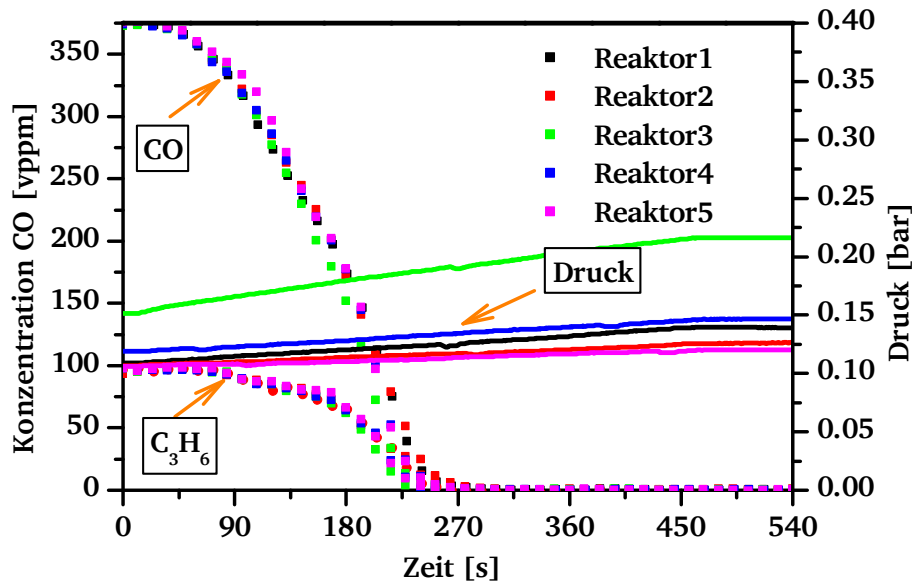


Abbildung 29: CO- und C₃H₆-Konzentrationsverläufe sowie die Druckverluste der mit dem Referenzkatalysator H1444 (Pt only) durchgeführten DOC-Testmessungen. Feed mit W/F= 2·10⁻⁴ [g·min·ml⁻¹] 450 ml/min: 9Vol. % CO₂; 5 Vol. % H₂O; 6 Vol. % O₂; 350 vppm CO; 90 vppm C₃H₆; 270 vppm NO; Rest N₂.

Zum Vergleich sind die in den fünf Reaktoren bestimmten LOT₅₀-CO und -C₃H₆ in Tabelle 9 gezeigt. Die LOT für CO und C₃H₆ weisen einen Mittelwert von 227 °C und 247 °C respektive auf. Die Standardabweichungen dieser Werte beträgt 4 K und 5 K. Im Rahmen der Messgenauigkeit und Schwankung des Tagesdruckes sowie die Kalibrierung des FTIR ist mit diesen Ergebnissen festzustellen, dass die Reproduzierbarkeit der Anlage bzw. der einzelnen Reaktoren gewährleistet wurde.

Tabelle 9: LOT₅₀-CO und -C₃H₆ der einzelnen Reaktoren aus der DOC-Testmessung mit dem Referenz H1444.

| Reaktor | LOT ₅₀ [°C] | |
|-------------------|------------------------|-------------------------------|
| | CO | C ₃ H ₆ |
| 1 | 220 | 247 |
| 2 | 226 | 251 |
| 3 | 215 | 242 |
| 4 | 220 | 243 |
| 5 | 227 | 251 |
| Mittelwert | 227 | 247 |
| σ | 4 | 5 |

Um valide Daten während der Screening-Messungen zu generieren, wurden im Laufe dieser Arbeit zwei qualitätssichernde Vorgehensweisen verfolgt. Erstere bestand darin bei jeder Messung einen Referenzkatalysator mit bekannter Aktivität einzusetzen. Dies ermöglichte die Überwachung der Apparatur, um die Entscheidung zu treffen, ob die Notwendigkeit einer Passivierung der Reaktoren bestand. Die zweite Maßnahme war vor Beginn jeder Messung die Anlage ohne Katalysator, wie bereits vorgestellt, auf ihre Aktivität hin zu überprüfen. Wurde bei diesen Messungen ein nennenswert hoher

Umsatz (z.B. > 10 % bei 300 °C an CO) beobachtet, mussten der bzw. die betroffene(n) Reaktor(en), wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben, einem Passivierungsvorgang unterzogen werden.

Bei einer Reihe von DOC-Screening-Messungen wurde jeweils ein Reaktor mit einem Referenzkatalysator ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$) gefüllt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 mit den berechneten mittleren Light-off-Temperaturwerten und deren Standardabweichungen (σ) aufgelistet. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die anhand der 17 Versuche berechneten Standardabweichungen der Light-off-Temperaturen in dem Bereich liegen, der ebenso bei den oben vorgestellten Validierungsmessungen ermittelt wurde.

Tabelle 10: $\text{LOT}_{10/50}\text{-CO}$ und $\text{-C}_3\text{H}_6$ sowie der maximale NO-Umsatz und dessen Temperatur des bei den DOC-Messungen eingesetzten Referenzkatalysator ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$).

| Reaktor | $\text{LOT}_{\text{XX-CO}}[^\circ\text{C}]$ | | $\text{LOT}_{\text{XX-C}_3\text{H}_6}[^\circ\text{C}]$ | | NO | |
|----------------------------|---|-----|--|-----|----------------------|--------------------------------------|
| | 10 | 50 | 10 | 50 | $X_{\text{max}}[\%]$ | $T_{X_{\text{max}}}[^\circ\text{C}]$ |
| 3 | 222 | 299 | 280 | 331 | 8 | 356 |
| 2 | 206 | 283 | 254 | 316 | 10 | 330 |
| 4 | 226 | 299 | 275 | 329 | 11 | 363 |
| 2 | 226 | 300 | 281 | 333 | 9 | 364 |
| 1 | 209 | 279 | 269 | 317 | 11 | 347 |
| 5 | 210 | 289 | 264 | 324 | 10 | 324 |
| 4 | 225 | 304 | 271 | 336 | 7 | 356 |
| 3 | 226 | 299 | 274 | 326 | 8 | 344 |
| 2 | 214 | 293 | 270 | 327 | 11 | 360 |
| 5 | 214 | 293 | 273 | 327 | 11 | 365 |
| 5 | 223 | 303 | 269 | 329 | 10 | 356 |
| 2 | 215 | 294 | 270 | 324 | 9 | 352 |
| 1 | 210 | 290 | 262 | 317 | 10 | 332 |
| 4 | 212 | 288 | 267 | 322 | 13 | 357 |
| 5 | 217 | 300 | 268 | 332 | 11 | 371 |
| 3 | 224 | 300 | 271 | 329 | 11 | 362 |
| 5 | 214 | 296 | 272 | 328 | 11 | 352 |
| Mittelwert | 217 | 295 | 270 | 326 | 10 | 352 |
| σ | 7 | 7 | 6 | 6 | 1.5 | 13 |

5.2 Der Einfluss der Substitution an der A-Seite eines Perowskits auf die Aktivität

Vor den einzelnen Ergebnissen der DOC-, TWC-Mager- und MOC-Messungen wird an dieser Stelle auf den Einfluss auf die Aktivität durch die Substitution an der A-Seite eines Perowskits eingegangen. Dazu werden die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen unter Diesellabgasbedingungen (DOC) der Katalysatoren LaMnO_3 , $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ vorgestellt.

Die Substitution an der A-Seite eines Perowskits und deren Einfluss auf die Struktur und Textur wurde bereits in Kapitel 2.3.2.2 erörtert. Die dadurch erzeugte Aktivitätssteigerung bei unterschiedlichen Modelreaktionen ist aus der Literatur bekannt^[78, 92, 97, 123-124, 137-138]. In Übereinstimmung mit der Literatur konnte dies in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden. Anhand der in Abbildung 30 gezeigten Konzentrationsverläufe konnte die Aktivitätssteigerung, zu der die Dotierungen von Strontium und Cer führten, gezeigt werden. Während mit dem nicht substituierten LaMnO_3 -Katalysator unter diesen Bedingungen keine $\text{LOT}_{50}\text{-CO}$ beobachtet werden konnte, ließen sich durch den Einbau von Sr und Ce $\text{LOT}_{50}\text{-CO}$ von jeweils 343 °C und 299 °C feststellen. Die $\text{LOT}_{50}\text{-C}_3\text{H}_6$ sanken dadurch von 500 °C auf 406 °C und 351 °C respektive. Gleichzeitig stieg der erreichte maximale NO-Umsatz von 11 % auf 17 % und 21 %, der bei einem vergleichbaren Temperaturbereich um 300 °C detektiert wurde.

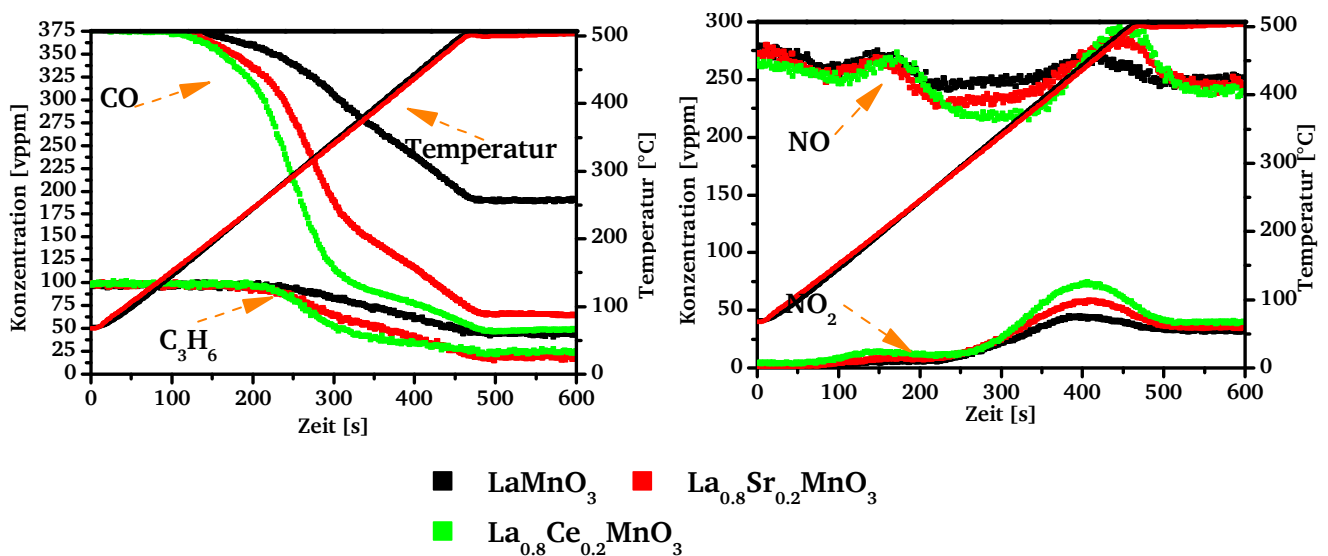


Abbildung 30: Links: CO- und C_3H_6 -Konzentrationsverläufe; Rechts: NO-Umsatz bzw. NO_2 -Bildung der Katalysatoren LaMnO_3 , $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ in Abhängigkeit von der Zeit; Feed mit $W/F=2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO_2 ; 5 Vol. % H_2O ; 6 Vol. % O_2 ; 350 vppm CO; 90 vppm C_3H_6 ; 270 vppm NO; Rest N_2 .

SONG et al.^[100] untersuchten am gleichen Katalysatorsystem $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ unter anderem den Einfluss der beiden zwei Metallen Cer und Strontium auf die katalytische Aktivität für die CH_4 - und die CO-Oxidation für einen X-Wert von 0,3. Während der Einbau von Ce sowie Sr bei der Oxidation von CO zu einer Steigerung der Aktivität in gleicher Reihenfolge wie in der vorliegenden Arbeit führte, beo-

bachteten sie neben dem positiven Effekt des Cer mit der Dotierung von Sr eine leichte Herabsetzung der Aktivität hinsichtlich der CH_4 -Oxidation. Weiterhin berichteten auch FROZANDEH-MEHR et al.^[70] in ihrer Studie von dem positiven Effekt der Dotierung mit Strontium. Der Katalysator $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ wies eine $\text{LOT}_{50}\text{-CO}$ von $212\text{ }^\circ\text{C}$ auf. Die Bestimmung der Light-off-Temperatur erfolgte im Gegensatz zu der in dieser Arbeit verwendeten komplexen Eingangsstromzusammensetzung bei einer Gaszusammensetzung bestehend aus lediglich 6 Vol. % CO in Argon und als Sauerstoffquelle synthetischer Luft. Die modifizierte Verweilzeit (W/F) war mit $5 \cdot 10^{-3}\text{ g}_{\text{Kat}} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}$ mehr als eine Größenordnung über der in dieser Arbeit ermittelten. Die Performance dieser Katalysatoren wurde von BUCIUMAN et al.^[88] bezüglich der C_3H_6 -Oxidation untersucht. Hierbei setzten sie ein Testgas ein, dessen Zusammensetzung aus 500 ppm C_3H_6 , 5 Vol. % H_2O , 5 Vol. % O_2 in He bestand. Nach deren Ergebnissen ließ sich für $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ eine $\text{LOT}_{50}\text{-C}_3\text{H}_6$ von ca. $280\text{ }^\circ\text{C}$ berechnen. Das deutlich größere W/F -Verhältnis ($1,15 \cdot 10^3\text{ g}_{\text{Kat}} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}$) sowie die einfachere Zusammensetzung des Feeds könnte die niedriger ermittelte LOT erklären. Des Weiteren unterschied sich die experimentelle Durchführung dahingehend, dass statt einer zyklischen Fahrweise die Temperatur sprunghaft um 25 K erhöhte wurde und diese bis zum stationären Erreichen des Umsatzes konstant gehalten wurde. Sie vermuteten, dass Adsorption von Sauerstoff bei Temperaturen $< 250\text{ }^\circ\text{C}$ durch die Substitution mit Strontium begünstigt wurde (suprafacial catalysis, siehe Kapitel 2.3.2), was zu dem beobachteten positiven Effekt führte. Dieser Effekt wurde in der Arbeit von EINAGA et al.^[78] auch bei der Benzol-Oxidation beobachtet.

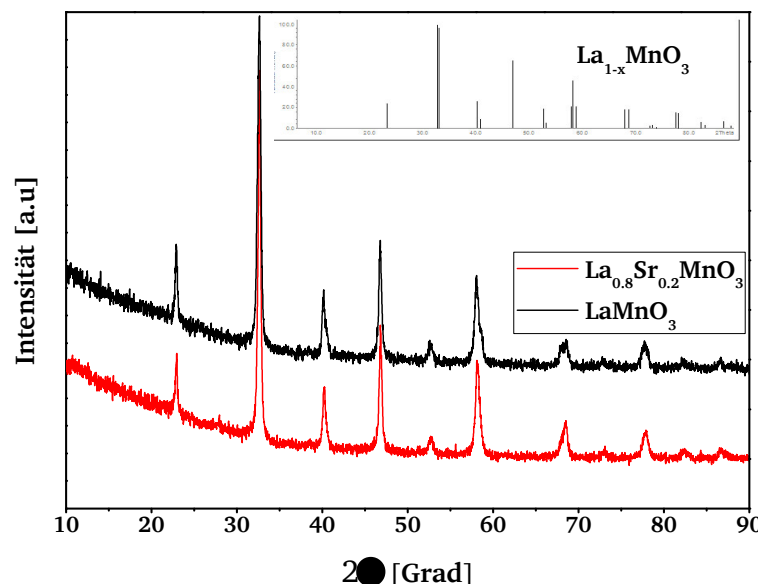


Abbildung 31: XRD-Diffraktogramme der Katalysatoren LaMnO_3 und $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ sowie Reflexe der Struktur, $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$, aus der Datenbank.

Anhand der aufgenommenen XRD-Diffraktogramme von LaMnO_3 und $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ konnte festgestellt werden, dass die ausgewählte Präparationsroute, modifizierte PECHINI-METHODE, zur Darstellung

von reinen Strukturen führte (Abbildung 31). Die Reflexe der beiden Proben konnten denen einer rhomboedrischen Modifikation mit der Struktur $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ zugeordnet werden. Es ließen sich weder für den LaMnO_3 noch für den substituierten Katalysator andere Phasen finden, die auf das Vorhandensein von in die Perowskitstruktur nicht eingebauten Monometall-Oxiden bzw. -Hydroxiden der Elemente La, Mn und Sr hingedeutet hätten. Da insbesondere der bei kleinen Winkeln beobachtete hohe Untergrund und breite Diffraktogramme auf nicht kristalline bzw. amorphe Anteile hinweisen, konnte jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass keine Nebenphasen gebildet wurden. Während die zugeordnete Struktur $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ mit der $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ aufgrund der mit Lanthan nicht voll besetzten A-Seite im Einklang stand, war jedoch trotz des eingesetzten Lanthan zu Mangan-Verhältnisses von 1 für die Zusammensetzung LaMnO_3 auffällig, dass unerwartete Fehlstellen an der A-Seite festzustellen waren. Eine Erklärung dafür könnte die aus der Literatur bekannte Eigenschaft des Lanthancarbons zu bilden. Hiernach bildet Lanthan während der Präparation von Perowskiten gleichzeitig eine Karbonatverbindung ($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$) aus. Diese kann auf der Oberfläche des Endproduktes mittels XPS nachgewiesen werden^[183]. Dadurch entsteht auf der Oberfläche eine Anreicherung des Lanthans, was im Vergleich zur Bulkphasenzusammensetzung zu einem höheren Verhältnis (La/Mn) an der Oberfläche führt^[76, 135, 146, 184].

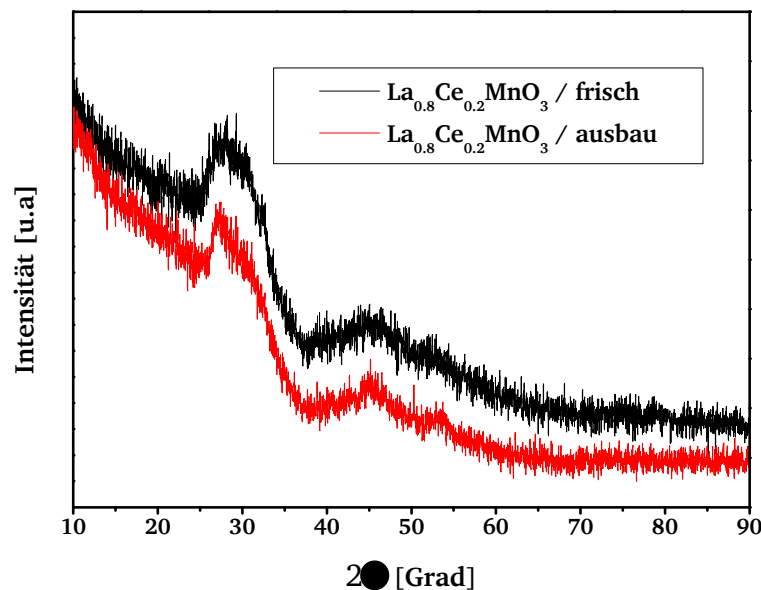


Abbildung 32: XRD-Diffraktogramme des unbenutzten und ausgebauten Katalysators $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$.

Das Lanthan zu Mangan-Verhältnis auf der Oberfläche wurde für die Katalysatoren LaMnO_3 und $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ mit Hilfe von XPS bestimmt. Die Ergebnisse ergaben wie nach der Literatur erwartet Werte von jeweils 2,8 und 1,25 anstatt 1 und 0,8. Eine weitere Erklärung für nicht vollständig besetzte A-Seite könnte die Bildung von La_2O_3 , dessen Nachweis mittels XRD durch die amorphen Anteile nicht möglich ist, sein. Weiterhin könnte die hydrophile Eigenschaft des bei der Präparation verwen-

dete Lanthan-(III)-Hexahydrates ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) dazu geführt haben, dass bei der Darstellung der Katalysatoren tatsächlich eine geringere Masse an Lanthan eingewogen wurde.

In der Literatur^[102, 105, 110, 114] konnte bereits nachgewiesen werden, dass die Zusammensetzungen LaMnO_3 oder $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ mittels PECHINI-METHODE phasenrein präpariert werden können. Allerdings betrug bei diesen Arbeiten das Verhältnis der Zitronensäure zu den gesamten Metallatomen 3 bis 38 sowie der Zitronensäure zum Ethylenglycol (EG) 1,5, während diese in der vorliegenden Arbeit bei 1,5 und 1 lagen. Des Weiteren erfolgte die Kalzinierung in diesen Arbeiten bei einer höheren Temperatur von 900 °C. Das Gelingen der Synthese in dieser Arbeit unter milderen (kalziniert bei 700 °C) sowie Ressourcen sparenden Bedingungen und somit geringeren Herstellungskosten könnte mit der langen Trocknungszeit von 48 Stunden erklärt werden.

Überraschend waren die Röntgendiffraktogramme, die jeweils von einem frischen und einem nach einer Langzeitmessung (121 Zyklen) ausgebautem $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Katalysator aufgenommen wurden (siehe Abbildung 32). Aus dieser Abbildung geht hervor, dass die zwei Proben röntgenamorph vorlagen. Die niedrige Intensität bzw. die sehr breiten Reflexe (insbesondere bei den 2θ Werten von zwischen 46-47° und 52-53° für die Perowskitstruktur sowie 26-28° für ein mögliches nichtstöchiometrisches CeO_{2-x}) könnten auf sehr kleine Partikelgrößen, welche die Bildung der Wunschstruktur nicht ausschließen, zurückgeführt werden.

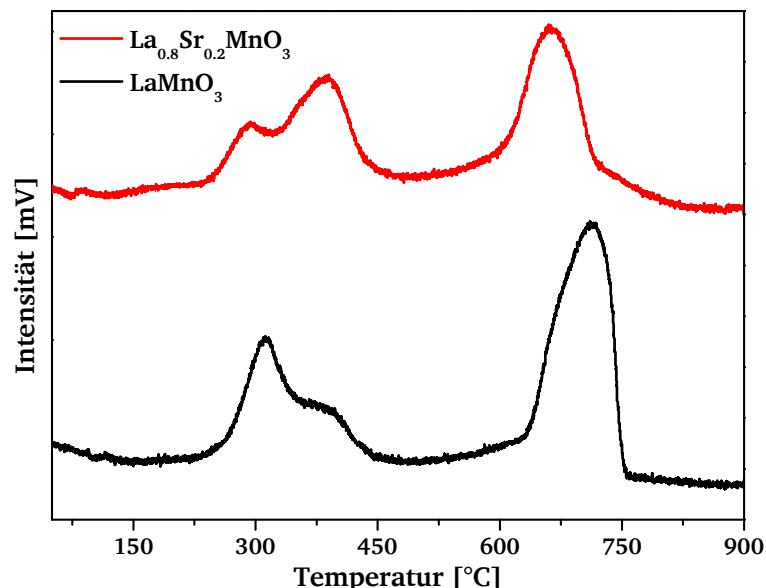


Abbildung 33: H_2 -TPR Profile von LaMnO_3 und $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$.

Die möglichen kleinen Partikeln könnten als eine Erklärung für die unten dargestellten größte Oberfläche sein. Weiterhin ist in der Literatur (anhand der durchgeführten Recherche) im Gegensatz zu

den anderen zwei Katalysatoren (LaMnO_3 und $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$) nicht bekannt, dass diese Zusammensetzung über die PECHINI-METHODE präpariert werden kann. Dahingegen konnte es in Veröffentlichungen^[76, 135, 146] gezeigt werden, dass über CO-FÄLLUNG und SOL-GEL-METHODE präparierte Struktur $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ mittels XRD nachgewiesen werden konnte. Jedoch war bei diesen Arbeiten zu sehen, dass neben der Perowskitstruktur auch Reflexe, die dem CeO_2 zuzuordnen waren, detektiert wurden.

Betrachtet man die in Kapitel 2.3.2.2 vorgestellten Strukturen (siehe Tabelle 2), die bei der Substitution der A-Seite gebildet werden können, ist daraus abzuleiten, dass auch in der modifizierten Struktur, $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$, ein Überschuss von Sauerstoff bzw. unterschiedliche Oxidationsstufen des Mangans beobachtet werden können. Um diese Zusammenhänge zu untersuchen, wurden daher an den Katalysatoren LaMnO_3 und $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ H_2 -TPR Messungen, die für die Charakterisierung bzw. Bestimmung der Reduzierbarkeit von Perowskiten standardmäßig Verwendung finden, durchgeführt. Die daraus erhaltenen Reduktionsprofile sind in Abbildung 33 dargestellt.

Die für beide Katalysatoren beobachteten zwei Hauptreduktionspeaks sind aus der Literatur^[86, 88, 92, 125, 134, 138, 146, 161, 185-186] bekannt und eingehend diskutiert. Bei LaMnO_3 wurde in dem niedrigen Temperaturbereich von etwa $310\text{ }^\circ\text{C}$ ein großer Reduktionspeak beobachtet. Dieser wurde in der Arbeit von PONCE et al.^[138] auf den Sauerstoff zurückgeführt, der sich im Gitter aufgrund der Nichtstöchiometrie als Überschuss befindet. Dahingegen wurde dieser Peak in den Arbeiten von ZHANG et al.^[146] und CHEN et al.^[186] mit der Entfernung des auf der Oberfläche adsorbierten Sauerstoffs erklärt. Der Einbau von Strontium kann in der Struktur entweder in einzelner Form zur Bildung von Mn^{4+} oder von Sauerstoffvakanzan oder aber zu einer Kombination der beiden zuvor erwähnten Effekte führen (siehe Kapitel 2.3.2.2). Der bei dem dotierten Katalysator in etwa $310\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtete kleinere H_2 -Verbrauch, verglichen mit dem von LaMnO_3 , könnte diese Überlegungen bestätigen. Weiterhin wurde von PONCE et al.^[138] der Peak bei ca. $410\text{ }^\circ\text{C}$ der Reduktion von Mn^{4+} zu Mn^{3+} zugeschrieben. Erwartungsgemäß war in dieser Temperatur für den $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ ein größerer Reduktionspeak zu beobachten. Die Zuordnung der Reduktion von Mn^{4+} zu Mn^{3+} in dem niedrigen Temperaturbereich wurde intensiv untersucht. So führten ZHU et al.^[125] eine H_2 -TPR-Messung an einem Perowskit $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$ bis $500\text{ }^\circ\text{C}$ durch, der in seiner Struktur durch die Nichtstöchiometrie Mn^{4+} beinhaltet. Anhand der danach aufgenommenen XRD-Messung konnten Diffraktogramme festgestellt werden, die der stöchiometrischen Struktur von LaMnO_3 zuzuordnen waren. In diesem Zusammenhang nahmen CHEN et al.^[186] die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie zur Hilfe. Dabei konnte beobachtet werden, dass das vor der H_2 -TPR-Messung beobachtete Mn^{4+} nach der Reduktion bis $550\text{ }^\circ\text{C}$ nicht zu detektieren war. Der bei Temperaturen von $> 600\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtete Peak war der Reduktion von Mn^{3+} zu Mn^{2+} zuzuordnen, die zur Zersetzung der Perowskitstruktur für LaMnO_3 unter Bildung von La_2O_3 und MnO sowie für die Struktur $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ unter der Bildung von La_2O_3 , MnO und SrO führten. Diese Phasen wurden mittels XRD nach der Reduktion detektiert^[86, 138].

Der Einfluss der Substitution mit Cer auf die Aktivität von CO-Oxidation wurde von ZHANG-STEENWINKEL et al.^[135] anhand einer Reihe von Katalysatoren $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($X = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3$) untersucht. Die Testmessungen wurden zwischen 75 °C und 300 °C mit einer Aufheizrate von 5 K/min bei einer Gasstromzusammensetzung von 1 Vol. % CO, 1 Vol. % O₂ in He ($W/F = 8 \cdot 10^{-4} \text{ g}_{\text{Kat}} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}$) durchgeführt. Die Messungen ergaben, dass der Katalysator mit einem Substitutionsgrad $X = 0,2$ eine $\text{LOT}_{50}\text{-CO}$ von ca. 150 °C aufwies, was der Hälfte des nicht dotierten Katalysators entsprach. Um den Effekt besser vergleichen zu können, setzten sie dabei auch entsprechende physikalische Mischungen der Oxide LaMnO_3 und CeO_2 ein und stellten dabei fest, dass die Mischung eine niedrigere Aktivität als die der Perowskitstrukturen allein zeigte. Mittels XRD- und TEM-Aufnahmen wurde beobachtet, dass das Cer nicht vollständig in die Struktur eingebaut wurde. Des Weiteren wurden in dieser Arbeit CO-Reduktionsmessungen durchgeführt, bei denen der Sauerstoff ¹⁶O mit dem Isotop ¹⁸O substituiert wurde. Die Ergebnisse zeigten, dass einerseits die auf der Oberfläche adsorbierte C¹⁸O-Menge mit der Cer-Dotierung zunahm. Andererseits wurden als Desorptionsprodukte sowohl das C¹⁸O¹⁶O als auch das C¹⁶O¹⁶O detektiert, obwohl während der Messung keine zusätzliche Sauerstoff Zugabe erfolgte. Darüber hinaus vermuteten sie, dass die Aktivitätssteigerung auf die Bildung von Defektstellen zurückzuführen war, die mit der Substitution entstanden waren. Die Defektstellen steigerten die Adsorptionsplätze des Katalysators. Weiterhin war die Bildung von C¹⁸O¹⁶O sowie C¹⁶O¹⁶O ein Hinweis für Teilnahme des Gittersauerstoffes an der Reaktion.

Mittels N₂-Physisorptionsmessungen wurden die Oberflächen der Katalysatoren nach BET (BRUNAUER, EMMET und TELLER) bestimmt. Daraus ergaben sich Oberflächen für den $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ 26 m²/g und den $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ 33 m²/g, während diese für den Katalysator LaMnO_3 einen Wert von 15 m²/g betrug. Die Beziehung zwischen der Oberfläche und der Aktivität hinsichtlich der CO-Oxidation wurde in dem Übersichtsartikel von ROYER et al.^[116] mit umfangreichen Beispielen detailliert dargestellt. Dahingegen zeigten LEVASSEUR et al.^[132] in ihrer Arbeit, dass durch die Dotierung von Cer ($x = 0,1$) an dem $\text{La}_{1-x}\text{CoO}_3$ zu einer Senkung der die $\text{LOT}_{50}\text{-CO}$ von 162 °C auf 85 °C trotz der kleineren Oberfläche führte. Die Testmessungen erfolgten mit einem Gasgemisch bestehend aus 5 Vol. % CO, 20 Vol. % O₂ in Helium bei einer $W/F = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ g}_{\text{Kat}} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}$. Weiterhin wurde anhand der Sauerstoffspeicherungsmessungen festgestellt, dass der mit Cer dotierte Katalysator ein größeres Speichervermögen aufwies, welches als Erklärung für die Steigerung der Aktivität genannt wurde. Perowskite werden auch in dem Gebiet der Oxidation von chlorierten Kohlenwasserstoffen eingesetzt und erforscht. Die in Abbildung 30 dargestellten Katalysatoren wurden von ZHANG et al.^[146] für die Oxidation von Vinylchlorid eingesetzt. Während der mit Cer dotierte Katalysator die höchste Aktivität aufwies, ließ sich eine leichte Senkung der Performance durch die Einführung von Strontium beobachten. Die ermittelten Oberflächen der Katalysatoren $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, LaMnO_3 und $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ betragen jeweils 17 m²/g, 18 m²/g und 36 m²/g. Sie führten die Aktivitätsunterschiede zum einen auf die

unterschiedlichen Oberflächen zurück. Zum anderen wurde die deutlich höhere Aktivität des $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Katalysators mit der sich auf der Oberfläche befindlichen hohen Mn^{4+} - und Sauerstoffkonzentration, die mittels XPS bestimmt wurden, erklärt.

Die Steigerung der Aktivität durch den Einbau von Sr und Ce kann somit auf die Änderung der Oxidationsstufe des Mangans sowie den nichtstöchiometrischen Sauerstoff zurückgeführt werden. Des Weiteren kann Cer im Vergleich zum Strontium wie auch Mangan wechselnde Oxidationsstufen zeigen. Wie bereits einleitend erwähnt wird Cer in der Abgasnachbehandlung als Sauerstoffspeichermaterial verwendet.

5.3 DOC-Messungen

5.3.1 Ergebnisse des Screenings

Alle anhand der erstellten Matrix über die modifizierte PECHINI-METHODE synthetisierten Zusammensetzungen wurden im Hinblick auf ihre Aktivität als Dieseloxydationskatalysatoren an der oben beschriebenen und validierten Hochdurchsatz-Apparatur getestet. Die vollständige Auflistung aller Ergebnisse dieses Screenings befindet sich im Anhang, (Tabelle 31 bis 33). Nach diesem erfolgreichen Screening zeichneten sich einige Zusammensetzungen durch ihre hohen Aktivitäten aus. Nachfolgend werden nur die diskussionsrelevanten Ergebnisse bzw. die aktivsten Katalysatoren vorgestellt und diskutiert.

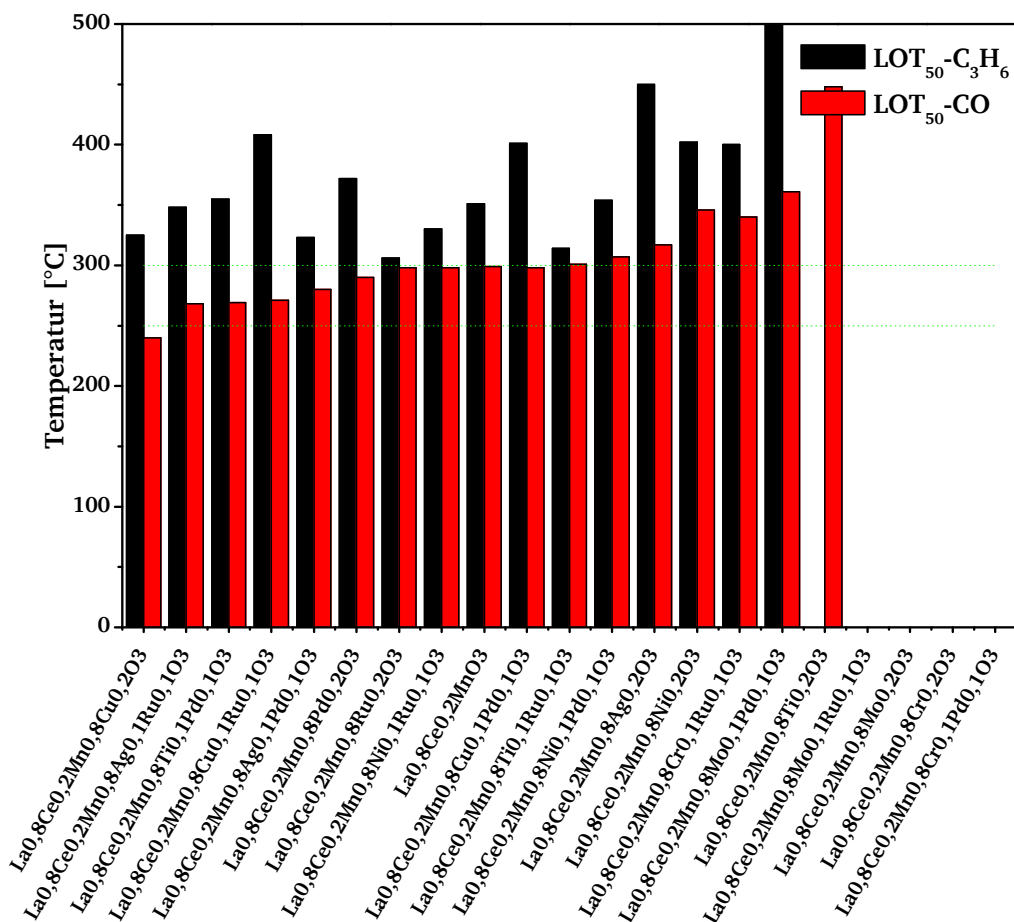


Abbildung 34: Berechnete LOT₅₀-CO und -C₃H₆ der Katalysatoren, deren A-Seite mit Cer dotiert wurde. Feed mit W/F= 2·10⁴ [g·min·ml⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO₂; 5 Vol. % H₂O; 6 Vol. % O₂; 350 vppm CO; 90 vppm C₃H₆; 270 vppm NO; Rest N₂.

Auffällig nach dem Screening waren die Ergebnisse, die nach der Substitution mit den Metallen Bismut, Molybdän und Chrom erhalten wurden. Diese zeigten insbesondere bei der NO-Oxidation eine starke Desaktivierung des Katalysators. Die Dotierung von Chrom an einem LaCo_{1-x}Cr_xO₃-Katalysator

wurde von TILSET et al.^[157] im Hinblick auf die Aktivität bei der CO-Oxidation unter stöchiometrischen Bedingungen untersucht. Dabei wurde wie in der vorliegenden Arbeit mit steigendem Cr-Anteil eine Abnahme der Aktivität festgestellt. Des Weiteren wurde im Gegensatz zu der Literatur, wo durch Substitution von Mo und Bi für die CO- und die CH₄-Oxidation^[70, 109] von einem aktivitätssteigernden Effekt berichtet wird, mit der Dotierung von Molybdän und Bismut eine Abnahme der Aktivität bei allen untersuchten Reaktionen insbesondere der NO-Oxidation beobachtet. Beispielhaft sind in Abbildung 34 die ermittelten LOT₅₀-C₃H₆ und –CO der Katalysatoren, deren A-Seite mit Cer und B-Seite mit den wie im Kapitel 3 aufgeführten Metallen dotiert wurde, dargestellt. Die leeren Stellen in der Abbildung deuten darauf hin, dass mit diesen Katalysatoren unter den Testbedingungen keine LOT₅₀-C₃H₆ sowie –CO bestimmt werden konnten. Die Abbildung zeigt, dass die Zusammensetzungen La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Cu_{0,2}O₃ und La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Ru_{0,2}O₃ die niedrigste Light-off-Temperaturen für CO und C₃H₆ sowie die höchsten NO-Umsätze aufwiesen. Gleichzeitig ist der Abbildung die oben beschriebene Desaktivierung durch Mo und Cr zu entnehmen.

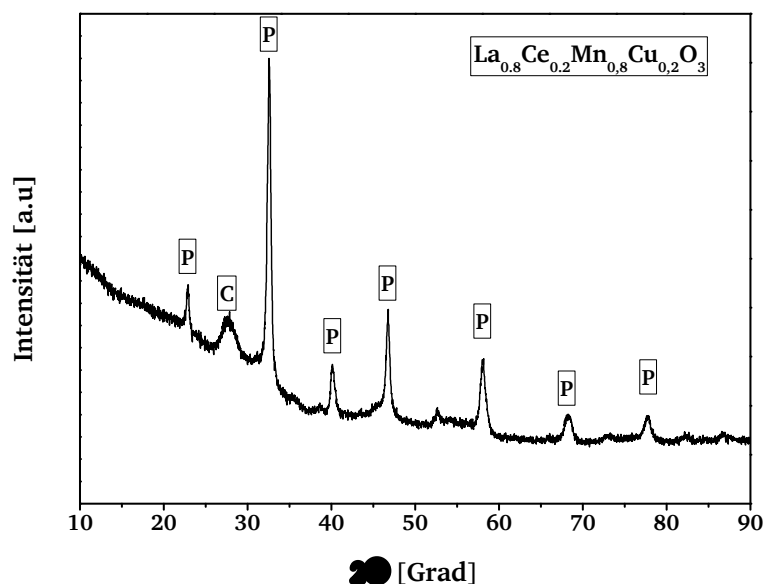


Abbildung 35: XRD-Diffraktogramm des Katalysators La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Cu_{0,2}O₃. P ist der Perowskitstruktur La_{1-x}MnO₃ zuzuordnen, während C auf das nicht stöchiometrische CeO_{2-x} zurückzuführen ist.

Weiterhin wurde hinsichtlich der Kristallstruktur an dem frischen La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Cu_{0,2}O₃-Katalysator eine XRD-Messung durchgeführt. Das daraus erhaltene Diffraktogramm ist in Abbildung 35 dargestellt. Anhand der Reflexe war zu erkennen, dass der Katalysator neben der Perowskitstruktur eine Phase des nichtstöchiometrischen CeO_{2-x} enthielt. Der in dem Bereich 27° < 2θ < 28° detektierte Reflex konnte zu diesem Oxid zugeordnet werden. Damit konnte schlussgefolgert werden, dass das Cer nur teilweise in das Gitter des Perowskits eingebaut werden konnte. In der Literatur ist es bekannt, dass sich das Cer für Dotierungen > 20 Mol % nicht vollständig substituieren lässt. Jedoch ist eine vollständige Substitution mit Cer für Anteile < 20 Mol % bekannt^[94, 129, 135, 145, 187]. Weiterhin konnte

in diesem Röntgendiffraktogramm neben diesen Phasen keine andere fremde Phase wie z.B. CuO oder La₂CuO₄ nachgewiesen werden. Diese Information deutete darauf hin, dass Kupfer in die Perowskitstruktur als Substitution erfolgreich eingebaut werden konnte. Dies stimmte mit den Ergebnissen der Arbeiten^[115, 150] überein. ROJAS et al.^[188] führten den erfolgreichen Einbau von Kupfer auf die ähnlichen Ionenradien der Ionen Mn³⁺ und Cu²⁺ mit jeweils 0,66 Å und 0,69 Å zurück.

Werden alle nach dem Screening erhaltenen Ergebnisse im Hinblick auf ihrer Leistungsmerkmale betrachtet (siehe im Anhang Tabelle 31 bis 33), so zeichneten sich die Katalysatoren La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Cu_{0,2}O₃, La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Ru_{0,2}O₃ und La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,8}Ti_{0,1}Pd_{0,1}O₃ als die aktivsten aus. Weiterhin wurde, um die Performance der präparierten Katalysatoren zu vergleichen, ein industriell verwendeter Katalysator, H1444 (Pt only) (80 g/ft³; 2,8 Ma. %) als Referenz eingesetzt, der bereits bei der Validierung der Hochdurchsatz-Apparatur verwendet wurde.

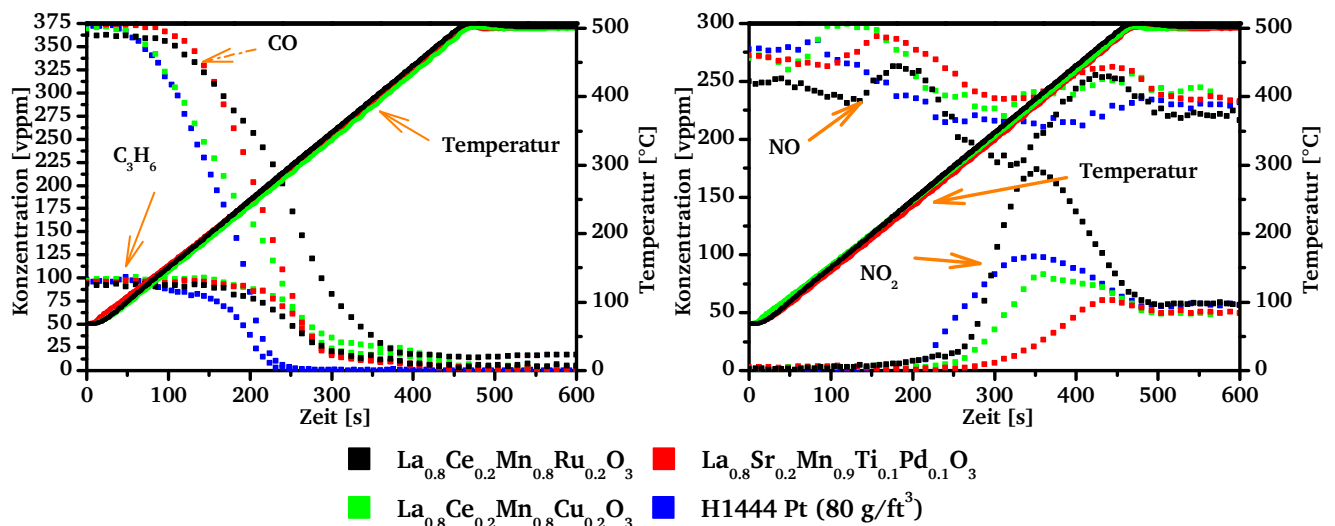


Abbildung 36: Links: CO- und C₃H₆-Konzentrationsverläufe und Rechts: NO-Umsetzung bzw. NO₂-Bildung der Katalysatoren: H1444 Pt (80 g/ft³), La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Ru_{0,2}O₃, La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Cu_{0,2}O₃, La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,8}Ti_{0,1}Pd_{0,1}O₃ in Abhängigkeit von der Zeit. Feed mit W/F= 2·10⁻⁴ [g·min·ml⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO₂; 5 Vol. % H₂O; 6 Vol. % O₂; 350 vppm CO; 90 vppm C₃H₆; 270 vppm NO; Rest N₂.

Die Konzentrationsverläufe aller untersuchten Komponenten, wie CO, C₃H₆, NO und NO₂, dieser Zusammensetzungen mit der Referenz sind zur Veranschaulichung in Abbildung 36 in zwei Auftragsungen dargestellt. Aus dem linken Diagramm geht hervor, dass der edelmetallfreie Katalysator La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Cu_{0,2}O₃ bis zu einem CO-Umsatz von 60 % eine mit der Referenz identischen Verlauf aufwies. Im vorigen Kapitel konnte der positive Einfluss der Dotierung an der A-Seite mit Cer und Strontium auf die Aktivität gezeigt und mit anderen Beispielen aus der Literatur verglichen und diskutiert werden. Ein bemerkenswerter Effekt der Dotierung mit Cer war bei manchen Zusammensetzungen z.B. La_{0,8}Ce_{0,2}MnO₃ (siehe Abbildung 30) und La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Ru_{0,2}O₃ (siehe Abbildung 36) zu

sehen. Diese zeichneten sich besonders mit hoher NO₂-Bildung aus. Ein wesentlicher Aspekt dieser Dotierung war, dass diese Katalysatoren bei der Starttemperatur von 70 °C im Gegensatz zu den anderen Katalysatoren nicht den Sollwert der NO-Konzentration von 270 ppm aufwiesen, sondern Werte unterhalb des Sollwerts lagen. Das bedeutete, dass bereits bei dieser niedrigen Temperatur ca. 10 % von NO gespeichert bzw. umgesetzt wurde (siehe Abbildung 36 rechts). Ein Grund dafür könnte die Struktur des defekten Cer-Oxids sein, die in Anwesenheit einer benachbarten Perowskitstruktur zu sein scheint. Die katalytische Aktivität des reinen CeO₂ bezüglich der Oxidation von Vinylchlorid und C₃H₆ wurde in der Literatur^[129, 146] untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass CeO₂ alleine keine bzw. eine sehr niedrige Aktivität aufwies. Es konnte vermutet werden, dass das segregierte Cer-Oxid mit dem Perowskit eine Wechselwirkung eingeht, welche zur Begünstigung der Adsorption von NO bereits bei niedrigen Temperaturen führen könnte. Des Weiteren ist CeO₂ nicht nur aufgrund seines Sauerstoffspeichervermögens bekannt. So untersuchten z.B. VOGEL et al.^[189] die Adsorption von NO auf CeO₂ mittels DRIFTS und stellten dabei fest, dass die Adsorption mit steigender Temperatur schwächer wird. Dies würde dazu beitragen, dass die beobachtete niedrige Konzentration von NO auf die Adsorption anstatt einer Umsetzung des NO zurückzuführen ist.

Tabelle 11: LOT_{10/50/90}-CO und -C₃H₆ sowie der erreichte maximale NO-Umsatz und dessen Temperatur der Katalysatoren: H1444 Pt (80 g/ft³), La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Ru_{0,2}O₃, La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Cu_{0,2}O₃, La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,8}Ti_{0,1}Pd_{0,1}O₃. Feed mit W/F= 2·10⁻⁴ [g·min·ml⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO₂; 5 Vol. % H₂O; 6 Vol. % O₂; 350 vppm CO; 90 vppm C₃H₆; 270 vppm NO; Rest N₂.

| Katalysator | LOT _{xx} -CO[°C] | | | LOT _{xx} -C ₃ H ₆ [°C] | | | NO | |
|--|---------------------------|-----|-----|---|-----|-----|----------------------|------------------------|
| | 10 | 50 | 90 | 10 | 50 | 90 | X _{max} [%] | T _{Xmax} [°C] |
| H1444 | 135 | 215 | 264 | 166 | 244 | 273 | 27 | 325 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ | 146 | 240 | 330 | 260 | 325 | 490 | 21 | 345 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ | 188 | 298 | 400 | 237 | 306 | 440 | 35 | 365 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 192 | 261 | 323 | 257 | 311 | 388 | 15 | 365 |

Innerhalb der Matrix führte die Dotierung mit Kupfer generell zu einer deutlichen Erhöhung der Aktivität bezüglich der CO-Oxidation, was aus der Literatur unter anderem für die CO-Oxidation^[71, 115, 151, 159] bekannt ist. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass mit den kupferdotierten Katalysatoren bereits ab ca. 100 °C eine Aktivität bezüglich der CO-Oxidation zu observieren war (siehe im Anhang DOC-Ergebnisse). In Tabelle 11 sind die gemessenen Aktivitätsmerkmale dieser Katalysatoren zusammenfassend aufgelistet. Es ist der Tabelle zu entnehmen, dass die Werte LOT_{10/50/90}-CO des Edelmetall freien Katalysators La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Cu_{0,2}O₃ den dem Platin-Referenzkatalysator am meisten ähnelten. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass der La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Ru_{0,2}O₃ bezüglich der Umsetzung von NO im Vergleich zur Referenz eine deutlich höhere Aktivität aufwies, jedoch sein Aktivitätsmaximum bei einer Temperaturerhöhung von 40 K im Vergleich zur Referenz zeigte. Betrachtet man die

LOT₅₀-Werte des La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,8}Ti_{0,1}Pd_{0,1}O₃, lässt sich feststellen, dass dieser Katalysator im Vergleich zu den anderen Katalysatoren bereits bei einer Temperatur von < 400 °C CO und C₃H₆ total oxidierte. Die rote Markierung der LOT₉₀-C₃H₆ Werte in Tabelle 11 kennzeichnet, dass diese nicht mit dem Makro, das sonst bei der Auswertung verwendet wurde, bestimmt wurden, sondern über das Ablesen der Temperatur bei 90 % Umsatz. Grund dafür war der zu kleine Bereich, in dem keine lineare Regression durchgeführt werden konnte (siehe Kapitel 4.3.2.4).

5.3.2 Dotierung mit Ruthenium

Ein erfolgreicher Einsatz von Ruthenium ist bei der Abgasnachbehandlung eine große Herausforderung. Wie in den vorherigen Kapiteln bereits erläutert wurde, bildet das Ruthenium unter oxidierenden Bedingungen das flüchtige Ruthenium(VIII)-Oxid (RuO₄). Daher war eines der wesentlichen Ziele dieser Arbeit, die Bildung dieses Oxids sowohl während der Präparation als auch während der Messung zu untersuchen und wenn möglich zu unterbinden. Zunächst wurden die Metallgehalte ausgewählter Proben mittels ICP-OES bestimmt. Die dadurch bestimmten Anteile sowie die erwartungsgemäß berechneten Werte sind in Tabelle 12 aufgelistet. Betrachtet man in der Tabelle die Ergebnisse der frischen Katalysatoren, ist festzustellen, dass ein Austrag des Metalls Ruthenium während des Herstellungsverfahrens zu beobachten war (37,5 Ma. % bei dem La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Ru_{0,2}O₃ und 8,75 Ma. % bei dem LaMn_{0,8}Ru_{0,2}O₃).

Tabelle 12: Mittels ICP-OES bestimmte und erwartete Metallgehalte ausgewählter Zusammensetzungen.

| Zusammensetzung | Berechnet [Ma. %] | | | | Experimentell [Ma. %] | | | |
|---|-------------------|------|------|-----|-----------------------|------|------|-----|
| | La | Ce | Mn | Ru | La | Ce | Mn | Ru |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ (frisch) ** | 44,2 | 11,1 | 17,5 | 8,0 | 42,7 | 10,5 | 15,2 | 4,7 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ (ausbau nach 121 Zyklen) ** | 44,2 | 11,1 | 17,5 | 8,0 | 42,8 | 10,6 | 15,2 | 4,8 |
| LaMn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ (frisch) * | 55,3 | - | 17,5 | 8,0 | 52,9 | - | 16,8 | 6,9 |
| LaMn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ (ausbau nach 10 Zyklen) * | 55,3 | - | 17,5 | 8,0 | 54,9 | - | 17,4 | 7 |

*: Die Kalzinierung erfolgte mit einem Luftstrom von 100 ml/min.

** : Die Kalzinierung erfolgte mit einem Luftstrom von 400 ml/min.

Dahingegen wurde festgestellt, dass während der Messungen unter den Dieselabgasbedingungen kein Austrag des Rutheniums zu beobachten war, auch nach 121-Messzyklen. Die niedrige Erhöhung aller Metallanteile, die zwischen den frischen und den ausgebauten Katalysatoren zu sehen war, kann durch die Entfernung der Verunreinigungen erklärt werden.

Des Weiteren wurde die bei der Kalzinierung eingesetzte Luftmenge für den Katalysator $\text{LaMn}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$ von 400 ml/min auf 100 ml/min reduziert. Die Ergebnisse ergaben, dass die ausgetragene Ruthenium-Menge dadurch von 37,5 Ma. % auf 8,75 Ma. % sank. Diese Beobachtungen verdeutlichten, dass die Kalzinierungsbedingungen einen großen Einfluss auf die ausgetragene Ruthenium-Menge hatten.

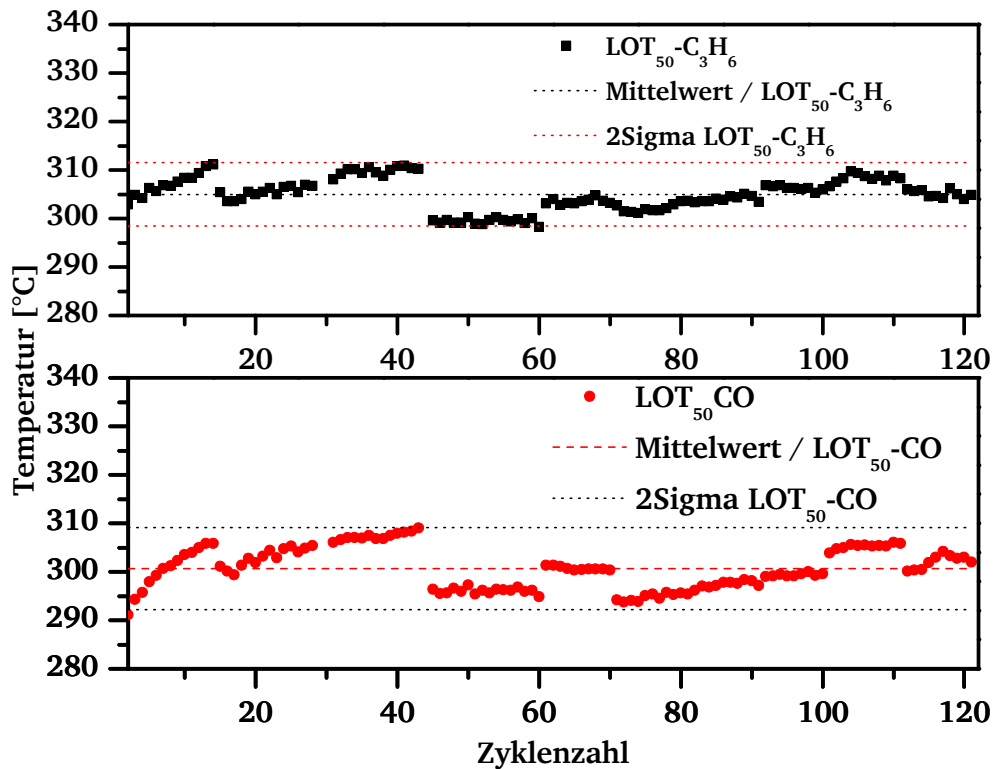


Abbildung 37: Berechnete LOT_{50} -CO und $-\text{C}_3\text{H}_6$ des $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$ -Katalysators anhand eines Langzeittests; Feed mit $W/F = 2 \cdot 10^{-4} [\text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}]$ 450 ml/min: 9 Vol. % CO_2 ; 5 Vol. % H_2O ; 6 Vol. % O_2 ; 350 vppm CO; 90 vppm C_3H_6 ; 270 vppm NO; Rest N_2 .

Mit Blick auf das Stabilitätsverhalten bzw. Desaktivierung des $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$ -Katalysators wurde eine Langzeitmessung; bestehend aus 121 Zyklen (ca. 151 Stunden) durchgeführt. Dieser Test bestand aus einer Aneinanderreihung sequenziell durchgeführte Versuchszyklen, bei denen die Anlage gezielt mehrmals auf Raumtemperatur heruntergefahren wurde. Dies wurde unternommen, um unter anderem den Katalysator einem thermischen Stress auszusetzen. Die Darstellung in Abbildung 37 zeigt die während dieses Tests bestimmten LOT_{50} -CO- und $-\text{C}_3\text{H}_6$ -Werte sowie den Mittelwert und die Standardabweichung (σ). Um die Streuung der LOT-Werte zu verdeutlichen, zeigen die gestrichelten Linien die Grenzen nach $\pm 2\sigma$ entsprechend. Die in der Abbildung beobachteten sprunghaften Änderungen der LOTs sind auf das An- und Abfahren der Anlage zurückzuführen. Als weitere Ursache dafür ist die erneute Aufnahme des Hintergrundspektrums zu nennen (siehe 4.3.2.3). Die berechneten LOT_{50} für CO und C_3H_6 wiesen jeweils einen Mittelwert von 301 °C und 305 °C mit einer Stan-

Standardabweichung von jeweils 3 K und 4 K auf. Diese lagen im Bereich der an dieser Anlage ermittelten Standardabweichungen bezüglich der Messgenauigkeit.

Während für diesen Katalysator hinsichtlich der CO- und C₃H₆-Oxidation im Rahmen dieses Testes (121 Zyklen bzw. 151 Stunden Betriebszeit) ein konstantes bzw. stabiles Aktivitätsverhalten zu beobachten war, ließ sich dies für die Umsetzung von NO bzw. Bildung von NO₂ nicht beobachten. In diesem Zusammenhang sind die Konzentrationsverläufe, die aus unterschiedlichen Zyklen entnommen wurden, in einem Diagramm in Abbildung 38 dargestellt. Die im vorherigen Kapitel erläuterte NO-Adsorption, bei niedriger Temperatur, war hier bis zum 90. Zyklus zu beobachten. Ab diesem Punkt scheint, wenn es sich dabei um eine um NO-Speicherung handelt, eine Sättigung der Speicherkapazität erreicht worden zu sein. Eine bemerkenswerte Eigenschaft dieses Katalysators war, dass im Laufe dieser Langzeitmessung der maximale NO-Umsatz mit zunehmender Zyklenzahl von 35 % bis auf 50 % stieg. Dabei verschob sich die Temperatur von 365 °C zu 355 °C.

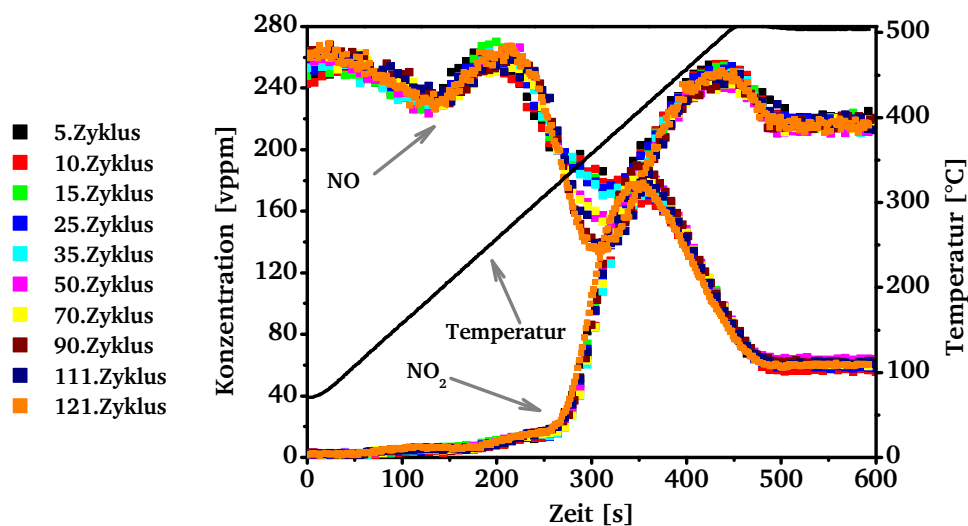


Abbildung 38: NO-Umsetzung bzw. NO₂-Bildung des Katalysators La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Ru_{0,2}O₃ während der Langzeitmessung in Abhängigkeit von der Zeit. Feed mit W/F= 2·10⁻⁴ [g·min·ml⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO₂; 5 Vol. % H₂O; 6 Vol. % O₂; 350 vppm CO; 90 vppm C₃H₆; 270 vppm NO; Rest N₂.

5.3.3 Variation der Kalzinierungstemperatur

Um den Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die katalytische Aktivität mit einem Dieselabgasgemisch zu untersuchen, wurden die Katalysatoren La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Ru_{0,2}O₃ und La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Cu_{0,1}Ru_{0,1}O₃ bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert. Hierfür wurden diese Zusammensetzungen nach der in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Vorschrift jedoch bei Endtemperaturen von 650 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C und 900 °C nachbehandelt. Der besseren Lesbarkeit halber werden im Folgenden die Katalysatoren wie hier beschrieben benannt: z.B. LaCeMnCuRu750. Diese Bezeichnung enthält zunächst die

verwendeten Metalle, welche mit der Zahl der Kalzinierungstemperatur ergänzt wird. Die aus diesen Testmessungen, bei denen der $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$ eingesetzt wurde, erhaltenen Konzentrationsverläufe sind in Abbildung 39 unterteilt in zwei Diagrammen dargestellt. Aus diesen Auftragungen geht hervor, dass alle untersuchten Leistungsmerkmale dieser Katalysatoren von der Nachbehandlungstemperatur stark abhängig waren. Für diese Katalysatoren ließ sich feststellen, dass die Aktivität mit steigender Kalzinierungstemperatur abnahm. Eine auffällige Beobachtung bei den hier dargestellten Verläufen war die hohe NO-Adsorption bzw. -Umsetzung des Katalysators LaCeMnRu650. Mit diesem Katalysator konnte im Vergleich zu dem LaCeMnRu700, dessen bemerkenswerte Eigenschaft bereits erläutert wurde, bei 70 °C statt des Sollwerts von 270 ppm ein Wert von 230 ppm aufgezeichnet werden, während die anderen drei Katalysatoren bei 70 °C die Eingangsstromkonzentration von 270 ppm zeigten. Dahingegen ist der rechten Abbildung zu entnehmen, dass bei diesem Katalysator ab 400 °C eine erneute Zunahme der NO-Konzentration, die über dem Eingangsstrom (270 ppm) bei ca. 310 ppm lag, festzustellen war. Dies könnte neben der Oxidationseigenschaft auf ein mögliches Speichervermögen dieses Katalysators hindeuten, was der Anforderung eines NSR-Katalysators nachkäme. Um diese Überlegung genauer untersuchen zu können, würde es sehr hilfreich sein, auf zyklischer Betriebsweise basierende Testmessungen durchzuführen (siehe Kapitel 2.2.2.2).

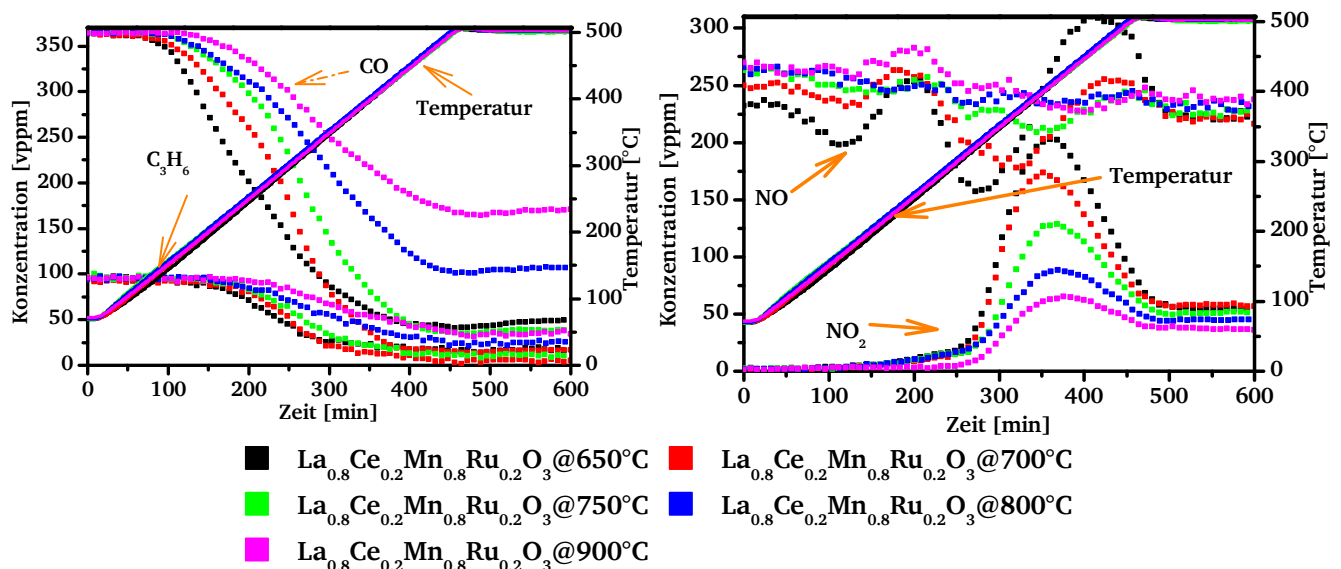


Abbildung 39: Links: CO- und C_3H_6 -Konzentrationsverläufe und Rechts: NO-Umsetzung bzw. NO_2 -Bildung des bei unterschiedlichen Temperaturen kalzinieren Katalysators $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$ in Abhängigkeit von der Zeit. Feed mit $W/F = 2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO_2 ; 5 Vol. % H_2O ; 6 Vol. % O_2 ; 350 vppm CO; 90 vppm C_3H_6 ; 270 vppm NO; Rest N_2 .

Der Übersichtlichkeit halber sind die berechneten Ergebnisse dieser Messungen in Tabelle 13 präsentiert. Der Einbruch der Aktivität mit steigender Nachbehandlungstemperatur kann anhand der in der Tabelle dargestellten Werte verdeutlicht werden. Aufgrund der niedrigsten $\text{LOT}_{50-\text{CO}}$ und $-\text{C}_3\text{H}_6$ von jeweils 259 °C und 283 °C sowie des höchsten NO-Umsatzes hob sich der Katalysator LaCeMnRu650

eindeutig von deren anderen als aktivster Katalysator ab. Jedoch war es auffällig, dass bis auf den Katalysator LaCeMnRu700 innerhalb der Testtemperatur kein Umsatz von 90 % bezüglich CO und C₃H₆ erreicht werden konnte. Der höchste maximale Umsatz an NO, der mit den LaCeMnRu650 und LaCeMnRu700 detektiert wurde, betrug jeweils 43 % und 35 %, welche deutlich höher waren als der mit dem Referenz-Katalysator erreicht wurde. Als Erklärung für die niedrige Light-off-Temperaturen bzw- den hohen NO-Umsatz des LaCeMnRu650 könnten zwei Ursachen zu Grunde liegen. Zum einen könnte die während der Kalzinierung ausgetragene Ruthenium-Menge mit steigender Temperatur zugenommen haben, welche zur Senkung der Aktivität führte. Zum anderen könnte vermutet werden, dass die Zunahme der Kristallinität, deren Anteil bei höherer Temperatur zunimmt, eine Abnahme der Oberfläche verursachte. Die Senkung der Oberfläche könnte zu einer Aktivitätsabnahme geführt haben.

Tabelle 13: Berechnete LOT_{10/50/90}-CO und -C₃H₆ erreichte maximalen NO-Umsatz und die jeweiligen Temperatur des bei unterschiedlichen Temperaturen kalzinierten La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Ru_{0,2}O₃. Feed mit W/F= 2·10⁻⁴ [g·min·ml⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO₂; 5 Vol. % H₂O; 6 Vol. % O₂; 350 vppm CO; 90 vppm C₃H₆; 270 vppm NO; Rest N₂.

| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ | | LOT _{xx} -CO [°C] | | | LOT _{xx} -C ₃ H ₆ [°C] | | | NO | |
|--|-----|----------------------------|-----|-----|---|-----|-----|----------------------|------------------------|
| | | 10 | 50 | 90 | 10 | 50 | 90 | X _{max} [%] | T _{xmax} [°C] |
| Kalzinierung [°C] | 650 | 156 | 259 | - | 182 | 283 | - | 43 | 322 |
| | 700 | 188 | 298 | 400 | 237 | 306 | 440 | 35 | 365 |
| | 750 | 215 | 325 | - | 238 | 322 | - | 24 | 405 |
| | 800 | 222 | 382 | - | 257 | 370 | - | 17 | 500 |
| | 900 | 253 | 453 | - | 274 | 422 | - | 18 | 441 |

Obwohl die Zusammensetzungen La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Ru_{0,2}O₃ und La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Cu_{0,2}O₃ anhand der Ergebnisse des Screenings die aktivsten waren, zeigte die Kombination der Metalle Cu und Ru in Form von La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Cu_{0,1}Ru_{0,1}O₃ lediglich eine LOT₅₀-CO und -C₃H₆ von jeweils 271 °C und 408 °C sowie einen maximalen NO-Umsatz von 15 %. Daher wurde untersucht, welchen Einfluss die Kalzinierungstemperatur auf die Aktivität dieses Katalysators hat. Die aus diesen Messungen erhaltenen Ergebnisse sind in Form zeitabhängiger Konzentrationsverläufe in Abbildung 40 zusammengefasst. Der oben für den LaCeMnRu beobachtete Trend konnte für diese Zusammensetzung auch bis auf die LaCeMnCuRu700 bestätigt werden. Wie bei der oben dargestellten Reihe zeichnete sich hierbei auch der bei 650 °C kalzinierten LaCeMnCuRu650 als aktivster Katalysator aus. Wobei festgestellt wurde, dass der LaCeMnCuRu700-Katalysator die niedrigste Aktivität aufwies. Jedoch schienen die Kombinationen von Cu und Ru sowie die Variation der Kalzinierungstemperatur nicht zu höheren Aktivitäten zu führen.

Unabhängig von der verwendeten Präparationsroute steigt generell die Kristallinität eines Perowskits je höher die Kalzinierungs- bzw. Nachbehandlungstemperatur ist. Dies wird sowohl bei den dotierten

als auch nicht dotierten Strukturen beobachtet. Des Weiteren ist durch die Variation der Kalzinierungstemperatur eine starke Änderung der Oberfläche (Temperatur \uparrow Oberfläche \downarrow) zu sehen. Die in der Literatur untersuchten Perowskitkatalysatoren zeigen mit steigender Nachbehandlungstemperatur bei den verwendeten Oxidationsreaktionen (z.B. Benzol-, CO-, C₃H₆ sowie Ruß-Oxidation) sinkende Aktivität, welche mit der geringeren Anzahl von katalytisch aktiven Zentren für die Aktivierung der Edukte erklärt wurde^[78, 135, 137, 180, 190]. Es könnte vermutet werden, dass der bei den hier durchgeführten Testmessungen beobachtete Trend auf die oben erläuterte Begründung zurückgeführt werden könnte. Allerdings konnte damit nicht erklärt werden, warum der LaCeMnCuRu700 innerhalb dieser Reihe die niedrigste Aktivität aufwies.

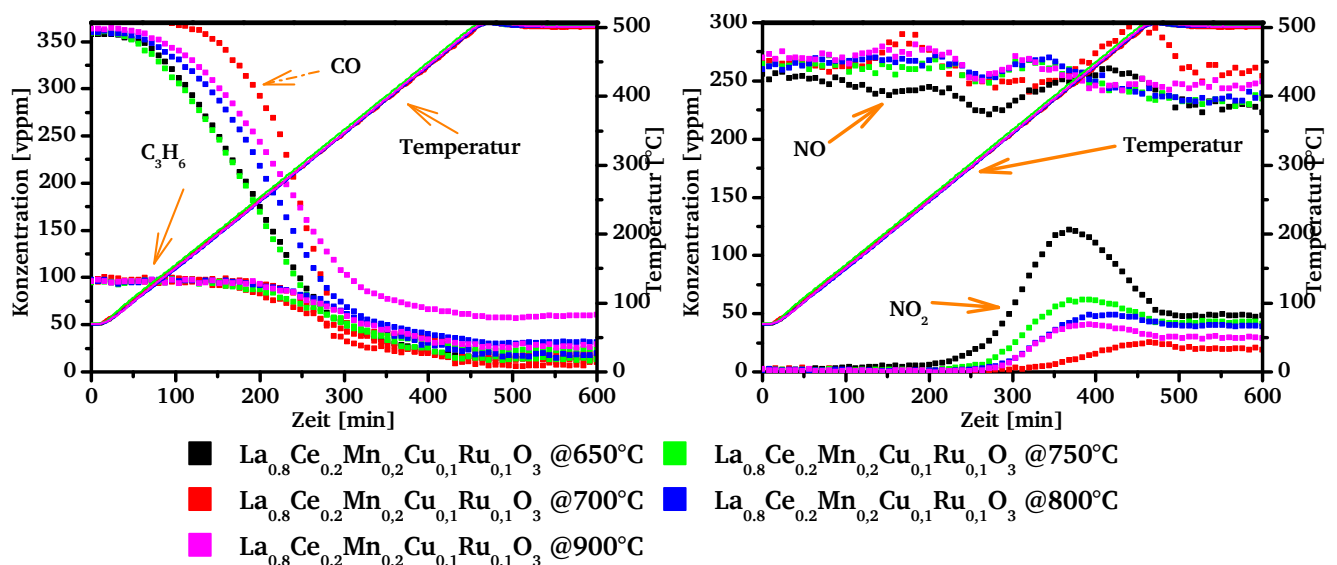


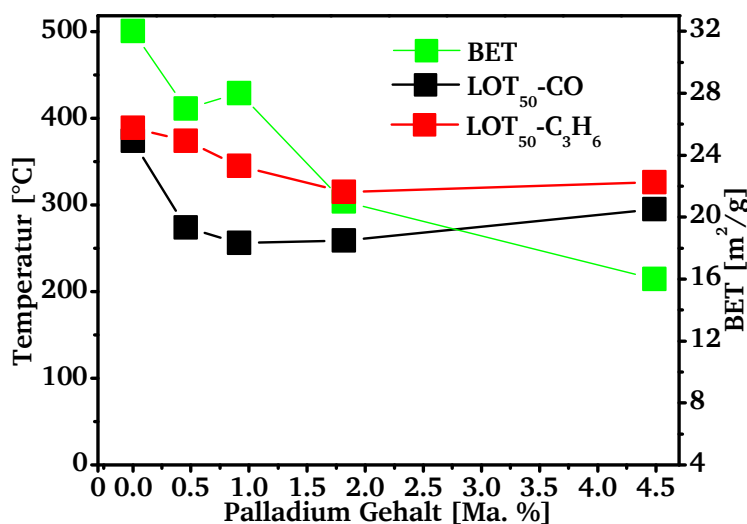
Abbildung 40: Links: CO- und C₃H₆-Konzentrationsverläufe und Rechts: NO-Umsetzung bzw. NO₂-Bildung des bei unterschiedlichen Temperaturen kalzinieren Katalysators La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Cu_{0,1}Ru_{0,1}O₃ in Abhängigkeit von der Zeit. Feed mit W/F= 2·10⁻⁴ [g·min·ml⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO₂; 5 Vol. % H₂O; 6 Vol. % O₂; 350 vppm CO; 90 vppm C₃H₆; 270 vppm NO; Rest N₂.

5.3.4 Variation der Edelmetallbeladung

Da eine der Zielsetzungen dieser Arbeit darin lag, Katalysatoren mit möglichst geringerer Edelmetallbeladung bzw. edelmetallfrei zu entwickeln, wurde die Palladium-Beladung mit Hinblick auf den Einfluss der Aktivität variiert. Dabei handelte es sich um den Katalysator mit der Zusammensetzung La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,9-x}Ni_{0,1}Pd_xO₃, bei der X die Werte von jeweils 0; 0,01; 0,02; 0,04 und 0,1 annahm. Der Katalysator mit dem Wert von X= 0,1 wurde während der Validierung sowie des Screening als Standard eingesetzt. Daher wurden für diesen Katalysator als Ergebnisse die in Tabelle 10 berechneten Mittelwerte genommen. Die bei unterschiedlichen Palladium-Beladungen errechneten LOT₅₀-CO und -C₃H₆ sind in Abbildung 41 dargestellt. Des Weiteren wurde die spezifische Oberfläche dieser Katalysatoren bestimmt. Um zu untersuchen, ob zwischen der Aktivität und der Oberfläche bei unterschied-

licher Metallbeladung ein Zusammenhang zu beobachten war, wurden die bestimmten Oberflächen als zweite Y-Achse in diesem Diagramm eingefügt.

Vergleicht man die Aktivität der Katalysatoren, ist eindeutig zu erkennen, dass der Katalysator ohne Palladium mit der höchsten Oberfläche von $32 \text{ m}^2/\text{g}$ ähnliche LOT_{50} -Werte für CO und C_3H_6 von ca. $380 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigte. Durch die Dotierung mit Palladium bis zu einem Massengehalt von $1,82 \%$ war eine stetige Aktivitätssteigerung, bei denen $\text{LOT}_{50}\text{-CO}$ unter $280 \text{ }^\circ\text{C}$ lag, zu beobachten. Gleichzeitig sank auch die spezifische Oberfläche mit zunehmender Metallbeladung bis zu einem Wert von $16 \text{ m}^2/\text{g}$. Ein Massengehalt über $1,82 \%$ führte zur Abnahme der Aktivität. Aus diesen Ergebnissen ließ sich feststellen, dass der Katalysator $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,96}\text{Ni}_{0,1}\text{Pd}_{0,04}\text{O}_3$ (mit einem Optimum an Pd-Gehalt von $1,82 \text{ Ma. } \%$) mit $\text{LOT}_{50}\text{-CO}$ - und $\text{-C}_3\text{H}_6$ -Werten von jeweils $259 \text{ }^\circ\text{C}$ und $315 \text{ }^\circ\text{C}$ die besten Ergebnisse zeigte. Außerdem wies dieser mit einer Oberfläche von $21 \text{ m}^2/\text{g}$ bei $341 \text{ }^\circ\text{C}$ einen maximalen NO-Umsatz von 21% aus.



| X | Pd Ma. % |
|------|----------|
| 0 | 0 |
| 0,01 | 0,46 |
| 0,02 | 0,91 |
| 0,04 | 1,82 |
| 0,1 | 4,49 |

Abbildung 41: Für die Zusammensetzung $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9-x}\text{Ni}_{0,1}\text{Pd}_x\text{O}_3$ ($x=0;0,01;0,02;0,04;0,1$) bei unterschiedlichen Palladium-Beladungen berechneten $\text{LOT}_{50}\text{-C}$ und $\text{-C}_3\text{H}_6$ sowie bestimmte BET-Oberflächen. Feed mit $W/F=2 \cdot 10^4$ [$\text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}$] 450 ml/min : $9 \text{ Vol. } \%$ CO_2 ; $5 \text{ Vol. } \%$ H_2O ; $6 \text{ Vol. } \%$ O_2 ; 350 vppm CO ; $90 \text{ vppm C}_3\text{H}_6$; 270 vppm NO ; Rest N_2 .

Nach PETROVIC^[163] wird mit steigendem Anteil der Dotierung das Palladium aus dem Gitter in metallischer Form entfernt, das auf der Oberfläche zur Bildung von größeren Agglomeraten führt. Die Abnahme der Oberfläche könnte damit erklärt werden, dass nur eine bestimmte Menge von Palladium in das Gitter eingebaut werden kann bzw. sich das überschüssige Palladium durch Segregation aus dem Gitter des Perowskits entfernt, so dass sich ein geträgerter PdO/Perowskit-Katalysator bildet. Dies könnte mit steigendem Pd-Anteil zu einem Wachstum von Palladium-Partikeln führen. ARNIM et al.^[161] untersuchten unter anderem die Charakterisierung von mit Pd ($1,86 \text{ Ma. } \%$) dotierten LaMnO_3 .

Dabei konnten sie mittels XANES, EXFAS, XPS und H₂-TPR darauf hindeuten, dass der größte Teil des Palladiums auf der Oberfläche des Perowskits als PdO vorlag. Die Oberflächenmessungen zeigten auch durch die Dotierung von Palladium eine Abnahme von 8 m²/g. Im Hinblick auf die Änderung der Aktivität wurde auch eine ähnliche Beobachtung in einer Studie festgestellt, bei der die Perowskit-ähnliche Struktur La₂Cu_{1-x}Pd_xO₄ mit Palladium dotiert und der Einfluss davon auf die Aktivität unter Drei-Wege-Bedingungen untersucht wurde. Ab einem Pd-Gehalt von 2,5 Ma. % blieb die Aktivität mit steigendem Pd-Anteil konstant^[165]. In einer anderen Arbeit wurde der Katalysator LaMnO₃ mit Palladium für Massenanteile von ca. 2 %, 4 % und 6 % substituiert. Die präparierten Katalysatoren wurden für die Methan-Oxidation getestet. Dabei wurde festgestellt, dass die spezifische Oberfläche mit steigendem Pd-Gehalt abnahm. Zum anderen wurde aber eine stetige Aktivitätssteigerung durch die Erhöhung der Pd-Menge beobachtet. Die Steigerung der Aktivität wurde auf die Zunahme der β-Sauerstoffmenge zurückgeführt, die mit Hilfe von temperaturprogrammierten Sauerstoffdesorption-Messungen nachgewiesen wurde^[160].

5.4 TWC-Mager-Messungen

5.4.1 Ergebnisse des Screenings

Das Ziel der Arbeit war auch, die präparierten Katalysatoren für unterschiedliche Anwendungen der Abgasnachbehandlung zu untersuchen. Dank der aufgebauten Hochdurchsatz-Apparatur konnten die Katalysatoren auch mit einem mageren Gasgemisch, das dem aus einem Benzinmotor emittierten ähnelt (Tabelle 6), getestet werden. Ein Überblick über die gesamten Ergebnisse der TWC-Mager-Messungen befindet sich im Anhang (siehe Tabelle 35 bis 37). Wie bereits erwähnt ist die Aufgabe eines Drei-Wege-Katalysators die Oxidation von CO und HC sowie die Reduktion von NO_x zu N₂. Allerdings war es nicht möglich die Bildung von N₂ mit der Analytik, die während dieser Arbeit verwendet wurde, zu detektieren. Aus diesem Grund wurden hierbei als Aktivitätsmerkmale nur die Oxidationseigenschaften der Katalysatoren berücksichtigt.

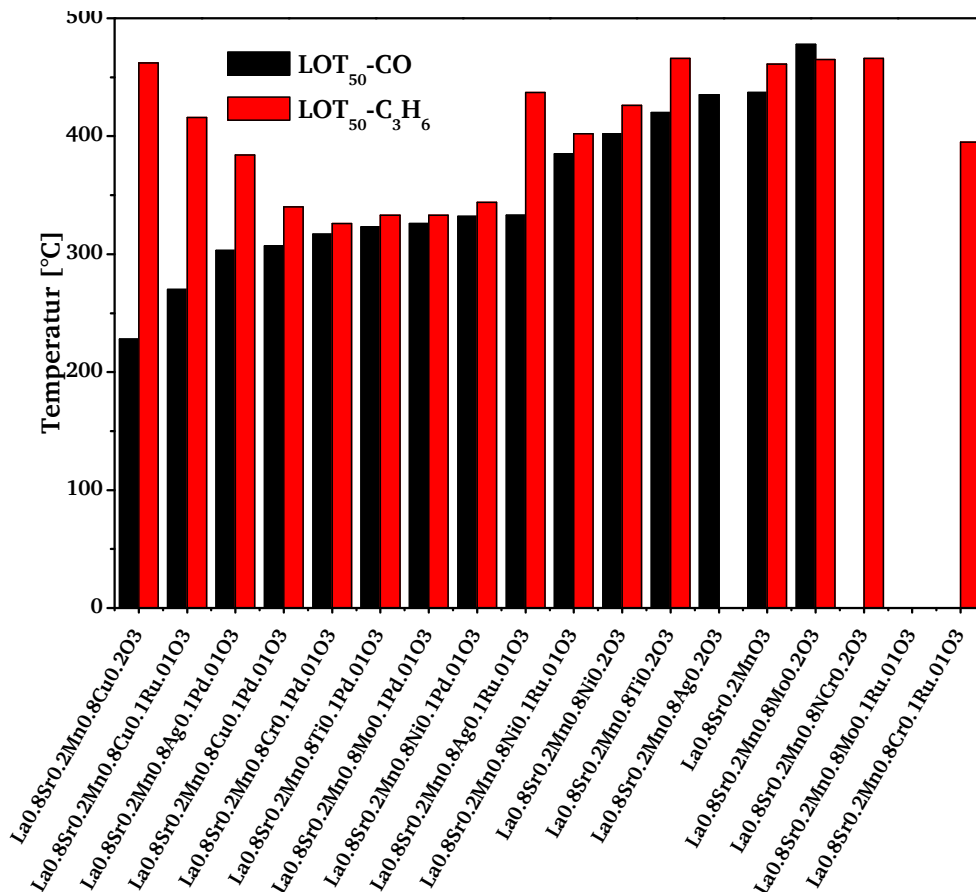


Abbildung 42: Berechnete LOT₅₀-CO und -C₃H₆ der Katalysatoren, deren A-Seite mit Sr dotiert wurde. Feed mit W/F= 2·10⁻⁴ [g·min·ml⁻¹] 450 ml/min: 5 Vol. % H₂O; 1,2 Vol. % O₂; 3000 vppm CO; 300 vppm C₃H₆; 1500 vppm NO; Rest N₂.

In Abbildung 42 sind beispielhaft die berechneten LOT₅₀-CO und -C₃H₆ einer Reihe von Katalysatoren, deren A-Seite mit Strontium und B-Seite mit in der Aufgabestellung aufgeführten Metallen dotiert

wurden, dargestellt. Die leeren Stellen in der Abbildung deuten darauf hin, dass für den entsprechenden Katalysator keine LOT bestimmt werden konnte. Allgemein konnte anhand der Ergebnisse gezeigt werden, dass durch die Dotierung mit Bismut an der A-Seite und mit den Metallen Chrom und Molybdän an der B-Seite sehr hohe bzw. keine LOT_{50} für CO und C_3H_6 bestimmt werden konnte.

Bemerkenswert waren die Ergebnisse der mit diesen Metallen dotierten Katalysatoren in Gegenwart von Palladium z.B. $La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,8}Mo_{0,1}Pd_{0,1}O_3$ und $La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,8}Cr_{0,1}Pd_{0,1}O_3$. Diese zeigten ähnliche LOT_{50-CO} und $-C_3H_6$ von jeweils $326\text{ }^\circ\text{C}$ und $333\text{ }^\circ\text{C}$ sowie $317\text{ }^\circ\text{C}$ und $326\text{ }^\circ\text{C}$. Auffällig war der bereits unter Diesellabgasbedingungen beobachtete positive Effekt von Kupfer. Bei der mit $La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,8}Cu_{0,2}O_3$ durchgeführten Messung zeigte sich eine LOT_{50-CO} von lediglich $224\text{ }^\circ\text{C}$. Jedoch war diese für Propen mit einem Wert von $466\text{ }^\circ\text{C}$ eine der höchsten.

Wie bei den DOC-Messungen wurde bei den TWC-Mager-Messungen ein industrieller bimetallischer Edelmetallkatalysator Pt:Rh ($33,3\text{ g/ft}^3$; gesamte Edelmetallbeladung von ca. $1,17\text{ Ma. }%$) mit der Bezeichnung H1443 als Referenz verwendet. Im Vergleich zu den DOC-Messungen zeigten sich hier andere Zusammensetzungen bezüglich der CO- und C_3H_6 Oxidation als am aktivsten. Die Darstellung der Konzentrationsverläufe dieser Katalysatoren verglichen mit der Referenz H1443 Pt:Rh sind in Abbildung 43 zu sehen.

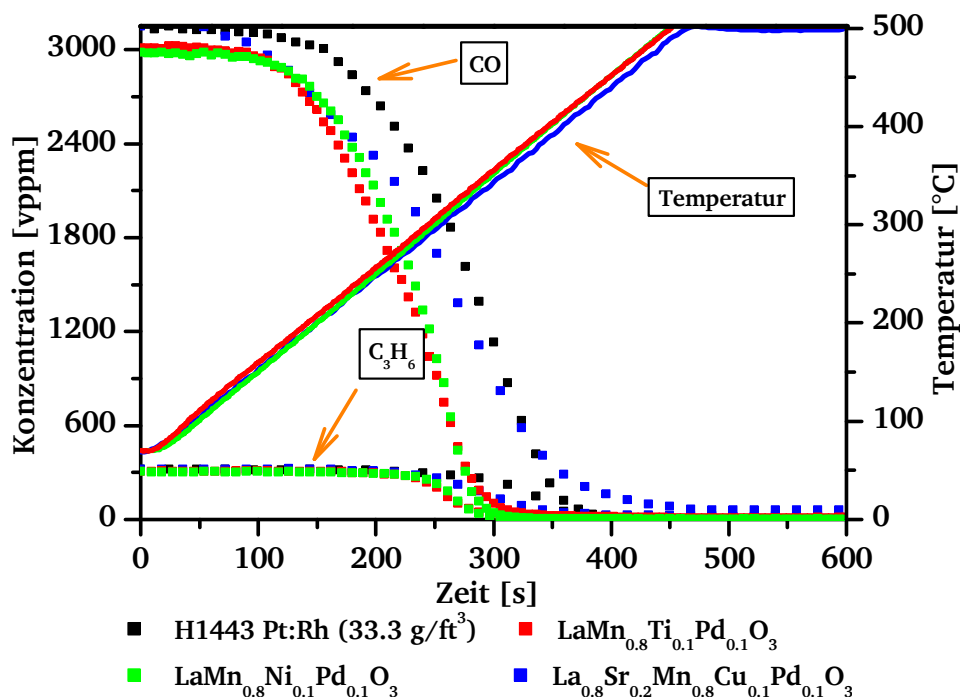


Abbildung 43 CO- und C_3H_6 -Konzentrationsverläufe der Katalysatoren H1443 Pt:Rh ($33,3\text{ g/ft}^3$), $LaMn_{0,8}Ti_{0,1}Pd_{0,1}O_3$, $LaMn_{0,8}Ni_{0,1}Pd_{0,1}O_3$ und $La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,8}Cu_{0,1}Pd_{0,1}O_3$ in Abhängigkeit von der Zeit. Feed mit $W/F= 2 \cdot 10^{-4}$ $[\text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}]$ 450 ml/min: 5 Vol. % H_2O ; 1,2 Vol. % O_2 ; 3000 vppm CO; 300 vppm C_3H_6 ; 1500 vppm NO; Rest N_2 .

Die ermittelten Ergebnisse dieser Katalysatoren sowie der Referenz sind in Tabelle 14 aufgelistet. Im Gegensatz zu dem nur mit Kupfer dotiertem $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ zeigte hier der $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Cu}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$ bei der $\text{LOT}_{50}\text{-CO}$ durch die Zugabe von Palladium eine Erhöhung von 224 °C auf 307 °C. Dahingegen konnte dadurch die hohe $\text{LOT}_{50}\text{-C}_3\text{H}_6$ um 120 K reduziert werden. Des Weiteren zeigten sich die Katalysatoren $\text{LaMn}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$ und $\text{LaMn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$ mit den niedrigsten Light-off-Temperaturen für CO und C_3H_6 als am aktivsten (siehe Tabelle 14). Aus den bestimmten LOT-Werten für beide Komponenten ließ sich feststellen, dass diese Zusammensetzungen im Vergleich zu dem Referenzkatalysator höhere Aktivitäten aufwiesen. Die höheren Aktivitäten können anhand der in Abbildung 43 dargestellten Konzentrationsverläufe verdeutlicht werden. Hierbei ist anzumerken, dass alle aktiven Zusammensetzungen bei den TWC-Mager-Messungen, im Vergleich zu denen aus den DOC-Messungen, mit Palladium dotiert sind.

Tabelle 14: $\text{LOT}_{10/50/90}\text{-CO}$ und $-\text{C}_3\text{H}_6$ der Katalysatoren H1443 Pt:Rh (33,3 g/ft³), $\text{LaMn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{LaMn}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$ und $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Cu}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$. Feed mit $W/F=2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·m⁻¹] 450 ml/min: 5 Vol. % H_2O ; 1,2 Vol. % O_2 ; 3000 vppm CO; 300 vppm C_3H_6 ; 1500 vppm NO; Rest N_2 .

| Katalysator | $\text{LOT}_{\text{xx}}\text{-CO}[\text{°C}]$ | | | $\text{LOT}_{\text{xx}}\text{-C}_3\text{H}_6[\text{°C}]$ | | |
|---|---|-----|-----|--|-----|-----|
| | 10 | 50 | 90 | 10 | 50 | 90 |
| H1443 | 212 | 307 | 372 | 304 | 361 | 400 |
| $\text{LaMn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$ | 195 | 278 | 337 | 281 | 317 | 353 |
| $\text{LaMn}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$ | 205 | 284 | 329 | 282 | 317 | 344 |
| $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Cu}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$ | 186 | 307 | 399 | 288 | 340 | 435 |

5.4.2 Stabilitäts- und Einlaufverhalten

Um das Stabilitäts- bzw. Einlaufverhalten zu untersuchen, wurde mit dem $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$ -Katalysator eine Langzeitmessung von 50 Zyklen durchgeführt. Die mit bestimmten Zeitabständen aufgenommenen Konzentrationsverläufe sind in Abbildung 44 dargestellt. Der Abbildung ist zu entnehmen, dass dieser Katalysator erst nach 13 Zyklen eine konstante Aktivität aufwies, die innerhalb der restlichen 37 Zyklen konstant blieb.

Die hierbei bestimmten $\text{LOT}_{50}\text{-CO}$ und $-\text{C}_3\text{H}_6$ Werte sowie ermittelten Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tabelle 15 aufgeführt. Unter Berücksichtigung der in der Validierung ermittelten Standardabweichungen der Messungen, die als Kenngröße für die Reproduzierbarkeit der Messanordnung für TWC-Mager-Messungen angenommen werden können, kann die Aussage getroffen werden, dass die in bestimmten Zeitintervallen bestimmten Werte im Bereich der Standardabweichung liegen.

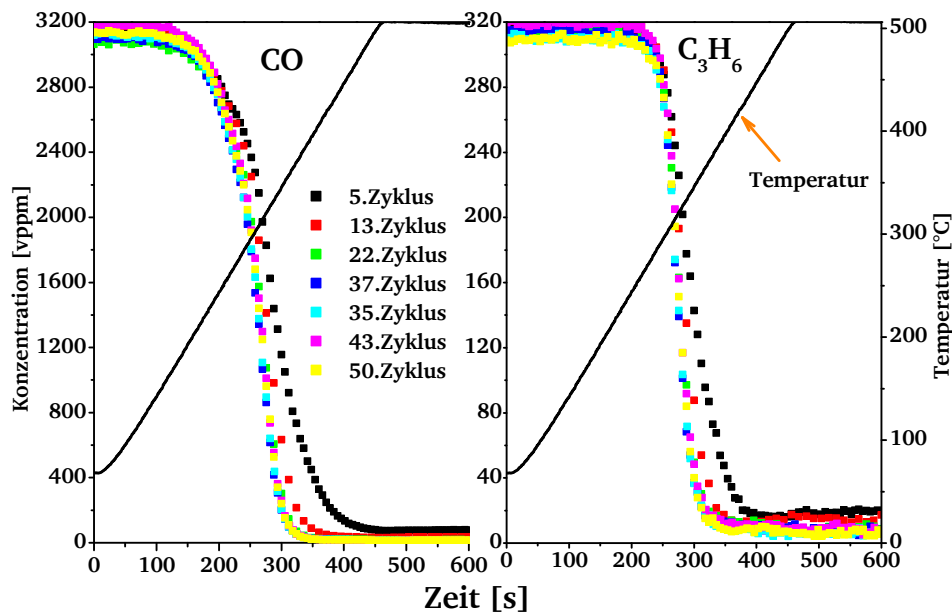


Abbildung 44: CO- und C₃H₆-Konzentrationsverläufe des Katalysators La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,8}Ni_{0,1}Pd_{0,1}O₃ in Abhängigkeit von der Zeit aus dem Langzeitversuch. Feed mit W/F= 2·10⁻⁴ [g·min·ml⁻¹] 450 ml/min: 5 Vol. % H₂O; 1,2 Vol. % O₂; 3000 vppm CO; 300 vppm C₃H₆; 1500 vppm NO; Rest N₂.

Daraus kann geschlussfolgert werden, dass dieser Katalysator ca. 13 Zyklen bzw. ca. 15 Stunden als Einlaufzeit benötigte, um eine konstante Aktivität aufzuweisen.

Tabelle 15: Berechneten LOT₅₀-CO und -C₃H₆ der Langzeit-TWC-Mager-Messung mit La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,8}Ni_{0,1}Pd_{0,1}O₃. Feed mit W/F= 2·10⁻⁴ [g·min·ml⁻¹] 450 ml/min: 5 Vol. % H₂O; 1,2 Vol. % O₂; 3000 vppm CO; 300 vppm C₃H₆; 1500 vppm NO; Rest N₂.

| Zyklus | LOT ₅₀ [°C] | |
|--------------------------------|------------------------|-------------------------------|
| | CO | C ₃ H ₆ |
| 5 | 332 | 344 |
| 13 | 320 | 333 |
| 22 | 312 | 324 |
| 30 | 305 | 319 |
| 35 | 301 | 315 |
| 46 | 306 | 321 |
| 50 | 307 | 321 |
| Mittelwert ab 13.Zyklus | 306 | 320 |
| σ ab 13. Zyklus | 4 | 3 |

5.4.3 Variation der Edelmetallbeladung

Nachdem oben gezeigt werden konnte, dass der La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,8}Ni_{0,1}Pd_{0,1}O₃-Katalysator eine konstante Aktivität aufwies, wurden ausgehend davon neue Zusammensetzungen präpariert und getestet, bei denen die Palladium-Beladung variiert wurde. Die aus den Messungen ermittelten LOT-Werte und berechneten Oberflächen sind in Abhängigkeit von der Palladium-Beladung in Abbildung 45 gezeigt.

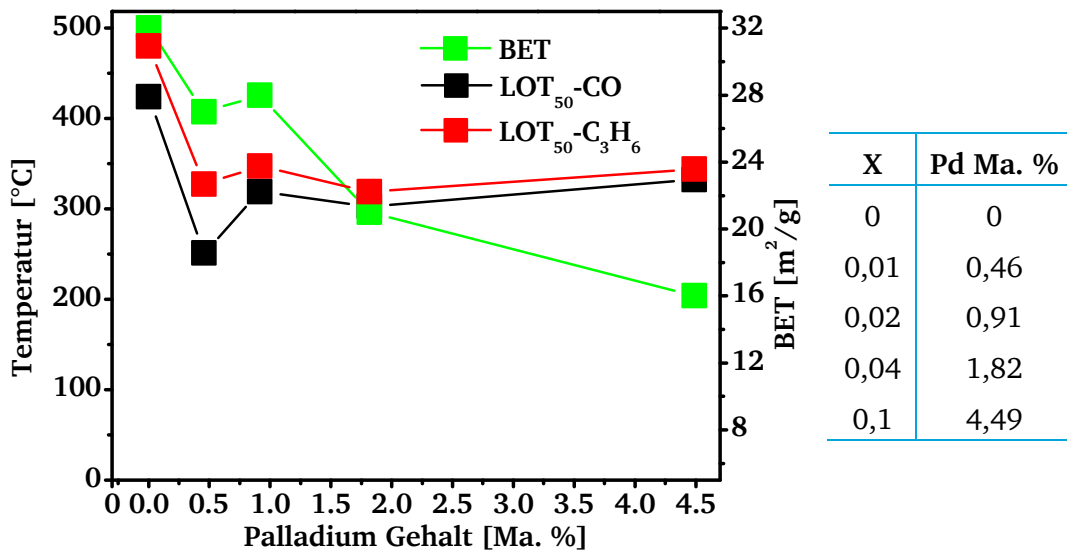


Abbildung 45: Für die Zusammensetzung $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9-x}\text{Ni}_{0,1}\text{Pd}_x\text{O}_3$ ($X=0;0,01;0,02;0,04;0,1$) bei unterschiedlichen Palladium-Beladungen berechneten $\text{LOT}_{50}\text{-C}$ und $\text{-C}_3\text{H}_6$ sowie bestimmte BET-Oberflächen. Feed mit $W/F=2 \cdot 10^{-4}$ $[\text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}]$ 450 ml/min: 5 Vol. % H_2O ; 1,2 Vol. % O_2 ; 3000 vppm CO ; 300 vppm C_3H_6 ; 1500 vppm NO ; Rest N_2 .

Durch Vergleich der Aktivitäten ist zu erkennen, dass der Katalysator mit einem Palladium-Gehalt von 0,46 Ma. % der aktivste war. Mit $\text{LOT}_{50}\text{-CO}$ und $\text{-C}_3\text{H}_6$ von jeweils 251 °C und 327 °C wies dieser Katalysator deutlich niedrigere Werte auf als der Referenz-Katalysator (55 K und 35 K respektive), der im Vergleich zu diesem mit ca. 1,17 Ma. % Edelmetall (Pt und Rh) beladen war. Die Katalysatoren mit einem Palladium-Gehalt von 0,91 Ma. % bis 4,49 Ma. % besaßen nahezu identische Aktivitäten jedoch niedrigere als der $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,89}\text{Ni}_{0,1}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$. Des Weiteren kann der Abbildung die mit steigender Palladium-Menge sinkende Oberfläche entnommen werden.

5.4.4 Ergebnisse des Screenings

Die größtenteils aus Methan bestehenden Kraftstoffe wie Erdgas und Biogas kommen in den letzten Jahren sowohl in Mobil- als auch in Stationär-Verbrennungsmotoren zum Einsatz. Aufgrund des großen Verhältnisses von Wasserstoff zu Kohlenstoff im Methan ist die durch diese Anwendungen gebildete CO₂-Menge vergleichsweise niedrig^[191]. Auf der anderen Seite ist der Treibhausgaseffekt von Methan im Vergleich zu CO₂ 20-fach höher^[192-193]. Aus diesem Grund ist es notwendig, die bei den niedrigen Betriebstemperaturen nicht umgesetzte CH₄-Menge über eine katalytische Total-Oxidation zu reduzieren. Bei den aktivsten Katalysatoren werden Platin und Palladium eingesetzt^[191].

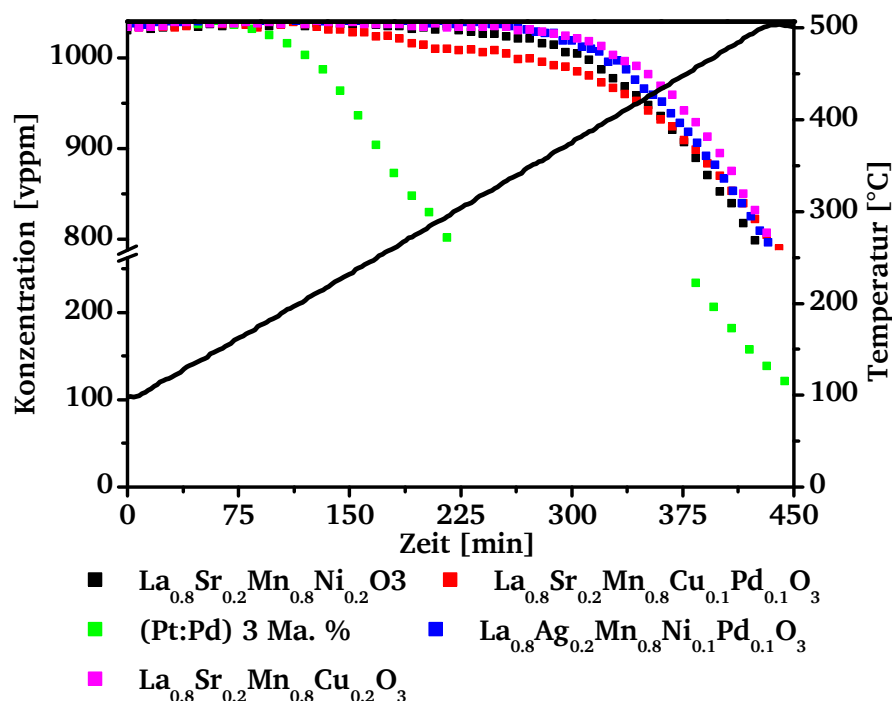


Abbildung 46: CH₄-Konzentrationsverläufe der getesteten Katalysatoren $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$, und der Referenz (Pt:Pd) 120891. Feed: mit $W/F = 3,6 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml⁻¹] 250 ml/min. Zusammensetzung: 20,92 Vol. % O₂ und 0,1 Vol. % CH₄; Rest N₂.

Diese aber zeigen insbesondere bei den Hochtemperaturanwendungen eine niedrige Stabilität, bedingt durch z.B. Sinterung. Weiterhin führen die hohen Kosten dieser Edelmetalle zu der Suche einer anderen Katalysatorgruppe. Dank der hierbei entwickelten Hochdurchsatz-Apparatur konnten die anhand der Matrix präparierten Katalysatoren im Hinblick auf deren Methan-Oxidationsvermögen untersucht werden (siehe Anhang MOC-Ergebnisse). Anhand der Ergebnisse ließ sich allgemein sagen, dass die an der A-Seite mit Bismut dotierten Katalysatoren unter diesen Testbedingungen keinerlei katalytische Aktivität zeigten. Die an der B-Seite mit Cr und Mo substituiert wurden, wiesen unab-

hängig von der Gegenwart eines Edelmetalls (Ru oder Pd) bei 500 °C einen höchst Umsatz an CH₄ von lediglich 5 % auf.

Wie bei den anderen untersuchten zwei Reaktionstypen wurde hierbei auch ein Referenzkatalysator eingesetzt. Bei diesem handelte es sich um einen bimetallischen (Pt:Pd)-Katalysator, der eine gesamte Edelmetallbeladung von 3 Ma. % aufwies. Zum Vergleich sind die Konzentrationsverläufe der Zusammensetzungen, die während des Screening den höchsten Methan-Umsatz zeigten, und die des Referenzkatalysators in Abbildung 46 aufgezeichnet. Hierbei ist es wichtig zu erwähnen, dass bei allen getesteten Reaktionen kein Hinweis auf die Bildung von CO festzustellen war. Dies deutete darauf hin, dass bei den präparierten Katalysatoren nur eine totale Oxidation von Methan vorlag. Die wichtigen Kenngrößen der oben in der Abbildung dargestellten Katalysatoren sind in Tabelle 16 aufgelistet. Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die aktivsten der präparierten Katalysatoren im Hinblick auf die Aktivität erheblich von der Referenz abwichen. Werden die Edelmetallgehalte dieser Katalysatoren La_{0,8}Ag_{0,2}Mn_{0,8}Ni_{0,1}Pd_{0,1}O₃, La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,8}Cu_{0,1}Pd_{0,1}O₃ und (Pt:Pd) mit 4,44 Ma. %, 4,48 Ma. % und 3 Ma. % respektive betrachtet, hoben sich die Aktivitäten der edelmetallfreien Katalysatoren La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,8}Ni_{0,2}O₃ und La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,8}Cu_{0,2}O₃ bei 500 °C mit Endumsätzen von jeweils 31 % und 27 % bemerkenswert hervor.

Tabelle 16: Der erreichte maximale CH₄-Umsatz und die LOT₁₀-CH₄ sowie LOT₂₀-CH₄ der aktivsten Katalysatoren. Feed: mit W/F= 3,6·10⁻⁴ [g·min·ml⁻¹] 250 ml/min. Zusammensetzung: 20,92 Vol. % O₂ und 0,1 Vol. % CH₄; Rest N₂.

| Katalysator | X _{Max} [%] | LOT _{xx} -CH ₄ [°C] | |
|--|----------------------|---|-----|
| | | 10 | 20 |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 30 | 428 | 476 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ | 31 | 430 | 480 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ | 27 | 437 | 481 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 28 | 421 | 484 |
| (Pt:Pd) | 91 | 222 | 267 |

Es war auffällig, wie bereits bei den vorherigen Tests beobachtet wurde, dass sich der mit Kupfer dotierte edelmetallfreie Katalysator durch seine hohe Aktivität von den anderen abhob. Aus den Ergebnissen des Screenings kann gefolgert werden, dass die Substitution von Edelmetallen, insbesondere mit Palladium, aufgrund dessen hoher Aktivität bei kommerziellen Anwendungen das Metall der Wahl ist^[191-192]; bei den hier verwendeten Zusammensetzungen sowie der Präparationsmethode zeigte die Substitution keinerlei positiven Effekt. In einer Arbeit von BUCHNEVA et al.^[97] wird davon berichtet, dass die Dotierung mit Pt und Pd in auf Kobalt basierten Perowskitkatalysatoren bei der Methan-Oxidation zu einer Aktivitätssteigerung führten. Dahingegen zeigten sie, dass die beobachtete Aktivität durch die Substitution mit Palladium bei auf Mangan basierten Zusammensetzungen unter gleichen Testbedingungen abnahm.

Damit ließ sich folgern, dass die hierbei präparierten Katalysatoren für die Methan-Oxidation im niedrigen Temperaturbereich niedrige Aktivitäten zeigten. Als weiteres Untersuchungsfeld kann die katalytisch stabilisierte Verbrennung von Methan genannt werden. Diese spielt insbesondere bei den Gasturbinen eine bedeutende Rolle, um die Bildung der aus Luft-Stickstoff gebildeten sog. thermischen Stickoxide zu kontrollieren bzw. zu minimieren. Diese Untersuchungen finden in einem größeren Temperaturfenster von 450 °C bis 850 °C statt (bei Drücken von > 1 bar). Da die hierbei hergestellten edelmetallfreien Katalysatoren erst ab dieser Temperatur eine Aktivität aufwiesen, bieten sich diese als Kandidaten für Alternativen. Jedoch konnten solche Untersuchungen an der hier ausgelegten Hochdurchsatz-Apparatur aufgrund der hohen Temperaturen nicht durchgeführt werden.

5.5 Einfluss der Präparationsmethode auf die Aktivität

Bei der Herstellung von heterogenen Katalysatoren werden oftmals nass-chemische Methoden verwendet. Jedoch beruhen die meisten dieser Methoden auf Batch-Verfahren. Das Endprodukt benötigt oft mehrere Nachbehandlungsschritte wie Filtrierung, Trocknung oder Kalzinierung^[194]. Daher wird aktuell in den Verfahrensabteilungen daran geforscht, diese Schritte zu verkürzen bzw. kontinuierliche Methoden zu entwickeln. Die sogenannte PYROLYSE, die in verschiedenen Arten wie FLAMMEN-PYROLYSE oder SPRÜH-PYROLYSE angewendet werden kann, ist seit mehreren Dekaden bekannt. Diesem Verfahren wird aufgrund der kontinuierlichen Betriebsweise große Aufmerksamkeit geschenkt^[195]. Industrielle Anwendungen dieser Verfahren fanden in den 40er Jahren statt. Aktuell sind auf dem Markt mehrere Produkte von EVONIK wie TiO₂ (P25), Al₂O₃ oder Aerosil, die auf einem PYROLYSE basierten Verfahren hergestellt werden^[196].

Es war ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit eine Herstellungsmethode zu entwickeln. Diese Methode sollte die Synthese von auf Perowskit basierten Zusammensetzungen ermöglichen und gleichzeitig ein industrielles Anwendungspotential aufweisen. Daher wurde im Laufe der Arbeit die in Kapitel 4.3.1 dargestellte Apparatur entwickelt und aufgebaut, an der Katalysatoren über die SPRÜH-PYROLYSE präpariert werden können. Es ist möglich in dieser Semi-Batch betriebenen Apparatur mit dem in Kapitel 4.1.2 vorgestellten Bedingungen 1 g Katalysator pro Stunde zu präparieren. Nach erfolgreichem Aufbau der Apparatur wurden aus der erstellten Matrix Zusammensetzungen präpariert, um den Einfluss der Präparationsmethode auf die Aktivität zu untersuchen. Diese Untersuchungen fanden nur unter Diesellabgasbedingungen statt. Da während der Herstellung die Ofentemperatur 1000 °C betrug, war es nicht nötig die Katalysatoren, wie bei der modifizierten PECHINI-METHODE, nachzubehandeln. Der besseren Vergleichbarkeit halber wurden die Katalysatoren dennoch unter den gleichen Bedingungen nachbehandelt bzw. kalziniert (siehe Kapitel 4.1.1). Sowohl die frischen (nicht nachbehandelten) als auch die kalzinierten Katalysatoren wurden getestet. Damit war es möglich, sowohl die Herstellungsmethoden miteinander zu vergleichen als auch den Einfluss dieser Nachbehandlung auf die Aktivität innerhalb der Methode der SPRÜH-PYROLYSE zu untersuchen. Nachfolgend werden einige Ergebnisse ausführlich dargestellt und anhand der Charakterisierungsmessungen diskutiert. Eine Liste der gesamten Ergebnisse der Katalysatoren, präpariert über SPRÜH-PYROLYSE, befindet sich im Anhang (Tabelle 34).

In diesem Zusammenhang wird zunächst auf die Ergebnisse der Zusammensetzung LaMnO₃ eingegangen. Die Konzentrationsverläufe der drei Katalysatoren sind in zwei Diagrammen in Abbildung 47 dargestellt. Aus diesen Diagrammen geht eine deutliche Aktivitätssteigerung hervor, die auf die Änderung der Präparationsmethode zurückzuführen war. So sank z.B. die LOT₅₀-C₃H₆ von 497 °C auf

342 °C. Des Weiteren zeigte dieser Katalysator eine LOT_{50-CO} von 330 °C, während der mit der modifizierten PECHINI-METHODE präparierte Katalysator bis 500 °C keinen Umsatz von 50 % aufwies. Betrachtet man die Konzentrationsverläufe von den kalzinierten und nicht kalzinierten Katalysatoren, die über SPRÜH-PYROLYSE hergestellt wurden, kann beobachtet werden, dass die Nachbehandlung des Katalysators bei allen untersuchten Leistungsmerkmalen eine leichte Senkung der Aktivität verursachte. Beispielsweise sank der maximale Umsatz an NO bei 278 °C von 36 % auf 26 % bei 272 °C. Um diese Beobachtungen besser verstehen bzw. erklären zu können, wurden an diesen drei Katalysatoren unterschiedliche Charakterisierungsmessungen durchgeführt.

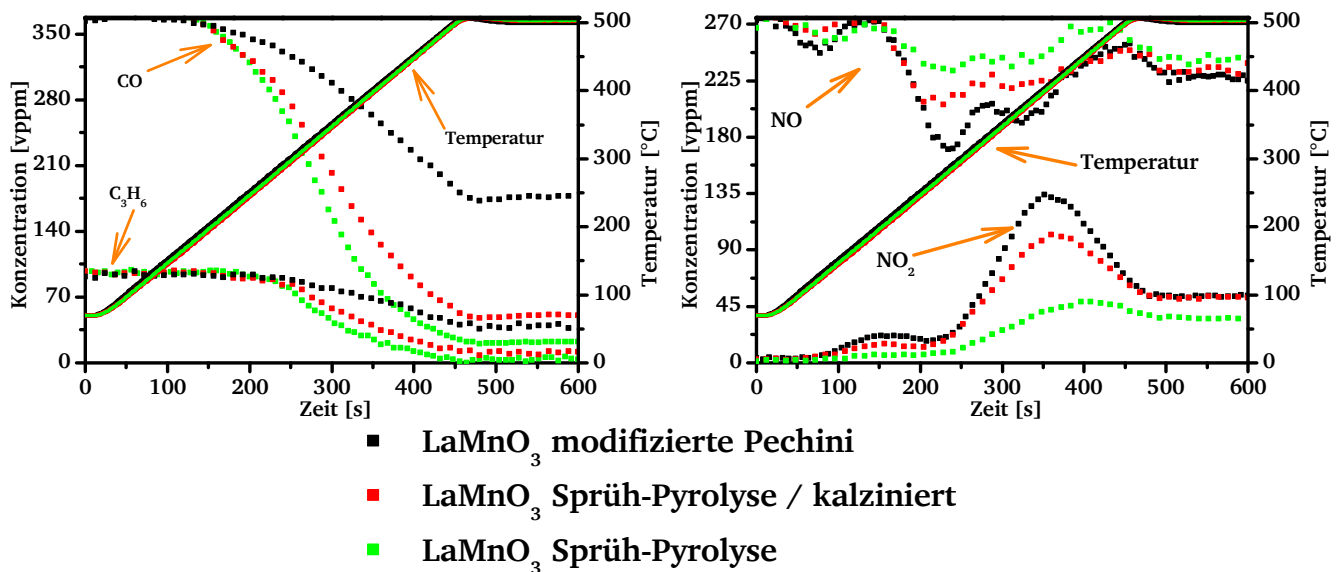


Abbildung 47: Links: CO- und C₃H₆-Konzentrationsverläufe und Rechts: NO-Umsetzung bzw. NO₂-Bildung der mit unterschiedlichen Methoden präparierten Katalysatoren: LaMnO₃ in Abhängigkeit von der Zeit. Feed mit $W/F = 2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO₂; 5 Vol. % H₂O; 6 Vol. % O₂; 350 vppm CO; 90 vppm C₃H₆; 270 vppm NO; Rest N₂.

Mit Blick auf die Phasenzusammensetzung sowie die Kristallstruktur wurden an diesen drei Katalysatoren röntgendiffraktometrische Untersuchungen durchgeführt, dargestellt in Abbildung 48. Anhand der Reflexe kann festgestellt werden, dass es sich bei allen drei Katalysatoren um die Perowskitstruktur, La_{1-x}MnO₃, handelte. Des Weiteren kann der Abbildung entnommen werden, dass die Katalysatoren unterschiedliche Kristallinitäten aufwiesen. Diese konnte anhand der unterschiedlichen Untergründe sowie der Breite der Reflexe der jeweiligen Probe erkannt werden. Mittels dieser Beobachtungen könnte eine Korrelation zwischen der Aktivität und der Kristallinität vermutet werden. Aus den Reflexen geht hervor, dass insbesondere bei großen 2 Theta-Werten eine kleine Verschiebung zu beobachten war. Diese könnte auf eine andere Modifikation bzw. Verzerrung der Perowskitstruktur, die katalytisch eine höhere Aktivität aufweist, zurückgeführt werden.

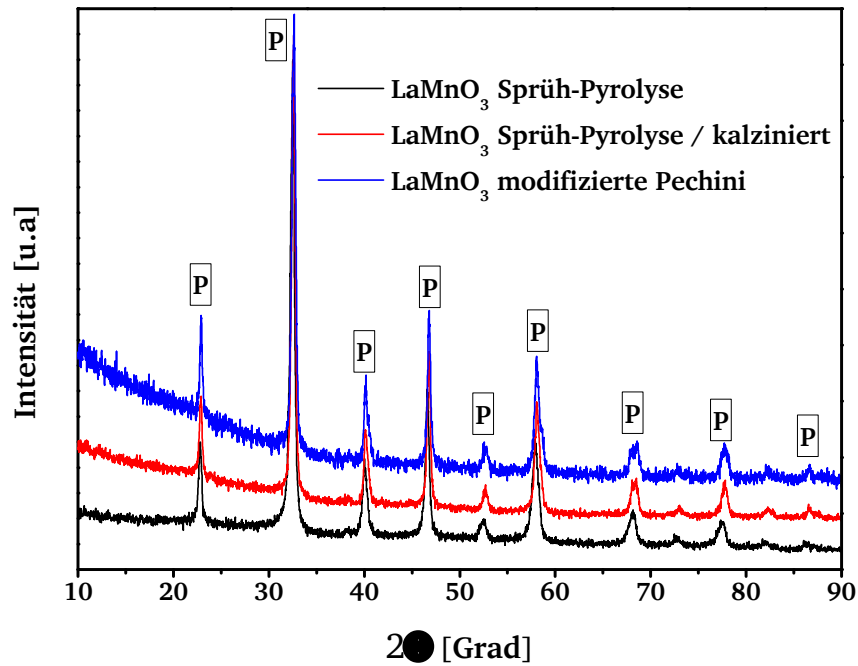


Abbildung 48: XRD-Diffraktogramme des mit unterschiedlichen Methoden präparierten Katalysators LaMnO₃. P ist der Perowskitstruktur La_{1-x}MnO₃ zuzuordnen.

Die Reduktionsprofile der drei Katalysatoren, die mittels H₂-TPR-Messungen aufgezeichnet wurden, sind in Abbildung 49 zu sehen. Wie erwartet, zeigten sich bei allen Zusammensetzungen die zwei Haupt-Peaks, die für LaMnO₃ charakteristisch sind und bereits in Kapitel 0 ausführlich beschrieben wurden. Aus diesem Reduktionsverhalten kann gefolgert werden, dass die Reduktionstemperaturen der aktiveren Katalysatoren eine leichte Verschiebung Richtung niedrigerem Temperaturbereich aufwiesen. Diese kann auf eine Steigerung der Reduzierbarkeit der Katalysatoren hindeuten. Eine ähnliche Beobachtung wurde in der Veröffentlichung von ZHU et al.^[125] beobachtet. In dieser Studie wurde der Einfluss der Synthese auf die Aktivität hinsichtlich der Methan-Oxidation untersucht. Des Weiteren war bei dem aktivsten Katalysator bei 220 °C ein zusätzlicher Reduktionspeak zu sehen, welcher von CHEN et al.^[186] auch beobachtet wurde. Dieser wurde dem auf der Oberfläche adsorbierten Sauerstoff zugeschrieben, der auf eine zusätzliche Sauerstoffspeicherkapazität hindeutete. Die Sauerstoffspeicherplätze spielen bei Oxidationsreaktionen, die über einen von MARS-VAN KREVELEN Mechanismus ablaufen, eine bedeutende Rolle.

Eine weitere durchgeführte Charakterisierungsmethode war die Bestimmung der Oberflächen dieser Katalysatoren. Ergebnisse zu den Oberflächen ergaben für die Katalysatoren: LaMnO₃ modifizierte PECHINI, LaMnO₃ SPRÜH-PYROLYSE / kalziniert, und LaMnO₃ SPRÜH-PYROLYSE in der gleichen Reihenfolge jeweils 15 m²/g, 17 m²/g, und 19 m²/g. Mit der Kenntnis der niedrigen Oberflächen von Perowskiten^[10, 117-119, 134] kann anhand dieser Resultate schlussgefolgert werden, dass die steigende Aktivität mit der Oberfläche korreliert.

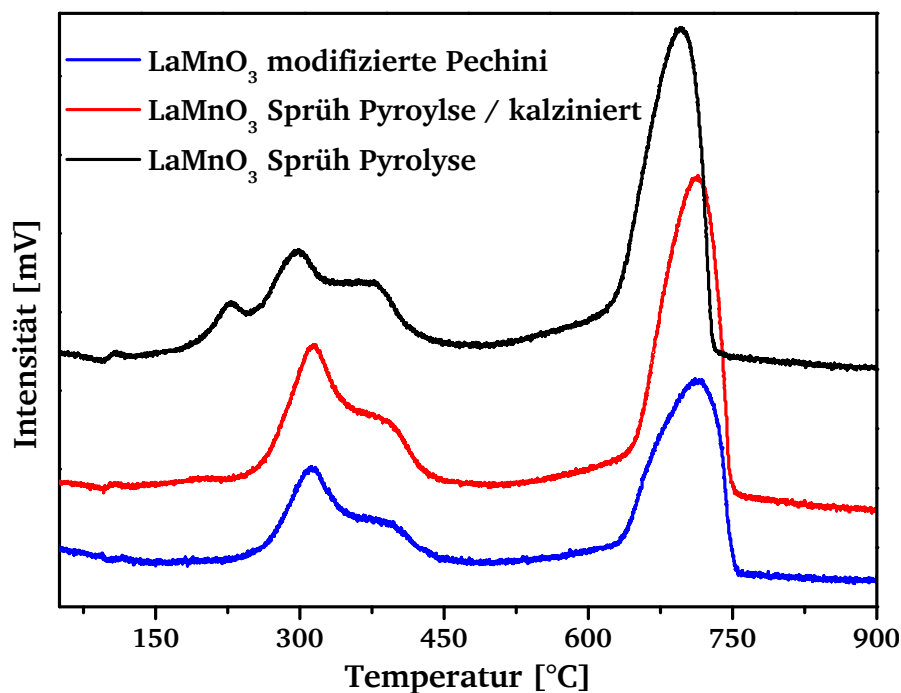


Abbildung 49: H₂-TPR Profile des Katalysators LaMnO₃, der über unterschiedliche Methoden präpariert wurde

Da die Perowskite, wie auch aus den bestimmten kleinen Oberflächen zu erkennen ist, keine Eigenschaft mit porösen Strukturen aufweisen, könnte bei den gleichen Zusammensetzungen die Partikelgröße eine Auswirkung auf die Aktivität haben. Daher wurden die Partikelgrößenverteilungen dieser drei Katalysatoren mittels Dynamischer-Lichtstreuung bestimmt. Die daraus ermittelten Verteilungen sind in Abbildung 50 dargestellt.

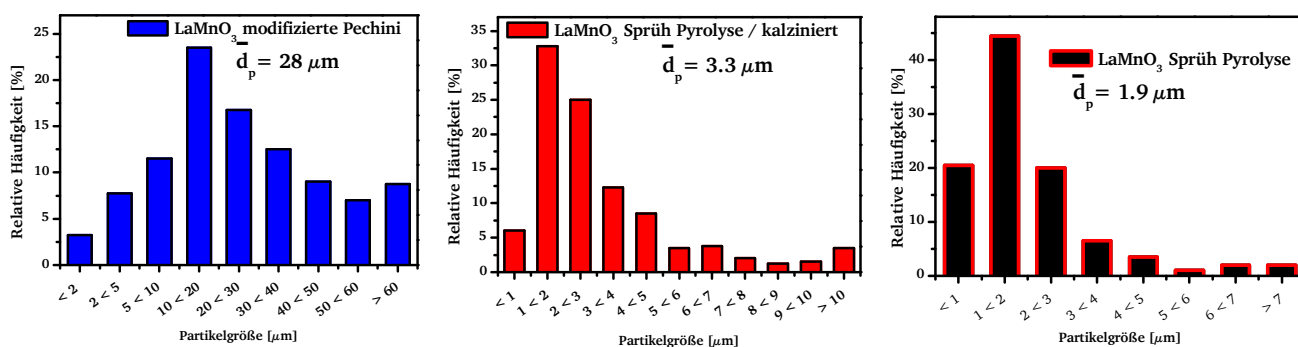


Abbildung 50: Partikelgrößenverteilung des Katalysators LaMnO₃, der über unterschiedliche Methode präpariert wurde.

Aus der Abbildung geht hervor, dass der über die modifizierte PECHINI-METHODE präparierte LaMnO₃ sehr große Partikeln mit einem Mittelwert von 28 μm zeigte. Des Weiteren wies dieser Katalysator eine breite Verteilung der Partikelgröße auf. Dahingegen wies der mittels SPRÜH-PYROLYSE hergestellte Katalysator mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 1,9 μm wesentlich kleinere Partikeln und auch eine deutlich engere Partikelgrößenverteilung auf. So befinden sich 85 % der Partikeln in einem

Bereich von $0,01 \mu\text{m}$ bis $3 \mu\text{m}$. Somit kann gefolgert werden, dass durch kleinere Partikeln die Anzahl der für die Reaktion zur Verfügung stehenden Teilchen höher waren. Die Kalzinierung brachte ein Partikelwachstum mit sich. Die mittlere Partikelgröße erhöhte sich dadurch auf $3,3 \mu\text{m}$. Weiterhin war eine Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung festzustellen, die während der Kalzinierung entstand. Die nach dem Kalzinierungsvorgang beobachtete Senkung der Aktivität kann mit dem leichten Wachstum der Partikeln erklärt werden.

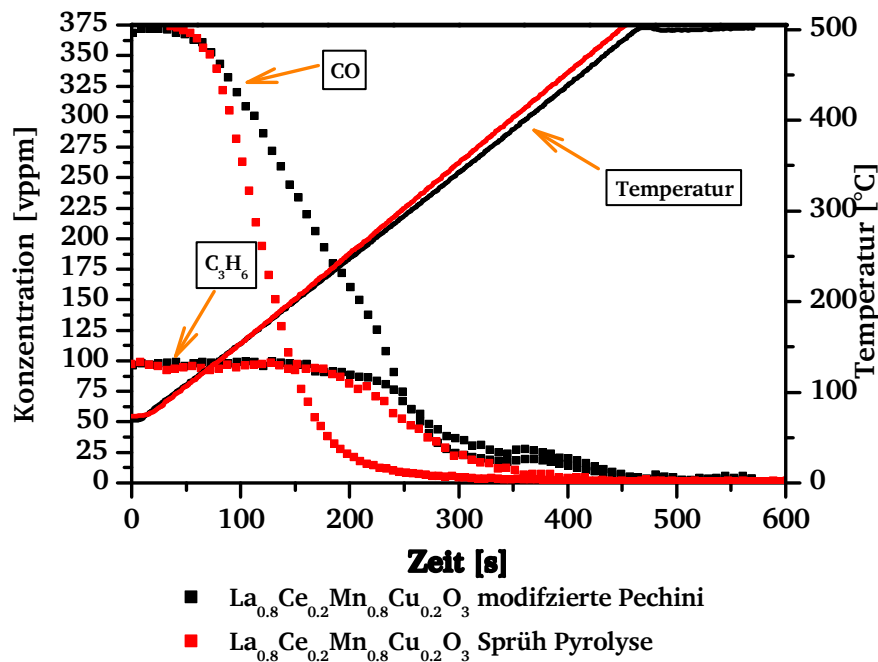


Abbildung 51: CO- und C₃H₆-Konzentrationsverläufe des mit zwei unterschiedlichen Methoden präparierten Katalysators: La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Cu_{0,2}O₃ in Abhängigkeit von der Zeit. Feed mit W/F= $2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO₂; 5 Vol. % H₂O; 6 Vol. % O₂; 350 vppm CO; 90 vppm C₃H₆; 270 vppm NO; Rest N₂.

Der edelmetallfreie La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Cu_{0,2}O₃-Katalysator, der bei dem Screening aufgrund seiner bemerkenswert hohen Aktivität auffiel, wurde auch mittels SPRÜH-PYROLYSE hergestellt. Der zeitabhängige Konzentrationsverlauf dieses Katalysators im Hinblick auf die CO und C₃H₆-Oxidation ist in Abbildung 51 zu sehen. Zum besseren Vergleich wurde der bereits in Kapitel 5.3.1 (Abbildung 36) aufgeführte Konzentrationsverlauf des La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Cu_{0,2}O₃ in der Abbildung erneut dargestellt, der mittels der modifizierten PECHINI-METHODE synthetisiert wurde.

Durch den Wechsel der Methode konnte, wie bei dem nicht substituierten Katalysator, eine deutliche Aktivitätssteigerung insbesondere für die CO-Oxidation erreicht werden. So konnte mit diesem Katalysator, im Gegensatz zu dem über die modifizierte PECHINI-METHODE präparierte Katalysator, bei 332 °C 90 % Umsatz an CO beobachtet werden, welcher bei einer niedrigeren Temperatur von ca. 100 K stattfand. Bei den anderen Leistungsmerkmalen konnte auch ein positiver Einfluss festgestellt werden (siehe im Anhang A. DOC-Ergebnisse).

Zum besseren Verständnis der erhöhten Aktivität wurde dieser Katalysator mittels XRD untersucht und, wie auch bei dem Konzentrationsverlauf, mit dem mittels modifizierter PECHINI-METHODE hergestellten in einem Diagramm gegenübergestellt (Abbildung 52). Es ist aus den im Diffraktogramm gezeigten Reflexen zu erkennen, dass der mit SPRÜH-PYROLYSE hergestellte Katalysator die gleiche Kristallstruktur aufwies wie der über die modifizierte PECHINI-METHODE hergestellte Katalysator (siehe Kapitel 5.3.1; Abbildung 35). Bemerkenswert war jedoch, dass der hiermit synthetisierte Katalysator eine höhere Kristallinität besaß.

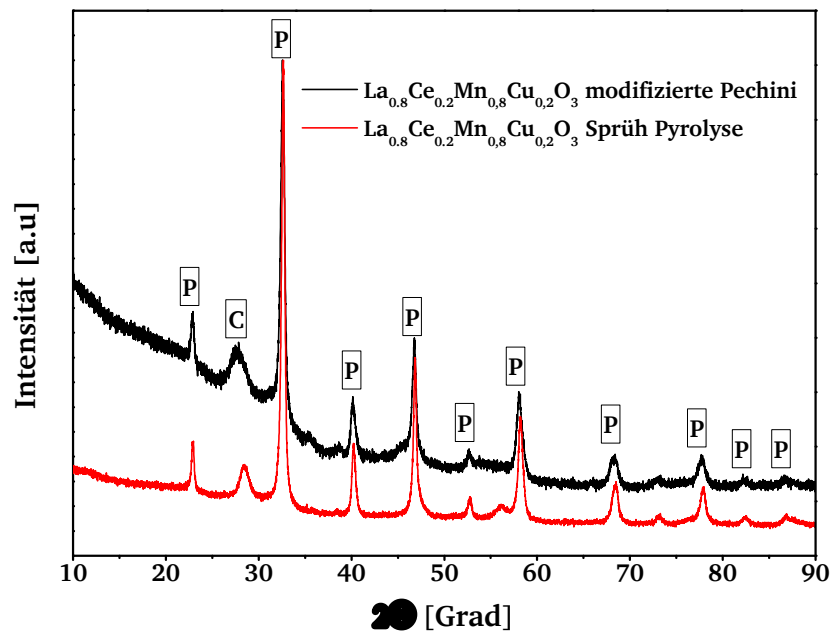


Abbildung 52: XRD-Diffraktogramm des mit zwei unterschiedlichen Methoden präparierten Katalysators $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$. P ist der Perowskitstruktur $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ zuzuordnen, während C auf das nicht-stöchiometrische CeO_{2-x} zurückzuführen ist.

Des Weiteren wurde die Partikelgrößenverteilung der miteinander verglichenen zwei Katalysatoren mit Hilfe von Dynamischer-Lichtstreuung bestimmt.

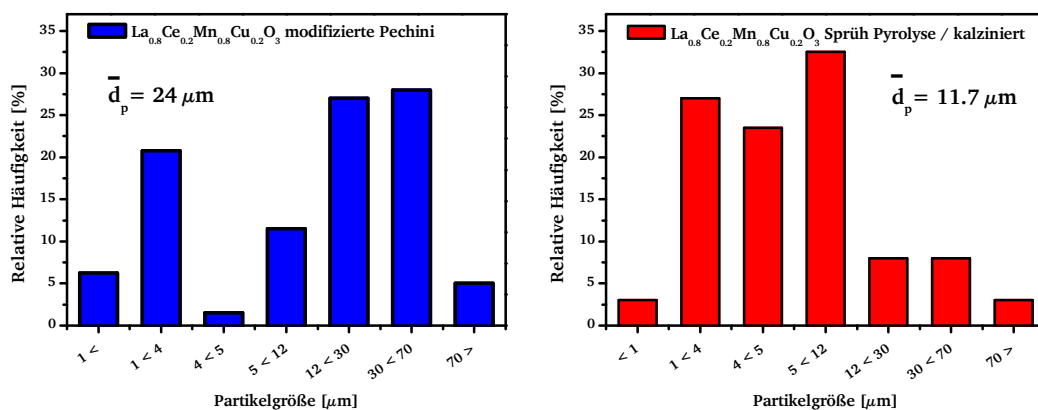


Abbildung 53: Partikelgrößenverteilung des Katalysators $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$, der über unterschiedliche Methode präpariert wurde.

Die Verteilungen sind in Abbildung 53 zusammen dargestellt. Während die modifizierte PECHINI-METHODE zu einer bimodalen Partikelverteilung führte, ist aus den Darstellungen zu erkennen, dass sich die Anzahl der Teilchen $> 12 \mu\text{m}$ durch die Änderung der Herstellungsmethode mit einer deutlich höheren Häufigkeit zu kleineren Bereichen verschob. Damit zeigte sich, dass der aktivere Katalysator einen mittleren Partikeldurchmesser von $11,7 \mu\text{m}$ aufwies.

Im Gegensatz zu den erwarteten Werten zeigten jedoch die BET-Messungen, dass die Katalysatoren trotz der unterschiedlichen Partikelgrößen identische Oberflächen von jeweils $20 \text{ m}^2/\text{g}$ aufwiesen.

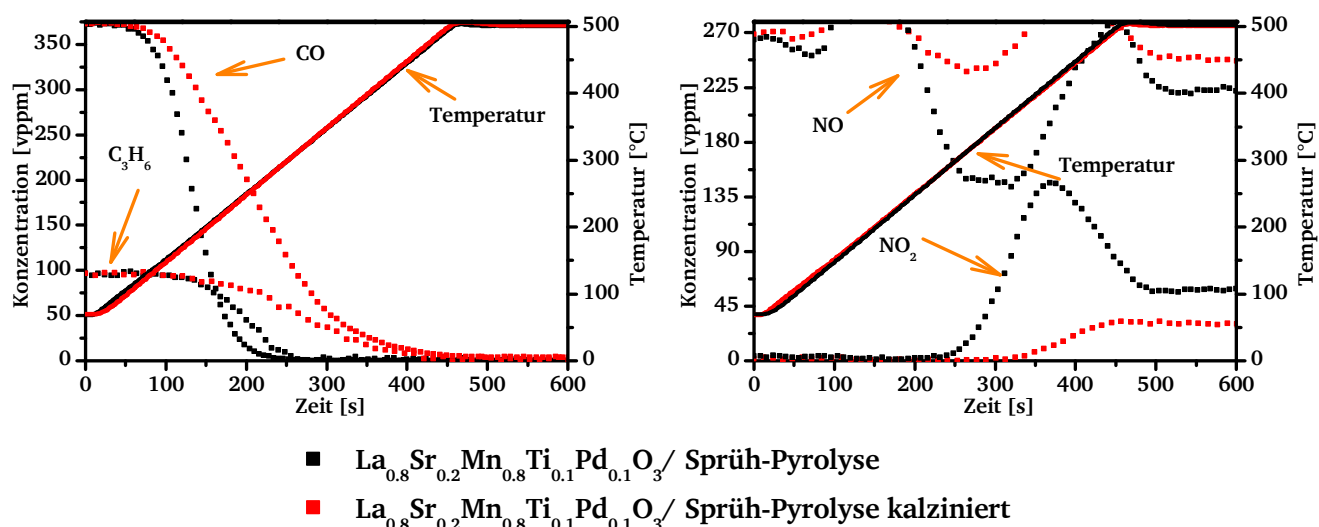


Abbildung 54: Links: CO- und C_3H_6 -Konzentrationsverläufe und Rechts: NO-Umsetzung bzw. NO_2 -Bildung des mittels Sprüh-Pyrolyse präparierten Katalysators: $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$ in Abhängigkeit von der Zeit. Feed mit RG $W/F= 2 \cdot 10^{-4} [\text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}]$ 450 ml/min: 9 Vol. % CO_2 ; 5 Vol. % H_2O ; 6 Vol. % O_2 ; 350 vppm CO; 90 vppm C_3H_6 ; 270 vppm NO; Rest N_2 .

Um zu untersuchen, ob der bedingt durch die Anwendung der SPRÜH-PYROLYSE beobachtete positive Effekt auch bei dem mit Titan und Palladium dotierten Katalysator zu beobachten war, wurde dieser über diese Methode präpariert und getestet. Dieser Katalysator wurde sowohl direkt nach der Präparation als auch nach einem durchgeführten Kalzinierungsvorgang vermessen. Die Konzentrationsverläufe, die die Oxidation von CO und C_3H_6 zeigen, sind in Abbildung 54 zu sehen. Anhand dieser Verläufe konnte ein großer desaktivierender Einfluss der Kalzinierung auf die Aktivität festgestellt werden. So konnte beispielsweise mit dem nicht kalzinierten Katalysator bei einer Temperatur von $< 300 \text{ }^\circ\text{C}$ sowohl für CO als auch C_3H_6 totale Oxidation erreicht werden, während diese mit dem kalzinierten Katalysator erst bei über $400 \text{ }^\circ\text{C}$ gewährleistet werden konnten. Weiterhin zeichnete sich der frische Katalysator mit einem NO-Umsatz von ca. 50 % als sehr aktiv aus.

Die Überlegung, dass während der Präparation durch den kurzzeitigen Kontakt kleinere Partikeln gebildet werden, die bei der Kalzinierung agglomerieren, könnte für die beobachtete Senkung der

Aktivität als Erklärung dienen. Diese kann mit der für beide Katalysatoren ermittelten Partikelgrößenverteilungen bestätigt werden (Abbildung 55). Nach der Präparation wies der Katalysator mit einer engen Verteilung einen mittleren Partikeldurchmesser von $2,1 \mu\text{m}$ auf, während dem kalzinierten $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$ anhand des deutlich größeren Mittelwertes von $19,3 \mu\text{m}$ ein Partikelwachstum zugeschrieben werden konnte, das zu einer Verbreiterung der Verteilung führte.

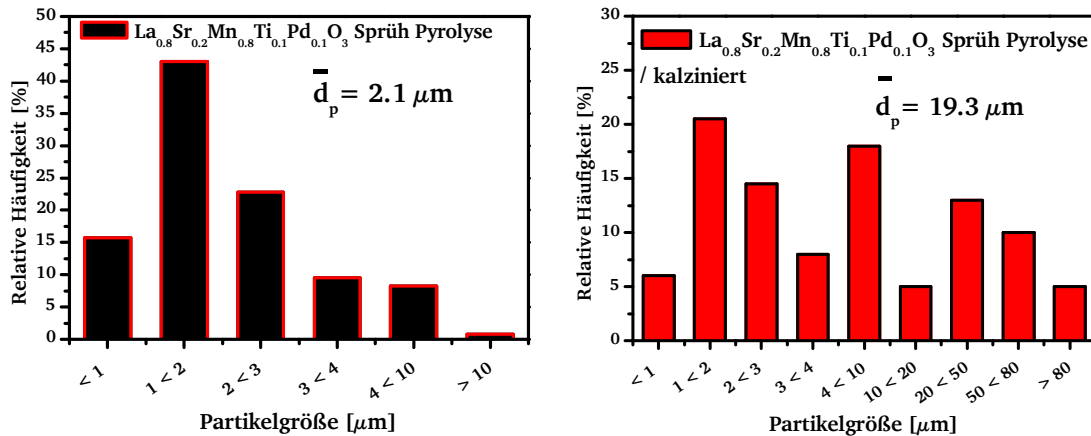


Abbildung 55: Einfluss der Kalzinierung auf die Partikelgrößenverteilung des Katalysators $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$, der über SPRÜH-PYROLYSE präpariert wurde.

Der besseren Vergleichbarkeit halber sind die ermittelten Ergebnisse dieser Katalysatoren und des über modifizierte PECHINI-METHODE präparierten sowie getesteten Katalysators (aus Kapitel 5.3.1) hierbei zusammen in Tabelle 17 dargestellt. Betrachtet man die ermittelten Aktivitätsmerkmale des $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$ -Katalysators, ist der Tabelle zu entnehmen, dass die Oxidation von CO und C_3H_6 bei dem über SPRÜH-PYROLYSE präparierten und im Anschluss kalzinierten Katalysator zwar bei ca. 30 K niedrigeren Temperaturen starteten, dennoch wiesen die beiden Katalysatoren fast identische $\text{LOT}_{50\text{-CO}}$ - und $-\text{C}_3\text{H}_6$ -Werte auf. Da die für die Katalysatoren $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$ (modifizierte PECHINI) und $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$ (SPRÜH-PYROLYSE / kalziniert) bestimmten mittleren Partikelgrößen jeweils $23,6 \mu\text{m}$ und $19,3 \mu\text{m}$ betragen, könnten diese nah beieinander liegenden Werte als Grund der ähnlichen LOTs dieser Katalysatoren dienen.

Tabelle 17: $\text{LOT}_{10/50/90\text{-CO}}$ und $-\text{C}_3\text{H}_6$ sowie der erreichte maximale NO-Umsatz und dessen Temperatur des Katalysators: $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$ für unterschiedliche Präparationen. Feed mit $W/F = 2 \cdot 10^{-4} [\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{ml}^{-1}]$ 450 ml/min: 9 Vol. % CO_2 ; 5 Vol. % H_2O ; 6 Vol. % O_2 ; 350 vppm CO; 90 vppm C_3H_6 ; 270 vppm NO; Rest N_2 .

| Katalysator / Methode | $\text{LOT}_{\text{XX-CO}} [^\circ\text{C}]$ | | | $\text{LOT}_{\text{XX-C}_3\text{H}_6} [^\circ\text{C}]$ | | | NO | |
|---|--|-----|-----|---|-----|-----|-----------------------|---------------------------------------|
| | 10 | 50 | 90 | 10 | 50 | 388 | $X_{\text{max}} [\%]$ | $T_{X_{\text{max}}} [^\circ\text{C}]$ |
| $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3 / \text{P}$ | 192 | 261 | 323 | 257 | 311 | 388 | 15 | 365 |
| $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3 / \text{SP}_\text{kalziniert}$ | 165 | 258 | 370 | 210 | 320 | 435 | 12 | 319 |
| $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3 / \text{SP}$ | 141 | 182 | 229 | 187 | 244 | 288 | 46 | 358 |

*P: modifizierte PECHINI-METHODE,
SP: SPRÜH-PYROLYSE

5.6 Ergebnisse der Monolith-Katalysatoren

Es handelte sich bei den in den bisherigen Kapiteln vorgestellten und diskutierten Ergebnissen um Messungen an Pulverkatalysatoren. Jedoch kommen kommerzielle Abgaskatalysatoren in auf Monolith geträgerter Form zum Einsatz (Siehe Kapitel 2.2). Ein weiteres bedeutsames Ziel dieser Arbeit war, die entwickelten Katalysatoren auf einen Monolithen zu bringen und diese im Hinblick auf ihre Aktivität unter oxidierenden Bedingungen zu untersuchen. Daher wurden Monolithe mit einigen Zusammensetzungen, die über die modifizierte PECHINI-METHODE präpariert wurden, beschichtet. Aufgrund der kleinen Oberflächen der Perowskitkatalysatoren kam hierfür, wie in der Realen Anwendung, ein Washcoat zum Einsatz. Bei dem verwendeten Washcoat handelte es sich um ein mit Titan stabilisiertes Al_2O_3 mit der Bezeichnung Ba 66/51. Alle Katalysatoren wurden mit einem Gewichtsverhältnis von 55 % Katalysator zu 45 % Washcoat (Ba 66/51) beschichtet (siehe Kapitel 4.1.3). Des Weiteren erfolgte bei den edelmetallfreien Katalysatoren zusätzlich eine Dotierung mit Platin, die einen Gewichtsanteil von 2,6 Ma. % aufwies. Eine gesamte Auflistung der hergestellten Monolithen ist im Anhang zu finden (Tabelle 40). Bei DIP-COATING konnte eine wichtige Erkenntnis gewonnen werden: die präparierten Katalysatoren konnten, ohne einen Binder einzusetzen, auf den Monolithen gebracht werden, was auf gute Hafteigenschaften hindeutete.

Wie bei den vorherigen Messungen von Pulverkatalysatoren wurde hierbei auch ein industrieller Referenzkatalysator eingesetzt, der bereits pulverförmig für die DOC-Messungen zu Einsatz kam (Pt only, H1444 80 g/ft^3 ; 2,8 Ma. %). Dies wurde durchgeführt, um eine Gegenüberstellung der entwickelten Katalysatoren und des Referenzkatalysators zu gewährleisten.

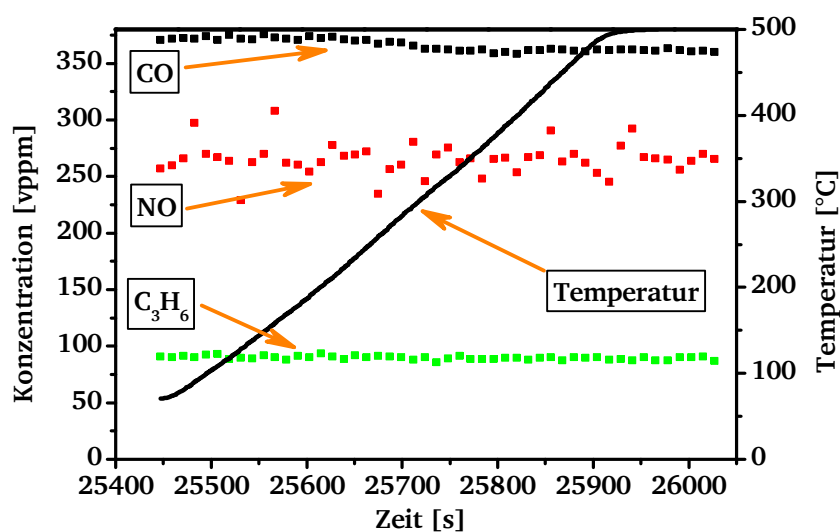


Abbildung 56: Temperatur und Konzentrationsverläufe der Testmessung mit einem unbeschichteten Monolithen; Feed mit $\text{RG} = 70000 \text{ h}^{-1}$ 10 l/min: 9 Vol. % CO_2 ; 5 Vol. % H_2O ; 6 Vol. % O_2 ; 350 vppm CO; 90 vppm C_3H_6 ; 270 vppm NO; Rest N_2 .

Die Ergebnisse der durchgeführten Messungen könnten aus unterschiedlichen Gründen mit Verfälschungen verbunden sein. Um diese auszuschließen bzw. bei der Auswertung zu berücksichtigen, wurde an einem nicht beschichteten Monolithen, der aus Cordierit besteht, eine Testmessung durchgeführt (siehe Abbildung 56). Die Testmessung ermöglichte, die potentiellen katalysierbaren Reaktionen durch die Reaktorwand und eine mögliche katalytische Aktivität des unbeschichteten Monolithen zu untersuchen. Diese erfolgte in Anlehnung an die im Kapitel 4.4.3 beschriebene Versuchsdurchführung. Aus dem Konzentrationsverlauf ist zu entnehmen, dass während dieses Tests keine nennenswerten Umsätze bezüglich der untersuchten Komponenten beobachtet wurden.

Die Aufgabe eines Washcoats in der Autoabgaskatalyse wurde bereits in Kapitel 2.2 erläutert. Des Weiteren wurde ein nur mit dem Ba 66/51 beschichteter Monolith unter den Messbedingungen getestet. Die daraus erhaltenen Konzentrationsverläufe aller Komponenten sind in Abbildung 57 zu sehen. Das Ergebnis zeigte, dass der Washcoat innerhalb der Messungstemperatur mit dem verwendeten Gasmisch keine katalytische Aktivität aufwies.

Die dargestellten Konzentrationsverläufe beziehen sich hierbei wie bei den Messungen an Pulverkatalysatoren auch auf den 5. Zyklus. Die errechneten Werte (hier manuell) sind auch hierbei die Mittelwerte der Zyklen zwischen 3 und 7.

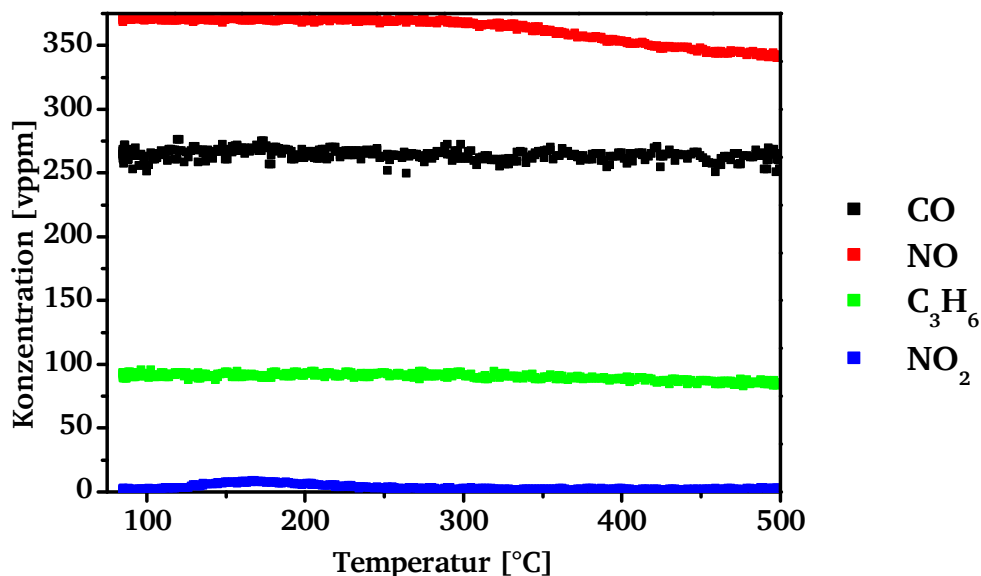


Abbildung 57: Konzentrationsverläufe der Komponenten in Abhängigkeit von der Temperatur des mit Ba 66/51 beschichteten Monolithen durchgeführten Messung; Feed mit $RG = 70000 \text{ h}^{-1}$ 10 l/min: 9 Vol. % CO_2 ; 5 Vol. % H_2O ; 6 Vol. % O_2 ; 350 vppm CO; 90 vppm C_3H_6 ; 270 vppm NO; Rest N_2 .

Zunächst wurden die beschichteten edelmetallfreien monolithischen Katalysatoren vermessen. In Abbildung 58 sind die Konzentrationsverläufe aus diesen Messungen in drei Diagrammen dargestellt.

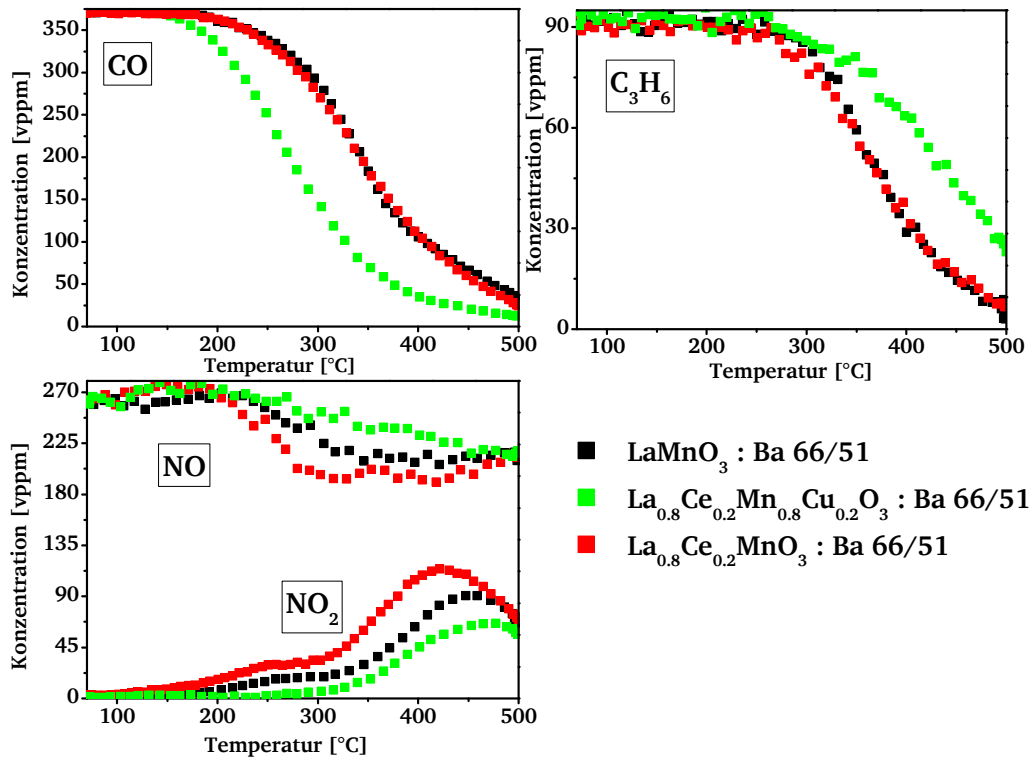


Abbildung 58: Konzentrationsverläufe der Messungen von beschichteten edelmetalfreien Monolithen; Feed mit $RG = 70000 \text{ h}^{-1}$ 10 l/min: 9 Vol. % CO_2 ; 5 Vol. % H_2O ; 6 Vol. % O_2 ; 350 vppm CO ; 90 vppm C_3H_6 ; 270 vppm NO ; Rest N_2 .

Auffällig war dabei, dass der bei den Testmessungen der Pulverkatalysatoren festgestellte positive Effekt der Dotierung an der A Seite nur bei der NO -Oxidation zu beobachten war. Die Katalysatoren, die jeweils mit LaMnO_3 und $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ beschichtet wurden, wiesen in Bezug auf die CO - und C_3H_6 -Oxidation identische Aktivitäten auf. Weiterhin zeigte zwar der $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ mit einer $\text{LOT}_{50}\text{-CO}$ von $280 \text{ }^\circ\text{C}$ den niedrigsten Wert, jedoch war für diesen Katalysator die niedrige Aktivität hinsichtlich der C_3H_6 -Oxidation stark ausgeprägt.

Tabelle 18: $\text{LOT}_{50}\text{-CO}$ und $-\text{C}_3\text{H}_6$ sowie der erreichte maximale NO -Umsatz und dessen Temperatur der Katalysatoren: $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$: Ba 66/51, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$: Ba 66/51, H1444 Pt only (80 g/ft^3). Feed mit $RG = 70000 \text{ h}^{-1}$ 10 l/min: 9 Vol. % CO_2 ; 5 Vol. % H_2O ; 6 Vol. % O_2 ; 350 vppm CO ; 90 vppm C_3H_6 ; 270 vppm NO ; Rest N_2 .

| Katalysator | $\text{LOT}_{50}\text{-CO} [^\circ\text{C}]$ | $\text{LOT}_{50}\text{-C}_3\text{H}_6 [^\circ\text{C}]$ | NO | |
|--|--|---|-----------------------|---------------------------------------|
| | | | $X_{\text{max}} [\%]$ | $T_{X_{\text{max}}} [^\circ\text{C}]$ |
| $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$: Ba 66/51 | 321 | 332 | 28 | 414 |
| $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$: Ba 66/51 | 237 | 293 | 17 | 500 |
| H1444 Pt only (80 g/ft^3) | 135 | 164 | 86 | 222 |

Die Ergebnisse der mit Edelmetall dotierten Katalysatoren sind in Abbildung 59 mit dem Konzentrationsverlauf des Referenzkatalysators H1444 zusammen dargestellt. Die $\text{LOT}_{50}\text{-CO}$ und $-\text{C}_3\text{H}_6$ sowie der

erreichte maximale Umsatz an NO sind in Tabelle 18 aufgelistet. Aus dieser Tabelle ist zu erkennen, dass die selbst präparierten Katalysatoren mit dem H1444 keine vergleichbaren Aktivitäten aufwiesen.

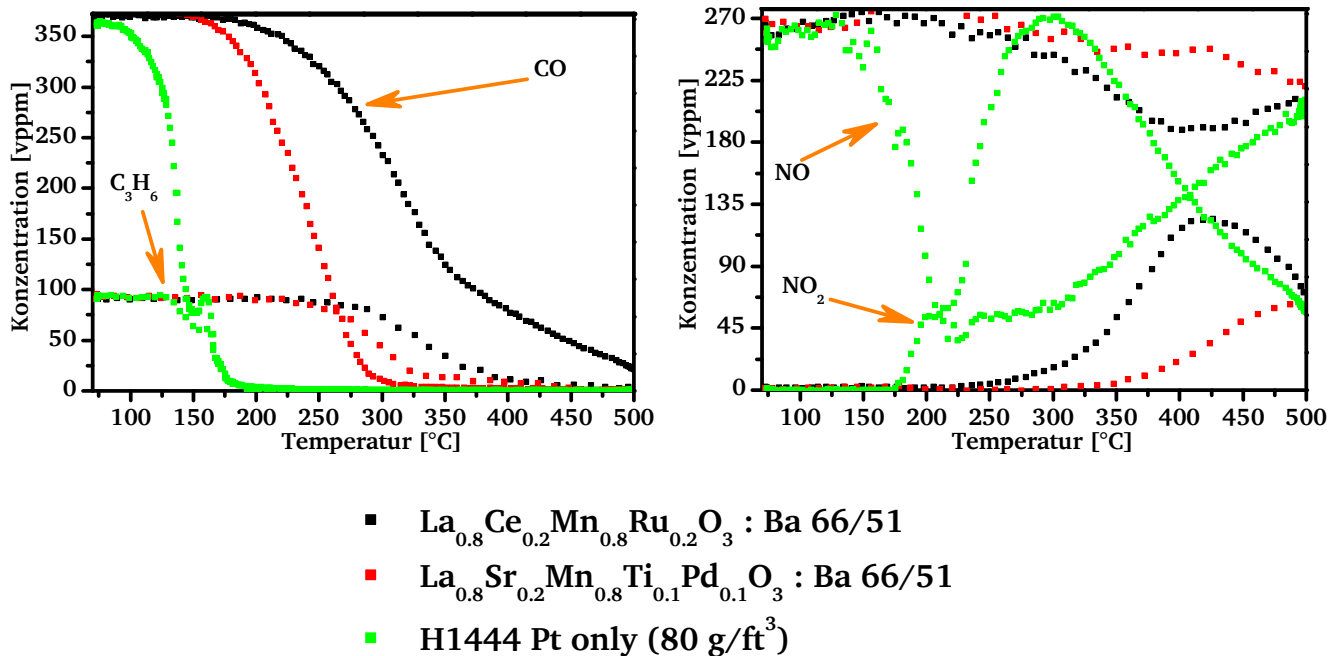


Abbildung 59: Konzentrationsverläufe der Messungen von mit $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$ und $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$ beschichteten Monolithen und Referenz H1444 Pt (80 g/ft³); Feed mit RG= 70000 h⁻¹ 10 l/min: 9 Vol. % CO₂; 5 Vol. % H₂O; 6 Vol. % O₂; 350 vppm CO; 90 vppm C₃H₆; 270 vppm NO; Rest N₂.

Die Platin-Beladung des eingesetzten Referenzkatalysators H1444 betrug 2,8 Ma %. Zum Vergleich wurden weiterhin Monolithe wie oben beschrieben mit den edelmetallfreien Perowskitkatalysatoren beschichtet, die jedoch zusätzlich mit 2,6 Ma. % Platin beladen wurden. Die Konzentrationsverläufe dieser Monolithe sind in Abbildung 60 illustriert.

Wie zu erwarten führte die Zugabe von Platin an den Katalysatoren LaMnO_3 : Ba 66/51 und $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$: Ba 66/51 zu einer erheblichen Aktivitätserhöhung. Diese Katalysatoren setzten bis 250 °C über 90 % sowohl CO sowie C₃H₆ zu CO₂ und H₂O um. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass der NO-Umsatz bzw. NO₂-Bildung in Gegenwart von Pt auf das zweifache erhöht wurde. Jedoch blieben diese Katalysatoren trotz der Platin Zugabe weniger aktiv als der Referenzkatalysator.

Das Verhalten der Katalysatoren Pt / ($\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$: Ba 66/51) und Pt / ($\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ Ba 66/51) war während der Messungen sehr bemerkenswert. Während der H1444 LOT₅₀-CO und -C₃H₆ von 135 °C und 164 °C aufwies, zeigten die oben genannten Katalysatoren ähnliche Light-off-Temperaturen von jeweils 130 °C und 192 °C sowie 113 °C und 172 °C respektive.

Tabelle 19: $\text{LOT}_{50}\text{-CO}$ und $\text{-C}_3\text{H}_6$ sowie der erreichte maximale NO-Umsatz und dessen Temperatur der Katalysatoren: Pt / (LaMnO_3 : Ba 66/51), Pt / ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$: Ba 66/51), Pt / ($\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$: Ba 66/51) und Pt / ($\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$: Ba 66/51) . Feed mit $\text{RG}= 70000 \text{ h}^{-1}$ 10 l/min: 9 Vol. % CO_2 ; 5 Vol. % H_2O ; 6 Vol. % O_2 ; 350 vppm CO; 90 vppm C_3H_6 ; 270 vppm NO; Rest N_2 .

| Katalysator | $\text{LOT}_{50}\text{-CO}[\text{°C}]$ | $\text{LOT}_{50}\text{-C}_3\text{H}_6[\text{°C}]$ | NO | |
|---|--|---|----------------------|---------------------------------|
| | | | $X_{\text{max}}[\%]$ | $T_{X_{\text{max}}}[\text{°C}]$ |
| Pt / (LaMnO_3 : Ba 66/51) | 172 | 230 | 54 | 296 |
| Pt / ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$: Ba 66/51) | 186 | 241 | 31 | 315 |
| Pt / ($\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$: Ba 66/51) | 130 | 192 | 54* | 270* |
| Pt / ($\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$: Ba 66/51) | 113 | 172 | 62* | 330* |

*:Die Werte sind jeweils aus dem 5.Zyklus der jeweiligen Messung.

Des Weiteren kann der Abbildung entnommen werden, dass mit diesen Katalysatoren, wie mit dem Referenzkatalysator, unter 200 °C sowohl CO als auch C_3H_6 über 90 % umgesetzt werden konnte. Eine weitere positive Eigenschaft dieser Katalysatoren war, dass sie bei der Starttemperatur von 70°C einen Umsatz von jeweils 5 % und 10 % aufwiesen.

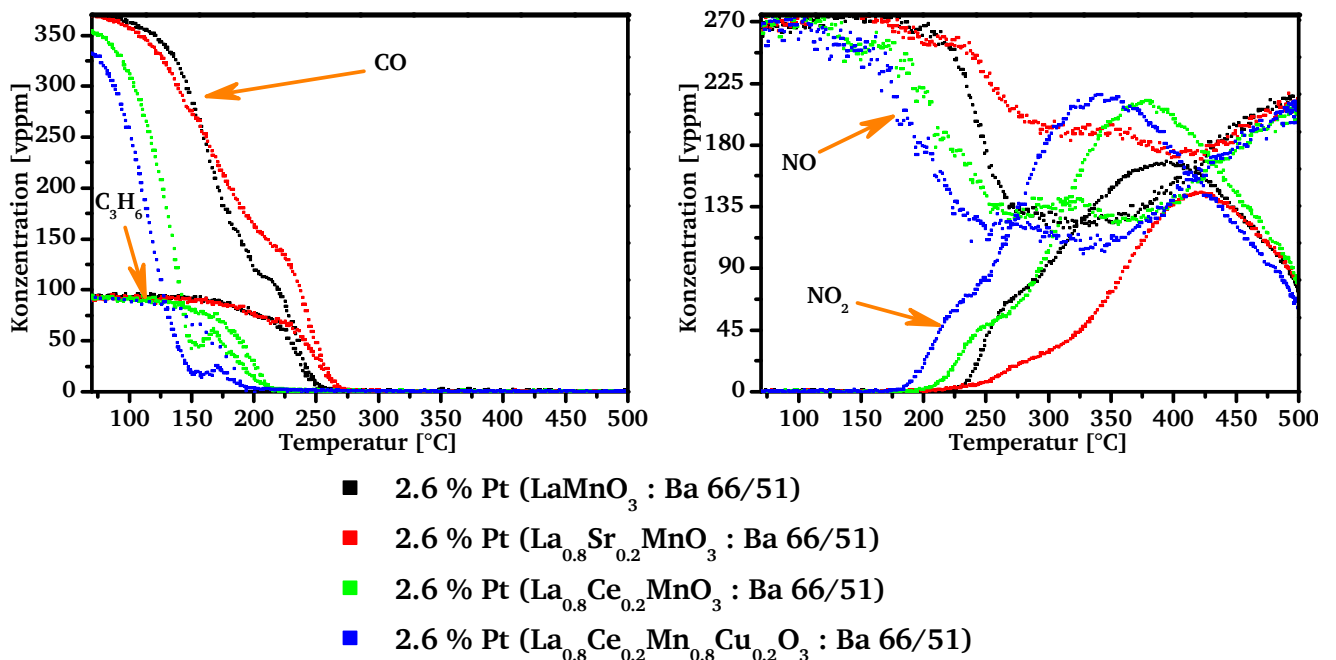


Abbildung 60: Konzentrationsverläufe der Messungen von mit Platin dotierten edelmetalfreien Monolithen und Referenz H1444 Pt (80 g/ft^3); Feed mit $\text{RG}= 70000 \text{ h}^{-1}$ 10 l/min: 9 Vol. % CO_2 ; 5 Vol. % H_2O ; 6 Vol. % O_2 ; 350 vppm CO; 90 vppm C_3H_6 ; 270 vppm NO; Rest N_2 .

Dies kann in der Abbildung in Gegenwart von Konzentrationsverläufen der anderen Katalysatoren veranschaulicht werden. Es wurden in dem Zusammenhang Messungen durchgeführt, bei denen die Temperatur bis 55 °C gesenkt wurde. Der festgestellte Umsatz war bei dieser niedrigen Temperatur zu beobachten. Auf niedrigere Temperaturen konnte aufgrund des sich im Feed befindenden H_2O nicht

gegangen werden. Diese Eigenschaft könnte bei der Untersuchung der Kaltstart-Problematik einen großen Beitrag leisten.

Während der Routine-Messungen der Katalysatoren Pt / (La_{0,8}Ce_{0,2}MnO₃ : Ba 66/51) und Pt / (La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Cu_{0,2}O₃ Ba 66/51) fiel auf, dass der NO-Umsatz bzw. die NO₂-Bildung mit zunehmender Anzahl von Zyklen zunahm. Diese Zunahme verschob sich gleichzeitig zu niedrigeren Temperaturen. Daher wurde an diesen Katalysatoren Messungen mit mehr als 7 Zyklen durchgeführt. Zur Veranschaulichung dieses Effektes ist diese Aktivitäts-Zunahme für beide Katalysatoren bezüglich des NO-Umsatzes in Abbildung 61 dargestellt. Dabei blieb die Performance bezüglich der CO- und C₃H₆-Oxidation unverändert. Aus diesem Grund konnte für diese Katalysatoren ab dem 2.Zyklus kein konstanter Verlauf, wie es bei den anderen Monolithen der Fall war, beobachtet werden. Daher sind die in Tabelle 18 gezeigten Werte nur aus dem 5.Zyklus der jeweiligen Messung entnommen. Mit zunehmender Zeit stieg der maximale Umsatz an NO für beiden Katalysatoren auf 67 %. Damit konnte gefolgert werden, dass diese Katalysatoren unter diesen Bedingungen eine Anlaufzeit von mindestens 3,5 Stunden brauchten.

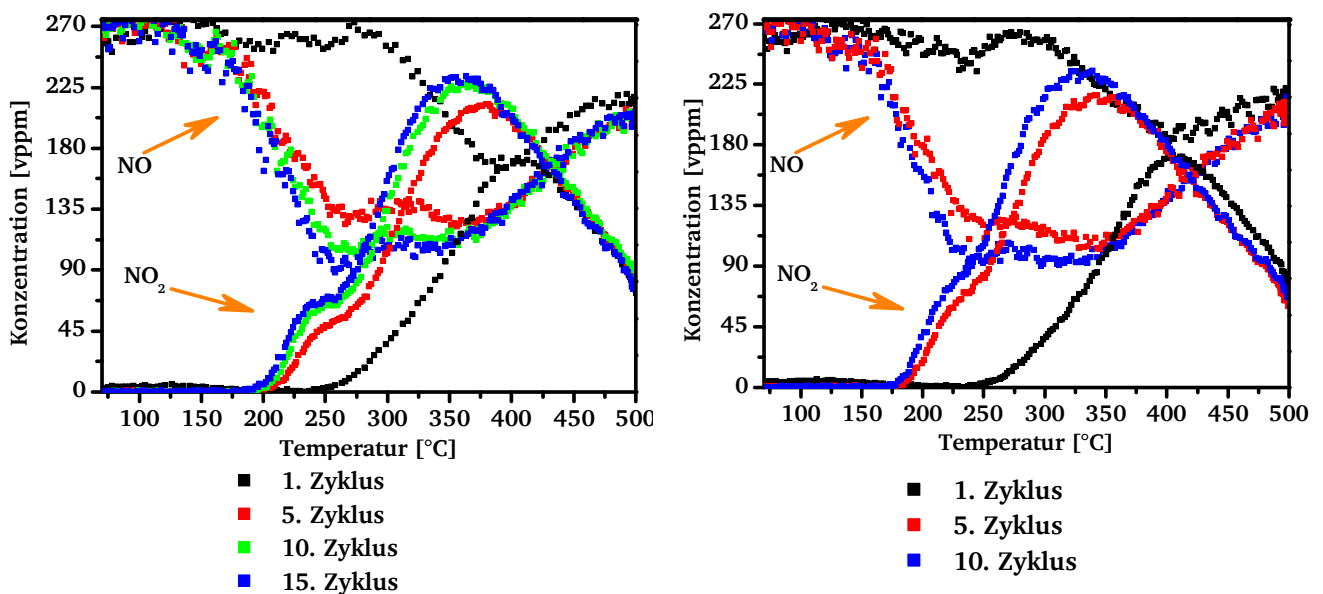


Abbildung 61: NO-Umsatz bzw. NO₂-Bildung der Messungen an den Monolithen Links: Pt / (La_{0,8}Ce_{0,2}MnO₃ : Ba 66/51) und Rechts: Pt / (La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Cu_{0,2}O₃ : Ba 66/51). Feed mit RG= 70000 h⁻¹ 10 l/min: 9 Vol. % CO₂; 5 Vol. % H₂O; 6 Vol. % O₂; 350 vppm CO; 90 vppm C₃H₆; 270 vppm NO; Rest N₂.

Die dargestellten Ergebnisse der monolithischen Katalysatoren ergaben, dass die Oxidation von C₃H₆ bei höheren Temperaturen als die CO-Oxidation stattfand. Diese Beobachtung wurde auch bei den Arbeiten von KOLLI et al.^[197] und GALISTEO et al.^[198], festgestellt. Dies wurde von den Autoren mit der begünstigten Adsorption von CO auf der Oberfläche der Aktivzentren begründet. Nach den Autoren findet die Adsorption von Propen-Molekülen für Oxidation erst statt, nach dem die meisten der CO-

Moleküle die Aktivzentren verlassen haben. Jedoch wurden diese Untersuchungen im Vergleich zu der vorliegenden Arbeit mit Pt / Al₂O₃-Katalysatoren durchgeführt. Bemerkenswert war das Ergebnis des mit La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Ru_{0,2}O₃ beschichtetem Monolithen, der für Propen und Kohlenstoffmonoxid identische LOTs zeigte.

Bei den aktivsten Katalysatoren Pt / (La_{0,8}Ce_{0,2}MnO₃ : Ba 66/51) und Pt / (La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Cu_{0,2}O₃ Ba 66/51) sowie dem Referenzkatalysator wurde bei den Konzentrationsverläufen von CO in einem Temperaturbereich von 150 °C 170 °C eine kleine sprunghafte Zunahme an CO-Menge festgestellt. Als Erklärung dafür wird eine mögliche HC-SCR-Reaktion vermutet (siehe Kapitel 2.2.2.3). Durch diese Reaktion ist die Bildung von CO möglich. Des Weiteren wurde in dem Temperaturbereich eine Abnahme der NO-Konzentration beobachtet, während keine Bildung von NO₂ festgestellt wurde. Eine Bestätigung dieser Vermutung könnten die Beobachtungen von HUUHTANEN et al.^[199] sein. Sie untersuchten an einem Pd / Al₂O₃-Katalysator die Reduktion von NO mittels C₃H₆. Die mit Hilfe von DRIFTS durchgeführten Messungen zeigten, dass durch partielle Reduktion die Bildung von CO, NH₃ und N₂O möglich ist.

Die hierbei beobachteten Ergebnisse unterschieden sich im Vergleich zu den Katalysatorperformances der Messungen von Pulverkatalysatoren voneinander. Allgemein ließ sich sagen, dass die bei den Pulverkatalysatoren detektierte Reihenfolge bezüglich der Aktivität bei diesen Messungen wiedergefunden werden konnten. Bei den meisten getesteten Katalysatoren wurden kleinere LOTs bzw. höhere NO-Umsätze beobachtet. Dies kann auf die durch den Monolithen vergrößerte Kontakt-Oberfläche zurückgeführt werden. Des Weiteren zeigten zwar die Katalysatoren LaMnO₃ und La_{0,8}Ce_{0,2}MnO₃ höhere Aktivitäten, jedoch konnte der während des Screenings beobachtete positive Einfluss der Substitution an der A-Seite nur bei dem NO-Umsatz festgestellt werden. Außerdem wurde insbesondere bei dem mit La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Cu_{0,2}O₃ beschichteten Monolithen eine Senkung der Aktivität festgestellt. Eine der dafür zu Grunde liegende Ursache könnte die Wechselwirkung zwischen dem Perowskit und dem Washcoat sein. Diese könnte zur Desaktivierung bzw. Zersetzung der katalytisch aktiven Perowskitstruktur führen. Da in diesem Zusammenhang keine weiteren Charakterisierungsmessungen, wie XRD oder TEM, durchgeführt wurden, kann eine mögliche Wechselwirkung nicht ausgeschlossen werden.

6 Zusammenfassung

Die zunehmende Mobilität bringt gleichzeitig eine weltweite Erhöhung der Anzahl an Fahrzeugen, wie Pkw, Lkw, oder Motorrad mit sich. Dies führt zu einer durch die Abgase höher belasteten Umwelt. Mit strikteren Gesetzen wird versucht die Umwelt zu entlasten. Neben den innenmotorischen Maßnahmen wird die Einhaltung der vorgegebenen Grenzwerte durch die Entwicklung bzw. Verbesserung der Performance von Abgaskatalysatoren gewährleistet, die als Aktivmaterial die Edelmetalle Palladium, Platin und Rhodium beinhalten. Gleichzeitig besteht die Problematik, dass diese Edelmetall-Ressourcen begrenzt sind. In diesem Zusammenhang ist es notwendig, eine neue Katalysatorgruppe im Hinblick auf ihre Einsetzbarkeit in der katalytischen Abgasnachbehandlung zu erforschen. Als mögliche alternative Gruppe bieten sich die Perowskite aufgrund ihrer katalytischen Eigenschaften, hohen Temperaturbeständigkeit sowie der großen Vielfältigkeit in deren Zusammensetzungen an. Das Letztere war der Ausgangspunkt dieser Arbeit.

Das Hauptziel dieser Arbeit war es, eine große Anzahl von Katalysatorzusammensetzungen basierend auf Perowskitstruktur zu präparieren, deren Aktivität auf unterschiedliche Anwendungsgebiete der Abgaskatalyse wie DOC, TWC-Mager und MOC, pulverförmig zu untersuchen. Des Weiteren sollten die Testmessungen unter möglichst realitätsnahen Bedingungen durchgeführt werden, wie beispielsweise Eingangsstromzusammensetzungen, Aufheizrate und Raumzeitgeschwindigkeit. Dafür erwies sich die Voraussetzung vonnöten, zunächst eine Anlage zu entwickeln, an der Testmessungen mit unterschiedlichen Gasmischungen und hohem Probendurchsatz durchgeführt werden können. Des Weiteren sollte es möglich sein, an dieser Anlage reproduzierbare Messergebnisse zu erzielen. Dafür wurde eine hierzu entwickelte^[182] aus fünf Rohrreaktoren bestehende Hochdurchsatz-Apparatur, wiederaufgebaut und nach Durchführung einiger Modifikationen in Betrieb genommen. Unter Berücksichtigung der in der Aufgabenstellung formulierten Anforderungen ergaben die durchgeführten Validierungs- und Optimierungsmessungen folgende Ergebnisse:

- Die aufgebaute Hochdurchsatz-Apparatur erlaubt durch die sequenzielle Betriebsweise Tests mit einem hohen Probendurchsatz von fünf Katalysatoren.
- Diese Anlage ermöglicht die Testmessungen bei hohen Raumzeitgeschwindigkeiten (bis 135000 h^{-1}), hohen Aufheiz- (bis 60 K/min) sowie schnellen Abkühlraten (bis 50 K/min) durchzuführen.
- Die bei der Bestimmung der LOTs benötigte Analytik, die eine sehr schnelle Detektion der untersuchten Komponente ermöglicht, konnte mit Verwendung eines FTIR-Spektrometers gewährleistet werden.

- Durch die vollautomatisierte zyklische Fahrweise können an dieser Apparatur Langzeitmessungen hinsichtlich der Stabilität durchgeführt werden.
- Bei den durchgeführten Testmessungen für alle zu untersuchenden Reaktionen ohne Katalysatoren konnte kein sog. Blindumsatz festgestellt werden.
- Die Ergebnisse der Testmessungen, bei denen alle fünf Reaktoren mit einem gleichem Typ-Katalysator befüllt wurden, ergaben für die berechneten LOTs Standardabweichungen in einem Bereich von lediglich 4 K und 7 K. Damit konnte gewährleistet werden, dass an der aufgebauten Hochdurchsatz-Apparatur innerhalb von fünf Reaktoren reproduzierbare bzw. vergleichbare Konzentrationsverläufe erzielt werden können.

Damit konnten die an die Hochdurchsatz-Apparatur gestellten Anforderungen erfüllt werden.

Die zu untersuchenden Zusammensetzungen wurden anhand einer erstellten Matrix definiert, die die Grundstrukturformel $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{B}'_y\text{B}''_z\text{O}_3$ ($X= 0;0,2$, $Y= 0;0,1;0,2$ und $Z= 0;0,1;0,2$) aufwies. Die verwendeten Metalle lauteten: für die Seite A wurden die Metalle Silber (Ag), Cer (Ce), Bismut (Bi) und Strontium (Sr) verwendet, während für die Stellen B' und B'' die Metalle Silber (Ag), Kupfer (Cu), Chrom (Cr), Molybdän (Mo), Nickel (Ni) und Titan (Ti) sowie Ruthenium (Ru) und Palladium (Pd) zum Einsatz kamen. Anhand der erstellten Matrix betrug die Anzahl der zu untersuchenden, in der Literatur meist nicht bekannten Zusammensetzungen, eine Gesamtzahl von 84 unterschiedlichen Zusammensetzungen, die im Hinblick auf ihre Aktivität unter DOC-, TWC-Mager- und MOC-Bedingungen untersucht werden sollten. Weiterhin ist es wichtig zu erwähnen, dass sich in der Literatur keine Untersuchung von Pulverkatalysatoren mit einem Dieselaabgasgemisch findet. Außerdem war es hierbei notwendig, eine Präparationsmethode anzuwenden, die folgende Anforderungen erfüllt: Erstens sollte die zu verwendende Route aufgrund der großen Anzahl an Katalysatoren eine parallele Durchführung ermöglichen. Zweitens sollte mit dieser Methode die Präparation von Perowskitkatalysatoren möglich sein. Daher erwies sich die PECHINI-METHODE, die in der Literatur^[102-115] dafür bekannt ist, als Methode der Wahl. Diese wurde in der vorliegenden Arbeit durch eine Modifikation verwendet. Zum besseren Vergleich der Aktivitäten wurde für jede Reaktion ein industrieller Referenzkatalysator mit getestet. Nach dem die anhand der erstellten Matrix präparierten Zusammensetzungen erfolgreich für die drei Reaktionsbedingungen getestet wurden, konnten aus den durchgeführten Screening-Messungen folgende Ergebnisse erzielt werden:

- Es konnte gezeigt werden, dass die Substitution an der A-Seite des Perowskites LaMnO_3 mit den Metallen Strontium, Cer und Silber bei allen getesteten drei Reaktionen zu einer Aktivitätserhöhung führte. Dieser Effekt wurde in Kapitel 5.2 anhand der Katalysatoren $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ diskutiert und mit der Literatur verglichen.

- Dahingegen zeigte die Dotierung mit Bismut eine starke Desaktivierung der Katalysatoren.
- Ähnlich konnte mit der Dotierung von Chrom und Molybdän eine Senkung der Aktivität beobachtet werden.
- Bezüglich der CO-Oxidation konnte eine rapide Aktivitätssteigerung durch das Einbringen von Kupfer festgestellt werden.
- Die Katalysatoren $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ und $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$ zeigten die höchste Performance als DOC. Mit dem $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ konnte $\text{LOT}_{50\text{-CO}}$ erreicht werden, die mit der des Referenzkatalysators H1444 ähnlich war.
- Der an der A-Seite mit Cer dotierte Katalysator $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$ wies mit einem oxidativen Abgasgemisch bereits bei 70 °C einen NO-Umsatz von ca. 10 % auf.
- Bei den TWC-Mager-Messungen hoben sich die Katalysatoren $\text{LaMn}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{LaMn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$ und $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Cu}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$ mit hohen Aktivitäten hervor, die mit dem Referenzkatalysator H1443 vergleichbare Aktivitäten aufwiesen.
- Bei der CH_4 -Oxidation erzielte der edelmetallfreie Katalysator $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ mit einem Endumsatz von 31 % die höchste Aktivität.

Bei der Variation der Kalzinierungstemperatur konnte anhand des als DOC getesteten $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$ festgestellt werden, dass die Kalzinierung bei 650 °C im Vergleich zu der bei dem Screening verwendeten Temperatur von 700 °C zu niedrigeren LOT-Werten führte. Des Weiteren zeigten die Ergebnisse der Variation der Edelmetallbeladung, dass der Katalysator $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9-x}\text{Ni}_{0,1}\text{Pd}_x\text{O}_3$ für den X-Wert von 0,04 unter DOC-Bedingungen ein Optimum ergab, während der gleiche Katalysator bei der TWC-Mager-Messungen bei einem X-Wert von 0,02 ein Optimum erwies. Letzterer wies mit einer niedrigeren Edelmetallbeladung höhere Aktivität als der Referenzkatalysator H1443 auf. Anhand der durchgeführten XRD-Messungen konnte gefolgert werden, dass mit der verwendeten Herstellungsmethode die gewünschte Struktur eines Perowskits präpariert werden kann. Bei der Untersuchung, die an einem nach einer Langzeitmessung ausgebauten $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$ durchgeführt wurde, konnte mittels ICP-OES jegliche Gasphasenaustragung der Metalle insbesondere Ruthenium ausgeschlossen werden. Jedoch zeigten die ICP-OES-Ergebnisse, die aus der Messung des frisch präparierten $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$ stammen, ein Austrag von Ruthenium. Dieser konnte höchstwahrscheinlich während des Kalzinierungsvorganges stattgefunden haben. Die Senkung des Luftstroms bei der Kalzinierung zeigte eine Verminderung an der Menge des ausgetragenen Rutheniums.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag darin, eine neue Präparationsmethode zu entwickeln, die industriell einsetzbar bzw. anwendbar ist. Es wurde eine Methode basierend auf PYROLYSE entwickelt. Die dafür benötigte Apparatur (SPRÜH-PYROLYSE) wurde im Labormaßstab erfolgreich aufgebaut und

in Betrieb genommen. Diese Semi-Batch betriebene Apparatur ermöglicht im Labormaßstab bis zu 1 g Katalysator pro Stunde herzustellen. Des Weiteren erfolgt die Präparation über diese Route im Vergleich zu der bereits verwendeten modifizierten PECHINI-METHODE ohne Bedarf an Zitronensäure, Ethylenglycol sowie einer nachträglichen Trocknen und Kalzinierung, welche die SPRÜH-PYROLYSE gegenüber der modifizierten PECHINI-METHODE deutlich wirtschaftlicher macht. An dieser Apparatur wurden einige Katalysatoren präpariert, um zu untersuchen, ob neben dem wirtschaftlichen Aspekt auch die damit erzielten Aktivitäten höher waren. Zum Vergleich wurden Messungen nur unter DOC-Bedingungen durchgeführt. Anhand der Messergebnisse konnte gezeigt werden, dass diese Syntheseroute zu einer deutlichen Erhöhung der katalytischen Aktivität der getesteten Zusammensetzungen beitrug. So konnte z.B. mit dem $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ eine $\text{LOT}_{50}\text{-CO}$ von 185 °C bestimmt werden, die jeweils 60 K und 35 K niedriger als der über die modifizierte PECHINI-METHODE präparierte Katalysator sowie der Referenzkatalysator H1444 war. Die aufgenommenen XRD-Diffraktogramme deuteten auf die Bildung von der Zielstruktur Perowskit hin, die eine höhere Kristallinität aufwies. Des Weiteren konnte auch festgestellt werden, dass diese Katalysatoren deutlich kleinere Partikelgrößen mit einer engeren Verteilung aufwiesen.

Da die Abgaskatalysatoren bei der kommerziellen Anwendung in monolithischen Körpern aufgetragener Form zum Einsatz kommen, war ein weiterer Ansatz, der in der vorliegenden Arbeit verfolgt wurde, die Beschichtung von Monolithen mit präparierten Pulverkatalysatoren. Für die Testmessungen von beschichteten monolithischen Katalysatoren wurde ein Rohrreaktor aus Quarz in dieser Anlage implementiert. Somit wurde eine bifunktionelle Anlage aufgebaut, an der sowohl Pulverkatalysatoren als auch Wabenkörper im Hinblick auf ihre Aktivität untersucht werden können. In der vorliegenden Arbeit wurden die über DIP-COATING hergestellten Monolithe nur als DOC getestet. Die Ergebnisse dieser Messungen ließen folgende Beobachtungen zu:

- Die Auftragung der Katalysatoren auf einem Monolithen zeigte generell eine Erhöhung der Aktivität bzw. Senkung der LOTs.
- Der positive Effekt vom Kupfer bei $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ bezüglich der CO-Oxidation konnte auch hierbei beobachtet werden. Dennoch wies dieser im Vergleich zu den Katalysatoren LaMnO_3 und $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ deutlich höhere $\text{LOT}_{50}\text{-C}_3\text{H}_6$ auf.
- Die Dotierung von Edelmetallen wie Ruthenium und Palladium führte zwar zu einer Aktivitätssteigerung, jedoch blieb diese verglichen mit dem H1444 deutlich niedriger.
- Der 2,6 % Pt / ($\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$: Ba 66/51) zeigte mit dem H1444 (2,8 % Gew. Pt) vergleichbare $\text{LOT}_{50}\text{-CO}$ und $-\text{C}_3\text{H}_6$.

-
- Mit den Werten von $\text{LOT}_{50\text{-CO}}$ und $-\text{C}_3\text{H}_6$ von jeweils 113 °C und 172 °C führte die Anwesenheit des Kupfers im $2,6\text{ \% Pt} / (\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3 : \text{Ba } 66/51)$ zu niedrigerer bzw. vergleichbarer Aktivität mit dem H1444, der Werte von jeweils 135 °C 164 °C aufwies.
 - Die mit Cer dotierten Katalysatoren zeigten in Gegenwart von Platin bereits bei der Starttemperatur von 70 °C einen CO-Umsatz von jeweils 5 \% und 10 \% .
 - Die Anwesenheit von Platin bei den mit Cer dotierten Katalysatoren zeigte im Rahmen der Routinemessung eine stetig steigende Aktivität in Bezug auf den NO-Umsatz bzw. NO_2 -Bildung.

Zusammenfassend ermöglichte das anhand der erstellten Matrix durchgeführte Screening die Auffindung von neuen unbekanntem aktiven Zusammensetzungen, die auf Perowskitstrukturen basieren. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse können Vorhersagen getroffen werden, durch die das Potenzial der Bildung von Perowskitstrukturen eingeschätzt werden kann. Weiterhin kann dadurch die Anzahl der auf Monolith zu bringenden Katalysatorzusammensetzungen, die bei weiteren Testmessungen eingesetzt werden, stark reduziert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Umweltbundesamt, in *Emissionsentwicklung in Deutschland in 2013* (Ed.: Umweltbundesamt), **2013**.
- [2] R. Fricke, M. Richter, *Nachrichten aus der Chemie* **2006**, *54*, 520-523.
- [3] N. R. Collins, M. V. Twigg, *Topics in Catalysis* **2007**, *42-43*, 323-332.
- [4] Total World Vehicles in Use, International Organization of Motor Vehicle Manufacturers, <http://www.oica.net/category/production-statistics/>, **2014**
- [5] G. P. Merker, R. Teichmann, *Grundlagen der Verbrennungsmotoren*, Springer Vieweg **7**. Auflage, **2014**.
- [6] J. Matthey, (Ed.: J. M. Catalyts), 2007, **2007**.
- [7] World Motor Vehicle Production, International Organization of Motor Vehicle Manufacturers, <http://www.oica.net/category/vehicles-in-use/>, **2014**
- [8] J. Matthey, in *annually Platinum* (Ed.: J. Matthey), **2013**.
- [9] H. Tanaka, M. Taniguchi, M. Uenishi, N. Kajita, I. Tan, Y. Nishihata, J. Mizuki, K. Narita, M. Kimura, K. Kaneko, *Angew Chem Int Ed Engl* **2006**, *45*, 5998-6002.
- [10] E. A. Lombardo, M. A. Ulla, *Research on Chemical Intermediates* **1998**, *24*, 581-592.
- [11] C. Brinkmeier, G. Eigenberger, J. Bernnat, U. Tuttlies, V. Schmeißer, F. Opferkuch, *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, *77*, 1333-1355.
- [12] H. List, *Grundlagen und Technologien des Ottomotors*, Springer Wien NewYork, **2008**.
- [13] E. S. J. Lox, in *Handbook of Heterogenous Catalysis* Second ed. (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH Weinheim, **2008**, pp. 2274-2345.
- [14] M. V. Twigg, *Catalysis Today* **2006**, *117*, 407-418.
- [15] R. M. Heck, R. J. Farrauto, S. T. Gulati, *Catalytic Air Pollution Control*, Second ed., Wiley-Interscience, **2002**.
- [16] N. Mladenow, Universität Karlsruhe **2009**.
- [17] J. Kašpar, P. Fornasiero, N. Hickey, *Catalysis Today* **2003**, *77*, 419-449.
- [18] J. S. Church, N. W. Cant, D. L. Trimm, *Applied Catalysis A: General* **1993**, *101*, 105-116.
- [19] B. Béguin, E. Garbowski, M. Primet, *Applied Catalysis* **1991**, *75*, 119-132.
- [20] H. Schaper, E. B. M. Doesburg, L. L. Van Reijen, *Applied Catalysis* **1983**, *7*, 211-220.
- [21] M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1988**, *61*, 3659-3665.
- [22] U. Lassi, Dissertation thesis, University of Oulu **2003**.
- [23] H. Gandhi, *Journal of Catalysis* **2003**, *216*, 433-442.
- [24] A. Winkler, D. Ferri, R. Hauert, *Catalysis Today* **2010**, *155*, 140-146.
- [25] F. C. Galisteo, R. Mariscal, M. L. Granados, J. L. G. Fierro, R. A. Daley, J. A. Anderson, *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *59*, 227-233.
- [26] M. Kaneeda, H. Iizuka, T. Hiratsuka, N. Shinotsuka, M. Arai, *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *90*, 564-569.
- [27] E. S. J. Lox, B. H. Engler, in *Environmental Catalysis*, First ed. (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [28] R. J. Farrauto, R. M. Heck, *Catalysis Today* **1999**, *51*, 351-360.
- [29] O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt, *Chemie Ingenieur Technik* **2013**, *85*, 595-617.
- [30] F. Haaß, H. Fuess, *Advanced Engineering Materials* **2005**, *7*, 899-913.
- [31] M. Votsmeier, T. Kreuzer, J. Gieshoff, G. Lepperhoff, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. Online ed., Wiley-VCH, **2009**, pp. 407-424.
- [32] A. Russell, W. S. Epling, *Catalysis Reviews* **2011**, *53*, 337-423.
- [33] R. J. Farrauto, K. E. Voss, *Applied Catalysis B: Environmental* **1996**, *10*, 29-51.
- [34] S. i. Matsumoto, *Catalysis Today* **1996**, *29*, 43-45.
- [35] S. Roy, A. Baiker, *Chem Rev* **2009**, *109*, 4054-4091.
- [36] R. Burch, *Catalysis Reviews* **2004**, *46*, 271-334.
- [37] J. Dawody, M. Skoglundh, L. Olsson, E. Fridell, *Journal of Catalysis* **2005**, *234*, 206-218.
- [38] A. König, W. Held, T. Richter, *Topics in Catalysis* **2004**, *28*, 99-103.

- [39] W. Weisweiler, *Chemie Ingenieur Technik* **2000**, 72, 441-449.
- [40] U. Deka, I. Lezcano-Gonzalez, B. M. Weckhuysen, A. M. Beale, *ACS Catalysis* **2013**, 3, 413-427.
- [41] W. B. Williamson, J. H. Lunsford, *The Journal of Physical Chemistry* **1976**, 80, 2664-2671.
- [42] M. Koebel, M. Elsener, M. Kleemann, *Catalysis Today* **2000**, 59, 335-345.
- [43] M. Koebel, M. Elsener, G. Madia, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2001**, 40, 52-59.
- [44] L. Casagrande, L. Lietti, I. Nova, P. Forzatti, A. Baiker, *Applied Catalysis B: Environmental* **1999**, 22, 63-77.
- [45] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, *Catalysis Reviews* **2008**, 50, 492-531.
- [46] A. Hernández-Giménez, D. Castelló, A. Bueno-López, *Chem. Pap.* **2013**, 1-15.
- [47] T. Johnson, *Platinum Metals Review* **2008**, 52, 23-37.
- [48] D. Fino, V. Specchia, *Powder Technology* **2008**, 180, 64-73.
- [49] R. Alsfasser, C. Janiak, M. T. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 3 ed., Walter de Gruyter Berlin New York, **2007**.
- [50] M. A. Peña, J. L. G. Fierro, *Chemical Reviews* **2001**, 101, 1981-2018.
- [51] S. Stolen, E. Bakken, C. E. Mohn, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2006**, 8, 429-447.
- [52] V. Fedorov, in *Ceramics Science and Technology, Vol. 2: Materials and Properties* (Eds.: R. Riedel, I.-W. Chen), Wiley-VCH, **2010**, pp. 257-297.
- [53] L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, J. M. D. Tascón, *Advances in Catalysis* **1989**, 36, 237-328.
- [54] H. Ullmann, N. Trofimenko, *Journal of Alloys and Compounds* **2001**, 316, 153-158.
- [55] J. Twu, P. K. Gallagher, in *Properties and Application of Perovskites-Type Oxides* (Eds.: L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro), Marcel Dekker, **1992**, pp. 1-23.
- [56] R. J. Voorhoeve, D. W. Johnson, Jr., J. P. Remeika, P. K. Gallagher, *Science* **1977**, 195, 827-833.
- [57] R. Bradow, D. Jovanovic, S. Petrovic, Z. Jovanovic, A. Terlecki-Baricevic, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1995**, 34, 1929-1932.
- [58] S. Kaliaguine, A. Van Neste, V. Szabo, J. E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk, *Applied Catalysis A: General* **2001**, 209, 345-358.
- [59] U. Singh, J. Li, J. Bennett, A. Rappe, R. Seshadri, S. Scott, *Journal of Catalysis* **2007**, 249, 349-358.
- [60] D. M. Jovanovic, *US005318937A*, **1994**
- [61] L. Dahl, K. Jansson, M. Nygren, *Materials Research Bulletin* **1998**, 33, 211-222.
- [62] Y. Teraoka, K. Kanada, S. Kagawa, *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, 34, 73-78.
- [63] Y. Lu, Q. Dai, X. Wang, *Catalysis Communications* **2014**, 54, 114-117.
- [64] R. Bell, *Solid State Ionics* **2000**, 131, 211-220.
- [65] N. Guilhaume, *Journal of Catalysis* **1997**, 165, 197-204.
- [66] H. He, H. X. Dai, C. T. Au, *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, 33, 65-80.
- [67] R. Zhang, H. Alamdari, S. Kaliaguine, *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, 72, 331-341.
- [68] H. Zhong, H. Xie, **2009**, 62, 56-59.
- [69] G. C. Mondragón Rodríguez, B. Saruhan, *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, 93, 304-313.
- [70] E. Frozandeh-Mehr, A. Malekzadeh, M. Ghiasi, A. Gholizadeh, Y. Mortazavi, A. Khodadadi, *Catalysis Communications* **2012**, 28, 32-37.
- [71] W. Yang, R. Zhang, B. Chen, N. Bion, D. Duprez, S. Royer, *Journal of Catalysis* **2012**, 295, 45-58.
- [72] J. Chen, M. Shen, X. Wang, J. Wang, Y. Su, Z. Zhao, *Catalysis Communications* **2013**, 37, 105-108.
- [73] S. O. Choi, M. Penninger, C. H. Kim, W. F. Schneider, L. T. Thompson, *ACS Catalysis* **2013**, 3, 2719-2728.
- [74] G. S. Qi, W. Li, *Catalysis Letters* **2014**, 144, 639-647.
- [75] M. Jia, X. Li, Zhaorigetu, Y. Shen, Y. Li, *Journal of Rare Earths* **2011**, 29, 213-216.
- [76] M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, *Applied Catalysis A: General* **2003**, 245, 231-244.
- [77] S.-S. Hong, G.-D. Lee, *Catalysis Today* **2000**, 63, 397-404.

- [78] H. Einaga, S. Hyodo, Y. Teraoka, *Topics in Catalysis* **2010**, *53*, 629-634.
- [79] J. S. Yang, G. D. Lee, B. H. Ahn, S. S. Hong, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **1998**, *4*, 263-269.
- [80] H. Taguchi, H. Yoshioka, M. Nagao, *Journal of Materials Science Letters* **1994**, *13*, 891-892.
- [81] K. Wang, P. Zhong, J. J. Zhu, *Catalysis Letters* **2009**, *131*, 672-675.
- [82] S. Zuehlke, Dissertation thesis, Universität Karlsruhe **1999**.
- [83] A. Börger, B. Langbein, *Zeitschrift für Naturforschung* **2003**, *58b*, 1079-1086.
- [84] E. Tzimpilis, N. Moschoudis, M. Stoukides, P. Bekiaroglou, *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *84*, 607-615.
- [85] S. Lee, J. Bae, S. P. Katikaneni, *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 4938-4946.
- [86] P. Esmaeilnejad-Ahranjani, A. Khodadadi, H. Ziaei-Azad, Y. Mortazavi, *Chemical Engineering Journal* **2011**, *169*, 282-289.
- [87] H. Ziaei-Azad, A. Khodadadi, P. Esmaeilnejad-Ahranjani, Y. Mortazavi, *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, *102*, 62-70.
- [88] F.-C. Buciuman, F. Patcas, J.-C. Menezes, J. Barbier, T. Hahn, H.-G. Lintz, *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, *35*, 175-183.
- [89] D. Fino, *Journal of Catalysis* **2003**.
- [90] R. Burch, P. J. F. Harris, C. Pipe, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *210*, 63-73.
- [91] S. S. Maluf, E. Y. Tanabe, P. A. P. Nascente, E. M. Assaf, *Topics in Catalysis* **2011**, *54*, 210-218.
- [92] K. Stephan, M. Hackenberger, D. Kießling, F. Richter, G. Wendt, *Chemical Engineering & Technology* **2002**, *25*, 559-564.
- [93] M. M. Natile, E. Ugel, C. Maccato, A. Glisenti, *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, *72*, 351-362.
- [94] H. Tanaka, N. Mizuno, M. Misono, *Applied Catalysis A: General* **2003**, *244*, 371-382.
- [95] G. Chiarello, I. Rossetti, L. Forni, *Journal of Catalysis* **2005**, *236*, 251-261.
- [96] Y. Zhai, J. Xiong, C. Li, X. Xu, G. Luo, *Journal of Rare Earths* **2010**, *28*, 54-58.
- [97] O. Buchneva, I. Rossetti, A. Kryukov, *Catalysis in Industry* **2012**, *4*, 121-128.
- [98] C. Benel, A. J. Darbandi, R. Djenadic, A. Evans, R. Tölke, M. Prestat, H. Hahn, *Journal of Power Sources* **2013**, *229*, 258-264.
- [99] Y. Lu, K. A. Michalow, S. K. Matam, A. Winkler, A. E. Maegli, S. Yoon, A. Heel, A. Weidenkaff, D. Ferri, *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *144*, 631-643.
- [100] K.-S. Song, H. Xing Cui, S. D. Kim, S.-K. Kang, *Catalysis Today* **1999**, *47*, 155-160.
- [101] J. Lin, M. Yu, C. Lin, X. Liu, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 5835-5845.
- [102] M. Kakihana, M. Arima, M. Yoshimura, N. Ikeda, Y. Sugitani, *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, *283*, 102-105.
- [103] M. Popa, *Solid State Ionics* **2002**, *154-155*, 437-445.
- [104] A. Majid, J. Tunney, S. Argue, D. Wang, M. Post, J. Margeson, *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, *398*, 48-54.
- [105] D. M. A. Melo, F. M. M. Borges, R. C. Ambrosio, P. M. Pimentel, C. N. da Silva Júnior, M. A. F. Melo, *Chemical Physics* **2006**, *322*, 477-484.
- [106] H. Taguchi, S. Yamasaki, M. Nagao, Y. Sato, K. Hirota, O. Yamaguchi, *Journal of Materials Science* **2006**, *41*, 7978-7982.
- [107] S. J. Qiu, H. Q. Fan, X. D. Zheng, J. Chen, C. Yang, P. Y. Fang, *Advanced Materials Research* **2007**, *26-28*, 1105-1108.
- [108] S. O. Choi, S. H. Moon, *Catalysis Today* **2009**, *146*, 148-153.
- [109] M. G. Rosmaninho, J. C. Tristao, F. C. Moura, R. M. Lago, M. H. Araujo, J. L. Fierro, *Analytical and bioanalytical chemistry* **2010**, *396*, 2785-2795.
- [110] D. V. Ivanov, L. G. Pinaeva, E. M. Sadovskaya, L. A. Isupova, *Kinetics and Catalysis* **2011**, *52*, 401-408.
- [111] F. S. Toniolo, R. N. S. H. Magalhães, C. A. C. Perez, M. Schmal, *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *117-118*, 156-166.

- [112] N. Mota, M. C. Álvarez-Galván, S. M. Al-Zahrani, R. M. Navarro, J. L. G. Fierro, *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 7056-7066.
- [113] N. Mota, M. C. Alvarez-Galván, R. M. Navarro, S. M. Al-Zahrani, A. Goguet, H. Daly, W. Zhang, A. Trunschke, R. Schlögl, J. L. G. Fierro, *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *113-114*, 271-280.
- [114] D. V. Ivanov, L. G. Pinaeva, L. A. Isupova, A. N. Nadeev, I. P. Prosvirin, L. S. Dovlitova, *Catalysis Letters* **2010**, *141*, 322-331.
- [115] M. Abdollahmani, M. Parvari, M. Habibpoor, *Chinese Journal of Catalysis* **2010**, *31*, 394-403.
- [116] S. Royer, D. Duprez, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 24-65.
- [117] J. Zhu, H. Li, L. Zhong, P. Xiao, X. Xu, X. Yang, Z. Zhao, J. Li, *ACS Catalysis* **2014**, *4*, 2917-2940.
- [118] A. Mishra, R. Prasad, *Catalysis Reviews* **2014**, *56*, 57-81.
- [119] S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri, H. Alamdari, *Chem Rev* **2014**, *114*, 10292-10368.
- [120] S. Keav, S. Matam, D. Ferri, A. Weidenkaff, *Catalysts* **2014**, *4*, 226-255.
- [121] R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika, L. E. Trimble, *Annals of the New York Academy of Sciences* **1976**, *272*, 3-21.
- [122] G. Kremenic, J. M. L. Nieto, J. M. D. Tascón, L. G. Tejuca, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* **1985**, *81*, 939.
- [123] T. Seiyama, *Catalysis Reviews* **1992**, *34*, 281-300.
- [124] T. Nitadori, T. Ichiki, M. Misono, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1988**, *61*, 621-626.
- [125] Y. Zhu, Y. Sun, X. Niu, F. Yuan, H. Fu, *Catalysis Letters* **2010**, *135*, 152-158.
- [126] L. Giebeler, D. Kießling, G. Wendt, *Chemical Engineering & Technology* **2007**, *30*, 889-894.
- [127] M. Dhakad, S. S. Rayalu, R. Kumar, P. Doggali, S. Bakardjieva, J. Subrt, T. Mitsunashi, H. Haneda, N. Labhsetwar, *Catalysis Letters* **2007**, *121*, 137-143.
- [128] R. Zhang, H. Alamdari, S. Kaliaguine, *Catalysis Letters* **2007**, *119*, 108-119.
- [129] K. Rida, A. Benabbas, F. Bouremmad, M. A. Peña, E. Sastre, A. Martínez-Arias, *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *84*, 457-467.
- [130] M. Shelef, H. S. Gandhi, *Platinum Metals Review* **1974**, *18*.
- [131] N. K. Labhsetwar, A. Watanabe, T. Mitsunashi, *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, *40*, 21-30.
- [132] B. Levasseur, S. Kaliaguine, *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *88*, 305-314.
- [133] K. S. Chan, J. Ma, S. Jaenicke, G. K. Chuah, J. Y. Lee, *Applied Catalysis A: General* **1994**, *107*, 201-227.
- [134] K. Huang, X. Chu, L. Yuan, W. Feng, X. Wu, X. Wang, S. Feng, *Chemical communications* **2014**, *50*, 9200-9203.
- [135] Y. Zhang-Steenwinkel, J. Beckers, A. Bliet, *Applied Catalysis A: General* **2002**, *235*, 79-92.
- [136] V. Roche, L. Mazri, A. Boréave, M. H. Ta, L. Retailleau-Mevel, A. Giroir-Fendler, P. Vernoux, J.-P. Deloume, *Applied Catalysis A: General* **2010**, *385*, 163-169.
- [137] Z. Gao, R. Wang, *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *98*, 147-153.
- [138] S. Ponce, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, *Applied Catalysis B: Environmental* **2000**, *24*, 193-205.
- [139] D. Ferri, *Applied Catalysis B: Environmental* **1998**, *16*, 339-345.
- [140] F. Bin, C. Song, G. Lv, J. Song, C. Gong, Q. Huang, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, *50*, 6660-6667.
- [141] K. Wang, L. Qian, L. Zhang, H. Liu, Z. Yan, *Catalysis Today* **2010**, *158*, 423-426.
- [142] M. Dhakad, S. S. Rayalu, R. Kumar, P. Doggali, S. Bakardjieva, J. Subrt, T. Mitsunashi, H. Haneda, N. Labhsetwar, *Catalysis Letters* **2008**, *121*, 137-143.
- [143] S. Rousseau, S. Loridant, P. Delichere, A. Boreave, J. P. Deloume, P. Vernoux, *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *88*, 438-447.
- [144] R. R. Kondakindi, A. Kundu, K. Karan, B. A. Peppley, A. Qi, C. Thurgood, P. Schurer, *Applied Catalysis A: General* **2010**, *390*, 271-280.
- [145] Y. Wen, C. Zhang, H. He, Y. Yu, Y. Teraoka, *Catalysis Today* **2007**, *126*, 400-405.

- [146] C. Zhang, W. Hua, C. Wang, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, A. Baylet, A. Giroir-Fendler, *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, 134–135, 310-315.
- [147] Y. Wu, T. Yu, B.-s. Dou, C.-x. Wang, X.-f. Xie, Z.-l. Yu, S.-r. Fan, Z.-r. Fan, L.-c. Wang, *Journal of Catalysis* **1989**, 120, 88-107.
- [148] H. Tanaka, M. Misono, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2001**, 5, 381-387.
- [149] N. Yamazoe, Y. Teraoka, *Catalysis Today* **1990**, 8, 175-199.
- [150] N. Mizuno, Y. Fujiwara, M. Misono, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1989**, 316.
- [151] P. K. Gallagher, D. W. Johnson, E. M. Vogel, *Journal of the American Ceramic Society* **1977**, 60, 28-31.
- [152] G. Demazeau, C. Parent, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Materials Research Bulletin* **1972**, 7, 913-920.
- [153] E. Tzimpilis, N. Moschoudis, M. Stoukides, P. Bekiaroglou, *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, 87, 9-17.
- [154] S. Cimino, L. Lisi, S. De Rossi, M. Faticanti, P. Porta, *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, 43, 397-406.
- [155] X. Yan, Q. Huang, B. Li, X. Xu, Y. Chen, S. Zhu, S. Shen, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2013**, 19, 561-565.
- [156] A. dos Santos, M. Arab, L. Patout, C. de Souza, *Catalysts* **2014**, 4, 77-88.
- [157] B. Gilbu Tilset, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, Å. Slagtern, I. Dahl, *Applied Catalysis A: General* **1996**, 147, 189-205.
- [158] T. Vaz, A. V. Salker, *Materials Science and Engineering: B* **2007**, 143, 81-84.
- [159] K. Tabata, Y. Hirano, E. Suzuki, *Applied Catalysis A: General* **1998**, 170, 245-254.
- [160] N. Russo, P. Palmisano, D. Fino, *Topics in Catalysis* **2009**, 52, 2001-2006.
- [161] A. Eyssler, A. Winkler, O. Safonova, M. Nachtegaal, S. K. Matam, P. Hug, A. Weidenkaff, D. Ferri, *Chemistry of Materials* **2012**, 24, 1864-1875.
- [162] A. Eyssler, P. Mandaliev, A. Winkler, P. Hug, O. Safonova, R. Figi, A. Weidenkaff, D. Ferri, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 4584-4594.
- [163] S. Petrović, L. Karanović, P. K. Stefanov, M. Zdujić, A. Terlecki-Baričević, *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, 58, 133-141.
- [164] F. Magalhães, F. C. Moura, J. D. Ardisson, *Materials Research Bulletin* **2008**, 11, 307-312.
- [165] N. Guilhaume, S. D. Peter, M. Primet, *Applied Catalysis B: Environmental* **1996**, 10, 325-344.
- [166] S. Sartipi, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi, *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, 83, 214-220.
- [167] J. Zhu, D. Xiao, J. Li, X. Yang, *Catalysis Letters* **2009**, 129, 240-246.
- [168] H. Iwakuni, Y. Shinmyou, H. Yano, H. Matsumoto, T. Ishihara, *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, 74, 299-306.
- [169] Y. Wu, C. Cordier, E. Berrier, N. Nuns, C. Dujardin, P. Granger, *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, 140-141, 151-163.
- [170] V. Szabo, M. Bassir, A. Van Neste, S. Kaliaguine, *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, 37, 175-180.
- [171] Y. Nishihata, J. Mizuki, H. Tanaka, M. Uenishi, *Nature* **2002**, 418, 164-167.
- [172] H. Tanaka, M. Uenishi, M. Taniguchi, I. Tan, K. Narita, M. Kimura, K. Kaneko, Y. Nishihata, J. i. Mizuki, *Catalysis Today* **2006**, 117, 321-328.
- [173] M. J. Koponen, T. Venäläinen, M. Suvanto, K. Kallinen, T.-J. J. Kinnunen, M. Härkönen, T. A. Pakkanen, *Applied Catalysis A: General* **2006**, 311, 79-85.
- [174] L. F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, J. C. Hernandez Garrido, A. M. Venezia, *Topics in Catalysis* **2012**, 55, 782-791.
- [175] J. Meilin, Menggentuya, B. Zhaorigetu, S. Yuenian, *Catalysis Letters* **2009**, 134, 87-92.
- [176] Y. Teraoka, H. Nii, S. Kagawa, K. Jansson, M. Nygren, *Applied Catalysis A: General* **2000**, 194–195, 35-41.
- [177] S. Petrović, V. Rakić, D. M. Jovanović, A. T. Baričević, *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, 66, 249-257.

-
- [178] Y. Teraoka, H. Nii, S. Kagawa, K. Jansson, *Journal of Materials Chemistry* **1996**, 6, 97-102.
- [179] H. He, M. Liu, H. Dai, W. Qiu, X. Zi, *Catalysis Today* **2007**, 126, 290-295.
- [180] X. Peng, H. Lin, W. Shanguan, Z. Huang, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, 45, 8822-8828.
- [181] C. H. Kim, G. Qi, K. Dahlberg, W. Li, *Science* **2010**, 327, 1624-1627.
- [182] M. Bonifer, M. Lucas, P. Claus, *WO2007104290A1*, **2007**
- [183] J. Faye, A. Baylet, M. Trentesaux, S. Royer, F. Dumeignil, D. Duprez, S. Valange, J.-M. Tatibouët, *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, 126, 134-143.
- [184] R. Zhang, W. Yang, N. Luo, P. Li, Z. Lei, B. Chen, *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, 146, 94-104.
- [185] F. C. Buciuman, F. Patcas, J. Zsako, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2000**, 61, 819-825.
- [186] J. Chen, M. Shen, X. Wang, G. Qi, J. Wang, W. Li, *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, 134-135, 251-257.
- [187] G. C. Mondragón Rodríguez, Dissertation thesis, Ruhr-Universität Bochum **2008**.
- [188] M. L. Rojas, J. L. G. Fierro, L. G. Tejuca, A. T. Bell, *Journal of Catalysis* **1990**, 124, 41-51.
- [189] S. Philipp, A. Drochner, J. Kunert, H. Vogel, J. Theis, E. S. Lox, *Topics in Catalysis* **2004**, 30/31, 235-238.
- [190] X. Dai, C. Yu, R. Li, Q. Wu, K. Shi, Z. Hao, *Journal of Rare Earths* **2008**, 26, 341-346.
- [191] P. Gélin, M. Primet, *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, 39, 1-37.
- [192] J. K. Lampert, M. S. Kazi, R. J. Farrauto, *Applied Catalysis B: Environmental* **1997**, 14, 211-223.
- [193] K. Yasuda, T. Masui, T. Miyamoto, N. Imanaka, *Journal of Materials Science* **2011**, 46, 4046-4052.
- [194] A. B. R. Strobel, *Advanced Powder Technol.* **2006**.
- [195] J. H. Bang, K. S. Suslick, *Advanced materials* **2010**, 22, 1039-1059.
- [196] D. Koth, H. Ferch, *Chemie Ingenieur Technik* **1980**, 52, 628-634.
- [197] T. Kolli, T. Kanerva, M. Huuhtanen, M. Vippola, K. Kallinen, T. Kinnunen, T. Lepistö, J. Lahtinen, R. L. Keiski, *Catalysis Today* **2010**, 154, 303-307.
- [198] F. Cabello Galisteo, R. Mariscal, M. López Granados, M. D. Zafra Poves, J. L. G. Fierro, V. Kröger, R. L. Keiski, *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, 72, 272-281.
- [199] M. Huuhtanen, T. Kolli, T. Maunula, R. L. Keiski, *Catalysis Today* **2002**, 75, 379-384.

A. Anhang

A. Verwendete Chemikalien und Gase

Tabelle 20: Verwendete Chemikalien in der Präparation und der Passivierung.

| Name | Hersteller | CAS | Reinheit [%] | Ma. [%] |
|--|---------------|------------|--------------|-----------|
| Lanhan(III)-nitrat-Hexahydrat | Alfa Aesar | 10277-43-7 | 99,9 | |
| Mangan(II)-carbonat | Sigma-Aldrich | 598-62-9 | 99,9 | |
| Strontium(II)-nitrat | Sigma-Aldrich | 10042-76-9 | 99 | |
| Kupfer(II)-nitrat-Hexahydrat | Alfa Aesar | 13478-00-7 | 99,999 | |
| Silber(II)-nitrat | Alfa Aesar | 7761-88-8 | 99,9995 | |
| Nikel(II)-nitrat-Hexahydrat | Sigma Aldrich | 13478-00-7 | | |
| Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat | Alfa Aesar | 236-921-1 | 99,99 | |
| Ammonium-bis-oxalo-oxotitanate(IV) Hydrat | Alfa Aesar | 234-174-6 | 99,998 | 14,4 (Ti) |
| Ammoniummolybdat | Alfa Aesar | | | 10 (Mo) |
| Cer(III)-nitrat-Hexahydrat | Roth | 10294-41-4 | 99,5 | |
| Bismut(III)-nitrat-Pentahydrat | Sigma Aldrich | 10035-06-0 | 99,999 | |
| Palladium(II)-nitrat | Heraeus | | | 16,69 |
| Ruthenium(II)-nitrosil-nitrat | Heraeus | 34513-98-9 | | 12,66 |
| Zitronensäure | Roth | 77-92-9 | 99,5 | |
| Ethylenglykol | Fluka | 107-21-1 | 99,5 | |
| Ortho-Phosphorsäure | VWR | 7664-38-2 | | |

Tabelle 21: Verwendete Gase in den Messungen.

| Name | Hersteller | Reinheit [Vol. %] |
|-------------------|-------------|-------------------|
| Kohlenmonoxid | Air Liquide | 1,333 ± 0,027 |
| Kohlenmonoxid | Air Liquide | 2,527 ± 0,051 |
| Kohlendioxide | Air Liquide | 99,5 |
| Propylen | Air Liquide | 0,516 ± 0,010 |
| Propylen | Air Liquide | 0,522 ± 0,010 |
| Stickstoffmonoxid | Air Liquide | 99,5 |
| Stickstoffmonoxid | Air Liquide | 5,04 ± 0,1 |
| Methan | Air Liquide | 0,1026 ± 2,002 |
| Stickstoff | Linde | |

A. Liste der präparierten Katalysatoren

Tabelle 22: Liste der präparierten Katalysatoren

| A Seite | | | | | B Seite | | | | | | | | | Gesamt | |
|---------|-----|----|----|----|---------|-----|----|----|----|----|-----|-----|-----|--------|--|
| La | Sr | Ce | Ag | Bi | Mn | Ni | Cu | Cr | Mo | Ag | Ti | Pd | Ru | | |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | LaMnO ₃ |
| 0,6 | 0,4 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃ |
| 0,4 | 0,6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | La _{0,2} Sr _{0,8} MnO ₃ |
| 0,2 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | La _{0,2} Sr _{0,8} MnO ₃ |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0 | LaMn _{0,8} Ti _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0 | LaMn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | LaMn _{0,8} Pd _{0,2} O ₃ |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | LaMn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ |
| 0,2 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | La _{0,2} Sr _{0,8} Mn _{0,8} Ti _{0,2} O ₃ |
| 0,2 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0 | La _{0,2} Sr _{0,8} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 0,2 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0 | La _{0,2} Sr _{0,8} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ |
| 0,2 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | La _{0,2} Sr _{0,8} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ |
| 0,2 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | La _{0,2} Sr _{0,8} Mn _{0,8} Pd _{0,2} O ₃ |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0 | LaMn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 0,2 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0 | La _{0,2} Sr _{0,8} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | LaMn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ |

Tabelle 23: Liste der erstellten und präparierten Matrix mit den Zusammensetzungen.

| A Seite | | | | | B Seite | | | | | | | | | Gesamt | |
|---------|-----|-----|----|----|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------|--|
| La | Sr | Ce | Ag | Bi | Mn | Ni | Cu | Cr | Mo | Ag | Ti | Pd | Ru | | |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Pd _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Ce _{0,2} MnO ₃ |

Tabelle 24: Fortsetzung der Tabelle 23

| A Seite | | | | | B Seite | | | | | | | | | Gesamt |
|---------|----|-----|-----|-----|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| La | Sr | Ce | Ag | Bi | Mn | Ni | Cu | Cr | Mo | Ag | Ti | Pd | Ru | |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,8 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,8 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Pd _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0,1 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,8 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0,1 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Bi _{0,2} MnO ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0 | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Pd _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0,1 | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0,8 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0,8 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0,8 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0,8 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0,8 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0,8 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0,8 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0 | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Ag _{0,2} MnO ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0,1 | 0 | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0,2 | 0 | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0,1 | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Pd _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0,8 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ |

Tabelle 25: Fortsetzung der Tabelle 24.

| A Seite | | | | | B Seite | | | | | | | | | Gesamt |
|---------|----|----|-----|----|---------|-----|-----|-----|-----|----|----|-----|-----|--|
| La | Sr | Ce | Ag | Bi | Mn | Ni | Cu | Cr | Mo | Ag | Ti | Pd | Ru | |
| 0,8 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0,8 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0,8 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0,8 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ |

Tabelle 26: Liste der Katalysatoren für Variation der Edelmetallbeladung.

| A Seite | | | | B Seite | | | | | | Gesamt |
|---------|-----|------|------|---------|-----|------|-----|------|------|--|
| La | Sr | Ce | Ag | Mn | Ni | Cu | Ti | Pd | Ru | |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0,88 | 0 | 0,1 | 0 | 0,02 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,88} Cu _{0,1} Pd _{0,02} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0,86 | 0 | 0,1 | 0 | 0,04 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,86} Cu _{0,1} Pd _{0,04} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0,88 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0,02 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,88} Cu _{0,1} Ru _{0,02} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0,86 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0,04 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,86} Cu _{0,1} Ru _{0,04} O ₃ |
| 0,2 | 0,8 | 0 | 0 | 0,88 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0,02 | La _{0,2} Sr _{0,8} Mn _{0,88} Ti _{0,1} Ru _{0,02} O ₃ |
| 0,2 | 0,8 | 0 | 0 | 0,86 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0,04 | La _{0,2} Sr _{0,8} Mn _{0,86} Ti _{0,1} Ru _{0,04} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0,88 | 0,1 | 0 | 0 | 0,02 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,88} Ni _{0,1} Pd _{0,02} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0,86 | 0,1 | 0 | 0 | 0,04 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,86} Ni _{0,1} Pd _{0,04} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0,88 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0,02 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,88} Ti _{0,1} Ru _{0,02} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0,86 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0,04 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,86} Ti _{0,1} Ru _{0,04} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0,88 | 0 | 0 | 0,1 | 0,02 | 0 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,88} Ti _{0,1} Pd _{0,02} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0,86 | 0 | 0 | 0,1 | 0,04 | 0 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,86} Ti _{0,1} Pd _{0,04} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0,88 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0,02 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,88} Ni _{0,1} Ru _{0,02} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0,86 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0,04 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,86} Ni _{0,1} Ru _{0,04} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Ag _{0,1} Ce _{0,1} Mn _{0,2} Cu _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,12 | 0,08 | 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,1 | La _{0,8} Ag _{0,08} Ce _{0,12} Mn _{0,2} Cu _{0,2} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0,78 | 0 | 0,2 | 0 | 0,02 | 0 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,78} Cu _{0,2} Pd _{0,02} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0,76 | 0 | 0,2 | 0 | 0,04 | 0 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,76} Cu _{0,2} Pd _{0,04} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0,78 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,02 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,78} Cu _{0,2} Ru _{0,02} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0,76 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,04 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,76} Cu _{0,2} Ru _{0,04} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0,8 | 0 | 0,18 | 0 | 0,04 | 0 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,18} Pd _{0,02} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0,8 | 0 | 0,16 | 0 | 0,04 | 0 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,16} Pd _{0,04} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0,8 | 0 | 0,18 | 0 | 0 | 0,02 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,18} Ru _{0,02} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0,8 | 0 | 0,16 | 0 | 0 | 0,04 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,16} Ru _{0,04} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0,9 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,9} Ti _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0,9 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9} Ni _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0,89 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0,01 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,89} Ti _{0,1} Ru _{0,01} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0,89 | 0 | 0 | 0,1 | 0,01 | 0 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,89} Ti _{0,1} Pd _{0,01} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0,89 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0,01 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,89} Ni _{0,1} Ru _{0,01} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0,89 | 0,1 | 0 | 0 | 0,01 | 0 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,89} Ni _{0,1} Pd _{0,01} O ₃ |

Tabelle 27: Fortsetzung der Tabelle 26.

| A Seite | | | | B Seite | | | | | | Gesamt |
|---------|-----|-----|----|---------|-----|-----|-----|------|------|---|
| La | Sr | Ce | Ag | Mn | Ni | Cu | Ti | Pd | Ru | |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0,84 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0,06 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,84} Ni _{0,1} Ru _{0,06} O ₃ |
| 0,8 | 0,2 | 0 | 0 | 0,82 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0,08 | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,82} Ni _{0,1} Ru _{0,08} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0,74 | 0 | 0,2 | 0 | 0,06 | 0 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,74} Cu _{0,2} Pd _{0,06} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0,74 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,06 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,74} Cu _{0,16} Ru _{0,06} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,8 | 0 | 0,98 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,02 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,98} Ru _{0,02} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0,96 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,04 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,96} Ru _{0,04} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,9} Ru _{0,1} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0,94 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,06 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,94} Ru _{0,06} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0,85 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,15 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,85} Ru _{0,15} O ₃ |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0,9 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | LaMn _{0,9} Ni _{0,1} O ₃ |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0,88 | 0,1 | 0 | 0 | 0,02 | 0 | LaMn _{0,88} Ni _{0,1} Pd _{0,02} O ₃ |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0,86 | 0,1 | 0 | 0 | 0,04 | 0 | LaMn _{0,86} Ni _{0,1} Pd _{0,04} O ₃ |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0,84 | 0,1 | 0 | 0 | 0,06 | 0 | LaMn _{0,84} Ni _{0,1} Pd _{0,06} O ₃ |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0,9 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | LaMn _{0,9} Ti _{0,1} O ₃ |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0,89 | 0 | 0 | 0,1 | 0,01 | 0 | LaMn _{0,89} Ti _{0,1} Pd _{0,01} O ₃ |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0,88 | 0 | 0 | 0,1 | 0,02 | 0 | LaMn _{0,88} Ti _{0,1} Pd _{0,02} O ₃ |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0,86 | 0,1 | 0 | 0 | 0,04 | 0 | LaMn _{0,86} Ni _{0,1} Pd _{0,04} O ₃ |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0,84 | 0,1 | 0 | 0 | 0,06 | 0 | LaMn _{0,84} Ni _{0,1} Pd _{0,06} O ₃ |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0,82 | 0,1 | 0 | 0 | 0,08 | 0 | LaMn _{0,82} Ni _{0,1} Pd _{0,08} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0,85 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0,05 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,85} Ti _{0,1} Ru _{0,05} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0,85 | 0 | 0 | 0,1 | 0,05 | 0 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,85} Ti _{0,1} Pd _{0,05} O ₃ |
| 0,8 | 0 | 0,2 | 0 | 0,8 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0,1 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ |

A. Kalibrierung des FTIR

Tabelle 28: Für TWC-Mager-Messungen bei der Kalibrierung des FTIR verwendete Nennkonzentrationen und erstelle Kalibrierungsgleichungen.

| Workflow | Komponente | Konzentration | Kalibrierungsgleichung |
|-------------------------------|------------|---|--|
| TWC-Mager-Messungen | NO | 350 [vppm] | $y = 3,10 \cdot 10^{-4} X^2 + 0,69X + 0,07048$ |
| | | 700 [vppm] | |
| | | 1050 [vppm] | |
| | | 1250 [vppm] | |
| | CO | 50 [vppm] | $y = 1,34 \cdot 10^{-4} X^2 + 0,305X - 0,001046$ |
| 400 [vppm] | | | |
| 1200 [vppm] | | | |
| 2800 [vppm] | | | |
| C ₃ H ₆ | 100 [vppm] | $y = 1,0003X - 1,0667$ | |
| | 200 [vppm] | | |
| | 500 [vppm] | | |
| NO ₂ | 100 [vppm] | $y = 5,91 \cdot 10^{-4} X^2 + 0,866X - 0,24891$ | |
| | 180 [vppm] | | |
| | 270 [vppm] | | |
| H ₂ O | 4 [Vol.%] | $y = 9,30 \cdot 10^{-2} X^2 + 0,537X - 0,00038$ | |
| | 5 [Vol.%] | | |
| | 6 [Vol.%] | | |

Tabelle 29: Für MOC-Messungen bei der Kalibrierung des FTIR verwendete Nennkonzentrationen und erstelle Kalibrierungsgleichungen.

| | Komponente | Konzentration | Kalibrierungsgleichung |
|------------------|-----------------|---|---|
| MOC-Messungen | CH ₄ | 250 [vppm] | $y = 4,84 \cdot 10^{-4} X^2 + 0,633X + 0,24076$ |
| | | 500 [vppm] | |
| | | 675 [vppm] | |
| | | 990 [vppm] | |
| CO ₂ | 3 [Vol.%] | $y = 1,47 \cdot 10^{-1} X^2 + 0,238X - 0,00061$ | |
| | 4 [Vol.%] | | |
| | 6 [Vol.%] | | |
| H ₂ O | 4 [Vol.%] | $y = 5,81 \cdot 10^{-2} X^2 + 0,71X - 0,00043$ | |
| | 5 [Vol.%] | | |
| | 6 [Vol.%] | | |
| CO | 20 [vppm] | $y = 1,42 \cdot 10^{-4} X^2 + 0,781X - 0,3121$ | |
| | 40 [vppm] | | |
| | 100 [vppm] | | |
| | 150 [vppm] | | |
| | 200 [vppm] | | |
| | 5 [Vol.%] | | |
| 6 [Vol.%] | | | |

Tabelle 30: Für DOC-Messungen bei der Kalibrierung des FTIR verwendete Nennkonzentrationen und erstelle Kalibrierungsgleichungen.

| Workflow | Komponente | Konzentration | Kalibrierungsgleichung |
|------------------|-------------------------------|---|---|
| DOC Messungen | NO | 30 [vppm] | $y = 2,86 \cdot 10^{-4} X^2 + 0,94X - 0,022151$ |
| | | 60 [vppm] | |
| | | 100 [vppm] | |
| | | 180 [vppm] | |
| | | 270 [vppm] | |
| | CO | 70 [vppm] | $y = 1,22 \cdot 10^{-3} X^2 + 0,62X - 0,00525$ |
| | | 110 [vppm] | |
| | | 210 [vppm] | |
| | | 380 [vppm] | |
| | C ₃ H ₆ | 25 [vppm] | $y = 2,59 \cdot 10^{-4} X^2 + 0,98X - 0,073539$ |
| 40 [vppm] | | | |
| 80 [vppm] | | | |
| 110 [vppm] | | | |
| NO ₂ | 100 [vppm] | $y = 2,7 \cdot 10^{-5} X^2 + 0,99X - 0,043894$ | |
| | 180 [vppm] | | |
| | 270 [vppm] | | |
| CO ₂ | 3 [Vol.%] | $y = 1,21 \cdot 10^{-1} X^2 + 0,24X - 0,000762$ | |
| | 4 [Vol.%] | | |
| | 6 [Vol.%] | | |
| | 8 [Vol.%] | | |
| H ₂ O | 4 [Vol.%] | $y = 1,10 \cdot 10^{-1} X^2 + 0,48X - 0,000011$ | |
| | 5 [Vol.%] | | |
| | 6 [Vol.%] | | |

A. Konzentrationsverläufe der Messungen ohne Katalysator

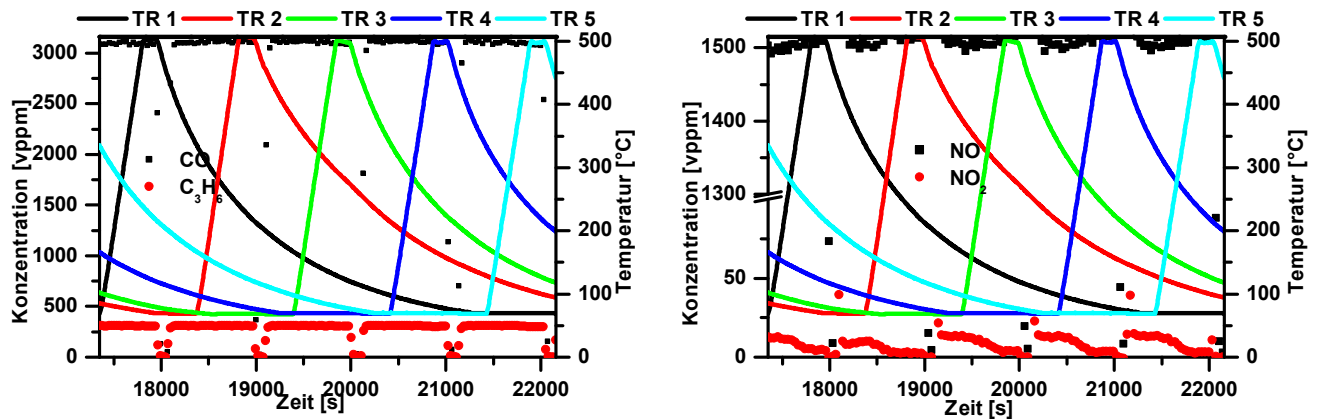


Abbildung 62: Konzentrationsverläufe der ohne Katalysator durchgeführten TWC-Mager-Messung. Links: CO und C₃H₆. Rechts: NO und NO₂. Feed mit $W/F= 2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml⁻¹] 450 ml/min: 5 Vol. % H₂O; 1,2 Vol. % O₂; 3000 vppm CO; 300 vppm C₃H₆; 1500 vppm NO; Rest N₂.

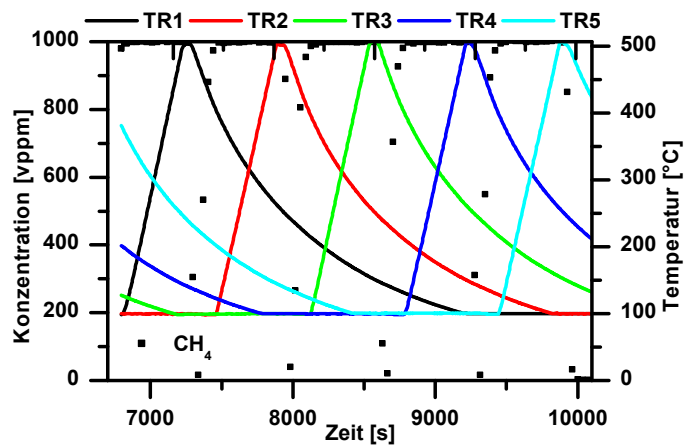


Abbildung 63: Feed: 250 ml/min mit $W/F= 3,6 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml⁻¹]. Zusammensetzung: 20,92 Vol. % O₂ und 0,1 Vol. % CH₄; Rest N₂.

A. DOC-Ergebnisse

Tabelle 31: $LOT_{10/50/90-CO}$ und $-C_3H_6$ sowie der erreichte maximale NO-Umsatz und dessen Temperatur der getesteten Katalysatoren. Feed mit $W/F=2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO₂; 5 Vol. % H₂O; 6 Vol. % O₂; 350 vppm CO; 90 vppm C₃H₆; 270 vppm NO; Rest N₂.

| Katalysator | LOT_{XX-CO} [°C] | | | $LOT_{XX-C_3H_6}$ [°C] | | | NO | |
|--|--------------------|-----|-----|------------------------|-----|-----|---------------|-----------------|
| | 10 | 50 | 90 | 10 | 50 | 90 | X_{max} [%] | T_{Xmax} [°C] |
| LaMnO ₃ | 295 | - | - | 322 | 500 | - | 11 | 285 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃ | 242 | 343 | - | 282 | 406 | - | 17 | 284 |
| LaMn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 178 | 267 | 460 | 215 | 289 | 470 | 10 | 313 |
| LaMn _{0,8} Pd _{0,2} O ₃ | | | | | | | | |
| LaMn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ | 224 | 365 | - | 231 | 352 | - | 15 | 500 |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 213 | 294 | 493 | 261 | 324 | - | 13 | 340 |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 180 | 284 | 454 | 236 | 378 | - | 16 | 426 |
| LaMn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ | 222 | 319 | - | 270 | 369 | - | 17 | 300 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 192 | 261 | 323 | 257 | 311 | 440 | 15 | 352 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ | 240 | 336 | - | 295 | 402 | - | 16 | 272 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 222 | 354 | - | 249 | 323 | 469 | 15 | 321 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 218 | 295 | 450 | 91 | 270 | 326 | 11 | 347 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ | 142 | 226 | 387 | 272 | 425 | - | 17 | 325 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 195 | 286 | 394 | 254 | 337 | 475 | 10 | 347 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 144 | 248 | 326 | 263 | 338 | 487 | 13 | 315 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,2} O ₃ | 266 | 309 | - | 288 | 342 | 498 | 5 | 498 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 200 | 313 | - | 264 | 342 | - | 6 | 376 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,2} O ₃ | 217 | 351 | - | 298 | - | - | 18 | 347 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 154 | 282 | 368 | 261 | 331 | 494 | 17 | 354 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 144 | 238 | 332 | 246 | 323 | 495 | 13 | 315 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,2} O ₃ | 281 | 433 | - | 300 | 469 | - | 3 | 500 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 309 | 316 | - | 262 | 352 | - | 6 | 351 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 293 | - | - | 247 | 394 | - | 6 | 165 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} MnO ₃ | 223 | 299 | - | 274 | 351 | - | 21 | 319 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,2} O ₃ | 265 | 448 | - | 312 | - | - | 18 | 376 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 166 | 269 | 356 | 232 | 355 | 490 | 19 | 345 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ | 216 | 346 | - | 267 | 402 | - | 25 | 286 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 175 | 298 | | 230 | 330 | - | 13 | 342 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Pd _{0,2} O ₃ | 169 | 290 | 489 | 224 | 372 | - | 16 | 323 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 180 | 301 | - | 230 | 314 | - | 19 | 334 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ | 188 | 298 | 400 | 237 | 306 | 440 | 35 | 365 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 191 | 307 | - | 255 | 354 | - | 15 | 336 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ | 146 | 240 | 330 | 260 | 325 | 490 | 20 | 345 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 177 | 298 | - | 263 | 401 | - | 14 | 503 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 138 | 271 | - | 235 | 408 | - | 15 | 501 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 238 | 361 | | 288 | 500 | | 6 | 500 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 160 | 280 | 365 | 234 | 323 | 480 | 22 | 359 |

Tabelle 32: Fortsetzung der Tabelle 31.

| Katalysator | LOT _{XX-CO} [°C] | | | LOT _{XX-C₃H₆} [°C] | | | NO | |
|--|---------------------------|-----|-----|---|-----|----|----------------------|------------------------|
| | 10 | 50 | 90 | 10 | 50 | 90 | X _{max} [%] | T _{Xmax} [°C] |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 303 | - | - | 328 | - | - | 5 | 500 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 130 | 268 | 426 | 239 | 348 | - | 10 | 500 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,2} O ₃ | - | - | - | 362 | - | - | 4 | 455 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,2} O ₃ | 177 | 317 | 460 | 291 | 450 | - | 15 | 324 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,2} O ₃ | - | - | - | 357 | - | - | 4 | 500 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 289 | - | - | 325 | - | - | 5 | 505 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 272 | 340 | - | 292 | 400 | - | 4 | 494 |
| La _{0,8} Bi _{0,2} MnO ₃ | 345 | - | - | 396 | - | - | 13 | 288 |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,2} O ₃ | 368 | - | - | 398 | - | - | 12 | 305 |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 245 | - | - | - | - | - | 14 | 500 |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Pd _{0,2} O ₃ | 235 | - | - | 342 | - | - | 10 | 350 |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 296 | - | - | 320 | - | - | 15 | 500 |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ | 249 | 335 | - | 284 | 400 | - | 12 | 375 |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ | 312 | - | - | 350 | - | - | 15 | 300 |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 313 | - | - | 315 | - | - | 15 | 358 |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 208 | 481 | - | 400 | - | - | 16 | 325 |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ | 249 | 336 | - | 289 | 450 | - | 7 | 500 |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 275 | - | - | - | - | - | 14 | 342 |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 261 | 500 | - | 302 | - | - | 10 | 500 |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,2} O ₃ | - | - | - | 436 | - | - | 9 | 500 |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 250 | 332 | - | 289 | 460 | - | 7 | 500 |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 400 | - | - | 441 | - | - | 9 | 474 |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 342 | - | - | 425 | - | - | 8 | 493 |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,2} O ₃ | - | - | - | - | - | - | 7 | 495 |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 274 | 353 | - | 299 | 490 | - | 5 | 490 |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,2} O ₃ | 318 | - | - | - | - | - | 15 | 500 |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 226 | 491 | - | 494 | - | - | 15 | 400 |
| La _{0,8} Ag _{0,2} MnO ₃ | 168 | 283 | 416 | 261 | 369 | - | 11 | 350 |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,2} O ₃ | 112 | 253 | 392 | 219 | 362 | - | 13 | 500 |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 152 | 289 | - | 353 | 404 | - | 7 | 500 |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 124 | 286 | 472 | 234 | 401 | - | 16 | 319 |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Pd _{0,2} O ₃ | 147 | 278 | 500 | 256 | 373 | - | 14 | 322 |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ | 140 | 263 | 383 | 258 | 372 | - | 17 | 500 |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 146 | 267 | 491 | 254 | 434 | - | 14 | 358 |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ | 146 | 267 | 491 | 254 | 434 | - | 14 | 358 |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ | 145 | 288 | - | 261 | 376 | - | 7 | 500 |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 151 | 255 | 402 | 227 | 371 | - | 12 | 500 |

Tabelle 33: Fortsetzung der Tabelle 32.

| Katalysator | LOT _{XX-CO} [°C] | | | LOT _{XX-C₃H₆} [°C] | | | NO | |
|--|---------------------------|-----|-----|---|-----|----|----------------------|------------------------|
| | 10 | 50 | 90 | 10 | 50 | 90 | X _{max} [%] | T _{Xmax} [°C] |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 139 | 291 | 450 | 233 | 377 | - | 10 | 289 |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 148 | 274 | - | 288 | 447 | - | 10 | 500 |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,2} O ₃ | 347 | - | - | 371 | - | - | - | - |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 341 | - | - | 356 | - | - | 4 | 500 |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 271 | 370 | - | 292 | 467 | - | 4 | 500 |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,2} O ₃ | 342 | - | - | 330 | - | - | 3 | 498 |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 256 | 378 | - | 281 | 497 | - | 2 | 492 |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 258 | 386 | - | 280 | - | - | 5 | 500 |
| LaCeMnRu650 | 156 | 259 | - | 182 | 283 | - | 43 | 322 |
| LaCeMnRu750 | 215 | 325 | - | 238 | 322 | - | 24 | 405 |
| LaCeMnRu800 | 222 | 382 | - | 257 | 370 | - | 17 | 500 |
| LaCeMnRu900 | 253 | 453 | - | 274 | 422 | - | 18 | 441 |
| LaCeMnCuRu650 | 154 | 249 | 400 | 236 | 342 | - | 18 | 319 |
| LaCeMnCuRu750 | 141 | 247 | 430 | 251 | 366 | - | 16 | 500 |
| LaCeMnCuRu800 | 160 | 270 | - | 278 | 386 | - | 15 | 500 |
| LaCeMnCuRu900 | 171 | 292 | - | 278 | 390 | - | 12 | 500 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,88} Ti _{0,1} Ru _{0,02} O ₃ | 231 | 401 | - | 246 | 367 | - | 17 | 324 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,86} Ti _{0,1} Ru _{0,04} O ₃ | 193 | 307 | - | 217 | 315 | - | 16 | 500 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9} Ni _{0,1} O ₃ | 225 | 375 | - | 258 | 388 | - | 28 | 279 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,89} Ti _{0,1} Ru _{0,01} O ₃ | 238 | 356 | - | 246 | 336 | - | 16 | 500 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,89} Ni _{0,1} Pd _{0,01} O ₃ | 191 | 274 | 420 | 237 | 373 | - | 17 | 443 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,88} Ni _{0,1} Pd _{0,02} O ₃ | 181 | 256 | 383 | 220 | 344 | - | 19 | 302 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,86} Ni _{0,1} Pd _{0,04} O ₃ | 195 | 259 | 429 | 230 | 317 | - | 21 | 340 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,98} Ru _{0,02} O ₃ | 278 | 275 | 408 | 248 | 345 | - | 12 | 500 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,96} Ru _{0,04} O ₃ | 231 | 450 | - | 260 | 410 | - | 17 | 330 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,94} Ru _{0,06} O ₃ | 198 | 322 | - | 255 | 338 | - | 22 | 323 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,85} Ru _{0,15} O ₃ | 200 | 366 | - | 256 | 385 | - | 20 | 329 |
| LaMn _{0,9} Ni _{0,1} O ₃ | 269 | - | - | 307 | - | - | 17 | 290 |
| LaMn _{0,88} Ni _{0,1} Pd _{0,02} O ₃ | 174 | 255 | 368 | 237 | 343 | - | 19 | 304 |
| LaMn _{0,86} Ni _{0,1} Pd _{0,04} O ₃ | 178 | 274 | 418 | 287 | 369 | - | 18 | 500 |
| LaMn _{0,84} Ni _{0,1} Pd _{0,06} O ₃ | 193 | 309 | - | 259 | 362 | - | 15 | 333 |
| LaMn _{0,9} Ti _{0,1} O ₃ | 274 | 405 | - | 315 | 412 | - | 29 | 302 |
| LaMn _{0,89} Ti _{0,1} Pd _{0,01} O ₃ | 193 | 264 | 441 | 275 | 408 | - | 19 | 500 |
| LaMn _{0,88} Ti _{0,1} Pd _{0,02} O ₃ | 181 | 263 | 454 | 277 | 425 | - | 14 | 500 |
| LaMn _{0,86} Ti _{0,1} Pd _{0,04} O ₃ | 176 | 290 | - | 273 | 400 | - | 14 | 319 |
| LaMn _{0,84} Ti _{0,1} Pd _{0,06} O ₃ | 177 | 275 | 494 | 273 | 419 | - | 12 | 461 |
| LaMn _{0,82} Ti _{0,1} Pd _{0,08} O ₃ | 177 | 260 | 461 | 259 | 384 | - | 16 | 500 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,85} Ti _{0,1} Pd _{0,05} O ₃ | 164 | 264 | 465 | 252 | 429 | - | 19 | 332 |

A1.DOC-Ergebnisse der über Sprüh-Pyrolyse präparierten Katalysatoren

Tabelle 34. $LOT_{10/50/90}$ -CO und $-C_3H_6$ sowie der erreichte maximale NO-Umsatz und dessen Temperatur der über die Sprüh-Pyrolyse präparierten Katalysatoren. Feed mit $W/F=2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO₂; 5 Vol. % H₂O; 6 Vol. % O₂; 350 vppm CO; 90 vppm C₃H₆; 270 vppm NO; Rest N₂.

| Katalysator | LOT_{XX} -CO [°C] | | | LOT_{XX} -C ₃ H ₆ [°C] | | | NO | |
|--|---------------------|-----|-----|--|-----|-----|----------------------|------------------------|
| | 10 | 50 | 90 | 10 | 50 | 90 | X _{max} [%] | T _{Xmax} [°C] |
| LaMnO ₃ | 244 | 364 | - | 297 | 386 | - | 26 | 271 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,2} O ₃ | 246 | 422 | - | 306 | 432 | - | 25 | 286 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} MnO ₃ | 189 | 332 | - | 225 | 323 | - | 23 | 333 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ | 196 | 317 | - | 248 | 337 | - | 23 | 387 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ | 119 | 185 | 232 | 236 | 306 | 400 | 30 | 400 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 165 | 258 | 370 | 210 | 320 | 435 | 12 | 319 |
| LaMnO ₃ * | 228 | 330 | 468 | 272 | 342 | 455 | 36 | 278 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,2} O ₃ * | 275 | 376 | 495 | 303 | 380 | 500 | 42 | 283 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} MnO ₃ * | 197 | 300 | - | 241 | 308 | - | 43 | 268 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ * | 185 | 359 | - | 236 | 357 | - | 16 | 422 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ * | 136 | 185 | 244 | 269 | 344 | 454 | 30 | 388 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ * | 141 | 182 | 229 | 187 | 244 | 288 | 46 | 358 |

*: Die Katalysatoren wurden nicht kalziniert bzw. nachbehandelt.

A. TWC-Mager Ergebnisse

Tabelle 35: Berechnete $LOT_{10/50/90}$ -CO und $-C_3H_6$ der getesteten Katalysatoren. Feed mit $W/F=2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml⁻¹] 450 ml/min: 5 Vol. % H₂O; 1,2 Vol. % O₂; 3000 vppm CO; 300 vppm C₃H₆; 1500 vppm NO; Rest N₂

| Katalysator | LOT _{xx} -CO[°C] | | | LOT _{xx} -C ₃ H ₆ [°C] | | |
|--|---------------------------|-----|-----|---|-----|-----|
| | 10 | 50 | 90 | 10 | 50 | 90 |
| LaMnO ₃ | 333 | - | - | 370 | - | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃ | 278 | 437 | - | 331 | 461 | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 247 | 323 | 375 | 296 | 333 | 384 |
| LaMn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 202 | 308 | 396 | 269 | 322 | 388 |
| LaMn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ | 246 | 373 | - | 306 | 456 | - |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ | 242 | 472 | - | 306 | - | - |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Mn _{0,8} Pd _{0,2} O ₃ | 237 | 321 | 368 | 299 | 331 | 379 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 242 | 332 | 406 | 303 | 342 | - |
| LaMn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 222 | 308 | 394 | 284 | 321 | 390 |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 220 | 329 | 395 | 301 | 352 | 401 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ | 275 | 402 | - | 344 | 426 | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 250 | 385 | - | 295 | 402 | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ | 137 | 228 | 412 | 334 | 462 | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 186 | 307 | 399 | 288 | 340 | 435 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 144 | 270 | 422 | 308 | 416 | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,2} O ₃ | 371 | 478 | - | 383 | 465 | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 258 | 326 | 403 | 303 | 336 | 410 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,2} O ₃ | 286 | 435 | - | 389 | - | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 167 | 303 | 416 | 308 | 384 | 469 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 209 | 333 | 468 | 316 | 437 | - |
| La _{0,8} Ce _{0,2} MnO ₃ | 245 | 425 | - | 364 | 389 | - |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,2} O ₃ | 293 | - | - | 390 | - | - |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 196 | 332 | 411 | 289 | 367 | - |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ | 246 | 470 | - | 342 | - | - |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 199 | 324 | - | 298 | 421 | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 433 | - | - | 402 | - | - |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Pd _{0,2} O ₃ | 196 | 321 | 368 | 273 | 337 | 376 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 202 | 347 | - | 302 | 489 | - |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ | 200 | 348 | - | 284 | 422 | - |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 214 | 329 | 384 | 290 | 341 | 391 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ | 149 | 279 | 439 | 323 | 416 | - |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 190 | 345 | 483 | 298 | 390 | - |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 142 | 326 | 459 | 270 | - | - |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 312 | 383 | - | 330 | 380 | - |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 161 | 337 | 455 | 296 | 403 | - |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 415 | - | - | 445 | - | - |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 184 | 313 | - | 317 | 453 | - |

Tabelle 36: Fortsetzung der Tabelle 35.

| Katalysator | LOT _{XX} -CO[°C] | | | LOT _{XX} -C ₃ H ₆ [°C] | | |
|--|---------------------------|-----|-----|---|-----|-----|
| | 10 | 50 | 90 | 10 | 50 | 90 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,2} O ₃ | - | - | - | 450 | - | - |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,2} O ₃ | 210 | 324 | - | 344 | - | - |
| La _{0,8} Bi _{0,2} MnO ₃ | 355 | - | - | 450 | - | - |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,2} O ₃ | 374 | - | - | 440 | - | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,2} O ₃ | 380 | - | - | 371 | 466 | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 236 | 317 | 350 | 295 | 326 | 368 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 321 | - | - | 305 | 395 | - |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,2} O ₃ | - | - | - | 397 | - | - |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 323 | 413 | - | 347 | 408 | - |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 388 | - | - | 377 | 471 | - |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 291 | - | - | 419 | - | - |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Pd _{0,2} O ₃ | 281 | - | - | 433 | - | - |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 340 | - | - | 480 | - | - |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ | 313 | 480 | - | 385 | 476 | - |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ | 359 | - | - | 457 | - | - |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 462 | - | - | 468 | - | - |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 275 | - | - | 459 | - | - |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ | 294 | 496 | - | 385 | 479 | - |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 367 | - | - | 496 | - | - |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 282 | - | - | 401 | - | - |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,2} O ₃ | - | - | - | 500 | - | - |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 327 | - | - | 380 | 481 | - |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | - | - | - | 483 | - | - |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 424 | - | - | - | - | - |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,2} O ₃ | - | - | - | 471 | - | - |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 380 | - | - | 390 | 485 | - |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,2} O ₃ | 376 | - | - | 500 | - | - |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 301 | - | - | 495 | - | - |
| La _{0,8} Ag _{0,2} MnO ₃ | 178 | 324 | - | 309 | 494 | - |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,2} O ₃ | 203 | 364 | - | 321 | 451 | - |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 130 | 295 | - | 257 | - | - |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 192 | 363 | - | 314 | 486 | - |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ | 196 | 357 | - | 318 | 489 | - |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 176 | 286 | 481 | 272 | 430 | - |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 148 | 320 | - | 290 | 447 | - |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 155 | 199 | - | 313 | - | - |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,2} O ₃ | 494 | - | - | 494 | - | - |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Pd _{0,2} O ₃ | 129 | 312 | - | 274 | 430 | - |

Tabelle 37: Fortsetzung der Tabelle 36.

| Katalysator | LOT _{XX} -CO[°C] | | | LOT _{XX} -C ₃ H ₆ [°C] | | |
|--|---------------------------|-----|-----|---|-----|-----|
| | 10 | 50 | 90 | 10 | 50 | 90 |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ | 163 | 356 | - | 280 | 444 | - |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 180 | 330 | 478 | 307 | 460 | - |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ | 147 | 308 | - | 289 | 480 | - |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 489 | - | - | 469 | - | - |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 308 | - | - | 361 | 426 | - |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,2} O ₃ | 373 | - | - | 419 | - | - |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 293 | - | - | 379 | - | - |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 167 | 343 | - | 305 | - | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,88} Ni _{0,1} Pd _{0,02} O ₃ | 201 | 319 | 404 | 273 | 347 | 367 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,86} Ni _{0,1} Pd _{0,04} O ₃ | 216 | 303 | 349 | 284 | 319 | 358 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9} Ni _{0,1} O ₃ | 244 | 424 | - | 321 | 480 | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,89} Ni _{0,1} Pd _{0,01} O ₃ | 188 | 251 | 355 | 255 | 327 | 421 |

A. MOC-Ergebnisse

Tabelle 38: Der erreichte maximale CH₄-Umsatz und die LOT_{10/20}-CH₄ der getesteten Katalysatoren. Feed: mit W/F= 3,6·10⁻⁴ [g·min·ml⁻¹] 250 ml/min. Zusammensetzung: 20,92 Vol. % O₂ und 0,1 Vol. % CH₄; Rest N₂.

| Katalysator | X _{max} [%] | LOT _{XX} CH ₄ [°C] | | Katalysator | X _{max} [%] | LOT _{XX} CH ₄ [°C] | |
|--|-------------------------|---|-----|--|-------------------------|---|----|
| | | 10 | 50 | | | 10 | 50 |
| LaMnO ₃ | 18 | 477 | - | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 4 | - | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃ | 23 | 453 | 500 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Pd _{0,2} O ₃ | 15 | 493 | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 7 | - | - | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 12 | - | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,2} Ti _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 13 | 497 | - | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ | 16 | 477 | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Pd _{0,2} O ₃ | 6 | - | - | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 14 | 509 | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ | 9 | - | - | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ | 16 | 485 | - |
| LaMn _{0,8} Ti _{0,2} O ₃ | 10 | 500 | - | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 13 | 502 | - |
| LaMn _{0,8} Ti _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 11 | - | - | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 15 | 478 | - |
| LaMn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 15 | 482 | - | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 2 | - | - |
| LaMn _{0,8} Pd _{0,2} O ₃ | 19 | 449 | - | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 16 | 488 | - |
| LaMn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ | 14 | 496 | - | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 1 | - | - |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Mn _{0,8} Ti _{0,2} O ₃ | 18 | 472 | - | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 17 | 475 | - |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 21 | 457 | 500 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,2} O ₃ | 0 | - | - |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 21 | 452 | - | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,2} O ₃ | 18 | 479 | - |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ | 12 | 486 | - | La _{0,8} Bi _{0,2} MnO ₃ | 0 | - | - |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Mn _{0,8} Pd _{0,2} O ₃ | 18 | 477 | - | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,2} O ₃ | 0 | - | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 7 | - | - | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,2} O ₃ | 1 | - | - |
| LaMn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 15 | 477 | - | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 7 | - | - |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 18 | 475 | - | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 9 | - | - |
| LaMn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ | 19 | 476 | - | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,2} O ₃ | 1 | - | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ | 31 | 430 | 480 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 3 | - | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 23 | 421 | 484 | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 2 | - | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ | 27 | 437 | 481 | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 1 | - | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 28 | 421 | 484 | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Pd _{0,2} O ₃ | 1 | - | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 24 | 433 | 492 | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 1 | - | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,2} O ₃ | 1 | - | - | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ | 1 | - | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 4 | - | - | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ | 1 | - | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,2} O ₃ | 10 | - | - | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 1 | - | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 20 | 470 | - | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 1 | - | - |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 18 | 448 | - | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ | 1 | - | - |
| La _{0,8} Ce _{0,2} MnO ₃ | 12 | - | - | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 1 | - | - |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,2} O ₃ | 8 | - | - | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 1 | - | - |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 12 | - | - | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,2} O ₃ | 0 | - | - |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ | 16 | 479 | - | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 0 | - | - |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 16 | 479 | - | La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 0 | - | - |

Tabelle 39: Fortsetzung der Tabelle 38.

| Katalysator | X _{max} [%] | LOT _{XX} CH ₄ [°C] | | Katalysator | X _{max} [%] | LOT _{XX} CH ₄ [°C] | |
|--|-------------------------|---|-----|--|-------------------------|---|-----|
| | | 10 | 50 | | | 10 | 50 |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 0 | - | - | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ | 9 | - | - |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,2} O ₃ | 0 | - | - | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ | 10 | - | - |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 0 | - | - | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 30 | 428 | 476 |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,2} O ₃ | 0 | - | - | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 27 | 438 | 489 |
| La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,8} Ag _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 0 | - | - | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 13 | 500 | - |
| La _{0,8} Ag _{0,2} MnO ₃ | 21 | 460 | - | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,2} O ₃ | 0 | - | - |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,2} O ₃ | 19 | 469 | - | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 0 | - | - |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 25 | 454 | 499 | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Mo _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 0 | - | - |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 20 | 461 | - | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,2} O ₃ | 1 | - | - |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Pd _{0,2} O ₃ | 22 | 461 | 500 | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ | 1 | - | - |
| La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ | 19 | 468 | - | La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Cr _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | 1 | - | - |

A. Informationen der Messungen an Monolith-Katalysatoren

Tabelle 40: Liste der beschichteten Monolith-Katalysatoren.

| Perowskit | Washcoat | Platin | Gesamt |
|--|----------|--------|---|
| LaMnO ₃ | Ba 66/51 | - | LaMnO ₃ : Ba 66/51 |
| LaMnO ₃ | Ba 66/51 | + | Pt / (LaMnO ₃ : Ba 66/51) |
| La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃ | Ba 66/51 | - | La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃ : Ba 66/51 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃ | Ba 66/51 | + | Pt / (La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃ : Ba 66/51) |
| La _{0,8} Ce _{0,2} MnO ₃ | Ba 66/51 | - | La _{0,8} Ce _{0,2} MnO ₃ : Ba 66/51 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} MnO ₃ | Ba 66/51 | + | Pt / (La _{0,8} Ce _{0,2} MnO ₃ : Ba 66/51) |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ | Ba 66/51 | - | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ : Ba 66/51 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ | Ba 66/51 | - | La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ : Ba 66/51 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ | Ba 66/51 | + | Pt / (La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ : Ba 66/51) |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ | Ba 66/51 | - | La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ : Ba 66/51 |

Tabelle 41: LOT₅₀-CO und -C₃H₆ sowie der erreichte maximale NO-Umsatz und dessen Temperatur der durchgeführten Messungen an Monolith-Katalysatoren.

| Katalysator | LOT ₅₀ -CO[°C] | LOT ₅₀ -C ₃ H ₆ [°C] | NO | |
|---|---------------------------|---|----------------------|------------------------|
| | | | X _{max} [%] | T _{Xmax} [°C] |
| LaMnO ₃ : Ba 66/51 | 347 | 370 | 22 | 390 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃ : Ba 66/51 | 393 | 406 | 22 | 390 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} MnO ₃ : Ba 66/51 | 352 | 371 | 27 | 310 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ : Ba 66/51 | 280 | 440 | 20 | 480 |
| La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ : Ba 66/51 | 321 | 332 | 28 | 414 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ : Ba 66/51 | 237 | 293 | 17 | 50 |
| Pt / (LaMnO ₃ : Ba 66/51) | 172 | 230 | 54 | 296 |
| Pt / (La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃ : Ba 66/51) | 186 | 241 | 31 | 315 |
| Pt / (La _{0,8} Ce _{0,2} MnO ₃ : Ba 66/51) | 130 | 192 | 54* | 270* |
| Pt / (La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ : Ba 66/51) | 113 | 172 | 62* | 330* |
| H1444 Pt only (80 g/ft ³) | 135 | 164 | 86 | 222 |

*:Die Werte sind jeweils aus dem 5.Zyklus der jeweiligen Messung.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|---------------|---|----|
| Abbildung 1: | Anzahl der weltweit zugelassenen Motorfahrzeuge in Millionen ^[4] | 1 |
| Abbildung 2: | Anzahl der Publikationen über Perowskite der letzten 40 Jahren in der SciFinder®-Datenbank. Stand Oktober 2013. | 2 |
| Abbildung 3: | Rohemissionen (ohne Katalysator) in Volumenprozent der Otto- (links) und Dieselmotor (rechts) nach ^[5] | 4 |
| Abbildung 4: | Der Einfluss der Luftzahl auf die Abgaszusammensetzung in einem Ottomotor nach ^[13] | 5 |
| Abbildung 5: | Aufbau eines Abgaskatalysatorsystem ^[16] | 7 |
| Abbildung 6: | Phasenübergänge von Al ₂ O ₃ und die entsprechende spezifische Oberfläche ^[22] | 8 |
| Abbildung 7: | Schematische Darstellung des Funktionsmechanismus eines NO _x -Speicher-Katalysators ^[35] | 12 |
| Abbildung 8: | Ideale kubische Perowskit-Struktur einer Zusammensetzung ABO ₃ ^[52] | 15 |
| Abbildung 9: | Darstellung der während der Präparation über PECHINI-METHODE beobachteten Reaktionen (Links: Komplexbildung, Rechts: Polymerbildung) nach ^[101] | 19 |
| Abbildung 10: | Aktivitätsänderung der zwei Katalysatoren während der Alterungsmessungen ^[171] | 27 |
| Abbildung 11: | TEM-Aufnahmen nach 100 Stunden Alterung. a) CaTi _{0,95} Pt _{0,05} O ₃ und b) Pt / γ-Al ₂ O ₃ ^[9] | 27 |
| Abbildung 12: | Ein mögliches Reaktionsschema für die CO-Oxidation und NO-Reduktion an einem La _{0,8} Sr _{0,2} Al _{1-2y} Cu _y Ru _y O ₃ ^[176] | 28 |
| Abbildung 13: | Ablaufschema der Präparation von La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ nach der modifizierten PECHINI-METHODE. | 34 |
| Abbildung 14: | Das Fließbild der Sprüh-Pyrolyse-Apparatur..... | 38 |
| Abbildung 15: | Links: Bildung von Nebel in der Nebelkammer. Rechts: Beheizte Filtereinheit zur Abscheidung des Produkts..... | 38 |
| Abbildung 16: | 3D Illustration der Reaktorkammer. | 39 |
| Abbildung 17: | a) Schematische Darstellung des Reaktors, b) 3-D Ansicht des Reaktors, c) 3-D Schnitt des Reaktors. | 40 |
| Abbildung 18: | Fließbild der Hochdurchsatz-Apparatur. | 41 |
| Abbildung 19: | Oben: Das Gesamt-Spektrum aller bei der Kalibrierung verwendeten Komponenten. Unten rechts: für CO bestimmter Bereich. Unten links: für NO ₂ bestimmter Bereich. | 43 |
| Abbildung 20: | Oberflächen der Steuerungssoftware. Links; das Hauptfenster. Rechts; Tabelle mit der Zeitablaufsteuerung. | 44 |
| Abbildung 21: | Das Fließbild der Apparatur für die Monolith-Messungen..... | 46 |
| Abbildung 22: | Links; Vorheizzone und die Lochblende mit Strömungsrichtungen, Mitte und Rechts: 3-D Aus- und Abschnitt des Quarzreaktors | 46 |
| Abbildung 23: | Schematische Darstellung der Katalysatorschüttung und -Bett..... | 47 |
| Abbildung 24: | Links: Vor Beginn der Messung mit Verunreinigungen wie CO, CO ₂ und H ₂ O behaftetes Absorptionsspektrum. Rechts: Nach der Aufnahme des Hintergrundspektrums verunreinigungs-freies Absorptionsspektrum. | 48 |
| Abbildung 25: | 3D-Illustration des Monolithen mit der Kapillare..... | 49 |
| Abbildung 26: | Konzentrationsverläufe der ohne Katalysator durchgeführten DOC-Messung. Links: CO und C ₃ H ₆ . Rechts: NO und NO ₂ . Feed: 450 ml/min: 9 Vol. % CO ₂ ; 5 Vol. % H ₂ O; 6 Vol. % O ₂ ; 360 vppm CO; 90 vppm C ₃ H ₆ ; 270 vppm NO; Rest N ₂ | 52 |
| Abbildung 27: | CO-Konzentrationsverläufe sowie die Druckverluste des mit dem Referenz H1443 (Pt:Rh 1:1) durchgeführten TWC-Mager-Tests. Feed mit W/F= 2·10 ⁻⁴ [g·min·ml ⁻¹] 450 ml/min: 5 Vol. % H ₂ O; 1,2 Vol. % O ₂ ; 3000 vppm CO; 300 vppm C ₃ H ₆ ; 1500 vppm NO; Rest N ₂ | 53 |
| Abbildung 28: | Links: CO- und C ₃ H ₆ -Konzentrationsverläufe sowie die Druckverlust in fünf Reaktoren der TWC-Mager-Testmessung mit dem Katalysator LaMn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ . Rechts: NO-Umsetzung bzw. NO ₂ -Bildung sowie die Temperaturen in fünf Reaktoren der gleichen | |

| | | |
|---------------|---|----|
| | Test-Messung. Feed mit $W/F= 2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml ⁻¹] 450 ml/min: 5 Vol. % H ₂ O; 1,2 Vol. % O ₂ ; 3000 vppm CO; 300 vppm C ₃ H ₆ ; 1500 vppm NO; Rest N ₂ | 54 |
| Abbildung 29: | CO- und C ₃ H ₆ -Konzentrationsverläufe sowie die Druckverluste der mit dem Referenzkatalysator H1444 (Pt only) durchgeführten DOC-Testmessungen. Feed mit $W/F= 2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml ⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO ₂ ; 5 Vol. % H ₂ O; 6 Vol. % O ₂ ; 350 vppm CO; 90 vppm C ₃ H ₆ ; 270 vppm NO; Rest N ₂ | 55 |
| Abbildung 30: | Links: CO- und C ₃ H ₆ -Konzentrationsverläufe; Rechts: NO-Umsetzung bzw. NO ₂ -Bildung der Katalysatoren LaMnO ₃ , La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃ und La _{0,8} Ce _{0,2} MnO ₃ in Abhängigkeit von der Zeit; Feed mit $W/F= 2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml ⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO ₂ ; 5 Vol. % H ₂ O; 6 Vol. % O ₂ ; 350 vppm CO; 90 vppm C ₃ H ₆ ; 270 vppm NO; Rest N ₂ | 57 |
| Abbildung 31: | XRD-Diffraktogramme der Katalysatoren LaMnO ₃ und La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃ sowie Reflexe der Struktur, La _{1-x} MnO ₃ , aus der Datenbank..... | 58 |
| Abbildung 32: | XRD-Diffraktogramme des unbenutzten und ausgebauten Katalysators La _{0,8} Ce _{0,2} MnO ₃ | 59 |
| Abbildung 33: | H ₂ -TPR Profile von LaMnO ₃ und La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃ | 60 |
| Abbildung 34: | Berechnete LOT ₅₀ -CO und -C ₃ H ₆ der Katalysatoren, deren A-Seite mit Cer dotiert wurde. Feed mit $W/F= 2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml ⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO ₂ ; 5 Vol. % H ₂ O; 6 Vol. % O ₂ ; 350 vppm CO; 90 vppm C ₃ H ₆ ; 270 vppm NO; Rest N ₂ | 64 |
| Abbildung 35: | XRD-Diffraktogramm des Katalysators La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ . P ist der Perowskitstruktur La _{1-x} MnO ₃ zuzuordnen, während C auf das nicht stöchiometrische CeO _{2-x} zurückzuführen ist. | 65 |
| Abbildung 36: | Links: CO- und C ₃ H ₆ -Konzentrationsverläufe und Rechts: NO-Umsetzung bzw. NO ₂ -Bildung der Katalysatoren: H1444 Pt (80 g/ft ³), La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ , La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ , La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ in Abhängigkeit von der Zeit. Feed mit $W/F= 2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml ⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO ₂ ; 5 Vol. % H ₂ O; 6 Vol. % O ₂ ; 350 vppm CO; 90 vppm C ₃ H ₆ ; 270 vppm NO; Rest N ₂ | 66 |
| Abbildung 37: | Berechnete LOT ₅₀ -CO und -C ₃ H ₆ des La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ -Katalysators anhand eines Langzeittests; Feed mit $W/F= 2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml ⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO ₂ ; 5 Vol. % H ₂ O; 6 Vol. % O ₂ ; 350 vppm CO; 90 vppm C ₃ H ₆ ; 270 vppm NO; Rest N ₂ | 69 |
| Abbildung 38: | NO-Umsetzung bzw. NO ₂ -Bildung des Katalysators La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ während der Langzeitmessung in Abhängigkeit von der Zeit. Feed mit $W/F= 2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml ⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO ₂ ; 5 Vol. % H ₂ O; 6 Vol. % O ₂ ; 350 vppm CO; 90 vppm C ₃ H ₆ ; 270 vppm NO; Rest N ₂ | 70 |
| Abbildung 39: | Links: CO- und C ₃ H ₆ -Konzentrationsverläufe und Rechts: NO-Umsetzung bzw. NO ₂ -Bildung des bei unterschiedlichen Temperaturen kalzinierten Katalysators La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ in Abhängigkeit von der Zeit. Feed mit $W/F= 2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml ⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO ₂ ; 5 Vol. % H ₂ O; 6 Vol. % O ₂ ; 350 vppm CO; 90 vppm C ₃ H ₆ ; 270 vppm NO; Rest N ₂ | 71 |
| Abbildung 40: | Links: CO- und C ₃ H ₆ -Konzentrationsverläufe und Rechts: NO-Umsetzung bzw. NO ₂ -Bildung des bei unterschiedlichen Temperaturen kalzinierten Katalysators La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Ru _{0,1} O ₃ in Abhängigkeit von der Zeit. Feed mit $W/F= 2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml ⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO ₂ ; 5 Vol. % H ₂ O; 6 Vol. % O ₂ ; 350 vppm CO; 90 vppm C ₃ H ₆ ; 270 vppm NO; Rest N ₂ | 73 |
| Abbildung 41: | Für die Zusammensetzung La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9-x} Ni _{0,1} Pd _x O ₃ (X= 0;0,01;0,02;0,04;0,1) bei unterschiedlichen Palladium-Beladungen berechneten LOT ₅₀ -C und -C ₃ H ₆ sowie bestimmte BET-Oberflächen. Feed mit $W/F= 2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml ⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO ₂ ; 5 Vol. % H ₂ O; 6 Vol. % O ₂ ; 350 vppm CO; 90 vppm C ₃ H ₆ ; 270 vppm NO; Rest N ₂ | 74 |
| Abbildung 42: | Berechnete LOT ₅₀ -CO und -C ₃ H ₆ der Katalysatoren, deren A-Seite mit Sr dotiert wurde. Feed mit $W/F= 2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml ⁻¹] 450 ml/min: 5 Vol. % H ₂ O; 1,2 Vol. % O ₂ ; 3000 vppm CO; 300 vppm C ₃ H ₆ ; 1500 vppm NO; Rest N ₂ | 76 |
| Abbildung 43 | CO- und C ₃ H ₆ -Konzentrationsverläufe der Katalysatoren H1443 Pt:Rh (33,3 g/ft ³), LaMn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ , LaMn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ und La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ in Abhängigkeit | |

| | | |
|---------------|---|----|
| | von der Zeit. Feed mit $W/F = 2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml ⁻¹] 450 ml/min: 5 Vol. % H ₂ O; 1,2 Vol. % O ₂ ; 3000 vppm CO; 300 vppm C ₃ H ₆ ; 1500 vppm NO; Rest N ₂ | 77 |
| Abbildung 44: | CO- und C ₃ H ₆ -Konzentrationsverläufe des Katalysators La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ in Abhängigkeit von der Zeit aus dem Langzeitversuch. Feed mit $W/F = 2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml ⁻¹] 450 ml/min: 5 Vol. % H ₂ O; 1,2 Vol. % O ₂ ; 3000 vppm CO; 300 vppm C ₃ H ₆ ; 1500 vppm NO; Rest N ₂ | 79 |
| Abbildung 45: | Für die Zusammensetzung La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9-x} Ni _{0,1} Pd _x O ₃ (X= 0;0,01;0,02;0,04;0,1) bei unterschiedlichen Palladium-Beladungen berechneten LOT ₅₀ -C und -C ₃ H ₆ sowie bestimmte BET-Oberflächen. Feed mit $W/F = 2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml ⁻¹] 450 ml/min: 5 Vol. % H ₂ O; 1,2 Vol. % O ₂ ; 3000 vppm CO; 300 vppm C ₃ H ₆ ; 1500 vppm NO; Rest N ₂ | 80 |
| Abbildung 46: | CH ₄ -Konzentrationsverläufe der getesteten Katalysatoren La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ , La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ , La _{0,8} Ag _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ , und der Referenz (Pt/Pd) 120891. Feed: mit $W/F = 3,6 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml ⁻¹] 250 ml/min. Zusammensetzung: 20,92 Vol. % O ₂ und 0,1 Vol. % CH ₄ ; Rest N ₂ | 81 |
| Abbildung 47: | Links: CO- und C ₃ H ₆ -Konzentrationsverläufe und Rechts: NO-Umsetzung bzw. NO ₂ -Bildung der mit unterschiedlichen Methoden präparierten Katalysatoren: LaMnO ₃ in Abhängigkeit von der Zeit. Feed mit $W/F = 2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml ⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO ₂ ; 5 Vol. % H ₂ O; 6 Vol. % O ₂ ; 350 vppm CO; 90 vppm C ₃ H ₆ ; 270 vppm NO; Rest N ₂ | 85 |
| Abbildung 48: | XRD-Diffraktogramme des mit unterschiedlichen Methoden präparierten Katalysators LaMnO ₃ . P ist der Perowskitstruktur La _{1-x} MnO ₃ zuzuordnen..... | 86 |
| Abbildung 49: | H ₂ -TPR Profile des Katalysators LaMnO ₃ , der über unterschiedliche Methoden präpariert wurde..... | 87 |
| Abbildung 50: | Partikelgrößenverteilung des Katalysators LaMnO ₃ , der über unterschiedliche Methode präpariert wurde..... | 87 |
| Abbildung 51: | CO- und C ₃ H ₆ -Konzentrationsverläufe des mit zwei unterschiedlichen Methoden präparierten Katalysators: La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ in Abhängigkeit von der Zeit. Feed mit $W/F = 2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml ⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO ₂ ; 5 Vol. % H ₂ O; 6 Vol. % O ₂ ; 350 vppm CO; 90 vppm C ₃ H ₆ ; 270 vppm NO; Rest N ₂ | 88 |
| Abbildung 52: | XRD-Diffraktogramm des mit zwei unterschiedlichen Methoden präparierten Katalysators La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ . P ist der Perowskitstruktur La _{1-x} MnO ₃ zuzuordnen, während C auf das nicht stöchiometrische CeO _{2-x} zurückzuführen ist. | 89 |
| Abbildung 53: | Partikelgrößenverteilung des Katalysators La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ , der über unterschiedliche Methode präpariert wurde. | 89 |
| Abbildung 54: | Links: CO- und C ₃ H ₆ -Konzentrationsverläufe und Rechts: NO-Umsetzung bzw. NO ₂ -Bildung des mittels Sprüh-Pyrolyse präparierten Katalysators: La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ in Abhängigkeit von der Zeit. Feed mit $W/F = 2 \cdot 10^{-4}$ [g·min·ml ⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO ₂ ; 5 Vol. % H ₂ O; 6 Vol. % O ₂ ; 350 vppm CO; 90 vppm C ₃ H ₆ ; 270 vppm NO; Rest N ₂ | 90 |
| Abbildung 55: | Einfluss der Kalzinierung auf die Partikelgrößenverteilung des Katalysators La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ , der über SPRÜH-PYROLYSE präpariert wurde..... | 91 |
| Abbildung 56: | Temperatur und Konzentrationsverläufe der Testmessung mit einem unbeschichteten Monolithen; Feed mit $RG = 70000 \text{ h}^{-1}$ 10 l/min: 9 Vol. % CO ₂ ; 5 Vol. % H ₂ O; 6 Vol. % O ₂ ; 350 vppm CO; 90 vppm C ₃ H ₆ ; 270 vppm NO; Rest N ₂ | 92 |
| Abbildung 57: | Konzentrationsverläufe der Komponenten in Abhängigkeit von der Temperatur des mit Ba 66/51 beschichteten Monolithen durchgeführten Messung; Feed mit $RG = 70000 \text{ h}^{-1}$ 10 l/min: 9 Vol. % CO ₂ ; 5 Vol. % H ₂ O; 6 Vol. % O ₂ ; 350 vppm CO; 90 vppm C ₃ H ₆ ; 270 vppm NO; Rest N ₂ | 93 |
| Abbildung 58: | Konzentrationsverläufe der Messungen von beschichteten edelmetallfreien Monolithen; Feed mit $RG = 70000 \text{ h}^{-1}$ 10 l/min: 9 Vol. % CO ₂ ; 5 Vol. % H ₂ O; 6 Vol. % O ₂ ; 350 vppm CO; 90 vppm C ₃ H ₆ ; 270 vppm NO; Rest N ₂ | 94 |
| Abbildung 59: | Konzentrationsverläufe der Messungen von mit La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ und La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ beschichteten Monolithen und Referenz H1444 Pt (80 g/ft ³); | |

| | | |
|---------------|--|-----|
| | Feed mit $RG = 70000 \text{ h}^{-1}$ 10 l/min: 9 Vol. % CO_2 ; 5 Vol. % H_2O ; 6 Vol. % O_2 ; 350 vppm CO ; 90 vppm C_3H_6 ; 270 vppm NO ; Rest N_2 | 95 |
| Abbildung 60: | Konzentrationsverläufe der Messungen von mit Platin dotierten edelmetallfreien Monolithen und Referenz H1444 Pt ($80 \text{ g}/\text{ft}^3$); Feed mit $RG = 70000 \text{ h}^{-1}$ 10 l/min: 9 Vol. % CO_2 ; 5 Vol. % H_2O ; 6 Vol. % O_2 ; 350 vppm CO ; 90 vppm C_3H_6 ; 270 vppm NO ; Rest N_2 | 96 |
| Abbildung 61: | NO -Umsatz bzw. NO_2 -Bildung der Messungen an den Monolithen Links: Pt / ($\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$: Ba 66/51) und Rechts: Pt / ($\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$: Ba 66/51). Feed mit $RG = 70000 \text{ h}^{-1}$ 10 l/min: 9 Vol. % CO_2 ; 5 Vol. % H_2O ; 6 Vol. % O_2 ; 350 vppm CO ; 90 vppm C_3H_6 ; 270 vppm NO ; Rest N_2 | 97 |
| Abbildung 62: | Konzentrationsverläufe der ohne Katalysator durchgeführten TWC-Mager-Messung. Links: CO und C_3H_6 . Rechts: NO und NO_2 . Feed mit $W/F = 2 \cdot 10^{-4} [\text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}]$ 450 ml/min: 5 Vol. % H_2O ; 1,2 Vol. % O_2 ; 3000 vppm CO ; 300 vppm C_3H_6 ; 1500 vppm NO ; Rest N_2 | 116 |
| Abbildung 63: | Feed: 250 ml/min mit $W/F = 3,6 \cdot 10^{-4} [\text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}]$. Zusammensetzung: 20,92 Vol. % O_2 und 0,1 Vol. % CH_4 ; Rest N_2 | 116 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-------------|--|----|
| Tabelle 1: | Übersicht über die in der Literatur basierend auf der Struktur, $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{BO}_3$, verwendeten Metalle und untersuchten Testreaktionen..... | 23 |
| Tabelle 2: | Bildung von Sauerstoffdefektstellen sowie höhere Oxidationszustände des Metalls B durch die Substitution an der A-Seite ^[147] | 24 |
| Tabelle 3 | Übersicht über die in der Literatur basierend auf der Struktur, $\text{LaB}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$, verwendeten Metalle und untersuchten Testreaktionen..... | 26 |
| Tabelle 4 | Übersicht über die in der Literatur, basierend auf der Struktur $\text{La}_{1-x}\text{AB}_{1-2y}\text{B}'_y\text{B}''_y\text{O}_3$, verwendete Metalle und untersuchten Testreaktionen..... | 29 |
| Tabelle 5: | Die bei der Auswertung benutzten Wellenzahlen der Komponenten. | 43 |
| Tabelle 6: | Zusammensetzungen der bei den Pulverkatalysatoren verwendeten unterschiedlichen Testgasmischungen und entsprechende Gesamtflüsse und Raumgeschwindigkeiten. | 49 |
| Tabelle 7: | Zusammensetzungen der bei den Monolith-Katalysatoren verwendeten unterschiedlichen Testgasmischungen und entsprechende Gesamtflüsse und Raumgeschwindigkeiten. | 50 |
| Tabelle 8: | $\text{LOT}_{50}\text{-CO}$ und $-\text{C}_3\text{H}_6$ der einzelnen Reaktoren aus der TWC-Mager-Testmessung mit dem $\text{LaMn}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$ | 54 |
| Tabelle 9: | $\text{LOT}_{50}\text{-CO}$ und $-\text{C}_3\text{H}_6$ der einzelnen Reaktoren aus der DOC-Testmessung mit dem Referenz H1444. | 55 |
| Tabelle 10: | $\text{LOT}_{10/50}\text{-CO}$ und $-\text{C}_3\text{H}_6$ sowie der maximale NO -Umsatz und dessen Temperatur des bei den DOC-Messungen eingesetzten Referenzkatalysator ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$). | 56 |
| Tabelle 11: | $\text{LOT}_{10/50/90}\text{-CO}$ und $-\text{C}_3\text{H}_6$ sowie der erreichte maximale NO -Umsatz und dessen Temperatur der Katalysatoren: H1444 Pt ($80 \text{ g}/\text{ft}^3$), $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$. Feed mit $W/F = 2 \cdot 10^{-4} [\text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}]$ 450 ml/min: 9 Vol. % CO_2 ; 5 Vol. % H_2O ; 6 Vol. % O_2 ; 350 vppm CO ; 90 vppm C_3H_6 ; 270 vppm NO ; Rest N_2 | 67 |
| Tabelle 12: | Mittels ICP-OES bestimmte und erwartete Metallgehalte ausgewählter Zusammensetzungen. | 68 |
| Tabelle 13: | Berechnete $\text{LOT}_{10/50/90}\text{-CO}$ und $-\text{C}_3\text{H}_6$ erreichte maximalen NO -Umsatz und die jeweiligen Temperatur des bei unterschiedlichen Temperaturen kalzinierten $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$. Feed mit $W/F = 2 \cdot 10^{-4} [\text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}]$ 450 ml/min: 9 Vol. % CO_2 ; 5 Vol. % H_2O ; 6 Vol. % O_2 ; 350 vppm CO ; 90 vppm C_3H_6 ; 270 vppm NO ; Rest N_2 | 72 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Tabelle 14: | LOT _{10/50/90} -CO und -C ₃ H ₆ der Katalysatoren H1443 Pt:Rh (33,3 g/ft ³), LaMn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ , LaMn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ und La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ . Feed mit W/F= 2·10 ⁻⁴ [g·min·ml ⁻¹] 450 ml/min: 5 Vol. % H ₂ O; 1,2 Vol. % O ₂ ; 3000 vppm CO; 300 vppm C ₃ H ₆ ; 1500 vppm NO; Rest N ₂78 | 78 |
| Tabelle 15: | Berechneten LOT ₅₀ -CO und -C ₃ H ₆ der Langzeit-TWC-Mager-Messung mit La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ . Feed mit W/F= 2·10 ⁻⁴ [g·min·ml ⁻¹] 450 ml/min: 5 Vol. % H ₂ O; 1,2 Vol. % O ₂ ; 3000 vppm CO; 300 vppm C ₃ H ₆ ; 1500 vppm NO; Rest N ₂79 | 79 |
| Tabelle 16: | Der erreichte maximale CH ₄ -Umsatz und die LOT ₁₀ -CH ₄ sowie LOT ₂₀ -CH ₄ der aktivsten Katalysatoren. Feed: mit W/F= 3,6·10 ⁻⁴ [g·min·ml ⁻¹] 250 ml/min. Zusammensetzung: 20,92 Vol. % O ₂ und 0,1 Vol. % CH ₄ ; Rest N ₂82 | 82 |
| Tabelle 17: | LOT _{10/50/90} -CO und -C ₃ H ₆ sowie der erreichte maximale NO-Umsatz und dessen Temperatur des Katalysators: La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ für unterschiedliche Präparationen. Feed mit W/F= 2·10 ⁻⁴ [g·min·ml ⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO ₂ ; 5 Vol. % H ₂ O; 6 Vol. % O ₂ ; 350 vppm CO; 90 vppm C ₃ H ₆ ; 270 vppm NO; Rest N ₂91 | 91 |
| Tabelle 18: | LOT ₅₀ -CO und -C ₃ H ₆ sowie der erreichte maximale NO-Umsatz und dessen Temperatur der Katalysatoren: La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ru _{0,2} O ₃ : Ba 66/51, La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,8} Ti _{0,1} Pd _{0,1} O ₃ : Ba 66/51, H1444 Pt only (80 g/ft ³). Feed mit RG= 70000 h ⁻¹ 10 l/min: 9 Vol. % CO ₂ ; 5 Vol. % H ₂ O; 6 Vol. % O ₂ ; 350 vppm CO; 90 vppm C ₃ H ₆ ; 270 vppm NO; Rest N ₂94 | 94 |
| Tabelle 19: | LOT ₅₀ -CO und -C ₃ H ₆ sowie der erreichte maximale NO-Umsatz und dessen Temperatur der Katalysatoren: Pt / (LaMnO ₃ : Ba 66/51), Pt / (La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃ : Ba 66/51), Pt / (La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ : Ba 66/51) und Pt / (La _{0,8} Ce _{0,2} MnO ₃ : Ba 66/51) . Feed mit RG= 70000 h ⁻¹ 10 l/min: 9 Vol. % CO ₂ ; 5 Vol. % H ₂ O; 6 Vol. % O ₂ ; 350 vppm CO; 90 vppm C ₃ H ₆ ; 270 vppm NO; Rest N ₂96 | 96 |
| Tabelle 20: | Verwendete Chemikalien in der Präparation und der Passivierung.110 | 110 |
| Tabelle 21: | Verwendete Gase in den Messungen.110 | 110 |
| Tabelle 22: | Liste der präparierten Katalysatoren.....111 | 111 |
| Tabelle 23: | Liste der erstellten und präparierten Matrix mit den Zusammensetzungen.111 | 111 |
| Tabelle 24: | Fortsetzung der Tabelle 23.....112 | 112 |
| Tabelle 25: | Fortsetzung der Tabelle 24.....113 | 113 |
| Tabelle 26: | Liste der Katalysatoren für Variation der Edelmetallbeladung.113 | 113 |
| Tabelle 27: | Fortsetzung der Tabelle 26.....114 | 114 |
| Tabelle 28: | Für TWC-Mager-Messungen bei der Kalibrierung des FTIR verwendete Nennkonzentrationen und erstelle Kalibrierungsgleichungen.114 | 114 |
| Tabelle 29: | Für MOC-Messungen bei der Kalibrierung des FTIR verwendete Nennkonzentrationen und erstelle Kalibrierungsgleichungen.....115 | 115 |
| Tabelle 30: | Für DOC-Messungen bei der Kalibrierung des FTIR verwendete Nennkonzentrationen und erstelle Kalibrierungsgleichungen.....115 | 115 |
| Tabelle 31: | LOT _{10/50/90} -CO und -C ₃ H ₆ sowie der erreichte maximale NO-Umsatz und dessen Temperatur der getesteten Katalysatoren. Feed mit W/F= 2·10 ⁻⁴ [g·min·ml ⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO ₂ ; 5 Vol. % H ₂ O; 6 Vol. % O ₂ ; 350 vppm CO; 90 vppm C ₃ H ₆ ; 270 vppm NO; Rest N ₂117 | 117 |
| Tabelle 32: | Fortsetzung der Tabelle 31.....118 | 118 |
| Tabelle 33: | Fortsetzung der Tabelle 32.....119 | 119 |
| Tabelle 34: | LOT _{10/50/90} -CO und -C ₃ H ₆ sowie der erreichte maximale NO-Umsatz und dessen Temperatur der über die Sprüh-Pyrolyse präparierten Katalysatoren. Feed mit W/F= 2·10 ⁻⁴ [g·min·ml ⁻¹] 450 ml/min: 9 Vol. % CO ₂ ; 5 Vol. % H ₂ O; 6 Vol. % O ₂ ; 350 vppm CO; 90 vppm C ₃ H ₆ ; 270 vppm NO; Rest N ₂120 | 120 |
| Tabelle 35: | Berechnete LOT _{10/50/90} -CO und -C ₃ H ₆ der getesteten Katalysatoren. Feed mit W/F= 2·10 ⁻⁴ [g·min·ml ⁻¹] 450 ml/min: 5 Vol. % H ₂ O; 1,2 Vol. % O ₂ ; 3000 vppm CO; 300 vppm C ₃ H ₆ ; 1500 vppm NO; Rest N ₂121 | 121 |
| Tabelle 36: | Fortsetzung der Tabelle 35.....122 | 122 |
| Tabelle 37: | Fortsetzung der Tabelle 36.....123 | 123 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Tabelle 38: | Der erreichte maximale CH ₄ -Umsatz und die LOT _{10/20} -CH ₄ der getesteten Katalysatoren. Feed: mit W/F= 3,6·10 ⁻⁴ [g·min·ml ⁻¹] 250 ml/min. Zusammensetzung: 20,92 Vol. % O ₂ und 0,1 Vol. % CH ₄ ; Rest N ₂ | 124 |
| Tabelle 39: | Fortsetzung der Tabelle 38..... | 125 |
| Tabelle 40: | Liste der beschichteten Monolith-Katalysatoren..... | 126 |
| Tabelle 41: | LOT ₅₀ -CO und -C ₃ H ₆ sowie der erreichte maximale NO-Umsatz und dessen Temperatur der durchgeführten Messungen an Monolith-Katalysatoren..... | 126 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---------------------|--|
| BET | Methode nach BRUNAUER, EMMET und TELLER |
| DOC | Dieseloxydationskatalysator |
| DPF | diesel particulate filter; Dieselpartikelfilter |
| DRIFTS | Diffuse Reflexion Infrarot Fourier Transformationspektroskopie Spektroskopie |
| EPR | electron paramagnetic resonance |
| ESR | Elektronenspinresonanz-Spektroskopie |
| EXAFS | extended X-ray absorption fine structure |
| GHSV | gas hourly space velocity; Raumgeschwindigkeit (Gasvolumenstrom/Reaktorvolumen [h ⁻¹]) |
| ICP-OES | Induktiv gekoppeltes Plasma-optische Emissionsspektrometrie |
| LOT | light-off-Temperatur |
| HC | nicht verbrannte Kohlenwasserstoffe |
| HPLC | high pressure liquid chromatography |
| MFC | mass flow controller; Massendurchflusskontroller |
| MOC | Methanoxydationskatalysator |
| NO _x | Gesamtheit der Stickoxide |
| NSR | storage-reduction catalyst |
| PM | Feinstaub |
| RT | Raumtemperatur |
| PTFE | Polytetrafluorethylen |
| SCR | selective catalytic reduction; selektive katalytische Reduktion |
| H ₂ -TPR | Temperaturprogrammierte H ₂ -Reduktion |
| TPD | Temperaturprogrammierte Desorption |
| TGA | Thermogravimetrische Analyse |
| TWC | three way catalyst; Drei-Wege-Katalysator |
| W/F | Modifizierte Verweilzeit [g _{Kat} ·min·ml ⁻¹] |
| XANES | X-ray absorption near edge structure |
| XAS | X-ray absorption spectroscopy |

XRD Röntgendiffraktometrie
XPS Photoelektronenspektroskopie