

Selektiv katalytische Reduktion von NO_x mittels NH₃ an Fe-basierten Katalysatoren

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

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich

angenommene
DISSERTATION

von
Diplom-Chemiker
Bastian Geiger

aus
Landau

Dekan: Prof. Dr. M. Bastmeyer
Referent: Prof. Dr. Ing. H. Bockhorn
Korreferent: Prof. Dr. O. Deutschmann

Tag der mündlichen Prüfung: 20.07.2012

Für Lukas

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von März 2005 bis Juni 2009 am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

Ich danke Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Bockhorn für die Möglichkeit und Übernahme der Betreuung meiner Promotion.

Ein besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. S. Kureti, für die Aufnahme und Betreuung in seinem Arbeitskreis. Nicht zu vergessen die langen Diskussionsrunden über die Promotion bei dem obligatorischen Espresso.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Kollegen und Weggefährten Dr. Thomas Schröder, Dr. Dirk Reichert, Dr. Florian Schott, Dr. Willi Boll, Dipl.-Ing. Steffen Waglöhner und im Besonderen bei Herrn Hans Herberger.

Nicht zu vergessen sind die ganzen Helfer, welche die Zeit am Institut unvergessen gemacht haben: Daniel Zimmermann, Jochen Schütz, Catherine Notar, Stefan Wohnrau, Kathrin Schäfer und Angela Beilmann. Hier geht auch ein Dank an die Mechanische Werkstatt, für die oft getätigten Noteinsätze.

Fehlen wird mir das „DeNOx-Seminar“ hier gab es immer neue Anregungen.

Zusammenfassung

Ein bewährtes Verfahren zur Minderung der Emissionen von Stickstoffoxiden in sauerstoffreichen Abgasen, welches seit Mitte der 70er Jahre in Kraftwerken zum Einsatz kommt ist das SCR-Verfahren (Selektive Catalytic Reduction). Bei diesem Verfahren werden die Stickstoffoxide mit Hilfe von Ammoniak zu Stickstoff und Wasser reduziert. Die hier eingesetzten Katalysatoren beruhen meistens auf Vanadium als Aktivkomponente. Eine Übertragung dieser Katalysatoren auf den mobilen Sektor ist jedoch nicht ohne weiteres möglich, da hier härtere Anforderungen in Bezug auf Aktivität und Selektivität bei bereits recht niedrigen Temperaturen ($<250^{\circ}\text{C}$) an das verwendete Katalysatormaterial gestellt werden. Weiterhin wird durch die dynamische Betriebsweise des Abgassystems der technische Anspruch an die verwendeten Katalysatoren erhöht.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neue SCR-Katalysatoren, bestehend aus Zirkonoxid als Trägermaterial und Eisen als Aktivkomponente, präpariert. Teilweise wurde hierbei der Promotor Wolfram zur Stabilisierung der tetragonalen Zirkondioxidstruktur bzw. Erhöhung der Brønsted-Säurezentren auf deren Oberfläche eingesetzt. Die Aktivitäten der Katalysatoren wurden an Hand von Standard-SCR-Messungen ermittelt, wobei der Katalysator 1.4Fe/7.0W/Zr besonders durch die höchste Aktivität bei gleichzeitig höchster Selektivität zu Stickstoff hervorstach. Spektroskopische Untersuchungen belegen, dass in dieser Zusammensetzung Eisen ausschließlich in seiner dreiwertigen Form als oxidischer Cluster mit einem Oligomeranteil von ca. 90% vorliegt.

Die Durchführung von transienten DRIFTS-Experimenten an eisenhaltigen Modellkatalysatoren hat gezeigt, dass Ammoniak in

Zusammenfassung

amidischer Form adsorbiert und mit Stickstoffmonoxid aus der Gasphase zu Stickstoff abreagiert. Das Reaktionsschema entspricht somit einem Eley-Rideal-Mechanismus welches zudem durch SSITKA-Experimente, welche die Stickstoffbildung auf die Beteiligung von jeweils einem Stickstoffatom aus Ammoniak und Stickstoffmonoxid zurückführen, gestützt wird.

Prinzipiell steht einer Verwendung der Materialien als Katalysator zur Minderung von Stickstoffoxiden nach dem SCR-Verfahren in mageren Abgasen in Anbetracht der Ergebnisse nichts entgegen. Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich die Reduktion der Stickoxide mittels Ammoniak untersucht wurde, ist vor dem technischen Einsatz der Einfluss von typischerweise im Abgas auftretenden Komponenten wie Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid und Wasserdampf auf den Katalysator zu überprüfen. Daneben ist für die Langzeitstabilität eine Untersuchung der Schwefelresistenz notwendig, um ein genaueres Bild über die Vergiftung der aktiven Oberflächenzentren zu erlangen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Verfahren zur NO _x -Minderung aus sauerstoffreichen Abgasen	5
2.1.1	SCR-Verfahren	5
2.1.2	NO _x -Speicher-Reduktions-Verfahren	10
2.1.3	Kombinierte Verfahren zur Entfernung von Ruß und NO _x	12
2.2	Metalloxidkatalysatoren für den SCR-Prozess	14
3	Verwendete Analysemethoden	19
3.1	Methoden zur Charakterisierung von Feststoffen	19
3.1.1	Stickstoff-Physisorption	20
3.1.2	Atomabsorptionsspektroskopie	21
3.1.3	Röntgendiffraktometrie	22
3.1.4	Diffuse Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie	23
3.1.5	Ultraviolet-Spektroskopie	25
3.1.6	Temperaturprogrammierte Desorption	27
3.1.7	Mößbauer-Spektroskopie	28
3.2	Methoden zur Gasphasenanalyse	30
3.2.1	Chemilumineszens	30
3.2.2	Nichtdispersive Infrarot-Spektroskopie	30
3.2.3	Chemische Ionisations-Massenspektrometrie	32
4	Aufbau der verwendeten Laborapparatur	34
5	Experimenteller Teil	37
5.1	Synthese und Charakterisierung der Katalysatoren	37
5.1.1	Charakterisierung des synthetisierten Eisenoxides	40
5.1.2	Charakterisierung des bimetallischen Katalysators	48
5.1.3	Charakterisierung des trimetallischen Katalysators	54
5.2	SCR-Aktivitätsmessungen	61
5.3	Mechanistische Untersuchungen zur SCR-Reaktion an Eisenoxid	74
5.3.1	DRIFT-Experimente	74
5.3.2	SSITKA-Experimente	91
5.4	Diskussion der Ergebnisse	94

Inhaltsverzeichnis

5.4.1	Charakterisierung der synthetisierten Katalysatoren	94
5.4.2	Mechanistische Untersuchungen der SCR-Reaktion	100
6	<i>Ausblick</i>	107
7	<i>Anhang</i>	109
7.1	Berechnung der gespeicherten Gasmengen aus den TPD-Experimenten	109
7.2	Fehlerbetrachtung zur Gasanalytik	110
7.3	Abbildungen und Tabellen	113
8	<i>Literaturverzeichnis</i>	115

1 Einleitung

Der weltweite Bestand an Kraftfahrzeugen wächst in den letzten Jahren kontinuierlich. Diese Entwicklung wird sicher auch durch die jetzige Weltwirtschaftskrise nicht gebremst, da die Einbußen in den westlichen Industrieländern von den hohen Wachstumsraten in den Schwellenländern, wie z.B. Indien und China, überkompensiert werden. In den nächsten Jahren, wenn weitere Entwicklungsländer den Schritt zur allgemeinen Mobilität hin gehen, ist mit weiteren großen Steigerungsraten im Automobilsektor zu rechnen. Vor diesem Hintergrund ist zu erwarten, dass der Anteil der durch den Straßenverkehr emittierten Luftschadstoffe immer größer wird. Insgesamt haben die anthropogenen Emissionen ein Ausmaß angenommen, das zu einem globalen Problem geworden ist.

Eine wichtige Schadstoffklasse stellen die Stickstoffoxide dar, da sie in der Troposphäre durch OH-Radikale oxidiert werden, wobei salpetrige Säure oder Salpetersäure gebildet werden. Diese Stoffe tragen zu ca. 12% zum sauren Regen bei [1]. Ein weiteres Problem, das in den letzten Jahren immer bedeutsamer geworden ist, ist der photochemische Smog. Dabei wird bodennahes Ozon in einem photochemischen Reaktionszyklus unter Einwirkung von intensiver Sonneneinstrahlung und unter Beteiligung von Stickstoffoxiden und Kohlenwasserstoffen gebildet. Insbesondere bei hohen Konzentrationen, welche an heißen Sommertagen auftreten, hat das Ozon lungenschädigende Eigenschaften. Insgesamt gesehen besitzen alle Luftschadstoffe eine negative Auswirkung auf die Menschen und die Umwelt. Aus diesem Grund werden diese Abgasemissionen vom Gesetzgeber limitiert,

exemplarisch hierfür werden in Tabelle 1.1 die Grenzwerte für Diesel-PKW gezeigt.

Tabelle 1.1: EU-Grenzwerte

EU-Emissionsgrenzwerte für Diesel-PKW in g/km (ab Euro 3)					
Norm	gültig ab	CO	HC + NO _x	NO _x	Partikel
Euro 3	01/2000	0,64	0,56	0,50	0,05
Euro 4	01/2005	0,50	0,30	0,25	0,025
Euro 5	09/2009	0,50	0,23	0,18	0,005
Euro 6	09/2014	0,50	0,17	0,08	0,005

Mit der Einführung der 3-Wege-Katalysatortechnologie beim Ottomotor ist ein wesentlicher Beitrag zur Verringerung der Emission von Schadstoffen durch Kraftfahrzeuge geleistet worden.

Der Fortschritt, der in den letzten Jahren in der Dieselmotorentechnologie in Deutschland erzielt worden ist, hat zu einem rasanten Anstieg des Marktanteils der Diesel-PKW geführt. Die modernen direkteinspritzenden Dieselmotoren zeichnen sich durch eine sehr gute Drehmomentcharakteristik und ein sehr günstiges Kraftstoffverbrauchsverhalten aus. Durch neu entwickelte Hochdruckeinspritzsysteme und optimierte Brennverfahren ist es auch gelungen, das Schadstoff- und Geräuschemissionsverhalten deutlich zu verbessern. Bezüglich des Fahrkomforts bzw. der Laufkultur ist ein Entwicklungsstand erreicht, der mit dem von Ottomotoren vergleichbar

ist, wodurch auch der Weg für den Einzug des Dieselmotors in das Privatkundensegment geebnet werden konnte.

Da der Dieselmotor bauartbedingt immer mit Luftüberschuss arbeitet, ist die vom Ottomotor bekannte 3-Wege-Katalysatortechnologie zur nachmotorischen Abgasreinigung nicht einsetzbar. Die Abgasgrenzwerte für die Komponenten Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe können mit Hilfe von Oxidationskatalysatoren deutlich unterboten werden. Problematisch gestaltet sich allerdings die Einhaltung der zukünftigen Grenzwerte für Stickstoffoxide und Partikel. In diesem Zusammenhang wurde in den letzten Jahren sehr viel Forschungsarbeit in die Entwicklung von innermotorischen Maßnahmen zur Schadstoffvermeidung und von geeigneten Abgasnachbehandlungssystemen investiert.

Die Rußpartikel können mit Hilfe von speziellen Filtern aufgefangen werden. Die Bildung der Rußpartikel ist eine Folge der inhomogenen Gemischbildung bei der dieselmotorischen Verbrennung. Daher spielt diese Schadstoffkomponente bei homogen betriebenen Ottomotoren keine Rolle. Obwohl die aktuellen Partikelgrenzwerte für die meisten Fahrzeuge durch motorische Maßnahmen eingehalten werden können, werden vor dem Hintergrund der aktuellen politischen und öffentlichen Diskussion immer mehr Partikelfilter in PKWs eingesetzt. Die Rußpartikel stehen unter Verdacht, Auslöser von Atemwegserkrankungen und Lungenkrebs zu sein.

Ein möglicher Ansatz zur Einhaltung der Stickstoffoxidgrenzwerte, der in dieser Arbeit gezeigt wird, ist die Harnstoff-SCR-Katalysatortechnologie. Das Verfahren ist aus dem Bereich der Kraftwerkstechnik bekannt. Als weiteres Verfahren kommt auch die NSR-Technik in Frage. Für die selektive katalytische Reduktion der Stickstoffoxide wird Ammoniak als

Reduktionsmittel eingesetzt. Da der Ammoniak sehr toxisch ist, wird für den mobilen Einsatz ein System favorisiert, bei dem Harnstoff durch Hydrolyse den gewünschten Ammoniak zur Verfügung stellt. Der Harnstoff ist das Endprodukt des Proteinstoffwechsels, er ist gesundheitlich völlig unbedenklich und wird in der Landwirtschaft im großen Rahmen als Düngemittel eingesetzt. Im Nutzfahrzeugbereich können Harnstoff-SCR-Katalysatorsysteme auf Basis der Harnstoff-Wasser-Lösung schon bezogen werden.

Ziel der hier vorliegenden Arbeit ist es, ein besseres Verständnis der SCR-Reaktion an Fe-basierten Katalysatoren zu erlangen und einen möglichen Reaktionsmechanismus zu postulieren. Hierzu werden im ersten Schritt verschiedene Katalysatorsysteme mit Eisen als Aktivkomponente synthetisiert und charakterisiert. Für einen Aktivitätsvergleich der synthetisierten Katalysatoren werden Standard-SCR-Messungen durchgeführt. Im Folgenden wird der Reaktionsmechanismus der SCR-Reaktion untersucht. Hierzu werden transiente DRIFTS-Experimente und SSITKA-Experimente herangezogen.

2 Grundlagen

Im Folgenden werden die Grundlagen der Abgasnachbehandlung in sauerstoffreichen Abgasen vorgestellt, das Hauptaugenmerk wird hierbei auf die NO_x -Minderung gelegt. Zur Entfernung von NO_x aus Kfz-Dieselaabgas gibt es verschiedene Möglichkeiten, zum einen die motorseitigen Primärmaßnahmen und zum anderen die katalysierte Nachbehandlung. Zu den Primärmaßnahmen zählt das Optimieren der Motorparameter, zum Beispiel die Temperaturverteilung und die Verweilzeit des Kraftstoff/Luft-Gemisches im Verbrennungsraum. Im Folgenden wird das Augenmerk auf die Abgasnachbehandlung gelegt, und die hier möglichen Techniken aufgezeigt.

2.1 Verfahren zur NO_x -Minderung aus sauerstoffreichen Abgasen

2.1.1 SCR-Verfahren

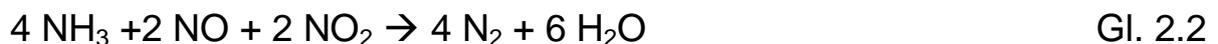
Unter SCR-Verfahren (engl. Selective Catalytic Reduction) versteht man die selektive katalytische Reduktion von NO_x zu N_2 und H_2O . Zur Reduktion des NO_x können dabei prinzipiell unterschiedliche Reduktionsmittel eingesetzt werden. Diese verschiedenen Verfahrensweisen werden nachfolgend genauer erläutert.

2.1.1.1 NH₃-SCR-Verfahren

Diese Variante der Abgasnachbehandlung wird bereits seit langem bei stationären Anwendungen eingesetzt. Hierbei werden die Stickstoffoxide an einem V₂O₅/WO₃/TiO₂-Katalysator mittels Ammoniak umgesetzt. Dem Abgasstrom kann das Reduktionsmittel auf verschiedene Weisen zugesetzt werden, wodurch nach folgenden Bruttogleichungen H₂O und N₂ als Hauptprodukte erhalten werden (Gl. 2.1). Diese Reaktion wird auch als Standard-SCR-Reaktion bezeichnet, da in modernen Dieselmotoren hauptsächlich Stickstoffoxide in Form vom NO gebildet werden.



Ist im Abgasstrang ein Oxidationskatalysator (DOC) enthalten, wird ein Teil des NO zu NO₂ oxidiert. Dies führt zu einem größeren NO₂/NO-Verhältnis als bei der Standard-SCR-Reaktion. Die Reaktion mit höherem NO₂ Anteil läuft auch schneller ab und wird daher als engl. fast-SCR-Reaktion bezeichnet (Gl. 2.2).



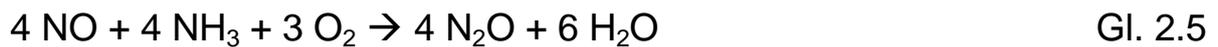
Steigt der NO₂ Anteil über 50% der Stickstoffoxide an, so läuft die Reaktion nach folgender Gleichung ab und führt zu einem erhöhten Ammoniakverbrauch.



Eine weitere mögliche Reaktion ist in Gleichung 2.4 gezeigt, diese trägt jedoch durch den hohen Sauerstoff-Anteil in Dieselaabgasen kaum zur NO-Reduktion bei.



Als Nebenreaktionen treten bei ungünstigen Bedingungen die folgenden Reaktionen auf, die zum einen zur Bildung des Treibhausgases Lachgas (N_2O) ($T > 400^\circ\text{C}$) und von Stickstoffoxiden ($T > 350^\circ\text{C}$) führen und zum anderen einen höheren Ammoniak Verbrauch mit sich bringen.

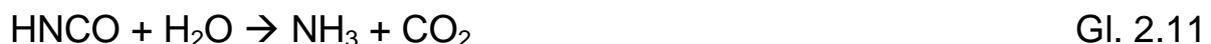


Bei Betrachtung der Reaktionsgleichungen 2.1 bis 2.4 kann man erkennen, dass die maximale Ausbeute von N_2 bei der Reduktion von NO_x bei einem NO/NH_3 -Konzentrationsverhältnis von eins erreicht werden sollte [2, 3]. Dies ist technisch jedoch kaum zu realisieren, da die Dosierung des Ammoniaks immer der NO_x -Konzentration im Abgas angepasst werden muss. Bei einer Überdosierung von Ammoniak kann dieses aus dem System austreten (Ammoniakschlupf). Um dies zu vermeiden, wird in der Praxis zumeist mit einem molaren NO/NH_3 -Verhältnis von 1:0,9 gearbeitet, unter diesen Voraussetzungen lassen

sich NO_x-Umsätze von bis zu 90% bei einem Ammoniakschlupf kleiner als 10 ppm erzielen.

Zur Bereitstellung des Ammoniaks im Automobil ist das Mitführen einer Ammoniakgasflasche sicherheitstechnisch bedenklich, weshalb auf Stoffe zurückgegriffen wird, welche das Ammoniak erst „on board“ freisetzen. In der Automobilindustrie wurde sich auf den Einsatz von Harnstoff, in Form von „AdBlue“ (DIN 70700), verständigt.

Da Harnstoff mit Wasser eine eutektische Lösung mit 32% Harnstoff bildet, sind hier große Volumina erforderlich, was im Automobil zu einer geringen Wirtschaftlichkeit führt. Im Nutzfahrzeugsektor ist diese Technik schon weit verbreitet, nun wird versucht, das System auch im PKW wirtschaftlich zum Einsatz zu bringen. Hierbei wird dem Abgasstrom gerade so viel Harnstoff über eine Pumpe-Düse-Einheit zugegeben, wie für die SCR-Reaktion benötigt wird. Das Wasser verdampft nach Eintritt in den heißen Abgasstrom, der Harnstoff wird an einem Hydrolyse-Katalysator in die gasförmigen Komponenten CO₂ und NH₃ zersetzt. Die Zersetzung läuft in zwei Stufen ab:



Im ersten Schritt bildet sich zuerst je ein Molekül NH₃ und Isocyanensäure (HNCO). Im zweiten Schritt reagiert die Isocyanensäure mit Wasser weiter zu einem zweiten NH₃ Molekül und CO₂. Als Problem ist hier die Bildung von NH₄NO₃ zu nennen [4], welches sich bei Temperaturen unter 150°C bildet und im Abgasstrang unkontrolliert abgeschieden wird.

2.1.1.2 HC-SCR-Verfahren

Beim HC-SCR-Verfahren werden Kohlenwasserstoffe, engl. hydrocarbons (HC), die bei der Aufbereitung des Kraftstoffes generiert werden können, als Reduktionsmittel für NO_x eingesetzt [5]. Mit diesem Verfahren werden allerdings recht geringe NO_x-Umsätze bei zudem geringer N₂-Selektivität erreicht, da der maximal erzielbare Wirkungsgrad abhängig vom Verhältnis der Kohlenwasserstoffe zu Stickoxiden sowie der Art der eingesetzten Kohlenwasserstoffe ist [6-8]. Die Reduktion kann vorzugsweise mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder kurzkettigen Olefinen durchgeführt werden, die in Gleichung 2.12 vereinfacht als „CH₂“ bezeichnet werden.



Als Katalysatoren werden in der HC-SCR-Technik Platin [9] oder mit Übergangsmetallen ausgetauschte Zeolithe (z. B. Cu-ZSM5) verwendet [10-12]. Die übergangsmetallausgetauschten Zeolithe sind bei Temperaturen oberhalb 300°C katalytisch aktiv. Hier muss man jedoch einschränkend beachten, dass die in Frage kommenden Zeolithe bei hohen Temperaturen in wasserenthaltendem Milieu instabil sein können. Platin ist im Temperaturintervall von 180-300°C katalytisch aktiv, weist hier jedoch auch eine hohe Selektivität zum nicht erwünschten Produkt N₂O auf. Des weiteren gibt es noch neuere Ansätze, welche auf Silber-Katalysatoren basieren [13]. Da die Kohlenwasserstoffe am Katalysator allerdings in höherem Maß mit dem im Abgasstrom enthaltenen Sauerstoff reagieren, ist leider nur eine geringe Selektivität im Bezug auf die NO_x-Reduktion vorhanden. Das HC-SCR-Verfahren bringt auch

einen wesentlichen Kraftstoffmehraufwand in der Größenordnung von 10-15% mit sich, was es aus betriebswirtschaftlicher Sicht als nicht geeignet für den Einsatz erscheinen lässt.

2.1.1.3 H₂-SCR-Verfahren

Die NO_x-Reduktion kann analog der HC-SCR-Technik prinzipiell auch durch H₂ erfolgen. Literaturergebnisse [14-18] zeigen, dass Platin und Perowskite als Katalysatoren eingesetzt werden können. Zwar ist bekannt, dass Platinkatalysatoren unter Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel hohe NO_x-Umsätze schon bei relativ tiefen Temperaturen bewirken, doch wird dabei bei den meisten Systemen NO_x hauptsächlich zu N₂O reduziert, das um ein Vielfaches mehr zum Treibhauseffekt beiträgt als CO₂ und dessen Bildung daher bedenklich ist. Einen neuen Ansatz zeigt hier das Pt/WO₃/ZrO₂-System, welches NO_x-Umsätze bis zu 80% schon bei 90°C liefert; die Selektivität in Bezug auf N₂ liegt bei 80-90% [19]. Der Wasserstoff muss bei diesem Verfahren on board generiert werden oder in geeigneten Speichermedien mitgeführt werden.

2.1.2 NO_x-Speicher-Reduktions-Verfahren

Beim NSR-Verfahren (NO_x-Speicher-Reduktions-Verfahren) erfolgt die Reduktion der Stickstoffoxide diskontinuierlich in zwei Schritten [20]. Der Katalysator besteht aus zwei Komponenten, einem Edelmetall

(Platin/Rhodium/Paladium) und NO_x-Speicherkomponenten, bei denen es sich um die basischen Substanzen Ba(OH)₂, CeO₂ und Al₂O₃ handelt. Das durch Oxidation von NO am Platin-Katalysator entstandene NO₂ wird unter Chemisorption an der NO_x-Speicherkomponente in Form von Nitrat eingespeichert. Dieser Schritt findet in der Magerphase des Motors statt. In dieser liegt ein Sauerstoffüberschuss ($\lambda > 1$) im Abgas vor. Dieser Zustand entspricht dem Normalbetrieb bei Dieselmotoren. Die chemisorbierten NO_x-haltigen Spezies werden dann in einem kurzzeitig durch die Motorsteuerung herbeigeführten fetten Abgasstrom am Rhodium reduziert. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass kein zusätzliches Reduktionsmittel mitgeführt werden muss, da dieses durch Kraftstoffnacheinspritzung zugeführt wird. Durch die Motorsteuerung werden abwechselnd oxidierende und reduzierende Verhältnisse im Abgasstrom geschaffen. In der mageren Phase wird das im Abgas enthaltene Kohlenmonoxid (CO) durch die Kohlenwasserstoffe (HC) an der platinhaltigen Katalysatoroberfläche zu Kohlendioxid (CO₂) und Wasser (H₂O) oxidiert. Eine schematische Darstellung dieses Prozesses ist in Abbildung 2.1 gezeigt.

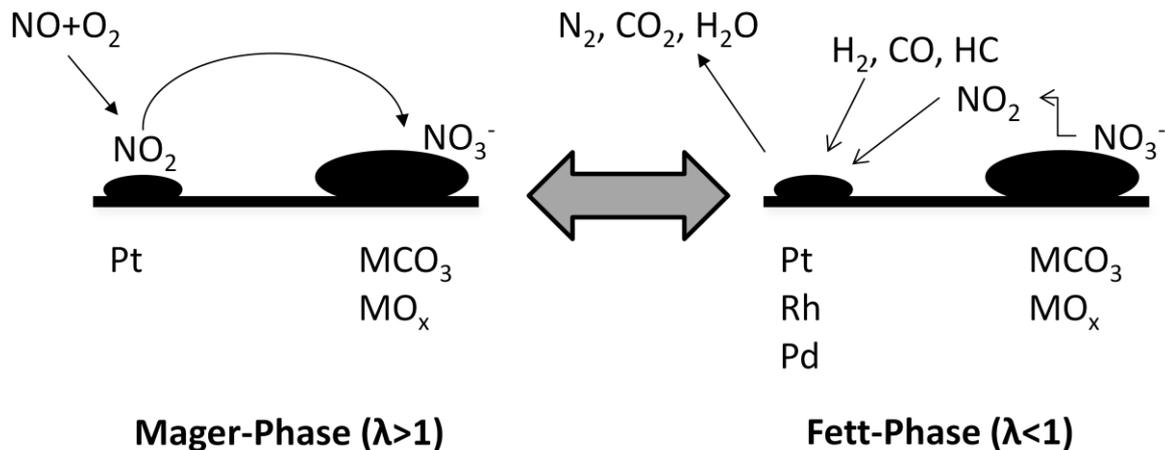


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Arbeitsweise eines NO_x -Speicher-Reduktions-Katalysators [21].

Problematisch bezüglich der Anwendung dieses Verfahrens ist der im Dieselkraftstoff enthaltene Schwefel, der bei der Verbrennung zu SO_2 und an der Platin-Komponente des Katalysators zu SO_3 oxidiert wird. Das so gebildete Schwefeltrioxid wird ebenfalls durch den basischen Speicher in Form von Sulfat adsorbiert. Dieses Sulfat ist jedoch thermodynamisch stabiler als das Nitrat und wird in den Fettphasen kaum vom Katalysator desorbiert. Daraus folgt eine langsame Vergiftung des Katalysators, die sich in der Abnahme der NO_x -Speicherfähigkeit bemerkbar macht.

2.1.3 Kombinierte Verfahren zur Entfernung von Ruß und NO_x

2.1.3.1 DPNR-Speicherkatalysator

Das DPNR-System (Diesel Particulate NO_x Reduction) reduziert gleichzeitig den Gehalt an Rußpartikeln und Stickstoffoxiden [22]. Dies

wird durch eine Kombination von optimierter motorischer Verbrennung, Abgasrückführung und Nachbehandlung des Abgases erreicht. Das System besteht aus einer Kombination von DPF und NSR. Der DPF ist hierbei ein Wall-Flow-Filter, welcher mit den aktiven Komponenten des NSR beschichtet ist.

2.1.3.2 SCRT-System

Das SCRT-System ist eine Kopplung von CRT (Continuously Regenerating Technology)- und SCR-Verfahren, welches für den Nutzfahrzeugsektor entwickelt wurde und dort auch schon in Serienanwendung ist. Hier wird ein Zwei-Stufen-System zur Schadstoffreduktion im Abgas eingesetzt. Die erste Stufe dient mit einem Oxidations-Katalysator mit nachgeschaltetem Diesel-Partikelfilter der Abscheidung von Ruß. Durch das CRT-Verfahren ist hier keine zyklische Regeneration notwendig, da mit Hilfe des Stickstoffdioxids, welches sich am Oxidationskatalysator bildet, in einem Temperaturbereich von 200 bis 450°C eine kontinuierliche Oxidation der Rußrückstände im Filter stattfindet [23, 24]. In der zweiten Reinigungsstufe werden dann mit einem SCR-Katalysator die Stickstoffoxide im Abgas gemindert.

2.1.3.3 Bluetec®

Unter dem Namen Bluetec® fasst Mercedes-Benz Dieselmotoren mit Abgasnachbehandlungssystemen zusammen, welche die strengsten Emmisionsvorschriften erfüllen. Es gibt zwei verschiedene Systeme welche sich hinter dem Synonym Bluetec® verstecken, zum einen eine

Kombination von Oxidationskatalysator und Partikelfilter mit einem NO_x -Speicherkatalysator sowie einem zusätzlichen SCR-Katalysator. Das hier angewandte Prinzip beruht darauf, dass das in der fetten Phase generierte NH_3 am SCR-Katalysator adsorbiert und damit in der Magerphase durchgebrochenes NO_x reduziert [25]. Als weitere Kombination kommt zur Stickstoffoxidminderung AdBlue zum Einsatz.

Als Nachteile sind jedoch anzubringen, dass man durch dieses System etwa 5% Leistungsverlust hat und es zu einer Erhöhung des Anschaffungspreises von etwa 1200 Euro führt.

2.2 Metalloxidkatalysatoren für den SCR-Prozess

Die meisten Katalysatoren der SCR-Einheit für industrielle Zwecke basieren auf einem Gemisch von Titan, Wolfram und Vanadium oder Vanadium Molybdän Oxiden [26, 27]. Es wird noch von vielen weiteren Katalysatorzusammensetzungen berichtet, wobei diese mehr oder weniger selektiv für diese Reaktion sind [28]. Viele reine Metalloxide, darunter auch Vanadiumoxid und vor allem Vanadiumoxid auf verschiedenen oxidischen Trägersystemen wie Aluminium, Silicium, Zirkon und Titan (welches sich heute durchgesetzt hat), wurden sehr genau untersucht. Dazu kommen noch Eisen-, Kupfer-, Chrom- und Magnesiumoxide, welche auch als Aktivkomponenten in SCR Katalysatoren getestet wurden [29, 30]. Mit denselben Übergangsmetallen werden auch Zeolithe modifiziert, hier im speziellen die Zeolithe X, Y und ZMS5 [31-41].

Sowohl an $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ als auch am Fe-ZSM5 Katalysator wurden sehr viele Studien zum Mechanismus der NH_3 -SCR-Reaktion durchgeführt. Diese zeigen, dass der Mechanismus abhängig von der

eingesetzten Aktivkomponente und vom Trägermaterial ist. Topsøe et.al. [42] haben ein Reaktionsschema (Abbildung 2.2) postuliert, in dem die Reaktion auf einem Eley-Rideal-Modell basiert. Die SCR-Reaktion startet mit der Adsorption von NH_3 an Brønstedsäure Zentren ($\text{V}^{5+}\text{-OH}$). Das adsorbierte Ammoniak wird dann durch den Transfer eines Protons auf $\text{V}^{5+}=\text{O}$ aktiviert, was zur Reduktion dieses Vanadiums führt. Anschließend reagiert ein gasförmiges oder schwach gebundenes NO mit diesem aktivierten Ammoniak. Dies führt zur Bildung der Produkte N_2 und H_2O . Bei dieser Reaktion bleibt dann ein reduziertes Vanadiumzentrum übrig. In einem letzten Schritt des Katalyse-Zyklus wird dieses reduzierte Zentrum wieder mit Sauerstoff zu $\text{V}^{5+}=\text{O}$ oxidiert [26, 43, 44]. Da unter Reaktionsbedingungen reduzierte Vanadiumspezies gefunden werden, liegt es nahe, dass die Reoxidation des Katalysators der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

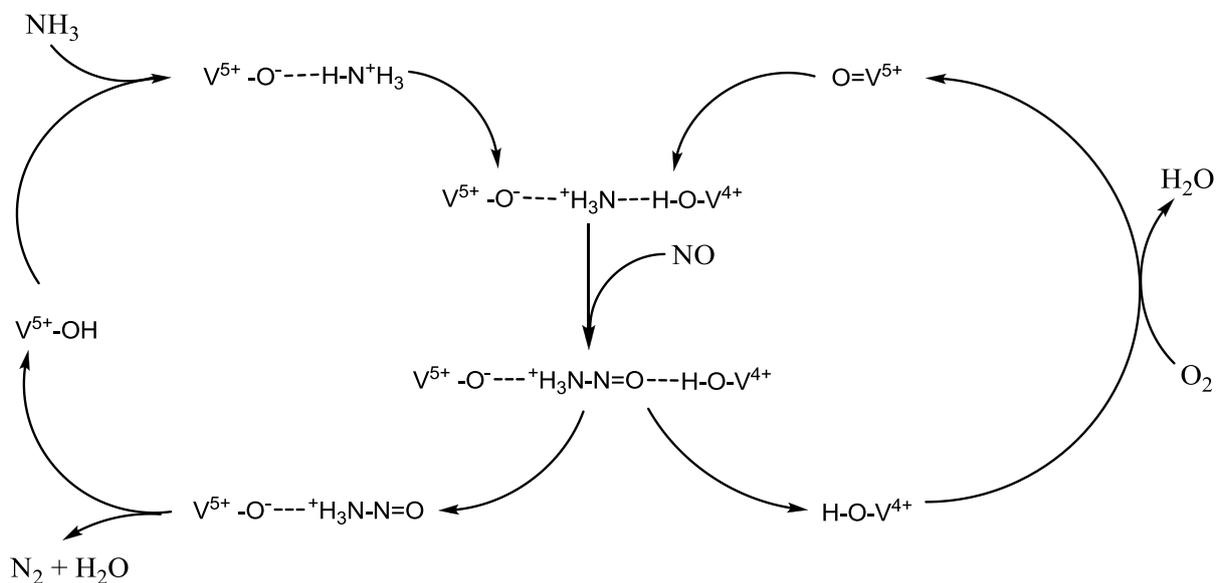


Abbildung 2.2: Reaktionsschema nach Topsøe et.al. [42]

Für die SCR-Reaktion am Fe-ZSM5-Katalysator haben Long und Yang [45] ein Reaktionsschema (Abbildung 2.3) vorgeschlagen. Danach wird Ammoniak schnell an die Brønsted-Säurezentren absorbiert, wobei sich NH_4^+ Ionen bilden und NO wird an Fe^{3+} Zentren mit Sauerstoff zu NO_2 oxidiert. Diese Oxidation ist jedoch im Vergleich zu der Ammoniakadsorption recht langsam. Im nächsten Schritt reagiert ein NO_2 Molekül mit zwei benachbarten Ammoniumionen und bildet den aktiven Komplex, $\text{NO}_2(\text{NH}_4^+)_2$. Die kleine Porengröße des ZSM5-Zeolithen erleichtert die Bildung dieses Komplexes. Im letzten Schritt reagiert dieser aktive Komplex mit einem NO Molekül zu den Produkten N_2 und Wasser, was den Katalysezyklus schließt.

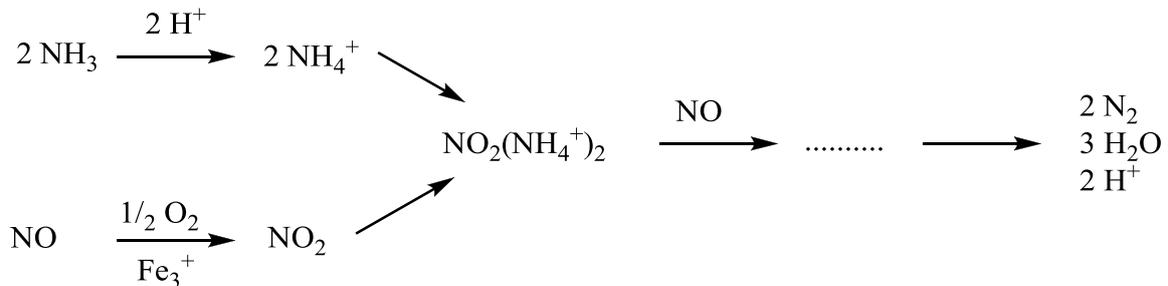


Abbildung 2.3: Reaktionsschema am Katalysator Fe-ZSM5 nach Long und Yang [45].

Dieses Reaktionsschema ist identisch mit dem an H-ZSM5-Katalysatoren [46] und an Eisen getauschtem TiO_2 [47].

Für die Standard-SCR-Reaktion am 0.25Fe/HBEA-Katalysator haben Kureti et. al. [48-50] einen Mechanismus postuliert. Hierbei handelt es sich um einen Redox-Mechanismus (Abbildung 2.4). Hierfür müssen an benachbarten Eisenzentren NH_3 und NO_x absorbieren, dies führt zu einer partiellen Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} . Die Reoxidation findet dann mit Sauerstoff aus der Gasphase statt. Die Sorption bzw. Desorption von

NH₃ am Zeolith ist um einiges schneller, als die eigentliche SCR-Reaktion, somit kann es zu einigen Sorptions und Desorptions Vorgängen von NH₃ kommen, bevor es zu einer Reaktion an einem Fe-Zentrum kommt. Möglicherweise ist die hohe SCR-Aktivität des Katalysators mit diesem spill-over vom Zeolith zum Eisen zu erklären.

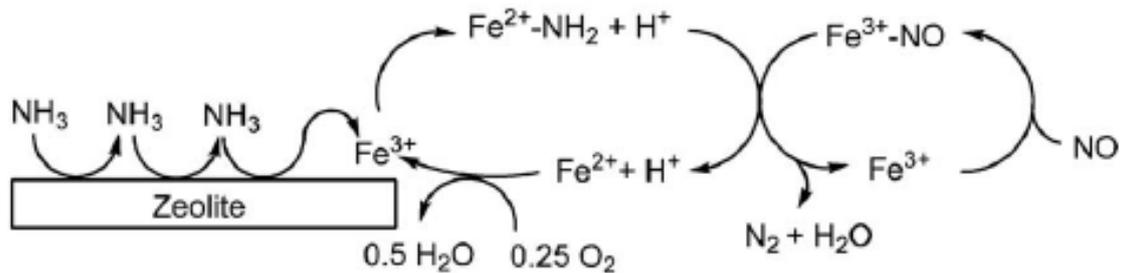


Abbildung 2.4: Vorgeschlagener Mechanismus der Standard-SCR-Reaktion am Fe/HBEA-Katalysator [49].

Für die schnelle SCR-Reaktion haben Ciardelli et. al. [51-58] ein Reaktionsschema (Abbildung 2.5) aufgestellt. Hier ist zu erkennen, dass für die Reaktion ein Gemisch aus NO und NO₂ notwendig ist. Im linken Zweig des Reaktionsschemas ist zu erkennen, dass es bei Abwesenheit von NO zu einem Erliegen der SCR-Reaktion unter Bildung von Ammoniumnitrat kommt. Dies geschieht durch die Reaktion von Salpetersäure mit am Katalysator adsorbiertem Ammoniak. Die Salpetersäure bildet sich durch Dimerisierung von NO₂ zu N₂O₄, welches anschließend mit H₂O zu Salpetriger- und Salpetersäure reagiert. Die salpetrige Säure reagiert nun mit Ammoniak über das instabile Zwischenprodukt Ammoniumnitrat weiter zu den Produkten N₂ und H₂O. Ist nun jedoch auch NO im Abgasstrom enthalten, kann das gebildete Ammoniumnitrat welches mit Salpetersäure im Gleichgewicht steht, abgebaut werden. Hierzu reagiert das NO mit der Salpetersäure unter

Grundlagen

Bildung von NO_2 und salpetriger Säure. Diese kann dann wieder mit Ammoniak zu den gewünschten Produkten N_2 und H_2O reagieren.

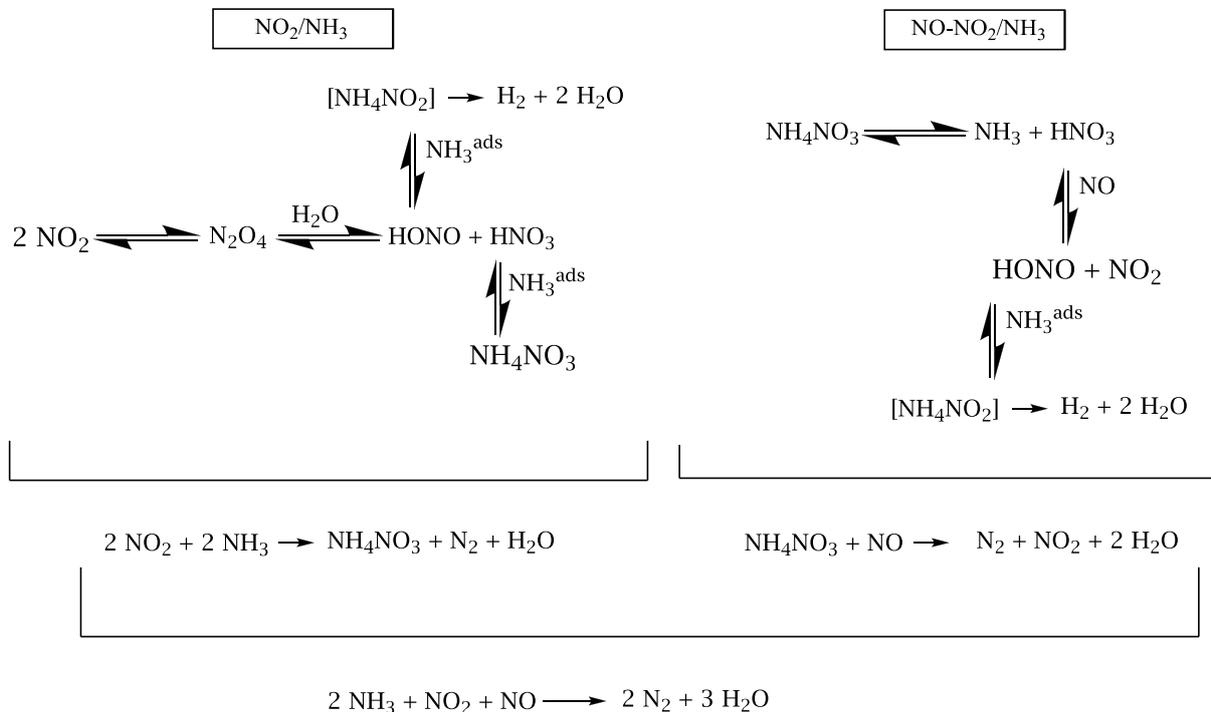


Abbildung 2.5: Reaktionsschema der schnellen SCR-Reaktion [54].

3 Verwendete Analysemethoden

3.1 Methoden zur Charakterisierung von Feststoffen

Zur Charakterisierung von festen Katalysatoren ist eine Vielzahl von Methoden bekannt, welche man in Ex-situ- und In-situ-Methoden unterteilen kann. In-situ-Methoden dienen zur Katalysatoruntersuchung unter Reaktionsbedingungen. Als typische Ex-situ-Methoden können z. B. die Atomabsorptionsspektrometrie und die BET-Methode genannt werden. Durch Anwendung der nach Brunauer, Emmet und Teller benannten BET-Methode lässt sich die spezifische Oberfläche des Katalysators bestimmen. Viele der Untersuchungsmethoden [59], die zum Studium von heterogen katalysierten Reaktionen eingesetzt werden, beruhen darauf, dass man Teilchenstrahlen wie Elektronen oder Ionen auf den Katalysator sendet. Aus der Veränderung dieser Materiestrahlen (Energie, Impuls u. a.) kann man Rückschlüsse auf die Struktur des Festkörpers ziehen. Diese Methoden setzen allerdings voraus, dass man im Vakuum, also unter Ex-situ-Bedingungen, arbeitet. Zur Untersuchung von Katalysatoren unter In-situ-Bedingungen greift man dagegen auf Techniken zurück, die elektromagnetische Strahlung (IR, UV-VIS, Röntgen) verwenden, die eine reaktive Atmosphäre durchdringen kann. Die Infrarotspektroskopie hat sich daher zu einer etablierten Methode für solche Untersuchungen entwickelt.

3.1.1 Stickstoff-Physisorption

Mit Hilfe der Stickstoff-Sorption kann die spezifische Oberfläche eines porösen Festkörpers bestimmt werden. Nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller [60-62] wird die spezifische Oberfläche des Substrates mit Hilfe der Adsorptionsisothermen von gasförmigen N₂ bei -196°C ermittelt (DIN 66131). Hierbei wird die Mehrschichtenadsorption berücksichtigt. Anhand der BET-Gleichung (Gl. 3.1) kann die Stoffmenge an N₂ bestimmt werden, die für die Ausbildung einer monomolekularen Schicht notwendig ist.

$$\frac{p/p_0}{n_{ads} \times (1 - p/p_0)} = \frac{1}{n_{mono} \times C} \times \frac{C - 1}{n_{mono} \times C} \times p/p_0 \quad \text{Gl. 3.1}$$

p	= Gleichgewichtsdruck des Adsorptivs	[Pa]
p ₀	= Sattdampfdruck des reinen Adsorptivs	[Pa]
n _{ads}	= spezifische Stoffmenge	[mol]
n _{mono}	= spezifische Stoffmenge in der Monoschicht	[mol]
C	= BET-Konstante	[-]

Mittels des Platzbedarfes eines N₂-Moleküls ergibt sich nach Gl. 3.2 die spezifische Oberfläche S_{BET} des Substrates.

$$S_{BET} = n_{mono} \times S \times N_L \quad \text{Gl. 3.2}$$

S _{BET}	= spezifische Oberfläche nach BET	[m ² /g]
S	= Platzbedarf des Adsorptivmoleküls	[m ² /g]
N _L	= Avogadrozahl	[mol ⁻¹]

Zur Ermittlung der BET-Oberfläche wird das jeweilige Material für zwei Stunden bei 350°C in einem N₂-Gasstrom ausgeheizt, um adsorbierte Spezies, die möglicherweise das Messergebnis verfälschen würden, zu entfernen. Da der Gleichgewichtsdruck des Adsorptivs von der Stoffmenge der zu untersuchenden Substanz abhängt, liegt die größte Fehlerquelle in der Bestimmung der Einwaage und ist mit ca. 1% anzunehmen.

Die Aufnahme der Adsorptionsisothermen erfolgt in dieser Arbeit mittels eines Messgerätes des Typs Sorptomatic 1990 der Firma Porotec.

3.1.2 Atomabsorptionsspektroskopie

Die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) ist ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Element-Massengehalte der Aktivkomponenten [63, 64]. Diesem Messverfahren liegt die sogenannte Resonanzabsorption in Gasen zugrunde, d.h. ein im atomaren Zustand befindliches Gas sorbiert aus einem polychromatischen Lichtstrahl nur Lichtquanten bestimmter Wellenlängen, geht in einen angeregten Zustand über und schwächt dabei die Intensität der entsprechenden Spektrallinie [65]. Das Lambert-Beer-Gesetz (Gl. 3.3) gibt den Zusammenhang zwischen der Intensität des eingestrahnten Lichts und der Intensität nach Durchlaufen der Probe wieder.

$$E = -\lg \frac{I}{I_0} = \varepsilon * c * d \quad \text{Gl. 3.3}$$

E = Extinktion [-]

Verwendete Analysemethoden

I_0	= Intensität des eingestrahlteten Lichtes	[-]
I	= Intensität des Lichts nach Durchlaufen der Probe	[-]
ε	= molarer dekadischer Extinktionskoeffizient	[1/mol*cm]
C	= Konzentration der zu bestimmenden Lösung	[mol/l]
d	= Schichtdicke	[cm]

Der in Gl. 3.3 gezeigte lineare Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration gilt nur bei kleinen Konzentrationen der zu untersuchenden Lösungen.

Für die AAS-Messung müssen die Metalle auf den Katalysatoren erst in Lösung gebracht werden. Dies geschieht durch einen Aufschluss mit Königswasser und H_2O_2 bei Siedehitze über 2h. Die Messung erfolgt nach dem sogenannten Standardkalibrierungsverfahren, wobei zuerst die Extinktion von bekannten Kalibrierlösungen gemessen (Wiederfindungsrate) wird. Aus der daraus resultierenden Kalibriergeraden kann dann der Metallgehalt der zu bestimmenden Lösung abgelesen werden. Der Fehler dieses Verfahrens liegt bei ca. 2%. Die Messungen in dieser Arbeit werden mit Hilfe eines Atomabsorptionsspektrometers vom Typ AAS 4100 der Firma Perkin-Elmer/Überlingen durchgeführt.

3.1.3 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction, XRD) ist die Methode der Wahl zur Untersuchung der kristallinen Struktur der eingesetzten Katalysatoren. Man macht sich bei ihr die Eigenschaft zunutze, dass Kristalle Röntgenstrahlung, d.h. Strahlung mit einer Wellenlänge in der Größenordnung der interatomaren Abstände (ca. $10^{-10}m$), beugen. Mit

Hilfe des erhaltenen Beugungsbildes (Diffraktogramm) kann die vorliegende Struktur bestimmt werden, da die Diffraktogramme charakteristisch für die zugrundeliegenden Kristallstrukturen sind. Die Bragg-Gleichung (Gl. 3.4) beschreibt die Röntgenbeugung, nach der es zur positiven Interferenz der an der Netzebene des Kristalls gebeugten Strahlen kommt, wenn gilt [66, 67]:

$$n * \lambda = 2 * d * \sin \theta \quad \text{Gl. 3.4}$$

λ	= Wellenlänge = 1,5405 (für Cu-K _{α} -Strahlung)	[nm]
d	= Netzebenenabstand	[nm]
θ	= Beugungswinkel (Braggwinkel)	[°]
n	= Ordnung der Beugung	[-]

Die im Folgenden dargestellten Messungen der pulverförmigen Proben werden an einem Diffraktometer vom Typ 501 der Fa. Siemens/Karlsruhe mit gekoppeltem $\theta/2\theta$ -Antrieb durchgeführt. Die Einstellungen bei den Messungen sind im Weiteren aufgelistet; verwendete Röntgenstrahlung: Cu-K _{α} -Strahlung mit einer mittleren Wellenlänge von 1,5405 nm, Röhrenspannung: 40 kV, Röhrenstrom: 30 mA, Anfangswinkel in 2θ : 20°, Endwinkel in 2θ : 80°, Schrittweite: 0,02°, Messzeit pro Schritt: 4 sec

3.1.4 Diffuse Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie

Die DRIFT-Spektroskopie ist eine spezielle Messtechnik der IR-Spektroskopie. Die Grundlage der IR-Spektroskopie ist die Wechselwirkung der Probe mit elektromagnetischen Wellen im IR-Bereich (Wellenlänge λ zwischen 2,5 und 50 μm). In diesem Wellenlängenbereich werden Moleküle durch die Strahlung zu Schwingung und Rotation angeregt. Durch die allgemeinen Auswahlregeln sind jedoch nur solche Schwingungen IR-aktiv, bei denen es zu einer Änderung des Dipolmomentes kommt.

Die Vorteile der diffusen Reflexion liegen insbesondere in der unkomplizierten Probenvorbereitung. Die Katalysatoren können als Pulver oder Pellets direkt eingesetzt werden, sodass auf die Presslingspräparation, welche zu strukturellen Veränderungen führen könnte, verzichtet werden kann. Dadurch herrschen nahezu dieselben Bedingungen wie in der Festbetschüttung im Reaktor. Außerdem können im Gegensatz zur Transmission auch stark absorbierende Proben untersucht werden. Ein weiterer Vorteil ist die hohe Empfindlichkeit der diffusen Reflexion.

Um die optischen Eigenschaften sämtlicher Bauteile im Strahlengang des Gerätes zu berücksichtigen, wird die Intensität des diffus reflektierten Lichtes der Probe im Verhältnis zu der eines Standards bestimmt:

$$R_{\infty}(\textit{Probe}) = \frac{R_{\infty}(\textit{Analytspektrum})}{R_{\infty}(\textit{Standard})} \quad \text{Gl. 3.5}$$

R_{∞} = Reflexionsgrad bei unendlicher Schichtdicke

Zur Aufnahme der Hintergrundspektren wird immer das unbehandelte Katalysatorpulver verwendet.

Die in dieser Arbeit verwendete Hochtemperatur-DRIFTS-Zelle der Firma Spectra Tech (P/N 0030-103) verfügt über eine Gaszufuhr und erlaubt somit in-situ-Analysen. Der Probenträger besteht aus Korund und hat einen Innendurchmesser bzw. eine Höhe von jeweils 5 mm. In diesem ist ein NiCr-Ni-Thermoelement angebracht, das sich zentral auf einer Höhe von etwa 4 mm befindet. Dieses Thermoelement wird auch für die Steuerung der Heizung des Trägers verwendet. Die Zelle sowie die verwendete DRIFTS-Optik (P/N 0030-012) stammen von der Firma Spectra Tech (Shelton, USA). Das bei den Untersuchungen verwendete FTIR-Spektrometer ist vom Typ Nicolet 5700 (Thermo Electron, Waltham, USA). Die Spektren werden bei 50°C Probentemperatur und bei einem Gesamtvolumenstrom von 500 ml/min aufgenommen[68].

3.1.5 Ultraviolett-Spektroskopie

Die Spektroskopie in diffuser Reflexion im ultravioletten und sichtbaren Bereich des Lichts (engl. DR-UV/VIS) beruht auf denselben Grundlagen wie die IR-Spektroskopie, nur die eingesetzte Wellenlänge des Lichtes und die Art der Anregung unterscheiden sich. Durch die DRUV/Vis-Messungen erhofft man sich eine genauere Charakterisierung der Fe-oxo Spezies, welche auf der Trägeroberfläche vorliegen. Hierzu macht man sich die LMCT-Übergänge (ligand to metal charge transfer) zunutze. Dabei handelt es sich um einen Elektronentransfer von einem Teil des Komplexes zu einem anderen. In diesem Fall geht das Elektron

von einem Orbital, welches überwiegend Sauerstoffcharakter hat, in eines, das überwiegend Metallcharakter besitzt, über. Ein charge-transfer-Übergang kann als interner Redoxvorgang betrachtet werden [69]. Im speziellen Fall hier geht es um die Übergänge von Sauerstoff zu den d-Orbitalen von Eisen. Für oktaedrische Eisenoxidstrukturen können die Energien folgenden Übergängen zugeordnet werden ${}^1t_{2u}$ und ${}^2t_{1u}$ zu ${}^2t_{2g}$ und 2e_g , wobei bei tetraedrischer Konfiguration die Übergänge zwischen den 1t_1 zu 4t_2 und 2e Orbitalen stattfinden [70].

Des Weiteren gibt es noch d-d-Übergänge, diese sind nach Laporte eigentlich verboten, da in zentrosymmetrischen Molekülen, zu welchen oktaedrische Komplexe zählen, alle d-Orbitale gerade sind und das Laport-Verbot nur solche d-d-Übergänge erlaubt, bei denen die Parität wechselt. Dieses Verbot wird jedoch auch umgangen, z.B. durch unsymmetrische Schwingungen im Komplex, wodurch die strikte oktaedrische Konfiguration aufgehoben wird. Diese d-d-Übergänge sind jedoch um einen Faktor 10^3 geringer als die LMCT-Übergänge und spielen deshalb bei den gezeigten Spektren keine Rolle [71-73].

Die Frequenz der LMCT-Übergänge hängt auch sehr von der Größe der vorliegenden Eisen-Spezies ab. Nach Perez-Ramirez et al. [74] können drei verschiedene Eisenoxid-Einheiten unterschieden werden: 1) isolierte oder zumindest sehr kleine Cluster, wie z.B. bimolekulare Cluster ($\lambda < 300$ nm), 2) oligomere ($\lambda = 300-400$ nm) und 3) stark aggregierte Eisenoxid-Einheiten ($\lambda > 400$ nm) [75]. Dies ist natürlich eine recht grobe Unterteilung und in den Spektren fällt die Trennung nach den verschiedenen Wellenlängenbereichen auch nicht klar aus [76-78].

Die UV/Vis-Messungen werden an Luft mit einem Zweikanalspektrometer Cray (DRA CA-301) der Firma Varian bei einer Scanngeschwindigkeit von 200 nm/min durchgeführt. Das Spektrum wird

in einem Bereich von 200-800 nm mit einer Auflösung von 1 nm aufgenommen. Für die Messung wird ein Probenträger mit einer kreisförmigen Mulde (Durchmesser 12 mm, Tiefe 6 mm) mit etwa 100 mg Probe gefüllt und anschließend mit einem Quarzglasdeckel verschlossen. Als Referenz dient ein Standard (Spectralon-99-010). Die Daten werden analog der DRIFT-Spektroskopie in der Kubelka-Munk Darstellung ausgewertet.

3.1.6 Temperaturprogrammierte Desorption

Zur Durchführung der Temperaturprogrammierten Desorption (TPD) zum Quantifizieren bestimmter Oberflächenzentren wird die Katalysatorprobe bei einer festgelegten Temperatur T_0 mit einer gasförmigen Komponente beaufschlagt, bis keine weitere Adsorption mehr stattfindet. Nach dem Spülen mit einem inerten Trägergasstrom wird die Temperatur linear erhöht, wobei die adsorbierten Spezies schrittweise wieder desorbieren. Die Konzentration der desorbierten Spezies im Trägergasstrom wird mittels geeigneter Analysemethoden erfasst.

Die TPD beruht auf der Tatsache, dass bestimmte Gase (z.B. Ammoniak) selektiv an charakteristischen Oberflächengruppen einer Feststoffoberfläche sorbiert werden.

Zur Ammoniak TPD werden 5g Katalysator in Inertgas 30 min lang bei 500°C ausgeheizt, dann auf 250°C abgekühlt. Bei 250°C wird 1 h mit 500 ppm NH_3 in N_2 bei einem Fluss von 500 ml/min sorbiert. Nach Spülen mit N_2 wird mit einer Rampe von 10 K/min auf 600°C aufgeheizt und dabei der austretende Ammoniak mittels NDIR gemessen.

3.1.7 Mößbauer-Spektroskopie

Die Mößbauer-Spektroskopie wird eingesetzt um die Struktur und Art der Eisen-Spezies zu untersuchen. Der grundlegende Effekt ist die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von γ -Strahlung [79-81]. Die große Bedeutung liegt in der extrem hohen Energieauflösung, die es u.a. auch erlaubt, die chemische und kristallographische Umgebung (insbesondere deren Änderungen) des Mößbauer-Kerns zu untersuchen [82]. Das zweifellos wichtigste Mößbauer-Isotop bei Analysen ist das ^{57}Fe . Die Messanordnung besteht aus einem meist elektrodynamischen Antrieb der radioaktiven Quelle, der neben einer Antriebsspule über eine weitere Messspule zur elektronischen Regelung der Relativgeschwindigkeit der Quelle gegenüber dem Absorber, welcher die zu untersuchende Probe ist, verfügt. Der Absorber enthält die gleichen Kerne wie die Quelle. Die Bewegung der Quelle erzeugt eine Dopplerverschiebung $\Delta E/E = v/c_0$ [70]. Das entspricht einer Geschwindigkeit von $0,19 \text{ mm s}^{-1}$ für eine Energieverschiebung die der natürlichen Linienbreite von ^{57}Fe entspricht. Dadurch würde sich bei einer höheren Geschwindigkeit eine Aufhebung der Resonanz ergeben, falls der Quelle und dem Absorber ein gleiches Signal mit der natürlichen Linienbreite zuzuordnen wäre. Andererseits ergibt sich aber eine sehr gute Möglichkeit ein kompliziertes, aus mehreren Signalen bestehendes, Spektrum eines Absorbers abzutasten, wenn die Quelle nur ein schmales Signal aussendet. Eine andere Nachweismöglichkeit mit dieser hohen Selektivität ist nicht bekannt geworden. Die Relativgeschwindigkeit der Quelle ist die unabhängige, die zugehörige Zählrate die abhängige Variable im Mößbauer-Spektrum. Eine durch die

gewünschte Auflösung bestimmte endliche Zahl von Geschwindigkeiten zwischen dem negativen und positiven Maximalwert wird durch den Antrieb realisiert. Die Maximalgeschwindigkeit hängt vom Mößbauer-Isotop und der Probe ab und liegt bei ^{57}Fe etwa im Bereich von 12-15 mm s^{-1} . Wenn sich die Kerne der Quelle und Absorber in gleicher Umgebung befinden, zeigt sich bei der Darstellung der γ -Zählrate über der Relativgeschwindigkeit eine Linie bei $v = 0 \text{ mm s}^{-1}$. Im Allgemeinen Fall ergibt sich jedoch eine Aufspaltung der Linie und eine Verschiebung gegen $v = 0$ wegen elektrischer und magnetischer Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronenhülle.

Die Mößbauerspektren aus dieser Arbeit wurden bei Temperaturen von 295 K mit Hilfe eines Mößbauer-Spektrometer der Firma Wissel Electronics Starnberg/Deutschland sowie einem Mößbauer Spektrometer CM-2201 vom Institute for Analytical Instrumentation St.Petersburg/Russland aufgenommen. Die benutzte Strahlenquelle beruht auf ^{57}Co Atomen welche in einer Chrommatrix eingebunden sind und hat eine durchschnittliche Aktivität von 1,5 GBq. Zur Spektrenaufnahme wurden Detektoren der Firma LND Inc. Ocean Side, New York/USA mit einer Spannung zwischen 1800 und 1950 V verwendet. Die Proben (300 mg) wurden in verschließbare zylindrische Behälter aus Plexiglas mit einem Innendurchmesser von 19 mm eingebracht. Proben welche keine magnetische Aufspaltung der Spektren zeigen, werden mit einer maximalen Geschwindigkeit von $\pm 3,6 \text{ mm s}^{-1}$ gemessen, während bei magnetischer Aufspaltung die maximale Geschwindigkeit $\pm 12,3 \text{ mm s}^{-1}$ ist. Alle gemessenen Spektren wurden in Bezug zu einer α -Fe-Folie (Goodfellow) aufgenommen.

3.2 Methoden zur Gasphasenanalyse

3.2.1 Chemilumineszenz

Das Chemilumineszenz-Verfahren zur Detektion von NO beruht auf der Reaktion von NO mit Ozon, wobei NO₂ und O₂ entstehen. Ein Teil der NO₂-Moleküle wird zunächst in einen angeregten Zustand (NO₂^{*}) überführt. Unter Aussendung von Photonen fallen diese nach einer gewissen Zeit wieder in den Grundzustand zurück.



Die Intensität der Strahlung, als Folge der Chemilumineszenz-Reaktion, ist direkt proportional zur NO-Konzentration und wird mit einem Photomultiplier gemessen. Zur Summenbestimmung von NO und NO₂ wird das im Gasgemisch enthaltene NO₂ vor der Reaktionskammer in einem Konverter bei 400°C katalytisch zu NO reduziert. Es wird ein Gerät der Firma Eco Physics (München) vom Typ CLD- 700 EL ht eingesetzt. Der Messbereich wird bei 0-1000 ppm eingestellt. Es kann zu Querempfindlichkeiten mit NH₃ kommen. Um dies auszuschließen, wird vor der NO/NO₂ Messung eine Waschflasche mit konzentrierter Phosphorsäure installiert.

3.2.2 Nichtdispersive Infrarot-Spektroskopie

Mit Hilfe der NDIR-Spektroskopie wird NH_3 bei den TPD-Experimenten gemessen. Moleküle, deren Dipolmoment sich während einer Schwingung ändert, besitzen die Fähigkeit, Infrarotstrahlen zu absorbieren [60, 83].

Ein Heizwendel erzeugt die benötigte IR-Strahlung, die in zwei Strahlenbündel von gleicher Intensität aufgeteilt wird. Die Strahlenbündel durchlaufen im Folgenden eine Mess- und eine Vergleichsküvette, an die sich die Filterküvetten anschließen. Ein pneumatischer Strahlungsdetektor erfasst die durch ein Chopperrad abwechselnd freigegebene Strahlung aus Mess- und Vergleichsseite und setzt diese in ein Spannungssignal um.

Der pneumatische Strahlungsdetektor ist mit demselben Infrarot-aktiven Gas gefüllt, das auch vom Analysator gemessen werden soll. Wird durch das Gas im Detektor ein Teil der Strahlung absorbiert, so erwärmt sich das Gas, dehnt sich aus und strömt durch einen Mikroströmungsfühler in eine Ausgleichskammer. Da bei dem eingesetzten Gerät vom Typ Binos 1.1 (Leybold-Heraeus) keine Wellenlängenselektion vorgenommen wird, bezeichnet man es als Nicht-Dispersive-Infrarot-Spektrometrie (NDIR). Der Messbereich liegt bei 0-500 ppm. Fehlerquellen bei der Messung liegen bei Temperaturschwankungen an der Messküvette, welche durch die vorhandene Klimaanlage im Labor jedoch ausgeschlossen werden können und beim eingesetzten Kalibriergas. Die Spezifikation laut Hersteller ist $\pm 2\%$.

3.2.3 Chemische Ionisations-Massenspektrometrie

Zur Durchführung von SSITKA-Experimenten (engl. Steady-state-isotopic-transient-kinetic-analysis) wird ein Chemisch Ionisierendes Massenspektrometer eingesetzt. Bei der klassischen Massenspektrometrie (MS) werden ionisierte Probenmoleküle in einem Magnetfeld nach ihrer Masse getrennt und anschließend detektiert. Es gibt verschiedene Möglichkeiten die Probenmoleküle zu ionisieren. Gängige Massenspektrometer verwenden die Elektronenstoß-Ionisation; hierbei werden die Probenmoleküle mit Elektronen beschossen, die zuvor aus einer Glühkatode emittiert und anschließend in einem elektrischen Feld beschleunigt werden. Das Problem dieser Ionisationsmethode ist die Fragmentation der Probenmoleküle durch die hoch energetischen Elektronen. Dieses Problem wird bei der chemischen Ionisation (CIMS) umgangen, indem in einem ersten Schritt Quellgasionen mittels Elektronenstoß erzeugt und die Probenmoleküle dann schonend mit diesen Quellgasionen ionisiert werden. Hierdurch kann man eine Fragmentation fast vollständig vermeiden. Die verschiedenen Ionisierungsenergien und Ionisierungsgase sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Als Trennfeld kommt ein Quadrupol-System zum Einsatz, zur Detektion wird dann ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) benutzt. Die Untersuchungen werden an einem chemisch ionisierenden Massenspektrometer der Firma V&F (Österreich) vom Typ Airsense 500 durchgeführt. Als Fehlerquellen bei den Messungen können Querempfindlichkeiten bei gleicher Masse z.B. N_2O (44 m/z) und CO_2 (44 m/z) oder geringen Massendifferenzen z.B. NH_3 (17m/z) und $^{15}\text{NH}_3$ (18 m/z) auftreten.

Tabelle 3.1: Ionisierungsenergie und Ionisierungsgas für ausgewählte Moleküle bei der CIMS [84].

Komponente	Ionisierungsenergie [eV]	Ionisierungsgas
N ₂	15,58	Hg ⁺
O ₂	12,07	Xe ⁺
CO	14,01	Kr ⁺
CO ₂	13,77	Kr ⁺
H ₂ O	12,61	Xe ⁺
NO	9,26	Hg ⁺
NO ₂	9,75	Hg ⁺
N ₂ O	12,89	Xe ⁺
NH ₃	10,16	Hg ⁺

4 Aufbau der verwendeten Laborapparatur

Zur Untersuchung der SCR-Aktivität der verschiedenen Katalysatoren wird die in Abbildung 4.1 schematisch dargestellte Laborversuchsanlage verwendet. Die Laborapparatur gliedert sich in die Funktionseinheiten Gasdosierung, Reaktoreinheit und Gasanalytik. In der Gasdosiereinheit wird ein synthetisches Modellabgas aufbereitet, dessen Komponenten unabhängig voneinander mittels thermischer Massendurchflussregler der Firma MKS Instruments/München dosiert werden. Die Dosierung ist in zwei Stränge aufgeteilt, welche kurz vor dem Reaktor zusammengeführt werden; dies ist notwendig, um eine Oxidation des NO zu NO₂ zu vermeiden. Im sauerstoffhaltigen Dosierstrang ist ein Platinkatalysator verbaut, über welchen bei Bedarf Wasser durch katalytische Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff generiert werden kann. Zur Messung der Konzentrationen der jeweiligen Gaskomponenten vor Eintritt in den Reaktor kann das Modellabgas über eine Bypassleitung an den Reaktoreinheiten vorbeigeleitet und auf diese Weise direkt den Analysegeräten zugeführt werden. Die Untersuchung der Katalysatorproben hinsichtlich ihrer Aktivität wird in einem Integralreaktor durchgeführt. Dieser besteht aus einem waagrecht angebrachten Quarzrohr mit einer Länge von 720 mm und einem Außendurchmesser von 10 mm. Die Beheizung erfolgt über einen elektrischen Ofen, welcher über einen Temperaturregler der Fa. Eurotherm/Limburg betrieben wird. Die Katalysatorschüttung wird im Reaktor durch Quarzwolle fixiert. Direkt neben der Quarzwolle ist zu beiden Seite je ein NiCr-Ni-Thermoelement zur Bestimmung der Ein- und Austrittstemperatur des Gasstroms, bzw. zur Kontrolle der Temperaturhomogenität innerhalb des Reaktors

angebracht. Als weitere Reaktoreinheit ist die DRIFT-Zelle in die Anlage eingebettet, über sie kann der gleiche Gasstrom geleitet werden wie durch den Integralreaktor. Die Gasanalytik setzt sich aus den in Abschnitt 3.2 beschriebenen Analysegeräten für alle gasförmigen Komponenten zusammen. Die Steuerung der gesamten Laborapparatur erfolgt mit Hilfe der Software LabView™ der Fa. National Instruments/München. Die Aufgabe, welche die Software zu leisten hat, besteht in der Sollwertübergabe der variablen Parameter an externe Regler (Massendurchflussregler, Temperaturregler) sowie der Erfassung und Speicherung aller für das Experiment relevanter Daten.

Aufbau der verwendeten Laborapparatur

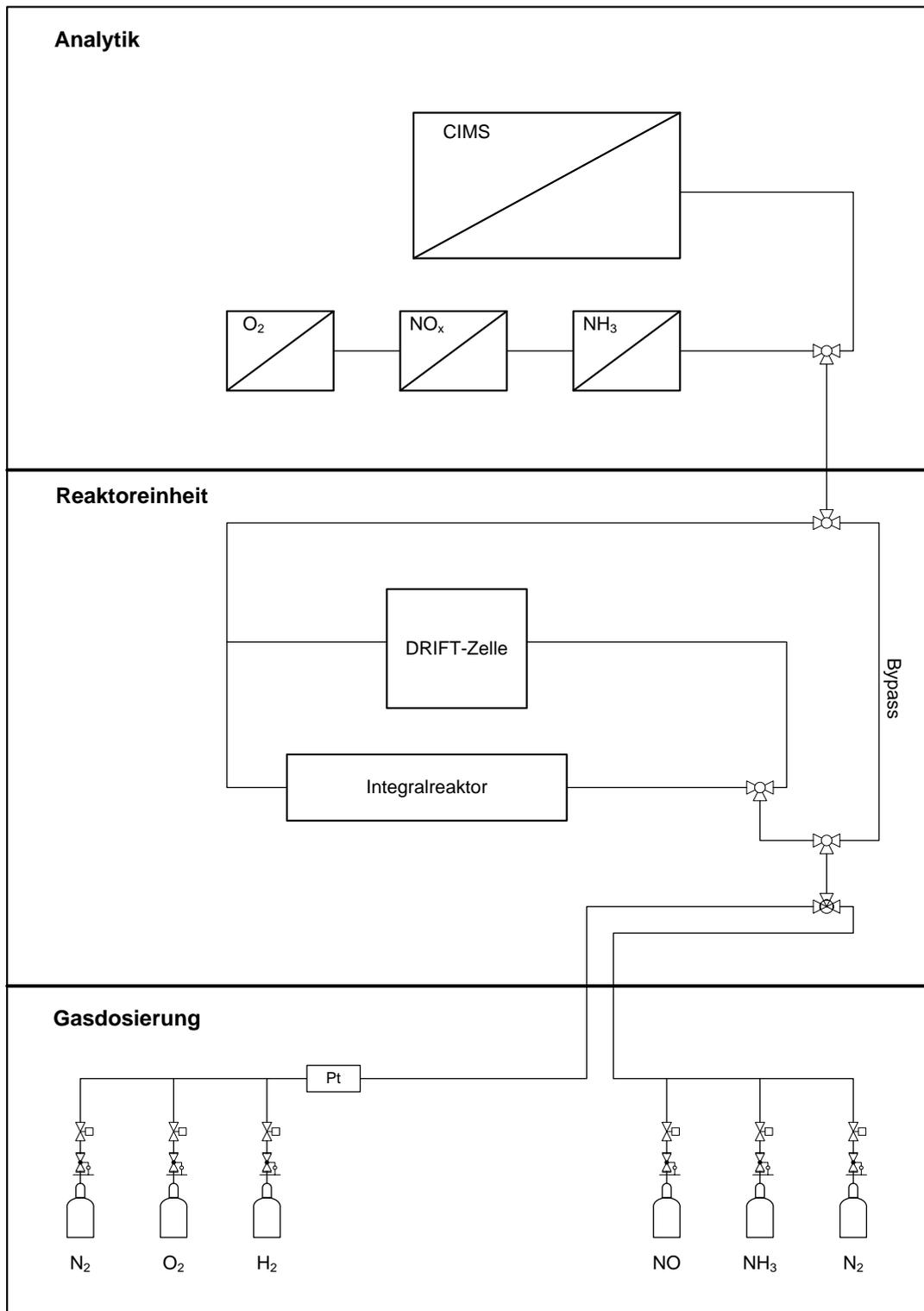


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Laborversuchsanlage

5 Experimenteller Teil

5.1 *Synthese und Charakterisierung der Katalysatoren*

Die in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren werden selbst synthetisiert. Dabei wird Zirkondioxid als Trägermaterial für die Eisenoxid-Aktivkomponente verwendet. Die Präparation des ZrO_2 erfolgt mit Hilfe einer erweiterten Hydrazin-Methode [85].

Hierzu werden in einem 5l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, KPG-Rührer und Tropftrichter 400 ml Hydrazinmonohydrat ($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) der Firma Fluka in 1,2 l entionisiertem Wasser vorgelegt und im Ölbad bis zum Sieden erhitzt. Die Temperatur des Ölbad wird dabei auf 130 °C gehalten. 233,6 g Zirkonylnitrat ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, Gehalt an Zirkon $\approx 27\%$, Fluka) werden in 1,6 l entionisiertem Wasser in der Wärme aufgelöst, in den Tropftrichter gegeben und dann innerhalb von 40 min in die siedende Lösung getropft. Danach lässt man das Reaktionsgemisch mindestens 12 h siedend unter Rückfluss rühren.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der weiße Feststoff abgenutscht, zweimal mit 200 ml entionisiertem Wasser gewaschen und dann über Nacht bei 100 °C im Trockenschrank getempert. Danach wird 6 h bei 750 °C in Luft kalziniert, wobei die Aufheizzeit 11 h beträgt. Man erhält das Zirkondioxid als weißen, pulvrigen Feststoff in einer Menge von ca. 85 g, welches einer Ausbeute von annähernd 100 % entspricht.

Bei der Imprägnierung des Zirkondioxids wird im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich die Methode der Tränkung ohne Lösungsmittelüberschuss vorgenommen. Mit diesem auch unter dem Begriff „Incipient Wetness“

bekanntem Verfahren lassen sich leicht und ohne Zuhilfenahme anderer analytischer Methoden die in ein System eingeführten Mengen an Aktivkomponenten berechnen.

Alle Trägersysteme werden vor der Imprägnierung 24 h bei 150 °C getrocknet. Dann wird die Wasseraufnahmefähigkeit des zu imprägnierenden Trägers bestimmt, hierbei wird immer eine Ansatzgröße von 5g gewählt. Dieses ist genau die Menge an destilliertem Wasser, die der Träger gerade aufzunehmen vermag, ohne dass es zur Ausbildung einer überstehenden Lösung kommt. Sie liegt abhängig von den Außenbedingungen bei ca. 0,8g Wasser pro 1g Träger. Es wird eine Lösung zubereitet, die zum einen aus der berechneten Menge eines Metallsalzes derjenigen Komponente besteht, die in das Trägersystem eingeführt werden soll, und zum anderen aus der zuvor bestimmten Menge Wasser. Die Salzmengen für den Eisen- und Wolframprecursor liegen bei 0,472g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und 0,828g Ammoniumwolframat um die gewünschten Endgehalte zu erzielen. Die so hergestellte Lösung wird gleichmäßig auf dem Trägersystem verteilt und dann über Nacht bei 100 °C getrocknet. Abschließend wird nochmals für 2h bei 450°C kalziniert, um die enthaltenen Nitratspezies zu zersetzen und somit die Oxide zu erhalten.

Zur Vereinfachung werden die synthetisierten Katalysatoren ab jetzt wie in Tabelle 5.1 gezeigt, benannt.

Tabelle 5.1: Liste der synthetisierten Proben

Name	Träger	Fe ₂ O ₃ mol-%	WO ₃ mol-%
α-Fe ₂ O ₃	-	100	-
ZrO ₂	ZrO ₂	-	-
7W/ZrO ₂	ZrO ₂		7,00
1,4Fe/ZrO ₂	ZrO ₂	1,44	-
1,4Fe/7W/ZrO ₂	ZrO ₂	1,44	7,00

Das in Tabelle 5.1 genannte Eisenoxid dient als Modellkatalysator und wird mittels der PVA-Methode hergestellt, bei der eine wässrige Lösung von 9 Ma.-% Polyvinylalkohol mit einer wässrigen Eisennitrat-Lösung vermischt wird, so dass das molare Verhältnis von Eisenkationen zu VA-Monomer 2 beträgt. Die Lösung wird langsam eingeeengt, der verbleibende Rückstand bei 250°C getrocknet und anschließend gemörsert. Das erhaltene Material wird zum Ende noch 5h bei 600°C an Luft kalziniert [68].

Die präparierten Katalysatoren werden auch noch einer thermischen Alterung unterzogen, wobei 5g Katalysator 72h bei 600°C in synthetischer Luft mit einem Fluß von 0,5NI/min gehalten werden. Der

Hintergedanke dieses Schrittes ist, die Theorie der Sinterbarrieren zu überprüfen, hierbei soll das Wolfram ein Zusammensintern der Eisenpartikel verhindern und so die SCR-Aktivität auch nach einer hohen thermischen Belastung noch gegeben sein.

5.1.1 Charakterisierung des synthetisierten Eisenoxides

Nach der Synthese wurde von allen hergestellten Proben die BET-Oberfläche bestimmt, die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt und zur Kontrolle der Katalysatorzusammensetzung wurden AAS-Analysen angefertigt.

Tabelle 5.2: BET-Oberfläche der synthetisierten Proben

Name	BET frisch m ² /g	BET gealtert m ² /g
α -Fe ₂ O ₃	12	4
ZrO ₂	191	185
7W/ZrO ₂	131	118
1,4Fe/ZrO ₂	124	121
1,4Fe/7W/ZrO ₂	85	78

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Temperatur programmierte Reduktion mittels Wasserstoff (HTPR) zur Charakterisierung von oxidischen Katalysatorsystemen eine gängige Methode darstellt. Im speziellen wurden die Versuche durchgeführt um Rückschlüsse auf den Oxidationszustand des Eisens machen zu können [86-90]. Für die Messung wird das Katalysatorpulver ungespreßt verwendet, da hier nur ein sehr geringer Volumenstrom von $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ anliegt. Die eingewogene Katalysatormasse ist bei jedem Material verschieden, da immer umgerechnet 10 mg reines Eisen verwendet werden. Das Pulver wird zuerst 15 min lang auf 300°C erhitzt um sorbierte Spezies, wie z.B. Wasser, von der Oberfläche zu entfernen. Danach wird im N_2 -Strom auf 150°C abgekühlt, das Reaktionsgemisch aus 5 vol.% H_2 und 95 vol.% N_2 aufgegeben und die Temperatur linear mit einer Rate von 20 K min^{-1} auf 850°C erhöht. Die Endtemperatur wird dann weitere 10 min gehalten. Die H_2 Konzentration misst man kontinuierlich mit einem TCD (*Thermal Conductivity Detector*). Um die reine H_2 -Konzentration zu erhalten, muss das während der Reaktion gebildete Wasser mit einer Kühlfalle (-196°C) entfernt werden.

Das Wasserstoffverbrauchssignal wird wie folgt ermittelt:

$$X = 1 - \frac{c_a}{c_e} \quad \text{Gl. 5.1}$$

X = H_2 -Umsatz [-]

c_a = H_2 -Konzentration am Reaktorausgang [vol.%]

c_e = H_2 -Konzentration am Reaktoreingang [vol.%]

Das Wasserstoffverbrauchssignal zeigt bei Eisenoxid einen HTPR Verlauf (Abbildung 5.1), welcher typisch für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist mit einem Tieftemperatur (TT) bei 410°C und einem breiten Hochtemperatur (HT) Signal bei 650°C , wobei das HT/TT Flächenverhältnis der Peaks nahe 8 ist [91]. Der komplette Wasserstoffverbrauch, ausgedrückt als molares Verhältnis von H_2/Fe entspricht 1,5, welches auf eine Summenformel von Fe_2O_3 schließen lässt.

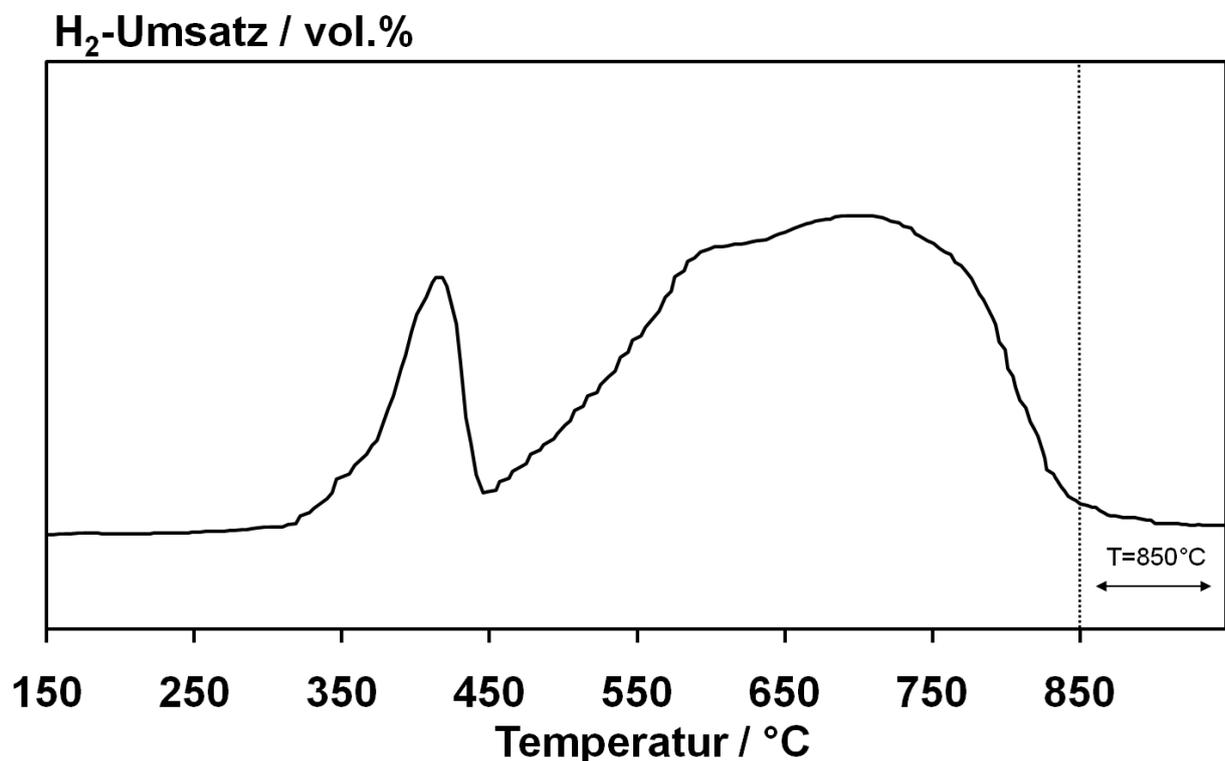


Abbildung 5.1: H₂-Umsatzkurve der HTPR Untersuchung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (10mg Fe, 100ml/min N₂ mit 5% H₂).

Des Weiteren werden mößbauerspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Nach den Messungen werden den aufgenommenen Rohspektren Dubletts und/oder Sextetts über eine Lorentz-Funktion mit einem Bestimmtheitsmaß größer 90% ($R^2 > 0,9$) angefitet. Man erhält

hierdurch für jede gefittete Kurve die Isomerenverschiebung, die Quadrupolaufspaltung sowie die magnetische Aufspaltung [92].

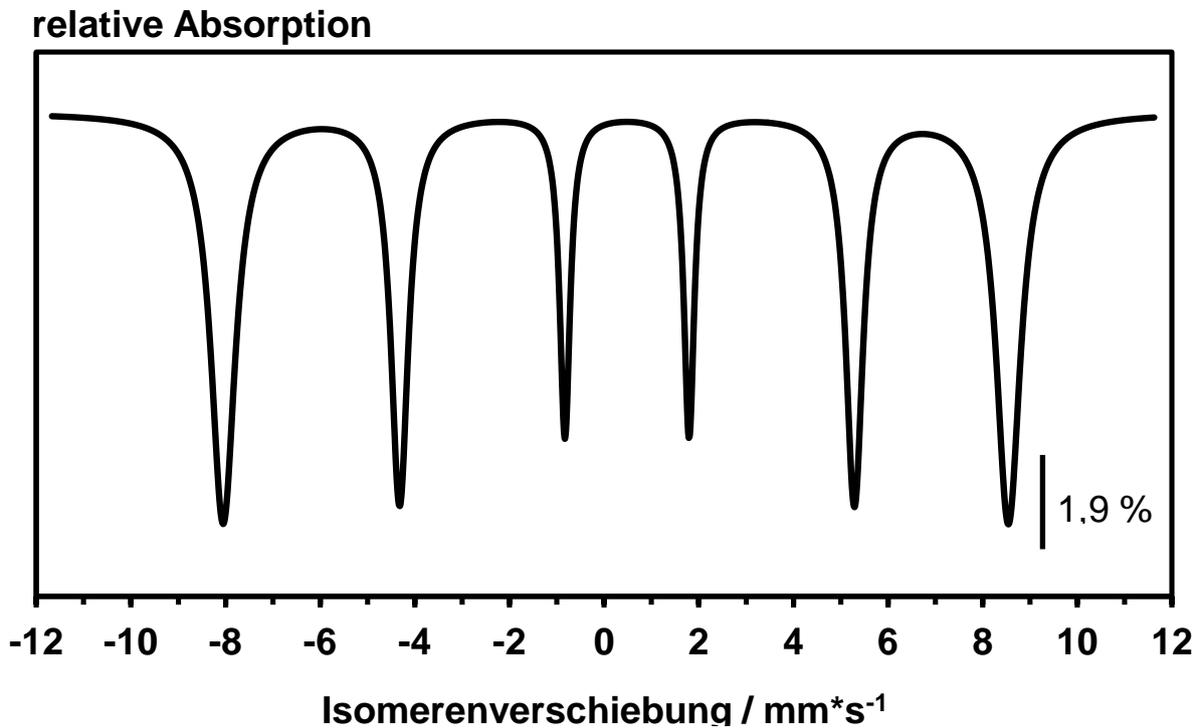


Abbildung 5.2: Mößbauerspektrum (—)des reinen α - Fe_2O_3 .

Abbildung 5.2 zeigt die Mößbaueruntersuchung an dem synthetisierten Eisenoxid. Die Messwerte führen zu einem Sextett ($R^2=1,04$) mit einem Isomerenshift von $0,36 \text{ mm/s}$, einer Quadrupol Aufspaltung von $-0,24 \text{ mm/s}$ und die magnetische Aufspaltung beträgt $51,6 \text{ Tesla}$. Der gefundene Parametersatz stimmt mit Literaturwerten, welche zu α -Eisenoxid passen, genau überein [81, 82, 93-96].

Um die gefundene Eisen Modifikation abschließend zu bestätigen, wird ein XRD-Experiment durchgeführt. In Abbildung 5.3 sind die Ergebnisse gezeigt, man findet den 100% Reflex bei einem Winkel von $33,24^\circ$ und weitere Reflexe bei $24,2^\circ$, $35,7^\circ$, $40,96^\circ$, $49,6^\circ$, $54,2^\circ$, $57,62^\circ$, $62,52^\circ$,

64,14° sowie 69,74°. Die gefundenen Reflexe stimmen mit denen von reinem α -Eisenoxid überein [97].

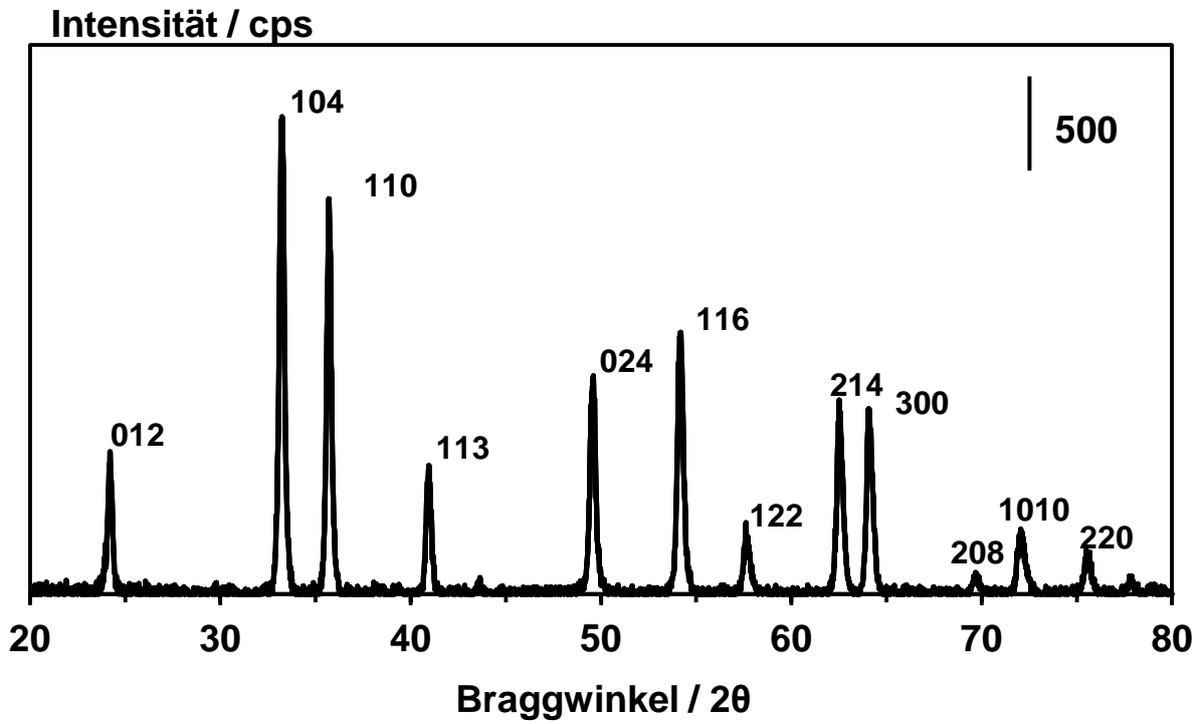


Abbildung 5.3: Röntgendiffraktogramm vom synthetisierten Fe_2O_3

Da bei dieser Arbeit ein Hauptaugenmerk auf der SCR-Aktivität der Materialien liegt, werden diese zur Aufklärung des zugrundeliegenden Mechanismus auch mittels DRIFT-Spektroskopie untersucht. Wobei die beiden wichtigsten Reaktanden der SCR-Reaktion Ammoniak und Stickstoffmonoxid, als Sondenmoleküle dienen.

Um bei allen DRIFT-Experimenten vergleichbare Versuchsbedingungen zu schaffen, werden die Oberflächen der Proben insitu vorbehandelt. Hierzu werden alle Proben in der Zelle im N_2 -Strom auf 500°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 15 min einer oxidierenden Umgebung unter Fluß (5 vol.-% O_2 in N_2) ausgesetzt. Die oxidierende Umgebung wurde gewählt, da im späteren Einsatzgebiet auch oxidative

Bedingungen vorliegen. Zu Beginn jeder Messreihe wird die so vorbehandelte Probe bei den verschiedenen Versuchstemperaturen als Hintergrund aufgenommen.

Zur Adsorption von Ammoniak wird die gewünschte Temperatur eingestellt und das α -Fe₂O₃ mit einer NH₃-Konzentration vom 1000 ppm in N₂ behandelt. Die Dauer der Sorptionsphase beträgt 5 min, im Anschluss wird mit reinem N₂ gespült. Das nach der NH₃-Exposition aufgenommene DRIFT-Spektrum ist in Abbildung 5.4 wiedergegeben. Die intensivste Bande ist bei einer Wellenzahl von 1155 cm⁻¹ zu beobachten; zudem ist eine Schulter bei 1200 cm⁻¹ zu erkennen. Des Weiteren wird noch eine Bande mit etwas geringerer Intensität bei 1600 cm⁻¹ gefunden, zwischen 3000 und 3500 cm⁻¹ sind mehrere breite Banden zu finden und im Bereich um 3665 cm⁻¹ fallen negative Banden auf.

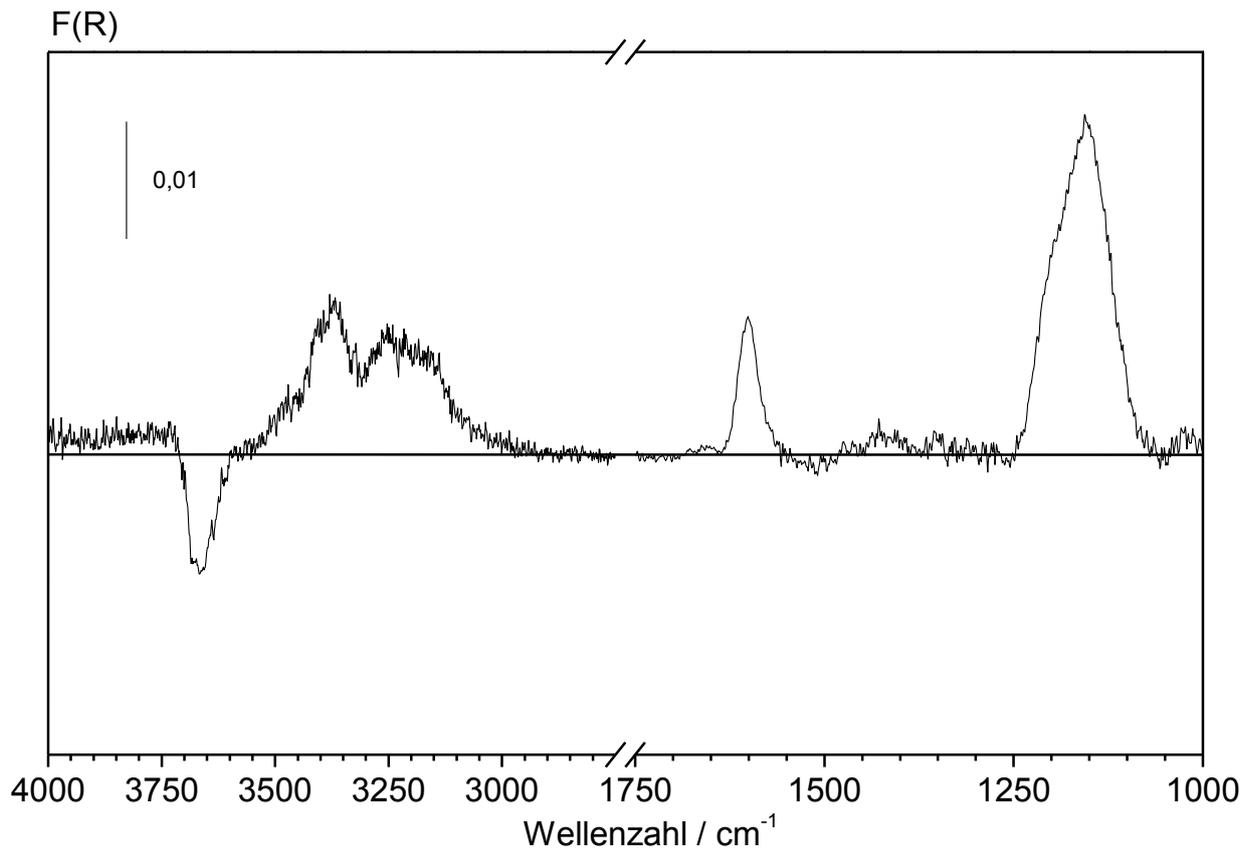


Abbildung 5.4: DRIFT-Spektrum des bei 50°C mit NH₃ behandelten α -Fe₂O₃.

Zur Adsorption von Stickstoffmonoxid wird der Katalysator mit einer NO-Konzentration von 500 ppm behandelt. Die Vorbehandlung erfolgt wie oben beschrieben. In Abbildung 5.5 ist das Spektrum nach der Exposition bei 50°C und N₂-Spülung dargestellt.

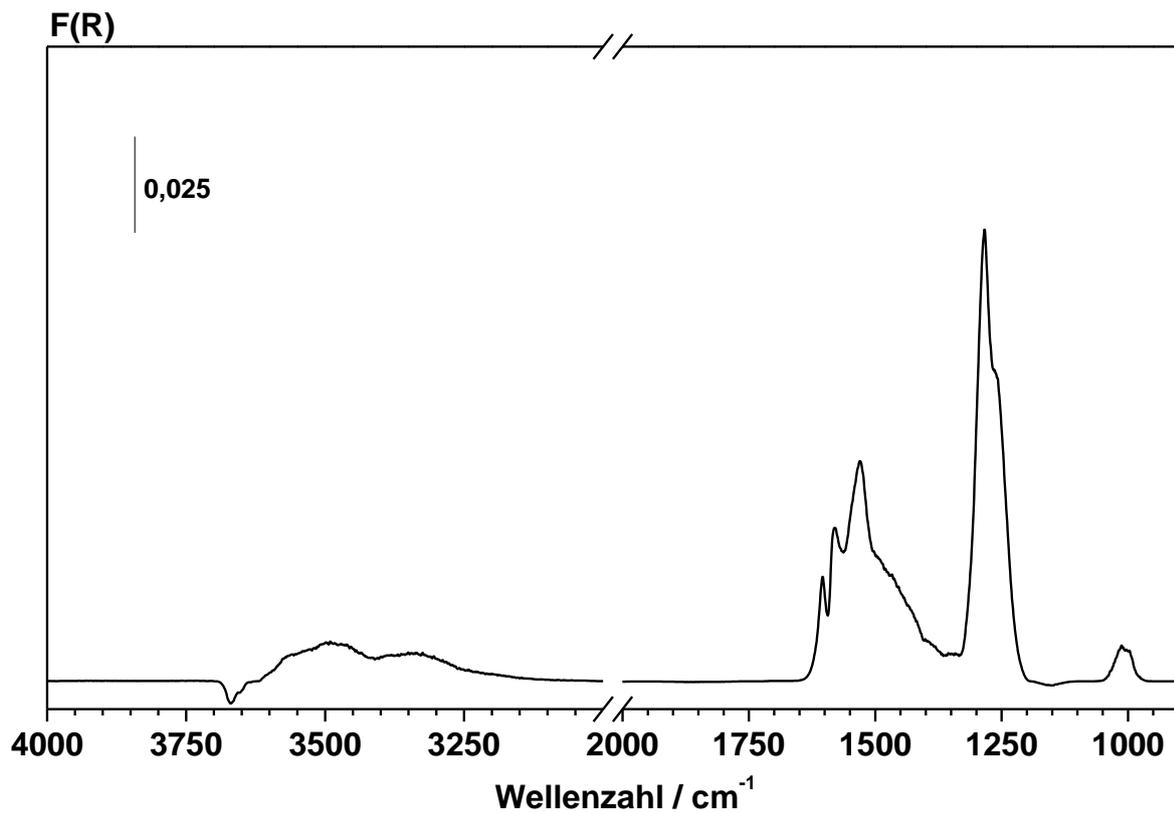


Abbildung 5.5: DRIFT-Spektrum des bei 50°C mit NO behandelten α - Fe_2O_3 .

Im Spektrum sind folgende Peaks zu finden, 1605 cm^{-1} , 1583 cm^{-1} , 1530 cm^{-1} mit Schulter bei 1460 cm^{-1} , und ein großer Peak 1285 cm^{-1} mit Schulter bei 1257 cm^{-1} , 1012 cm^{-1} und 993 cm^{-1} . Die Zuordnung und Interpretation der gefundenen Banden erfolgt später in Kapitel 5.3 und 5.4.

5.1.2 Charakterisierung des bimetallichen Katalysators

Es werden für die Charakterisierung des 1,4Fe/ZrO₂-Katalysators dieselben Methoden wie im Fall des α-Fe₂O₃ verwendet. Des Weiteren wird noch die DR-UV/VIS -Spektroskopie herangezogen. Im Folgenden werden die frischen und gealterten Proben betrachtet, die Alterung wurde wie in Kapitel 5.1 beschrieben durchgeführt. In Abbildung 5.6 ist die HTPR-Messung des 1,4Fe/ZrO₂-Katalysators dargestellt.

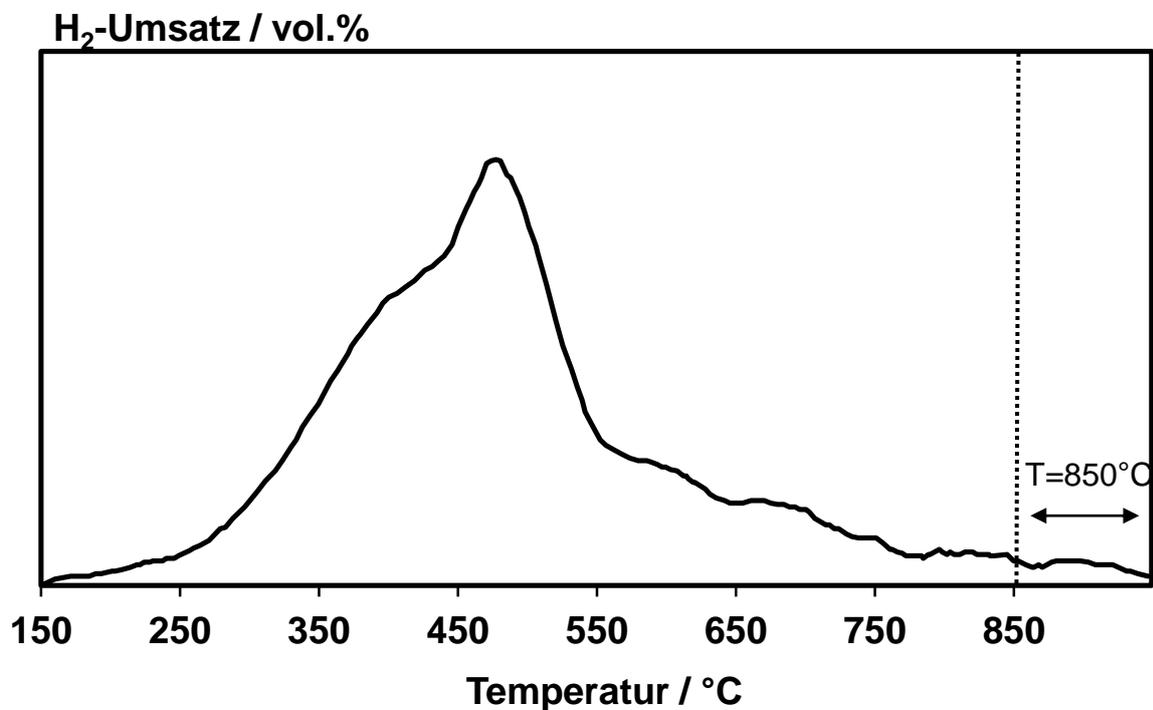


Abbildung 5.6: H₂-Umsatzkurve der HTPR Untersuchung vom 1,4Fe/ZrO₂-Katalysator (802 mg , 100ml/min N₂ mit 5% H₂).

Diese zeigt ein H₂-Umsatzmaximum bei 470°C sowie bei 410°C eine vorgelagerte Schulter. Die Mößbauermessungen (Abbildung 5.7) zeigen zwei Dupletts (R²=0,99) mit einem Isomerenshift von 0,36 mm/s und 0,4 mm/s, einer Quadrupol Aufspaltung von 0,94 mm/s und 0,58 mm/s,

wobei die Flächenverteilung aus der Dekonvolution erhalten 95% zu 5% beträgt. Bei der gealterten Probe (Abbildung 5.8) zeigen sich auch zwei Dupletts ($R^2=1,06$) mit einem Isomerenshift von je 0,34 mm/s, einer Quadrupol Aufspaltung von 0,89 mm/s und 1,52 mm/s, wobei die Flächenverteilung 68% zu 32% beträgt.

relative Absorption

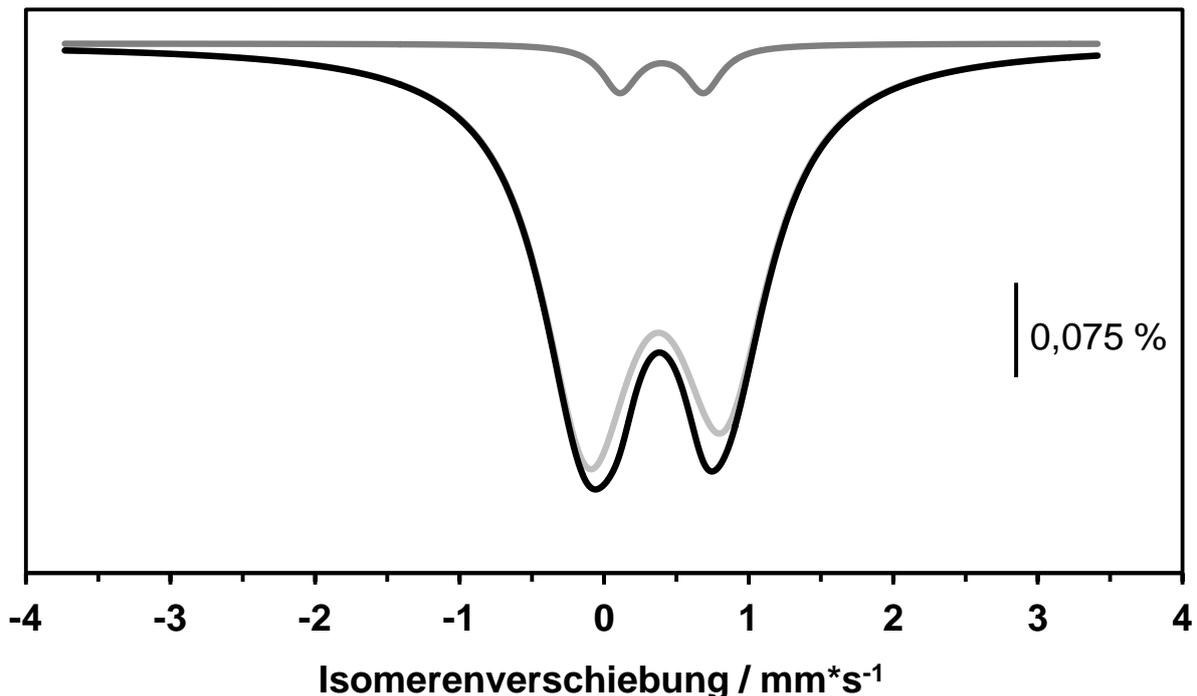


Abbildung 5.7: Mößbauerspektrum (–) vom frischen 1,4Fe/ZrO₂-Katalysator, 1. Duplett (–), 2. Duplett (–).

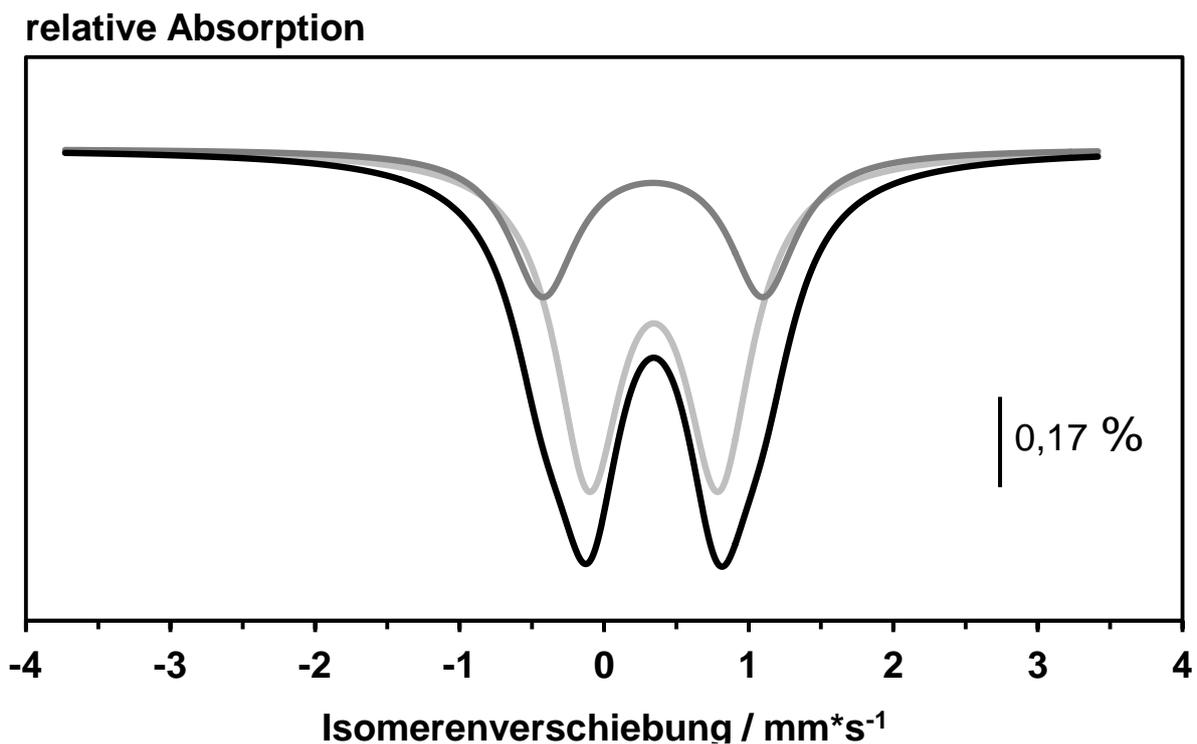


Abbildung 5.8: Mößbauerspektrum (–) vom gealterten 1,4Fe/ZrO₂-Katalysator, 1. Duplett (–), 2. Duplett (–).

Durch die DR-UV/VIS-Messungen erhofft man sich eine genauere Charakterisierung der Fe-oxo-Spezies, welche auf der Trägeroberfläche vorliegen.

Die Frequenz der LMCT-Übergänge hängt sehr von der Größe der vorliegenden Eisen-Spezies ab. Nach Perez-Ramirez et al. [74] können drei verschiedene Eisenoxid-Einheiten mit spezifischen Adsorptionsbereichen unterschieden werden: 1) isolierte bzw. sehr kleine Cluster ($\lambda < 300$ nm), 2) oligomere ($\lambda = 300-400$ nm) und 3) stark aggregierte Eisenoxid-Einheiten ($\lambda > 400$ nm) [75]. Diese Unterteilung ist nicht als absolut anzusehen, da die Abgrenzung der einzelnen Bereiche in den Spektren verwischt.

In Abbildung 5.9 ist das Spektrum der frischen 1,4Fe/ZrO₂ Probe gezeigt. Man erkennt ein Maximum bei $\lambda = 345$ nm mit einer nachgelagerten

Schulter bei ca. $\lambda = 465$ nm. Bei der gealterten Probe, welche in Abbildung 5.10 gezeigt ist, findet man einen nahezu identischen Kurvenverlauf wie bei der frischen Probe.

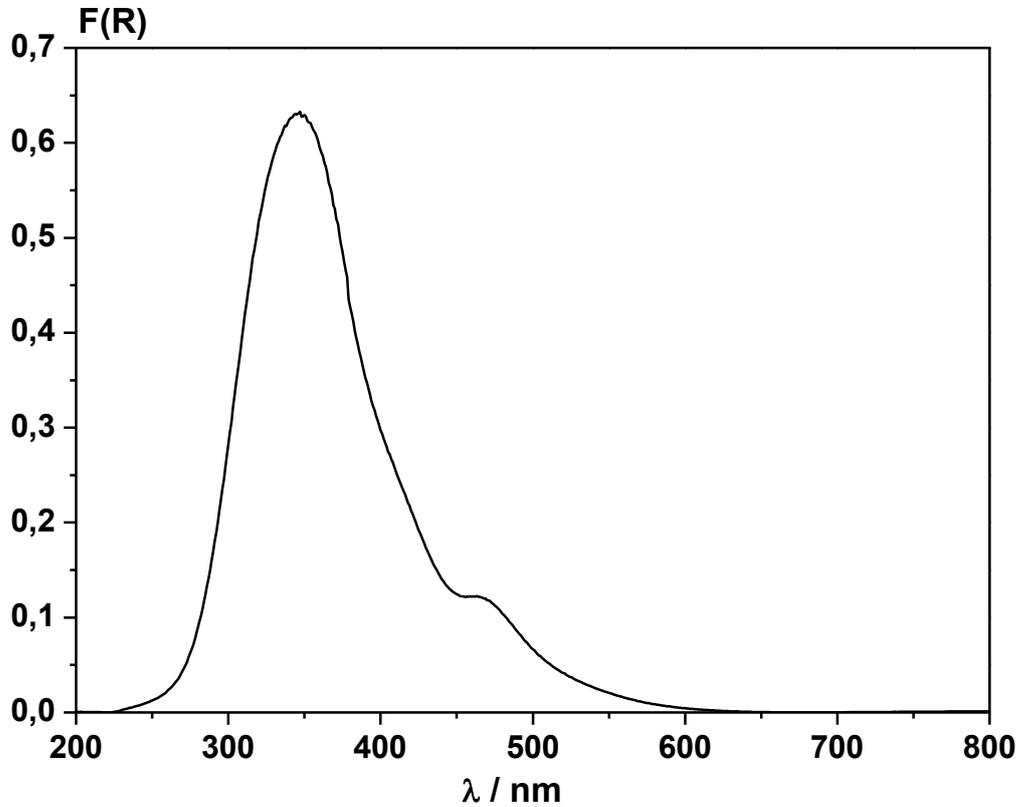


Abbildung 5.9: DR-UV/VIS-Spektrum von der frischen 1,4Fe/ZrO₂-Probe.

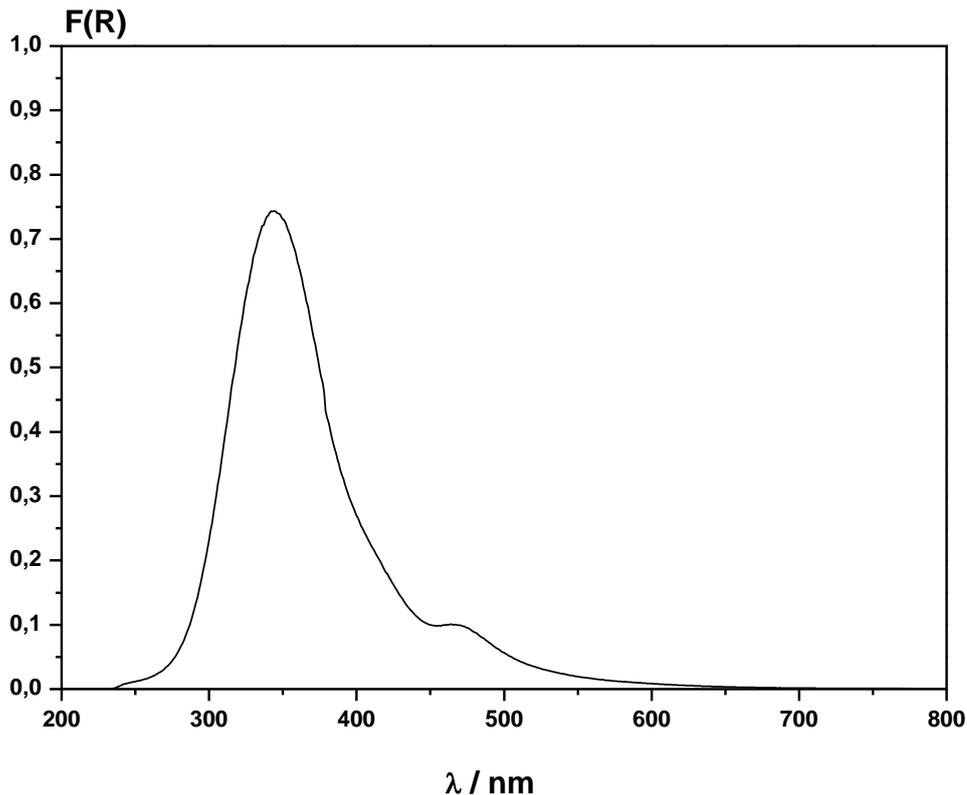


Abbildung 5.10: DR-UV/VIS-Spektrum von der gealterten 1,4Fe/ZrO₂-Probe.

Bei den XRD-Messungen zeigen die erhaltenen Diffraktogramme, im frischen und gealterten Zustand, folgende Peaks: Der 100%-Reflex liegt bei einem Winkel von 30,3° und weitere Reflexe sind bei 35,26°, 50,48° zu erkennen. Der 60,4° Peak hat eine vorgelagerte Schulter bei 59,58°. Auf die Diffraktogramme wird später noch genauer eingegangen. Die DRIFT-Experimente werden wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben durchgeführt. Bei der Exposition des 1,4Fe/ZrO₂-Katalysators mit Ammoniak erhält man folgendes Spektrum (Abbildung 5.11).

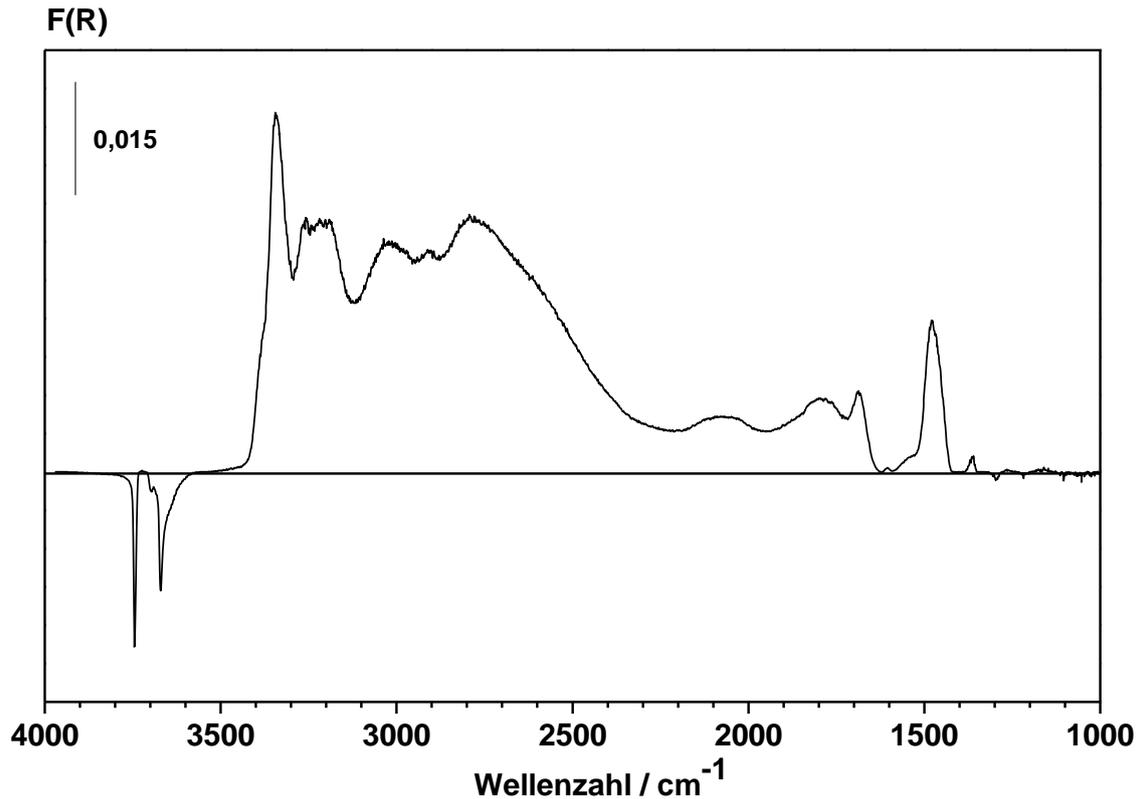


Abbildung 5.11: DRIFT-Spektrum des bei 50°C mit NH_3 behandelten $1,4\text{Fe}/\text{ZrO}_2$.

Im Spektrum sind mehrere Banden zu erkennen die Wellenzahlen sind 1360 cm^{-1} , 1488 cm^{-1} , 1686 cm^{-1} und zwei breite Banden bei 1795 cm^{-1} und 2075 cm^{-1} . Des Weiteren liegen zwischen 2500 und 3500 cm^{-1} mehrere breite Banden und bei 3668 cm^{-1} und 3745 cm^{-1} sind zwei negative Banden zu beobachten.

Eine frische Probe des Katalysators wurde in einem weiteren Versuch auch mit NO behandelt, das gemessene Spektrum ist in Abbildung 5.12 dargestellt.

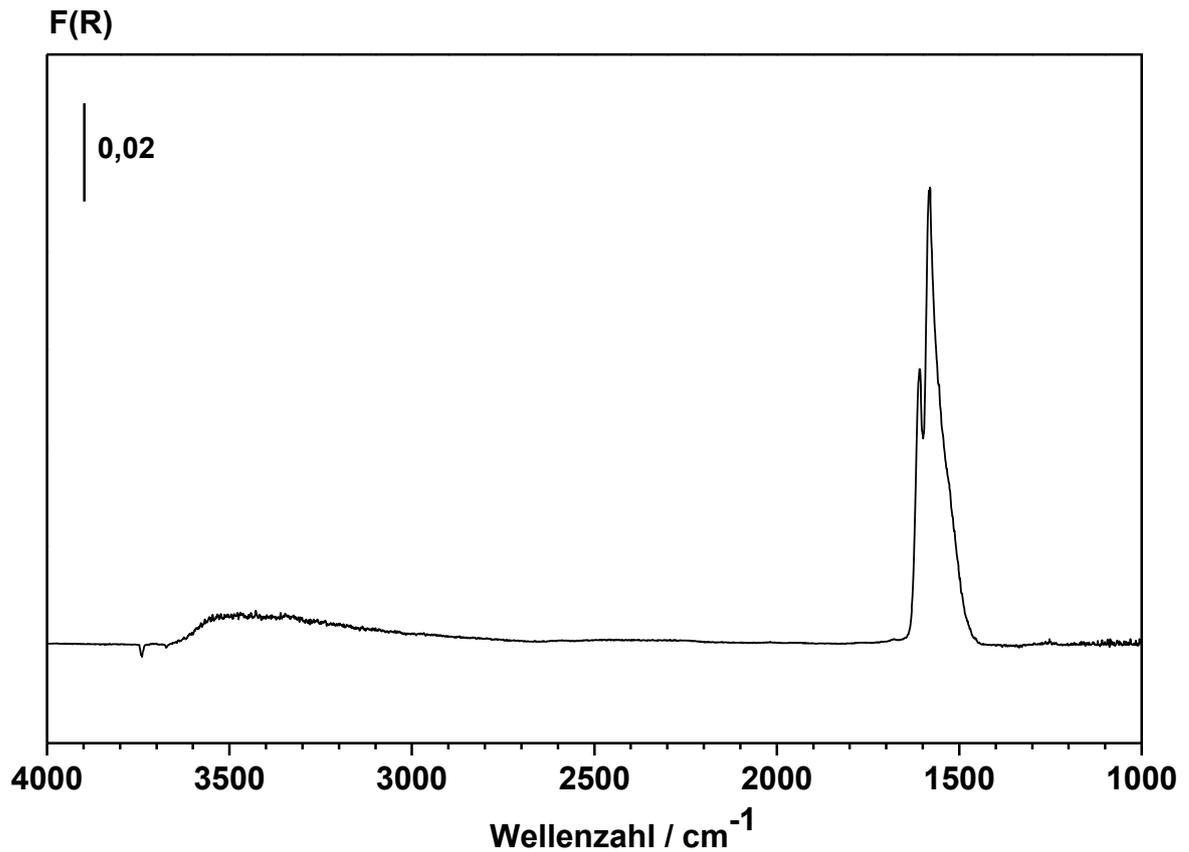


Abbildung 5.12: DRIFT-Spektrum des bei 50°C mit NO behandelten 1,4Fe/ZrO₂.

Die DRIFT-Messung der mit NO behandelten Probe zeigt zwei große Peaks bei 1580 cm⁻¹ und 1610 cm⁻¹.

5.1.3 Charakterisierung des trimetallischen Katalysators

Der 1,4Fe/7W/ZrO₂-Katalysator wird analog dem 1,4Fe/ZrO₂-Katalysator systematisch charakterisiert, die Ergebnisse der Messungen sind im Folgenden zusammengestellt. Abbildung 5.13 zeigt den Verlauf der HTPR-Messung am 1,4Fe/7W/ZrO₂-Katalysator. Es ist ein langsamer Anstieg des H₂-Umsatzes ab 270°C bis zum ersten Maximum bei 535°C

zu erkennen, danach folgt bei 730°C ein weiteres Maximum. Die Kurve steigt dann ab 780°C nochmal bis zur Maximaltemperatur von 850°C an, während der Haltephase lässt der H₂-Umsatz wieder nach.

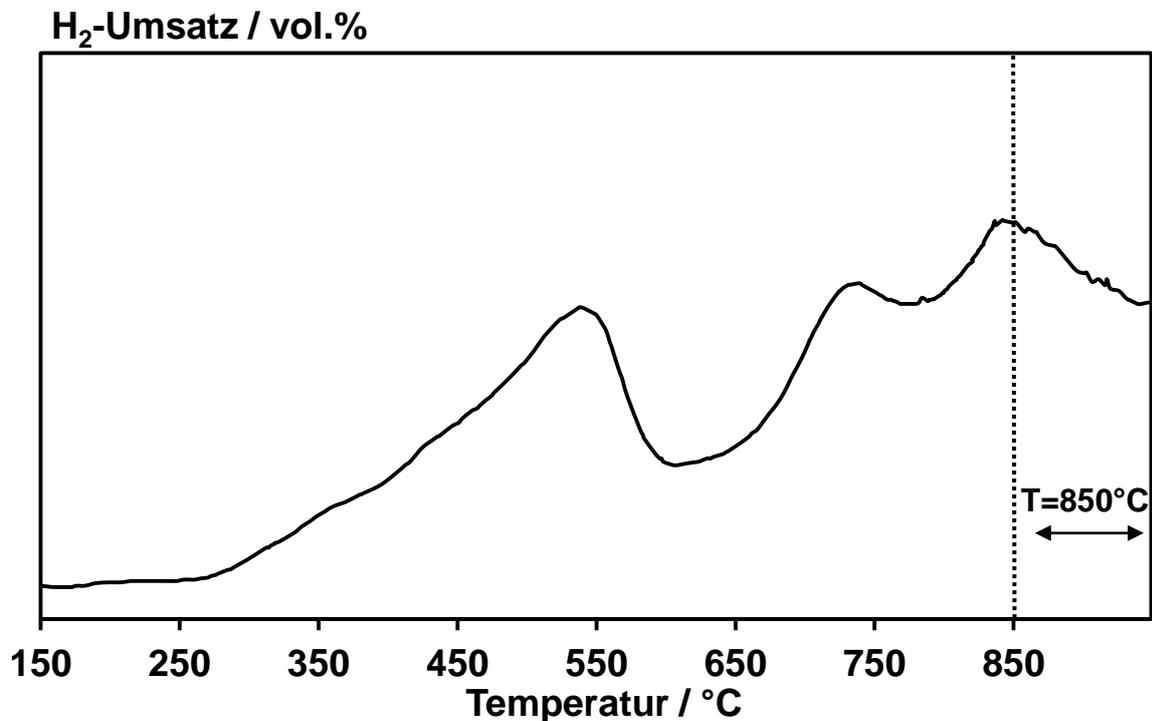


Abbildung 5.13: HTPR H₂-Umsatzkurve der HTPR Untersuchung vom 1,4Fe/7W/ZrO₂-Katalysator (906 mg, 100ml/min N₂ mit 5% H₂).

Die Mößbaueruntersuchung (Abbildung 5.14) zeigt nach Dekonvolution zwei Dupletts ($R^2=0,93$) mit einem Isomerenshift von je 0,38 mm/s, einer Quadrupol Aufspaltung von 0,90 mm/s und 0,44 mm/s, wobei die Flächenverteilung 63% zu 37% beträgt. Bei der gealterten Probe (Abbildung 5.15) zeigt sich nach der Dekonvolution nur noch ein Duplett ($R^2=0,97$) mit einem Isomerenshift von 0,35 mm/s und einer Quadrupol Aufspaltung von 0,97 mm/s.

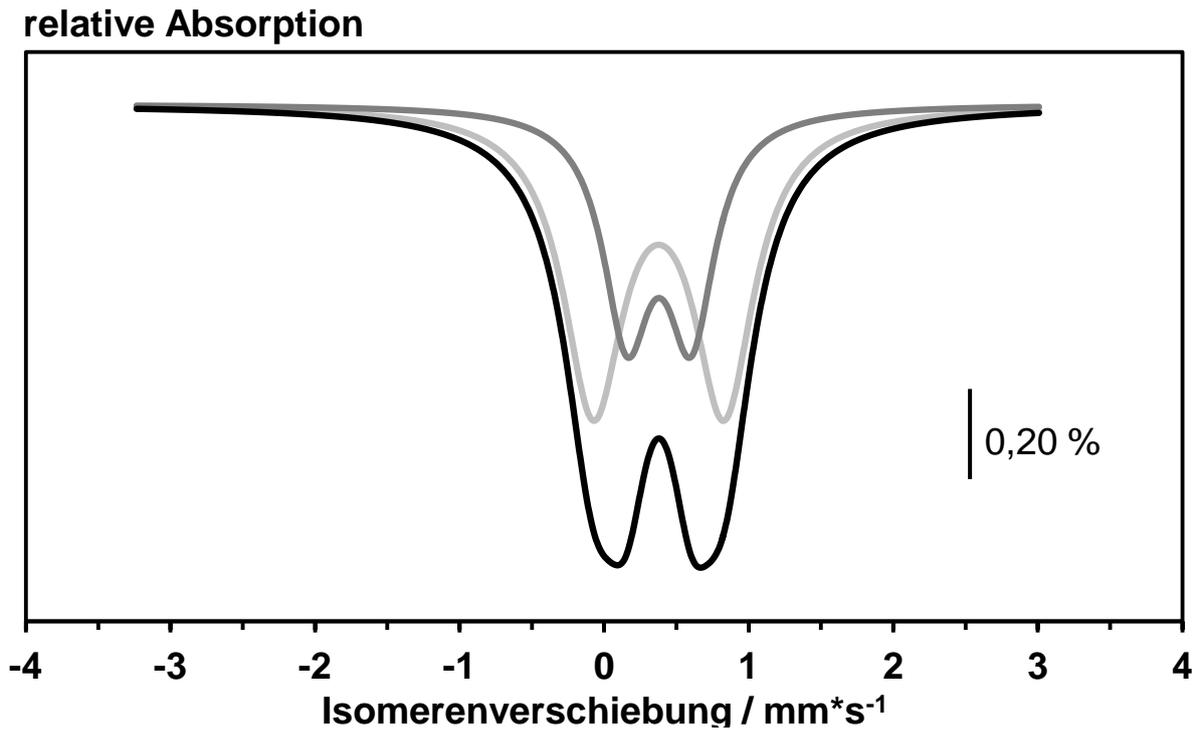


Abbildung 5.14: Mößbauerspektrum (–) der frischen 1,4Fe/7W/ZrO₂-Katalysator Probe, 1. Duplett (–), 2. Duplett (–).

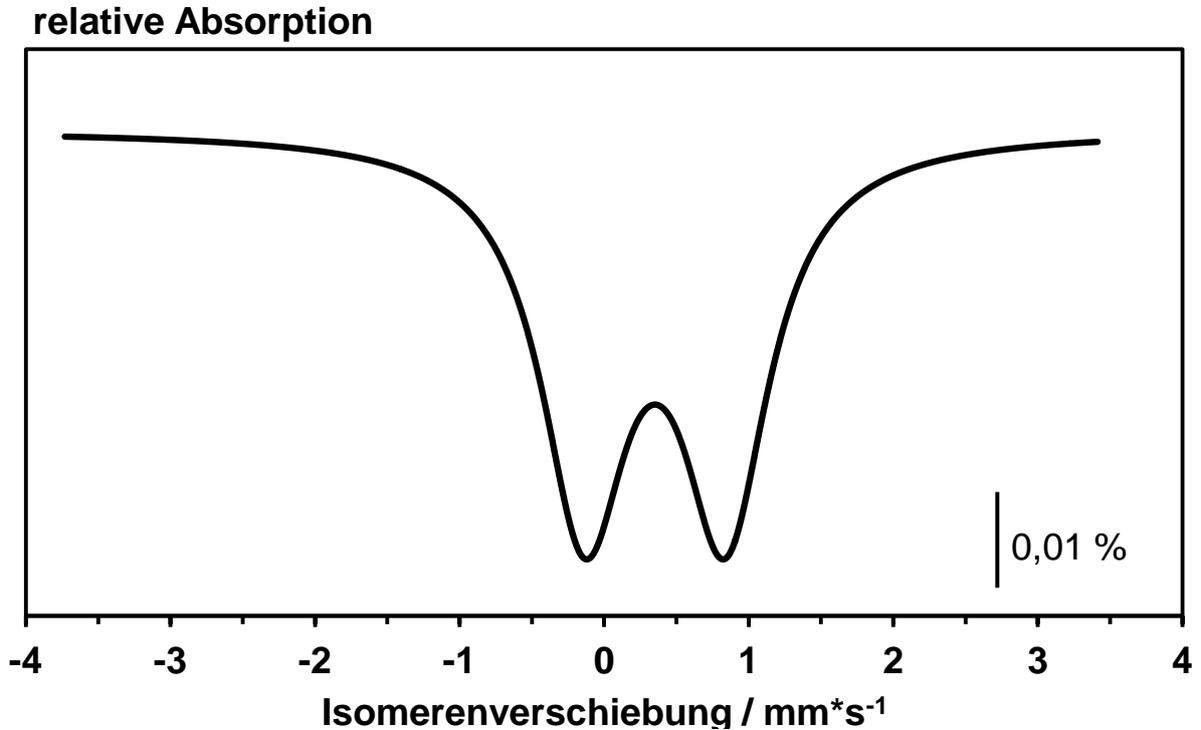


Abbildung 5.15: Mößbauerspektrum (–) der gealterten 1,4Fe/7W/ZrO₂-Katalysator Probe.

In Abbildung 5.16 ist das DR-UV/VIS-Spektrum der frischen $1,4\text{Fe}/\text{ZrO}_2$ Probe gezeigt. Es zeigt ein Maximum bei $\lambda = 365$ nm und ein zweites bei ca. 465 nm, welches sich als nachgelagerte Schulter im ersten Peak darstellt. Bei der gealterten Probe welche in Abbildung 5.17 dargestellt ist, findet sich ein nahezu identischer Kurvenverlauf mit einem Maximum bei $\lambda = 355$ nm und der nachgelagerten Schulter bei $\lambda = 475$ nm.

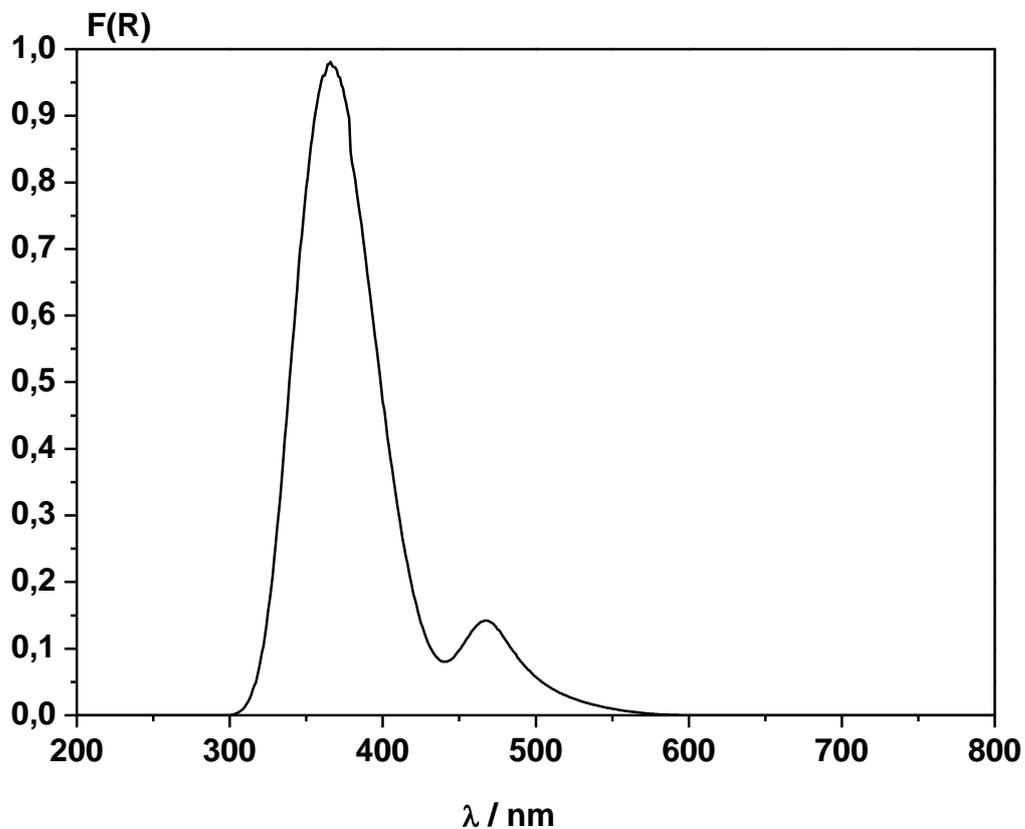


Abbildung 5.16: DR-UV/VIS-Spektrum der frischen $1,4\text{Fe}/7\text{W}/\text{ZrO}_2$ -Probe.

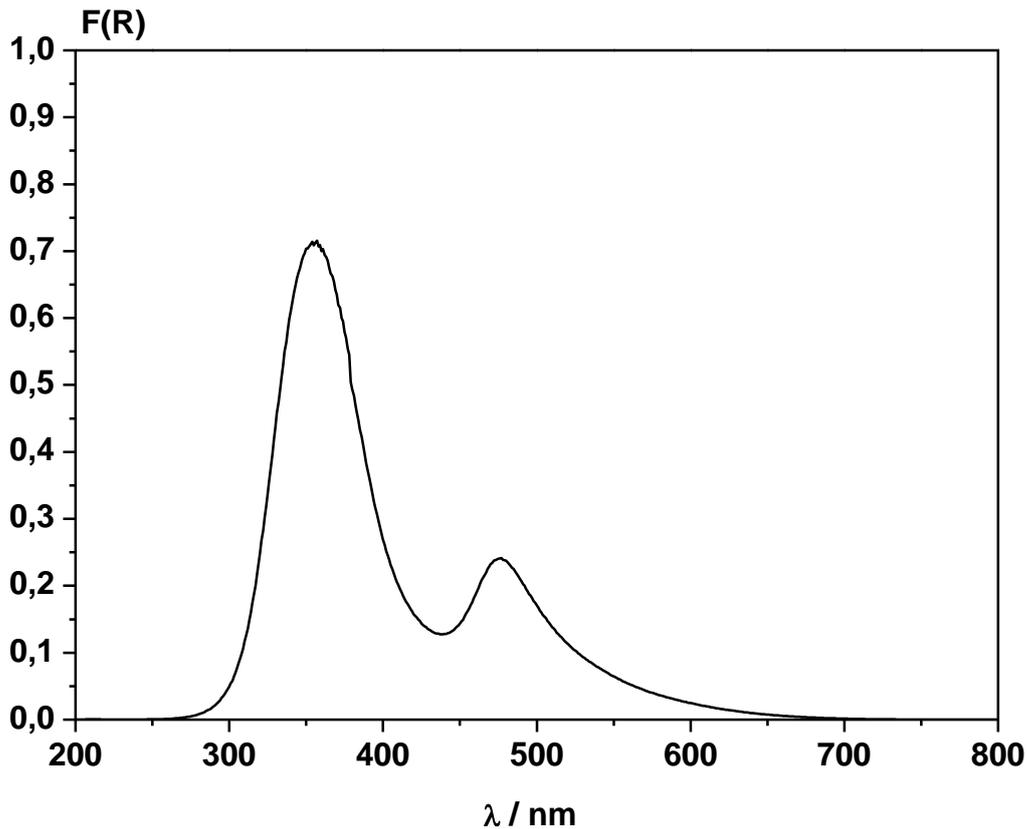


Abbildung 5.17: DR-UV/VIS-Spektrum der gealterten 1,4Fe/7W/ZrO₂-Probe.

Bei dem frischen 1,4Fe/7W/ZrO₂-Katalysator, welcher in Abbildung 5.18 a abgebildet ist, zeigt die XRD-Untersuchung nur die typischen Reflexe von tetragonalem ZrO₂, (PDF 42-1164). Es werden keinerlei Hinweise auf Reflexe gefunden die auf Eisen zurückzuführen sind, nur bei dem gealterten 1,4Fe/7W/ZrO₂-Katalysator treten noch weitere Reflexe auf (Abbildung 5.18 b), diese können WO₃ (PDF 20-1323) zugeordnet werden. Diese kristallinen Zentren bilden sich bei der Alterung durch Agglomeration der freien WO₃-Species [98].

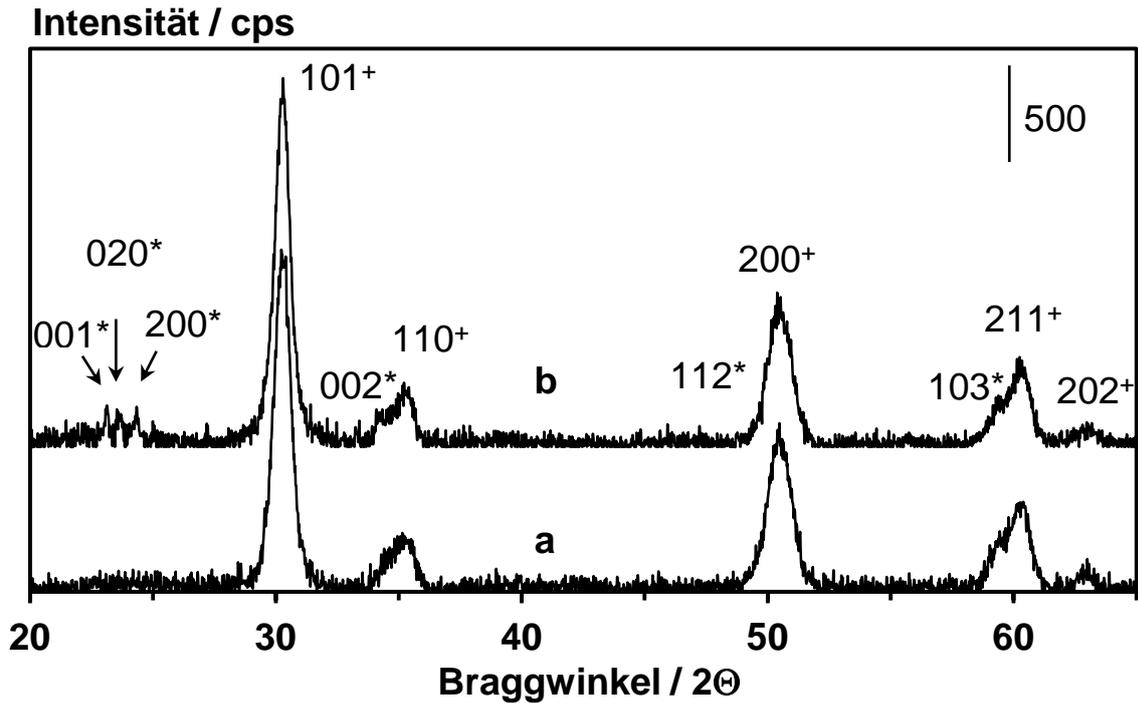


Abbildung 5.18: Diffraktogramm der frischen (a) und gealterten (b) 1,4Fe/7.0W/Zr-Katalysator Probe. Die Reflexe der tetragonalen ZrO_2 Phase sind durch (+) gekennzeichnet, die des WO_3 durch (*).

Die DRIFT-Experimente werden wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben durchgeführt. Bei der Exposition des 1,4Fe/7W/ ZrO_2 -Katalysators mit Ammoniak bei 50°C erhält man folgendes Spektrum (Abbildung 5.19).

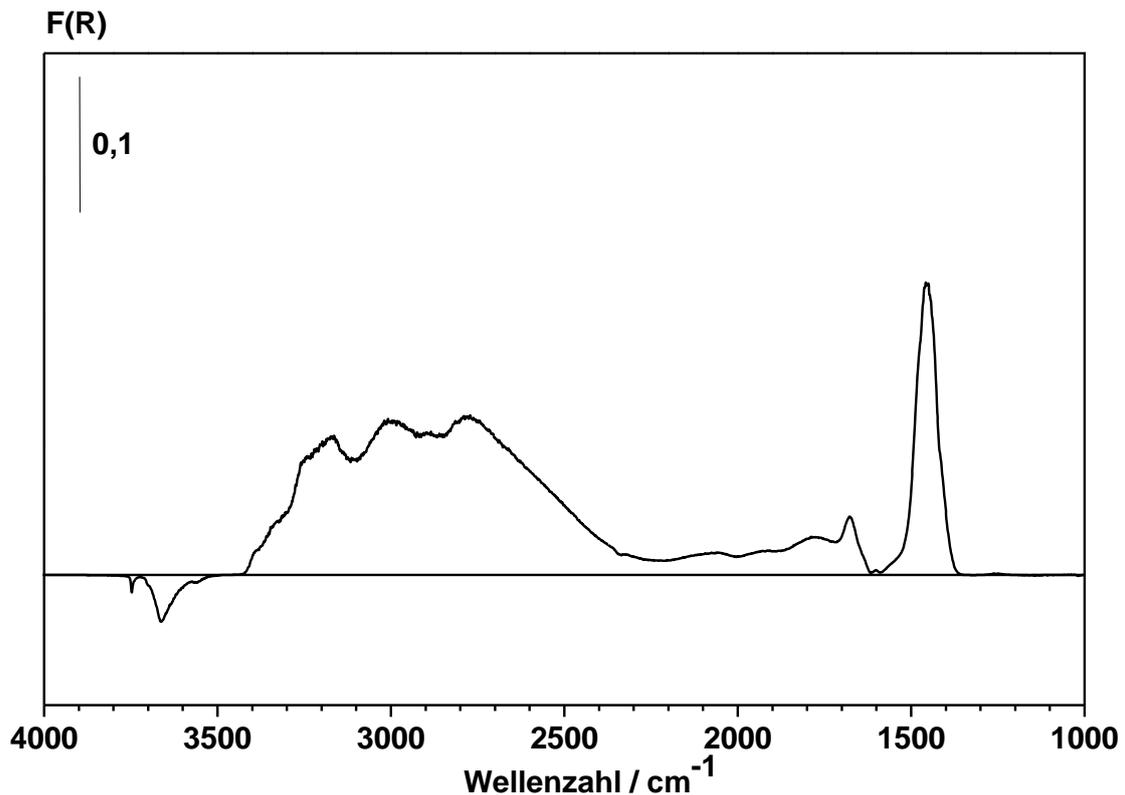


Abbildung 5.19: DRIFT-Spektrum des bei 50°C mit NH₃ behandelten 1,4Fe/7W/ZrO₂

Im Spektrum sind mehrere Banden zu erkennen. Die Wellenzahlen liegen bei 1458 cm⁻¹, 1676 cm⁻¹ sowie zwei breite Banden bei 1772 cm⁻¹ und 2060 cm⁻¹. Des Weiteren liegen zwischen 2500 und 3500 cm⁻¹ mehrere breite Banden und bei 3667 cm⁻¹ und 3748 cm⁻¹ sind zwei negative Banden zu beobachten. Der Katalysator wurde in einem weiteren Versuch auch mit NO behandelt, das gemessene Spektrum ist in Abbildung 5.20 dargestellt.

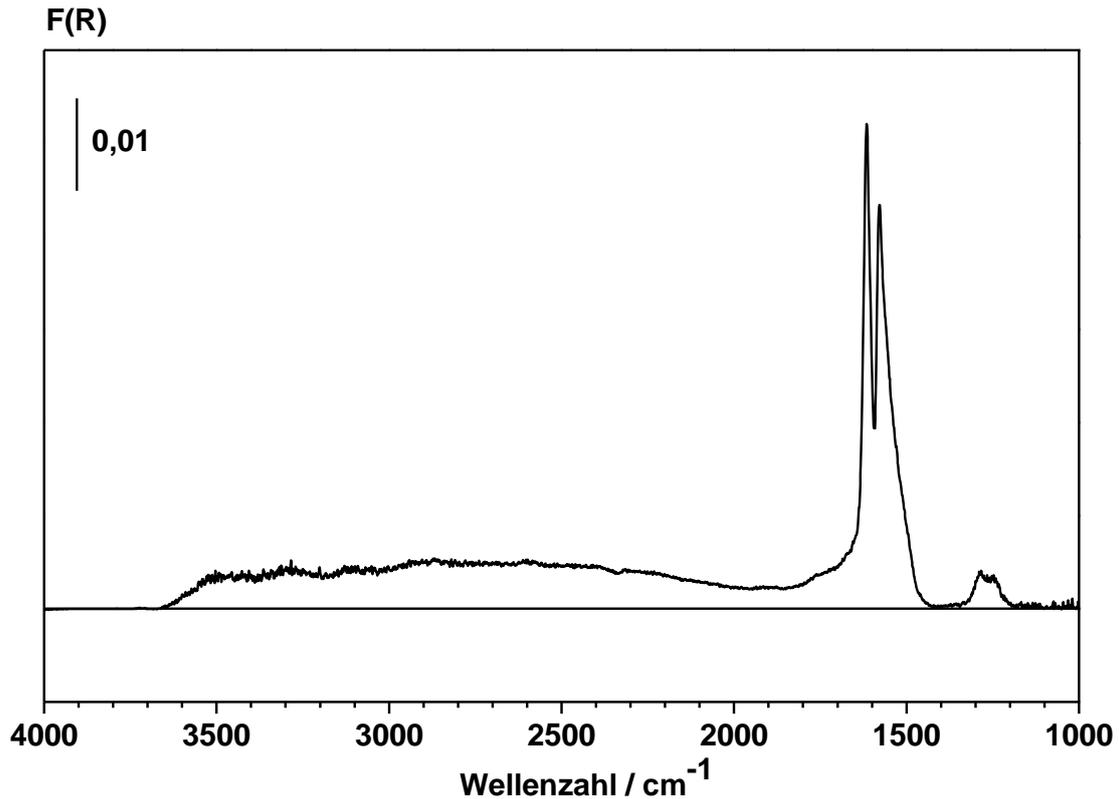


Abbildung 5.20: DRIFT-Spektrum des bei 50°C mit NO behandelten 1,4Fe/7W/ZrO₂

Das Spektrum zeigt einen Peak bei 1283 cm⁻¹ mit einer Schulter bei 1247 cm⁻¹, des Weiteren zwei große Peaks bei 1578 cm⁻¹ und 1616 cm⁻¹.

5.2 SCR-Aktivitätsmessungen

Für die Aktivitätsmessungen werden die Katalysatoren bei einem Druck von 40 MPa für 2 min verpresst und anschließend auf eine Partikelgröße zwischen 125 und 250 µm granuliert. Von dem Granulat werden je Messung 1 g eingewogen und in einen Quarzglasreaktor der Länge 720 mm mit einem Innendurchmesser von 10 mm eingebracht. Der Katalysator wird mittels Quarzglaswolle im Reaktor fixiert, die

Katalysatorschüttung ist ca. 1,3cm lang. Zu Beginn der Messung wird im Stickstoff-Strom (500 ml min^{-1}) für 30 min auf 500°C aufgeheizt, um an der Oberfläche absorbierte Moleküle, wie z.B. Wasser, zu entfernen und so stets reproduzierbare Messbedingungen zu schaffen. Danach wird auf das Reaktionsgemisch geschaltet, welches sich aus 500 ppm NO_x (ca. 485 ppm NO, ca. 15 ppm NO_2), 500 ppm NH_3 , 5 vol.-% O_2 und N_2 als Balance zusammensetzt. Der Gesamtvolumenstrom beträgt 500 ml min^{-1} (STP), was zu einer Raumgeschwindigkeit von 37.000 h^{-1} führt. In einem weiteren Versuch wird der effektivste Katalysator noch mit einer realistischen Gaszusammensetzung aus 500 ppm NO_x (ca. 485 ppm NO, ca. 15 ppm NO_2), 500 ppm NH_3 , 1000 ppm CO, 5 vol.-% CO_2 , 5 vol.-% H_2O und 5 vol.-% O_2 mit N_2 als Balance evaluiert. Die Messdaten werden stets unter stationären Bedingungen ($T=\text{konst.}$) aufgezeichnet. Dies wird gewährleistet, indem bei jeder Temperaturstufe 90 min lang gehalten wird; die gewünschten Temperaturen werden stufenweise angefahren. Die Messung beginnt bei 500°C und endet bei 150°C , wobei die Schrittweite 50 K beträgt. Das Versuchsprozedere ist in Abbildung 5.21 schematisch wiedergegeben.

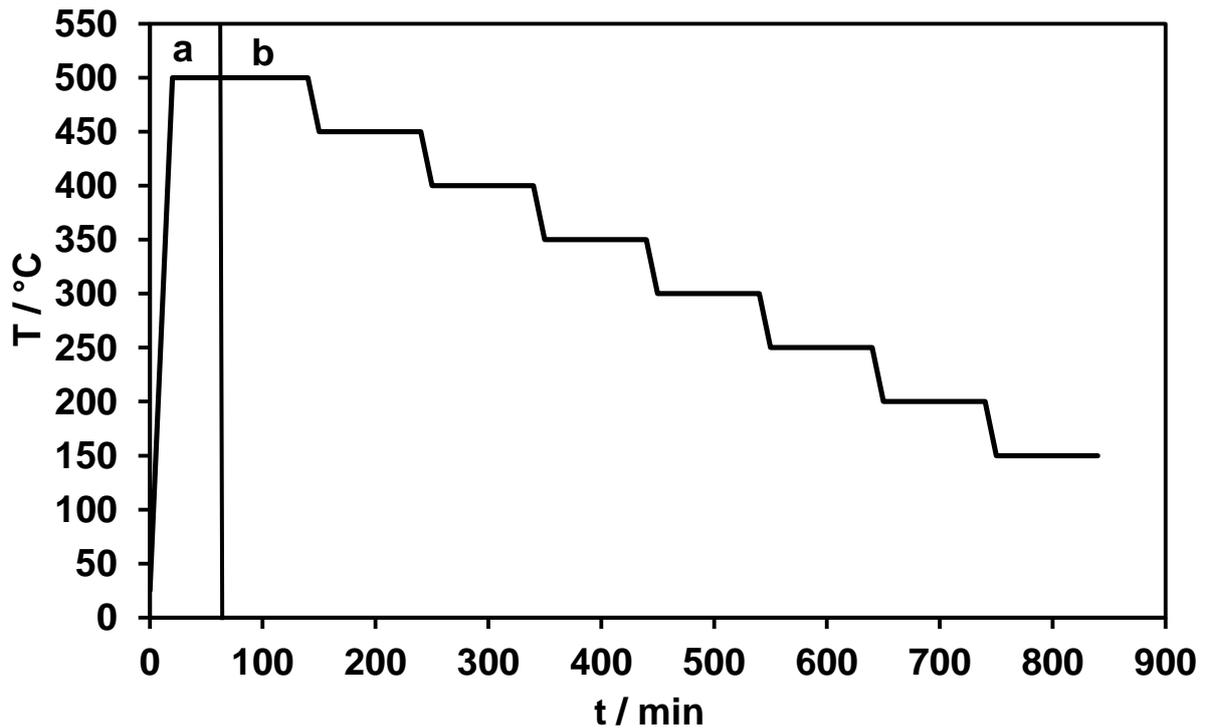


Abbildung 5.21: Schematische Darstellung der Messung (a) Inertgas, (b) Reaktionsgemisch

Im Folgenden werden die Messergebnisse der SCR-Aktivitätsmessungen an verschiedenen Katalysatormaterialien dargestellt. Hierbei wird für das Ammoniak und die Stickstoffoxide jeweils der Umsatz (X) angegeben. Dieser berechnet sich wie folgt (Gl. 5.2):

$$X = 1 - \frac{c_a}{c_e} \quad \text{Gl. 5.2}$$

- X = Umsatz [-]
- c_a = Konzentration am Reaktorausgang im stationären Zustand [ppm]
- c_e = Konzentration am Reaktoreingang [ppm]

Abbildung 5.22 verdeutlicht, dass am $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysator bei tiefen Temperaturen nur eine geringe SCR-Aktivität vorhanden ist. Oberhalb ca. 300°C überwiegt jedoch eindeutig die Oxidation des Ammoniaks zu Stickstoffoxiden, was sich im formal negativen NO_x -Umsatz zeigt.

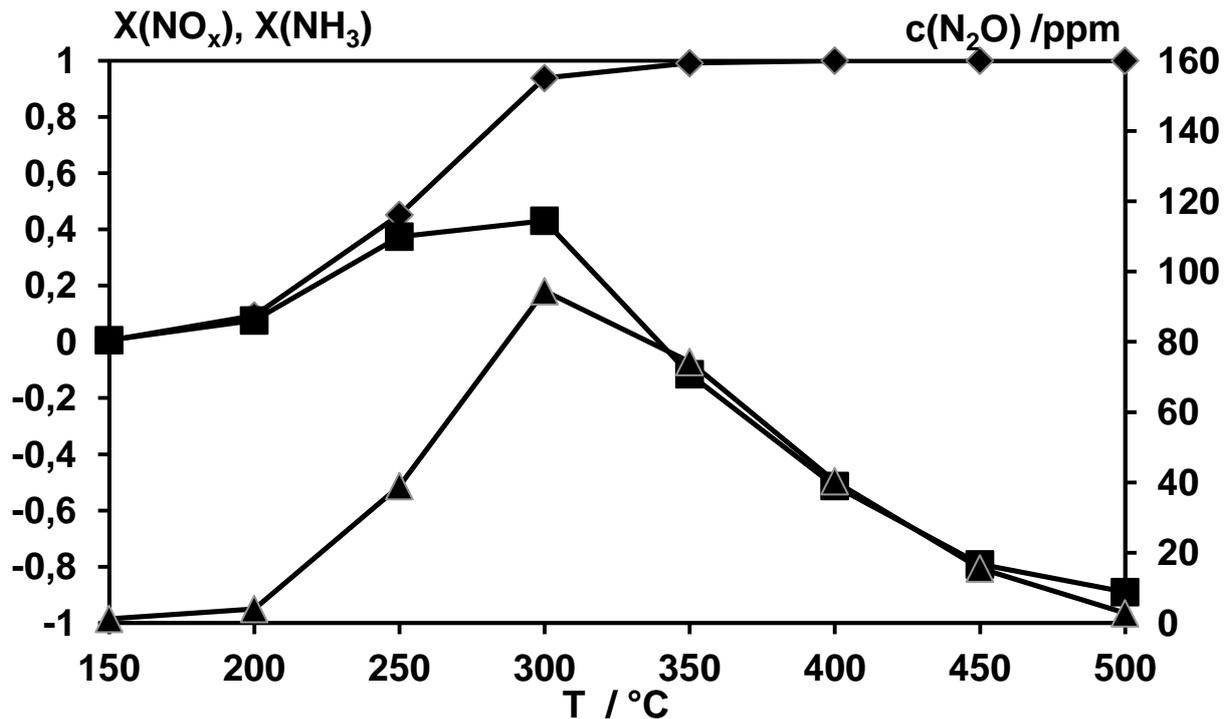


Abbildung 5.22: Standard-SCR-Reaktion am Katalysator $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($X(\text{NO}_x)$ ■, $X(\text{NH}_3)$ ◆, $c(\text{N}_2\text{O})$ ▲). Gesamtvolumenstrom: 500 ml min^{-1} mit 500 ppm NO_x (ca. 485 ppm NO, ca. 15 ppm NO_2), 500 ppm NH_3 und 5 vol.-% O_2 als Balance dient N_2 .

Bei 300°C ist auch das Maximum (ca. 95 ppm) der N_2O -Bildung erreicht; danach fällt die Konzentration wieder bis zu 500°C auf fast 0 ppm ab. Als Referenz wurden auch der reine ZrO_2 -Träger und der WO_3 -modifizierte ZrO_2 -Träger unter Standard-SCR-Bedingungen getestet. Aus Abbildung 5.23 ist ersichtlich, dass am ZrO_2 -Support oberhalb von 250°C N_2O

gebildet wird; die maximale N_2O -Konzentration liegt bei 500°C und beträgt 23 ppm. Ab 350°C setzt auch eine leichte Ammoniakoxidation ein, wodurch man wieder negative NO_x -Umsätze findet. Eine signifikante NO_x -Konversion ist somit nicht zu beobachten.

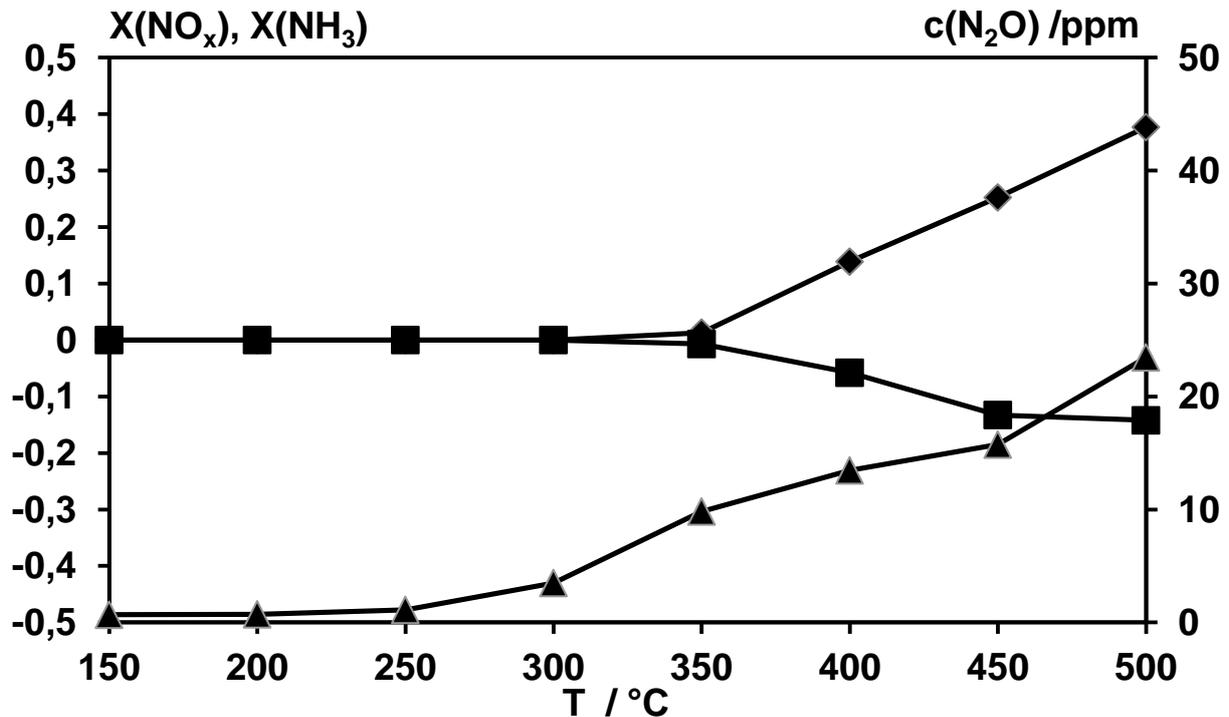


Abbildung 5.23: Standard-SCR-Reaktion am reinen ZrO_2 -Träger ($X(\text{NO}_x)$ ■, $X(\text{NH}_3)$ ◆, $c(\text{N}_2\text{O})$ ▲). Gesamtvolumenstrom: 500 ml min^{-1} mit 500 ppm NO_x (ca. 485 ppm NO , ca. 15 ppm NO_2), 500 ppm NH_3 und 5 vol.-% O_2 als Balance dient N_2 .

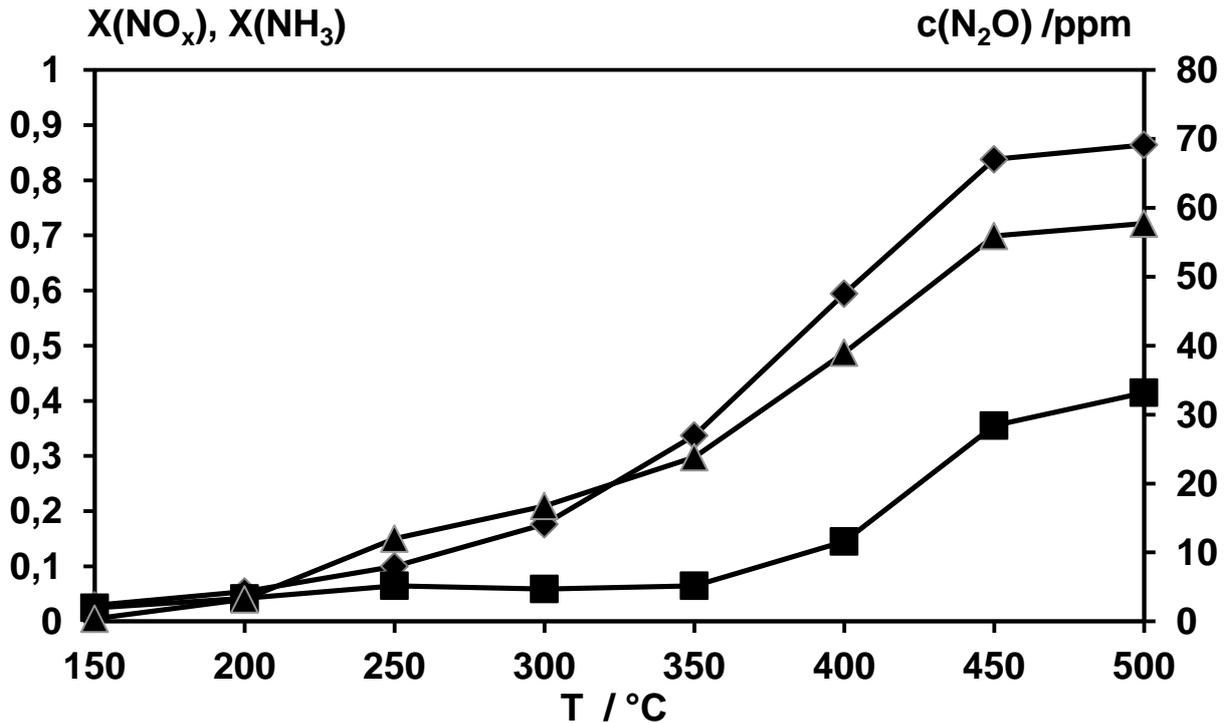


Abbildung 5.24: Standard-SCR-Reaktion am WO_3 -modifizierten ZrO_2 -Träger ($X(\text{NO}_x)$ ■, $X(\text{NH}_3)$ ◆, $c(\text{N}_2\text{O})$ ▲). Gesamtvolumenstrom: 500 ml min^{-1} mit 500 ppm NO_x (ca. 485 ppm NO , ca. 15 ppm NO_2), 500 ppm NH_3 und 5 vol.-% O_2 als Balance dient N_2 .

Die Beschichtung des ZrO_2 -Trägers mit 7 mol.-% Wolframoxid führt schon zu einer geringen SCR-Aktivität (Abbildung 5.24); der höchste NO_x -Umsatz beläuft sich auf rd. 40% und wird bei 500°C gefunden. Hier sieht man, dass die Ammoniakoxidation zwar noch die bestimmende Reaktion darstellt, da die Ammoniakumsätze über den ganzen Temperaturverlauf höher als die Stickoxidumsätze sind, jedoch wird über den gesamten Temperaturbereich der Messung N_2O gebildet.

Im nächsten Schritt wurde auf den ZrO_2 Support $1,44 \text{ mol.-%}$ Eisen als Aktivkomponente aufgebracht. Die Messergebnisse sind in Abbildung 5.25 gezeigt. Hier sieht man, dass zum einen die Ammoniakoxidation im Vergleich zum reinen Eisenoxid schon bei tieferen Temperaturen

beginnt, jedoch auch die SCR-Reaktion schneller abläuft und jetzt die Hauptreaktion darstellt, so wird bei 450°C eine maximale NO_x-Konvertierung von ca. 60% erzielt. Die Lachgasbildung wird im Vergleich zu reinem Eisenoxid auch merklich verringert, die maximale Konzentration liegt nun bei ca. 20 ppm und wird bei 450°C erreicht.

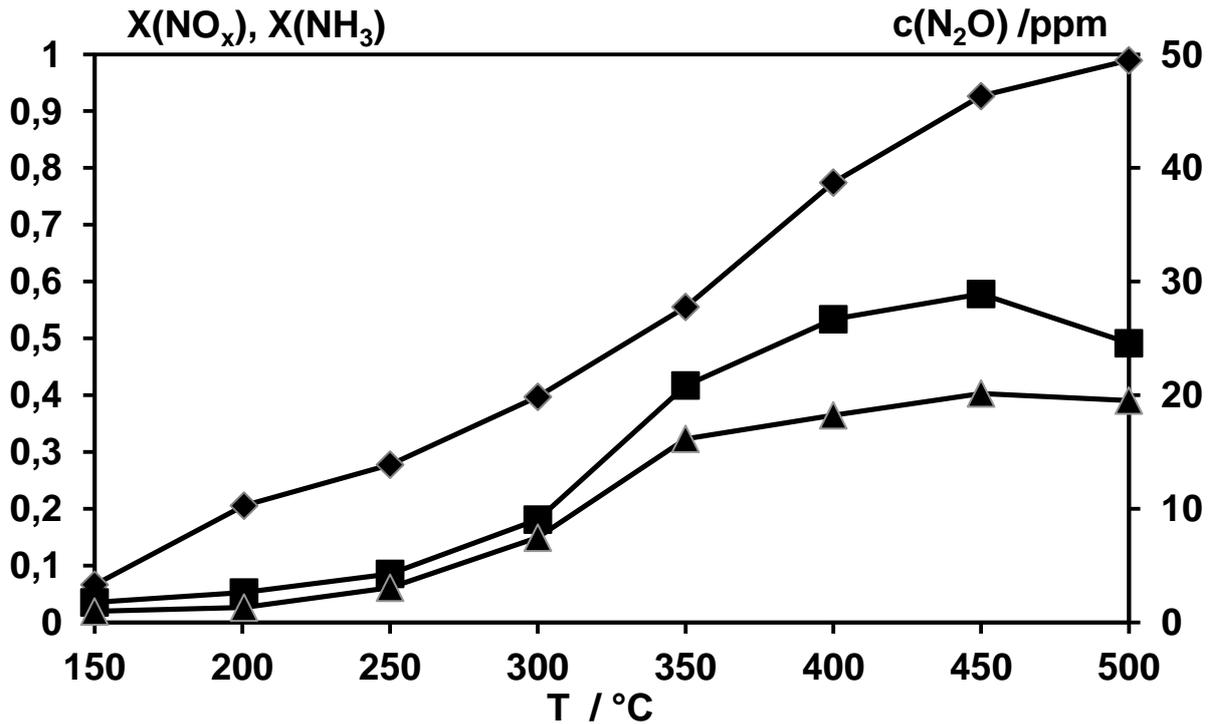


Abbildung 5.25: Standard-SCR-Reaktion am 1,4Fe/ZrO₂-Katalysator (X(NO_x) ■, X(NH₃) ◆, c(N₂O) ▲). Gesamtvolumenstrom: 500 ml min⁻¹ mit 500 ppm NO_x (ca. 485 ppm NO, ca. 15 ppm NO₂), 500 ppm NH₃ und 5 vol.-% O₂ als Balance dient N₂.

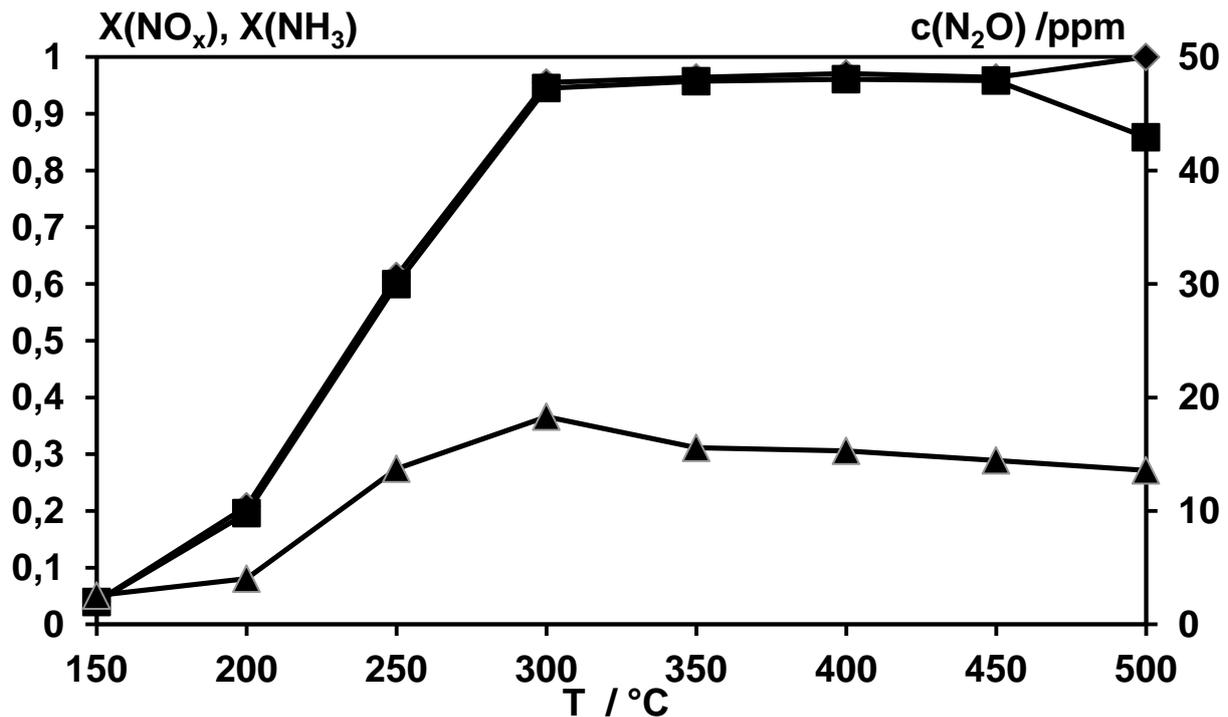


Abbildung 5.26: Standard-SCR-Reaktion am 1,4Fe/7W/ZrO₂-Katalysator (X(NO_x) ■, X(NH₃) ◆, c(N₂O) ▲). Gesamtvolumenstrom: 500 ml min⁻¹ mit 500 ppm NO_x (ca. 485 ppm NO, ca. 15 ppm NO₂), 500 ppm NH₃ und 5 vol.-% O₂ als Balance dient N₂.

Im Fall der Verwendung des 1,4Fe/7W/ZrO₂-Katalysators wird schon oberhalb 200°C eine erhebliche NO_x-Konversion festgestellt. Seine SCR-Aktivität ist in Abbildung 5.26 dargestellt. Dieser Katalysator zeigt eine 1/1-Stöchiometrie im Bezug auf die SCR-Reaktion zwischen NO_x und NH₃ (Gl. 2.1), da die Ammoniakumsätze nahezu identisch den Stickstoffoxidumsätzen sind. Die einzige Ausnahme bildet hier der 500°C Messpunkt, bei dem es wieder zu verstärkter Ammoniakoxidation kommt. Die NO_x-Umsätze steigen dann von 200-300°C auf 95% an und bleiben dort auch bis zu 450°C stabil. Über den ganzen Messbereich werden geringe Konzentrationen an Lachgas detektiert, wobei das Maximum bei 18 ppm liegt. Da dieser Katalysator einen sehr großen

Arbeitsbereich mit hohen Umsätzen zeigt und auch schon bei recht tiefen Temperaturen beachtliche Aktivität aufweist, wird eine weitere SCR-Messung mit einer realistischen Gaszusammensetzung durchgeführt. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 5.27 gezeigt.

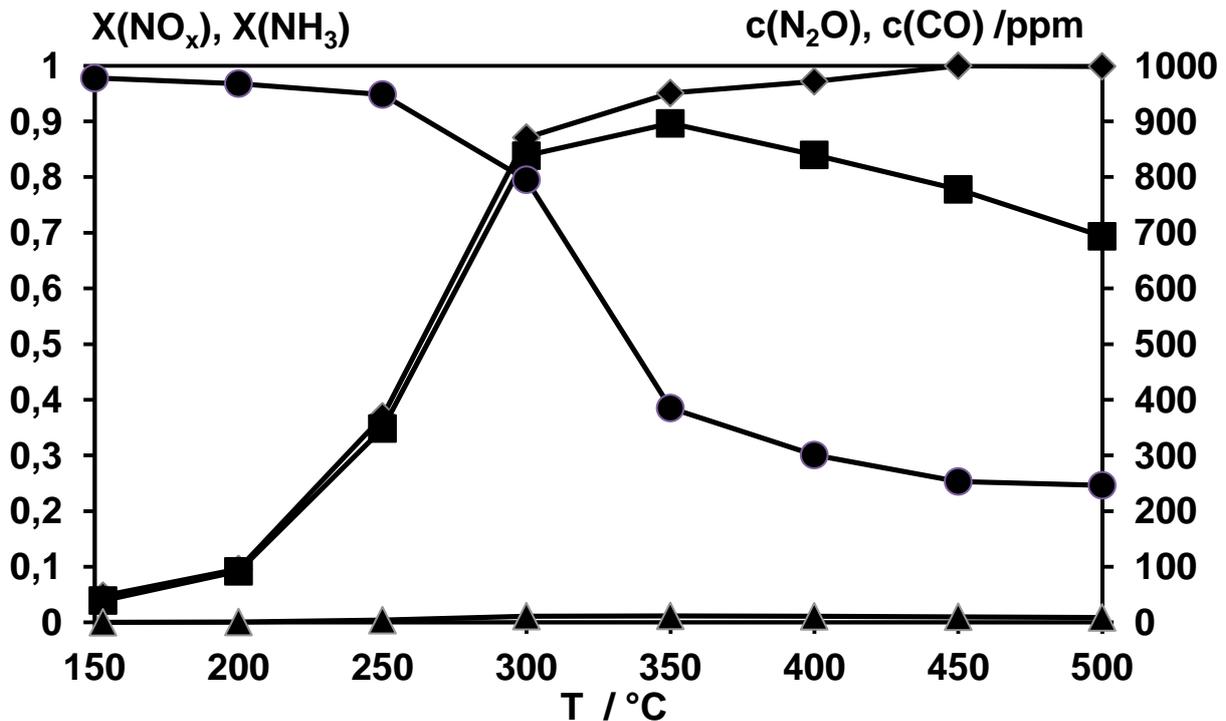


Abbildung 5.27: Realistische-SCR-Reaktion am 1,4Fe/7W/ZrO₂-Katalysator (X(NO_x) ■, X(NH₃) ◆, c(N₂O) ▲, c(CO) ●). Gesamtvolumenstrom: 500 ml min⁻¹ mit 500 ppm NO_x (ca. 485 ppm NO, ca. 15 ppm NO₂), 500 ppm NH₃, 1000 ppm CO, 5 vol.-% CO₂ und 5 vol.-% O₂ als Balance dient N₂.

Es ist klar zu erkennen, dass bei realistischer Gaszusammensetzung der NO_x-Umsatz über den gesamten Temperaturbereich tiefer liegt und oberhalb 350°C sogar rückläufig ist. Das NO_x-Umsatzmaximum liegt bei 350°C und 90%, leider wird dieser hohe Umsatz nicht wie im Modellabgas über einen weiten Temperaturbereich gehalten. Um einen

Vergleich der Aktivität mit kommerziell eingesetzten Katalysatoren zu erhalten, wurde unter denselben SCR-Bedingungen auch ein $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ -Katalysator vermessen. Die so erhaltenen Messergebnisse sind in Abbildung 5.28 dargestellt.

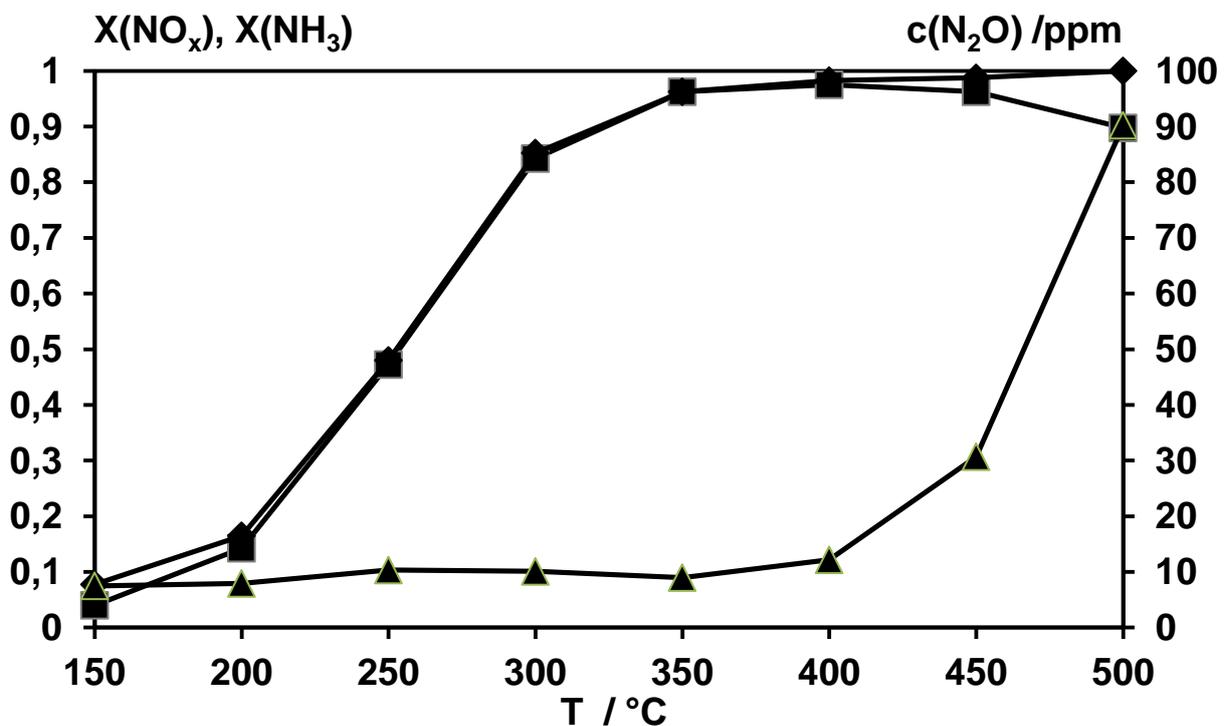


Abbildung 5.28: Standard-SCR-Reaktion am $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ -Katalysator ($X(NO_x)$ ■, $X(NH_3)$ ◆, $c(N_2O)$ ▲). Gesamtvolumenstrom: 500 ml min^{-1} mit 500 ppm NO_x (ca. 485 ppm NO, ca. 15 ppm NO_2), 500 ppm NH_3 und 5 vol.-% O_2 als Balance dient N_2 .

Die NO_x -Umsätze des selbst präparierten Katalysators liegen im Temperaturbereich von 200-300°C zwischen 10 und 20% über denen des $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ -Katalysators bei Standard-SCR-Bedingungen, im Bereich von 350-450°C sind die beiden Katalysatoren nahezu identisch und bei 500°C fällt der $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ -Katalysator etwas geringer ab.

Um nun auch eine gewisse Einsatzzeit zu simulieren, wurden die Katalysatoren wie in Kapitel 5.1 beschrieben, gealtert und danach einem

erneuten Aktivitätstest unter Standardbedingungen unterzogen. In Abbildung 5.29 ist das Ergebnis der Standard-SCR-Reaktion am gealterten 1,4Fe/ZrO₂-Katalysator gezeigt. Es ist bis 250°C eine nahezu 1/1 Umsetzung von NO_x und Ammoniak zu beobachten, bei höheren Temperaturen steigt der NH₃-Umsatz jedoch schneller bis auf das Maximum bei 500°C an. Der NO_x-Umsatz durchläuft bei 450°C sein Maximum und fällt bei 500°C wieder leicht ab. Die N₂O Bildung erreicht bei 300°C mit 25 ppm ihr Maximum.

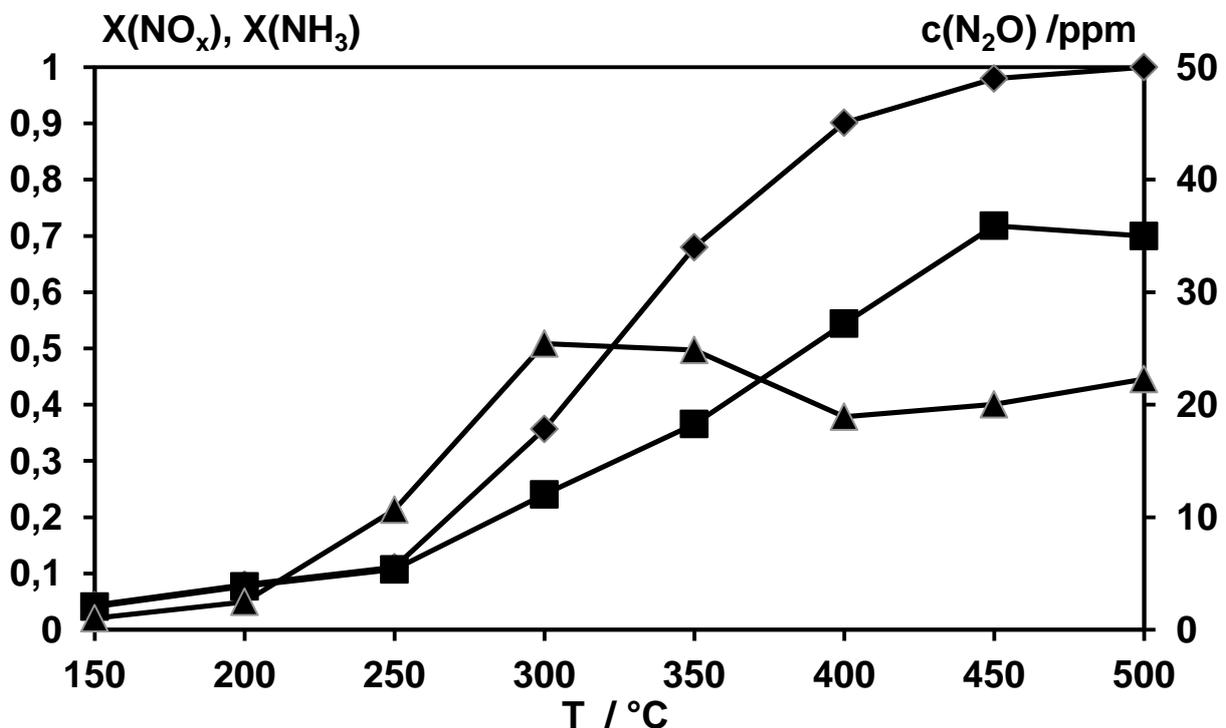


Abbildung 5.29: Standard-SCR-Reaktion am gealterten 1,4Fe/ZrO₂-Katalysator (X(NO_x) ■, X(NH₃) ◆, c(N₂O) ▲). Gesamtvolumenstrom: 500 ml min⁻¹ mit 500 ppm NO_x (ca. 485 ppm NO, ca. 15 ppm NO₂), 500 ppm NH₃ und 5 vol.-% O₂ als Balance dient N₂.

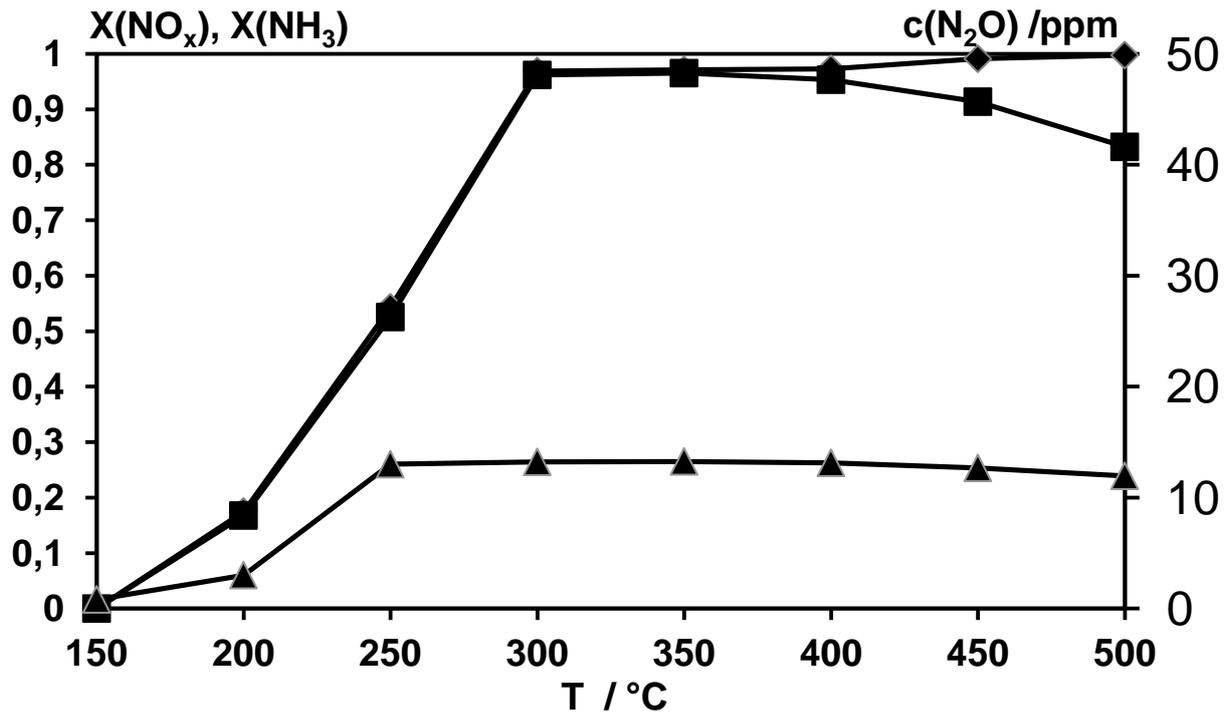


Abbildung 5.30: Standard-SCR-Reaktion am gealterten 1,4Fe/7W/ZrO₂-Katalysator (X(NO_x) ■, X(NH₃) ◆, c(N₂O) ▲). Gesamtvolumenstrom: 500 ml min⁻¹ mit 500 ppm NO_x (ca. 485 ppm NO, ca. 15 ppm NO₂), 500 ppm NH₃ und 5 vol.-% O₂ als Balance dient N₂.

In Abbildung 5.30 sind die Ergebnisse der Standard-SCR-Messung am gealterten 1,4Fe/7W/ZrO₂-Katalysator gezeigt. Man erkennt bei Temperaturen bis 350°C eine 1/1-Stöchiometrie im Bezug auf NO_x und NH₃, ab 450°C ist die Ammoniakoxidation etwas ausgeprägter. Durch die durchgeführte Alterung ist keine signifikante Verschlechterung der Katalysatoraktivität festzustellen, dies ist ein erster Hinweis auf eine hohe Stabilität in Bezug auf thermische Belastungen. Die Standard-SCR-Messung des gealterten V₂O₅/WO₃/TiO₂-Katalysators ist in Abbildung 5.31 gezeigt.

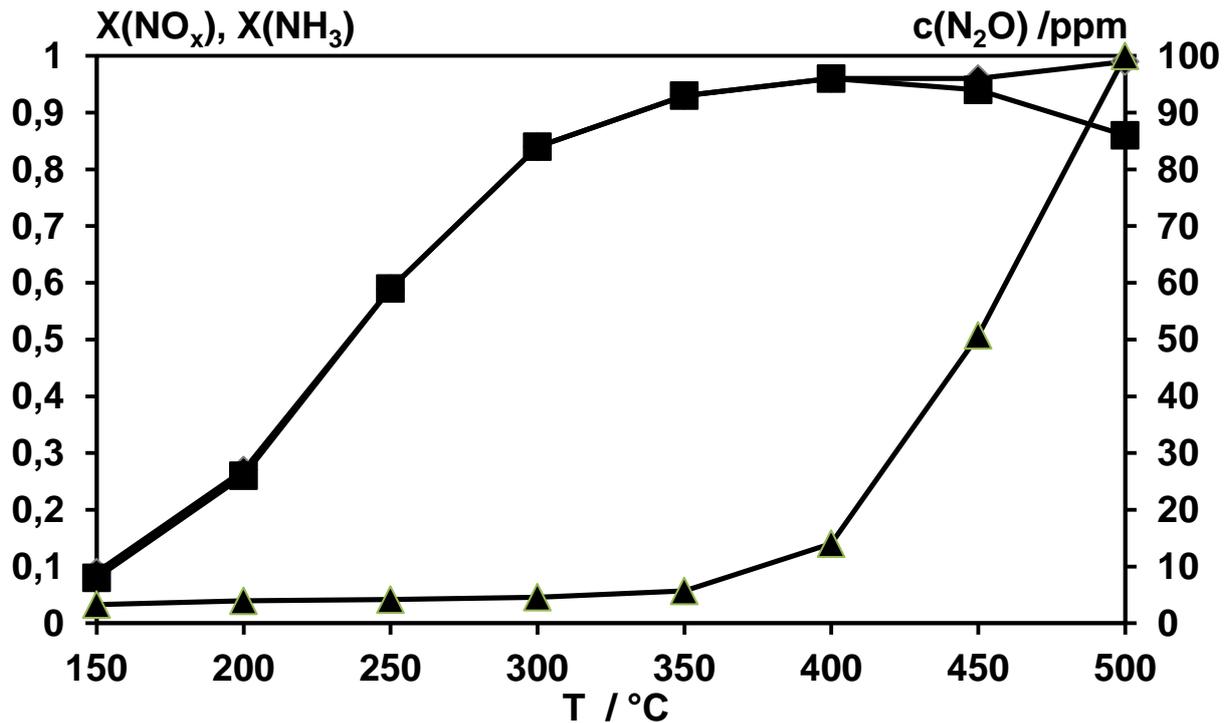


Abbildung 5.31: Standard-SCR-Reaktion am gealterten $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ -Katalysator ($X(NO_x)$ ■, $X(NH_3)$ ◆, $c(N_2O)$ ▲). Gesamtvolumenstrom: 500 ml min^{-1} mit 500 ppm NO_x (ca. 485 ppm NO , ca. 15 ppm NO_2), 500 ppm NH_3 und 5 vol.-% O_2 als Balance dient N_2 .

Bis 400°C ist eine ansteigende SCR-Aktivität mit einer 1/1-Stöchiometrie zu erkennen, zuerst oberhalb 450°C fällt der NO_x -Umsatz leicht ab. Bis 350°C findet nahezu keine Lachgasbildung statt, danach steigt die Lachgaskonzentration aber schnell bis auf ihr Maximum von 100 ppm (500°C) an.

5.3 Mechanistische Untersuchungen zur SCR-Reaktion an Eisenoxid

5.3.1 DRIFT-Experimente

Für die mechanistischen Untersuchungen wird $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ als Modellkatalysator herangezogen. Um bei allen DRIFT-Experimenten vergleichbare Versuchsbedingungen zu schaffen, werden die Oberflächen der Proben insitu vorbehandelt. Hierzu werden alle Proben in der Zelle im N_2 -Strom auf 500°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 15min einer oxidierenden Umgebung unter Fluss (5 vol.-% O_2 in N_2) ausgesetzt. Die oxidierende Umgebung wurde gewählt, da im späteren Einsatzgebiet auch oxidierende Bedingungen vorliegen. Zu Beginn jeder Messreihe wird die so vorbehandelte Probe bei den verschiedenen Versuchstemperaturen als Hintergrund aufgenommen.

Zur Adsorption von Ammoniak wird die gewünschte Temperatur eingestellt und das $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit einer NH_3 -Konzentration vom 1000 ppm in N_2 behandelt. Die Dauer der Sorptionsphase beträgt 5 min, im Anschluss wird mit reinem N_2 gespült. Das nach der Exposition aufgenommene DRIFT-Spektrum ist in Abbildung 5.32 wiedergegeben. Die intensivste Bande im Spektrum ist bei einer Wellenzahl von 1155 cm^{-1} zu beobachten. Hier ist auch eine Schulter bei 1200 cm^{-1} zu erkennen. Des Weiteren ist eine Bande mit etwas geringerer Intensität bei 1600 cm^{-1} vorhanden, zwischen 3000 und 3500 cm^{-1} zeigen sich mehrere breite Banden. Im Bereich um 3665 cm^{-1} lassen sich formal negative Banden beobachten. Alle vorhandenen Banden lassen sich Ammoniak-Spezies zuordnen. Die Bande bei 1155 cm^{-1} mit Schulter

kann der symmetrischen Deformationsschwingung von am Eisen koordiniertem Ammoniak ($\delta_{\text{sym}}\text{NH}_3$) zugeordnet werden, bei 1200 cm^{-1} ist noch eine Schulter zu erkennen, die korrespondierende asymmetrische Deformationsschwingung ($\delta_{\text{as}}\text{NH}_3$) liegt bei 1600 cm^{-1} [99]. Chemisorbiertes Ammoniak ist auch durch seine Banden bei 3405 , 3360 ($\nu_{\text{as}}\text{NH}$), 3260 ($\nu_{\text{sym}}\text{NH}$) und 3170 ($2\delta_{\text{as}}\text{NH}_3$) charakterisiert, die auch alle im aufgenommenen Spektrum gefunden werden [100]. Die negativen Banden bei 3665 cm^{-1} lassen sich auf Oberflächen-Gruppen zurückführen, welche mit dem Ammoniak wechselwirken [101].

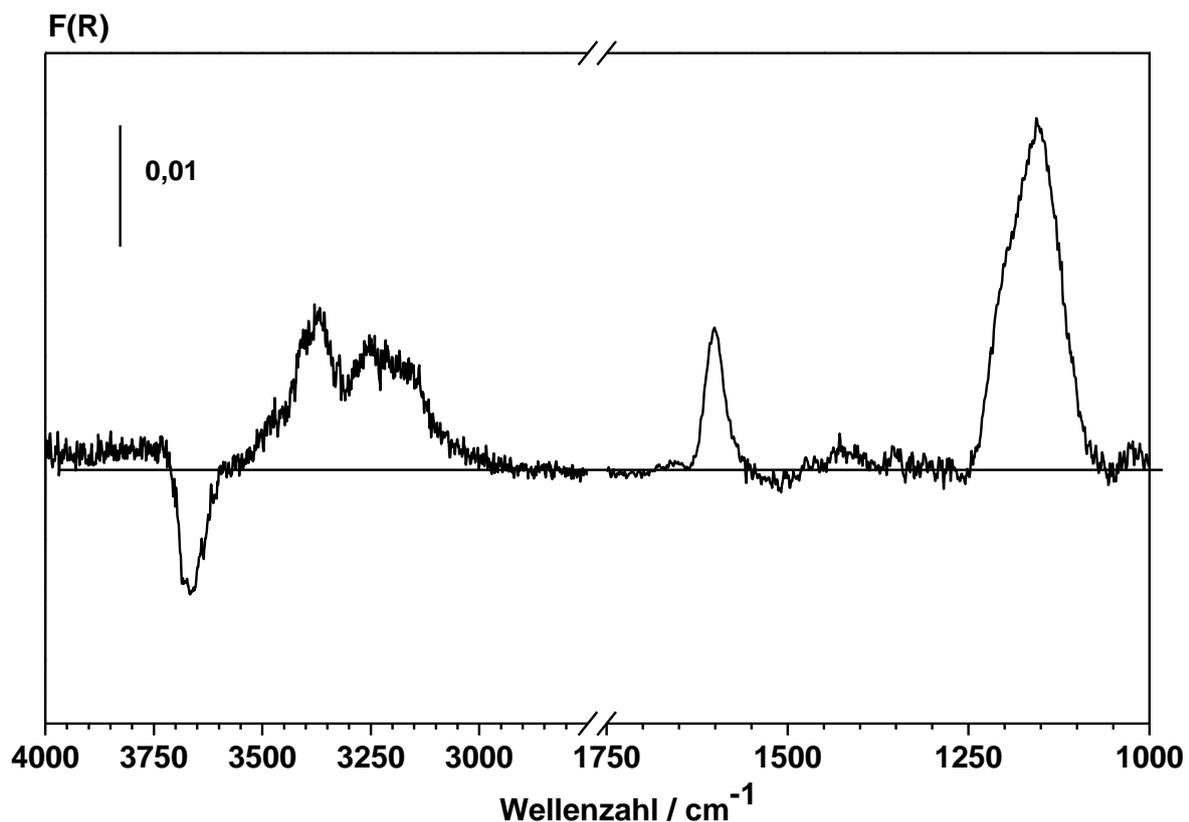


Abbildung 5.32: DRIFT-Spektrum des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysators nach Exposition mit NH_3 bei 50°C .

Da die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Probe bei 50°C noch keine SCR-Aktivität besitzt (Abbildung 5.22), wurde die Ammoniak-Sorption auch bei höheren Temperaturen (200 und 250°C), bei denen die SCR-Reaktion abläuft, durchgeführt. Es wurde für jede Messung eine frisch behandelte Katalysator-Probe eingesetzt. Die Spektren sind in Abbildung 5.33 und Abbildung 5.34 dargestellt. Ein Problem bei den hohen Temperaturen ist die geringere Signalintensität, welche bei steigender Temperatur abnimmt. Dies ist leicht beim Vergleich der Intensitäten bei den 3 Temperaturen zu sehen.

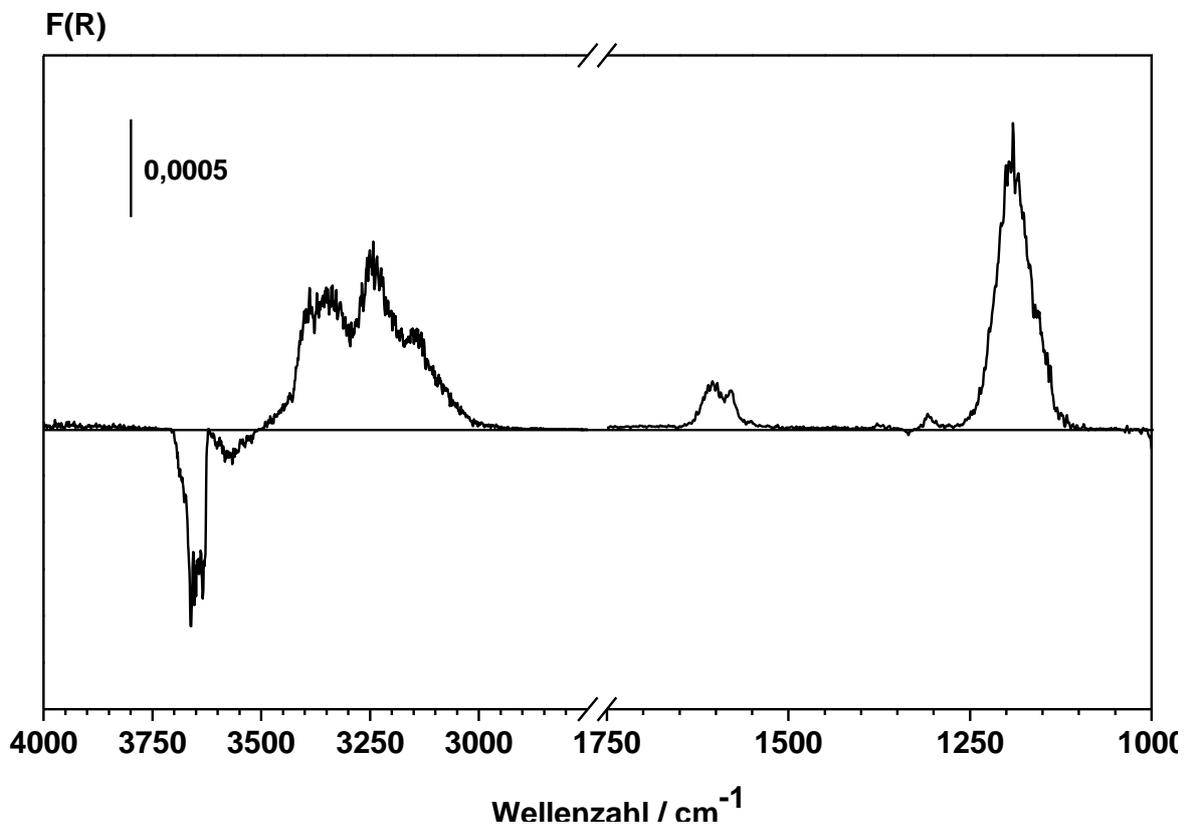


Abbildung 5.33: DRIFT-Spektrum des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysators nach Exposition mit NH_3 bei 200°C .

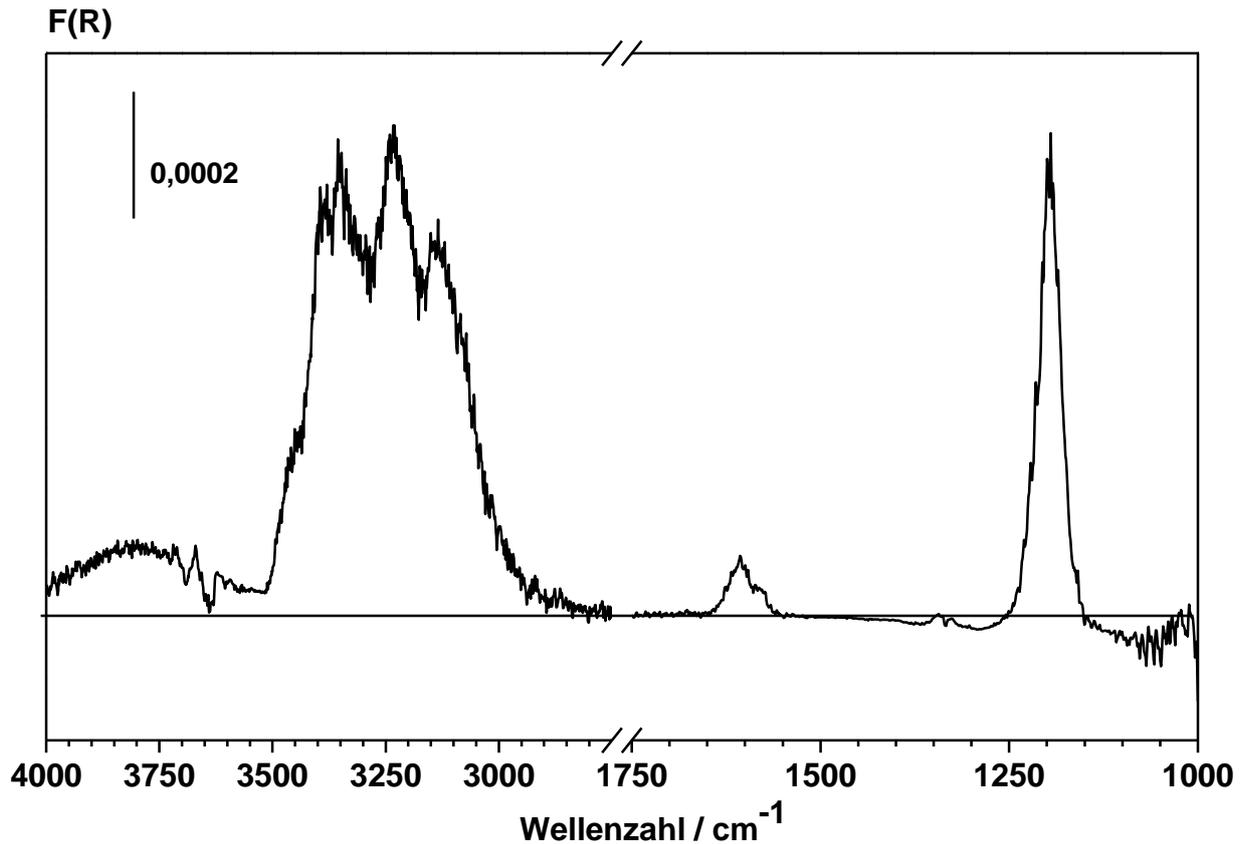


Abbildung 5.34: DRIFT-Spektrum des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysators nach Exposition mit NH_3 bei 250°C .

Ein Grund für die abnehmende Signalintensität könnte sein, dass bei höheren Temperaturen weniger Ammoniak mit der Katalysatoroberfläche reagiert. Zur Untersuchung dieser These, werden zwei TPD-Experimente durchgeführt, welche zum einen bei 50°C und zum anderen bei 250°C durchgeführt werden. In Abbildung 5.35 ist der Verlauf des NH_3 -TPD-Experiments bei einer Sättigungstemperatur von 250°C gezeigt. Zur Vorbehandlung werden die eingesetzten 5g $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zuerst 15 min lang in 5 vol.-% O_2 in N_2 bei einem Gesamtfluss von 500 ml/min auf 500°C aufgeheizt, danach wird unter N_2 -Fluß auf die Versuchstemperatur abgekühlt. In der nächsten Phase wird der Katalysator 90 min lang mit

450 ppm NH_3 in N_2 beaufschlagt. Danach wird mit reinem N_2 gespült, bis kein Ammoniak mehr zu detektieren ist. Die dritte Versuchsphase ist dann die eigentliche TPD, bei der die Temperatur mit einer Rampe vom 15 K/min auf ca. 520°C erhöht wird. Bei der Temperaturerhöhung ist ein NH_3 -Desorptionssignal zu erkennen, das bei 375°C seinen Höchstwert von 165 ppm erreicht. Über die gesamte Desorptionsphase wurden 3,68 $\mu\text{mol/g}$ NH_3 detektiert. Abbildung 5.36 zeigt die Desorptionsphase der TPD nach Beaufschlagung des Katalysators mit Ammoniak bei 50°C, das NH_3 -Desorptionssignal zeigt zwei sich überlappende Peaks. Das Maximum an desorbiertem Ammoniak ist mit 80 ppm bei 175°C zu finden, bei 270°C liegt die Ammoniakkonzentration bei 79 ppm. Über die gesamte Desorptionsphase werden 2,78 $\mu\text{mol/g}$ NH_3 detektiert. Durch die TPD-Experimente wurde die Vermutung widerlegt, dass bei höheren Temperaturen weniger Ammoniak mit der Katalysatoroberfläche reagiert.

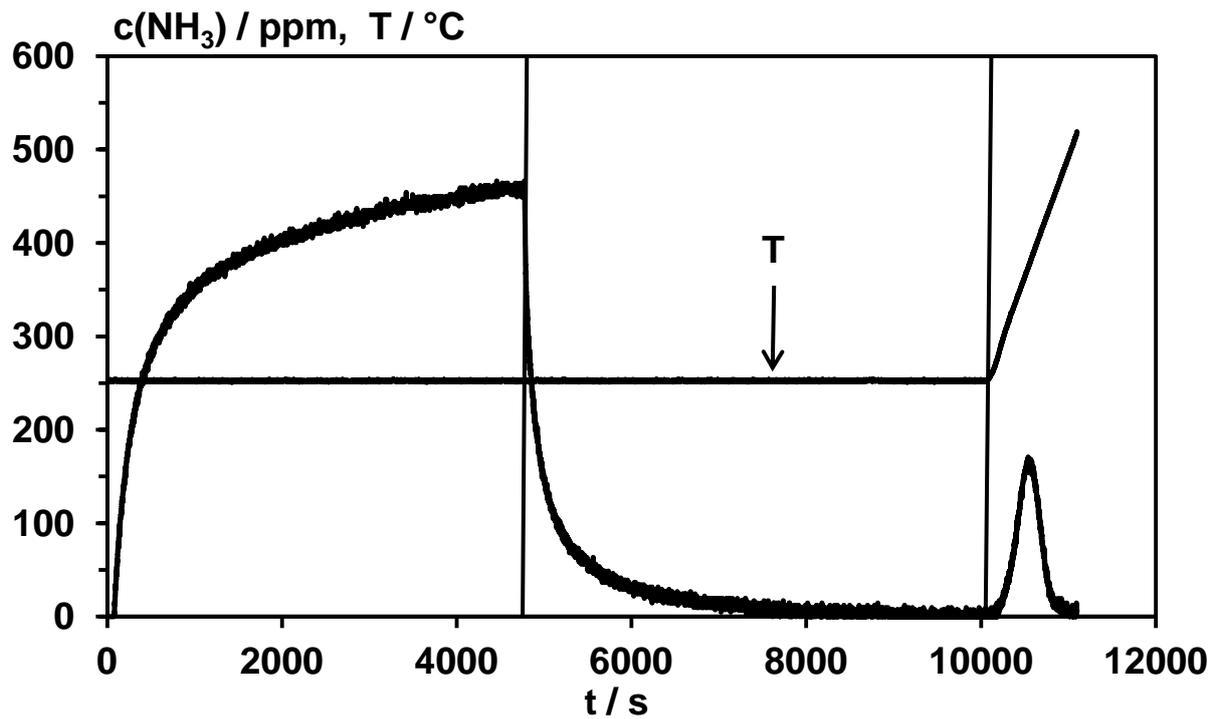


Abbildung 5.35: NH₃-TPD-Experiment an α -Fe₂O₃ mit Beaufschlagung bei 250°C. Bedingungen: m = 5,0 g, N₂-Fluß 500 ml/min (STP), β = 10 K/min.

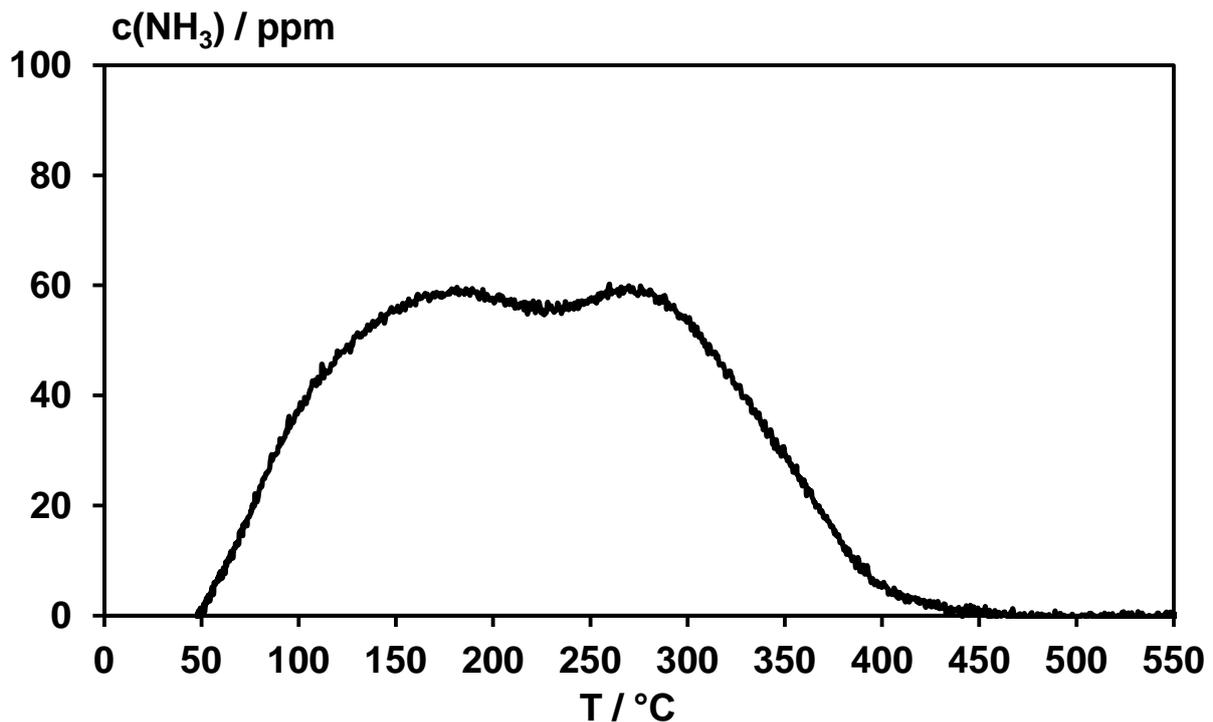


Abbildung 5.36: NH₃-TPD-Experiment an α -Fe₂O₃ mit Beaufschlagung bei 50°C. Bedingungen: m = 5,0 g, N₂-Fluß 500 ml/min (STP), β = 10 K/min.

Sowohl bei 200°C (Abbildung 5.33) als auch bei 250°C (Abbildung 5.34) sind kleine Peaks um die 1300 cm⁻¹ zu erkennen, diese werden hier nicht weiter behandelt, da sich bei Wiederholungsmessungen gezeigt hat, dass diese von Veränderungen des Hintergrundes herrühren. Genau bei diesen Wellenzahlen sind auch Peaks im Hintergrund zu erkennen, dieser ist in Abbildung 5.37 dargestellt.

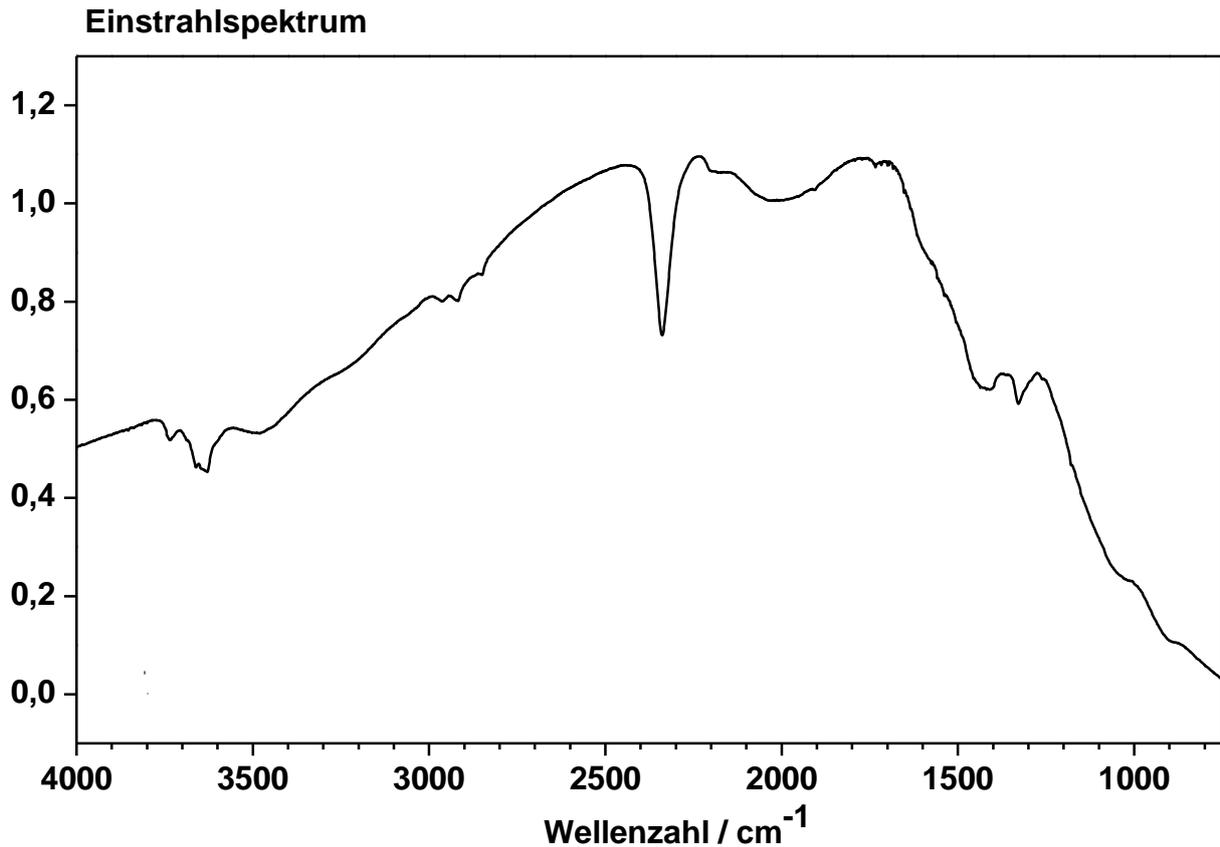


Abbildung 5.37: Einstrahlspektrum des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei 250°C .

Ansonsten zeigen sich im Spektrum, welches bei 200°C aufgenommen wurde, verschiedene Peaks. Der Intensivste liegt bei 1190 cm^{-1} , ein weiterer ist bei 1600 cm^{-1} zu finden, dieser besitzt bei 1577 cm^{-1} eine sehr ausgeprägte Schulter. Bei hohen Wellenzahlen sind wieder mehrere Peaks zu sehen, die bei 3145 cm^{-1} , 3240 cm^{-1} , 3345 cm^{-1} , 3405 cm^{-1} liegen. Ein Negativer fällt bei 3660 cm^{-1} auf.

Die gefundenen Peaks lassen sich, bis auf die Schulter bei 1577 cm^{-1} , wieder alle den bekannten Schwingungen von Ammoniak analog dem Spektrum bei 50°C zuordnen [102]. Im Bereich von 1577 cm^{-1} sind mehrere Schwingungen bekannt, hierzu zählen verschiedene Nitrat- bzw. Nitrate- oder auch Amid-Spezies. Um hier eine adäquate

Zuordnung zu ermöglichen, wurde ein DRIFTS-Experiment mit Hydrazin durchgeführt, da hier bekannt ist, dass es zu Dissoziation an der Oberfläche kommt und man so gezielt eine Amid-Spezies auf der Katalysatoroberfläche erzeugen kann [103, 104]. Hierzu wird eine Änderung an der Gasdosierstrecke vorgenommen und die Möglichkeit hinzugefügt den Gasstrom, durch eine Waschflasche, welche mit Hydrazin gefüllt ist, zu leiten. Die Sorptionsphase beträgt 15 min bei 50°C mit einem Gasfluß von 500 ml/min, der Katalysator wurde wieder bei 500°C mit 5 vol.-% O₂ vorbehandelt. Danach wird 15 min mit Stickstoff gespült um kein Hydrazin mehr in der Gasphase zu sehen und ein DRIFT-Spektrum aufgenommen, dieses ist in Abbildung 5.38 zu sehen. Im Anschluss wird unter Stickstoff auf 200°C aufgeheizt und erneut ein Spektrum aufgenommen.

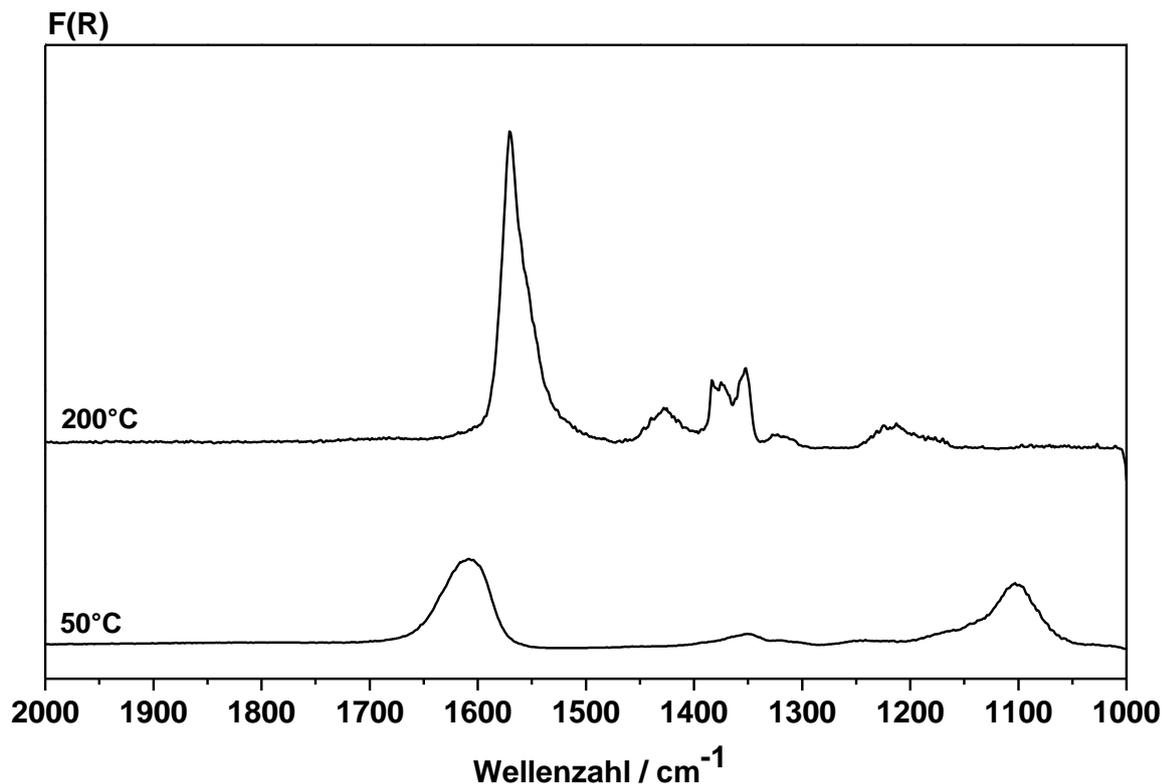


Abbildung 5.38: DRIFT-Spektrum des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nach Exposition mit Hydrazin bei 50°C und 200°C.

Im Spektrum welches bei 50°C aufgenommen wird, sind zwei große Banden bei 1610 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} zu erkennen. Eine kleine, welche sich kaum von der Grundline abhebt, liegt bei 1350 cm^{-1} . Die Banden bei 50°C können wie folgt zugeordnet werden: bei 1100 cm^{-1} ($\delta_{\text{sym}}\text{NH}_3^+$) und korrespondierend hierzu bei 1610 cm^{-1} ($\delta_{\text{as}}\text{NH}_3^+$), die formal positive Ladung des NH_3 kommt von einer Koordination über das freie Elektronenpaar des Stickstoff zustande, die Bande bei 1350 cm^{-1} kann einer Kippschwingung einer NH_2 -Spezies zugeordnet werden [105-108]. Das Spektrum des Experiments, welches bei 200°C durchgeführt wird, zeigt folgende Signale; hier sticht eine scharfe Bande bei 1572 cm^{-1} hervor, des Weiteren finden sich Banden bei 1215 cm^{-1} , 1325 cm^{-1} ,

1350 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} und 1430 cm^{-1} . Die Banden im 200°C Spektrum lassen sich folgenden Schwingungen zuordnen, bei 1572 cm^{-1} zeigt sich eine NH_2 -Scherschwingung, die Kippschwingungen welche zu einer Fe-NH_2 -Spezies gehören, finden sich im Bereich von 1325-1385 cm^{-1} wieder. Die Bande bei 1430 cm^{-1} kann einer NH -Deformationsschwingung zugeordnet werden. Bei 1215 cm^{-1} treten N-N -Streckschwingungen auf. Durch dieses Ergebnis kann die Schulter bei 1575 cm^{-1} in Abbildung 5.33 wohl einer NH_2 -Scherschwingung zugeordnet werden. Dies deutet auf eine Dissoziation von Ammoniak auf der Katalysatoroberfläche hin.

Um später bei Verwendung von Gasgemischen eine Datenbasis von verschiedenen Oberflächenspezies zu haben, wird nun der Katalysator reinem NO ausgesetzt. Die Vorbehandlung erfolgt wie oben beschrieben. Zur Adsorption von Stickstoffmonoxid wird die gewünschte Temperatur eingestellt und das $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit einer NO -Konzentration vom 500 ppm in N_2 behandelt. Die Dauer der Sorptionsphase beträgt 5 min, im Anschluss wird mit reinem N_2 gespült. In Abbildung 5.39 sind die Spektren nach der NO -Behandlung bei 50°C und 200°C dargestellt.

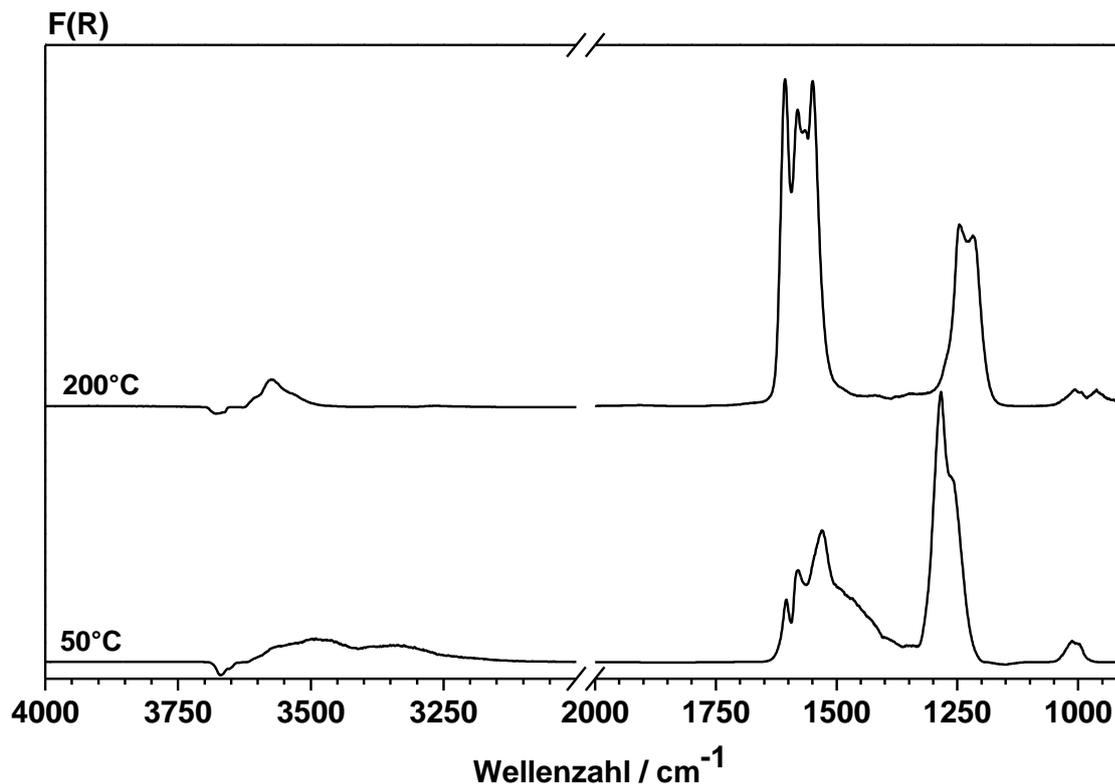


Abbildung 5.39: DRIFT-Spektrum des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nach Exposition mit Stickstoffmonoxid bei 50°C und 200°C.

Im Spektrum, welches bei 50°C aufgenommen wurde, werden DRIFTS-Banden bei 1605 cm^{-1} , 1583 cm^{-1} , 1530 cm^{-1} mit Schulter bei 1460 cm^{-1} , 1285 cm^{-1} mit Schulter bei 1257 cm^{-1} , 1012 cm^{-1} und 993 cm^{-1} sichtbar. Das Spektrum, welches nach der Temperaturerhöhung auf 200°C aufgenommen wurde, zeigt bei allen Banden einen kleinen Shift zu tieferen Wellenzahlen, nur die Schulter bei 1460 cm^{-1} ist verschwunden. Die Zuordnung dieser Banden zu gebildeten Oberflächenkomplexen ist nur sehr schwer möglich, da in diesem Bereich sehr viele verschiedene Formen von Nitraten/Nitriten vorliegen können. Eine Zusammenstellung der möglichen Strukturen ist in Tabelle 5.3 wiedergegeben. Hieraus ist zu erkennen, dass in dem Wellenbereich verschiedenste Nitrate vorkommen, dazu gehören einfach und doppelt gebundene oder sogar verbrückende Nitrate [106, 109].

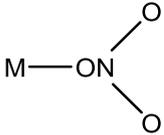
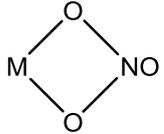
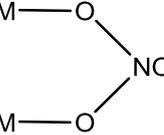
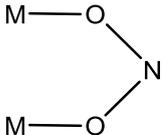
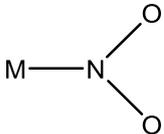
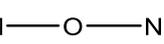
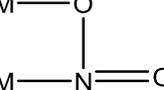
Struktur	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ cm ⁻¹	$\nu_{\text{sym}}(\text{NO}_2)$ cm ⁻¹
freies NO_3^-	1380	nicht erlaubt
	1530-1480	1290-1250
	1565-1500	1300-1260
	1650-1600	1225-1170
freies NO_2^-	1260	1330
	1220-1205	
	1440-1335	1350-1315
	1470-1450	1065-1050
	1520-1390	1260-1180

Tabelle 5.3: Wellenzahlen der Streckschwingung in verschiedenen Strukturen [110-116].

Zur Untersuchung der gebildeten Oberflächenspezies, bei der SCR-Reaktion, wird der Katalysator einer SCR-Gasmischung ausgesetzt. Abbildung 5.40 zeigt die Spektren nach Exposition des Katalysators mit 500 ppm NH_3 , 500 ppm NO , 5 vol.-% O_2 in N_2 bei 50 und 200°C.

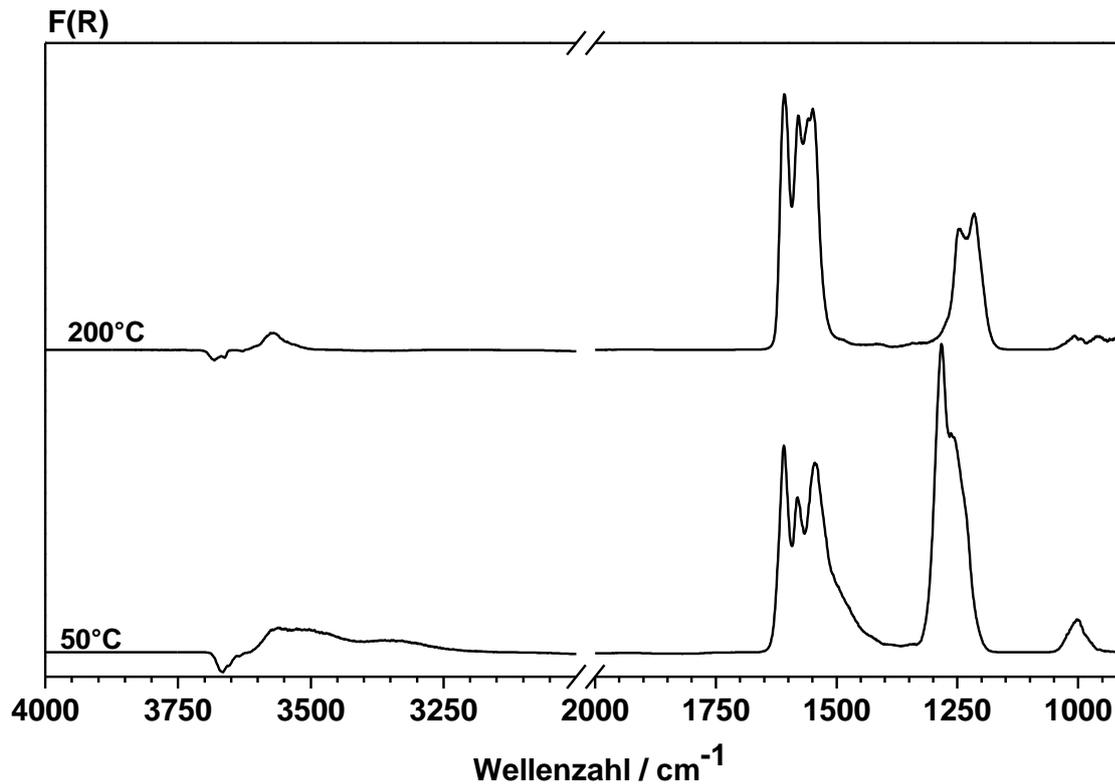


Abbildung 5.40: DRIFT-Spektrum des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nach Exposition mit der Standard-SCR-Gasmischung bei 50°C und 200°C .

Im Spektrum, welches bei 50°C aufgenommen wurde, sind folgende Peaks zu finden, 1610 cm^{-1} , 1583 cm^{-1} , 1544 cm^{-1} , 1285 cm^{-1} mit Schulter bei 1260 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} . Das Spektrum, welches nach der Temperaturerhöhung auf 200°C aufgenommen wurde, zeigt bei allen Banden einen kleinen Shift zu tieferen Wellenzahlen und die intensivste Bande ist nun bei höheren Wellenzahlen zu finden. Durch Vergleich der Spektren der einzelnen Komponenten der SCR-Mischung ist gezeigt, dass Nitrat- und Nitrit-Spezies auf der Katalysatoroberfläche vorliegen, es zeigen sich keine Hinweise auf NH_3 -Spezies.

Transiente Versuche sollen nun zeigen, welche der gefundenen Oberflächenspezies aktiv an der SCT-Reaktion teilnehmen. Hierbei wird die Oberfläche mit einem Gas vorbehandelt und im Anschluss versucht,

die so gebildeten Oberflächenspezies durch ein anderes Gas abreagieren zu lassen. Für alle Experimente wird der Katalysator wie oben beschrieben vorbehandelt und ein Gesamtgasfluss von 500 ml/min verwendet. Im ersten Versuch wird der Katalysator mit 500 ppm NO und 5 vol.-% O₂ in Stickstoff bei 250°C vorbehandelt und danach mit 500 ppm NH₃ in N₂ überströmt. Die Spektren vor und nach der Reaktion wurden mit 750 Scans (Aufnahmedauer 7,5 min) unter N₂-Fluß gemessen, wohingegen während der Reaktion unter Reaktionsgas nur 50 Scans (Aufnahmedauer 30sec) aufgenommen wurden, um die Aufnahmedauer zu verkürzen. Die so erhaltenen Spektren sind in Abbildung 5.41 zusammengestellt.

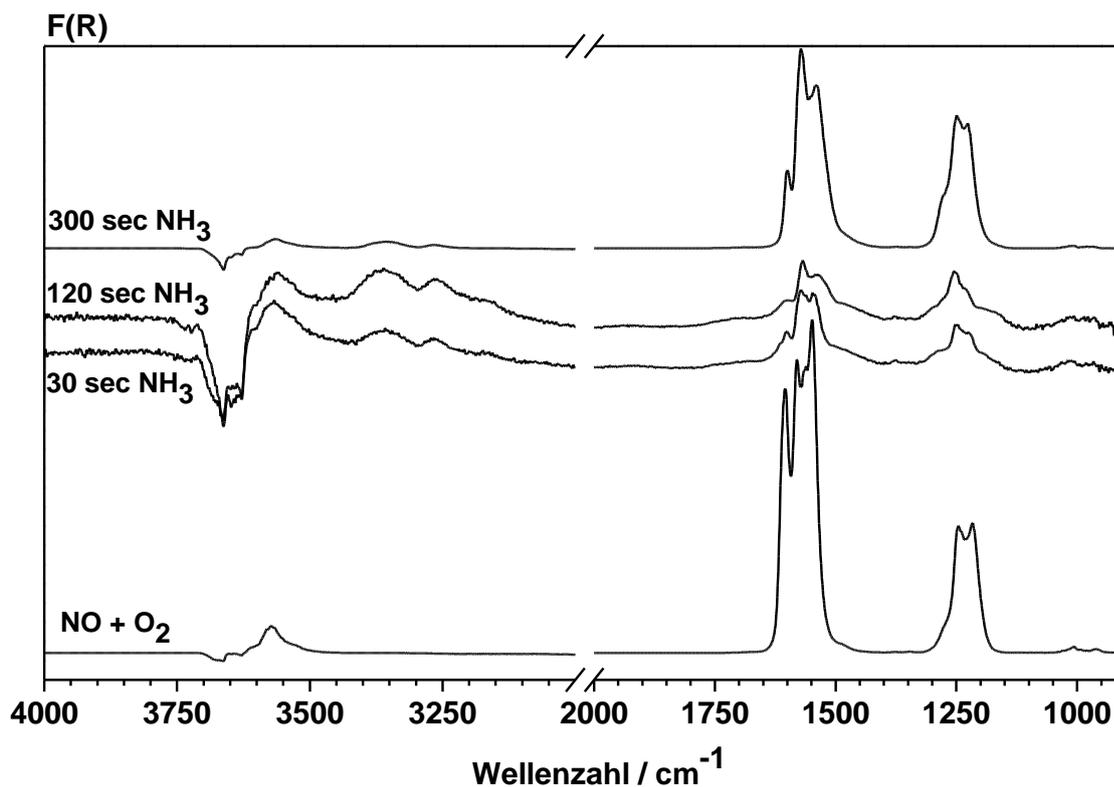


Abbildung 5.41: DRIFT-Spektrum von α -Fe₂O₃ a) nach Exposition von 500 ppm NO und 5 vol.-% O₂ in Stickstoff b) nach 30 sec c) nach 120 sec NH₃ und d) nach 5min 500 ppm NH₃ in N₂ bei 250°C.

Das Spektrum a) zeigt die selben Banden wie schon in Abbildung 5.39. Die hier gefundenen Banden können wieder verschiedenen Nitrat und Nitrit-Spezies zugeordnet werden [99, 109]. Nach Ammoniak-Exposition für 30 Sekunden wurde dann das Spektrum b) erhalten, hier sind folgende Schwingungsbanden bei 960 cm^{-1} , 1009 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} , 1280 cm^{-1} , 1548 cm^{-1} , 1562 cm^{-1} , 1585 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} , 3261 cm^{-1} , 3359 cm^{-1} , 3355 cm^{-1} und eine breite negative bei 3660 cm^{-1} zu erkennen. Im Bereich der Nitrat-Banden ist keine Veränderung festzustellen, nur bei Wellenzahlen über 3000 cm^{-1} sind verschiedene NH-Schwingungen zu finden, welche wohl von Ammoniak herrühren (vergl. Abbildung 5.33), der an Oberflächen OH-Gruppen gebunden ist. Dies würde auch die breite negative Bande im Bereich der Oberflächen OH-Gruppenschwingungen bei 3660 cm^{-1} erklären. Im direkten Vergleich mit Spektrum b) liegt bei Spektrum c) keine Veränderung vor, somit ist die Zuordnung der verschiedenen Banden analog. Spektrum d) wurde dann nach 5 minütigem Spülen mit N_2 aufgenommen. Die hier gefundenen Banden können alle wieder auf Nitrat- und/oder Nitrit Spezies zurückgeführt werden, wenn man die Schwingungen mit denen in Tabelle 5.3 vergleicht. Durch dieses Experiment ist gezeigt, dass sich die durch NO/O_2 -Behandlung der Oberfläche gebildeten Spezies nicht durch Ammoniak verändern, dies lässt darauf schließen, dass es zwischen diesen Oberflächenspezies und dem Ammoniak in der Gasphase oder im Hintergrund gebildeten Ammoniak-Oberflächenspezies zu keiner Reaktion kommt.

In einem weiteren Versuch wurde der Katalysator mit 500 ppm NH_3 und 5 vol.-% O_2 in Stickstoff vorbehandelt und danach mit 500 ppm NO in N_2

überströmt. Die so erhaltenen Spektren sind in Abbildung 5.42 zusammengestellt.

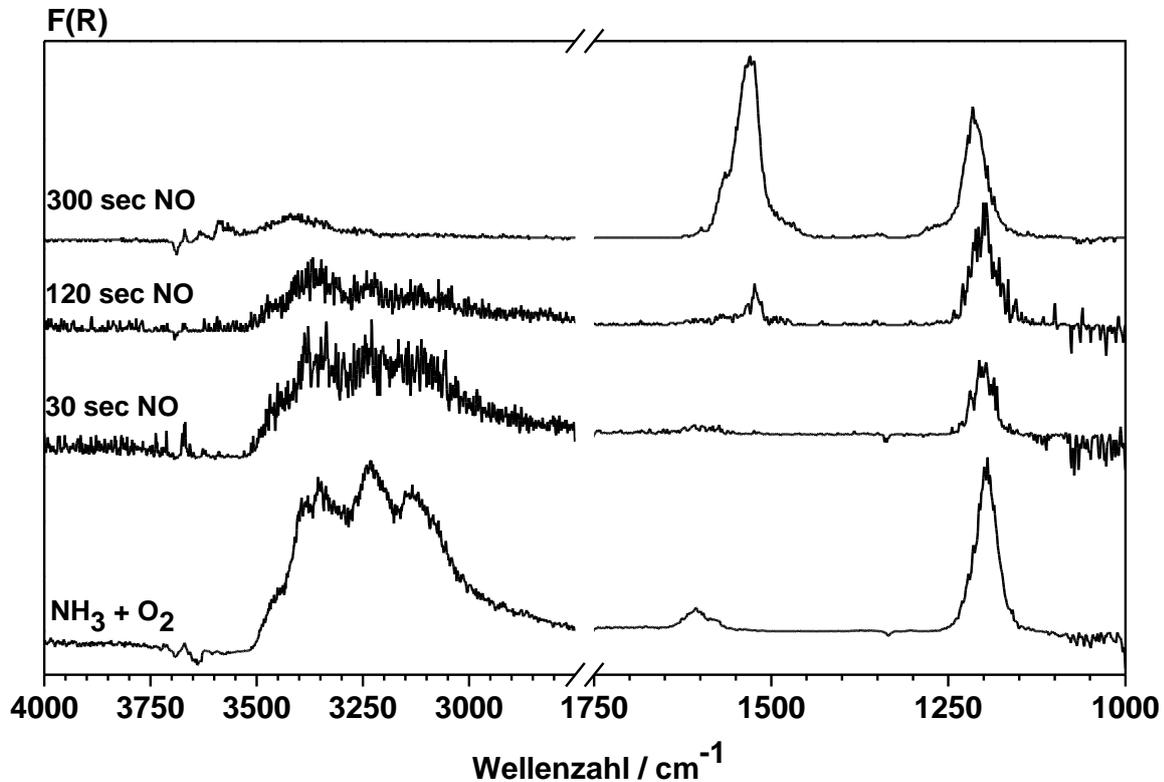


Abbildung 5.42: DRIFT-Spektrum von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a) nach Exposition von 500 ppm NH_3 und 5 vol.-% O_2 in Stickstoff b) nach 30 sec c) nach 120 sec NO und d) nach 5min 500 ppm NO in N_2 bei 250°C .

Das Spektrum nach Exposition mit 500ppm NH_3 und 5 vol.-% O_2 in N_2 , zeigt die gleichen Banden, welche schon in Abbildung 5.34 zu finden waren, daher kann die Zuordnung analog dem vorausgehenden Experiment angenommen werden [99, 100, 103, 105, 117-120]. Nach 30 sec der Exposition mit NO wurde dann das zweite Spektrum erhalten, im direkten Vergleich mit dem ersten Spektrum erkennt man, dass die Banden bei 1588 cm^{-1} und 1605 cm^{-1} vollständig verschwunden sind. Die Bande bei 1194 cm^{-1} hat sich zu etwas höheren Wellenzahlen hin

verschoben. Im NH-Schwingungsbereich um die 3300 cm^{-1} nimmt die Intensität der Banden ab, dies deutet auf eine Reaktion der Oberflächenspezies mit NO hin. Das dritte Spektrum ist nach 120 sec unter NO-Fluss aufgenommen; hier zeigen sich folgende Schwingungsbanden: 1201 cm^{-1} , 1526 cm^{-1} und analog dem zweiten Spektrum eine breite um die 3250 cm^{-1} . Im direkten Vergleich der beiden Spektren ist zu erkennen, dass sich bei 1526 cm^{-1} eine neue Bande gebildet hat, die NH-Schwingungen haben weiter an Intensität verloren. Das letzte Spektrum wurde dann nach 5 minütiger Exposition mit NO aufgenommen. Es weist nun die gleichen Banden auf wie sie schon in Abbildung 5.39 gefunden wurden, daher erfolgt die Zuordnung analog. Durch dieses Experiment ist bewiesen, dass sich die durch NH_3/O_2 -Behandlung der Oberfläche gebildeten Spezies recht schnell und fast vollständig durch Stickstoffmonoxid-Kontakt umsetzen oder abreagieren, dies lässt darauf schließen, dass es zwischen diesen Oberflächenspezies und dem NO in der Gasphase zu einer Reaktion kommt.

5.3.2 SSITKA-Experimente

Der SSITKA-Versuch (steady state isotopic transient kinetic analysis) mit $^{15}\text{NH}_3$ wird an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ als Modellkatalysator durchgeführt. Hierzu wird eine Katalysatormasse von 1,00g ($d = 125\text{-}250\text{ }\mu\text{m}$) bei 500°C in Ar über einen Zeitraum von 30 min vorbehandelt, um alle Oberflächenspezies zu entfernen. Danach wird auf 250°C im Ar-Fluss abgekühlt, bei diesem Experiment muss Argon als Balancegas verwendet werden, da der

Stickstoff, welcher sich bei der SCR-Reaktion bildet, gemessen werden soll. Bei dieser Temperatur wird das Reaktionsgemisch bestehend aus 500 ppm $^{15}\text{NH}_3$, 500 ppm NO, 5 vol.-% O_2 und Ar als Balance mit einem Gesamtfluss von 500 ml/min aufgegeben. Nachdem der stationäre Zustand bei der Reaktion erreicht ist, wird mittels eines 3-Wegehahnes direkt hinter dem Ammoniak Massflow-Controller das $^{15}\text{NH}_3$ durch $^{14}\text{NH}_3$ ersetzt. Die Gase werden kontinuierlich mit einem chemischen Ionisation Massenspektrometer (CIMS, Airsense 500, V&F) gemessen.

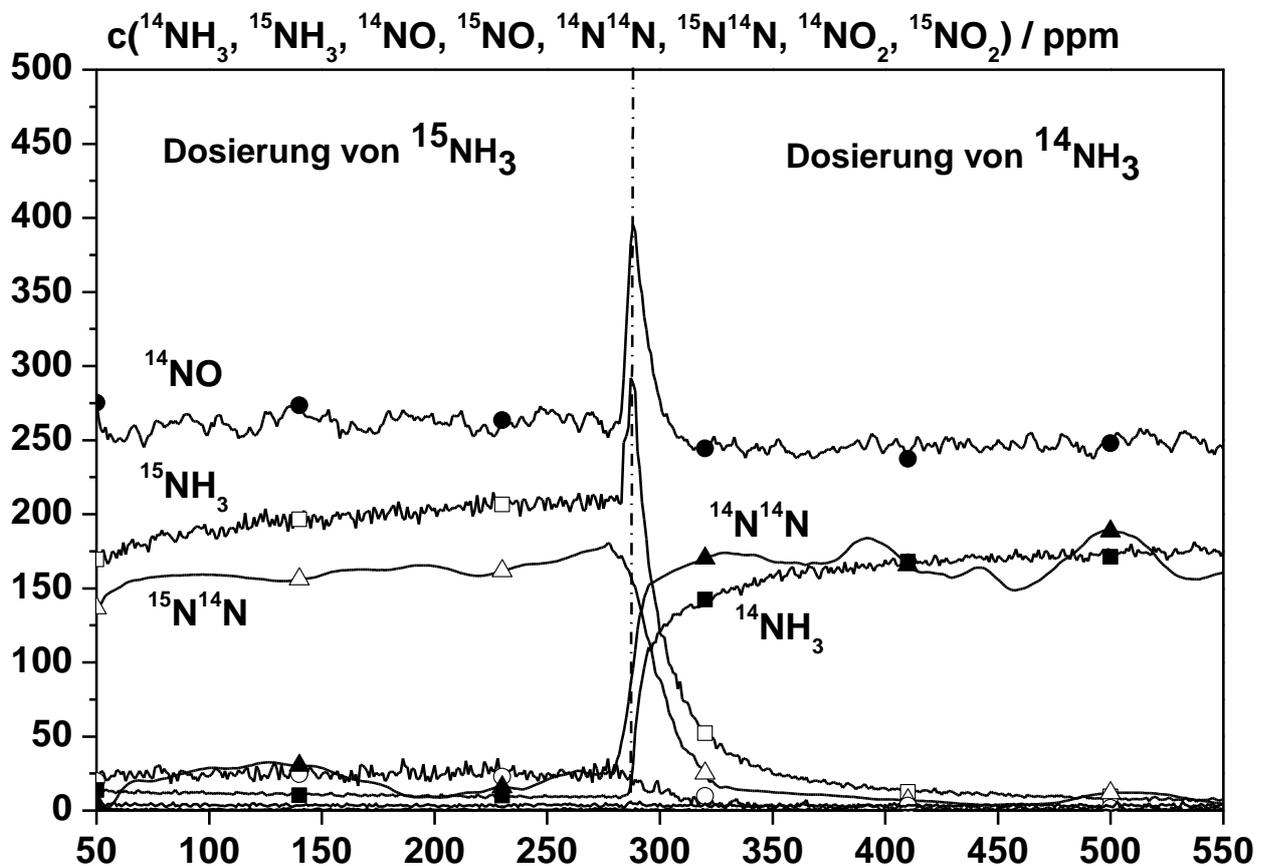


Abbildung 5.43: Standard-SCR an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei 250°C mit $^{15}\text{NH}_3$ (a) und $^{14}\text{NH}_3$ (b). NH_3 (■) $^{15}\text{NH}_3$ (□), NO (●), ^{15}NO (○), N_2 (▲), $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ (△).

Anhand der ^{14}NO Konzentration sieht man, dass am Katalysator $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei 250°C die Hälfte des eingesetzten Stickstoffmonoxids abgebaut wird.

Dieser Umsatz reicht aus, um den Reaktionsweg der Gase bei der Isotopenmarkierung beobachten zu können. Abbildung 5.43 zeigt im ersten Abschnitt des Experiments die Standard-SCR-Reaktion mit $^{15}\text{NH}_3$. Es wird bei diesen Bedingungen ausschließlich $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ gebildet, nach dem Umschalten auf $^{14}\text{NH}_3$ bleibt die ^{14}NO -Konzentration unverändert, während sowohl $^{15}\text{NH}_3$ als auch $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ recht schnell nahezu auf null abfallen. Die Konzentrationsspitzen nach dem Umschalten der Gase lassen sich auf eine kurze Druckschwankung zurückführen. Fast zeitgleich mit dem Umschalten auf $^{14}\text{NH}_3$ ist die Entstehung von $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ zu sehen.

Das SSITKA-Experiment zeigt die Bildung von $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, sobald $^{15}\text{NH}_3$ dosiert wird, nach dem Umschalten auf $^{14}\text{NH}_3$ wird nur noch $^{14}\text{N}_2$ beobachtet. Dies lässt darauf schließen, dass sich bei der Reaktion ausschließlich das Kreuzprodukt $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ bei der Reaktion von $^{15}\text{NH}_3$ mit ^{14}NO bildet [103]. Über die Massenbilanz bestätigt sich, dass der NO_x -Umsatz gleich der produzierten Menge von N_2 ist. Wodurch sich eine Stöchiometrie von 1:1 in Bezug auf das $\text{NO}_x:\text{NH}_3$ -Verhältnis bei der SCR-Reaktion ergibt.

5.4 Diskussion der Ergebnisse

5.4.1 Charakterisierung der synthetisierten Katalysatoren

Zu Beginn der Arbeiten wurden die synthetisierten Katalysatoren mittels XRD, H₂-TPR, DR-UV/VIS und Mößbauerspektroskopie charakterisiert. Das Augenmerk liegt auf der Aktivkomponente, welche hier das Eisen darstellt.

Das Diffraktogramm vom Eisenoxid (Abbildung 5.3) stimmt mit den Literaturdaten der Hämatitmodifikation von Eisenoxid überein [121]. Die XRD-Messungen an den Zirkonoxidkatalysatoren zeigen bis auf den gealterten 1,4Fe/W/ZrO₂-Katalysator nur die Reflexe von tetragonalem ZrO₂, d.h. es werden keinerlei Hinweise auf Fe- und/oder W-haltige Spezies gefunden. Die weiteren Reflexe, welche am bei 600°C im Luftstrom gealterten 1,4Fe/W/ZrO₂-Katalysator auftreten, können WO₃ zugeordnet werden. Es ist anzunehmen, dass sich diese kristallinen WO₃-Zentren bei der Alterung durch Agglomeration kleinerer WO₃-Spezies an der ZrO₂-Oberfläche bilden.

Die HTPR vom reinen Eisenoxid ist typisch für α -Fe₂O₃ und bestätigt somit die XRD-Ergebnisse. Sie zeigt je einen Tieftemperatur- und einen Hochtemperatur-Peak, was auf einen Zweistufenmechanismus bei der Reduktion schließen lässt (s. Gl. 5.3). Auch der Verbrauch an Wasserstoff während der Reduktion, welcher ausgedrückt als molares Verhältnis von verbrauchtem H₂/vorliegendem Fe 1,5 entspricht, lässt auf α -Fe₂O₃ schließen [89, 96, 122].



Die HTPR-Kurve der 1,4Fe/7W/ZrO₂-Probe zeigt einen breiten TT-Peak bei 540°C und zwei sich überlappende HT-Peaks bei 730 und 840°C (Abbildung 5.13) für das H₂-Verbrauchssignal. Der zweite HT-Peak bei 840°C kann der Reduktion von WO₃ zugeordnet werden, wenn man im Vergleich den Kurvenverlauf der eisenfreien Probe 7.0W/Zr betrachtet. Durch die Anwesenheit dieses Peaks, welcher auf WO₃ zurückzuführen ist, lässt sich keine Aussage über das H₂/Fe Verhältnis treffen. Im Vergleich mit Literaturdaten liegt der TT-Peak im Bereich von verschiedenen Fe³⁺ Oxidspezies, im Speziellen von isolierten und oligomeren Spezies [32, 123].

Im Vergleich dazu zeigt der 1,4Fe/ZrO₂ Katalysator (Abbildung 5.6) einen komplett anderen Kurvenverlauf als der 1,4Fe/7W/ZrO₂. Beim 1,4Fe/ZrO₂ tritt ein einziger Peak bei 480°C auf. Dies ist ein Anhaltspunkt, welcher gegen die Anwesenheit von α-Fe₂O₃ spricht, was ein Vergleich mit der Messung des reinen α-Fe₂O₃ bekräftigt. Des Weiteren können auch noch Referenzen von Heinrich et.al. [124] herangezogen werden. Dieser breite TT-Peak lässt auf ausschließliche Präsenz von kleinen Fe³⁺ Oxidstrukturen schließen, wenn man die gleiche Interpretation wie beim 1,4Fe/7W/ZrO₂ Katalysator heranzieht.

Die beiden Spektren der Katalysatoren 1,4Fe/ZrO₂ und 1,4Fe/7W/ZrO₂ zeigen, dass der Wolfram Promotor wohl zur Bildung von größeren Eisenoxideinheiten führt. Dieser Effekt kann mit dem Vorhandensein von kristallinem WO₃ (Abbildung 5.18) zusammenhängen, welches die Oberfläche besetzt und somit zur Bildung von kristallinem Eisenoxid führen könnte.

Die Ergebnisse der Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen an den Katalysatoren sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst, wobei auch die mögliche Zuordnung der erhaltenen Signale aufgeführt ist.

Tabelle 5.4: Zusammenfassung der Mößbauer-Messungen

Probe	Multipllett	IS mm/s	QS mm/s	HS Tesla	Fläche %	mög. Zuordnung
α -Fe ₂ O ₃	Sextett 1	0,36	-0,24	51,6	100	α -Fe ₂ O ₃ (Hämatit)
1,4Fe/ZrO ₂	Dublett 1	0,36	0,94		95,2	Fe ³⁺ oktaedrisch
	Dublett 2	0,40	0,58		4,8	Fe ³⁺ oktaedrisch
1,4Fe/7W/ZrO ₂	Dublett 1	0,38	0,90		63,3	Fe ³⁺ oktaedrisch
	Dublett 2	0,38	0,44		36,7	Fe ³⁺ oktaedrisch
1,4Fe/ZrO ₂ gealtert	Dublett 1	0,34	0,89		68,5	Fe ³⁺ oktaedrisch
	Dublett 2	0,34	1,52		31,5	Fe ³⁺ oktaedrisch
1,4Fe/7W/ZrO ₂ gealtert	Dublett 1	0,35	0,97		100	Fe ³⁺ oktaedrisch

Die Zuordnung der erhaltenen Mößbauerdaten wird auf Grundlage der Literaturdaten von Sei et al. [93] durchgeführt. Das Spektrum des α -Fe₂O₃ zeigt genau das erwartete Sextett [125]; die Werte des Isomerenshifts, der Quadrupol Aufspaltung und die magnetische Aufspaltung stimmen exakt mit den Literaturdaten überein, somit ist gezeigt, dass diese Daten als Referenz herangezogen werden können.

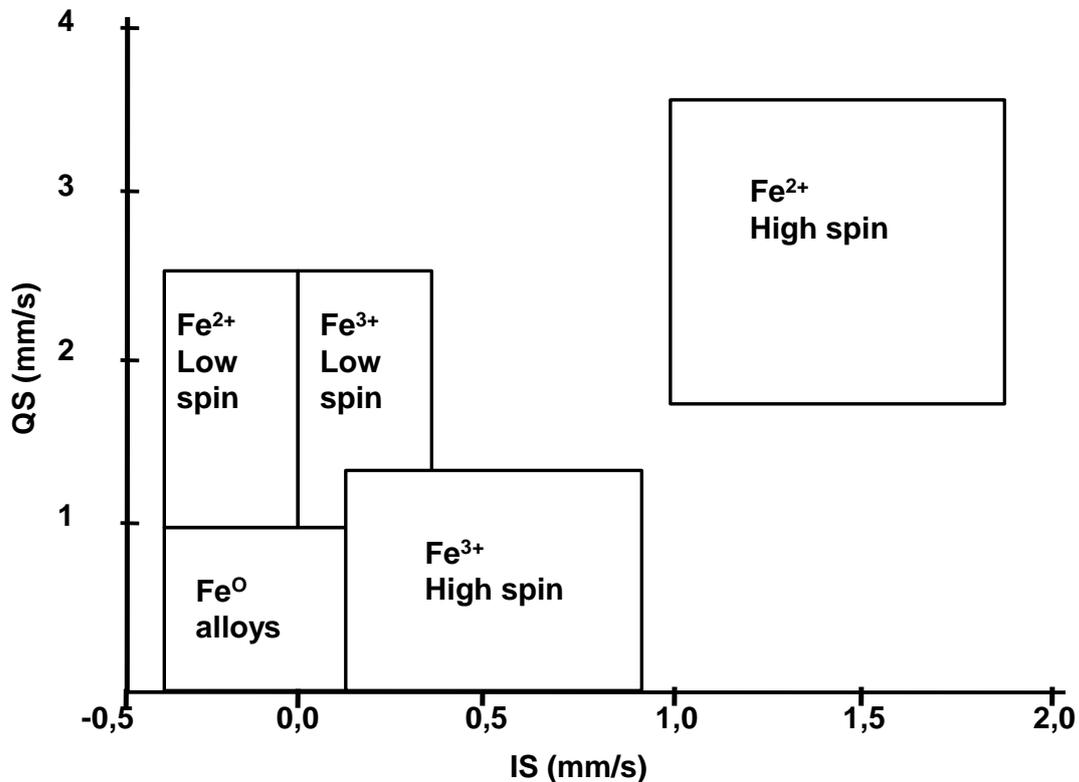


Abbildung 5.44: Zusammenhang zwischen dem atomaren Zustand des Eisens in einer Verbindung, der Isomeren-Verschiebung und der Quadrupol-Aufspaltung [59, 82, 93]

Demnach sind die Dubletts mit paramagnetischen und/oder superparamagnetischen FeOOH-Spezies, während Sextette von Fe₂O₃-Spezies in magnetisch geordneten Zuständen als anti-ferromagnetisch oder ferromagnetisch vorliegen [59, 92, 126-129]. Die weiteren Messergebnisse zeigen, dass nur Fe³⁺-Spezies in oktaedrischen Konfigurationen vorliegen [93, 130], es wurden keine Hinweise auf Fe²⁺-Spezies gefunden, da die Isomerenverschiebungen von Fe²⁺ bei höheren >1,0 (high-spin) und tieferen <0,0 (low-spin) Werten liegen als die hier gemessenen. Durch den Vergleich der Isomerenverschiebungen

bei wolframfreien und wolframhaltigen Proben lässt sich zeigen, dass keine Wechselwirkung zwischen Fe_xO_y und dem WO_3 festzustellen ist. Die gefundenen Dublettpaare weisen auf Grundlage der Literaturdaten auf amorphes, hochdispersives Eisen(III)oxid hin [59, 97, 131].

Durch die Alterung der Katalysatoren findet erwartungsgemäß keine Veränderung bei der Oxidationsstufe des Eisens statt, da die Alterung in oxidativer Umgebung durchgeführt wurde, die Dubletts verschieben sich jedoch im Vergleich zu den frischen Proben hin zu kleineren IS-Werten. Hieraus lässt sich auf eine Änderung der chemischen Umgebung schließen, welche durch eine Wanderung der Fe_xO_y -Spezies auf der Katalysatorsupportoberfläche zustande kommen kann. Der $1,4\text{Fe}/7\text{W}/\text{ZrO}_2$ Katalysator bildet hier eine Ausnahme, da im gealterten Zustand nur noch ein Dublett gefunden wird. Hier ist es im Zuge der Alterung wohl zu einer Agglomeration der amorphen Eisenzentren gekommen. Dieser Effekt wurde wie oben beschrieben auch bei den XRD-Untersuchungen an diesem Material gefunden. Bei den DRUV/VIS-Messungen werden alle Spektren auf eine Fläche normiert, da alle Proben die gleiche Stoffmenge an Eisen enthalten, jedoch verschiedene Reflektivitäten besitzen. In den so erhaltenen Daten werden Peaks über eine Gauß-Funktion mit einem Bestimmtheitsmaß größer 95% ($R^2 > 0,95$) angefitet. Da in keinem Spektrum Peaks unterhalb 300 nm beobachtet werden (Tabelle 6), findet die flächenmäßige Abschätzung der vorhandenen Eisenoxid Einheiten nur für oligomere und partikuläre Spezies statt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 zusammengestellt.

Tabelle 5.5: Prozentuale Verteilung der Fe_xO_y -Spezies auf die gesamte Signalfäche.

Katalysator	Oligomere Spezies	Partikuläre Spezies
1,4Fe/ZrO ₂ frisch	90 %	10 %
1,4Fe/ZrO ₂ gealtert	90 %	10 %
1,4Fe/7W/ZrO ₂ frisch	89 %	11 %
1,4Fe/7W/ZrO ₂ gealtert	72 %	28 %

Die gefundenen Flächenverhältnisse sind im Einklang mit den Mößbauermessungen, da auch dort nur eine Veränderung des 1,4Fe/7W/ZrO₂ Katalysators festgestellt werden konnte. Die Mößbauermessungen hatten schon auf eine Agglomeration der Eisenoxidpartikel bei der Alterung des 1,4Fe/7W/ZrO₂-Systems hingedeutet, was nun mit den DRUV/Vis-Messungen bestätigt werden konnte. Beim 1,4Fe/ZrO₂ wird keine Veränderung der Peakflächen durch die Alterung festgestellt.

Die Materialien wurden im nächsten Schritt auf ihre SCR-Aktivität hin unter verschiedenen Bedingungen getestet. Die beste SCR-Aktivität zeigt der 1,4Fe/7W/ZrO₂ Katalysator. Interessant ist das Zusammenspiel der einzelnen Katalysatorkomponenten, da die Aktivkomponente, das Eisen, wenn es als reines Katalysatormaterial eingesetzt wird, zwar auch eine gute SCR-Aktivität zeigt, jedoch bei höheren Temperaturen die Ammoniakoxidation die bestimmende Reaktion ist (Abbildung 5.22). Das reine Eisenoxid bildet auch bis zu 95ppm Lachgas bei einer Temperatur von 300°C. Durch Aufbringung der Aktivkomponente auf einen Zirkonoxidträger wird die Ammoniakoxidation gemindert und somit die SCR-Aktivität gesteigert, mit gleichzeitigem Rückgang der Lachgas-

bildung. Der 1,4Fe/7W/ZrO₂-Katalysator, welchem noch Wolfram als Promotor beigemischt ist, hat die höchste Selektivität und zeigt nur noch bei 500°C leichte Ammoniakoxidation. Die Lachgaskonzentration bei dieser Messung liegt immer um die Nachweisgrenze des Gerätes (15 ppm). Wenn man die Stickstoffbilanz über die Konzentration von Ammoniak und Stickstoffmonoxid bildet und die Reaktionsgleichung 2.1 heranzieht, ist anzunehmen, dass die Lachgaskonzentration nahezu bei 0 ppm liegt.

5.4.2 Mechanistische Untersuchungen der SCR-Reaktion

Bei den DRIFT-Studien wurden die verschiedenen Proben (W/ZrO₂, Fe/ZrO₂, Fe/W/ZrO₂, Fe₂O₃) in einem ersten Schritt mit Ammoniak und Stickstoffmonoxid behandelt, da diese beiden Gase in der SCR-Reaktion aktiv beteiligt sind, die Abbildungen sind in Kapitel 5.1 gezeigt. Bei der Ammoniak-Adsorption bei 50°C findet man bei allen ZrO₂-haltigen Katalysatoren die Bildung von Ammoniumionen, welche sich an den Brønsted-Säurezentren des ZrO₂ bilden. Am 1,4Fe/ZrO₂-Katalysator können die Schwingungen bei 1488 cm⁻¹ und 1686 cm⁻¹, am 1,4Fe/7W/ZrO₂-Katalysator die Schwingungen bei 1458 cm⁻¹ und 1676 cm⁻¹ den gebildeten Ammoniumionen zugeordnet werden, wobei die Schwingung bei tieferen Wellenzahlen der $\delta_{as}(\text{NH}_4)$ -Schwingung und die bei höheren Wellenzahlen der $\delta_{sym}(\text{NH}_4)$ -Schwingung zugeordnet werden kann [99, 103-105, 132]. Als Problem der mechanistischen Studien stellte sich heraus, dass bei den Driftspektren der zirkonhaltigen Materialien keine Unterscheidung der verschiedenen Katalysatoroberflächen möglich ist. In Abbildung 5.45 sind die Spektren

von den Katalysatoren W/ZrO_2 , Fe/ZrO_2 und $Fe/W/ZrO_2$ nach Behandlung mit Ammoniak bei $50^\circ C$ dargestellt.

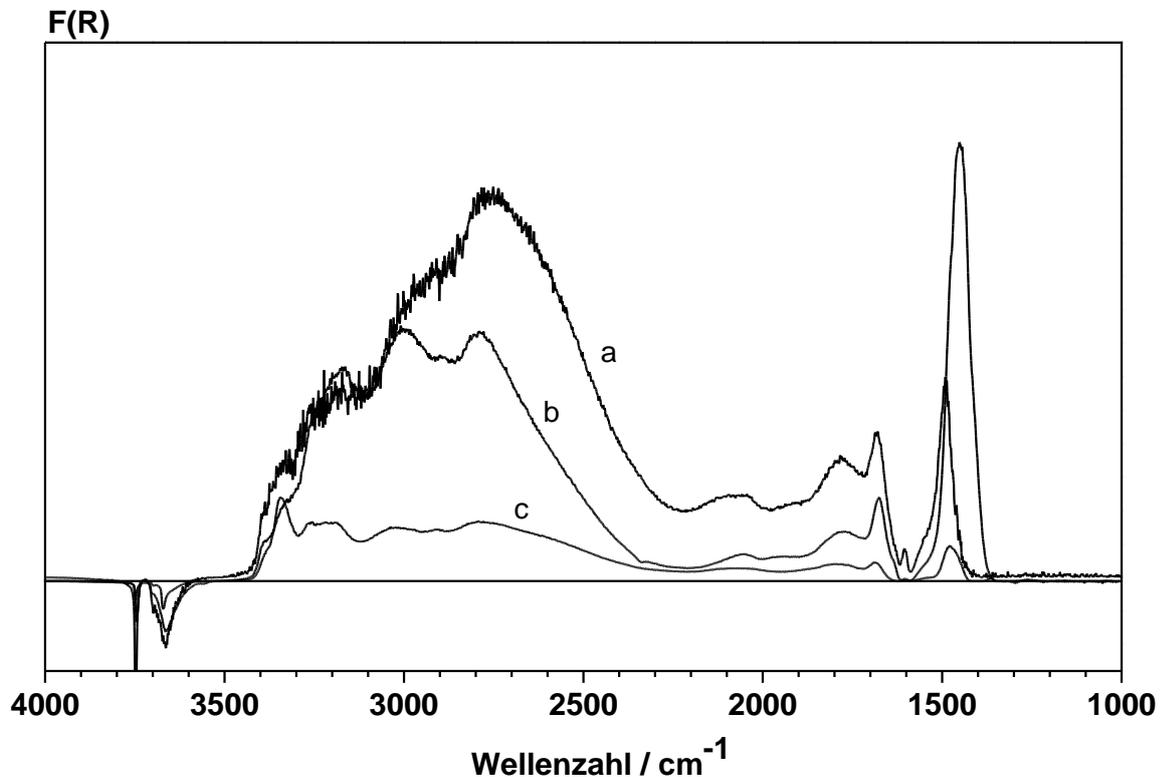


Abbildung 5.45: DRIFT-Spektrum des bei $50^\circ C$ mit NH_3 behandelten W/ZrO_2 (a), Fe/ZrO_2 (b) und $Fe/W/ZrO_2$ (c).

Im Gegensatz dazu findet man am reinen $\alpha-Fe_2O_3$ zwar auch zwei Hauptbanden (Abbildung 5.32), welche jedoch kein Ammonium darstellen. Die Oberflächen-OH-Gruppen von $\alpha-Fe_2O_3$ besitzen eine geringere Acidität im Vergleich zu ZrO_2 , daher bildet sich an Ihnen kein Ammonium. Hier kann die Bande bei 1155 cm^{-1} der symmetrischen Deformationsschwingung von koordiniertem Ammoniak $\delta_{sym}(NH_3)$ zugeordnet werden, die korrespondierende asymmetrische

Deformationsschwingung $\delta_{as}(\text{NH}_3)$ ist bei 1600 cm^{-1} zu finden, die Schulter bei 1200 cm^{-1} ist auch einer $\delta_s(\text{NH}_3)$ Schwingung zuzuordnen. Dies lässt auf die Anwesenheit von zwei verschiedenen Lewis-Säurezentren auf der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Oberfläche schließen [100, 120]. Im Einklang damit gehen auch die TPD-Ergebnisse, welche bei der Ammoniakabsorption bei 50°C zwei Desorptionsmaxima aufweisen.

Um dieses Problem zu umgehen, wurden alle weiteren mechanistischen Untersuchungen an reinem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ als Modellkatalysator durchgeführt. Da bei 50°C noch keine SCR-Aktivität vorliegt, musste für die weiteren Versuche auf höhere Temperaturen ausgewichen werden. Bei der Temperaturwahl gab es zu bedenken, dass bei höheren Temperaturen die SCR-Aktivität höher ist und man so größere Effekte zu beobachten hat, jedoch sinkt auch die Reflektivität der Probe und die Spektren haben ein schlechteres Signal/Rausch-Verhältnis, was die spätere Auswertung erschwert. Als ein guter Kompromiss wurde 200°C als Temperatur gewählt. Bei der Exposition der Eisenoxidoberfläche mit Ammoniak (Abbildung 5.33) zeigt sich bei 200°C eine neue Bande als Schulter bei 1577 cm^{-1} . Die Schulter bei der $\delta_s(\text{NH}_3)$ -Schwingung im Vergleich mit der Exposition bei 50°C verschwindet. Diese Beobachtung ist konsistent mit den TPD-Ergebnissen (Abbildung 5.36), da der erste NH_3 -Desorptionspeak bei einer Temperatur von 175°C erscheint. Somit ist anzunehmen, dass bei 200°C nur noch eine Ammoniakspezies auf der Eisenoxidoberfläche vorliegt. Die Bande bei 1577 cm^{-1} kann einer NH_2 -Scherschwingung zugeordnet werden. Zur weiteren Absicherung der Zuordnung zu einer Amid-Oberflächenspezies wurde eine Exposition des Modellkatalysators mit Hydrazin (Abbildung 5.38) durchgeführt. Hydrazin lagert sich unter Dissoziation zu zwei Amid-Oberflächengruppen auf der Katalysatoroberfläche an. Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen [133],

werden an einer Modellstruktur bestehend aus einem Oktaeder mit Fe^{3+} als Zentralatom und fünf O^{2-} in den Ecken durchgeführt. Die Spitze des Oktaeders wird dann mit einem Ammoniak-Molekül besetzt, welches durch Abtrennung eines H^+ das Eisen zu Fe^{2+} reduziert. Die resultierende Struktur ist in Abbildung 5.46 gezeigt.

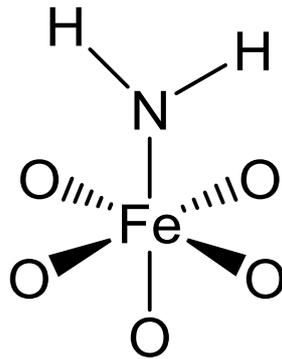
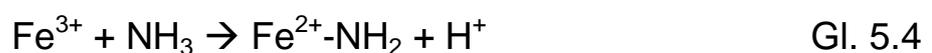


Abbildung 5.46: Schematische Darstellung der Modellstruktur des Eisenoktaeders.

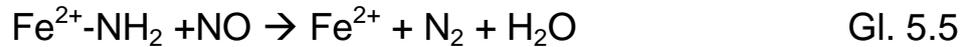
Die Frequenz der berechneten NH_2 -Scherschwingung liegt bei 1544 cm^{-1} , dies zeigt eine sehr gute Übereinstimmung von Experiment und gerechnetem Wert. Des Weiteren fanden Lietti et al. [134] auf einem $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$ System die selbe NH_2 -Scherschwingung bei 1540 cm^{-1} . Tsyganenko et al. [104] beschreibt die Bildung von Amidinen an verschiedenen Metalloxiden nach Exposition mit Ammoniak. Dies lässt den Schluss zu, dass Ammoniak, wie in Gl. 5.4 gezeigt, mit der Eisenoxidoberfläche reagiert.



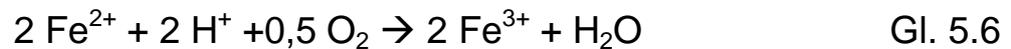
Am Katalysatorsystem Fe/HBEA wurde das Fe^{2+} auch schon durch XANES-Studien nachgewiesen [49, 50], nun wurde das Eisenoxid bei 200°C einer Stickstoffmonoxid Exposition unterzogen. Hier wurde sowohl vom Ramis [99, 106] als auch von Hadjiivanov [109] beschrieben, dass eine genaue Spezifikation der gefundenen Banden zu einzelnen Nitrat-Spezies nicht möglich ist, da in diesem Wellenzahlbereich einfach und doppelt gebundene oder verbrückende Nitrate vorliegen können. Auch bei der Exposition des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit einem Gasgemisch der Zusammensetzung 500 ppm NH_3 , 500 ppm NO , 5 Vol.-% O_2 in N_2 , welches den SCR-Bedingungen nachempfunden ist, zeigen sich nur Schwingungen, welche verschiedenen Nitrat-Spezies zugeordnet werden können.

Um an der SCR-Reaktion beteiligte Oberflächenspezies von „Zuschauerspezies“ zu differenzieren, wurden Transiente Versuche herangezogen. Hierbei sättigt man die Oberfläche mit einer Gasspezies und beobachtet die so gebildeten Banden bei der Exposition mit einem anderen Gas. Im ersten Experiment wurde die Oberfläche des eingesetzten Eisenoxides mit einem Gasgemisch von 500 ppm NO und 5 Vol.-% O_2 in N_2 bei 200°C vorbehandelt und dann mit Ammoniak in Kontakt gebracht. Das Experiment zeigt, dass es zu keiner Reaktion der unter NO -Exposition gebildeten Oberflächengruppen mit dem Ammoniak kommt. Im nächsten Versuch wurde die Oberfläche mit 500 ppm NH_3 und 5 vol.-% O_2 in N_2 bei 200°C vorbehandelt und als Reaktionsgas NO aufgegeben (Abbildung 5.42). Im Gegensatz zum ersten Experiment sieht man hier einen schnellen Rückgang der primären Banden, welche auf Ammoniak zurückzuführen ist und es bilden sich neue Banden, welche NO -Spezies zugeordnet werden können. Dies legt nahe, dass es

zu einer Reaktion der an der Oberfläche gebundenen Ammoniakspezies mit dem NO in der Gasphase kommt.



Da in der Gasphase ein großer Sauerstoffüberschuss herrscht, wird es schnell zu der Reoxidation des Eisenzentrums kommen [68, 98, 135].



Aus den Reaktionsgleichungen Gl. 5.4 bis Gl. 5.6 lässt sich ein Reaktionszyklus aufbauen, der wie folgt aussieht.

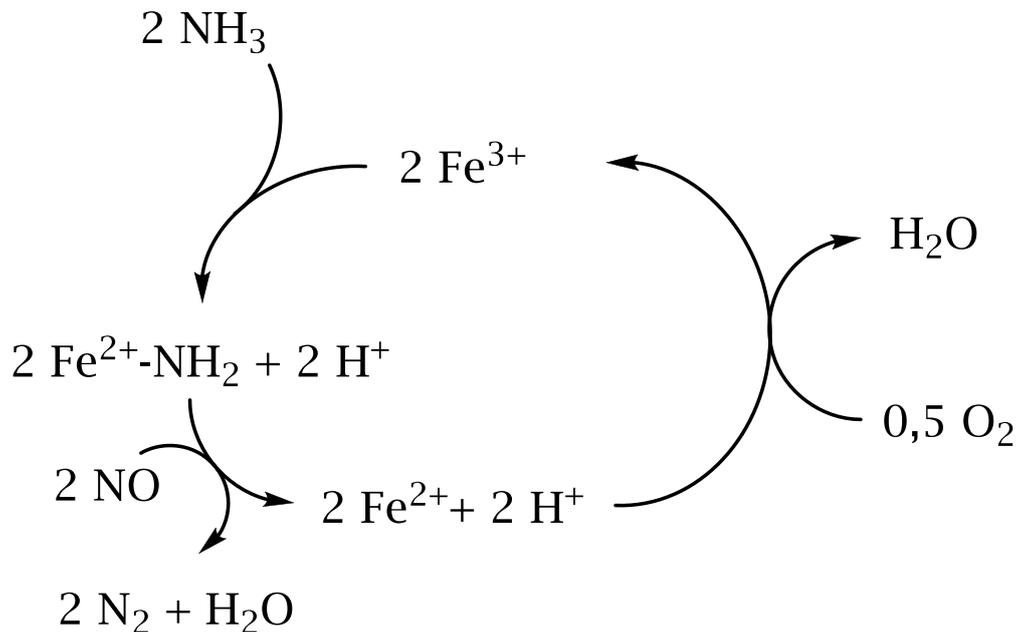


Abbildung 5.47: Postulierter Reaktionsmechanismus für die SCR-Reaktion an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Bei dem postulierten Mechanismus handelt es sich um einen Eley-Rideal-Mechanismus, wobei im gebildeten Stickstoff je ein N-Atom von Ammoniak und das andere von NO stammt. Dies bietet die Möglichkeit, durch Isotopenversuche den Mechanismus zu festigen. Aus diesem Grund wurden Versuche mit $^{15}\text{NH}_3$ durchgeführt und wie in Abbildung 5.43 deutlich zu erkennen ist, bildet sich bei der SCR-Reaktion von ^{14}NO mit $^{15}\text{NH}_3$ ausschließlich das Kreuzprodukt $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$. Der hier gezeigte Mechanismus geht von einem direkten Gasphasenangriff des NO auf die gebildete Amid-Spezies aus, dies ist laut der TST-Theorie (Transition State Theory) extrem unwahrscheinlich. Daher könnten Oberflächenspezies, welche sich mit NO bilden, auch an der Reaktion beteiligt sein. Am System Fe/HBEA wurde gezeigt, dass sich NO an einem benachbarten Fe-Zentrum anlagert und es dann zu einer Reaktion kommt [49]. Diese Reaktionsroute ist auch bei reinem Eisenoxid denkbar.

6 Ausblick

Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse und auch der postulierte Mechanismus beruhen auf experimentellen Daten, daher würde es sich anbieten, in weiteren Arbeiten die Ergebnisse zu modellieren und sich die Kinetik des postulierten Reaktionsmechanismus für die Ammoniak-SCR-Reaktion am $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ genau anzuschauen. Hierzu würden sich Experimente in einem Kreislaufreaktor anbieten. Der Reaktionsmechanismus wurde in dieser Arbeit mit einem Modellabgas untersucht, in einem nächsten Schritt sollten andere Gaskomponenten berücksichtigt werden, welche in einem Realabgas vorkommen.

Bei den Zirkondioxid basierten Katalysatoren zeigten die SCR-Aktivitätsmessungen eine erhebliche Steigerung, sobald Wolfram als Promotor hinzugefügt wird. Die Rolle des Wolframs auf den Reaktionsmechanismus ist in dieser Arbeit noch nicht herausgearbeitet worden und würde auch Ansatzpunkte für weitere Untersuchungen liefern. Der Reaktionsmechanismus am Fe/W/ZrO₂-Katalysator wurde von Kureti et al. schon gezeigt, jedoch wurde hier noch nicht auf die verschiedenen Katalysatorkomponenten eingegangen. Dieser ist identisch mit dem in der Arbeit gezeigten an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, somit muss der Einfluss des Supports und Promotors noch herausgearbeitet werden. Mit Hilfe der so gewonnenen Wissensbasis könnte dann eine weitere Verbesserung der Katalysatorzusammensetzung erfolgen, mit dem Ziel das Aktivitätsfenster in Richtung tieferer Temperaturen zu verschieben. Für den Einsatz im Kraftfahrzeugsektor sind noch die Langzeitstabilität und Stabilität gegen Katalysatorgifte wie Schwefel zu untersuchen.

Als letzter Schritt ist dann das Upscaling vom Pulver über einen beschichteten Wabenkörper im Labormaßstab auf einen Vollkatalysator mit anschließendem Test an einem Motorenprüfstand im Realabgas zu nennen.

7 Anhang

7.1 Berechnung der gespeicherten Gasmengen aus den TPD-Experimenten

Der Volumenanteil x_i der Komponente i am Gesamtvolumenstrom V_{ges} kann entsprechend Gl. 7.1 durch Integration der Konzentration c_i^{aus} der desorbierten Komponente i über den gesamten Temperaturbereich dividiert durch die Temperaturdifferenz ΔT berechnet werden:

$$x_i = \frac{\int_{T_A}^{T_E} c_i^{\text{aus}} dT}{\Delta T} \quad \text{Gl. 7.1}$$

- T_A = Temperatur des Gasstroms zu Beginn des Experiments [K]
 T_E = Temperatur des Gasstroms am Ende des Experiments [K]
 c_i^{aus} = Konzentration der desorbierten Komponente i [ppm]
 ΔT = Temperaturdifferenz $T_E - T_A$ [K]

Der Gesamtvolumen V_{ges} , der während der gesamten Versuchsdauer t über den Katalysator geflossen ist, berechnet sich wie folgt:

$$V_{\text{ges}} = \frac{\Delta T \dot{V}}{\beta} \quad \text{Gl. 7.2}$$

- \dot{V} = Volumenstrom [l/h]
 β = Heizrate [K/h]

Weiterhin lässt sich das Gesamtvolumen $V_{ges,i}$ der desorbierten Komponente i nach Gl. 7.3 bestimmen.

$$V_{ges,i} = V_{ges}x_i10^{-6} \quad \text{Gl. 7.3}$$

Die Stoffmenge n_i der desorbierten Komponente i berechnet sich unter Verwendung des idealen Gasgesetzes nach folgender Gleichung.

$$n_i = \frac{V_{ges,i}p}{RT} \quad \text{Gl. 7.4}$$

Durch einsetzen der Gleichungen Gl. 7.1 bis Gl. 7.3 in Gl. 7.4 erhält man:

$$n_i = \frac{10^{-6}p\dot{V}}{RT\beta} \int_{T_A}^{T_E} c_i^{aus} dT \quad \text{Gl. 7.5}$$

T = Temperatur bei der c_i^{aus} gemessen wird [K]

Die Verwendung des idealen Gasgesetzes stellt nur eine Näherung dar. Da jedoch desorbierte Gasmengen lediglich untereinander verglichen werden, wird diese Vereinfachung als gerechtfertigt angesehen.

7.2 Fehlerbetrachtung zur Gasanalytik

In Kapitel 5.2 wird unmittelbar die messbare Konzentration an NOx als Messgröße zur Beurteilung der SCR-Aktivität der Katalysatoren herangezogen. Daher ist es wichtig, den Messfehler dieser Größe zu

ermitteln. Grundsätzlich muss zwischen zufälligen und systematischen Fehlern unterschieden werden. Zu den zufälligen Fehlern zählen zum einen die Messgenauigkeit des Chemilumineszenzdetektors Δ_{Analytik} , die laut Herstellerangaben 4 ppm beträgt, und zum anderen die Genauigkeit der jeweiligen Massendurchflussregler. Da die Durchflussregler im Verlauf eines Messzyklus stationär arbeiten, ist die Gasdosierung als Fehlerquelle auszuschließen. Hieraus ergibt sich, dass der zufällige Fehler $\Delta_{\text{zufällig}}$ bei 4 ppm liegt [68].

Im Fall des systematischen Fehlers müssen die Genauigkeit des Kalibriergases Δ_{Gas} von 10 ppm und die Linearitätsabweichung $\Delta_{\text{Linearität}}$ des Messgerätes, die bei 4 ppm liegt, berücksichtigt werden (beides Herstellerangaben). Aus der Annahme, dass sich diese beiden Fehler teilweise gegenseitig aufheben, wird zur Berechnung des gesamten systematischen Fehlers die quadratische Summe der Einzelbeiträge verwendet. Daraus ergibt sich nach Gl. 7.6 ein Fehler von etwa 11 ppm [68].

$$\Delta_{\text{systematisch}} = (\Delta_{\text{Gas}}^2 + \Delta_{\text{Linearität}}^2)^{1/2} \quad \text{Gl. 7.6}$$

Bei der Kombination der zufälligen und systematischen Fehler zum Gesamtfehler Δ_{Gesamt} ist ebenfalls davon auszugehen, dass sich die beiden Fehler zumindest zum Teil gegenseitig auslöschen. Daher wird auch in diesem Fall wieder quadratisch summiert. Der Gesamtfehler beläuft sich demnach (Gl. 7.7) auf etwa 12 ppm [68].

$$\Delta_{\text{Gesamt}} = (\Delta_{\text{zufällig}}^2 + \Delta_{\text{systematisch}}^2)^{1/2} \quad \text{Gl. 7.7}$$

Mit Kenntnis von Δ_{Gesamt} lässt sich der relative Fehler Δ_{relativ} als Funktion der Konzentration c nach Gl. 7.8 berechnen.

$$\Delta_{\text{relativ}} = \frac{\Delta_{\text{Gesamt}}}{c} 100[\%] \quad \text{Gl. 7.8}$$

In Abbildung 7.1 ist der relative Fehler gegen die NO_x-Konzentration aufgetragen. Hieraus wird ersichtlich, dass ein relativer Fehler kleiner 10% bei NO_x-Konzentrationen größer 120 ppm vorliegt.

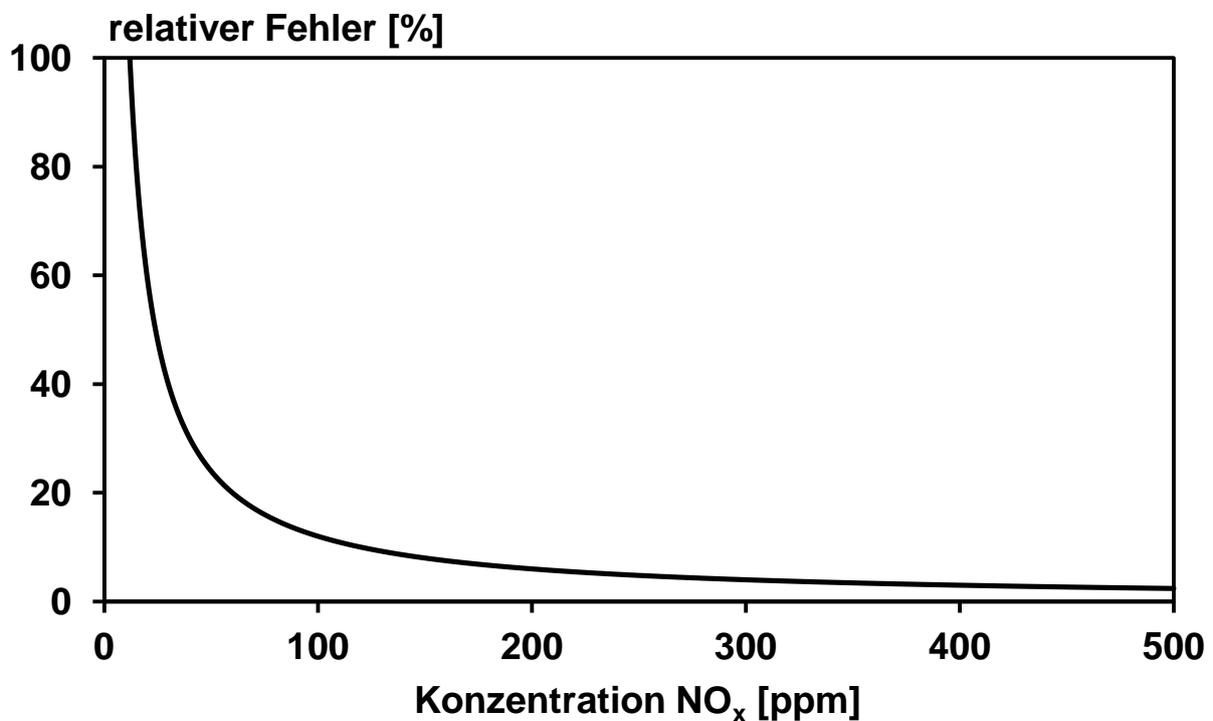


Abbildung 7.1: Relativer Fehler in Abhängigkeit von der NO_x-Konzentration

7.3 Abbildungen und Tabellen

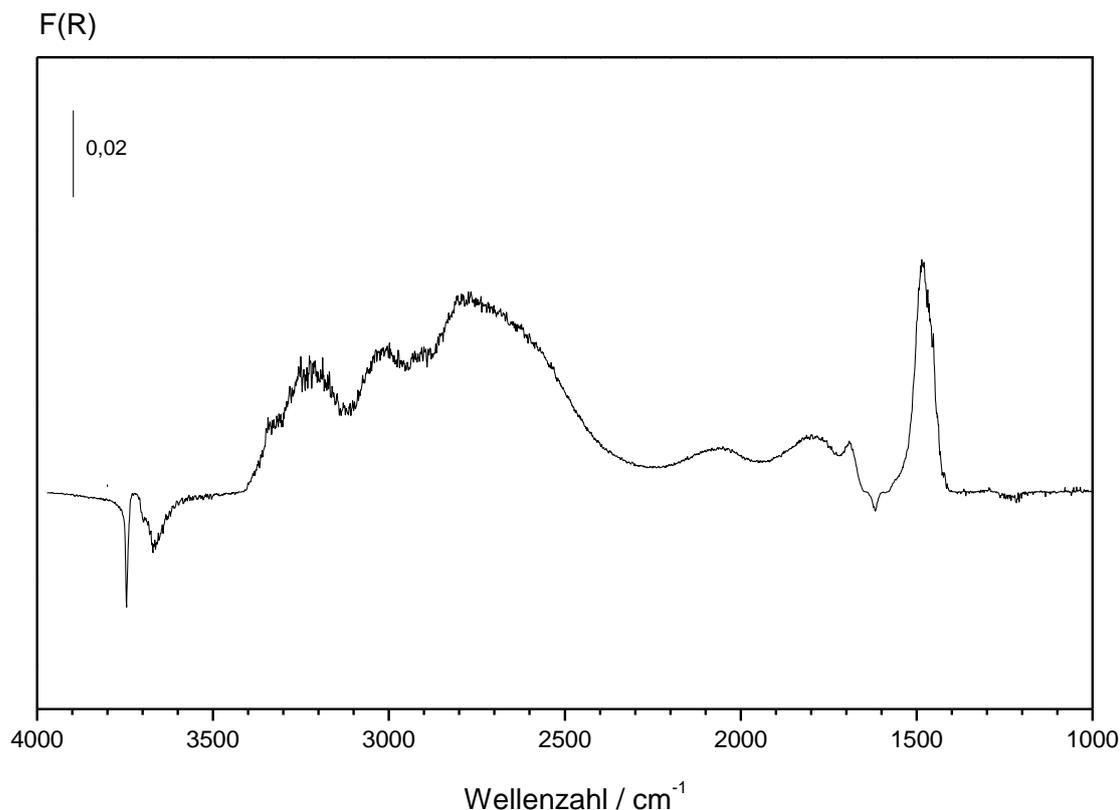


Abbildung 7.2: DRIFT-Spektrum des bei 50°C mit NH₃ behandelten ZrO₂

Tabelle 6: Liste der Signalmaxima nach Dekonvolution der normierten DR-UV/VIS-Spektren.

Katalysator	Wellenzahlen der Signalmaxima in nm
1,4Fe/ZrO ₂ frisch	326, 363, 404, 416, 472
1,4Fe/ZrO ₂ gealtert	342,398,445,475
1,4Fe/7W/ZrO ₂ frisch	355, 381, 470
1,4Fe/7W/ZrO ₂ gealtert	345, 367, 472, 479

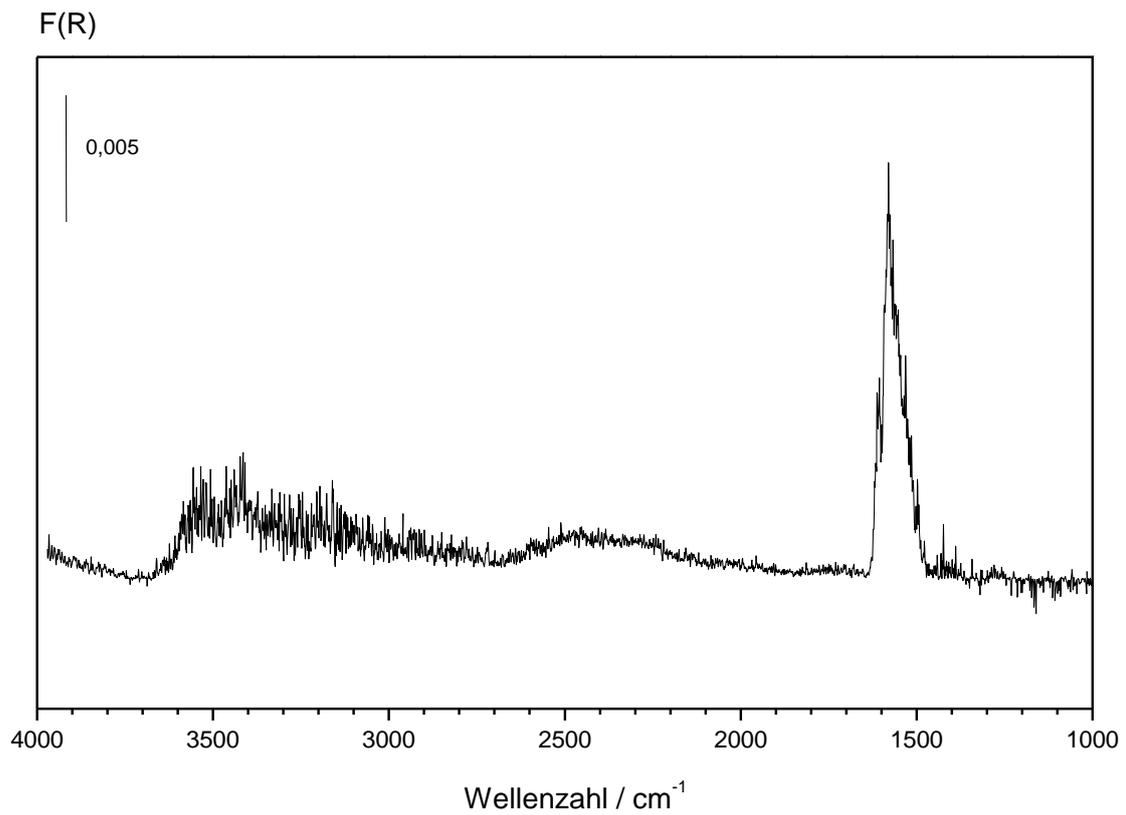


Abbildung 7.3: DRIFT-Spektrum des bei 50°C mit NO behandelten ZrO_2

8 Literaturverzeichnis

1. Koller, U., *Katalysatoren in Kraftfahrzeugen - Freund oder Feind für Umwelt und Gesundheit*. 2004.
2. Grossale, A., et al., *The chemistry of the NO/NO₂-NH₃ "fast" SCR reaction over Fe-ZSM5 investigated by transient reaction analysis*. Journal of Catalysis, 2008, 256(2): p. 312-322.
3. Koebel, M., M. Elsener, und G. Madia, *Reaction Pathways in the Selective Catalytic Reduction Process with NO and NO₂ at Low Temperatures*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(1): p. 52-59.
4. Weisweiler, W. und C. Walz, *Efficient NO_x abatement by selective catalytic reduction (SCR) at low temperatures by raising the NO₂ portion*. Chemie Ingenieur Technik, 2002, 74(1-2): p. 117-121.
5. Gao, X., Q. Yu, und L. Chen, *Selective catalytic reduction of NO with methane*. Journal of Natural Gas Chemistry, 2003, 12(4): p. 264-270.
6. Hühwohl, G., W. Frank, und B. Maurer, *Selektive katalytische Reduktion (SCR) im Serieneinsatz für Nutzfahrzeuge: Ein Meilenstein in der Abgasreinigungstechnologie*. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentchnik, 2005.
7. Müller, W., *Möglichkeiten von Festharnstoff-SCR-Systemen*. 4. Internationales CTI Forum Abgastechnik, Ludwigsburg, 2006.
8. Seguelong, T., *Überblick über die NO_x-SCR-Entwicklungen zur mobilen Emissionsreduzierung beim Diesel*, 4. Internationales CTI Forum Abgastechnik, Ludwigsburg. 2006.
9. Burch, R. und P.K. Loader, *Investigation of Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for the combustion of methane at low concentrations*. Applied Catalysis, B Environmental, 1994, 5(1-2): p. 149-64.
10. Wunsch, R., *Dissertation, Universität Karlsruhe*. 1996.
11. Iwamoto, M., N. Mizuno, und H. Yahiro, *Selective catalytic reduction of nitric oxide by hydrocarbon in oxidizing atmosphere*. Studies in Surface

- Science and Catalysis, **1993**, 75(New Frontiers in Catalysis, Pt. B): p. 1285-98.
12. Burch, R. und S. Scire, *Selective catalytic reduction of nitric oxide with ethane and methane on some metal exchanged ZSM-5 zeolites*. Applied Catalysis, B Environmental, **1994**, 3(4): p. 295-318.
 13. Satokawa, S., *Enhancing the NO/C₃H₈/O₂ reaction by using H₂ over Ag/Al₂O₃ catalysts under lean-exhaust conditions*. Chemistry Letters, **2000**(3): p. 294-295.
 14. Itoh, M., et al., *Influence of supported-metal characteristics on deNO_x catalytic activity over Pt/CeO₂*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **2009**, 304(1-2): p. 159-165.
 15. Efstathiou, A.M. und G. Olympiou, *Catalyst consisting of platinum supported on chemically promoted magnesium oxide and cerium dioxide towards H₂-SCR*, (Linde AG, Germany; University of Cyprus). p. 17pp ; Chemical Indexing Equivalent to 154:49935 (WO).
 16. Kim, S.S. und S.C. Hong, *Relationship between the surface characteristics of Pt catalyst and catalytic performance on the H₂ SCR*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry (Amsterdam, Netherlands), 16(6): p. 992-996.
 17. Mondragon Rodriguez, G.C., K. Kelm, und B. Saruhan, *H₂ selective catalytic reduction of NO_x activity and microstructural analysis of new BaTi_{0.95}Pd_{0.05}O₃ catalyst*. Applied Catalysis, A General, 387(1-2): p. 173-184.
 18. Wu, P., et al., *Study on Pt/Al-MCM-41 for NO selective reduction by hydrogen*. Catalysis Today, 158(3-4): p. 228-234.
 19. Schott, F. und S. Kureti, *Exhaust gas catalyst used for the selective nitrogen oxide reduction in exhaust gases*. **2007**, (Universitaet Karlsruhe (TH), Germany). Application: DE. p. 9pp.
 20. Hilgendorff, M., *NO_x abatement by catalytic traps: On the mechanism of NO_x trapping under automotive conditions*. Topics in Catalysis, **2004**, 30/31(1-4): p. 155-159.

21. Kureti, S., *Angewandte heterogene Katalyse: Vom etablierten Drei-Wege-Katalysator zu neuen Konzepten der Abgasreinigung bei Kraftfahrzeugen*. 2006/2007.
22. Suzuki, J. und S. Matsumoto, *Development of catalysts for diesel particulate NO_x reduction*. Topics in Catalysis, **2004**, 28(1-4): p. 171-176.
23. Copper, B.J., H.J. Jung, und J.E. Thoss, U.S. Patent, 4902487, **1990**.
24. Copper, B.J. und J.E. Thoss, *Society of Automotive Engineers*. **1989**, 0404.
25. Lindholm, A., H. Sjoevall, und L. Olsson, *Reduction of NO_x over a combined NSR and SCR system*. Applied Catalysis, B Environmental, 98(3-4): p. 112-121.
26. Alemany, L.J., et al., *Characterization and composition of commercial V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR catalysts*. Applied Catalysis, B: Environmental, **1996**, 10(4): p. 299-311.
27. Lietti, L., *Reactivity of V₂O₅-WO₃/TiO₂ de-NO_x catalysts by transient methods*. Applied Catalysis, B: Environmental, **1996**, 10(4): p. 281-297.
28. Ertel, G., H. Knötzinger, und J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. **1997**, Weinheim: VCH.
29. Matsuda, S., et al., *Selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia in presence of sulfur trioxide - deposition of ammonium bisulfate*. Proceedings, Annual Meeting - Air Pollution Control Association, **1980**, 73rd.(1): p. Paper 80-6 1, 16 pp.
30. Long, R.Q. und R.T. Yang, *Selective Catalytic Reduction of NO with Ammonia over Fe³⁺-Exchanged Mordenite (Fe-MOR): Catalytic Performance, Characterization, and Mechanistic Study*. Journal of Catalysis, **2002**, 207(2): p. 274-285.
31. Chen, H.-Y. und W.M.H. Sachtler, *Activity and durability of Fe/ZSM-5 catalysts for lean burn NO_x reduction in the presence of water vapor*. Catalysis Today, **1998**, 42(1-2): p. 73-83.

32. Krishna, K., et al., *Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Fe-ZSM-5 Catalysts Prepared by Sublimation of FeCl₃ at Different Temperatures*. Catalysis Letters, **2003**, 86(1-3): p. 121-132.
33. Wallin, M., et al., *Selective catalytic reduction of NO_x over H-ZSM-5 under lean conditions using transient NH₃ supply*. Topics in Catalysis, **2004**, 30/31(1-4): p. 107-113.
34. Long, R.Q. und R.T. Yang, *Fe-ZSM-5 for selective catalytic reduction of NO with NH₃: a comparative study of different preparation techniques*. Catalysis Letters, **2001**, 74(3-4): p. 201-205.
35. Kumar, M.S., et al., *On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM-5 DeNO_x catalysts: new insights by a combined EPR and UV/VIS spectroscopic approach*. Journal of Catalysis, **2004**, 227(2): p. 384-397.
36. Long, R.Q. und R.T. Yang, *Superior ion-exchanged ZSM-5 catalysts for selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen*. Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom), **2000**: p. 1651-1652.
37. Long, R.Q. und R.T. Yang, *Catalytic Performance of Fe-ZSM-5 Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia*. Journal of Catalysis, **1999**, 188(2): p. 332-339.
38. Long, R.Q. und R.T. Yang, *Characterization of Fe-ZSM-5 Catalyst for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia*. Journal of Catalysis, **2000**, 194(1): p. 80-90.
39. Sanchez-Escribano, V., T. Montanari, und G. Busca, *Low temperature selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over H-ZSM-5: an IR study*. Applied Catalysis, B: Environmental, **2005**, 58(1-2): p. 19-23.
40. Kroeher, O., et al., *Investigation of the selective catalytic reduction of NO by NH₃ on Fe-ZSM5 monolith catalysts*. Applied Catalysis, B: Environmental, **2006**, 66(3-4): p. 208-216.
41. Devadas, M., et al., *Characterization and catalytic investigation of Fe-ZSM5 for urea-SCR*. Catalysis Today, **2007**, 119(1-4): p. 137-144.
42. Topsoe, N.Y., J.A. Dumesic, und H. Topsoe, *Vanadia/titania catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia. II. Studies of*

- active sites and formulation of catalytic cycles.* Journal of Catalysis, **1995**, 151(1): p. 241-52.
43. Ciardelli, C., I. Nova, und E. Tronconi, *A "Nitrate Route" for the low temperature "Fast SCR" reaction over an V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ commercial catalyst.* Chemical Communications (Cambridge), **2004**: p. 2718-2719.
44. Busca, G., et al., *Catalytic abatement of NO_x: Chemical and mechanistic aspects.* Catalysis Today, **2005**, 107-108: p. 139-148.
45. Long, R.Q. und R.T. Yang, *Reaction Mechanism of Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Fe-ZSM-5 Catalyst.* Journal of Catalysis, **2002**, 207(2): p. 224-231.
46. Eng, J. und C.H. Bartholomew, *Kinetic and mechanistic study of NO_x reduction by NH₃ over H-form zeolites. I. kinetic and mechanistic insights into NO reduction over H-ZSM-5.* Journal of Catalysis, **1997**, 171(1): p. 14-26.
47. Long, R.Q. und R.T. Yang, *The promoting role of rare earth oxides on Fe-exchanged TiO₂-pillared clay for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia.* Applied Catalysis, B: Environmental, **2000**, 27(2): p. 87-95.
48. Balle, P., et al., *Study of the selective catalytic reduction of NO_x on an efficient Fe/HBEA zeolite catalyst for heavy duty diesel engines.* Applied Catalysis B: Environmental, **2009**, 91(3-4): p. 587-595.
49. Klukowski, D., et al., *On the mechanism of the SCR reaction on Fe/HBEA zeolite.* Applied Catalysis B: Environmental, **2009**, 93(1-2): p. 185-193.
50. Balle, P., B. Geiger, und S. Kureti, *Selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ on Fe/HBEA zeolite catalysts in oxygen-rich exhaust.* Applied Catalysis B: Environmental, **2009**, 85(3-4): p. 109-119.
51. Chatterjee, D., et al., *Numerical simulation of NO/NO₂/NH₃ reactions on SCR-catalytic converters: model development and applications.* Society of Automotive Engineers, [Special Publication] SP, **2006**, SP-2023(Diesel Exhaust Emission Control Modeling 2006): p. 147-158.

52. Ciardelli, C., et al., *Combined use of a mass-spectrometer and a UV analyzer in the dynamic study of NH_3 -SCR for diesel exhaust aftertreatment*. Topics in Catalysis, **2007**, 42/43: p. 161-164.
53. Ciardelli, C., et al., *Reactivity of NO/NO_2 - NH_3 SCR system for diesel exhaust aftertreatment: Identification of the reaction network as a function of temperature and NO_2 feed content*. Applied Catalysis, B Environmental, **2007**, 70(1-4): p. 80-90.
54. Ciardelli, C., et al., *NH_3 SCR of NO_x for diesel exhausts aftertreatment: role of NO_2 in catalytic mechanism, unsteady kinetics and monolith converter modelling*. Chemical Engineering Science, **2007**, 62(18-20): p. 5001-5006.
55. Nova, I., et al., *NH_3 - NO/NO_2 chemistry over V-based catalysts and its role in the mechanism of the Fast SCR reaction*. Catalysis Today, **2006**, 114(1): p. 3-12.
56. Nova, I., et al., *NH_3 - NO/NO_2 SCR for diesel exhausts after treatment: mechanism and modelling of a catalytic converter*. Topics in Catalysis, **2007**, 42/43: p. 43-46.
57. Nova, I., et al., *Unifying redox kinetics for standard and fast NH_3 -SCR over a V_2O_5 - WO_3/TiO_2 catalyst*. AIChE Journal, **2009**, 55(6): p. 1514-1529.
58. Tronconi, E., et al., *Redox features in the catalytic mechanism of the "standard" and "fast" NH_3 -SCR of NO_x over a V-based catalyst investigated by dynamic methods*. Journal of Catalysis, **2006**, 245(1): p. 1-10.
59. Niemantsverdriet, J.W., *Spectroscopy in Catalysis*. **2000**, Weinheim: VCH.
60. Atkins, P.W., *Physikalische Chemie*. **1988**, Weinheim: VCH.
61. Leofanti, G., et al., *Surface area and pore texture of catalysts*. Catalysis Today, **1998**, 41(1-3): p. 207-219.
62. Leofanti, G., et al., *Catalyst characterization: applications*. Catalysis Today, **1997**, 34(3-4): p. 329-352.

63. Binnewies, M., M. Jäckel, und H. Willner, *Allgemeine und Anorganische Chemie*. **2010**, Spektrum Akademischer Verlag.
64. Otto, M., *Analytische Chemie*. Vol. 4. **2011**, Weinheim: Wiley-VCH.
65. Welz, B., *Atomabsorbtionsspektrometrie*. **1983**, Weinheim: VCH.
66. West, A.R., *Grundlagen der Festkörperchemie*. **1992**, Weinheim: VCH.
67. Wandelt, K., *Spectroscopy in Catalysis. An Introduction*. *Angewandte Chemie*, **1995**, 107(2): p. 260-260.
68. Reichert, D., *Untersuchungen zur Reaktion von Stickstoffoxiden und Sauerstoff mit Ruß am Katalysator α -Fe₂O₃*. Dissertation Universität Karlsruhe, **2007**.
69. Huheey, J.E., E.A. Keiter, und R.L. Keiter, *Anorganische Chemie*. 3. ed. **2003**, Berlin: de Gruyter.
70. Sherman, D.M., *The electronic structures of iron(3+) ion coordination sites in iron oxides; applications to spectra, bonding, and magnetism*. *Physics and Chemistry of Minerals*, **1985**, 12(3): p. 161-75.
71. Poth, P., *Corrosion Books: The Iron Oxides - Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses*. By: R. M. Cornell, U. Schwertmann. *Materials and Corrosion*, **2004**, 55(9): p. 704-704.
72. Lehmann, G., *Ligand field and charge transfer spectra of iron(III)-oxygen complexes*. *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie (Muenchen, Germany)*, **1970**, 72(4-6): p. 279-97.
73. He, Y.P., et al., *Size and structure effect on optical transitions of iron oxide nanocrystals*. *Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics*, **2005**, 71(12): p. 125411/1-125411/9.
74. Perez-Ramirez, J., et al., *Evolution of isomorphously substituted iron zeolites during activation: comparison of Fe-b and Fe-ZSM-5*. *Journal of Catalysis*, **2005**, 232(2): p. 318-334.
75. Schwidder, M., et al., *Active sites for NO reduction over Fe-ZSM-5 catalysts*. *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)*, **2005**(6): p. 805-807.

76. Pirutko, L.V., et al., *Oxidation of benzene to phenol by nitrous oxide. Activity of iron in zeolite matrices of various composition*. Applied Catalysis, A General, **2002**, 227(1-2): p. 143-157.
77. Samanta, S., et al., *Synthesis and Characterization of Iron-Rich Highly Ordered Mesoporous Fe-MCM-41*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **2003**, 42(13): p. 3012-3018.
78. Akl, A.A., *Optical properties of crystalline and non-crystalline iron oxide thin films deposited by spray pyrolysis*. Applied Surface Science, **2004**, 233(1-4): p. 307-319.
79. Moessbauer, R.L., *Recoilless nuclear resonance absorption of gamma - radiation*. Science (Washington, DC, U. S.), **1962**, 137: p. 731-8.
80. May, L., *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy*. **1971**, Plenum Press: New York.
81. Guetlich, P., R. Link, und A. Trautwein, *Moessbauer spectroscopy and transition metal chemistry* **1978**, Heidelberg: Springer.
82. Oh, S.J., D.C. Cook, und A.C. Van Orden, *Moessbauer study of the corrosion products on steel exposed in a marine environment*. Conf. Proc. - Ital. Phys. Soc., **1996**, 50(International Conference on the Applications of the Moessbauer Effect, 1995, Pt. 2): p. 653-656.
83. Binnewies, M., et al., *Allgemeine und Anorganische Chemie*. **2004**, Berlin: Spektrum Akademischer Verlag.
84. Villinger, J., et al., *SIMS 500 - rapid low energy secondary ion mass spectrometer for in-line analysis of gaseous compounds - technology and applications*. Organohalogen Compounds, **1993**, 11(Dioxin '93, 13th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds, 1993): p. 121-5.
85. Ciuparu, D., et al., *Synthesis and apparent bandgap of nanophase zirconia*. J. Mater. Sci. Lett., **2000**, 19(11): p. 931-933.
86. Hurst, N.W., et al., *Temperature programmed reductions*. Catalysis Reviews - Science and Engineering, **1982**, 24(2): p. 233-309.
87. Lin, H.-Y., Y.-W. Chen, und C. Li, *The mechanism of reduction of iron oxide by hydrogen*. Thermochemica Acta, **2003**, 400(1-2): p. 61-67.

88. Arnoldy, P., J.C.M. De Jonge, und J.A. Moulijn, *Temperature-programmed reduction of molybdenum(VI) oxide and molybdenum(IV) oxide*. The Journal of Physical Chemistry, **1985**, 89(21): p. 4517-4526.
89. Wimmers, O.J., P. Arnoldy, und J.A. Moulijn, *Determination of the reduction mechanism by temperature-programmed reduction: application to small iron oxide (Fe₂O₃) particles*. The Journal of Physical Chemistry, **1986**, 90(7): p. 1331-1337.
90. Bukur, D.B., et al., *Activation studies with a promoted precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **1989**, 28(8): p. 1130-1140.
91. Unmuth, E.E., L.H. Schwartz, und J.B. Butt, *Iron alloy Fischer-Tropsch catalysts : I. Oxidation-reduction studies of the Fe--Ni system*. Journal of Catalysis, **1980**, 61(1): p. 242-255.
92. Delgass, W.N. und M. Boudart, *Application of Moessbauer spectroscopy to the study of adsorption and catalysis*. Catalysis Reviews, **1968**, 2(1): p. 129-60.
93. Oh, S.J., D.C. Cook, und H.E. Townsend, *Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel*. Hyperfine Interact, **1997**, 112(1-4, Industrial Applications of the Moessbauer Effect, Pt. 2): p. 59-65.
94. Unmuth, E.E., *The characterization of iron alloy Fischer-Tropsch catalysts*. **1979**. p. 409 pp.
95. Unmuth, E.E., L.H. Schwartz, und J.B. Butt, *Iron alloy Fischer-Tropsch catalysts. I. Oxidation-reduction studies of the iron-nickel system*. Journal of Catalysis, **1980**, 61(1): p. 242-55.
96. Unmuth, E.E., L.H. Schwartz, und J.B. Butt, *Iron alloy Fischer-Tropsch catalysts. II. Carburization studies of the iron-nickel system*. Journal of Catalysis, **1980**, 63(2): p. 404-14.
97. Okamoto, Y., et al., *Metal Oxide-Support Interactions in Fe/ZrO₂ Catalysts*. The Journal of Physical Chemistry B, **2000**, 104(35): p. 8462-8470.

98. Apostolescu, N., et al., *Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia on iron oxide catalysts*. Applied Catalysis, B: Environmental, **2006**, 62(1-2): p. 104-114.
99. Larrubia, M.A., G. Ramis, und G. Busca, *An FT-IR study of the adsorption and oxidation of N-containing compounds over Fe₂O₃-TiO₂ SCR catalysts*. Applied Catalysis, B: Environmental, **2001**, 30(1,2): p. 101-110.
100. Lorenzelli, V. und G. Busca, *Infrared studies of the surface of α -ferric oxide*. Materials Chemistry and Physics, **1985**, 13(3-4): p. 261-81.
101. Baltrusaitis, J., J.H. Jensen, und V.H. Grassian, *FTIR Spectroscopy Combined with Isotope Labeling and Quantum Chemical Calculations to Investigate Adsorbed Bicarbonate Formation Following Reaction of Carbon Dioxide with Surface Hydroxyl Groups on Fe₂O₃ and Al₂O₃*. Journal of Physical Chemistry B, **2006**, 110(24): p. 12005-12016.
102. Kagami, S., T. Onishi, und K. Tamaru, *Fourier-transform infrared spectroscopic study of adsorption and decomposition of ammonia over magnesium oxide*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 Physical Chemistry in Condensed Phases, **1984**, 80(1): p. 29-35.
103. Ramis, G., et al., *Adsorption, Activation, and Oxidation of Ammonia over SCR Catalysts*. Journal of Catalysis, **1995**, 157: p. 523-535.
104. Tsyganenko, A.A., D.V. Pozdnyakov, und V.N. Filimonov, *Infrared study of surface species arising from ammonia adsorption on oxide surfaces*. Journal of Molecular Structure, **1975**, 29(2): p. 299-318.
105. Gallardo Amores, J.M., et al., *An FT-IR study of ammonia adsorption and oxidation over anatase-supported metal oxides*. Applied Catalysis, B: Environmental, **1997**, 13(1): p. 45-58.
106. Ramis, G. und M.A. Larrubia, *An FT-IR study of the adsorption and oxidation of N-containing compounds over Fe₂O₃/Al₂O₃ SCR catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **2004**, 215(1-2): p. 161-167.
107. Sacconi, L. und A. Sabatini, *The infrared spectra of metal(II)-hydrazine complexes*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, **1963**, 25(11): p. 1389-93.

108. Sathyanarayana, D.N. und D. Nicholls, *Vibrational spectra of transition metal complexes of hydrazine. Normal coordinate analyses of hydrazine and hydrazine-d4*. Spectrochimica Acta, Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **1978**, 34A(3): p. 263-7.
109. Hadjiivanov, K. und H. Knozinger, *Species formed after NO adsorption and NO+O₂ co-adsorption on TiO₂; an FTIR spectroscopic study*. Physical Chemistry Chemical Physics, **2000**, 2(12): p. 2803-2806.
110. Gatehouse, B.M., S.E. Livingstone, und R.S. Nyholm, *Infrared spectra of nitrate-coordination complexes*. Journal of the Chemical Society, **1957**: p. 4222-5.
111. Addison, C.C. und B.M. Gatehouse, *The infrared spectra of anhydrous transition-metal nitrates*. Journal of the Chemical Society, **1960**: p. 613-16.
112. Bullock, J.I., *Infrared spectra of some uranyl nitrate complexes*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, **1967**, 29(9): p. 2257-64.
113. LaVilla, R.E. und S.H. Bauer, *The structure of gaseous copper(II) nitrate as determined by electron diffraction*. Journal of the American Chemical Society, **1963**, 85(22): p. 3597-600.
114. Field, B.O. und C.J. Hardy, *Inorganic nitrates and nitrate compounds*. **1964**, 18(4): p. 361-88.
115. Cleare, M.J. und W.P. Griffith, *Infrared spectra of isotopically substituted nitro, nitrito, and nitrosyl complexes*. Journal of the Chemical Society [Section] A Inorganic, Physical, Theoretical, **1967**(7): p. 1144-7.
116. Chatt, J., et al., *Infrared spectra and structure of some simple and bridged nitro complexes of platinum, palladium, and cobalt*. Journal of the Chemical Society, **1959**: p. 4073-80.
117. Al-Mashta, F., et al., *Infrared study of adsorption on oxygen-covered α -phase ferric oxide: bands due to adsorbed oxygen and their modification by coadsorbed hydrogen or water*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, **1982**, 78(3): p. 979-89.

118. Lorenzelli, V., et al., *Infrared studies of the diatomic molecules oxygen, nitrogen, nitric oxide and hydrogen adsorbed on iron oxide*. Journal of Molecular Structure, **1982**, 80: p. 181-6.
119. Ramis, G., et al., *Adsorption, activation, and oxidation of ammonia over SCR catalysts*. Journal of Catalysis, **1995**, 157(2): p. 523-35.
120. Lorenzelli, V. und G. Busca, *Infrared studies of the surface of alpha - ferric oxide*. Mater. Chem. Phys., **1985**, 13(3-4): p. 261-81.
121. *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*. **1974**, Pennsylvania.
122. Colombo, U., F. Gazzarrini, und G. Lanzavecchia, *Mechanisms of reduction of iron oxides at temperatures below 400 Deg*. Materials Science and Engineering, **1967**, 2(3): p. 125-34, Appendix 135.
123. Schwidder, M., et al., *Active sites for NO reduction over Fe-ZSM-5 catalysts*. Chem Commun (Camb), **2005**(6): p. 805-7.
124. Heinrich, F., et al., *Fe-ZSM-5 Catalysts for the Selective Reduction of NO by Isobutane-The Problem of the Active Sites*. Journal of Catalysis, **2002**, 212(2): p. 157-172.
125. Meagher, A., Q.A. Pankhurst, und D.P.E. Dickson, *A Moessbauer spectroscopic study of the magnetocrystalline anisotropy in alpha -iron oxyhydroxide*. Hyperfine Interact, **1986**, 28(1-4): p. 533-6.
126. Gager, H.M. und M.C. Hobson, Jr., *Moessbauer spectroscopy*. Catalysis Reviews - Science and Engineering, **1975**, 11(1): p. 117-66.
127. Dumesic, J.A. und H. Topsoe, *Moessbauer spectroscopy applications to heterogeneous catalysis*. Advances in Catalysis, **1977**, 26: p. 121-246.
128. Topsoe, H., J.A. Dumesic, und S. Moerup, *Catalysis and surface science*. Applications of Moessbauer Spectroscopy, **1980**, 2: p. 55-188.
129. Delgass, W.N., et al., *Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis*. **1979**. 341 pp.
130. Rezel, D. und J.M.R. Genin, *The substitution of chloride ions to hydroxide (1-) ions in the akaganeite beta ferric oxyhydroxide studied by Moessbauer effect*. Hyperfine Interact., **1990**, 57(1-4): p. 2067-75.

131. Okamoto, Y., et al., *Physicochemical characterization of Fe/ZrO₂ catalysts for NO-CO reaction*. Journal of Catalysis, **2000**, 192(2): p. 412-422.
132. Peri, J.B., *Infrared study of adsorption of ammonia on dry gamma - alumina*. Journal of Physical Chemistry, **1965**, 69(1): p. 231-9.
133. Sander, H., *Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen*. **2008**, University of Cambridge.
134. Lietti, L., et al., *Chemical, structural and mechanistic aspects on NO_x SCR over commercial and model oxide catalysts*. Catalysis Today, **1998**, 42(1-2): p. 101-116.
135. Wagloehner, S., et al., *Kinetic modelling of the oxidation of CO on Fe₂O₃ catalyst in excess of O₂*

Lebenslauf



Bastian Geiger

*20.Dezember 1977 in Landau i. d. Pfalz

1983 – 1987

1987 – 1989

1989 – 1996

Schule

Grundschule Edesheim

Staatliche Konrad-Adenauer-Realschule Landau i. d. Pfalz

Eduard-Spranger-Gymnasium Landau i. d. Pfalz

09/1996 – 10/2004

Studium

Studium der Chemie, Note gut (2,1)

Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH)

Schwerpunkt: Chemische Technik

Thema der Diplomarbeit:

Katalysierte Simultanumsetzung von Stickstoffoxiden und Ruß an Fe-modifiziertem β -Zeolith

Thema der Vertieferarbeit:

Katalysierte Reduktion von Stickstoffmonoxid mittels Wasserstoff an Perowskiten

WS 2000/2001

Beruflicher Werdegang

Universität Karlsruhe (TH), Institut für Physikalische Chemie,
Studentische Hilfskraft

Tutorium zur Vorlesung Physikalische Chemie I

10/2004 – 02/2005

Universität Karlsruhe (TH), Institut für Technische Chemie und
Polymerchemie, Studentische Hilfskraft

Heterogene Katalyse, Mechanistische Untersuchungen mittels
Infrarotspektroskopie

Seit 03/2005

Universität Karlsruhe (TH), Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Autoabgaskatalyse: Synthese und Charakterisierung von Katalysatoren, experimentelle Untersuchungen an Katalysatoren, Bearbeitung von Industrieprojekten, Finanzabwicklung im Rahmen von Projekten

Seit 06/2009

Heraeus Precious Metals GmbH & Co.KG
Chemical Division
Technical Sales Manager worldwide Chemical Catalysts
Business Unit Catalysts

Sprachkenntnisse

Englisch

EDV

MS Office, VBA, LabView

Außeruniversitäres Engagement

Leo-Club Karlsruhe (Vizepräsident)

Private Interessen

Kartssport, Badminton, Lesen