

# **Katalytische NO<sub>x</sub>-Entfernung aus mobilen Abgasen an kleinporigen Zeolithen**

von  
Tobias Henrik Günter



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung –  
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 Deutschland Lizenz  
(CC BY-SA 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>





# **Katalytische NO<sub>x</sub>-Entfernung aus mobilen Abgasen an kleinporigen Zeolithen**

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

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

genehmigte  
DISSERTATION  
von

**Dipl.-Chem. Tobias Henrik Günter**

aus  
Hannover

Dekan:	Prof. Dr. Willem Klopper
Referent:	Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt
Korreferent:	Prof. Dr. Olaf Deutschmann
Tag der mündlichen Prüfung:	22.07.2016



## Abstract

Emission of automotive pollutants is limited by legislation in order to protect human health and environment. Future standards and real driving emission measurement procedures will lead to even tighter limits. To remove nitrogen oxides from lean-burn diesel vehicles, in addition to internal engine developments, aftertreatment of exhaust gases is necessary. This can be achieved catalytically by selective catalytic reduction (SCR) with ammonia. The current challenge is the development of more effective catalysts to decrease NO<sub>x</sub>-emissions under the various conditions in mobile applications. In recent years, the small-pore copper containing zeolites Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 have received much attention as catalysts, as they show a high catalytic activity and hydrothermal stability. The aim of this thesis was the synthesis of both zeolites with a high activity and well-defined catalytic centers to perform subsequently mechanistic studies as well as more applied studies on pre-turbine application.

Both zeolites SSZ-13 and SAPO-34 were prepared according to modified procedures from literature and loaded with Cu<sup>2+</sup>-ions via aqueous ion exchange. The Cu-content was systematically varied to achieve a material with a high catalytic activity over a broad temperature range and low emissions of N<sub>2</sub>O, which is comparable with the best materials on the market. Furthermore, larger Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-clusters or crystalline Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-phases were not found by X-ray diffraction (XRD) and UV/VIS-spectrometry. Instead X-ray absorption spectroscopy (XAS, especially EXAFS) suggested monomeric or dimeric sites.

The uniformly distributed isolated metal sites are ideal for a mechanistic study, as it was performed in this study on Cu-SSZ-13. X-ray absorption and emission spectroscopy (XAS / XES) have been applied under reaction conditions (*operando*) at the European synchrotron radiation facility ESRF to characterize the catalyst. To understand the occurring reactions, the influence of each gas component and reaction mixture on the spectra was studied. By comparing these results among each other and with calculated spectra from collaboration with Prof. Jacob (TU Braunschweig) and literature, conclusions on the oxidation state, coordination geometry and adsorbed species could be drawn. The results were combined in a new reaction mechanism for the standard SCR at low temperatures. Ammonia and water adsorb competitively at the Cu<sup>2+</sup>-sites, followed by a reaction of nitrogen

monoxide weakly adsorbed or from the gas phase with ammonia. This leads to formation of nitrogen and reduced  $\text{Cu}^+$ -ions, which are reoxidized in a slow step, closing the catalytic cycle.

As an alternative to more effective catalysts for low temperature application, the effect of catalyst positioning upstream of the turbocharger was studied. The Cu-SSZ-13 was coated onto a cordierite honeycomb and tested at increased pressure for the first time. Particularly at low temperatures the catalytic activity could be increased significantly by an increase in pressure, which is probably due to a higher residence time and higher partial pressures. In comparison to atmospheric pressure a clear influence of gas-phase reactions was observed that needs consideration, as formed  $\text{NO}_2$  leads to the Fast-SCR-reaction. As exposure to unburned hydrocarbons is expected in front of the turbocharger and therefore also upstream of the diesel oxidation catalyst, the influence of propene as model compound was tested. Only a weak and temporary effect on the SCR-activity was observed, with no additional reactivation step being necessary for this catalyst. Simultaneously, a fraction of propene was oxidized, suggesting a competitive adsorption at the catalytic sites. Furthermore, sulfur is always present in low concentrations in the fuel or lubricants. The presence of sulfur dioxide leads to a pronounced activity decrease at low temperatures possibly due to formation of ammonium sulfate species. By a regeneration step at high temperatures, the catalytic activity could be largely recovered.

The mechanistic study revealed the potential of x-ray based techniques for *operando* studies and enabled the postulation of a new catalytic model. This can be used as a basis for kinetic models that are necessary to predict the behavior of a catalyst under real conditions. The pre-turbine study was carried out in view of decreasing exhaust gas temperatures, since the catalyst is exposed to higher temperatures earlier by a position closer to the engine, enabling better emission reduction. These tests revealed the behavior of the SCR-catalyst for pre-turbine application and are an attractive basis for future studies on the technical feasibility.



# Kurzfassung

Zum Schutz von Mensch und Umwelt sind Schadstoffemissionen von Fahrzeugen gesetzlich limitiert und werden durch zukünftige Normen und realitätsnahe Messverfahren weiter begrenzt. Dieselmotoren erreichen durch magere Verbrennung einen höheren Wirkungsgrad als klassische Ottomotoren und produzieren somit geringere Mengen an klimaschädlichem Kohlenstoffdioxid. In mager betriebenen Dieselfahrzeugen entstehen aufgrund der hohen Verbrennungstemperaturen vermehrt Stickoxide, die nur zum Teil durch innermotorische Maßnahmen eingeschränkt werden können. Es ist eine zusätzliche Nachbehandlung des Abgases notwendig. Dies ist mit der selektiven katalytischen Reduktion mit Ammoniak möglich. Hier stellt sich die Herausforderung effektivere Katalysatoren zu entwickeln, die bei den unterschiedlichen Bedingungen in der mobilen Anwendung hohe Stickoxid-Umsätze erreichen können. In den letzten Jahren haben die beiden kleinporigen kupferhaltigen Zeolithe Cu-SSZ-13 und Cu-SAPO-34 als Katalysatoren eine große Aufmerksamkeit erhalten, da sie eine hohe Aktivität und thermische Stabilität aufweisen. Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese der beiden Zeolithe mit hoher Aktivität und wohldefinierten katalytisch aktiven Zentren, um anschließend sowohl grundlegende mechanistische Studien als auch anwendungsorientierte Untersuchungen zur Vorturboanwendung durchzuführen.

Die beiden Gerüstverbindungen SSZ-13 und SAPO-34 wurden nach Anpassung literaturbekannter Vorschriften synthetisiert und über einen wässrigen Ionenaustausch mit  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen beladen. Mit dem Fokus auf eine hohe SCR-Aktivität wurde der Cu-Gehalt systematisch variiert. Die optimierten Proben zeichnen sich durch eine hohe katalytische Aktivität über einen breiten Temperaturbereich und niedrige  $\text{N}_2\text{O}$ -Emissionen aus und sind damit vergleichbar mit den besten derzeit kommerziell erhältlichen Systemen. Weiterhin konnte mit Röntgendiffraktometrie (XRD) und UV/VIS-Spektroskopie die Bildung von  $\text{Cu}_x\text{O}_y$ -Clustern oder kristallinen  $\text{Cu}_x\text{O}_y$ -Phasen ausgeschlossen werden. Stattdessen wurden mit Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, insbesondere EXAFS) monomere oder dimere Spezies beobachtet.

Diese kleinen einheitlich verteilten Metallzentren bilden eine ideale Grundlage für eine mechanistische Studie, wie sie an Cu-SSZ-13 durchgeführt wurde. Unter Verwendung neuester Methoden der Röntgenabsorptions- und -emissions-

spektroskopie (HERFD-XAS und vtc-XES) wurde der Katalysator unter Reaktionsbedingungen („*operando*“) an der europäischen Synchrotronstrahlungsquelle ESRF charakterisiert. Zum Verständnis ablaufender Reaktionen wurde der Einfluss jeder einzelnen Gaskomponente sowie der Reaktionsgemische auf die Spektren orts aufgelöst an verschiedenen Positionen entlang des Katalysatorbetts betrachtet. Durch einen Vergleich der Ergebnisse untereinander sowie mit Literaturdaten und berechneten Spektren, die in einer Kooperation mit Prof. Jacob (TU Braunschweig) entstanden sind, konnten Rückschlüsse auf den Oxidationszustand, Koordinationsgeometrie und adsorbierte Spezies gezogen werden. Die Ergebnisse wurden zu einem neuen Mechanismus der Standard-SCR-Reaktion bei niedrigen Temperaturen kombiniert. Dabei findet eine konkurrierende Adsorption von Ammoniak und Wasser an den Cu-Zentren statt. Anschließend reagiert Stickstoffmonoxid aus der Gasphase oder als schwach adsorbiertes Stickstoffmonoxid mit Ammoniak unter Bildung von Stickstoff und einem reduzierten  $\text{Cu}^+$ -Ion. Dieses wird in einem langsamen Schritt reoxidiert und schließt somit den Katalysezyklus.

Als Alternative zu effektiveren Katalysatoren bei niedrigeren Abgastemperaturen wurden die Einflüsse einer Positionierung vor dem Turbolader betrachtet. Hierzu wurde der Cu-SSZ-13 auf einen Cordierit-Wabenkörper aufgetragen und erstmalig unter erhöhtem Druck getestet. Besonders bei niedrigen Temperaturen konnte die katalytische Aktivität durch eine Druckerhöhung deutlich gesteigert werden. Dies ist vermutlich auf eine höhere Verweilzeit und höhere Partialdrücke zurückzuführen. Zusätzlich zeigte sich im Vergleich zu Normaldruck ein deutlicher Einfluss von Gasphasenreaktionen. Dieser muss berücksichtigt werden, da das  $\text{NO}_2$  zur Fast-SCR-Reaktion führt. Eine zu erwartende Exposition gegenüber unverbrannten Kohlenwasserstoffen vor dem Turbolader und somit auch vor dem Dieseloxydationskatalysator sollte exemplarisch mit Propen untersucht werden. Hierbei wurde nur ein schwacher reversibler Effekt auf die SCR-Aktivität beobachtet, der keine zusätzliche Reaktivierung des Katalysators notwendig machte. Gleichzeitig wurde ein Teil des Propens oxidiert, was auf eine konkurrierende Adsorption an den reaktiven Zentren hindeutet. Weiterhin wurde der Einfluss von Schwefeldioxid im Abgas untersucht, da Schwefelverbindungen in kleinen Mengen in Kraftstoff und Motoröl enthalten sind. Es konnte eine deutliche Aktivitätseinbuße bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden, die vermutlich mit der Bildung von Ammoniumsulfatspezies begründet

---

werden kann. Durch einen Regenerationsversuch bei hohen Temperaturen wurde die Aktivität größtenteils zurückerhalten.

Mit der Mechanismusuntersuchung konnte das Potential moderner Photon-in/Photon-out Röntgentechniken für *operando* Studien gezeigt werden. Diese können auch an anderen Katalysatorsystemen und Reaktionen durchgeführt werden. Anhand der gewonnenen Ergebnisse gelang es, einen Mechanismus zu postulieren, der als Basis für kinetische Modelle dienen kann, welche zur Vorhersagbarkeit des Katalysatorverhaltens und somit einem effizienten Einsatz in der Realität notwendig sind. Die Vorturbostudie wurde in Anbetracht sinkender Abgastemperaturen durchgeführt, da der Katalysator durch eine nähere Positionierung am Motor früher höheren Temperaturen ausgesetzt ist, die eine bessere Emissionsminderung ermöglichen. Der positive Einfluss erhöhten Drucks und die geringen Auswirkungen von Propen auf die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität zeigten das Verhalten des SCR-Katalysators bei einem möglichen Vorturboeinbau und sind eine attraktive Grundlage für weitergehende Studien zur technischen Machbarkeit.



# Inhaltsverzeichnis

Abstract .....	i
Kurzfassung.....	iii
1. Einleitung.....	1
2. Stand der Technik und Forschung.....	3
2.1. Entstehung von Emissionen .....	3
2.2. Allgemeiner Aufbau der Abgasnachbehandlung bei Dieselfahrzeugen .....	4
2.3. Überblick über SCR-Katalysatoren.....	9
2.4. Kleinporige Zeolithsysteme .....	12
2.5. Mechanistische Betrachtungen zur SCR-Reaktion an Zeolithen .....	14
2.6. Herausforderungen im Vorturbo-Betrieb.....	19
3. Zielsetzung .....	23
4. Materialien und Methoden .....	25
4.1. Katalysatorpräparation .....	25
4.2. Charakterisierung .....	26
4.2.1. Röntgendiffraktometrie (XRD).....	27
4.2.2. N <sub>2</sub> -Physisorption .....	27
4.2.3. Atomabsorptionsspektrometrie (AAS).....	27
4.2.4. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) .....	28
4.2.5. UV/VIS-Spektrometrie.....	28
4.2.6. Röntgenabsorptions- und -emissionsspektroskopie (XAS / XES).....	28
4.3. Aktivitätsmessungen.....	33
5. Katalysatorsynthese und Optimierung.....	35
5.1. Motivation und Vorgehensweise.....	35
5.2. Katalytische Testanlage .....	36
5.3. Reaktionsbedingungen.....	37
5.4. Design & Optimierung von Cu-SSZ-13.....	38

5.4.1. Synthese.....	38
5.4.2. Charakterisierung.....	39
5.4.3. Katalytische Aktivität .....	48
5.4.4. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen zu Cu-SSZ-13 .....	52
5.5. Design & Optimierung von Cu-SAPO-34.....	54
5.5.1. Synthese.....	54
5.5.2. Charakterisierung.....	55
5.5.3. Katalytische Aktivität .....	58
5.5.4. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen zu Cu-SAPO-34.....	61
6. Mechanistische Untersuchungen mit Röntgenabsorptions- und -Emissionsspektroskopie .....	63
6.1. Motivation / Ziele .....	63
6.2. Vorgehensweise .....	65
6.3. Versuchsaufbau und Durchführung .....	65
6.4. Ergebnisse Operando XANES & XES.....	67
6.4.1. Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (XANES) .....	68
6.4.2. Röntgenemissionsspektroskopie (XES).....	71
6.4.3. Ortsaufgelöste Spektroskopie .....	73
6.5. Mechanistische Schlussfolgerungen .....	77
7. Wabenkörperrest zur Vorturbo-Anwendung .....	81
7.1. Motivation .....	81
7.2. Wabenkörperbeschichtung.....	83
7.3. Anlagenaufbau .....	84
7.4. Reaktionsbedingungen.....	85
7.5. Kinetische Simulationen .....	86
7.6. Katalytische Aktivität.....	87
7.6.1. Einfluss von erhöhtem Druck .....	87
7.6.2. Einfluss von Propen .....	92

7.6.2.1. Propenoxidation .....	92
7.6.2.2. SCR-Aktivität in Anwesenheit von Propen.....	93
7.6.3. Einfluss von SO <sub>2</sub> .....	97
7.7. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen zur Vorturbo-Anwendung .....	99
8. Zusammenfassung und Ausblick.....	101
9. Literaturverzeichnis .....	107
10. Anhang .....	I
10.1. Abkürzungsverzeichnis .....	I
10.2. Betreute Studienarbeiten.....	III
10.3. Publikationen.....	V
10.3.1. Veröffentlichungen.....	V
10.3.2. Ausgewählte Vorträge .....	VI
10.3.3. Ausgewählte Posterbeiträge.....	VII
10.4. Messkampagnen an Synchrotronstrahlungsquellen.....	IX
10.5. Danksagung .....	XI
10.6. Eidesstattliche Erklärung.....	XIII

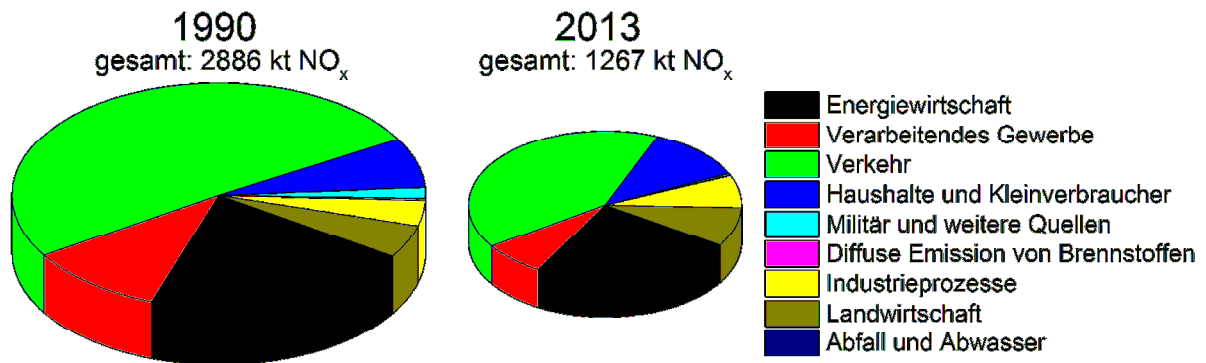




# 1. Einleitung

Das Wachstum der globalen Wirtschaft und das Streben nach höherer Lebensqualität mit entsprechender Mobilität und weltweitem Transport von Waren hat zu einem zunehmenden Energiebedarf geführt [1]. Dieser wird zu einem Großteil mit begrenzt verfügbaren fossilen Energieträgern gedeckt, deren Verbrennungsprodukte zur Klimaerwärmung beitragen. Eine Energieproduktion aus z.B. nachwachsenden Rohstoffen, Solarenergie und Wasserkraft ist für eine nachhaltige Lebensweise erstrebenswert und kann im stationären Bereich gut umgesetzt werden. Im Transportsektor muss der Energieträger jedoch mitgeführt werden, sodass eine hohe Energiedichte wie in flüssigen (fossilen) Kraftstoffen sinnvoll ist. Die Entwicklungen im Bereich der Elektromobilität werden mittelfristig nicht zum vollständigen Ersatz der etablierten Verbrennungsmotoren führen und somit ist die Forschung zu höherer Kraftstoffeffizienz und niedrigeren Schadstoffemissionen weiterhin gefragt.

Mitte des 20. Jahrhunderts hat die erhöhte Luftverschmutzung durch Smog besonders in Ballungsgebieten zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen geführt, die ein verstärktes Bewusstsein für die Auswirkungen anthropogener Schadstoffe hervorgerufen hat. Im Jahr 1970 wurde in den USA der Clean Air Act ins Leben gerufen, um die Emissionen aus stationären und mobilen Anlagen gesetzlich zu begrenzen [2]. Da diese Grenzwerte mit innermotorischen Maßnahmen nicht erreicht werden konnten, wurden Katalysatoren eingeführt, um zusätzlich das Abgas zu behandeln. Während bei stöchiometrisch betriebenen Ottomotoren ein Dreiwegekatalysator ausreicht, um die Emissionen von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ), Kohlenstoffmonoxid (CO) und unverbrannten Kohlenwasserstoffen (HC) unter die Grenzwerte zu senken, ist die Abgasnachbehandlung bei mager betriebenen Dieselmotoren komplexer. Hier ist eine Kombination verschiedener Katalysatoren notwendig, die unter oxidativen Bedingungen CO und HC oxidieren und  $\text{NO}_x$  reduzieren. Die höhere Kraftstoffeffizienz von Dieselmotoren mit dem einhergehenden geringeren Ausstoß von treibhaussschädlichem  $\text{CO}_2$  ist jedoch eine treibende Kraft, um den komplexen Katalysatorverbund weiterzuentwickeln.



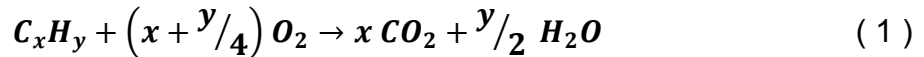
**Abbildung 1:** Vergleich der NO<sub>x</sub>-Emissionen in Deutschland in den Jahren 1990 und 2013 [3].

Auch wenn die NO<sub>x</sub>-Emissionen in Deutschland bereits stark gesenkt werden konnten (1990 - 2013: -56 %), ist der Verkehrssektor mit einem aktuellen Emissionsanteil von über 40 % weiterhin der größte Verursacher [3]. Mit Einführung der Euro 6 Abgasnorm im September 2014 wurde der Grenzwert der NO<sub>x</sub>-Emission von Diesel-Pkw um mehr als 50 % auf 80 mg/km gesenkt. Zur Einhaltung dieses niedrigen Wertes sind effiziente DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren erforderlich. Um die Aktivität weiter zu steigern und eine optimale Betriebsweise im Fahrzeug zu ermöglichen, ist ein gutes Verständnis des Katalysators und seinen Wechselwirkungen mit anderen Komponenten im Abgasstrom notwendig. Kenntnisse zu Reaktionsschritten auf atomarer Ebene können als Grundlage für kinetische Modelle auf mikroskopischer und makroskopischer Ebene dienen, die wiederum in Kontrollalgorithmen der Fahrzeuge Anwendung finden [4]. Somit liefern heutige Laborstudien zu Aktivität, Mechanismus und dem Einfluss anderer Abgaskomponenten die Grundlage für Katalysatoren der Zukunft.

## 2. Stand der Technik und Forschung

### 2.1. Entstehung von Emissionen

Durch Verbrennung fossiler Kraftstoffe wird chemisch gespeicherte Energie in Wärme und kinetische Energie zur Fortbewegung umgewandelt. Bei der Reaktion mit Luftsauerstoff entstehen im Idealfall nur Kohlenstoffdioxid und Wasser als Produkte.



Unter realen Bedingungen liegen in Folge unvollständiger Verbrennung zusätzlich Kohlenmonoxid (CO) und unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) sowie als Nebenprodukte Stickoxide (NO<sub>x</sub>) und Rußpartikel vor. Da die Reaktionen nur maximal bis zum thermodynamischen Gleichgewicht ablaufen können, lässt sich die Schadstoffbildung auch bei Sauerstoffüberschuss nicht vollständig vermeiden. Weiterhin liegt im Brennraum keine perfekte Durchmischung der Reaktanden vor und es kommt z.B. an den eingesprühten Treibstofftröpfchen zu lokalen Konzentrationsunterschieden und infolge dessen auch zu unterschiedlichen Verbrennungstemperaturen. Das Verhältnis aus zur Verfügung stehender Luftmasse zur stöchiometrischen Verbrennung benötigter Luftmasse ist durch die Luftzahl  $\lambda$  definiert.

$$\lambda = \frac{\text{dosierte Luftmasse}}{\text{stöchiometrisch benötigte Luftmasse}} \quad (2)$$

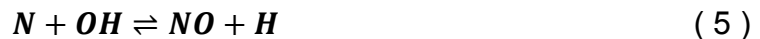
Bei einem lokalen fetten Gemisch (Luftzahl  $\lambda < 1,0$ ) entstehen CO und HC durch unvollständige Verbrennung. Ein Sauerstoffüberschuss ( $\lambda > 1,0$ ) hingegen fördert die Bildung von thermischem NO, welches bei hohen Temperaturen (Maximum um  $\lambda \approx 1,1$ ) aus Luftstickstoff und -sauerstoff entsteht. Eine weitere Erhöhung der Luftmenge ( $\lambda > 1,2$ ) führt zu einer Verdünnung und Abkühlung des Reaktionsgemisches mit gleichzeitiger Abnahme der NO<sub>x</sub>-Bildung [5].

Die unverbrannten Kohlenwasserstoffe, insbesondere polyzyklische Aromate, führen zur Bildung von Ruß, dessen Auswirkungen auf Gesundheit und Umwelt abhängen von Partikelgröße und chemischen Eigenschaften. Während große Partikel nur bis in die Nasenhöhle gelangen können, erreichen kleine Partikel Lungenbläschen (Feinstaub-Kategorie PM<sub>2,5</sub>: Partikelgröße  $< 2,5 \mu\text{m}$ ) oder dringen in den Blutkreislauf ein, was zu Schleimhautreizungen oder Thrombose führen kann [6]. Aromatische

Verbindungen und teiloxydierte Verbindungen wie Aldehyde können zusätzlich kanzerogen oder mutagen wirken [7].

Ein weiteres Produkt unvollständiger Verbrennung ist CO, das aufgrund seiner hohen Bindungsstärke an das Eisenzentrum im Hämoglobin den Sauerstoff aus dem Blutkreislauf verdrängt und in Folge dessen zu Kopfschmerzen bis hin zur Erstickung führt [8]. Seine Farb- und Geruchlosigkeit, sowie fehlende Reizwirkung erhöhen zusätzlich das Gefahrenpotential.

Das thermische NO entsteht hinter der Flammenfront insbesondere bei hohen Temperaturen. Gemäß dem erweiterten Zeldovich-Mechanismus finden drei radikalische Elementarreaktionen statt [9].



Die stabile Dreifachbindung im N<sub>2</sub> führt zu einer hohen Aktivierungsenergie für die erste Reaktion, die der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der endothermen NO-Bildung ist [5]. Erst oberhalb von 1600 °C werden nennenswerte Mengen an NO gebildet [10]. Bei niedrigen Temperaturen, wie sie außerhalb des Motors vorliegen, ist der Zerfall in N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> thermodynamisch begünstigt, jedoch kinetisch gehemmt, stattdessen reagiert es bei niedrigen Temperaturen in Luft zu NO<sub>2</sub> [8].

Unter UV-Einstrahlung reagiert NO<sub>2</sub> mit Luftsauerstoff zu Ozon (Sommersmog), das wie NO<sub>2</sub> die Atemwege reizt [11]. In Kontakt mit Luftfeuchtigkeit reagiert es zu salpetriger Säure und Salpetersäure und trägt zum sauren Regen bei, der direkt (über den niedrigen pH-Wert) oder indirekt (Störung der natürlichen Bodenzusammensetzung durch Herauslösen von Metallionen) die Pflanzenwelt schädigt.

## 2.2. Allgemeiner Aufbau der Abgasnachbehandlung bei Dieselfahrzeugen

Zur Einhaltung aktueller gesetzlicher Emissionsgrenzwerte ist neben innermotorischen Maßnahmen (Luft-/Kraftstoffdurchmischung, Zündzeitpunkt, Abgasrückführung, etc.) zusätzlich eine nachmotorische Emissionsminderung mit Katalysatoren notwendig [4, 12]. In Tabelle 1 sind die europäischen Grenzwerte für Diesel-Pkw

aufgelistet und zeigen eine Verschärfung der erlaubten Emissionen, die die Notwendigkeit einer Abgasreinigung verdeutlichen.

**Tabelle 1:** Emissionsgrenzwerte für Diesel-Pkw mit Direkteinspritzung [13].

Schadstoff [mg/km]	Euro 1 1992	Euro 2 1996	Euro 3 2000	Euro 4 2005	Euro 5 2009	Euro 6 2014
CO	2720	1000	640	500	500	500
NO <sub>x</sub>	-	-	500	250	180	80
HC + NO <sub>x</sub>	970	900	560	300	230	170
PM	140	100	50	25	4,5	4,5

Dieselmotoren werden mager betrieben und erlauben dadurch nicht den Einsatz eines Dreiwegekatalysators, wie er bei stöchiometrisch arbeitenden Ottomotoren verwendet wird. Somit können CO und HC nicht durch NO zu CO<sub>2</sub> oxidiert werden, während NO zu N<sub>2</sub> reduziert wird. Stattdessen sind mehrere Komponenten notwendig, die unter oxidierender Atmosphäre sowohl CO und HC, als auch NO umsetzen können. In Abbildung 2 ist schematisch die typische Anordnung der einzelnen Katalysatoren bei Dieselfahrzeugen dargestellt. Das Abgas trifft zuerst auf den Dieseloxidationskatalysator (DOC), gefolgt vom Dieselpartikelfilter (DPF) und den Einheiten zur Stickoxidentfernung, bestehend aus Harnstoffdosierung, SCR-Katalysator und Ammoniakschlupfkatalysator (ASC). Andere Anordnungen sind insbesondere beim Einsatz eines Turboladers interessant und werden in Kapitel 2.6 sowie im Ergebnisteil (Kapitel 7) detaillierter betrachtet.



**Abbildung 2:** Schematischer Aufbau des Abgasstrangs eines Dieselfahrzeugs mit SCR-Technologie mit DOC zur Oxidation von CO und teilweise NO und HC, gefolgt vom DPF zur Partikelabscheidung und SCR zur NO<sub>x</sub>-Entfernung, sowie ASC zur Minderung des NH<sub>3</sub>-Schlupfs.

Am DOC werden CO und ein Teil der flüssigen unverbrannten Kohlenwasserstoffe zu CO<sub>2</sub> oxidiert, wodurch bereits die Menge an Ruß um bis zu 50 % reduziert werden kann. Weiterhin wird ein Teil des NO zu NO<sub>2</sub> oxidiert, welches die Effektivität des SCR-Katalysators steigert [4, 14]. Der DOC besteht aus einem Wabenkörper (Cordierit), der mit einer aktiven Komponente beschichtet ist. Heutzutage wird meist

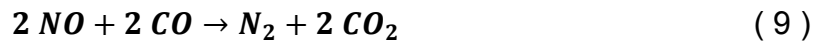
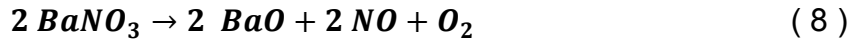
eine Kombination aus Platin und Palladium auf Trägermaterialien mit hoher Oberfläche (z.B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ) eingesetzt. Die genaue Zusammensetzung wird von der gewünschten Stabilität bei hohen Temperaturen (mehr Pd), dem NO-Oxidationsvermögen (mehr Pt) und auch vom aktuellen Edelmetallpreis beeinflusst [11]. Das Trägermaterial hat durch unterschiedliche Azidität der Oberfläche oder die Fähigkeit reversibel Sauerstoff zu speichern zusätzlich einen Einfluss auf die katalytische Aktivität.

Der anschließende DPF filtert Feststoffe (hauptsächlich Rußpartikel) mechanisch aus dem Abgasstrom. Er besteht meist aus einem Wabenkörper mit porösen Kanalwänden und wechselseitig am Ein- oder Auslass verschlossenen Kanälen. Zur Regeneration muss der Ruß in regelmäßigen Abständen abgebrannt werden. Hierzu kann der Motor kurzzeitig im fetten Betrieb gefahren werden oder es wird vor dem DOC etwas Treibstoff dosiert, der am DOC verbrannt wird und zu einer Temperaturerhöhung des Abgases führt. Oberhalb von  $600\text{ }^\circ\text{C}$  verbrennt der Ruß am Filter, bereits bei niedrigen Temperaturen wird er auch von bereits vorhandenem  $\text{NO}_2$  oxidiert [15]. Alternativ kann durch Beschichtung mit einer aktiven Komponente wie einem Platinkatalysator die benötigte Regenerationstemperatur gesenkt werden [16]. Im Idealfall befindet sich hinter dem DPF nur noch  $\text{NO}_x$  als schädliche Komponente im Abgasstrom.

Die Reduktion von  $\text{NO}_x$  unter oxidierenden Bedingungen wie sie im Dieselaabgas vorliegen, erfordert spezielle Katalysatoren und ein passendes Reduktionsmittel. Zwei verschiedene Technologien sind hierzu im Einsatz:  $\text{NO}_x$ -Speicher-Reduktionskatalysatoren (NSR) und die selektive katalytische Reduktion (SCR). Der NSR-Katalysator besteht aus einer katalytisch aktiven Komponente (Pt), die unter mageren Bedingungen NO oxidiert und einer  $\text{NO}_2$ -Speicherkomponente ( $\text{BaCO}_3$ ), die im mageren Betrieb  $\text{NO}_2$  aufnimmt [4, 17].

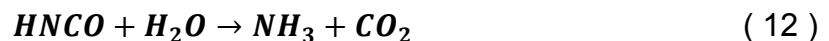


Erreicht der Speicher seine Kapazitätsgrenze (30 - 300 s), so muss eine Regeneration (2 - 10 s) durchgeführt werden [12]. Dazu wird für eine kurze Zeit ein fettes Abgasgemisch erzeugt und das gespeicherte  $\text{NO}_x$  ähnlich wie beim Dreiwegekatalysator durch das im Abgas vorhandene CO und HC am Pt reduziert.



Diese Methode hat den Vorteil, dass sie aus einer kompakten Baueinheit besteht und das benötigte Reduktionsmittel durch eine veränderte Motorsteuerung erzeugt werden kann. Der zwischenzeitliche fette Betrieb führt jedoch zu einem leichten Mehrverbrauch und die benötigte Edelmetallmenge stellt bei größeren Fahrzeugen einen deutlichen Kostenfaktor dar. Aus diesem Grund wird die NSR-Technik bevorzugt bei kleinen Fahrzeugen eingesetzt [18].

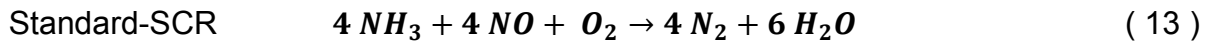
In größeren PKW und in Nutzfahrzeugen wird auf die SCR-Technik zurückgegriffen, die keine Edelmetalle benötigt und eine bessere Kraftstoffeffizienz aufweist, da keine Regeneration unter fetten Bedingungen notwendig ist. Das  $\text{NO}_x$  wird kontinuierlich im mageren Betrieb durch ein zusätzlich dosiertes Reduktionsmittel am SCR-Katalysator zu  $\text{N}_2$  reduziert. Als Reduktionsmittel wird in Fahrzeugen meist  $\text{NH}_3$  eingesetzt, das jedoch nicht gasförmig mitgeführt wird, sondern meist als wässrige Harnstofflösung chemisch gebunden vorliegt (AdBlue<sup>®</sup>, eingetragene Marke des Verbands der Automobilindustrie). Diese wird vor dem SCR-Katalysator eingespritzt und im Abgasstrom über Thermolyse und Hydrolyse zu Ammoniak zersetzt [19-20].



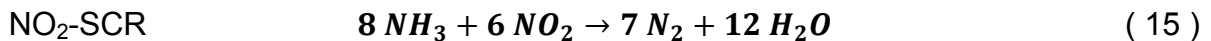
Bei Temperaturen unterhalb von 200 °C ist die thermische Zersetzung des Harnstoffs langsamer als die Verdampfung, was zu Ablagerungen führen kann und den Einsatzbereich einschränkt [21-22]. Durch Optimierung der Einspritzung und katalytische Zersetzung kann auch bei zukünftigen niedrigeren Abgastemperaturen eine Verwendung gewährleistet werden [23-24].

Um Ablagerungen bei niedrigen Abgastemperaturen zu vermeiden und die SCR-Technik auch in kalten Regionen verwenden zu können, könnte statt AdBlue<sup>®</sup> (Schmelzpunkt: -11 °C) auch eine andere  $\text{NH}_3$ -Quelle eingesetzt werden. AdAmmine<sup>™</sup> als Feststoffspeicher oder Ammoniumformiat-Lösung als Flüssigquelle mit niedrigerem Schmelzpunkt sind Alternativen, die mit entsprechender Infrastruktur Marktanteile erhalten können [25-26].

Unabhängig von der eingesetzten Quelle wird  $\text{NH}_3$  produziert, das als Reduktionsmittel am SCR-Katalysator fungiert. Es reagiert am Katalysator mit  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  zu unschädlichem  $\text{N}_2$ .



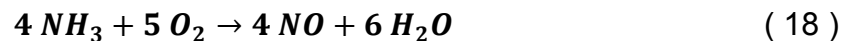
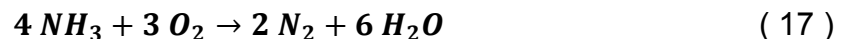
Diese zwei Reaktionen sind die beiden erwünschten Hauptreaktionen zur Entfernung von  $\text{NO}_x$  aus dem Abgas, wobei die Fast-SCR mit  $\text{NO}_2$  eine deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit aufweist als die Standard-SCR [27-28]. Bei einem Überschuss an  $\text{NO}_2$ , z.B. durch Abgasrückführung, kann eine Reaktion ohne  $\text{NO}$  stattfinden.



Neben den  $\text{NO}_x$ -mindernden Reaktionen können auch unerwünschte Nebenreaktionen auftreten. Ein relevantes Nebenprodukt ist Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ), das bisher nicht gesetzlich reguliert ist und aufgrund seines hohen Treibhauspotentials (ca. 300-mal größer als von  $\text{CO}_2$ ) vermieden werden sollte. Es kann sowohl direkt entstehen, als auch durch Zersetzung von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , das sich bei niedrigen Temperaturen bevorzugt bildet [29].



Die Oxidation von  $\text{NH}_3$  kann es zu einem erhöhten Harnstoff-Verbrauch und / oder verringertem  $\text{NO}_x$ -Umsatz führen. Weiterhin kann  $\text{NH}_3$  unselektiv oxidiert werden und somit die  $\text{NO}_x$ -Emission erhöhen.



Die direkte Oxidation von  $\text{NH}_3$  führt zu einem Mehrbedarf an Reduktionsmittel, das aufgrund seiner schwierig zu kontrollierenden Dosierung mit leichtem Überschuss eingespritzt wird. Zusammen mit im Katalysator eingespeichertem  $\text{NH}_3$ , das bei hohen Temperaturen freigesetzt wird, kann sich hinter dem SCR-Katalysator noch  $\text{NH}_3$  im Abgas befinden, das entfernt werden muss. Die zukünftigen niedrigeren Abgastemperaturen stellen eine Herausforderung dar, die durch bessere Katalysatoren oder eine Positionierung vor dem Turbolader bewältigt werden könnte.

Als zusätzliche Komponente wird ein Ammoniak-Schlupf-Katalysator eingebaut, der  $\text{NH}_3$  selektiv zu  $\text{N}_2$  oxidieren soll. Ein Grenzwert von 10 ppm  $\text{NH}_3$  ist in der Euro-6-



Norm bereits für schwere Nutzfahrzeuge vorgeschrieben und in Zukunft auch für Pkw zu erwarten. An einem Zwei-Schicht-Katalysator bestehend aus einer SCR-Komponente auf einer oxidierenden Komponente kann das  $\text{NH}_3$  unselektiv oxidiert werden und in der SCR-Komponente mit  $\text{NH}_3$  zu unschädlichem  $\text{N}_2$  reagieren [30-31].

Die Notwendigkeit mehrerer Komponenten bei Verwendung der SCR-Technik führen zu hohen Kosten und einem erhöhten Platzbedarf im Fahrzeug, sodass die Technik bevorzugt bei größeren Fahrzeugen eingesetzt wird, bei denen ein NSR-Katalysator nicht wirtschaftlich wäre. In Zukunft ist auch eine kombinierte NSR-SCR-Technik denkbar, bei der der DOC durch den NSR-Katalysator ersetzt wird, um neben der Oxidation zusätzlich  $\text{NO}_x$  bei niedrigen Temperaturen speichern zu können und bei höheren Temperaturen, die für den SCR-Betrieb notwendig sind, wieder freizusetzen [32].

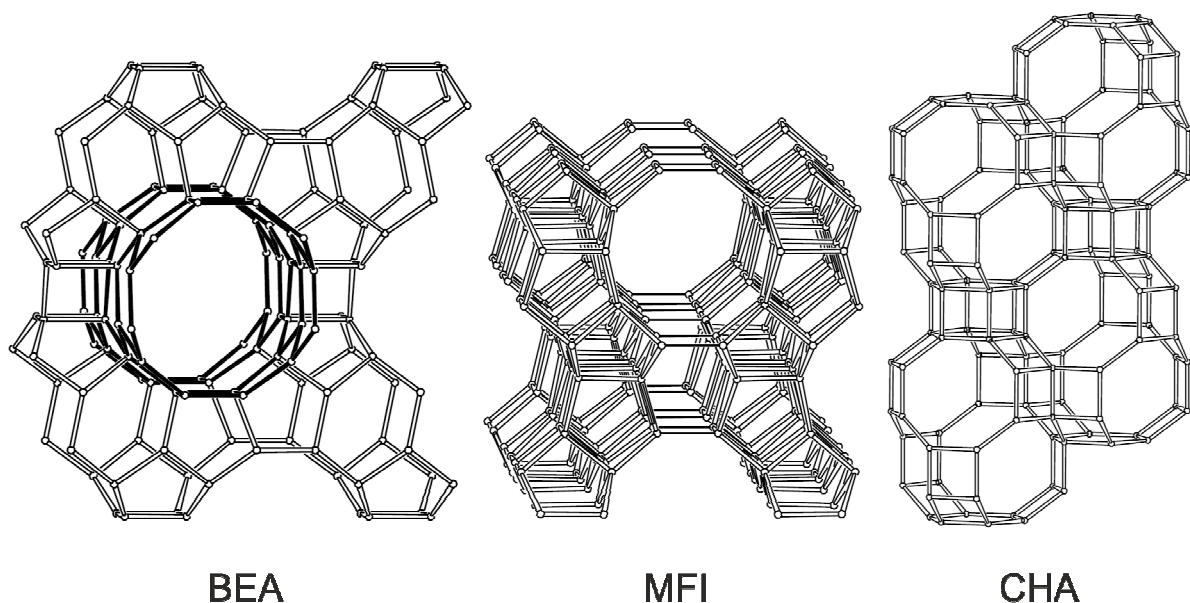
### 2.3. Überblick über SCR-Katalysatoren

Zur Entfernung von Stickoxiden gibt es anwendungsabhängig verschiedene Systeme. Während in Kraftwerken oder bei Großmotoren wie sie in Schiffen verbaut sind vorwiegend stationäre Bedingungen herrschen, muss im mobilen Sektor (Pkw bis schwere Nutzfahrzeuge) ein breiteres Reaktionsfenster abgedeckt werden.

In stationären Anlagen werden hauptsächlich vanadiumbasierte Katalysatoren eingesetzt, die Vanadiumoxid (1 - 3 Gew.-%) und Wolframoxid (~ 10 %) auf Titanoxid als Trägermaterial enthalten [33-34].  $\text{V}_2\text{O}_5$  ist die katalytisch aktive Komponente und wird durch  $\text{WO}_3$  als Promotor unterstützt, sodass ein breiteres Temperaturfenster möglich ist [35-36]. Weiterhin stabilisiert  $\text{WO}_3$  die Anatasmodifikation des  $\text{TiO}_2$  und verhindert eine Umstrukturierung bei hohen Temperaturen [37]. Der Katalysator zeigt eine hohe Stabilität gegenüber Vergiftung durch  $\text{SO}_x$  und ist daher besonders zur Verwendung mit schwefelhaltigen Kraftstoffen geeignet, wie sie in anderen Regionen auf der Welt oder im marinen Bereich noch eingesetzt werden [38-39]. Während in der EU der Schwefelgehalt im Diesel unter 10 mg / kg liegen muss (Norm EN 590), sind in anderen Regionen deutlich höhere Konzentrationen der Standard und können im marinen Sektor bis zu 3,5 % betragen (MARPOL Annex VI), was für andere SCR-Katalysatorsysteme ein hohes Vergiftungspotential bedeutet. Ein wichtiger Nachteil vanadiumbasierter Katalysatoren ist ihre geringe thermische Stabilität. Bereits bei 550 °C zeigen sich eine leichte Sinterung des  $\text{TiO}_2$  und eine Umstrukturierung der

katalytisch aktiven  $V_2O_5$ -Monolage, sowie eine teilweise Verflüchtigung von  $V_2O_5$  [33, 40]. Neben dem Verlust der katalytischen Aktivität ist die potentielle Toxizität der flüchtigen Vanadiumverbindungen ein ausschlaggebender Grund, hohe Temperaturen zu vermeiden [41]. Folglich kann der Katalysator nur eingeschränkt mit einem aktiv regenerierten DPF kombiniert werden und wird stattdessen eher in anderen Systemen ohne DPF verwendet.

Alternativ zum geträgerten Oxid-Katalysator werden Fe- und Cu-ausgetauschte Zeolithe eingesetzt. Ein großer Fokus lag auf Zeolithen mit den Strukturen BEA, MOR, MFI und CHA [42-49]. Sie unterscheiden sich durch Porengröße und Vernetzung der Kanäle [50]. Während eine große Porengröße (12-gliedriger Ring,  $\sim 7,4$  Å; BEA-, MOR-Struktur) auch die Diffusion größerer Moleküle (z.B. langkettige Kohlenwasserstoffe) ermöglicht, ist dies bei kleineren Porenöffnungen erschwert (CHA: 8-gliedriger Ring,  $\sim 4,3$  Å; MFI: 10-gliedriger Ring,  $\sim 5,5$  Å). Weiterhin erhöht eine dreidimensionale Vernetzung (BEA, MFI, CHA (Abbildung 3)) der Kanäle die Diffusion innerhalb der Zeolithkristalle im Vergleich zu eindimensionalen Kanälen (MOR). Die metallfreien Zeolithe zeigen nur eine geringe katalytische Aktivität, welche erst durch den Austausch mit Metallionen wie  $Fe^{3+}$  und  $Cu^{2+}$  deutlich erhöht wird [51-52]. An den sauren Zentren der Zeolithe kann  $NH_3$  gespeichert und eventuell aktiviert werden und an den redoxaktiven Metallionen oder Metalloxidclustern mit  $NO_x$  zu  $N_2$  reagieren [53].



**Abbildung 3:** Aufbau der Zeolithstrukturen BEA, MFI und CHA [54].

Im Vergleich zu VWT-Katalysatoren sind die zeolithbasierten Katalysatoren über ein breiteres Temperaturfenster hoch aktiv, wobei Cu-Zeolithe insbesondere eine gute

Niedrigtemperaturaktivität aufweisen und die Fe-Zeolithe stattdessen bei hohen Temperaturen erst spät Aktivität einbüßen [55-56]. Die Fortschritte in der Motorentwicklung führen zu immer niedrigeren Abgastemperaturen, insbesondere bei kurzen Fahrstrecken oder im Standgas, sodass dieser Temperaturbereich besonders berücksichtigt werden muss. Dennoch muss der Katalysator auch bei hohen Temperaturen stabil sein (DPF-Regeneration). Zeolithe weisen generell eine gute Stabilität bei gemäßigten Temperaturen auf, es zeigen sich jedoch besonders bei hohen Temperaturen Unterschiede [57]. Zum einen beeinflusst die Zeolithstruktur die Stabilität, zum anderen ist aber auch das Si/Al-Verhältnis innerhalb des Zeoliths entscheidend [57-59]. Bei hohen Temperaturen in Anwesenheit von Wasserdampf können  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen aus dem Gitter herausgelöst werden und zum Zusammenbruch der Struktur führen. Kleine Porengrößen (z.B. CHA-Struktur) können jedoch die Diffusion einschränken, sodass die Ionen beim Abkühlen wieder in das Gitter eingebaut werden und die Struktur intakt bleibt [58]. Zusätzlich zu strukturellen Änderungen des Zeolithen können auch Änderungen an den Metallzentren eintreten. Besonders bei großen Poren kann eine Umstrukturierung der Monomere und Dimere zur Bildung von z.B.  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Clustern führen, die andere katalytische Eigenschaften besitzen (vermehrt unselektive Oxidation anstatt SCR) [60]. Erst der Schritt von Zeolithen mit mittlerer Porengröße (MFI: ZSM-5) zu kleinporigen Zeolithen (CHA: SSZ-13, SAPO-34) hat zu einem entscheidenden Durchbruch in der Hochtemperaturstabilität geführt. Im Vergleich zu Cu-ZSM-5 sind Cu-SSZ-13 und Cu-SAPO-34 auch oberhalb von 700 °C stabil, was für die Kombination mit einem aktiv regenerierten DPF entscheidend ist [61-63].

Ein weiterer Vorteil zeolithbasierter Systeme ist eine höhere Flexibilität beim  $\text{NO}_2$ -Gehalt im Abgas, was bei niedrigen Temperaturen relevant ist. Während VWT-Katalysatoren nur um  $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,5$  optimale DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten mittels Fast-SCR erreichen, findet an Fe-Zeolithen zusätzlich auch die  $\text{NO}_2$ -SCR und an Cu-Zeolithen auch die Standard-SCR mit guten Umsätzen statt, sodass der DOC flexibler in seinen NO-Oxidationseigenschaften ausgelegt werden kann [34].

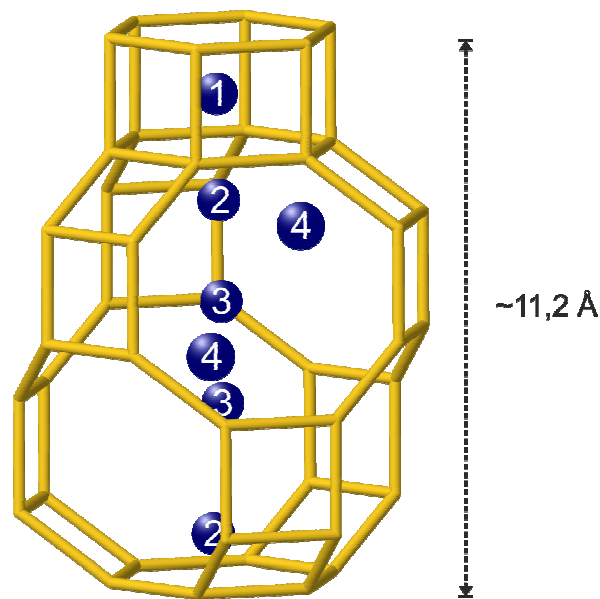
Einziger Nachteil der zeolithbasierten SCR-Katalysatoren ist ihre hohe Empfindlichkeit gegenüber Vergiftung mit  $\text{SO}_x$ . Fe- und Cu-Zeolithe zeigen bereits bei kleinen Konzentrationen an  $\text{SO}_2$  eine geringere SCR-Aktivität, wohingegen VWT-Katalysatoren resistent sind [64]. Ein deutlich stärkerer Effekt wird durch  $\text{SO}_3$  hervorgerufen, das z.B. durch Oxidation am DOC entstehen kann. Die ausgeprägte Deaktivierung ist

auf erleichterte Bildung von Sulfaten zurückzuführen, was sich auch in Desorptionsexperimenten nach  $\text{SO}_2$ - und  $\text{SO}_3$ -Vergiftung zeigt [65]. Erst durch eine Regeneration bei höheren Temperaturen kann die ursprüngliche katalytische Aktivität wiederhergestellt werden [65-66]. Somit ist eine Verwendung zeolithbasierter Katalysatoren in Fahrzeugen möglich, die mit schwefelarmen Diesel betrieben werden und aufgrund ihrer Fahrweise regelmäßig auch hohe Katalysatortemperaturen erreichen. Ein Einsatz im marinen Sektor, der auch schwefelreiche Kraftstoffe verwendet und dessen Katalysatorsystem kaum hohe Temperaturen erreicht, ist hingegen vanadiumbasierten Katalysatoren vorbehalten, solange derzeitige Kraftstoffnormen gelten.

### **2.4. Kleinporige Zeolithsysteme**

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf dem kleinporigen Zeolith Cu-SSZ-13 und dem isostrukturellen Silikoaluminophosphat Cu-SAPO-34, da sie aufgrund ihrer guten DeNO<sub>x</sub>-Aktivität und hohen thermischen Stabilität das höchste Potential als SCR-Katalysator im mobilen Sektor haben [67]. Sie besitzen die Struktur des Minerals Chabasit, welches auch in natürlicher Form als Langzeitdünger in der Landwirtschaft oder als Ionenaustauscher zur Entfernung radioaktiver Stoffe aus Abwässern eingesetzt wird [68]. Als Düngemittelzusatz kann der Zeolith gespeicherte Kationen an die Pflanzen abgeben und als Zwischenspeicher für im Boden verfügbare Nährstoffe dienen. Der synthetische Zeolith SSZ-13 wurde 1985 von Stacey I. Zones von der Firma Chevron patentiert und umfasst alle  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse größer 5:1 [69]. Das Silikoaluminophosphat SAPO-34 wurde im gleichen Zeitraum von der Firma Union Carbide patentiert [70-71]. Sowohl H-SSZ-13, als auch H-SAPO-34 werden als Katalysatoren im MTO-Prozess (Methanol to Olefin) eingesetzt, können aber aufgrund ihrer Struktur auch als Membran in der Gasauftrennung verwendet werden [72-75]. Die Chabasitstruktur ist durch Doppel-6-Ringe in ABC-Schichtstruktur gekennzeichnet, die ein dreidimensionales Porensystem aufspannen. 8-gliedrige Poren verbinden größere Kavitäten, die als Reaktionsraum dienen können [50]. Durch Ionenaustausch oder direkt während der Synthese können Metallionen in diese Kavitäten eingebracht werden und als katalytisch aktive Zentren dienen. Die Entdeckung des kupferausgetauschten Zeoliths Cu-SSZ-13 als SCR-Katalysator führte zu einem Durchbruch in der Abgasnachbehandlung und einem wachsenden

Forschungsinteresse [47, 76]. Ursprünglich wurde von nur einer Austauschposition am 6-gliedrigen Ring (Position 2 in Abbildung 4) ausgegangen, die eine weiterführende Charakterisierung und das Verständnis ablaufender Prozesse im Vergleich zu anderen Systemen deutlich vereinfacht hätte [77]. Weiterführende Studien mit Temperatur Programmierter Reduktion mit Wasserstoff ( $H_2$ -TPR) und Infrarotspektroskopie zeigten jedoch abhängig von der Zeolithzusammensetzung und den gewählten Versuchsbedingungen unterschiedliche Positionen, die in Abbildung 4 dargestellt sind [78-80].



**Abbildung 4:** Kationenaustauschplätze in der Chabasitstruktur, angelehnt an [79].

Um einen möglichst aktiven Katalysator zu erhalten, wurde der Einfluss der Cu-Beladung auf die SCR-Aktivität bei Cu-SSZ-13 und Cu-SAPO-34 betrachtet [81-82]. Hierbei muss jedoch bedacht werden, dass der optimale Cu-Gehalt beim SSZ-13 auch vom Si/Al-Verhältnis abhängt, da der Ionenaustauschgrad ( $Cu / Al_2$ -Verhältnis) und auch die Distanz der Cu-Atome zueinander einen Einfluss auf die Aktivität haben [83-84]. Durch die Bildung von  $Cu_xO_y$ -Clustern kann in einer Nebenreaktion  $NH_3$  oxidiert werden und dadurch die DeNOx-Selektivität verringern. Somit ist abhängig vom Si/Al-Verhältnis des eingesetzten Zeoliths eine gesonderte Optimierung der Cu-Beladung durchzuführen.

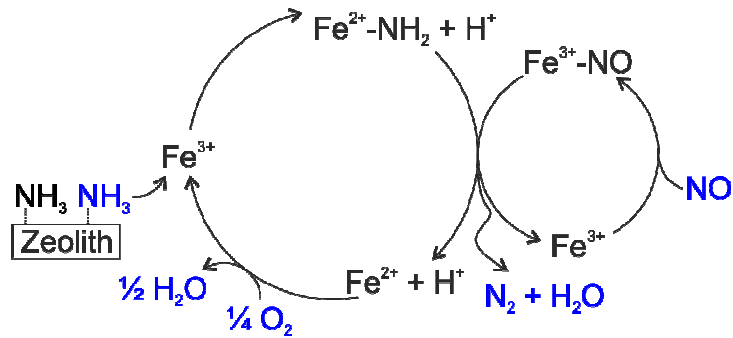
Die kleinporigen Zeolithe haben im Vergleich zu anderen Zeolithen eine deutlich höhere Stabilität unter hydrothermalen Alterungsbedingungen, was entscheidend für die reale Anwendung ist [59]. Ihre kleine Porengröße ( $3,8 \text{ \AA}$ ) verhindert das Austreten des Dealuminierungsprodukts  $Al(OH)_3$  (kinetischer Durchmesser:  $\sim 5,03 \text{ \AA}$ ) [85]. Schmiege et al. [62] zeigten mit einem Vergleich von im Labor gealterten Katalysato-

ren eine gute Nachbildung eines im Fahrzeug verwendeten Katalysators. So kann für Cu-SSZ-13 eine reale Alterung deutlich schneller simuliert werden, indem der Katalysator z.B. 72 h auf 800 °C oder 3 h auf 900 °C erhitzt wird. Im direkten Vergleich zeigt Cu-SAPO-34 eine etwas bessere Stabilität bei hohen Temperaturen, jedoch ist die Anwesenheit von Wasserdampf bei niedrigen Temperaturen kritisch [63, 86-87]. Zum einen deutet die Abnahme des Porenvolumens auf eine leichte Beschädigung der Struktur hin, zum anderen liegt das Cu in einer anderen, weniger SCR-aktiven Form vor. Unter instationären Bedingungen mit kalten Phasen, wie sie im mobilen Sektor vorkommen, muss dies auch berücksichtigt werden.

## **2.5. Mechanistische Betrachtungen zur SCR-Reaktion an Zeolithen**

Bei Anwendung im Realbetrieb soll eine möglichst hohe DeNO<sub>x</sub>-Aktivität erreicht werden, was ein detailliertes Verständnis der ablaufenden Reaktionen unumgänglich macht. Nur durch ein vorhersagbares Verhalten des Katalysators kann über die Motorsteuerung und Harnstoffdosierung die SCR-Einheit optimal betrieben werden. Eine Möglichkeit ist die Behandlung des Katalysators als „black box“, bei der nur die Umsetzung dosierter Gase bei verschiedenen Temperaturen betrachtet wird. Anhand so gewonnener kinetischer Daten können Modelle erstellt werden, die das Katalysatorverhalten nachbilden [88-89].

Alternativ kann eine Charakterisierung der genauen Struktur des Katalysators und seiner aktiven Zentren sowie der ablaufenden Reaktionen die Basis darstellen. Mit einer Vielzahl an Methoden können verständnisbasiert Mechanismen entwickelt werden, die als Grundlage für mathematische Modelle dienen können [90-93]. Basierend auf kinetischen Daten, sowie Charakterisierung und Theorie wurden verschiedene SCR-Mechanismen für Zeolithe postuliert, die sich aufgrund des verwendeten Zeoliths, des redoxaktiven Zentrums oder der verwendeten Bedingungen unterscheiden.



**Abbildung 5:** Reaktionsmechanismus der Standard-SCR an Fe-BEA nach Klukowski et al. [43]

In Abbildung 5 ist ein einfacher Reaktionsmechanismus für die Standard-SCR dargestellt, wie er für Fe-BEA von Klukowski et al. [43] postuliert wurde. Das  $\text{NH}_3$  wird wie auch bei anderen zeolithbasierten SCR-Katalysatoren an den aziden Zentren im Zeolith gespeichert, was sich mit  $\text{NH}_3$ -TPD-Messungen und DRIFT-Spektroskopie nachweisen lässt [94]. Aus diesem Speicher oder direkt aus der Gasphase adsorbiert es am  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion unter Reduktion zu  $\text{Fe}^{2+}$ . NO adsorbiert am selben oder an einem anderen Fe-Zentrum und reagiert anschließend mit der adsorbierten  $\text{NH}_2$ -Spezies zu unschädlichem  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Das zurückbleibende  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion wird durch vorhandenes  $\text{O}_2$  reoxidiert, sodass der katalytische Zyklus geschlossen ist. Das Redoxverhalten der Fe-Zentren lässt sich mit Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) beobachten [95]. Weitere Informationen über die Koordination lassen sich neben XAS auch mit Elektronenspinresonanz (EPR) und UV-VIS erhalten, um beispielsweise zwischen Monomeren, Dimeren und Clustern unterscheiden zu können [96].

Brandenberger et al. [42] haben in einem Übersichtsartikel verschiedene experimentelle Ergebnisse an Fe-ZSM-5 zu einem detaillierten Mechanismus kombiniert, der besonders die Bildung und Wechselwirkung von Nitriten, Nitraten und Ammoniumionen, sowie deren Zersetzung beleuchtet, wohingegen die Funktion des  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions weniger betrachtet wird. Ein wichtiger Unterschied zum oben genannten Mechanismus ist die Aktivierung des NO-Moleküls, welches entweder direkt mit einer  $\text{NH}_2$ -Gruppe reagieren könnte oder zuerst oxidiert werden muss.

In einer theoretischen Studie von Brüggemann und Keil [97] wurden mögliche Reaktionsintermediate und Übergangszustände für einen komplexen Reaktionsmechanismus an monomeren Fe-Zentren in Fe-ZSM-5 berechnet. In diesem Fall adsorbieren sowohl  $\text{NH}_3$  als auch NO am selben Metallzentrum und reagieren sowohl über mögliche Nitrit- oder Nitrat-Spezies als auch direkt miteinander. Solch ein theoretischer Ansatz bietet die Möglichkeit, die Plausibilität vieler Reaktionspfade zu überprüfen, sollte aber in Kombination mit experimentellen Studien durchgeführt

werden, in denen einzelne Intermediate überprüft werden können, da für Berechnungen stets Vereinfachungen gemacht werden müssen.

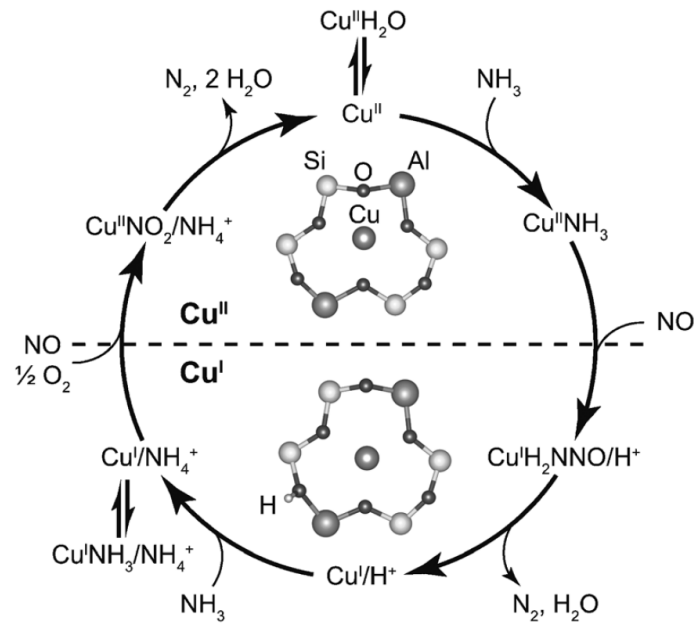
Durch operando-Spektroskopie, die durch DFT-Berechnungen unterstützt wurde, konnten wir [98] kürzlich die Adsorption von NO über ein O-Atom nachweisen und die für Fe-Zeolithe bekannte  $\text{NH}_3$ -Inhibierung durch eine Blockade des Adsorptionsplatzes von NO erklären.

Neben den ablaufenden Reaktionen ist auch die Kinetik relevant, insbesondere der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, der ausschlaggebend für die gesamte katalytische Aktivität ist. Beim Fe-ZSM-5 wird sowohl die Reoxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  [99-100], als auch die Oxidation von NO zu  $\text{NO}_2$  vorgeschlagen [101-102]. Zusätzlich wurde auch ein inhibierender Effekt von  $\text{NH}_3$  bereits bei stöchiometrischer Dosierung beobachtet, der durch eine Blockade von Adsorptionsplätzen am Fe-Zentrum verursacht sein kann [98, 103-104].

Für den kleinporigen Zeolith Cu-SSZ-13 wurde im Jahr 2013 von Kwak et al. [105] der erste Reaktionsmechanismus postuliert, auf den in den folgenden Jahren mehrere andere Vorschläge folgten [79, 91, 106-107]. Diese Mechanismen haben einige Gemeinsamkeiten: Die Reaktion findet an monomeren Cu-Zentren statt, die während der Reaktion ihren Oxidationszustand ändern und NO und  $\text{NH}_3$  adsorbieren am Metallzentrum. Im Gegensatz zu Kwak et al. [105], bei dem in einem Redoxzyklus nur einmal NO und  $\text{NH}_3$  zu  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  umgesetzt werden, können die anderen Mechanismen in zwei Teilzyklen getrennt werden, bei denen sowohl während der Reduktionsphase, als auch während der Reoxidation jeweils eine Reaktion von NO und  $\text{NH}_3$  stattfindet.

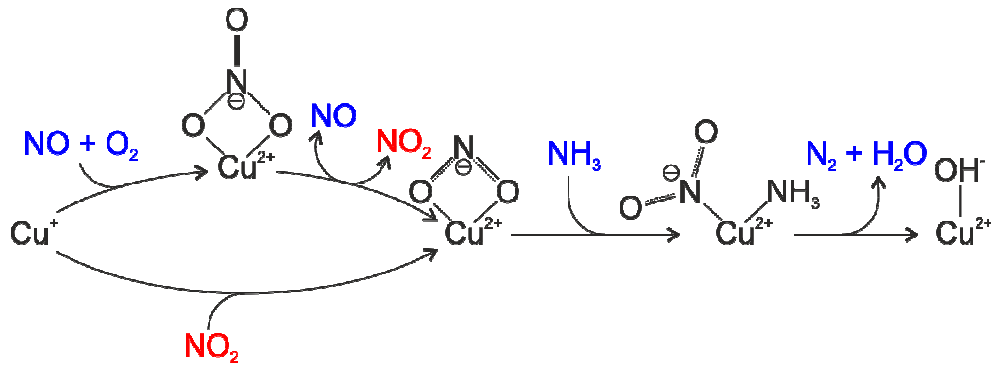
In Abbildung 6 ist exemplarisch der Mechanismus von Paolucci et al. [107] dargestellt, der auf XANES-Messungen und DFT-Berechnungen beruht. Mit Cut-off-Experimenten wurden der Einfluss einzelner Reaktanden während der Reaktion und die Veränderung des Cu-Oxidationszustands betrachtet. Sowohl  $\text{NH}_3$  als auch NO sind demnach notwendig, um  $\text{Cu}^{2+}$  zu reduzieren. DFT-Berechnungen zeigten, dass die NO-Adsorption nur schwach ist und bevorzugt  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  an den Cu-Zentren gebunden werden. Zur anschließenden Reoxidation ist  $\text{O}_2$  nicht ausreichend, sondern es muss in Kombination mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder NO ablaufen, was mit  $\text{NH}_3$  zu einer weiteren SCR-Reaktion bzw. der Bildung von Intermediaten führt. Es konnten jedoch nicht alle der abgebildeten Schritte nachgewiesen werden.





**Abbildung 6:** Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die Standard-SCR an Cu-SSZ-13 bei 200 °C nach Paolucci et al. [107]. Reproduziert mit Genehmigung von John Wiley & Sons, Inc.

Ein etwas komplexerer Zyklus, der Standard- und Fast-SCR-Reaktion miteinander vereint, wurde von Janssens et al. [91] im Jahr 2015 vorgestellt. Der entscheidende Unterschied zu anderen Mechanismen ist die Reoxidation von  $\text{Cu}^+$ , die mit  $\text{NO} + \text{O}_2$  oder  $\text{NO}_2$  ablaufen soll. Unter Standard-SCR-Bedingungen adsorbiert in Abbildung 7 molekulares  $\text{O}_2$  und  $\text{NO}$  am  $\text{Cu}^+$  unter Nitrat-Bildung, welches anschließend ein Sauerstoffatom an ein freies  $\text{NO}$  abgibt. Das gebildete  $\text{NO}_2$  könnte direkt an einem  $\text{Cu}^+$  adsorbieren und würde wie im ersten Fall zu Nitrit-Bildung führen, allerdings ohne Intermediat. Dieser elegante Vorschlag ermöglicht die Verwendung eines gesamten  $\text{O}_2$ -Moleküls, was in anderen Mechanismen (z.B. Abbildung 5 und Abbildung 6) selten berücksichtigt wird. Die Nitratbildung wurde mit IR-Spektroskopie nachgewiesen; könnte aber auch auf eine Reaktion mit  $\text{NO}_2$  zurückzuführen sein, das durch eine Gasphasenreaktion von  $\text{NO}$  und  $\text{O}_2$  entsteht. Die Studie wurde weiterhin in einer wasserfreien Atmosphäre durchgeführt, sodass eine Reoxidation mit  $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  nicht berücksichtigt wurde, auch wenn dieses im Realbetrieb immer anwesend ist und wie oben beschrieben, einen oxidierenden Effekt hat [107]. Die bisher beschriebenen Mechanismen wurden bei niedrigen Temperaturen um 200 °C beobachtet und bieten eine Grundlage für weitergehende Studien.



**Abbildung 7:** Reoxidationsteilzyklus an Cu-SSZ-13 nach Janssens et al. [91].

Sowohl bei Cu-SSZ-13, als auch bei Cu-SAPO-34 wurde bei höheren Temperaturen nicht der typische Verlauf der DeNOx-Aktivität beobachtet, bei dem mit steigender Temperatur eine zunehmende Aktivität zu erwarten wäre, begleitet von der  $\text{NH}_3$ -Oxidation als Nebenreaktion bei hohen Temperaturen. Stattdessen liegt bei hohen Gasströmen um  $350\text{ °C}$  eine etwas niedrigere Aktivität vor, die auf einen Niedrig- und einen Hochtemperaturmechanismus hindeutet [89, 108]. In Modellierungen wurde dieser Effekt mit unterschiedlichen Reaktionszentren betrachtet [88-89]. Anhand von EPR-Messungen und kinetischen Untersuchungen haben Gao et al. [106] diesen Effekt genauer untersucht und mobile Cu-Spezies bei niedrigen Temperaturen beobachtet, die erst bei höheren Temperaturen Wechselwirkungen mit dem Zeolith zeigen. Weiterhin deutet die Kinetik bei niedrigen Temperaturen auf Dimere hin, die sich entsprechend auch mit molekularem  $\text{O}_2$  oxidieren ließen. Um  $350\text{ °C}$  zerfallen die Dimere und bilden Monomere mit Bindung zum Zeolith aus, sodass zwei Reaktionsmechanismen erklärt werden könnten. Während mobile hydratisierte Spezies vorwiegend bei niedrigen Temperaturen vorliegen, kann  $\text{NH}_3$  auch bei höheren Temperaturen solvatisierend wirken [109-110].

Für das mechanistische Verständnis der SCR-Reaktion bei hohen und niedrigen Temperaturen liegt noch deutlicher Charakterisierungsbedarf vor, da der Katalysator und die ablaufenden Reaktionen selten unter Reaktionsbedingungen (*operando*) betrachtet werden. Informationen aus *in situ*-Experimenten geben zwar gute Hinweise, können aber z.B. durch die Wahl eines falschen Temperaturbereichs oder Abwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer Fehlinterpretation führen. DRIFT-Spektroskopie eignet sich zwar zur Charakterisierung adsorbierter Spezies, unter Dosierung der üblichen  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration werden die schwachen Signale jedoch überlagert und können nicht ausreichend identifiziert werden. Die Position der Cu-Ionen kann unter gewissen Bedingungen mit XRD bestimmt werden, hier besteht aufgrund der

gewählten Temperatur allerdings die Gefahr einer falschen Schlussfolgerung für die tatsächliche Reaktionstemperatur.

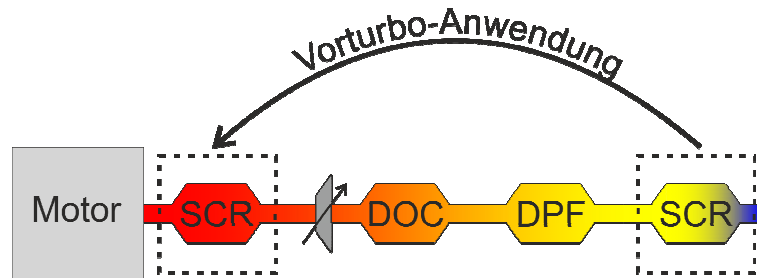
Entsprechend müssen Charakterisierungsmethoden verwendet werden, die sowohl bei den üblichen Reaktionstemperaturen, als auch Gaszusammensetzungen eingesetzt werden können. Hier eignet sich moderne hochauflösende Röntgenabsorptions- und -emissionsspektroskopie, die eine elementspezifische Charakterisierung ermöglicht und eine Beobachtung der Wechselwirkung mit den Reaktanden unter Reaktionsbedingungen erlaubt.

### **2.6. Herausforderungen im Vorturbo-Betrieb**

Die kontinuierliche Verbesserung und Neuentwicklung von Motoren und den zugehörigen Komponenten mit dem Ziel der Effizienzsteigerung stellt die Abgasnachbehandlung vor ständige Herausforderungen. Kleinere Motoren und bessere Wirkungsgrade führen zu niedrigeren Abgastemperaturen, die durch Abgasrückführung (geringere  $\text{NO}_x$ -Produktion) zusätzlich gesenkt werden. Der Einbau eines Turboladers steigert zwar die Motorleistung, führt aber zu niedrigeren Abgastemperaturen, da der Wärmeverlust in der längeren Abgasstrecke und im Turbolader größer ist. Die zukünftigen Herausforderungen an Katalysatoren wurden bereits als „150 °C challenge“ bezeichnet und erfordern SCR-Katalysatoren, die bei diesen niedrigen Temperaturen aktiv sind [111]. Eine andere Möglichkeit hohe Schadstoffumsätze zu erzielen, ist eine Katalysatorposition, die vor dem Turbolader und somit näher am Motor liegt. Dies wurde bereits an DOCs, DPFs und kürzlich auch an vanadiumbasierten SCR-Katalysatoren getestet [112-113]. Es gibt bereits erste Katalysatoren, die in diesem Temperaturbereich aktiv sind und die hohe katalytische Aktivität bis zu hohen Temperaturen beibehalten [114]. Allerdings muss stets das Gesamtsystem betrachtet werden, in dem alternative  $\text{NH}_3$ -Dosiersysteme auch das bereits etablierte AdBlue<sup>®</sup> ersetzen müssten, das für diese Temperaturen nicht geeignet ist.

Üblicherweise ist der Turbolader zwischen Motor und den Katalysatoren platziert und somit 100 – 150 °C höheren Temperaturen ausgesetzt. Durch einen Katalysatoreinbau vor dem Turbolader würde folglich schneller ein vollständiger Umsatz erreicht werden [115]. Ein weiterer Vorteil ist der erhöhte Druck, der zu einer Steigerung von Partialdruck und Verweilzeit der Reaktanden am Katalysator führt. Dadurch kann die

benötigte Katalysatorgröße reduziert und der Druckverlust verringert werden [113, 116]. Ein Nachteil bei der Verwendung in Pkw ist der häufige Lastwechsel und die damit verbundenen Druckschwankungen, die mechanischen Stress auf den Katalysator ausüben. Dieser Effekt ist weniger ausgeprägt in quasi-stationär betriebenen Anwendungen wie Schiffen und Zügen [117-118]. Dennoch sollte gerade im Hinblick auf zukünftige Entwicklungen auch eine mögliche Vorturbo-Positionierung in Fahrzeugen in Betracht gezogen werden.



**Abbildung 8:** Schematischer Aufbau eines Abgasstrangs mit Vorturbo-SCR-Katalysator, statt Positionierung nach dem Partikelfilter.

Ein Einbau des SCR-Katalysators vor dem Turbolader ohne die Anordnung der anderen Katalysatoren (DOC, DPF) zu verändern, würde zu einer deutlich höheren Menge an unverbrannten Kohlenwasserstoffen und weniger  $\text{NO}_2$  am SCR-Katalysator führen, da diese erst am DOC oder DPF umgesetzt (HC) bzw. gebildet ( $\text{NO}_2$ ) werden. Das  $\text{NO}_2$  fördert die  $\text{NO}_x$ -Entfernung mittels Fast-SCR-Reaktion, während die Kohlenwasserstoffe unter Koksbildung an der Zeolithoberfläche abgelagert werden oder porengrößenabhängig auch in den Zeolith eindringen können. Am Zeolith Cu-ZSM-5, dessen Struktur mittelgroße Poren aufweist, wurde entsprechend ein ausgeprägterer Vergiftungseffekt festgestellt als am kleinporigen Cu-SSZ-13 [56].

Unabhängig vom Zeolithtyp können die hineindiffundierten Kohlenwasserstoffe in Konkurrenz mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_x$  adsorbieren und dadurch die SCR-Reaktion einschränken [119-120]. Die Adsorption findet dabei nicht nur an den aziden Zentren statt, sondern auch an den katalytisch aktiven Cu-Atomen [121] und weist eine Abhängigkeit von der Konzentration als auch Art der Kohlenwasserstoffe auf [122]. Die höhere Temperatur und der höhere Druck vor dem Turbolader könnten diese Vergiftungseffekte durch Kohlenwasserstoffe gegenüber einem konventionellen Nach-Turbo-Einbau kompensieren und wurden bisher nicht näher betrachtet.

Trotz strenger Kraftstoffnormen sind weiterhin kleine Konzentrationen an Schwefel im Diesel erlaubt. Außerdem ist in Motorölen ein nicht zu vernachlässigender

Schwefelanteil enthalten, der im Betrieb auch in den Abgasstrom gelangen kann. Im Vergleich zu vanadiumbasierten SCR-Katalysatoren reagieren zeolithbasierte Systeme deutlich anfälliger auf Schwefel. Dabei haben sowohl das  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ -Verhältnis, als auch die Vergiftungstemperatur einen starken Einfluss auf den Grad der Deaktivierung [66, 123].  $\text{SO}_3$  führt zu einer deutlich stärkeren Aktivitätsabnahme und nach einer Vergiftung bei hohen Temperaturen lässt sich der Katalysator nur schwierig regenerieren. Durch die Bildung von  $\text{CuSO}_x$  wird die Anzahl katalytisch aktiver Zentren verringert [124]. Bei niedrigen Temperaturen bildet sich  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , das die Poren und aktiven Zentren blockiert und dadurch zusätzlich die Aktivität senkt [125]. Unabhängig von der Position des SCR-Katalysators ist der Einfluss von  $\text{SO}_x$  als Katalysatorgift relevant und muss für eine mögliche Vorturboanwendung auch bei erhöhtem Druck untersucht werden.



### 3. Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen an aktuellen Katalysatoren zur NO<sub>x</sub>-Entfernung aus mobilen Abgasen, den kleinporigen Zeolithen Cu-SSZ-13 und Cu-SAPO-34, tiefergehende Studien zu grundlegenden Fragestellungen durchgeführt werden. Insbesondere sollen der ablaufende Reaktionsmechanismus sowie anwendungsrelevante Themen wie die Optimierung und Auswirkungen anderer Komponenten und Positionen im Abgasstrom untersucht werden. Diese Informationen dienen dem wissensbasierten Design und der Modellierung der Katalysatoren.

Erster Schritt dazu ist die Synthese der beiden Gerüststrukturen SSZ-13 und SAPO-34, die anschließend mit Cu ausgetauscht werden. Um eine optimale Basis zu schaffen, ist eine systematische Variation der Cu-Beladung notwendig. Dabei ist das Ziel eine möglichst hohe katalytische Aktivität zu erreichen. Außerdem muss eine Vergleichbarkeit mit der realen Anwendung gewährleistet sein. Zusätzlich sollen jedoch möglichst viele aktive Cu-Zentren vorliegen, damit die Katalysatoren auch als Modellmaterialien für grundlegende spektroskopische Untersuchungen geeignet sind.

Neben der Charakterisierung mit klassischen Methoden wird eine Studie zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus durchgeführt. Hierzu wird unter Reaktionsbedingungen (*operando*) der Einfluss und die Wechselwirkungen der Gaskomponenten mit den Cu-Zentren mit Hilfe von Röntgenabsorptions- und -emissionsspektroskopie analysiert. Durch einen Vergleich mit Referenzproben bekannter Struktur und der Literatur kann ein Verständnis für die Interaktion der Reaktanden mit den aktiven Zentren erhalten und ein entsprechender Reaktionsmechanismus erstellt werden.

Da die fortschreitende Motorentwicklung zu sinkenden Abgastemperaturen führt und gleichzeitig die Emissionsgrenzwerte verschärft werden, ist die Entwicklung hochaktiver Katalysatoren auf der Basis von oben genannten Daten eine Möglichkeit. Eine attraktive Alternative ist eine Repositionierung der SCR-Einheit vor den Turbolader und damit die Nutzung entsprechend höherer Temperaturen. Diese neue zweite Strategie wird ebenfalls mit Cu-SSZ-13 getestet. Der Fokus liegt hierbei auf den Auswirkungen des erhöhten Drucks auf die katalytischen Reaktionen. Weiterhin wäre der SCR-Katalysator in dieser Position auch unverbrannten Kohlenwasserstoffen ausgesetzt, sodass deren mögliches Vergiftungspotential, aber auch ihre katalytische

Umsetzung am Beispiel von Propen untersucht werden soll. Trotz strenger Kraftstoffrichtlinien lassen sich kleine Konzentrationen an Schwefelverbindungen im Abgas nicht vermeiden und würden unabhängig von der Position des SCR-Katalysators deaktivierend wirken. Somit steht die Deaktivierung, aber auch eine mögliche Reaktivierung ebenfalls im Fokus dieser Arbeit.

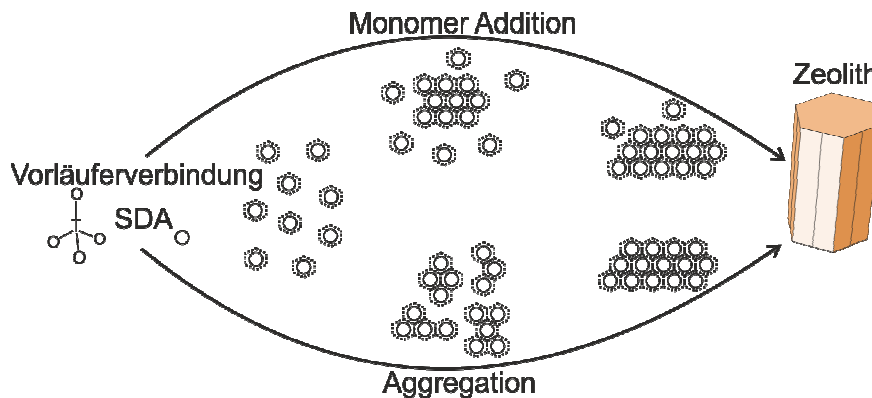


## 4. Materialien und Methoden

### 4.1. Katalysatorpräparation

Zur Präparation der Katalysatoren wurde eine Hydrothermalsynthese gefolgt von mehreren Ionenaustauschstufen durchgeführt. Spezifischere experimentelle Details sind in den Kapiteln 5.4.1 (Cu-SSZ-13) und 5.5.1 (Cu-SAPO-34) beschrieben.

Die Hydrothermalsynthese wurde zur Herstellung der Zeolithgerüststrukturen verwendet. Bei dieser Methode wird eine wässrige Lösung oder Suspension von Vorläuferverbindungen in einem geschlossenen Autoklav (Druckbehälter) erhitzt, sodass ein Teil des Lösungsmittels verdampft und entsprechend Druck aufgebaut wird.



**Abbildung 9:** Schematische Darstellung der Zeolithbildung in Anlehnung an [126]. Nach Depolymerisation der Vorläuferverbindung erfolgt die Bildung von Keimen, die anschließend durch Addition von Monomeren oder durch Aggregation zu Zeolithkristallen wachsen.

Im Fall von Cu-SSZ-13 wurde eine wässrige Lösung aus Aluminiumhydroxid und Natriumhydroxid angesetzt. Anschließend wurde eine Suspension mit kolloidalem Siliziumdioxid hinzugegeben. Der Mineralisierer (Natriumhydroxid) depolymerisiert das Siliziumdioxid und überführt es langsam in Lösung. Durch Erhöhen des pH-Werts oder der Temperatur kann dieser Schritt beschleunigt werden, sodass eine Übersättigung der Lösung schneller erreicht wird. Bei einem hohen pH-Wert setzt somit die Keimbildung zügiger ein, durch die hohe Anzahl an Keimen werden jedoch bevorzugt kleinere Kristallitgrößen erhalten [127]. Nach diesem Alterungsschritt der Keimbildung wird meist die Temperatur erhöht, sodass Teile des Lösungsmittels in die Gasphase übergehen und eine übersättigte Lösung zurückbleibt. An den bereits gebildeten Keimen erfolgt dann Kristallwachstum oder die Keime aggregieren zu größeren Partikeln (Abbildung 9). Durch gezieltes Anpassen der Alterungsdauer und der Wachstumsphase kann folglich die Anzahl und Größe der Partikel kontrolliert

werden [126]. Die Zeolithstruktur kann durch zusätzliche organische strukturgebende Moleküle (SDA - structure directing agent) gesteuert werden. Während des Kristallwachstums wachsen die zukünftigen Gerüstatome des Zeoliths um das Molekül herum und bilden abhängig von der Art des SDA eine charakteristische Zeolithstruktur (heutzutage über 230 bekannt [128]). Die Dauer der Kristallisation ist entscheidend für die gewünschte Struktur, da Zeolithe metastabile Verbindungen sind und sich bei langen Versuchszeiten thermodynamisch begünstigte Strukturen bilden können (Ostwaldsche Stufenregel). Der erhaltene Zeolith wird anschließend von der Lösung abgetrennt und das organische Templat durch Ausbrennen entfernt. Die erhaltene Na-Form des Zeoliths wird mittels Ionenaustausch mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung behandelt, um das  $\text{Na}^+$ -Ion durch  $\text{NH}_4^+$  zu ersetzen, welches eine höhere Affinität gegenüber dem Zeolith besitzt [129]. Unter thermischer Behandlung wird  $\text{NH}_3$  freigesetzt und das zurückbleibende  $\text{H}^+$ -Ion kann durch  $\text{Cu}^{2+}$ -Salze ersetzt werden, sodass der gewünschte Cu-Zeolith erhalten wird. Eine direkte Behandlung der Na-Form mit Cu-Salzen würde bei kontrollierter Cu-Beladung zu einer gleichzeitigen Anwesenheit von  $\text{Na}^+$ -Ionen führen, die katalytische Reaktionen negativ beeinflussen könnten und somit unerwünscht sind.

## 4.2. Charakterisierung

Zum Verständnis eines Katalysators ist eine umfassende Charakterisierung mit verschiedenen Methoden notwendig. Hierzu muss zunächst die Struktur des Zeoliths nachgewiesen werden, bevor eine Beladung mit Cu-Ionen erfolgt. Weiterhin ist aufgrund ihrer Struktur das Porenvolumen interessant. Nach dem Cu-Austausch wird die tatsächlich erreichte Cu-Beladung bestimmt, um den Einfluss der eingesetzten Cu-Konzentration abschätzen und in Zusammenhang mit der katalytischen Aktivität setzen zu können. Durch eine spektroskopische Betrachtung werden Informationen über die Homogenität und Struktur der Cu-Atome erhalten. Eine weiterführende strukturelle Untersuchung unter Reaktionsbedingungen ermöglicht weiterhin mechanistische Rückschlüsse zu ablaufenden Reaktionen.

#### 4.2.1. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Identifizierung der Kristallstruktur und möglicher unerwünschter Phasen der synthetisierten Zeolithe und Katalysatoren wurde Pulverdiffraktometrie verwendet. Die Messungen wurden an einem D8 Advance (Bruker) unter Verwendung von Cu K  $\alpha$  Strahlung (1,54 Å) (Ni-Filter, 45 mA, 35 kV) durchgeführt. Die instrumentelle Halbwertsbreite betrug  $2\theta = 0,06^\circ$ . Die Proben wurden unter Rotation in einem Bereich von  $2\theta = 5 - 50^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0,016^\circ$  und einer Messzeit von 2 s pro Schritt gemessen. Zur Strukturbestimmung wurden die erhaltenen Diffraktogramme mit der Datenbank des Joint Committee for Powder Diffraction Standards [130] abgeglichen.

#### 4.2.2. N<sub>2</sub>-Physisorption

Da Zeolithe poröse Materialien sind, wurden mittels N<sub>2</sub>-Physisorption das Porenvolumen und die spezifische Oberfläche bestimmt. Hierzu wurde ein Belsorp Mini II (BEL, Japan) verwendet. Ca. 30 mg der Probe wurde zuerst bei 300 °C für 2 h im Vakuum entgast. Die anschließende Messung wurde mit einer Multipunktmethode durchgeführt. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurde die BET-Methode (nach Brunauer, Emmett, Teller) verwendet [131]. Das Porenvolumen wurde über die t-plot Methode berechnet [132].

#### 4.2.3. Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Die Bestimmung der Kupferbeladung erfolgte an einem Z-6100 Polarized Zeeman Flame Atomic Absorption Spectrometer (Hitachi). Zur Vorbereitung wurden 30 mg der Probe mit 250 mg Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> für 1 h bei 1000 °C aufgeschlossen. Zu der abgekühlten Probe wurden 20 ml 2,5-molare Zitronensäure gegeben und die Suspension für 6 h auf 90 °C erwärmt, um die Probe in Lösung zu überführen. Die Lösung wurde mit 5 ml 10 %-iger Kaliumchlorid versetzt und mit demineralisiertem Wasser auf 250 ml verdünnt.

#### 4.2.4. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Elementzusammensetzung wurde mit einem Röntgenfluoreszenzspektrometer S4 PIONEER (Bruker-AXS) am Institut für Angewandte Materialien - Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP) bestimmt. Von der Probe wurde eine Schmelztablette angefertigt und anschließend gegen eine matrix- und konzentrationsangepasste Kalibration gemessen.

#### 4.2.5. UV/VIS-Spektrometrie

Zur Untersuchung auf mögliche verschiedene Cu-Spezies, wie  $\text{Cu}_x\text{O}_y$ -Cluster oder monoatomare Cu-Zentren, wurde UV/VIS-Spektrometrie angewendet. Es wurde ein UV-VIS Spectrometer Lambda 650 (Perkin Elmer) mit einer Praying Mantis<sup>TM</sup> Messzelle (Harrick) verwendet und die diffuse Reflexion gemessen. Als Referenz für Hintergrundmessungen wurde Spectralon<sup>®</sup> eingesetzt. Es wurde der Bereich von 190 - 900 nm mit einer Schrittweite von 1 nm und einer Messzeit von 0,4 s pro Schritt aufgenommen, wobei abhängig vom Wellenlängenbereich eine Deuterium-Lampe (UV-Bereich) bzw. eine Wolfram-Lampe (VIS-Bereich) als Strahlenquelle diente. Die Auswertung erfolgte nach der Kubelka-Munk-Theorie unter Verwendung der Reflektanz R:

$$KM = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (19)$$

#### 4.2.6. Röntgenabsorptions- und -emissionsspektroskopie (XAS / XES)<sup>1</sup>

Die oben genannten Methoden erlauben eine allgemeine Charakterisierung der Proben. Eine genaue Beschreibung der katalytisch aktiven Zentren und insbesondere ihr Verhalten unter Reaktionsbedingungen ist jedoch nur schwierig möglich. Während mit XRD nur das Zeolithgerüst sichtbar ist, können zwar mit UV/VIS die Cu-Zentren betrachtet werden, jedoch wären nur Veränderungen der Anteile an  $\text{Cu}_x\text{O}_y$ -Clustern oder monoatomaren Cu-Zentren beobachtbar. DRIFT-Spektroskopie wäre eine

---

<sup>1</sup> Teile dieses Kapitels wurden in folgender Publikation veröffentlicht: „The SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> examined by novel X-ray emission and X-ray absorption methods” T. Günter, D. Doronkin, A. Boubnov, H. Carvalho, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, *Top. Catal.* **2016**, *59*, 866-874.

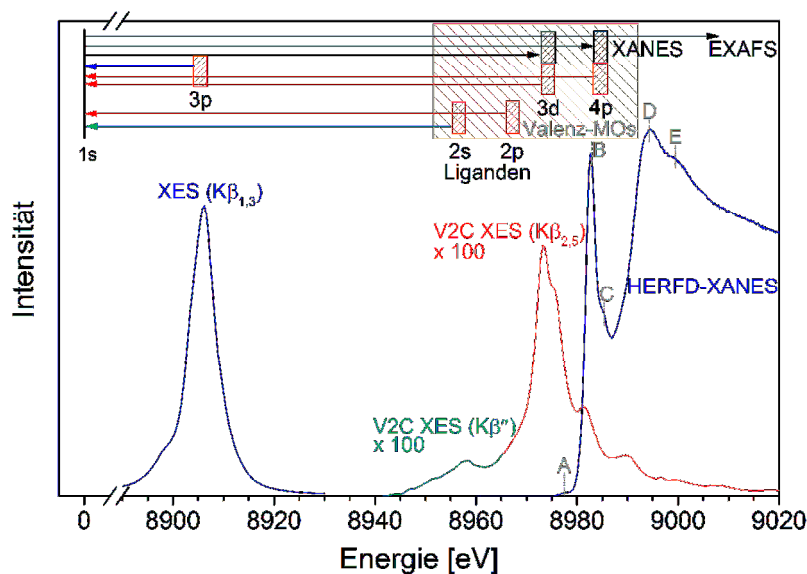
Möglichkeit adsorbierte Spezies zu beobachten. Die integrale Messtechnik würde allerdings sowohl Adsorbate an den katalytisch aktiven Zentren als auch an inaktiven Adsorptionsplätzen im Zeolith messen. Weiterhin wäre unter Verwendung einer realistischen Gasmischung eine starke Überlagerung aller Signale mit der Bande des Wasserdampfs zu beobachten, die eine Auswertung deutlich erschweren würde. Mögliche Zwischenprodukte lassen sich zwar nachweisen und zur Aufstellung eines Reaktionsmechanismus verwenden, der Einfluss der Gase auf die Cu-Atome ließe sich aber nicht beobachten.

Komplementär können die Cu-Atome und ihre Eigenschaften (Oxidationszustand, Koordinationszahl und -geometrie, koordinierende Atome) mit röntgenbasierten Methoden untersucht werden. Bisher wurden diese Methoden hauptsächlich *ex situ* an Katalysatoren verwendet und ihre Eigenschaften somit außerhalb relevanter Reaktionsbedingungen beschrieben. Da Katalysatoren aktiv an Reaktionen beteiligt sind, ist eine Veränderung ihrer Eigenschaften in Anwesenheit der Reaktanden und einer ablaufenden Reaktion zu erwarten. Aus diesem Grund wurde der experimentelle Mehraufwand betrieben, um den Katalysator Cu-SSZ-13 unter Reaktionsbedingungen (*operando*) zu untersuchen. Im Folgenden sind die Grundlagen von XAS und XES beschrieben, genaue experimentelle Details zu den Versuchen finden sich in den entsprechenden Kapiteln (5.4.2 und 6.3).

Die hochenergetische Röntgenstrahlung, die für XAS- und XES-Studien benötigt wird, wird an Synchrotronstrahlungsquellen erzeugt. An diesen Teilchenbeschleunigern werden Elektronen auf nahezu Lichtgeschwindigkeit beschleunigt und mittels Magnetfeldern auf einer Kreisbahn im Speicherring gehalten. Beim Ablenken der Elektronen im Magnetfeld werden diese beschleunigt und es wird Bremsstrahlung in Form von Röntgenstrahlung frei. Durch Undulatoren oder Wiggler, welche aus mehreren abwechselnd geschalteten Magnetfeldern bestehen, kann dieser Effekt bewusst mehrfach genutzt werden, sodass eine höhere Photonenintensität erhalten werden kann. Die Röntgenstrahlen werden anschließend fokussiert und die gewünschte Energie über einen Doppel-Kristall-Monochromator (DCM) ausgewählt. Abhängig vom zu untersuchenden Element wird die Energie in einem Bereich um die jeweilige Röntgenabsorptionskante (z.B. Cu K-Kante, 8979 eV) variiert.

In Abbildung 10 sind exemplarisch die elektronischen Übergänge in Cu-Atomen und die resultierenden Spektren dargestellt. Bei XAS wird die Energie des einstrahlenden

Röntgenstrahls schrittweise variiert. Erreicht sie einen ausreichend hohen Wert, findet ein elektronischer Übergang vom 1s-Orbital in unbesetzte Molekülorbitale (MO) oder bei höherer Energie ins Kontinuum statt. Diese Absorption wird bei konventionellem XAS gemessen. Die Nahkantenabsorptionsspektroskopie (XANES) betrachtet den Bereich um die Absorptionskante und beruht auf Übergängen in unbesetzte Molekülorbitale. Die Position der Kante enthält Informationen über den Oxidationszustand, wohingegen Übergänge in die unbesetzten MOs Rückschlüsse auf die Koordinationsgeometrie ermöglichen. Durch Anregung mit höherer Energie erhält das emittierte Elektron zusätzliche Energie, sodass unter Berücksichtigung des Welle-Teilchen-Dualismus eine energieabhängige konstruktive und destruktive Interferenz der austretenden und an benachbarten Atomen rückgestreuten Wellen erfolgt. Dieser Effekt beeinflusst die Absorptionswahrscheinlichkeit und äußert sich durch variierende Intensitäten des Absorptionsspektrums oberhalb der Absorptionskante. Aus den Oszillationen im EXAFS-Spektrum können Informationen über Art und Anzahl benachbarter Atome erhalten werden. Dabei kann jedoch nicht zwischen Atomen mit ähnlicher Atommasse unterschieden werden.



**Abbildung 10:** Schematische Darstellung der elektronischen Übergänge und resultierenden Spektren bei der Röntgenabsorptions- und -emissionsspektroskopie am Beispiel der Cu K-Kante.

Das leere 1s-Orbital kann durch Elektronen aus höher liegenden Energieniveaus unter Fluoreszenz aufgefüllt werden. Ein Kern-Kern-Übergang ( $K\alpha/K\beta_{1,3}$ ,  $2p/3p \rightarrow 1s$ ) führt aufgrund seiner hohen Wahrscheinlichkeit zu einem intensiven Fluoreszenzsignal. Wird speziell die Emission des  $K\beta_{1,3}$ -Übergangs in Abhängigkeit der einstrahlenden Energie aufgezeichnet, so kann ein HERFD-XANES (High energy

resolution fluorescence detected - XANES) erhalten werden, das eine höhere Auflösung erlaubt als konventionelles XAS. Die Ursache hierfür ist die längere Lebensdauer des besetzten 3p-Orbitals verglichen mit der des leeren 1s-Orbitals, was gemäß der Heisenbergschen Unschärferelation zu einem schärferen Signal führt [133-134]. Die energetische Nähe zu den Molekülorbitalen erlaubt weiterhin mehr Informationen über Liganden zu erhalten.

Komplementär zur Variation der einstrahlenden Energie bei XAS wird bei XES die anregende Röntgenenergie konstant bei einem Wert oberhalb der Kante belassen und die Fluoreszenz der Probe energieaufgelöst gemessen. Zusätzlich zum  $K\beta_{1,3}$ -Übergang können die deutlich schwächeren Valenz-Kern-Übergänge  $K\beta''$  und  $K\beta_{2,5}$  beobachtet werden. Da die Valenz-Molekülorbitale durch Wechselwirkung des Metallatoms mit den Liganden entstehen, können aus den Übergängen Informationen über die Liganden erhalten werden. Insbesondere der  $K\beta''$ -Übergang findet von Molekülorbitalen statt, die stark durch die 2s Orbitale der Liganden beeinflusst sind. Abhängig von der Position dieses Übergangs kann somit das koordinierende Element bestimmt werden [135]. Diese Unterscheidung von Elementen ähnlicher Kernladungszahl (z.B. N und O) wäre mit XAS nicht möglich, was aber insbesondere bei der SCR-Reaktion von hoher Bedeutung ist, um die Koordination von  $NH_3$ , NO und  $H_2O$  differenziert nachweisen zu können.

Zur Interpretation der Messdaten sind Referenzproben notwendig, deren Struktur bereits bekannt ist. Diese sollten gewisse Ähnlichkeiten mit der gemessenen Probe haben, wie im Fall von Cu-SSZ-13 möglichst monoatomare Cu-Zentren und keine großen Cluster oder Bulk-Materialien. Zusätzlich sind berechnete Spektren hilfreich, um ein detaillierteres Verständnis der lokalen Struktur der Cu-Zentren zu erhalten.

XAS-Messungen wurden an den Synchrotronstrahlungsquellen ANKA (Karlsruhe, Deutschland), ESRF (Grenoble, Frankreich) und SLS (Villigen, Schweiz) durchgeführt. An ANKA wurden an der XAS-Strahllinie Spektren ex situ an Probenpresslingen aufgenommen. Hierzu wurden ca. 70 mg der Cu-SSZ-13 Probe mit 30 mg Bornitrid verdünnt und zu einem Pellet (Durchmesser 1,3 cm) gepresst. Die Probe und Referenzen ( $CuO$ ,  $Cu_2O$ ) wurden in Transmission mit dem kontinuierlichen quick-EXAFS-Modus vermessen. Die Röntgenstrahlung wurde durch einen Ablenkmagneten erzeugt ( $\sim 10^{10}$  Photonen pro Sekunde) und mit einem Doppelkristallmonochromator (Si(111)) die Energie gescannt. Mit Hilfe von drei Ionisationskammern wurde die Absorption der Probe sowie einer Cu-Referenzfolie,

die zur Energiekalibrierung diente, gemessen. Die Strahlgröße betrug  $1 \times 6 \text{ mm}^2$  und die Energieauflösung ca. 2 eV.

An ESRF wurden die Versuche an der Strahllinie ID 26 durchgeführt, die mit drei Undulatoren ausgestattet ist und eine hohe Strahlintensität ( $>10^{13}$  Photonen pro Sekunde) ermöglicht. Die gewünschte Energie wurde mit einem Si(111) Doppel-Kristall-Monochromator ausgewählt und der Strahl mit Spiegeln horizontal und vertikal fokussiert. An der Kapillarprobe betrug die Strahlgröße  $0,2 \times 1 \text{ mm}$  (Strahlgröße bei Messungen an Pellets:  $0,2 \times 0,7 \text{ mm}$ ). In diesem Fall wurde die Fluoreszenz der untersuchten Probe betrachtet. Sie wurde an der (800)-Ebene von zwei sphärisch geformten Ge-Kristallen auf eine Avalanche Photodiode reflektiert. Zur Kalibrierung des Monochromators wurde die Absorptionskante einer Cu-Folie in Transmission gemessen.

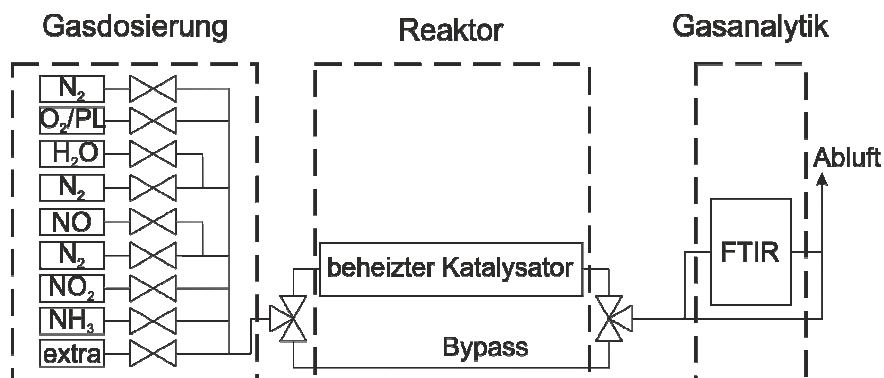
Für die HERFD-XANES-Messungen wurde die Monochromatorenergie variiert und das Spektrometer konstant bei der  $K\beta_{1,3}$ -Emissionslinie (8903,6 eV) gehalten. Die gemessenen Spektren wurden mit dem Programm Athena auf Basis des Kantensprungs normiert [136]. Im Gegensatz dazu wurde für die XES-Messungen die Monochromatorenergie konstant gehalten (oberhalb der Absorptionskante, 9100 eV) und mit dem Spektrometer die emittierte Strahlung der Probe gescannt. Die erhaltenen XES-Spektren wurden entsprechend des Integrals des  $K\beta_{1,3}$ -Signals normiert um Inhomogenitäten innerhalb der Probe ausgleichen zu können. Um das vtc-XES zu erhalten, wurde der Hintergrund mit vier Pseudo-Voigt-Funktionen angepasst und subtrahiert [137].

DFT-Berechnungen zu den XES-Spektren wurden von der Gruppe um Prof. Christoph Jacob (TU Braunschweig) durchgeführt. Zuerst wurde die Struktur des Cu-Atoms im Zeolith mit dem Programmpaket ADF 2013.01 optimiert. Anschließend folgte eine Simulation der resultierenden XES-Spektren mit dem Programm ORCA 3.0.2.



### 4.3. Aktivitätsmessungen

Die katalytische Aktivität der Proben wurde mit verschiedenen Gasmischungen getestet, die relevante Komponenten des realen Abgases enthalten. Genaue experimentelle Details sind in den entsprechenden Kapiteln (5.2, 6.3 und 7.3) beschrieben. Ein allgemeiner Versuchsaufbau ist in Abbildung 11 skizziert. Es wurde ein inertes Trägergas ( $N_2$  oder He) gemischt mit unterschiedlichen Konzentrationen an  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NH_3$ ,  $O_2$  und  $H_2O$  dosiert. Der  $O_2$ -Gehalt betrug 10 % und orientierte sich wie die Konzentrationen der anderen Komponenten am realen Abgas. Wasser wurde abhängig von der verwendeten Apparatur als Wasserdampf, über einen Sättiger oder über einen Oxidationskatalysator aus  $H_2$  und  $O_2$  dosiert. Dieses ist in der SCR-Reaktionsgleichung nicht als Edukt enthalten, kommt jedoch als Produkt aus der Kraftstoffverbrennung im Abgas vor und wird deshalb im Versuch berücksichtigt. Während meist 5 % dosiert wurden, konnte über den Sättiger nur eine etwas geringere Konzentration erreicht werden. Es wurden jeweils 1000 ppm  $NO_x$  ( $NO/NO_x = 0,5$  und 1) und 1000 ppm  $NH_3$  (je 500 ppm in Kapitel 7) für die SCR-Reaktionen dosiert. Zusätzlich wurden auch die  $NO$ - und  $NH_3$ -Oxidation betrachtet. Im Vergleich zur Reaktionsgleichung liegt ein deutlicher  $O_2$ -Überschuss vor, der allerdings ebenso wie die Konzentrationen der anderen Gase realistische Werte widerspiegelt.



**Abbildung 11:** Allgemeiner Aufbau einer Testanlage zur Durchführung von Aktivitätstests

Das Gasmischung wurde anschließend über den Katalysator geleitet, der auf verschiedene Temperaturen im relevanten Bereich (150 - 600 °C) erhitzt wurde. Alternativ wurde zur Kontrolle der Gaszusammensetzung das Gas über einen Bypass am Katalysator vorbeigeleitet. Anschließend wurden die Gaskonzentrationen mittels FTIR-Spektrometer (Fourier-Transform-Infrarotspektrometer) analysiert.

Zum Vergleich der Proben untereinander und mit der Literatur wurden die Versuche bei einheitlichen Raumgeschwindigkeiten (GHSV, Gas Hourly Space Velocity) von  $50.000 \text{ h}^{-1}$  und teilweise zusätzlich  $100.000 \text{ h}^{-1}$  und  $200.000 \text{ h}^{-1}$  durchgeführt, was einer Normierung des Volumenstroms auf das Katalysatorvolumen entspricht. Die Katalysatorgeometrie (Pulver oder Wabenkörper) wurde so gewählt, dass das Länge/Durchmesser-Verhältnis größer 1 war.

## 5. Katalysatorsynthese und Optimierung

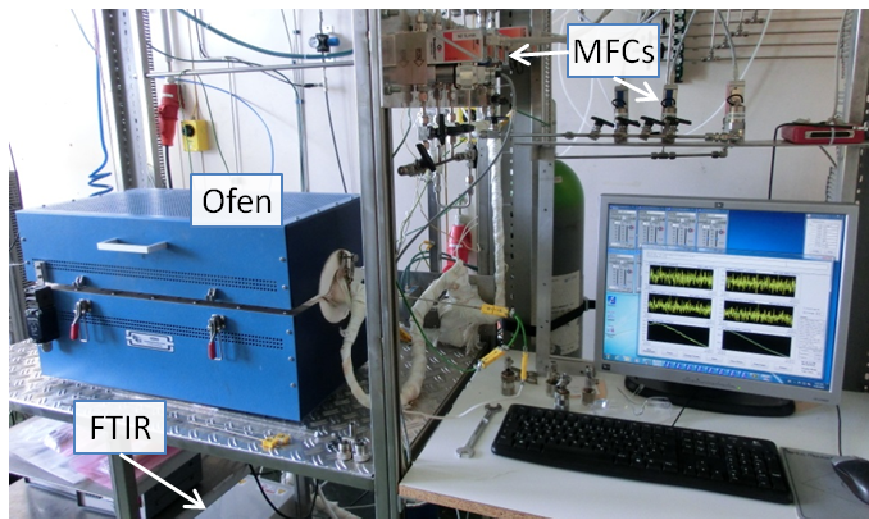
### 5.1. Motivation und Vorgehensweise

Der Cu-ausgetauschte kleinporige Zeolith Cu-SSZ-13 und der isostrukturelle phosphorhaltige Cu-SAPO-34 weisen als Katalysatoren in der selektiven katalytischen Reduktion von  $\text{NO}_x$  mit  $\text{NH}_3$  sowohl eine hohe Aktivität als auch eine gute thermische Stabilität auf, sodass sie den zuvor bekannten Systemen Cu/Fe-ZSM-5 und Cu/Fe-Beta überlegen sind [47, 59, 85]. Zu Beginn dieser Dissertation lag nur eine Studie über die Variation des Cu-Gehalts in Cu-SSZ-13 vor, in der jedoch ein Al-reicher Zeolith verwendet wurde [81]. Da thermische Alterung auf Dealuminierung des Zeolithgerüsts zurückgeführt werden kann, ist ein niedriger Al-Gehalt erstrebenswert [57, 138]. Im Rahmen dieser Studie sollte ein SSZ-13 mit hohem Si/Al-Verhältnis hergestellt und die Cu-Beladung systematisch optimiert werden, um eine hohe SCR-Aktivität zu erreichen. Auf die gleiche Weise sollte auch Cu-SAPO-34 optimiert werden, jedoch ohne gezielte Beeinflussung des Aluminiumgehalts, da dieses bei SAPO-34 einen geringeren Einfluss auf die thermische Alterung hat. Die Cu-Ionen sollten mittels wässrigen Ionenaustauschs in den Zeolith eingebaut werden, um eine möglichst homogene Verteilung zu ermöglichen. Da sich mit dieser Vorgehensweise die tatsächliche Beladung nicht vorhersagen lässt, ist eine anschließende Bestimmung der Beladung über Elementaranalyse notwendig. Zusätzlich sollte der Einfluss des verwendeten Cu-Salzes getestet werden. Von den erhaltenen Katalysatoren sollte weiterhin die BET-Oberfläche bestimmt und mit Pulverdiffraktometrie die Kristallstruktur untersucht werden, um eine gleichbleibende Produktqualität zu gewährleisten und mögliche Abweichungen rechtzeitig festzustellen.

Das Ziel dieser Studie ist eine Optimierung der katalytischen Aktivität und der Struktur, um an diesen konkurrenzfähigen Katalysatoren weitere repräsentative Studien durchführen zu können, die zu einem tieferen Verständnis der Materialien führen. Hierbei sollte der Anteil aktiver Cu-Zentren im Vergleich zu unbeteiligten Cu-Spezies möglichst hoch sein.

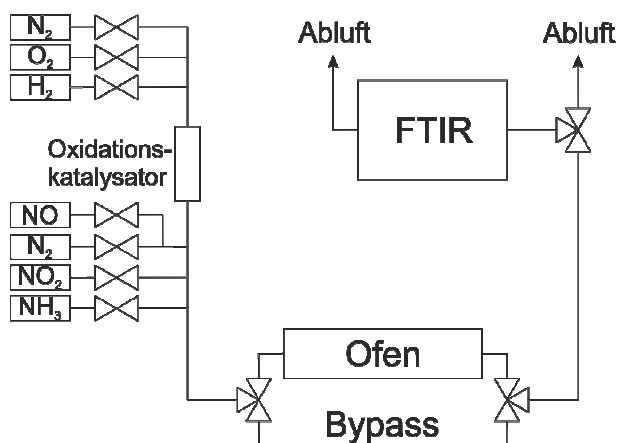
## 5.2. Katalytische Testanlage

Die katalytischen Messungen wurden an einem Festbettreaktor mit horizontaler Pfropfenströmung durchgeführt.



**Abbildung 12:** Testanlage für Messungen an pulverförmigen Katalysatoren mit Gasdosierung (MFCs), Reaktor im Ofen und Gasanalyse mittels FTIR-Spektrometrie.

Das Flussdiagramm in Abbildung 13 zeigt die wesentlichen Komponenten des Aufbaus. Über Massendurchflussregler (MFC, Bronkhorst) wurden die Gase dosiert. Benötigter Wasserdampf wurde über einen platinbasierten Oxidationskatalysator aus Wasserstoff und Sauerstoff in der Anlage gewonnen.

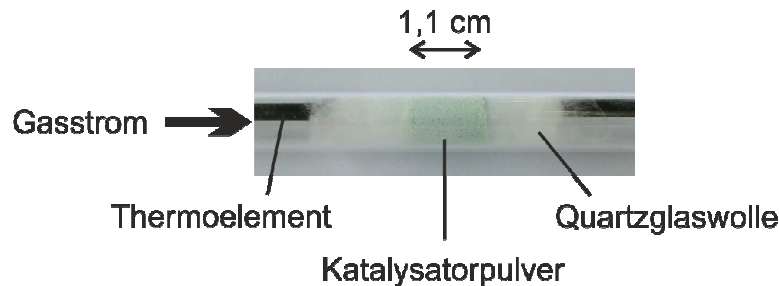


**Abbildung 13:** Flussdiagramm der Festbettreaktoranlage

Die Gase wurden über eine geheizte Leitung zum Reaktor geführt, was sowohl Kondensation verhindern als auch die Gase vorwärmen sollte, um einen geringeren Temperaturgradienten im Reaktor zu erreichen. Vor dem Reaktor war ein Dreiwegeventil angebracht, um das Gas wahlweise über den Reaktor oder den Bypass zu leiten. Der Reaktor lag horizontal im Klapprohfen (Gero), dessen

Temperatur über einen Thermoregler (Eurotherm) gesteuert wurde. Zusätzlich waren im Reaktor vor und hinter dem Katalysatorbett Thermoelemente positioniert, um die tatsächliche Gastemperatur und den Temperaturgradienten zu messen. Die Gaszusammensetzung wurde mit einem FTIR-Spektrometer (Fourier-Transform-Infrarotspektrometer) MultiGas™ 2030 (MKS) kontinuierlich *inline* gemessen.

Als Reaktor wurde ein Quarzglasrohr mit einem Innendurchmesser von 8 mm verwendet. Für das Katalysatorbett wurden 250 mg Katalysatormaterial (Siebfraktion 125 - 250  $\mu\text{m}$ ) mit 250 mg Quartz (gleiche Siebfraktion) verdünnt und mittels Quarzglaswolle im Reaktor fixiert (Abbildung 14), sodass ein zylindrisches Katalysatorbett mit einer Länge von 11 mm vorlag. Die kleine Partikelgröße gewährleistet einen guten internen Stofftransport und das Katalysatorbettlänge zu -durchmesser Verhältnis einen guten externen Stofftransport.



**Abbildung 14:** Katalysatorpulver mit Quarzwolle fixiert in einem Quarzglas-Reaktor

### 5.3. Reaktionsbedingungen

Die Versuche wurden mit einem Gasstrom von ca. 460 ml/min durchgeführt, was bei einer typischen Katalysatorbettgröße (Durchmesser: 8 mm, Länge 11 mm) einer Raumgeschwindigkeit von  $50.000 \text{ h}^{-1}$  entsprach. Ausgewählte Proben wurden zusätzlich bei  $\text{GHSV} = 100.000 \text{ h}^{-1}$  und  $200.000 \text{ h}^{-1}$  untersucht. Die Verwendung einheitlicher Raumgeschwindigkeiten ermöglichte den Vergleich der Proben untereinander und mit der Literatur.

Die katalytische Aktivität wurde in einem Temperaturbereich von 150 - 550  $^{\circ}\text{C}$  in 50  $^{\circ}\text{C}$ -Schritten gemessen. Es wurden vier verschiedene Gaszusammensetzungen betrachtet um relevante Eigenschaften der Katalysatoren zu betrachten (Tabelle 2). Generell wurden bei allen Bedingungen 10 %  $\text{O}_2$  und 5 %  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{N}_2$  dosiert, was die Konzentrationen im realen Abgas eines Dieselfahrzeugs näherungsweise widerspiegelt. Bei der NO-Oxidation und der  $\text{NH}_3$ -Oxidation wurde der Umsatz der

jeweiligen Komponente betrachtet. Unter SCR-Bedingungen war die Entfernung von  $\text{NO}_x$  von Interesse, was mittels DeNO<sub>x</sub>-Aktivität angegeben wurde:

$$DeNO_x = \frac{NO_{x, \text{ein}} - NO_{x, \text{aus}}}{NO_{x, \text{ein}}} \quad (20)$$

**Tabelle 2:** Übersicht über die verwendeten Gaszusammensetzungen.

	NO [ppm]	NO <sub>2</sub> [ppm]	NH <sub>3</sub> [ppm]	H <sub>2</sub> O [%]	O <sub>2</sub> [%]	Trägergas
NO-Oxidation	1000	-	-	5	10	N <sub>2</sub>
NH <sub>3</sub> -Oxidation	-	-	1000	5	10	N <sub>2</sub>
Standard-SCR	1000	-	1000	5	10	N <sub>2</sub>
Fast-SCR	500	500	1000	5	10	N <sub>2</sub>

## 5.4. Design & Optimierung von Cu-SSZ-13

### 5.4.1. Synthese

Die Synthese des Trägermaterials Na-SSZ-13 sollte ursprünglich nach literaturbekannten Vorschriften [77, 139-140] erfolgen; dies erwies sich jedoch als herausfordernder als erwartet. Versuche zur Umkristallisation des Zeolith-Typs Y führten nicht zur Bildung der erwünschten Struktur. Statt der Umkristallisation wurden Syntheserouten mit elementorganischen Vorläuferverbindungen und unterschiedlichen Silizium-Quellen getestet [141-143]. Durch Verwendung von niedrig viskosem kolloidalen SiO<sub>2</sub> anstelle des üblichen pyrogenen SiO<sub>2</sub> konnte eine bessere Durchmischung der Edukte erreicht werden, die nach Anpassung der Alterungs- und Kristallisationszeiten zur Bildung der gewünschten Chabasitstruktur führte.

Im Folgenden ist die erfolgreiche Syntheseroute zur Herstellung von Na-SSZ-13 detailliert dargestellt. 0,67 g Natriumhydroxid, 41,1 g demineralisiertes Wasser, 14,8 g 25 Gew.-% N,N,N-Trimethyl-1-Adamantanammoniumhydroxid (TMAAdOH, ZeoGen™ SDA 2825, Sachem) und 0,43 g Aluminiumhydroxid wurden für 30 Min. gerührt. 13,0 g kolloidales Siliziumoxid (Ludox® AS-40) wurden zugegeben und für weitere 10 Min. gerührt. Das entstandene Gel wurde in einen 200 ml Teflon-Autoklav überführt und für 2 h bei Raumtemperatur ruhen gelassen. Der Autoklav wurde anschließend für 4 Tage bei 160 °C in einen Ofen gestellt. Die entstandene Suspension wurde filtriert und mit 1 L demin. Wasser gewaschen. Der weiße Feststoff wurde

bei 80 °C getrocknet und anschließend für 2 h bei 550 °C kalziniert, um das organische Templat zu entfernen.

Der erhaltene Na-SSZ-13 wurde einem Ionenaustausch in einer 1-molaren wässrigen Ammoniumnitrat-Lösung (20 mL/g) bei 75 °C für 2 h unterzogen, mit demin. Wasser gewaschen, bei 80 °C getrocknet und bei 550 °C für 2 h kalziniert [142]. Dieser Schritt wurde dreimal durchgeführt, wobei im letzten Schritt nicht kalziniert wurde, um den NH<sub>4</sub>-SSZ-13 zu erhalten.

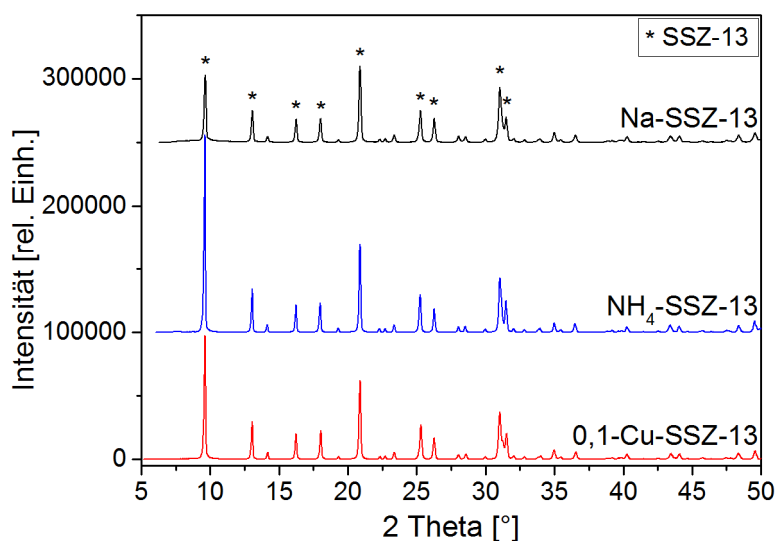
Für den anschließenden Cu-Ionenaustausch wurden Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Cu(OAc)<sub>2</sub> ausgewählt, da sich ihre Anionen thermisch zersetzen und entfernen lassen. Es sollte sowohl der Einfluss des Anions als auch der Austauschbedingungen untersucht werden. Hierzu wurde der Austausch bei erhöhter Temperatur (80 °C) für kurze Zeit (1 - 2 h) oder bei Raumtemperatur für 24 h durchgeführt.

Zu 200 ml einer variabel konzentrierten Cu-Lösung (0,001 - 0,5 M) wurden 2 g NH<sub>4</sub>-SSZ-13 gegeben. Nach dem Austausch wurde die Probe filtriert, mit 1 L demin. Wasser gewaschen, getrocknet (80°C) und kalziniert (550°C, 8 h).

Versuche zu einer Beladung mit Fe<sup>2+/3+</sup>-Ionen wurden ebenfalls durchgeführt, jedoch war die katalytische Aktivität nicht konkurrenzfähig zu den Cu-basierten Proben, sodass diese Studie in dieser Arbeit nicht weiter ausgeführt wird.

#### 5.4.2. Charakterisierung

Zur Produktkontrolle wurde nach jeder Zeolithsynthese ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen, um die Phasenreinheit zu überprüfen. In Abbildung 15 sind Diffraktogramme von Na-SSZ-13, NH<sub>4</sub>-SSZ-13 und Cu-ausgetauschem Cu-SSZ-13 dargestellt. Der Na-SSZ-13 zeigt die charakteristischen Reflexe der Chabasitstruktur, zu der SSZ-13 gehört. Andere Kristallstrukturen konnten nicht nachgewiesen werden, allerdings kann eine Verunreinigung durch kleine Anteile an SiO<sub>2</sub> nicht ausgeschlossen werden, da deren Reflexe deckungsgleich mit denen der Chabasitstruktur bei  $2\theta = 9,6^\circ$ ;  $13,1^\circ$  und  $20,9^\circ$  erscheinen würden.



**Abbildung 15:** Röntgendiffraktogramm von Na-SSZ-13, NH<sub>4</sub>-SSZ-13 und 0,1-Cu-SSZ-13.

Bei den weiter verarbeiteten Proben NH<sub>4</sub>-SSZ-13 und Cu-SSZ-13 konnten keine relevanten Veränderungen der Reflexe im Diffraktogramm beobachtet werden. Die Variation der Intensitäten relativ zueinander kann durch eine andere Synthesecharge begründet werden, da das unterschiedlich stark ausgeprägte Wachstum in verschiedene Richtungen des Kristalls die Reflexintensitäten und -halbwertsbreiten beeinflusst. Kristalline Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Phasen konnten nicht nachgewiesen werden. Eine Verschiebung einzelner Reflexe durch eine mögliche Kristallaufweitung, verursacht von eingebautem Kupfer oder Cu<sup>2+</sup>-Ionen konnte ebenfalls nicht beobachtet werden. Die spezifische BET-Oberfläche liegt bei den Cu-SSZ-13-Proben im Bereich von S<sub>BET</sub> = 600 - 800 m<sup>2</sup>/g, was mit der Literatur übereinstimmt [139, 142]. Die große Varianz ist auf die Anzahl der Chargen und auf die Auswahl des jeweiligen Bereichs zur Auswertung des BET-Plots zurückzuführen.

Zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung wurden AAS und RFA durchgeführt. In Tabelle 3 ist die Cu-Beladung der verschiedenen Proben gemessen mit Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) aufgetragen. Wird nur der Austausch mit Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> betrachtet, so zeigt sich ein geringer Einfluss der verwendeten Cu-Konzentration auf den Austauschgrad. Eine Verzehnfachung der Cu-Konzentration von 0,01 M auf 0,1 M (jeweils 1 h Austauschzeit) führte nur zu einem Anstieg des Cu-Gehalts von 0,53 auf 0,78 Gew.-%. Deutlich ausgeprägter war der Einfluss der verwendeten Zeit, wie es beim Austausch mit 0,1 M Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> deutlich wird. Hier führte eine längere Reaktionszeit zu einer höheren Beladung. Der



Austauschprozess befand sich somit nicht im Gleichgewicht und lässt eine inhomogene Verteilung der Cu-Atome innerhalb des Zeoliths vermuten.

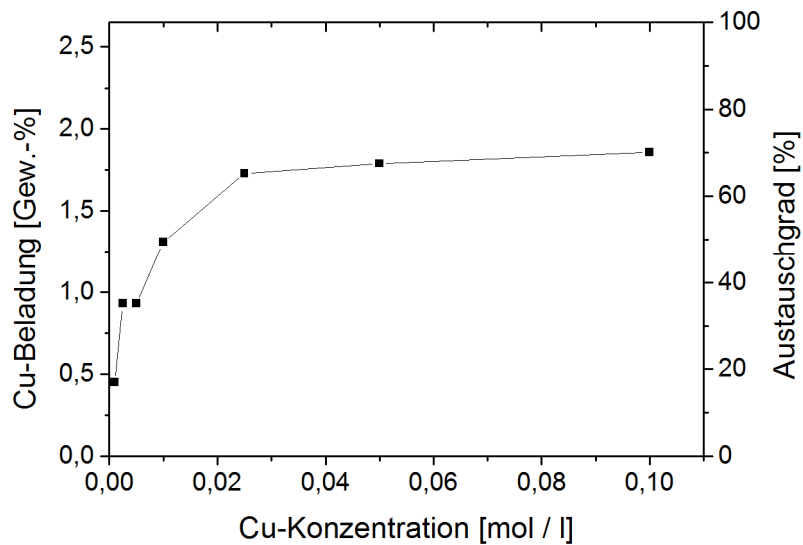
Als alternative Cu-Quelle zu  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  wurde  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  verwendet, um eine höhere Beladung zu erreichen [144-145]. Da sich bei erhöhten Temperaturen Ausflockungen bilden, wurden die Versuche bei Raumtemperatur durchgeführt und ausgleichend für die verringerte Reaktionsgeschwindigkeit die Reaktionsdauer auf 24 h erhöht.

**Tabelle 3:** Cu-Gehalt der Cu-SSZ-13-Proben ermittelt mit AAS.

Probenname	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (80°C, 1-2,5 h)	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (RT, 24 h)	Cu-Gehalt [Gew.-%]	Austauschgrad $n_{\text{Cu}} / n_{2 \text{ Al}}$ [%]
-	0,5 M (2,5 h)	-	1,23	46
-	0,1 M (2,5 h)	-	1,10	42
-	0,1 M (1 h)	-	0,78	29
-	0,05 M (1 h)	-	0,69	26
-	0,01 M (1 h)	-	0,53	20
0,1-Cu-SSZ-13	-	0,1 M	1,89	71
0,05-Cu-SSZ-13	-	0,05 M	1,79	68
0,025-Cu-SSZ-13	-	0,025 M	1,73	65
0,01-Cu-SSZ-13	-	0,01 M	1,31	49
0,005-Cu-SSZ-13	-	0,005 M	0,93	35
0,0025-Cu-SSZ-13	-	0,0025 M	0,93	35
0,001-Cu-SSZ-13	-	0,001 M	0,45	17

Bei gleicher Ausgangskonzentration zeigt sich ein höherer Austauschgrad bei der Verwendung von  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ , sodass eine höhere Effektivität verbunden mit einer Abfallminderung erreicht werden konnte.

Wird die erreichte Cu-Beladung gegen die eingesetzte Konzentration aufgetragen (Abbildung 16), so zeigt sich bei niedrigen Konzentrationen eine hohe Affinität der Cu-Atome zum Zeolith, die sich bereits ab 0,025 M einem Sättigungszustand annähert. In allen Proben liegt der Austauschgrad unter 100 %, sodass bei homogener Verteilung im Zeolith monomere Zentren möglich sind.



**Abbildung 16:** Einfluss der eingesetzten  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ -Konzentration auf die erreichte Cu-Beladung in Cu-SSZ-13.

Die elementare Zusammensetzung wurde an ausgewählten Proben zusätzlich mit Röntgenfluoreszenzabsorption (RFA) gemessen, da eine Bestimmung des Si- und Al-Gehalts mit AAS nicht möglich war. Von der Probe 0,005-Cu-SSZ-13 wurde zusätzlich eine größere Charge für weitere Versuche synthetisiert. Die Messung mit RFA (Tabelle 4) zeigt einen hohen Si-Anteil, der einem Si/Al-Verhältnis von 15,9 entspricht. Weiterhin wurde ein deutlich höherer Cu-Gehalt als mit AAS (Tabelle 3) festgestellt, was auf Fehler bei der Probenvorbereitung und Messung mit AAS hindeutet. Die Summe der Oxide ergibt nicht die erwarteten 100%, was auf fehlende Bestandteile hinweist. Da die Proben während der Lagerung Luftfeuchtigkeit ausgesetzt sind, können sie Wasser binden, das während der Herstellung der Schmelztablette und somit nach dem Einwiegen freigesetzt wird. Dieser Umstand könnte durch entsprechende Maßnahmen während der Probenvorbereitung verringert werden, der Wasseranteil lässt sich aber auch nachträglich heraus rechnen (Tabelle 5).

**Tabelle 4:** Elementarzusammensetzung der Proben 0,005-Cu-SSZ-13 ermittelt mit RFA.

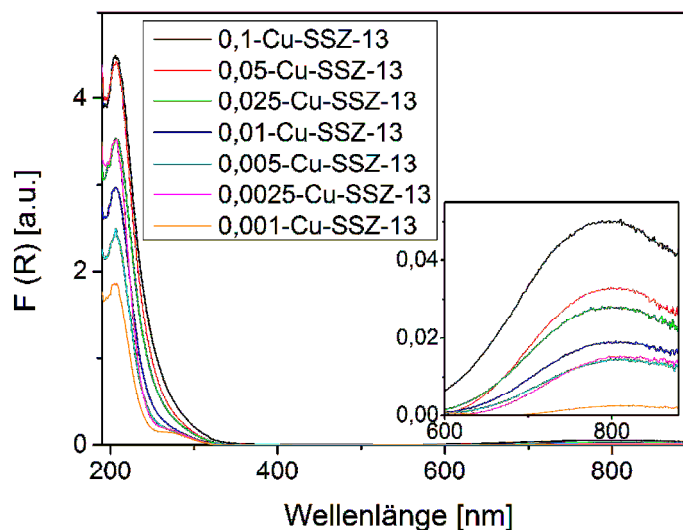
Probenname	Cu [Gew.-%]	Si [Gew.-%]	Al [Gew.-%]	Summe Oxide [Gew.-%]	Austausch- grad $n_{\text{Cu}} / n_{2 \text{ Al}}$ [%]	Si/Al- Verhältnis $n_{\text{Si}} / n_{\text{Al}}$ [%]
0,005-Cu-SSZ-13 (1)	1,06	37,1	2,24	84,9	40,2	15,9
0,005-Cu-SSZ-13 (2)	1,13	39,6	2,39	90,6	40,2	15,9

Nach der Korrektur ergibt sich ein Cu-Gehalt von 1,2 Gew.-% für beide Proben. Die Abweichung in der Zusammensetzung zwischen den beiden Chargen ist bei allen Elementen minimal und liegt im Bereich der Messgenauigkeit. Somit konnte eine sehr gute Reproduzierbarkeit sowohl bei der Zusammensetzung des Zeolithgerüsts als auch bei der anschließenden Cu-Beladung erreicht werden.

**Tabelle 5:** Normierte Elementarzusammensetzung der Proben 0,005-Cu-SSZ-13 ermittelt mit RFA.

Probenname	Cu-Gehalt [Gew.-%]	Si-Gehalt [Gew.-%]	Al-Gehalt [Gew.-%]
0,005-Cu-SSZ-13 (1)	1,24	43,7	2,64
0,005-Cu-SSZ-13 (2)	1,24	43,7	2,64

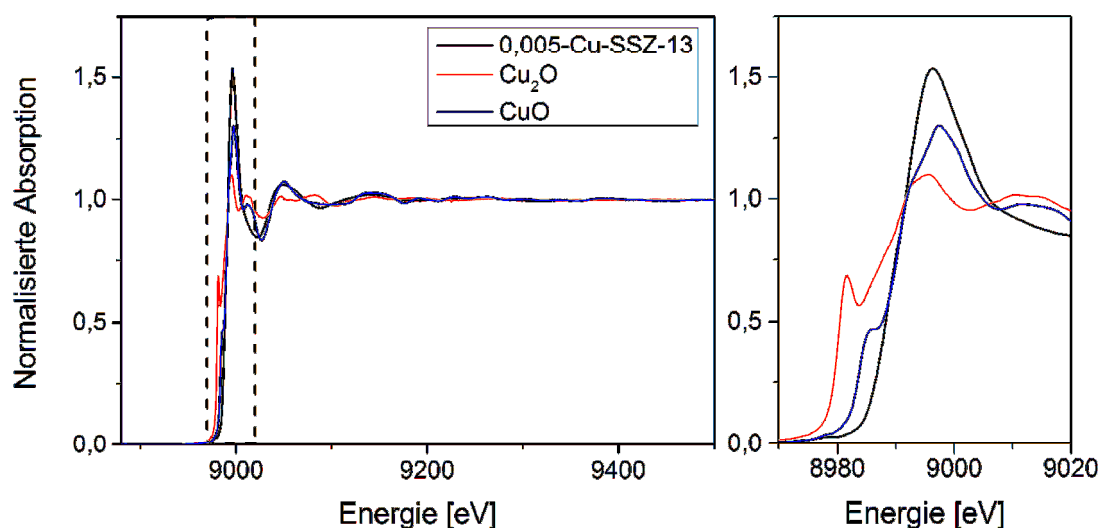
Bei der Verwendung von UV/VIS-Spektrometrie können durch Anregung der Valenzelektronen mit UV- und sichtbarem Licht Rückschlüsse auf die elektronische Struktur und somit auch die Umgebung der Metallatome gezogen werden. In Abbildung 17 lassen sich drei Banden für Cu-SSZ-13 identifizieren, deren Intensität abhängig von der Cu-Beladung variiert. Da sich die grundsätzliche Form der Spektren nicht unterscheidet, kann von einer ähnlichen Struktur der Cu-Zentren in allen Proben ausgegangen werden.



**Abbildung 17:** UV/Vis-Spektren der Cu-SSZ-13-Proben hergestellt mit  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  aus Tabelle 3. Ausgewertet nach der Kubelka-Munk-Theorie in Abhängigkeit von der wellenlängenspezifischen Reflektanz R.

Die Banden bei 209 nm und 260 nm sind auf Charge-Transfer-Übergänge ( $O_{\text{Zeolith}} \rightarrow \text{Cu}$ ;  $O_{\text{Zeolith}} \rightarrow \text{Al}_{\text{Zeolith}}$ ) zurückzuführen [146-147]. Da die Intensitäten dieser Banden auch vom Wassergehalt der Proben abhängen, lässt sich jedoch keine direkte Korrelation zum Cu-Gehalt erstellen [148]. Eine dritte Bande bei 810 nm kann auf einen d-d-Übergang im  $\text{Cu}^{2+}$  zurückgeführt werden und ist über einen gewissen Konzentrationsbereich linear abhängig von der Cu-Beladung [148-149]. Die Abweichung der Probe mit dem höchsten Cu-Gehalt deutet auf eine Veränderung der Konfiguration hin. Hätten sich  $\text{Cu}_x\text{O}_y$ -Cluster gebildet, müssten zusätzliche Banden im Bereich von 320 - 400 nm erscheinen [146, 150]. Die Abwesenheit dieser Banden ist ergänzend zu den XRD-Ergebnissen ein weiteres Indiz für isolierte oder binukleare Cu-Spezies.

Die lokale Struktur und der Oxidationszustand der Metallatome können mit Röntgenabsorptionsspektroskopie bestimmt werden. In Abbildung 18 ist das Spektrum von 0,005-Cu-SSZ-13 im Vergleich zu den Metalloxiden  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$ , deren Struktur bekannt ist, dargestellt. Der Bereich um die Absorptionskante (X-ray absorption near edge structure - XANES) zeigt eine ausgeprägte Intensität des Hauptsignals (White line) und Ähnlichkeiten zum  $\text{CuO}$ . Somit liegt Kupfer als  $\text{Cu}^{2+}$  im Zeolith vor, hat jedoch eine andere Koordination als im  $\text{CuO}$ .

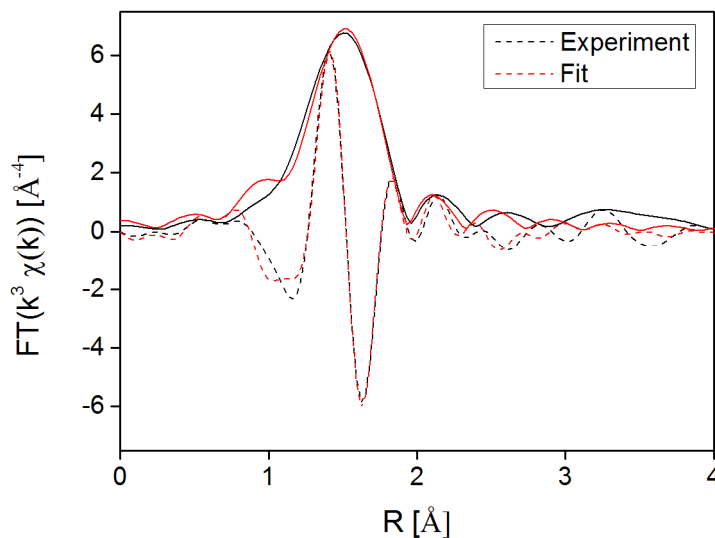


**Abbildung 18:** Normalisierte Röntgenabsorptionsspektren (links: gesamter Bereich, rechts: XANES-Bereich) von 0,005-Cu-SSZ-13 (schwarz) und den Referenzen  $\text{Cu}_2\text{O}$  (rot) und  $\text{CuO}$  (blau). Spektren wurden ex situ an Pellets an ANKA (XAS-Strahllinie) aufgenommen.

Zur weiteren Strukturaufklärung wurde der Bereich oberhalb der Kante betrachtet, dessen charakteristische Modulation durch Interferenz der emittierten Elektronenwellen und Rückstreuung an benachbarten Atomen erzeugt wird. Das Fourier-

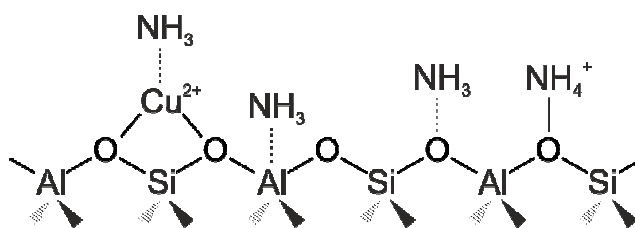
transformierte EXAFS-Spektrum (Extended X-ray absorption fine structure) in Abbildung 19 zeigt ein intensives Signal der ersten Koordinationssphäre bei ca. 1,5 Å. Weitere Koordinationssphären lassen sich nicht beobachten. Zum genaueren Verständnis der Struktur wurde ein Modell ausgehend von der lokalen Struktur in CuO verwendet. Für dieses wurde ein theoretisches Spektrum berechnet und anschließend im Bereich von 1,0 - 2,35 Å die Koordinationszahl (N), Cu-O Bindungslänge (r), Energieabweichung ( $\Delta E_0$ ) und mittlere quadratische Abweichung der Bindungslänge ( $\sigma^2$ ) mit FEFF 6.0 optimiert [151]. Es konnte eine gute Übereinstimmung mit einer Abweichung von 0,7 % erreicht werden. Die Koordinationszahl um das Cu-Atom beträgt  $3,8 \pm 0,3$  O-Atome mit einer Bindungslänge von  $1,96 \pm 0,02$  Å.

Da keine weiteren Koordinationssphären beobachtet werden konnten, liegen die Cu-Zentren hauptsächlich als Monomere vor, was in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen mittels UV/Vis steht.



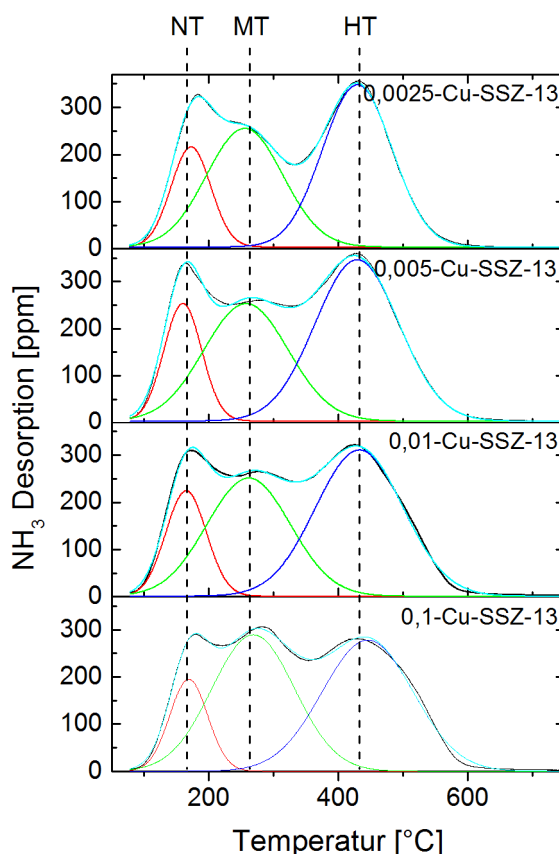
**Abbildung 19:** Fourier-transformiertes  $k^3$ -gewichtetes EXAFS-Spektrum von 0,005-Cu-SSZ-13 (schwarz) und berechneter Fit (rot). Berechnete Daten:  $N = 3,8 \pm 0,3$  Å,  $r = 1,96 \pm 0,02$  Å,  $\Delta E_0 = -2,2 \pm 1,1$  eV,  $\sigma^2 = 0,0045 \pm 0,001$  Å.

Die Untersuchung der Adsorption des basischen Moleküls Ammoniak erlaubt die Bestimmung azider Zentren (Abbildung 20). Eine höhere Bindungsstärke führt zu einer höheren Desorptionstemperatur, sodass eine Unterscheidung von Zentren mit unterschiedlicher Azidität möglich ist.



**Abbildung 20:** Lewis- und Brønsted-säure Zentren in Zeolithen, angelehnt an [152].

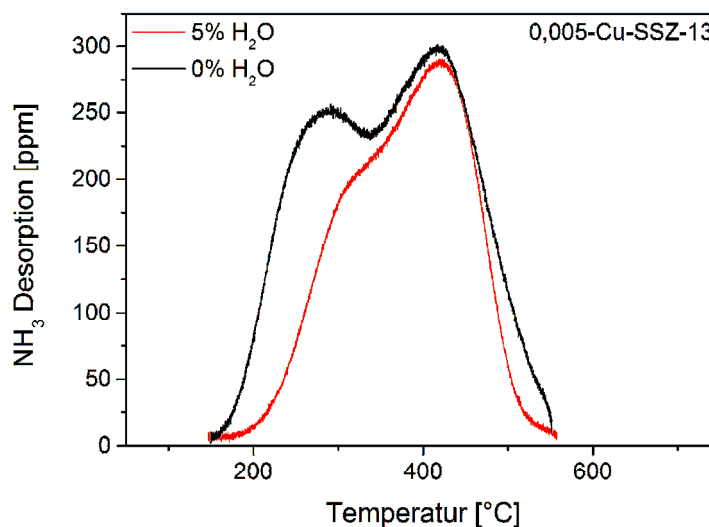
Die  $\text{NH}_3$ -Desorptionsprofile in Abbildung 21 zeigen ähnliche Verläufe für Cu-SSZ-13 mit unterschiedlicher Cu-Beladung, die jeweils drei Hauptsignale aufweisen.



**Abbildung 21:** Temperaturprogrammierte Desorption von  $\text{NH}_3$  an Cu-SSZ-13. Bedingungen: Adsorption von  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  bei  $70^\circ\text{C}$ , anschließend Spülen mit  $\text{N}_2$  und Aufheizen in  $\text{N}_2$ -Strom mit  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , GHSV =  $50.000\text{ h}^{-1}$ .

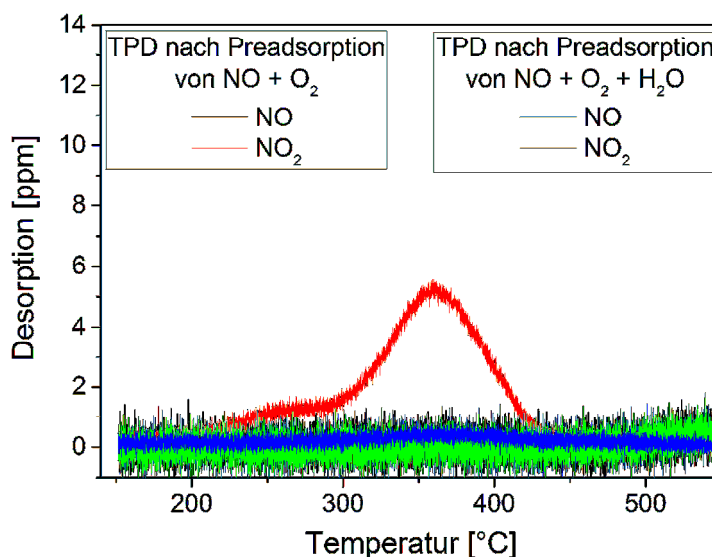
Bei  $170^\circ\text{C}$  wird zuerst schwach gebundenes Ammoniak von Lewis-sauren Zentren im Zeolith desorbiert. Im mittleren Temperaturbereich ( $260^\circ\text{C}$ ) findet eine Desorption des Ammoniaks von den Cu-Zentren statt [153]. Die Intensität nimmt mit zunehmender Cu-Beladung leicht zu, wohingegen das Signal der Brønsted-sauren Zentren bei hohen Temperaturen ( $435^\circ\text{C}$ ) mit steigendem Cu-Gehalt abgeschwächt wird. Dieser Effekt beruht auf der Koordination der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen an Brønsted-Zentren und lässt sich anhand der Intensitätsabnahme des Hochtemperatursignals bei steigender Cu-Beladung beobachten (Abbildung 21).

An den verbleibenden Brønsted-Zentren im Katalysator kann während der SCR-Reaktion Ammoniak gespeichert werden und puffernd auf Schwankungen in der  $\text{NO}_x$ -Konzentration wirken [83]. Die chemische Bindung kann zusätzlich eine Aktivierung als  $\text{NH}_4^+$ -Ion für die anschließende  $\text{NO}_x$ -Reduktion ermöglichen [152]. Eine exakte quantitative Auswertung ist bei den durchgeführten Messungen nicht möglich, da insbesondere das Niedrigtemperatursignal stark von der Spülzeit vor der Desorptionsmessung abhängt. Eine *in situ* Reduktion der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen während der Messung durch anwesendes  $\text{NH}_3$  bei erhöhten Temperaturen führt zu einer Zunahme der Brønsted-Zentren, sodass sich das Verhältnis der Signale ändert [152, 154]. Durch gezielte Anpassung der Adsorptions- und Desorptionsbedingungen unter Berücksichtigung ablaufender Reaktionen könnte eine quantitative Auswertung erfolgen, die möglichen Ergebnisse würden den Aufwand jedoch nicht rechtfertigen. Ein anderer Aspekt ist die Beeinflussung des Adsorptionsverhaltens in Gegenwart von Wasserdampf, wie er im Abgasstrom auch vorhanden ist. In Abbildung 22 ist die Desorption von  $\text{NH}_3$  nach Adsorption mit und ohne  $\text{H}_2\text{O}$  aufgetragen. Während das TPD-Profil nach Adsorption ohne  $\text{H}_2\text{O}$  zwei deutliche Signale der Cu-Zentren und der Brønsted-Zentren aufweist, wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  das Cu-Signal stark unterdrückt. Somit findet eine kompetitive Adsorption von  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  an den Cu-Zentren statt, die auch im Mechanismus der SCR-Reaktion berücksichtigt werden muss (siehe Kapitel 6.5).



**Abbildung 22:** Temperaturprogrammierte Desorption von  $\text{NH}_3$  an Cu-SSZ-13 nach Adsorption in Gegenwart von 0 oder 5 %  $\text{H}_2\text{O}$  bei 150 °C, Heizrate: 10 °C/min.

Ein ähnliches Verhalten lässt sich auch bei Betrachtung der  $\text{NO}_x$ -Adsorption beobachten. In Abbildung 23 sind die Desorptionskurven nach vorheriger Adsorption von  $\text{NO} + \text{O}_2$  mit und ohne Dosierung von  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $150\text{ °C}$  aufgetragen. Ohne die Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$  werden kleine Mengen  $\text{NO}_x$  gespeichert und eine Desorption von  $\text{NO}_2$  lässt sich beobachten. Hier lässt sich jedoch nicht unterscheiden, ob sich das  $\text{NO}_2$  durch Oxidation von  $\text{NO}$  am Katalysator gebildet hat oder ob es nach einer Gasphasenoxidation als  $\text{NO}_2$  adsorbiert wurde. In Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  während der Adsorption wird kein  $\text{NO}_x$  gespeichert, was ein Indiz dafür ist, dass  $\text{H}_2\text{O}$  stärker an den Katalysator gebunden wird als  $\text{NO}$  oder  $\text{NO}_2$  und bei der Entwicklung des Reaktionsmechanismus in Kapitel 6 berücksichtigt werden muss.



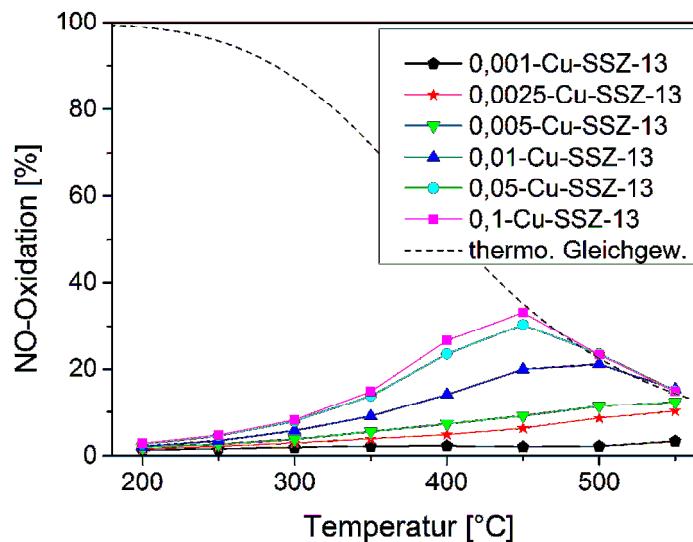
**Abbildung 23:** Temperaturprogrammierte Desorption von  $\text{NO}_x$  an Cu-SSZ-13 nach Adsorption von  $\text{NO} + \text{O}_2$  in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  oder ohne  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $150\text{ °C}$ , Heizrate:  $10\text{ °C/min}$ .

### 5.4.3. Katalytische Aktivität

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität eines Materials ist eine Fokussierung auf die Hauptreaktion nicht ausreichend. Vielmehr müssen auch die Wechselwirkungen mit einzelnen Reaktanden betrachtet werden, um ein besseres Verständnis zu erlangen. Durch Oxidation von  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  wird die Fast-SCR-Reaktion begünstigt, allerdings kann ein hohes Oxidationsvermögen auch  $\text{NH}_3$  oxidieren und somit die SCR-Aktivität einschränken. Unabhängig von der  $\text{NO}$ -Oxidation am SCR-Katalysator wird  $\text{NO}_2$  auch am Dieseloxydationskatalysator gebildet, sodass die Fast-SCR zusätzlich zur Standard-SCR betrachtet werden muss.

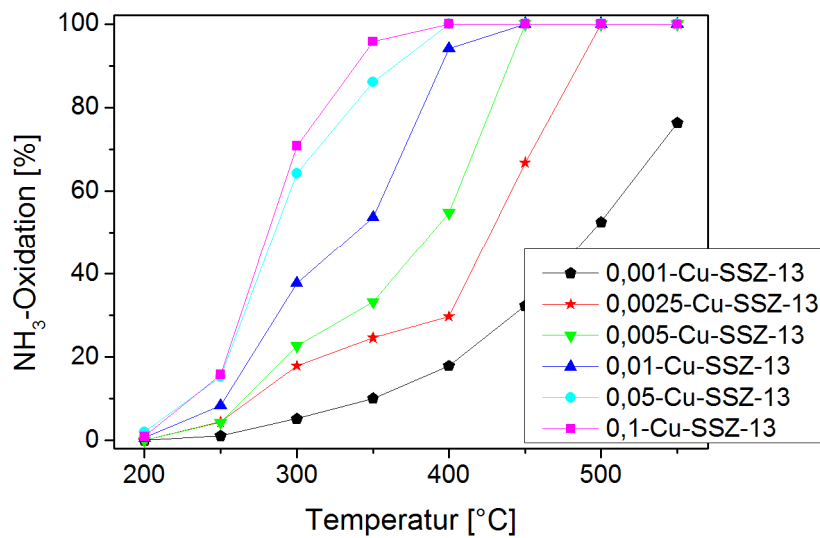


Die Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> an der Serie verschiedener Cu-SSZ-13-Proben in Abbildung 24 weist eine deutliche Abhängigkeit von der Cu-Beladung auf. Ein höherer Cu-Gehalt bewirkt einen stärkeren NO-Umsatz, jedoch besteht kein linearer Zusammenhang bei höheren Beladungen. Während bis zur Probe 0,005-Cu-SSZ-13 ein niedriger Umsatz beobachtet wird, steigt er bei höherem Cu-Gehalt deutlich stärker an und erreicht bei hohen Temperaturen das thermodynamische Gleichgewicht. Der hohe Umsatz ist ein Indiz für zusätzliche andere Cu-Zentren (evtl. Cluster), die die Oxidation fördern [93, 149]. Dies wird auch deutlich bei Betrachtung der Turnover-Number (TON), die den Umsatz auf die Anzahl an Cu-Atomen normiert. Eine höhere Beladung führt zu einer deutlich verstärkten Reaktivität im Vergleich zu den Proben mit geringem Cu-Gehalt.



**Abbildung 24:** NO-Oxidation an Cu-SSZ-13, Reaktionsbedingungen: 1.000 ppm NO, 5 % H<sub>2</sub>O, 10 % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>; GHSV = 50.000 h<sup>-1</sup>

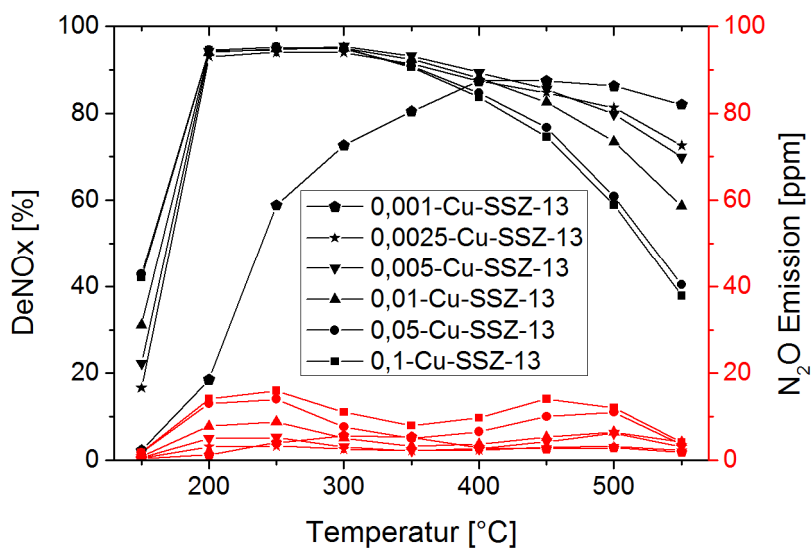
Die Oxidation von NH<sub>3</sub> reagiert ebenfalls empfindlich auf den Cu-Gehalt der Proben und erreicht selbst bei geringen Beladungen hohe Umsätze (Abbildung 25). Da oxidiertes NH<sub>3</sub> nicht weiter für eine SCR-Reaktion zur Verfügung stehen würde, ist ein geringer Umsatz wünschenswert, sodass eine möglichst geringe Cu-Beladung sinnvoll ist.



**Abbildung 25:** NH<sub>3</sub>-Oxidation an Cu-SSZ-13, Reaktionsbedingungen: 1.000 ppm NH<sub>3</sub>, 5 % H<sub>2</sub>O, 10 % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>; GHSV = 50.000 h<sup>-1</sup>.

Im Bereich von 300 - 400 °C ist eine Stufe sichtbar, die bei der Standard-SCR-Reaktion in der Literatur [89, 106, 108] beobachtet wurde und auf einen Wechsel des Mechanismus hindeutet.

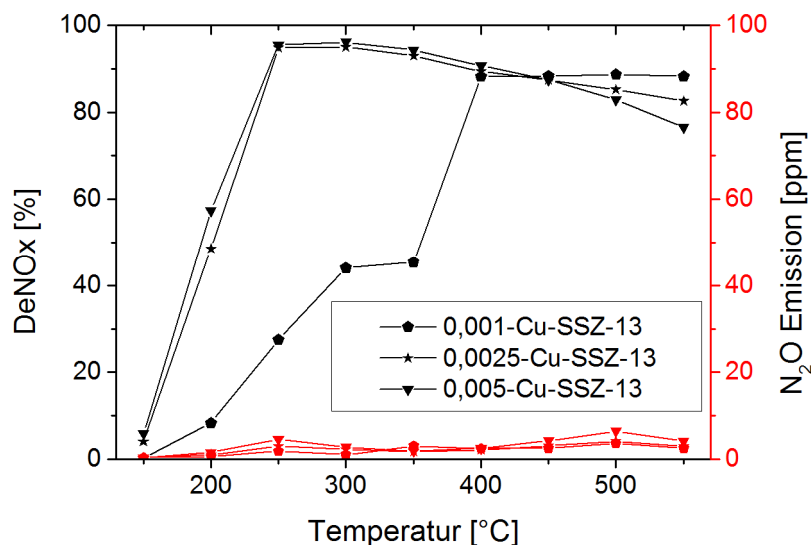
Die Reduktion toxischer Stickoxide ist die wichtigste Eigenschaft der untersuchten Katalysatoren und Fokus der Optimierung. Weiterhin muss der Ausstoß von Lachgas (N<sub>2</sub>O) berücksichtigt werden, da dieses Nebenprodukt ein hohes Treibhausgaspotential (ca. 300-mal höher als CO<sub>2</sub>) besitzt und vermutlich von zukünftigen Emissionsgrenzwerten berücksichtigt werden wird [155].



**Abbildung 26:** Standard-SCR an Cu-SSZ-13, DeNOx-Aktivität (schwarz, links) und Bildung von N<sub>2</sub>O (rot, rechts); Reaktionsbedingungen: 1.000 ppm NO, 1.000 ppm NH<sub>3</sub>, 5 % H<sub>2</sub>O, 10 % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>; GHSV = 50.000 h<sup>-1</sup>.

In Abbildung 26 sind diese beiden Größen unter Standard-SCR-Bedingungen dargestellt. Die meisten Proben zeigen bereits bei 200 °C annähernd vollständigen Umsatz, der erst ab 350 °C leicht abnimmt. Mit zunehmender Cu-Beladung nimmt die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität bei hohen Temperaturen verstärkt ab, was auf die parallel ablaufende NH<sub>3</sub>-Oxidation zurückzuführen ist, sodass nicht genügend NH<sub>3</sub> für die SCR zur Verfügung steht. Ein Vergleich mit der NH<sub>3</sub>-Oxidation zeigt jedoch, dass beide Reaktionen in Konkurrenz zueinander stehen, da selbst bei 550 °C an allen Proben NO mit NH<sub>3</sub> reagiert.

Auffallend ist die Aktivität der am niedrigsten beladenen Probe, die zwar bei hohen Temperaturen den besten NO-Umsatz aufweist, jedoch bei niedrigen Temperaturen nur wenig aktiv ist. Somit zeigt sich ein Optimum bei den niedrig beladenen Proben 0,0025- und 0,005-Cu-SSZ-13, die bereits ab 200 °C eine hohe Aktivität besitzen und nur wenig bei hohen Temperaturen einbüßen. Die Emission von N<sub>2</sub>O liegt bei diesen Proben unter 10 ppm und ist niedriger als bei den höher beladenen Proben.

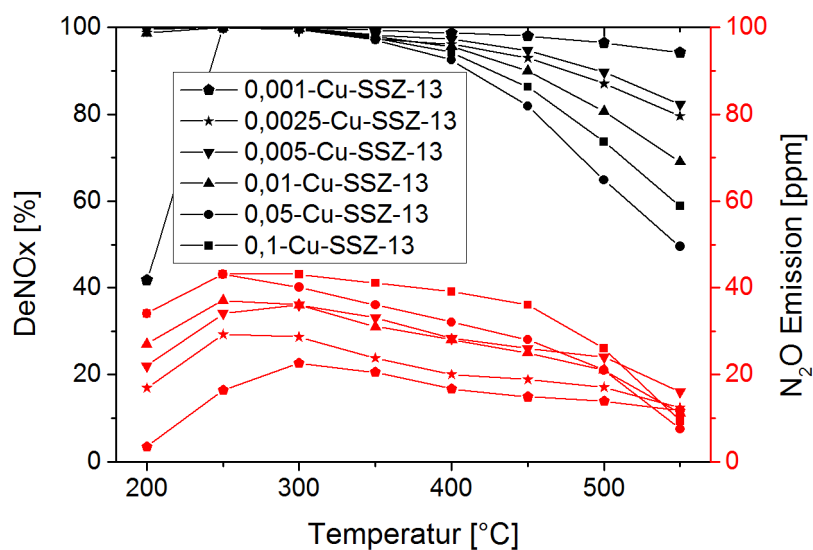


**Abbildung 27:** Standard-SCR an Cu-SSZ-13, DeNO<sub>x</sub>-Aktivität (schwarz, links) und Bildung von N<sub>2</sub>O (rot, rechts); Reaktionsbedingungen: 1.000 ppm NO, 1.000 ppm NH<sub>3</sub>, 5 % H<sub>2</sub>O, 10 % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>; GHSV = 100.000 h<sup>-1</sup>.

Zur genaueren Einordnung der Aktivität wurde die Standard-SCR zusätzlich bei einer doppelten Raumgeschwindigkeit von 100.000 h<sup>-1</sup> gemessen, um die Einsatzflexibilität der Proben und mögliche kinetische Limitierungen zu betrachten. In Abbildung 27 zeigen sich bis 200 °C kinetische Limitierungen, die bei höheren Temperaturen irrelevant werden. Der NO-Umsatz bei hohen Temperaturen konnte gegenüber der niedrigeren Raumgeschwindigkeit gesteigert werden und ist auf einen geringeren Anteil der NH<sub>3</sub>-Oxidation zurückzuführen.

Beide Effekte sind bei der niedrigsten Beladung noch stärker ausgeprägt. Hier kann wie schon bei der  $\text{NH}_3$ -Oxidation eine Stufe um  $350\text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet werden, die auf zwei Mechanismen hindeutet.

Durch die übliche Platzierung des SCR-Katalysators hinter dem Dieseloxydationskatalysator muss auch  $\text{NO}_2$  betrachtet werden. Für diesen Zweck wurden  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  gemäß der Fast-SCR stöchiometrisch dosiert und ebenfalls die DeNOx-Aktivität bestimmt. Ähnlich wie bei der Standard-SCR zeigt sich bei allen Proben ein hoher Umsatz bei niedrigen Temperaturen, der oberhalb von  $350\text{ }^\circ\text{C}$  abnimmt. Die parallel ablaufende  $\text{NH}_3$ -Oxidation ist bei niedriger Cu-Beladung weniger ausgeprägt, sodass unter diesen Reaktionsbedingungen wie bei der Standard-SCR ein geringer Cu-Gehalt sinnvoll ist. Dieser wird wiederum durch kinetische Limitierungen bei niedrigen Temperaturen eingeschränkt, sodass das Optimum bei 0,0025- und 0,005-Cu-SSZ-13 liegt.



**Abbildung 28:** Fast-SCR an Cu-SSZ-13, DeNOx-Aktivität (schwarz, links) und Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$  (rot, rechts); Reaktionsbedingungen: 500 ppm  $\text{NO}$ , 500 ppm  $\text{NO}_2$ , 1.000 ppm  $\text{NH}_3$ , 5 %  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 %  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ; GHSV =  $50.000\text{ h}^{-1}$ .

#### 5.4.4. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen zu Cu-SSZ-13

Der Zeolith SSZ-13 konnte nach Anpassung von literaturbekannten Vorschriften reproduzierbar mit einem hohen Si/Al-Verhältnis synthetisiert werden. Für den anschließenden Einbau der katalytisch aktiven Cu-Zentren mittels Ionenaustausch wurden verschiedene Cu-Salze und Reaktionsbedingungen gewählt, um eine homogene Verteilung präferentiell monomerer Zentren zu erreichen. Da die erwarteten

Cu-Gehalte vermutlich aufgrund des Si/Al-Verhältnisses des Zeoliths von Literaturwerten abweichen, wurde eine systematische Variation der Cu-Konzentration durchgeführt und eine Serie verschiedener Cu-Beladungen erhalten [81, 84]. Die Elementaranalyse zeigte einen überproportional hohen Austauschgrad bei niedrigen Cu-Konzentrationen, was die Notwendigkeit eines breiten Screenings demonstriert. Das Syntheseprotokoll wurde kürzlich auch auf eine roboterkontrollierte Syntheseinheit (Chemspeed SLT 106) übertragen, um automatisiert und einheitlich reproduzierbar die Katalysatoren herstellen zu können. Diese Ergebnisse wurden jedoch nicht in diese Arbeit aufgenommen.

Bei Betrachtung der katalytischen Aktivität der Proben lassen sich klare Trends erkennen. Das Oxidationsvermögen (NO-Oxidation, NH<sub>3</sub>-Oxidation) steigt mit zunehmendem Cu-Gehalt, was auf eine mögliche Bildung von Dimeren oder kleinen Clustern hindeutet. Die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität unter SCR-Bedingungen ist bei den meisten Proben sehr hoch und nimmt erst bei hohen Temperaturen aufgrund der parallel stattfindenden NH<sub>3</sub>-Oxidation ab. Dieser Einfluss kann durch eine niedrigere Cu-Beladung verringert werden, allerdings ist eine hohe SCR-Aktivität bei niedrigen Temperaturen durch eine hohe Beladung begünstigt. Der beste Kompromiss liegt bei der Probe 0,005-Cu-SSZ-13, die einen Cu-Gehalt von 1,2 Gew.-% bei einem Si/Al-Verhältnis von 16 hat. Unter SCR-Bedingungen weist diese Probe eine hohe Aktivität auf, die konkurrenzfähig zu guten Cu-SSZ-13 in der Literatur ist [63, 81, 153]. Bei der Charakterisierung mit EXAFS und UV/VIS wurden keine Cluster für diese Probe nachgewiesen, stattdessen liegen vorwiegend monomere Zentren vor. Somit bietet sich diese Probe mit ihren wohldefinierten Cu-Zentren sowohl für spektroskopische Studien zur Untersuchung des SCR-Mechanismus an (siehe Kapitel 6) als auch für anwendungsorientierte Studien, die den Einsatz im Abgasstrang mit potentiellen Katalysatorgiften berücksichtigen (siehe Kapitel 7).

## 5.5. Design & Optimierung von Cu-SAPO-34<sup>2</sup>

### 5.5.1. Synthese

Zur Synthese von Cu-SAPO-34 wurden zwei verschiedene Methoden getestet, zum einen die klassische Route bei der zuerst das Trägermaterial SAPO-34 hergestellt und anschließend Cu durch einen Ionenaustausch eingebaut wird [156] und zum anderen eine Eintopf-Synthese bei der Cu während der Bildung des Trägermaterials eingefügt wird [157].

**Methode 1:** In 48 g demineralisiertes Wasser wurden 29,5 g Aluminiumtriisopropylat suspendiert und für 1 h gerührt. In einem zweiten Becherglas wurden 61,1 g 35 Gew.-% Tetraethylammoniumhydroxid (TEAOH), 16,1 g 85 Gew.-% Orthophosphorsäure und 4,5 g kolloidales Siliziumoxid (Ludox<sup>®</sup> AS-40) für 30 Min. gerührt. Die zweite Lösung wurde unter Rühren langsam zur ersten gegeben und in einen 200 ml Teflon-Autoklav überführt. Der Ansatz wurde für 24 h bei 190 °C in einem Ofen erhitzt.

Die abgekühlte Probe wurde abzentrifugiert und anschließend dreimal mit je 200 ml demin. Wasser gewaschen. Abfiltrieren war aufgrund der feinen Partikelgröße nicht möglich.

Das Produkt wurde bei 80 °C getrocknet und anschließend bei 550 °C für 8 h kalziniert. Der erhaltene H-SAPO-34 wurde in einer 0,5-molaren wässrigen Ammoniumnitrat-Lösung (80 ml/g) bei 80 °C für 1 h gerührt, danach filtriert und mit demin. Wasser gewaschen. Der Austausch wurde drei weitere Male wiederholt, um den NH<sub>4</sub>-SAPO-34 zu erhalten.

Der Cu-Austausch wurde wie für Cu-SSZ-13 (siehe Kapitel 5.4.1) mit Cu(OAc)<sub>2</sub> durchgeführt mit Konzentrationen im Bereich von 0,001 - 0,05 M (Probenbenennung z.B. 0,001-Cu-SAPO-34).

**Methode 2:** In 73,5 g demineralisiertes Wasser wurden 13,14 g 85 Gew.-% Orthophosphorsäure und 0,407 g (bzw. 0,207 g oder 0,082 g) Kupferoxid-Monohydrat gegeben. Nach vollständigem Lösen des Kupferoxids unter leichtem Erwärmen wurden langsam 9,3 g Aluminiumoxid (72 Gew.-%, Disperal P2, Sasol) zugegeben und für 20 Min. gerührt. Anschließend wurden 17,7 g Morpholin zugetropft und für

---

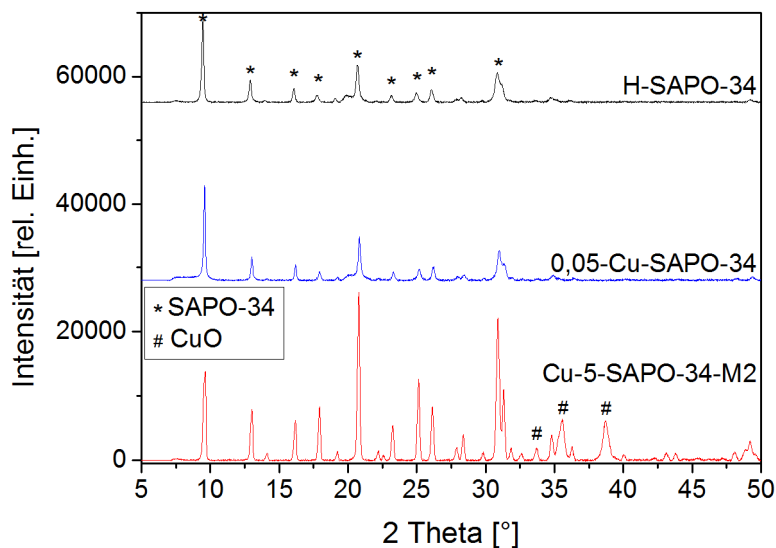
<sup>2</sup> Teile dieses Kapitels wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit bearbeitet: Johannes Becher: „Synthese, Testung und Charakterisierung von Cu-SAPO-34 in der selektiven katalytischen Reduktion von NO<sub>x</sub> mit NH<sub>3</sub>“, KIT, 2014

weitere 75 Min. vermischt. Im Anschluss wurden 6,1 g kolloidales Siliziumoxid (Ludox<sup>®</sup> AS-40) zugetropft, die Suspension in einen 200 ml Autoklav überführt und für 30 h bei 170 °C in den Ofen gestellt.

Die abgekühlte Probe wurde filtriert, mit 200 ml demin. Wasser gewaschen, bei 80 °C getrocknet und für 5 h bei 600 °C kalziniert. Die Probenbenennung bezieht sich auf das relative Verhältnis des eingesetzten Cu (5; 2,5; 1): z.B. Cu-5-SAPO-34-M2.

### 5.5.2. Charakterisierung

Das Röntgendiffraktogramm (Abbildung 29) zeigt für H-SAPO-34 die typischen Reflexe der Chabasitstruktur [146, 158]. Der Cu-Ionenaustausch führt zu keiner Veränderung im Diffraktogramm, sodass weder kristalline  $\text{Cu}_x\text{O}_y$  noch eine Degradation der Gerüststruktur vorliegen. Die Probe aus der Eintopfsynthese, bei der Cu bereits bei der Gerüstbildung anwesend war, zeigt zwar auch die Chabasitstruktur, zusätzlich sind aber noch Reflexe vorhanden, die unerwünscht, kristallinen CuO zugeordnet werden können [130]. Somit scheint diese schnellere Methode keine gute Alternative zu sein, um Cu-SAPO-34 mit definierten Cu-Zentren zu gewinnen.



**Abbildung 29:** Röntgendiffraktogramm von H-SAPO-34, 0,05-Cu-SAPO-34 und Cu-5-SAPO-34-M2.

Die BET-Oberfläche liegt beim SAPO-34 im Bereich von 300 - 650  $\text{m}^2/\text{g}$ , was hauptsächlich von der verwendeten Charge abhängt. Durch den  $\text{NH}_4$ -Austausch wird sie leicht erhöht, nimmt jedoch nach dem Cu-Austausch wieder ab und ist etwas kleiner als in der Literatur beschrieben [159-160]. Auch die nach Methode 2 hergestellten Proben zeigen mit BET-Oberflächen im Bereich von 370 - 490  $\text{m}^2/\text{g}$  etwas niedrigere Werte als in der Originalvorschrift [157].

Die Erfahrungen zum Cu-Austausch vom Cu-SSZ-13 wurden für die Präparation der Cu-SAPO-34-Proben verwendet, sodass nur die Austauschmethode mit  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  bei Raumtemperatur genutzt wurde. Der Cu-Gehalt der Proben in Tabelle 6 umfasst einen Bereich von 0,72 - 2,77 Gew.-% und zeigt generell eine höhere Beladung als bei Cu-SSZ-13. Während beim Cu-SSZ-13 eine 0,005-molare  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ -Lösung zu einer Beladung von 1,2 Gew.-% Cu führte, wurde dieser Wert bei Cu-SAPO-34 bereits bei der Hälfte der Konzentration erreicht. Dies spricht für mehr Austauschplätze / azide Zentren im SAPO-34 als im SSZ-13. Eine Analyse der weiteren Elemente konnte mit dem AAS gerätebedingt nicht durchgeführt werden.

**Tabelle 6:** Cu-Gehalt der Cu-SAPO-34-Proben ermittelt mit AAS.

Probenname	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (RT, 24 h)	Cu-Gehalt [Gew.-%]
0,05-Cu-SAPO-34	0,05 M	2,77
0,025-Cu-SAPO-34	0,025 M	2,67 - 3,05
0,01-Cu-SAPO-34	0,01 M	2,15
0,005-Cu-SAPO-34	0,005 M	1,43
0,0025-Cu-SAPO-34	0,0025 M	1,21
0,001-Cu-SAPO-34	0,001 M	0,72

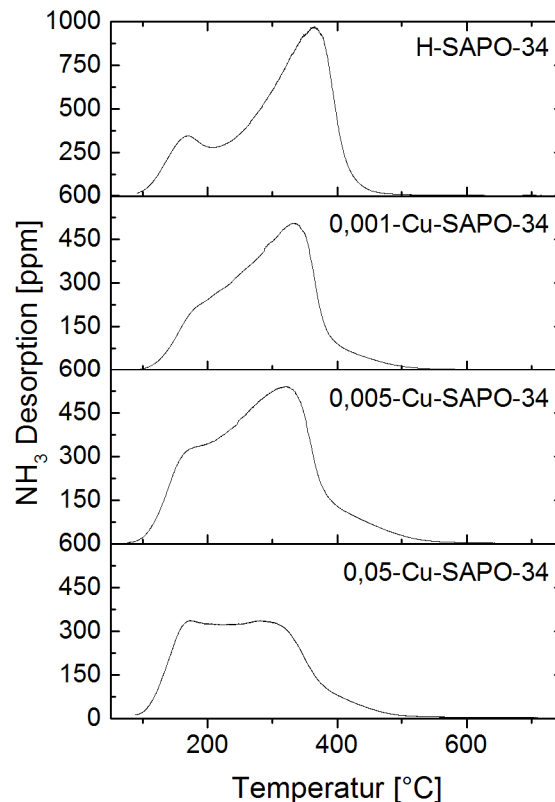
Bei den nach Methode 2 hergestellten Proben zeigt sich eine deutlich größere Breite der Cu-Beladung (Tabelle 7). Im Gegensatz zum Ionenaustausch bewirkt bereits eine kleine Erhöhung der eingesetzten Konzentration einen überproportionalen Anstieg der eingebauten Cu-Atome. Diese Sensitivität gegenüber der verwendeten Cu-Menge ist ein möglicher Grund für die höhere Beladung im Vergleich zur Vorschrift im Patent US 2010/0310440 der BASF bei der 1,42 Gew.-% für Cu-5-SAPO-34-M2 erhalten wurden [157].

**Tabelle 7:** Cu-Gehalt der Cu-SAPO-34-M2-Proben ermittelt mit AAS.

Probenname	Eingesetztes Cu (relativ)	Cu-Gehalt (relativ)	Cu-Gehalt [Gew.-%]
Cu-1-SAPO-34-M2	1	1	0,14 - 0,16
Cu-2,5-SAPO-34-M2	2,5	11,8	1,65 - 1,89
Cu-5-SAPO-34-M2	5	40	5,59 - 6,49



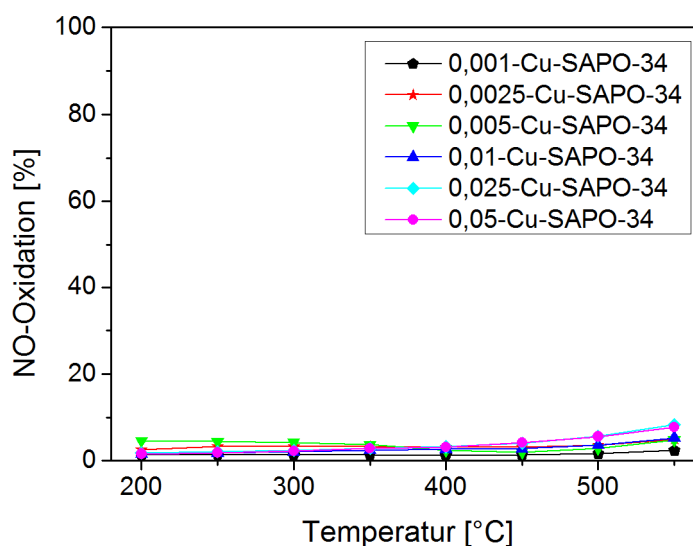
Die  $\text{NH}_3$ -Desorption (Abbildung 30) am Cu-freien H-SAPO-34 zeigt ein Signal bei ca. 165 °C, das von Lewis-aziden Zentren verursacht wird und ein breites, überlagertes Signal bei höheren Temperaturen (Maximum bei 365 °C), das auf verschiedene Brønsted-saure Zentren hinweist. Zusätzliches Cu bewirkt eine Abnahme des Hochtemperatursignals, wie es auch für Cu-SSZ-13 beobachtet wurde. Im Gegensatz zu den Messungen an Cu-SSZ-13 kann jedoch kein eindeutiges Signal den Cu-Zentren zugeordnet werden, was unter anderem der niedrigeren Brønsted-Azidität von Cu-SAPO-34 geschuldet ist [82]. Die Verschiebung des Brønsted-Signals zu niedrigeren Temperaturen und die höhere Intensität im mittleren Temperaturbereich deuten auf eine Azidität der Cu-Zentren hin, die zwischen denen der Lewis- und Brønsted-Zentren liegt.



**Abbildung 30:** Temperaturprogrammierte Desorption von  $\text{NH}_3$  an Cu-SAPO-34. Bedingungen: Adsorption von  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  bei 70 °C, anschließend Spülen mit  $\text{N}_2$  und Aufheizen in  $\text{N}_2$ -Strom mit 10 °C/min, GHSV = 50.000  $\text{h}^{-1}$ .

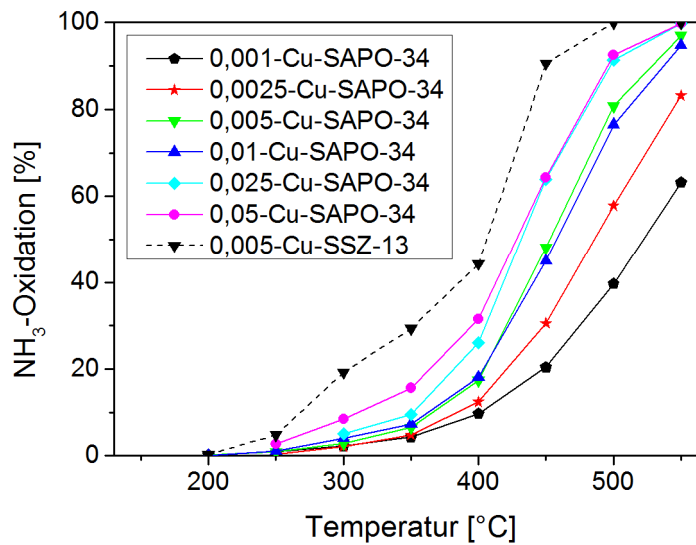
### 5.5.3. Katalytische Aktivität

Die Cu-SAPO-34-Proben zeigen alle eine sehr geringe katalytische Aktivität während der NO-Oxidation (Abbildung 31). Bei hohen Temperaturen ist zwar eine leichte Abhängigkeit von der Cu-Beladung zu beobachten, jedoch ist selbst bei hoher Beladung die Aktivität noch deutlich niedriger als bei Cu-SSZ-13. Auch wenn beide Materialien den gleichen Strukturtyp haben, können beim SAPO-34 durch die zusätzlichen Phosphoratom und den höheren Aluminiumanteil die Cu-Zentren anders mit dem Gerüst wechselwirken, was Einfluss auf die Redox-Eigenschaften haben kann. Weiterhin kann eine höhere Bindungsstärke die Mobilität der Cu-Zentren und somit die Bildung von Dimeren einschränken, an denen die Oxidation von NO stattfinden könnte [93].



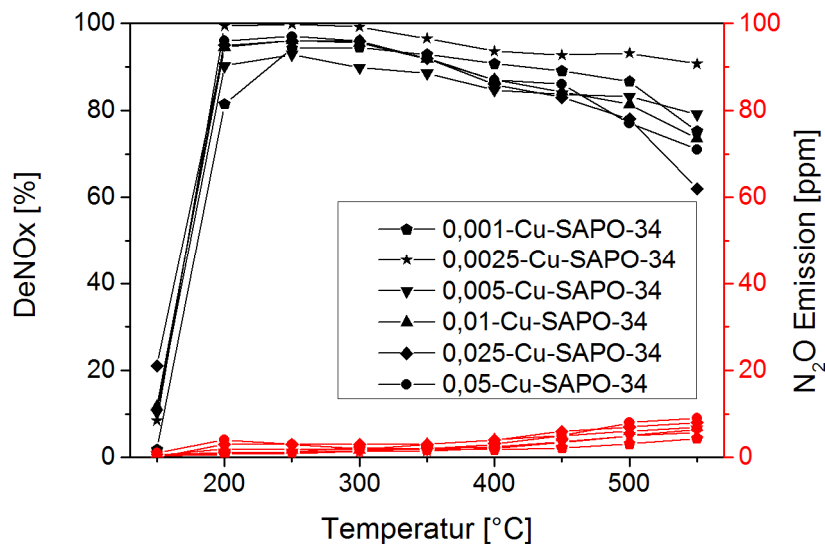
**Abbildung 31:** NO-Oxidation an Cu-SAPO-34, Reaktionsbedingungen: 1.000 ppm NO, 5 % H<sub>2</sub>O, 10 % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>; GHSV = 50.000 h<sup>-1</sup>.

Analog zum Cu-SSZ-13 tritt während der NH<sub>3</sub>-Oxidation (Abbildung 32) eine verstärkte katalytische Oxidationsaktivität durch eine höhere Cu-Beladung auf. Wie bei der NO-Oxidation ist auch hier der Umsatz deutlich niedriger als vom Cu-SSZ-13 (gestrichelte Linie), was durch eine andere Wechselwirkung der Cu-Zentren mit dem Gerüstmaterial erklärt werden kann.



**Abbildung 32:**  $\text{NH}_3$ -Oxidation an Cu-SAPO-34, Reaktionsbedingungen: 1.000 ppm  $\text{NH}_3$ , 5 %  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 %  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ; GHSV =  $50.000 \text{ h}^{-1}$ .

Unter Standard-SCR-Bedingungen zeigt die Serie von Cu-SAPO-34 mit unterschiedlicher Cu-Beladung einen hohen  $\text{NO}_x$ -Umsatz über einen breiten Temperaturbereich (Abbildung 33).

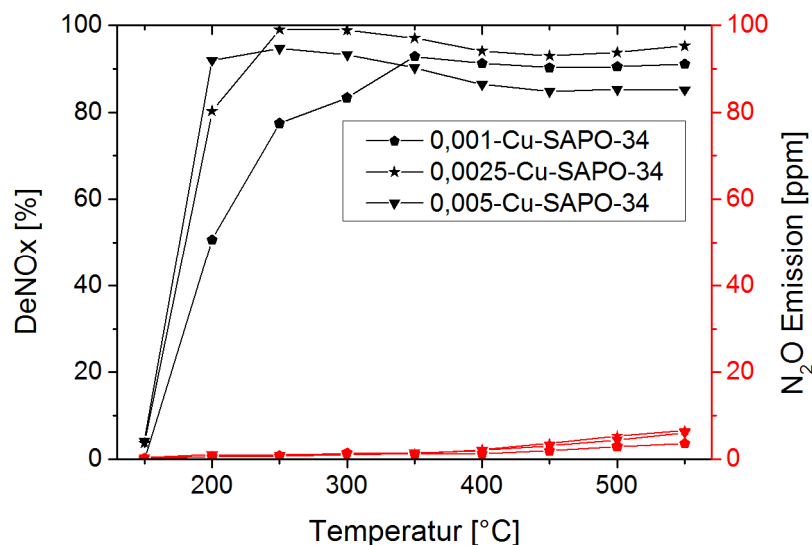


**Abbildung 33:** Standard-SCR an Cu-SAPO-34, DeNO<sub>x</sub>-Aktivität (schwarz, links) und Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$  (rot, rechts); Reaktionsbedingungen: 1.000 ppm  $\text{NO}$ , 1.000 ppm  $\text{NH}_3$ , 5 %  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 %  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ; GHSV =  $50.000 \text{ h}^{-1}$ .

Bei niedrigen Temperaturen ist eine etwas geringere Aktivität der niedrig beladenen Proben zu beobachten, was durch eine kinetische Limitierung verursacht wird. Umgekehrt findet bei hohen Temperaturen ein schlechterer Umsatz an den hoch beladenen Proben statt, da  $\text{NH}_3$  vermehrt durch die direkte  $\text{NH}_3$ -Oxidation verbraucht wird. Die Auffächerung der SCR-Aktivität bei hohen Temperaturen ist nicht so

ausgeprägt wie bei Cu-SSZ-13 (Abbildung 26), zeigt aber dennoch eine bessere Selektivität bei niedriger Beladung. Dies lässt sich auch mit der geringeren  $\text{NH}_3$ -Oxidationsaktivität in Abbildung 32 begründen. Während bei einer Temperatur von 550 °C für den Cu-SAPO-34 eine DeNO<sub>x</sub>-Selektivität von ca. 60 - 90 % erreicht wurde, zeigte der Cu-SSZ-13 eine schlechtere Selektivität von ca. 40 - 80 %. Die Selektivität bezüglich der Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$  ist mit max. 10 ppm bei Cu-SAPO-34 ebenfalls besser als bei Cu-SSZ-13 (max. 17 ppm  $\text{N}_2\text{O}$ ).

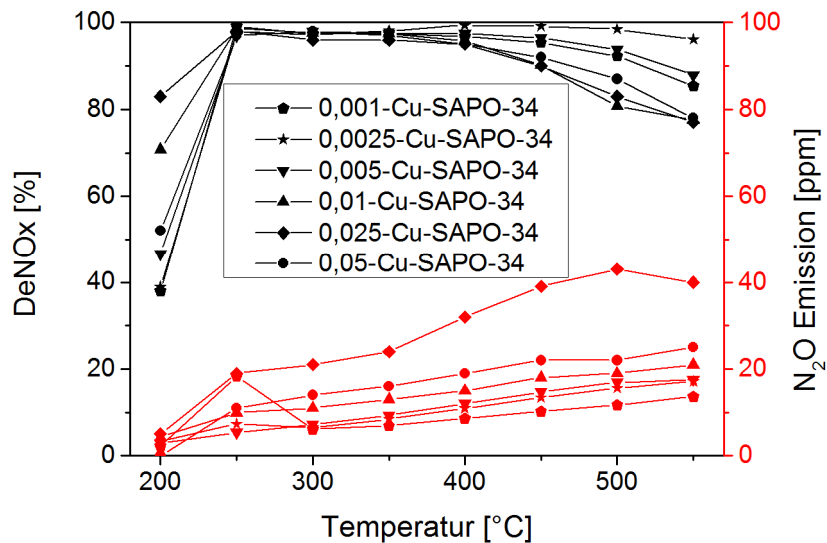
Die drei Proben mit der niedrigsten Beladung wurden zusätzlich bei einer höheren Raumgeschwindigkeit untersucht (Abbildung 34). Eine kinetische Limitierung liegt bei der niedrigsten Beladung bis 300 °C vor und ist bei den beiden anderen Proben kaum relevant. Weiterhin bleibt bei allen Proben die Hochtemperaturaktivität hoch und zeigt einen geringeren Einfluss der  $\text{NH}_3$ -Oxidation. Die Probe 0,0025-Cu-SAPO-34 stellt unabhängig von der Raumgeschwindigkeit den besten Kompromiss aus guter SCR-Aktivität im Niedrig- und Hochtemperaturbereich dar.



**Abbildung 34:** Standard-SCR an Cu-SAPO-34, DeNO<sub>x</sub>-Aktivität (schwarz, links) und Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$  (rot, rechts); Reaktionsbedingungen: 1.000 ppm NO, 1.000 ppm  $\text{NH}_3$ , 5 %  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 %  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ; GHSV = 100.000  $\text{h}^{-1}$ .

Die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität unter Fast-SCR-Bedingungen (Abbildung 35) erreicht bei 250 °C ihr Maximum und sinkt ab 400 °C abhängig vom Grad der Cu-Beladung. Wie unter Standard-SCR-Bedingungen liegt bei niedrigen Temperaturen eine kinetische Limitierung vor. Im Gegensatz zu Cu-SSZ-13 (Abbildung 28) ist sie bereits bei 200 °C für Cu-SAPO-34 zu beobachten. Stattdessen hat die  $\text{NH}_3$ -Oxidation einen deutlich geringeren Einfluss bei hohen Temperaturen als bei Cu-SSZ-13, sodass die DeNO<sub>x</sub>-Selektivität höher ist. Bei 550 °C liegt sie zwischen 75 und 95 %, wohinge-

gen bei Cu-SSZ-13 eine deutlich stärkere Auffächerung der Selektivität zu beobachten ist (DeNO<sub>x</sub>-Selektivität: 50 - 95 %).



**Abbildung 35:** Fast-SCR an Cu-SAPO-34, DeNO<sub>x</sub>-Aktivität (schwarz, links) und Bildung von N<sub>2</sub>O (rot, rechts); Reaktionsbedingungen: 500 ppm NO, 500 ppm NO<sub>2</sub>, 1.000 ppm NH<sub>3</sub>, 5 % H<sub>2</sub>O, 10 % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>; GHSV = 50.000 h<sup>-1</sup>.

#### 5.5.4. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen zu Cu-SAPO-34

Der zeolithähnliche SAPO-34 wurde entsprechend der Literatur erfolgreich mit einer hohen Oberfläche und hoher Reinheit synthetisiert und mittels wässrigen Ionenaustauschs mit Cu beladen. Hierfür wurden die Erfahrungen aus der Präparation von Cu-SSZ-13 und die gleichen Austauschbedingungen und Cu-Konzentrationen genutzt. Bei gleicher eingesetzter Konzentration wurde jedoch eine höhere Cu-Beladung erreicht, was die Notwendigkeit einer breiten Messreihe bestärkt. Ein direkter Einbau des Cu während der hydrothermalen Synthese führte zur Bildung unerwünschter Kupferoxide. Diese Route wurde nicht weiter verfolgt, weil insbesondere bei spektroskopischen Studien diese als zuschauende und damit inaktive Spezies stören würden. Für eine mechanistische Charakterisierung wären jedoch wohldefinierte Spezies notwendig.

Die erhaltenen Proben zeigen unabhängig von der Beladung eine deutlich geringere Aktivität bei der NO-Oxidation und NH<sub>3</sub>-Oxidation als der Cu-SSZ-13. Einhergehend mit der verminderten NH<sub>3</sub>-Oxidation werden unter SCR-Bedingungen bei hohen Temperaturen bessere DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten erreicht, da mehr NH<sub>3</sub> für die Reduktion von NO<sub>x</sub> zur Verfügung steht. Weiterhin können sowohl unter Standard- als auch

Fast-SCR-Bedingungen niedrige  $\text{N}_2\text{O}$ -Emissionen erreicht werden, was für zukünftige Abgasnormen relevant sein wird.

Im Vergleich zu Cu-SSZ-13 ist für Cu-SAPO-34 eine geringere Stabilität bei niedrigen Temperaturen bekannt, die eine Anwendung einschränkt. Erst durch eine Erhöhung der Stabilität kann die Relevanz gesteigert werden, sodass eine genauere Charakterisierung zum Verständnis ablaufender Prozesse (Kapitel 6) und dem Verhalten unter realitätsnahen Bedingungen (Kapitel 7) vorrangig an Cu-SSZ-13 durchzuführen ist.

## 6. Mechanistische Untersuchungen mit Röntgenabsorptions- und -Emissionsspektroskopie<sup>3</sup>

### 6.1. Motivation / Ziele

Im kleinporigen Zeolith Cu-SSZ-13 wurden die Cu-Atome ursprünglich in der Nähe des sechsgliedrigen Rings nachgewiesen [77, 141]. Weitere Studien zeigten abhängig von der Cu-Beladung und den Testbedingungen zusätzliche Austauschplätze beim achthgliedrigen Ring [84, 161]. Da die Cu-Atome abhängig von den Bedingungen mobil sein und Dimere bilden können (siehe auch Kapitel 2.4) [106], ist eine genaue Untersuchung unter *operando*-Bedingungen notwendig, um das Katalysatorverhalten unter Reaktionsbedingungen richtig interpretieren zu können. Hierzu bietet sich Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) an, da sie eine elementspezifische Betrachtung unter Reaktionsbedingungen ermöglicht und nicht auf idealisierte Bedingungen wie Vakuum, niedrige Temperatur oder Abwesenheit von Wasser angewiesen ist. Weiterhin wird nur das untersuchte Element betrachtet, sodass nicht-reaktive Reaktanden (z.B. NH<sub>3</sub> an Brønsted-Zentren) die Messung nicht negativ beeinflussen.

Mit XAS wurde bereits das dynamische Redoxverhalten der Cu-Atome im Chabasitgerüst nachgewiesen, welches insbesondere unter Standard-SCR-Bedingungen auftritt [107, 162-163]. Ähnlich wie bei Fe-Zeolithen ist es auf eine Reaktion von NO mit NH<sub>3</sub> zurückzuführen, allerdings konnte bei Cu-Proben bereits eine Reduktion allein durch NH<sub>3</sub> beobachtet werden [154, 156]. Auch wenn es generelle Ähnlichkeiten zwischen den verschiedenen Katalysatoren gibt, werden die adsorbierten Spezies und ablaufenden Reaktionsschritte kontrovers diskutiert. Bei groß-

---

<sup>3</sup> Teile dieser Arbeit wurden in folgenden Publikationen veröffentlicht:

- [1] „Structural snapshots of the SCR reaction mechanism on Cu-SSZ-13“, T. Günter, H. W. P. Carvalho, D. E. Doronkin, T. Sheppard, P. Glatzel, A. J. Atkins, J. Rudolph, C. R. Jacob, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 9227-9230.
- [2] „HERFD-XANES and XES as complementary operando tools for monitoring the structure of Cu-based zeolite catalysts during NO<sub>x</sub>-removal by ammonia SCR“, T. Günter, D. E. Doronkin, H. W. P. Carvalho, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt *J. Phys. Conf. Ser.* **2016**, 712, 012071.
- [3] „The SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> examined by novel X-ray emission and X-ray absorption methods“, T. Günter, D. Doronkin, A. Boubnov, H. Carvalho, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, *Top. Catal.* **2016**, 59, 866-874.

und mittelporigen Zeolithen wurde eine Reaktion von adsorbiertem  $\text{NH}_3$  mit  $\text{NO}$  aus der Gasphase (Eley-Rideal-Mechanismus) oder mit oxidativ adsorbiertem  $\text{NO}$  vorgeschlagen [164-165]. Am kleinporigen Zeolith Cu-SSZ-13 wurden eine nicht-dissoziative Adsorption von  $\text{NH}_3$  und die Bildung von Nitrosyl-Gruppen ( $\text{NO}^+$ ) beobachtet [166-167]. Mittels *in situ* EPR-Spektroskopie konnte an Cu-SAPO-34 die Wechselwirkung von  $\text{NO}$  und  $\text{NH}_3$  an den  $\text{Cu}^{2+}$ -Atomen nachgewiesen werden [168]. Neben den reaktiven Gasen liegt im Abgas immer  $\text{H}_2\text{O}$  vor, welches die SCR-Reaktion aktiv beeinflusst, *operando*-Messungen mit DRIFT-Spektroskopie aber deutlich erschweren würde. Beim Cu-SSZ-13 wurde ein positiver Effekt auf die SCR-Aktivität festgestellt, allerdings auch eine Inhibierung der  $\text{NO}$ -Oxidation [79, 93]. Die meisten Studien, die die Interaktion der Reaktanden mit den Metallzentren beschreiben, wurden jedoch nicht unter *operando*-Bedingungen durchgeführt, obwohl deren Notwendigkeit unter anderem von Ribeiro et al. [139, 163] gezeigt wurde. Durch die Kombination neuer Röntgenabsorptions- und -emissionsmethoden (insbesondere HERFD-XANES und valence-to-core XES) können unter *operando*-Bedingungen sowohl der Oxidationszustand und die Koordination der Cu-Atome, als auch die Art der koordinierenden Liganden bestimmt werden [98, 154]. Das Prinzip der Methoden wurde in Kapitel 4.2.6 bereits ausführlich beschrieben. Die deutlich höhere Energieauflösung im Vergleich zu konventionellem XAS ermöglicht so eine detailliertere Betrachtung der Absorptionskante und der enthaltenen Signale, die Informationen über Oxidationszustand und Koordination enthalten. Durch vtc-XES können koordinierende Atome mit ähnlicher Massenzahl (z.B. N und O) unterschieden werden, was mit EXAFS nicht möglich wäre. Durch theoretische Simulationen kann ein zusätzliches Verständnis zu den strukturabhängigen Signalen in den Spektren erhalten werden. Diese Methoden sollten in diesem Kapitel verwendet werden, um den Reaktionsmechanismus der Standard-SCR am Cu-SSZ-13 unter Reaktionsbedingungen zu betrachten und aufzuklären. Hierzu wurde die optimierte Probe 0,005-Cu-SSZ-13 (1,2 Gew.-% Cu;  $n_{\text{Si}}:n_{\text{Al}}$ -Verhältnis = 15,9;  $n_{\text{Cu}}/n_{2\text{Al}} = 40\%$ ) aus Kapitel 5.4 verwendet, deren Anteil an Zuschauerspezies minimiert wurde, um einen möglichst hohen Anteil aktiver Cu-Spezies zu erhalten. Die Projektstruktur baut dabei auf einer gemeinsamen vorangegangenen Studie mit A. Boubnov auf, in der erstmals mit diesen *operando* Methoden der Reaktionsmechanismus am SCR-Katalysator Fe-ZSM-5 aufgeklärt werden konnte.

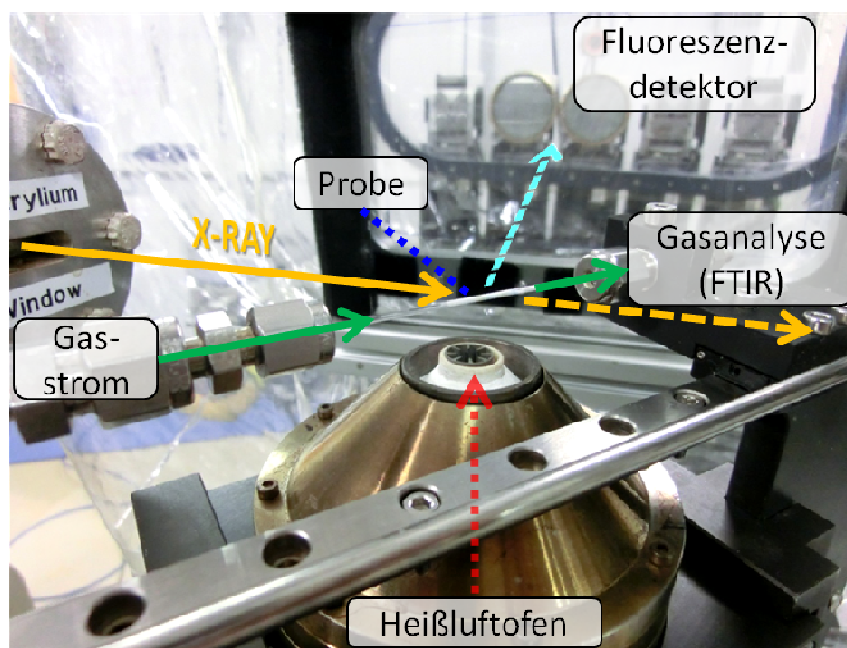


## 6.2. Vorgehensweise

Zur möglichst realistischen Übertragung der Katalysatoreigenschaften auf Modellbedingungen wurde ein Mikroreaktoraufbau gewählt, der ähnliche Strömungseigenschaften wie der Laborreaktor hat und auf die gewünschte Reaktionstemperatur geheizt werden kann, sodass vergleichbare katalytische Aktivität erhalten werden. Die Raumgeschwindigkeit und die Gaskonzentrationen wurden passend zu den Laborbedingungen gewählt. Die Standard-SCR-Reaktion umfasst NO, NH<sub>3</sub> und O<sub>2</sub> als Hauptreaktanden, sowie H<sub>2</sub>O, welches einen Einfluss auf die Reaktivität hat. Um die ablaufenden Reaktionen an den Cu-Zentren verstehen zu können, müssen sowohl die Gesamtreaktion, als auch die Wechselwirkungen der einzelnen Reaktanden mit dem Katalysator systematisch betrachtet werden. Hierzu wurde der Katalysator den einzelnen Gasen und verschiedenen Gasmischungen (Details siehe Kapitel 6.3) ausgesetzt. Die dazugehörigen HERFD-XANES und XES-Spektren sollten untereinander, mit Referenzen und berechneten Spektren verglichen werden, um ablaufende Prozesse aufzuklären. Die simulierten XES-Spektren wurden hierzu von der Gruppe von Prof. Christoph Jacob berechnet.

## 6.3. Versuchsaufbau und Durchführung

Die HERFD-XANES und XES-Messungen wurden an der Strahllinie ID26 des ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, Frankreich) durchgeführt. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 36 abgebildet. Der Katalysator (7 mg Probe, Siebfraktion 100 - 200 µm, 8 mm Katalysatorbettlänge) ist in einer Quarzglas-kapillare, die als Festbettreaktor dient [169-170], über einem Heißluftofen (FMB Oxford) positioniert [171]. Die gewählte Siebfraktion erlaubte eine Vermeidung möglicher Stofftransportlimitierungen, die die Aktivität stark beeinflussen können [170, 172]. Die Gase wurden mit Massendurchflussreglern dosiert und die Gaszusammensetzung mit einem online FTIR-Spektrometer (MKS 2030) gemessen. Die katalytische Aktivität wurde bei 200 °C und 400 °C (nur SCR) und einem Gasstrom von 25 - 30 ml/min aufgezeichnet. Die dosierte Gaszusammensetzung bestand aus 0 - 1000 ppm NO, 0 - 1000 ppm NH<sub>3</sub>, 10 % O<sub>2</sub>, 0 - ~1,5 % H<sub>2</sub>O in He (reaktive Gasmischungen) oder 21 % O<sub>2</sub>, 0 - ~1,5 % H<sub>2</sub>O in He (synthetische Luft) oder reinem He.



**Abbildung 36:** Kapillaraufbau an Strahllinie ID26, ESRF. Die Probe ist in einer Kapillare über einem Ofen positioniert und an Gasdosierung und -analytik angeschlossen. Der Röntgenstrahl scheint auf die Probe und das emittierte Fluoreszenzsignal wird über Spiegel auf einen Detektor gelenkt.

Die genauen Bedingungen sind in Tabelle 8 aufgelistet. Die Raumgeschwindigkeit wurde konstant bei  $200.000 \text{ h}^{-1}$  gehalten, um eine direkte Vergleichbarkeit mit den Laborergebnissen zu ermöglichen.

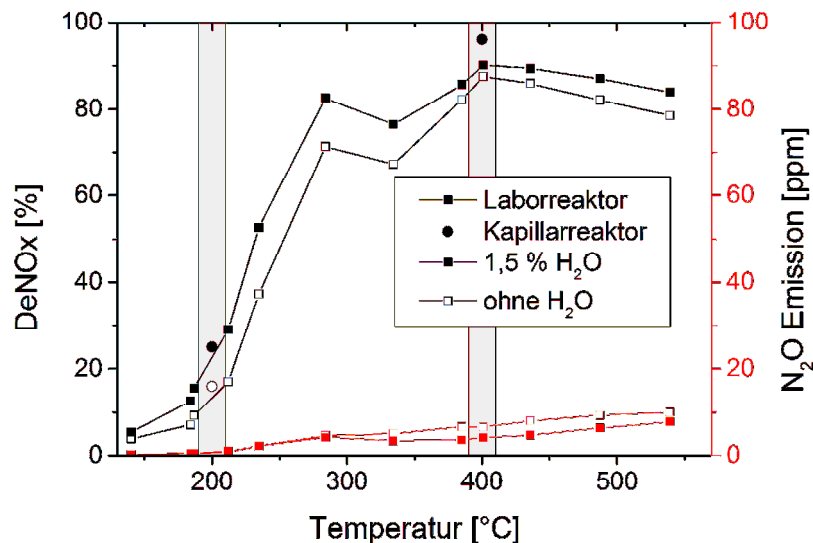
**Tabelle 8:** Gaszusammensetzung der verschiedenen Testbedingungen.

#	Bedingung	Temperatur	Gaskonzentrationen				
			NH <sub>3</sub> [ppm]	NO [ppm]	H <sub>2</sub> O [%]	O <sub>2</sub> [%]	He
1	O <sub>2</sub> + He	20 °C	-	-	-	21	Rest
2	O <sub>2</sub> + He	200 °C	-	-	-	21	Rest
3	He	200 °C	-	-	-	-	100 %
4	O <sub>2</sub> + He + H <sub>2</sub> O	200 °C	-	-	1,5	10	Rest
5	NO + O <sub>2</sub> + He + H <sub>2</sub> O	200 °C	-	1000	1,5	10	Rest
6	NO + O <sub>2</sub> + He	200 °C	-	1000	-	10	Rest
7	NO + He	200 °C	-	1000	-	-	Rest
8	NH <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + He	200 °C	1000	-	-	10	Rest
9	NH <sub>3</sub> + He	200 °C	1000	-	-	-	Rest
10	NH <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + He + H <sub>2</sub> O	200 °C	1000	-	1,5	10	Rest
11	NH <sub>3</sub> + NO + O <sub>2</sub> + He + H <sub>2</sub> O	200 °C	1000	1000	1,5	10	Rest
12	NH <sub>3</sub> + NO + O <sub>2</sub> + He	200 °C	1000	1000	-	10	Rest
13	NO + He	200 °C	-	1000	-	-	Rest

Der Röntgenstrahl hatte eine Größe von 0,2 x 1 mm und wurde auf den Katalysatoranfang ausgerichtet. Einige Spektren wurden zusätzlich an mehreren Positionen entlang des Katalysatorbetts aufgenommen. Referenzproben wurden zu Tabletten (Durchmesser: 1,3 cm) gepresst und mit einer Strahlgröße von 0,2 x 0,7 mm vermessen. Weitere Informationen zur strahllinienspezifischen Details sind in Kapitel 4.2.6 zu finden.

## 6.4. Ergebnisse Operando XANES & XES

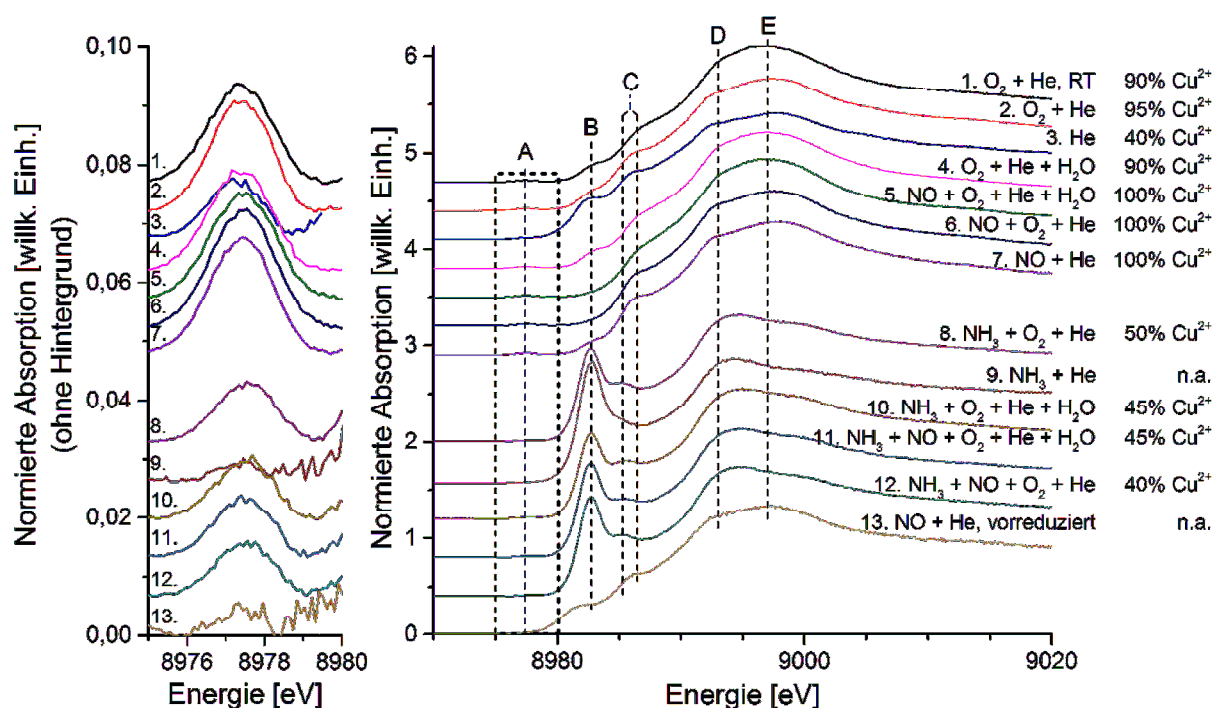
Die Vergleichbarkeit der Reaktionsbedingungen im Kapillarreaktor und Laborreaktor wird durch die ähnliche katalytische Aktivität in Abbildung 37 (im grau eingefärbten Bereich) deutlich. Die untersuchten Bedingungen des Kapillarreaktors bei 200 °C und 400 °C führten unter Standard-SCR-Bedingungen sowohl in Anwesenheit, als auch in Abwesenheit von H<sub>2</sub>O zu DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten, die die des Laborreaktors widerspiegeln.



**Abbildung 37:** Vergleich der Standard-SCR-Aktivität der Probe 1,2%-Cu-SSZ-13 im Laborreaktor und im Kapillarreaktor an der ESRF (während der spektroskopischen Messungen; vergleichende T-Region grau eingefärbt), DeNO<sub>x</sub>-Aktivität (schwarz, links) und Bildung von N<sub>2</sub>O (rot, rechts); Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO, 1000 ppm NH<sub>3</sub>, 10 % O<sub>2</sub>, 0 - 1,5 % H<sub>2</sub>O, GHSV = 200.000 h<sup>-1</sup>.

### 6.4.1. Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (XANES)

HERFD-XANES-Messungen wurden unter Standard-SCR-Bedingungen mit und ohne H<sub>2</sub>O und unter ausgewählten Modellbedingungen durchgeführt. Die Spektren in Abbildung 38 wurden am Beginn des Katalysatorbetts aufgenommen und weisen auf den ersten Blick deutliche Unterschiede zwischen Bedingungen mit und ohne NH<sub>3</sub> auf. Kleine, jedoch nicht zu vernachlässigende Unterschiede sind allerdings für alle Bedingungen zu beobachten, was die Notwendigkeit dieser Vielzahl verschiedener Gaszusammensetzungen bestärkt. Zum Vergleich sind in Abbildung 39 Spektren von Referenzproben mit bekannten Strukturen dargestellt.



**Abbildung 38:** HERFD-XANES (rechts) und Vorkantenbereich (Signal A) nach Abzug des Hintergrunds (links) von Cu-SSZ-13 während der SCR sowie unter Modellgaszusammensetzungen bei 200 °C (Reaktionsbedingungen entsprechend Tabelle 8). Die Raumgeschwindigkeit wurde konstant bei 200.000 h<sup>-1</sup> gehalten, um eine direkte Vergleichbarkeit mit den Laborergebnissen zu ermöglichen.

Das Spektrum der unbehandelten Probe in synthetischer Luft bei Raumtemperatur (Bedingung 1) enthält für Cu-SSZ-13 typische spektroskopische Merkmale [154]. Im Vorkantenbereich ist ein schwaches Signal **A** bei 8977,4 eV sichtbar, das im linken Teil der Abbildung 38 vergrößert dargestellt ist und auf einen 1s → 3d Übergang in Cu<sup>2+</sup> zurückzuführen ist (vgl. Spektren von Cu<sup>2+</sup>-Referenzen in Abbildung 39) [173]. Dieser ist nur für Cu<sup>2+</sup> mit seiner d<sup>9</sup>-Konfiguration und nicht für Cu<sup>+</sup> mit d<sup>10</sup>-Konfiguration erlaubt, sodass eine quantitative Abschätzung des Oxidationszustands vorgenommen werden kann. Hierzu wurde von diesem Bereich der

Hintergrund abgezogen und die Fläche des Vorkantenpeaks integriert, wobei die am höchsten oxidierten Zustände als Referenz für  $\text{Cu}^{2+}$  verwendet wurden. Die kleine Schulter **B** (8982,7 eV) wird durch einen  $1s \rightarrow 4p$  Übergang von zweifach koordiniertem  $\text{Cu}^+$  hervorgerufen (siehe auch ausgeprägtes Signal bei  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Referenz in Abbildung 39) [107]. Eine zweite Schulter **C** liegt bei 8986,5 eV vor und ist auf einen  $1s \rightarrow 4p$  Übergang in zweifach koordiniertem  $\text{Cu}^{2+}$  mit Ligand  $\rightarrow$  Metall Ladungstransfer zurückzuführen [154, 174]. Veränderungen in der Koordinationssphäre führen zusätzlich zu Änderungen der Signale **D** und **E**.

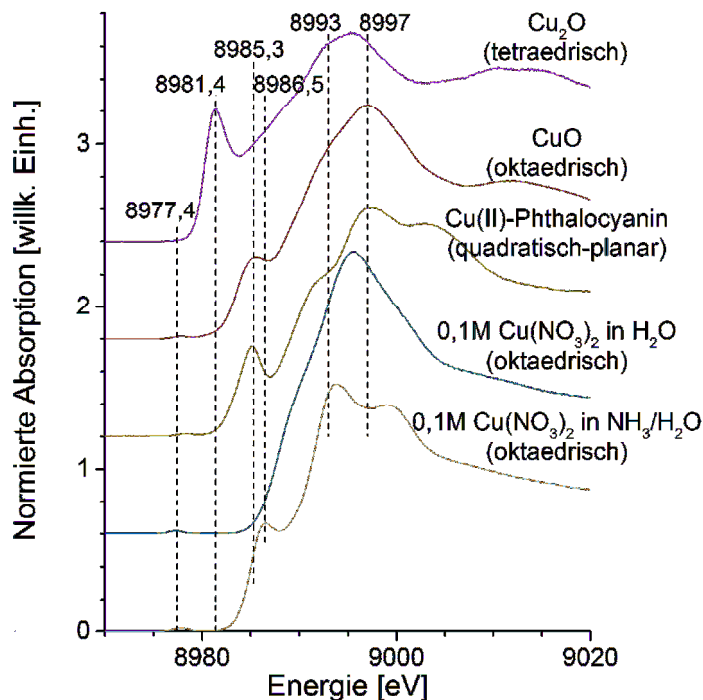
Ein ähnliches Profil wurde bei 200 °C in Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$  (Bed. 4) erhalten und entspricht hydratisierten  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen. Durch kurzzeitiges Ausheizen der Probe bei 550 °C wurde das Spektrum 2 unter wasserfreien Bedingungen erhalten, unter der die Signale **A**, **B** und **C** etwas intensiver auftreten. Die Absorptionskante zeigt ein schärferes Signal **E** bei 8997 eV mit einer Schulter **D** bei 8993 eV, was auf Veränderungen hin zu tetraedrisch-verzerrter Koordination durch Dehydratisierung hinweist [175]. Nach Entfernen der  $\text{O}_2$ -Zufuhr (Bed. 3) lässt sich eine Abnahme des Vorkantensignals **A** beobachten, was auf eine Autoreduktion zurückzuführen ist (60 %  $\text{Cu}^+$ ).

Wird der Einfluss reaktiver Gase betrachtet, so führt eine NO-Dosierung hauptsächlich zu Veränderungen bei den spektroskopischen Merkmalen **B** und **C**. Die Dosierung von ausschließlich NO und He (Bed. 7) führt verglichen mit Bed. 2 ( $\text{O}_2/\text{He}$ ) zu einem intensiveren Signal **C** und Abnahme von **B**. Durch zusätzliches  $\text{O}_2$  (Bed. 6) nimmt das Signal **B** weiter ab, was auf eine vollständige Abwesenheit von  $\text{Cu}^+$  hindeutet. Das bis dahin anwesende  $\text{Cu}^+$  könnte durch Spuren von  $\text{NO}_2$  oxidiert worden sein. Nach zusätzlicher Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  (Bed. 5) ist Schulter **C** nicht mehr sichtbar. Diese Ergebnisse zur Interaktion mit NO schließen eine Reduktion von  $\text{Cu}^{2+}$  durch NO bei 200 °C aus. Unter SCR-Bedingungen ist jedoch eine Reduktion zu erwarten, sodass zusätzlich die Wechselwirkung von NO mit  $\text{Cu}^+$  betrachtet wurde, welches durch Reduktion in 5 %  $\text{H}_2/\text{He}$  bei 550 °C erzeugt werden sollte (Bed. 13). Da allerdings bei 8981 eV eine Schulter auftritt, liegt vermutlich eine Überreduktion zu  $\text{Cu}^0$  vor, was keine zweifelsfreie Interpretation zulässt [175-176].

Die zweite Gruppe an Spektren (Bed. 8 - 12) wurde bei Bedingungen aufgenommen, die  $\text{NH}_3$  beinhalten. Sie zeigen ein intensives Signal **B**, das vermutlich auf eine lineare Koordination der Cu-Zentren zurückgeführt werden kann [154, 174, 177]. Die höchste Intensität wurde unter Dosierung von nur  $\text{NH}_3$  in He (Bed. 9) gemessen,

zusammen mit einem vollständigen Rückgang des für  $\text{Cu}^{2+}$  typischen Signals **A**, sodass auf eine Reduktion aller Cu-Zentren zu  $\text{Cu}^+$  geschlossen werden kann. Die Position dieses  $1s \rightarrow 3d$ -Übergangs ist um 0,2 eV zu höheren Energien verschoben, was vermutlich auf eine Änderung der Koordinationsgeometrie oder eine höhere Ligandenfeldaufspaltung zurückgeführt werden kann [178]. Die Kombination von  $\text{NH}_3$  mit oxidierenden Bedingungen (Bed. 8, 10) resultiert in einer leichten Abnahme des Signals **B** (höhere Koordinationszahl und mehr oxidiert) und gleichzeitiger Anwesenheit von  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Cu}^{2+}$ . Da bei der verwendeten Temperatur keine  $\text{NH}_3$ -Oxidation beobachtet wurde, kann eine Reaktion ausgeschlossen werden. Somit liegt eine konkurrierende (oder dreifach-koordinierte) Adsorption von  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  an den Cu-Zentren vor, wie sie auch mit Temperaturprogrammierter Desorption von Ammoniak ( $\text{NH}_3$ -TPD) (siehe Abbildung 22 in Kapitel 5.4.2) und an anderen Cu-Systemen nachgewiesen wurde [179-180].

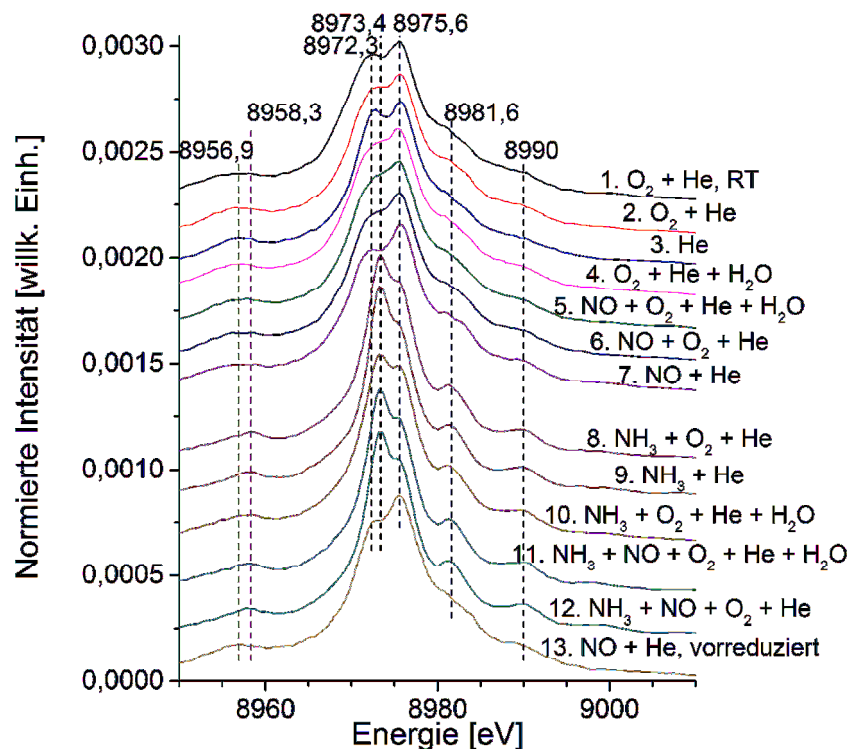
Die Dosierung der Standard-SCR-Mischung  $\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{O}_2$  (Bed. 12) führt zu einem NO-Umsatz von 18 % und einem Spektrum, welches ähnlich zur Dosierung von  $\text{NH}_3$  und  $\text{O}_2$  (Bed. 8) ist. Ein vergleichbarer Effekt wurde bei der realistischeren SCR-Mischung mit Wasser (Bed. 11) im Vergleich zu Bed. 10 erhalten.



**Abbildung 39:** HERFD-XANES von Referenzproben mit bekannter Struktur, gemessen an gepressten Tabletten (Spektren 1-3 von oben) oder in wässriger Lösung (Spektren 4-5 von oben).

## 6.4.2. Röntgenemissionsspektroskopie (XES)

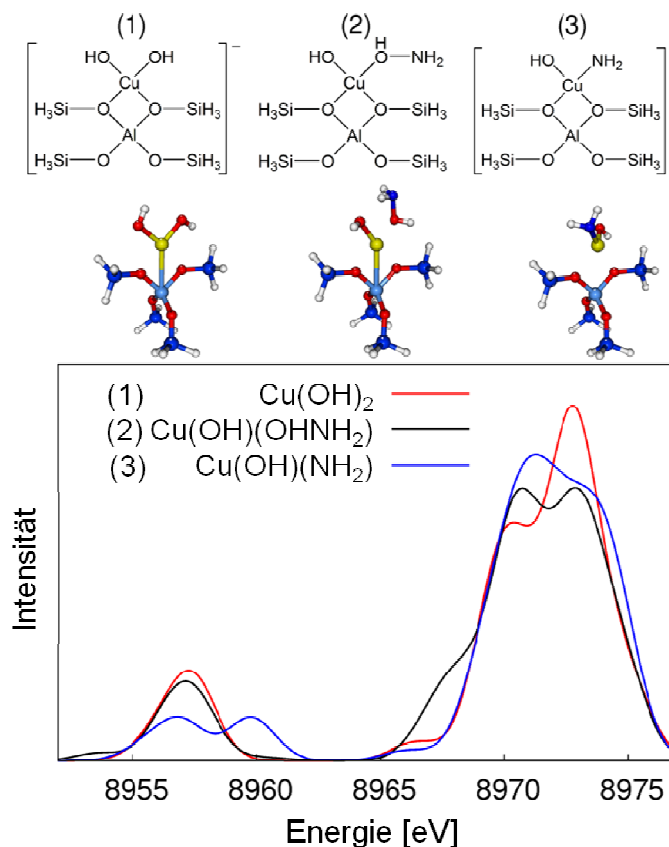
Die Röntgenemissionsspektren in Abbildung 40 lassen sich wie die HERFD-XANES-Spektren in zwei Gruppen mit ähnlichen Signalen einteilen, da auch hier die Anwesenheit von  $\text{NH}_3$  das Aussehen der Spektren deutlich verändert. Zur Zuordnung des am Cu koordinierenden Atoms ist der  $\text{K}\beta$ -Bereich um 8957 eV ausschlaggebend, da die Position dieses Signals elementspezifisch ist (siehe Abbildung 10 in Kapitel 4.2.6). Der besser sichtbare  $\text{K}\beta_{2,5}$ -Übergang hängt stark von äußeren Molekülorbitalen ab, deren energetische Lage empfindlich auf Änderungen in der Koordination und Geometrie reagiert [181]. Für eine genaue Zuordnung stehen bisher nicht genügend Rechnungen zur Verfügung, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.



**Abbildung 40:** vtc-XES von Cu-SSZ-13 während der SCR sowie unter Modellgaszusammensetzungen bei 200 °C (Reaktionsbedingungen entsprechend Tabelle 8). Die Raumgeschwindigkeit wurde konstant bei 200.000  $\text{h}^{-1}$  gehalten, um eine direkte Vergleichbarkeit mit den Laborergebnissen zu ermöglichen.

Bei genauer Betrachtung des  $\text{K}\beta$ -Bereichs lässt sich nach Dosierung von  $\text{NH}_3$  neben dem Signal bei 8956,9 eV ein weiteres Signal bei 8958,3 eV erkennen, das entweder als Verbreiterung des ersten Signals (beide Signale sind vorhanden (Bed. 9 - 11)) oder als Verschiebung (Bed. 8 und 12) auftritt. Dieses Signal wurde auch von Giordanino et al. [154] beobachtet und kann unterstützt durch DFT-Berechnungen von der kooperierenden Gruppe um Prof. Christoph Jacob (TU

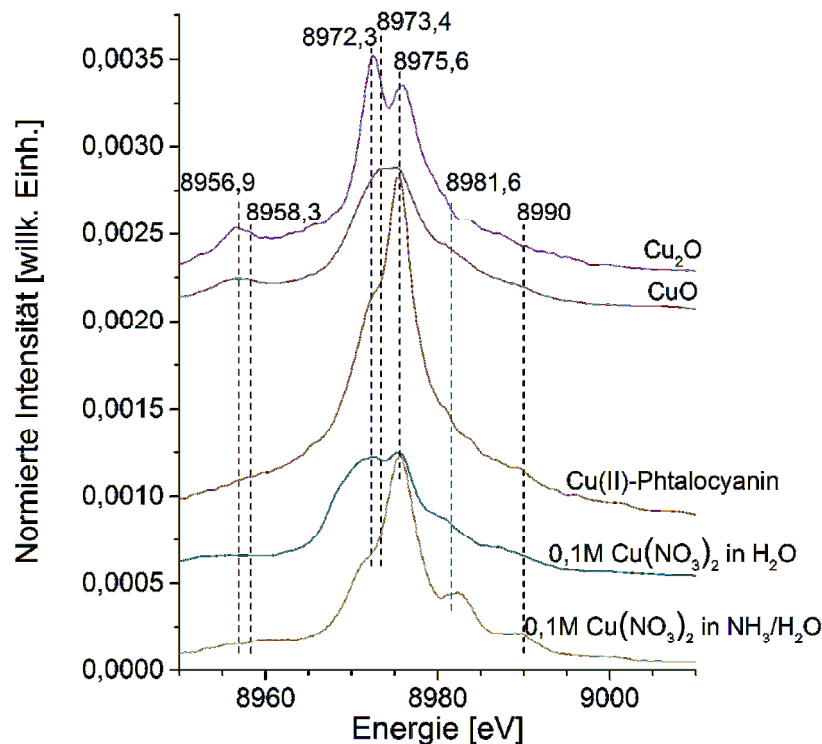
Braunschweig) in Abbildung 41 einer direkten Koordination eines N-Atoms an Cu zugeordnet werden. Diese elementspezifische Verschiebung ist unabhängig vom Zentralatom und charakteristisch für die koordinierenden Atome, wie es bereits an anderen Verbindungen (z.B. CrN, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MnF<sub>2</sub>) gezeigt werden konnte [133, 135, 137, 182]. Eine weitere Bestätigung findet sich in den Spektren von Modellverbindungen mit bekannter Struktur, bei denen ebenfalls die O- und N-spezifischen Signale zu beobachten sind (Abbildung 42). Unter Reaktionsbedingungen konnten keine Anzeichen für eine Adsorption des NH<sub>3</sub> über Hydroxylgruppen am Cu gefunden werden. Dies steht im Gegensatz zum beobachteten Fe-O<sup>+</sup>H-NH<sub>x</sub> bei Fe-ZSM-5, welches in unserer vorhergehenden Studien nachgewiesen werden konnte [98]. Im K $\beta$ <sub>2,5</sub>-Bereich wird das Signal bei 8972,3 eV in Anwesenheit von NH<sub>3</sub> verschoben nach 8973,4 eV und erreicht die höchste Intensität bei NH<sub>3</sub>/He (Bed. 9). Die Signale bei 8981,6 und 8990 eV werden durch die Adsorption von NH<sub>3</sub> ebenfalls verstärkt und deuten auf eine veränderte Geometrie des Cu-Komplexes hin. Ein Einfluss des Oxidationszustands auf die Spektren kann ausgeschlossen werden, da eine Adsorption von NO auf die oxidierte und reduzierte Probe (Bed. 7 vs. 13) keine deutlichen Unterschiede hervorruft.



**Abbildung 41:** Berechnete vtc-XES von Modellstrukturen zur Untersuchung des Ligandeneffekts auf das K $\beta$ -Signal, erstellt von Kooperationspartner Prof. Christoph Jacob et al.



Die  $\text{NH}_3$ -freien Bedingungen führten nur zu geringen Unterschieden in der Intensität der  $\text{K}\beta_{2,5}$ -Signale. In der reinen  $\text{NO}/\text{He}$ -Atmosphäre (Bed. 7) ist eine leichte Verbreiterung des  $\text{K}\beta$ -Signals im Vergleich zum dehydratisierten Katalysator (Bed. 3) zu verzeichnen, jedoch kein eindeutiges Signal bei 8958,3 eV durch Koordination via N am Cu-Atom. In Anwesenheit von  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ist diese Verbreiterung nicht mehr zu beobachten und die Dosierung von  $\text{NO}$  hat keinen Einfluss auf die Spektren. Dies deutet auf einen inhibierenden Effekt von  $\text{H}_2\text{O}$  hin [93] und eine schwache Adsorption des  $\text{NO}$  vermutlich über das O-Atom als Isonitrosyl-Ligand, was eine leichte Veränderung in der Koordination des Cu-Zentrums hervorrufen kann. Interessanterweise zeigt sich im Vergleich zu Fe-ZSM-5 kein zusätzliches  $\text{K}\beta$ -Signal im niedrigen Energiebereich, welches einem positiv polarisierten oder dreifach koordinierten O-Atom zugeordnet werden könnte, wie bei  $\text{Fe-O}^+\text{H-NO}$  [98].



**Abbildung 42:** vtc-XES von Referenzproben mit bekannter Struktur, gemessen an gepressten Tabletten (Spektren 1-3 von oben) oder in wässriger Lösung (Spektren 4-5 von oben).

### 6.4.3. Ortsaufgelöste Spektroskopie

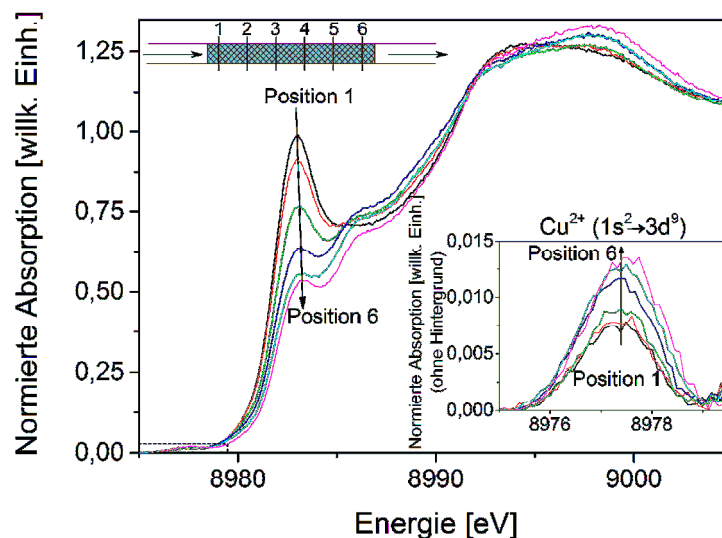
Ein Nachteil vieler Charakterisierungsmethoden in der Katalyse ist das integrale Messverfahren, welches Eigenschaften des gesamten Katalysatorbetts oder zumindest eines großen Bereichs mittelt. Da gerade bei hohen Reaktionsraten nur ein Teil des Katalysatorbetts aktiv ist, stellt die gezielte Charakterisierung verschiedener

Zonen eine Herausforderung für die verschiedenen Methoden dar. An Wabenkörpern wurde bereits mit Kapillartechnik der Verlauf der Gaszusammensetzung entlang des Katalysators gemessen, was ein besseres Verständnis der Kinetik ermöglicht [183-185]. Eine komplementäre Charakterisierung der Prozesse an den katalytisch aktiven Zentren erfordert ein entsprechendes Zelldesign und eine hohe räumliche Auflösung, wie sie beispielsweise mit einem gut fokussierten Röntgenstrahl erreicht werden kann. An Rh-basierten Katalysatoren zur Partialoxidation von Methan und an SCR-Katalysatoren konnte bereits die Variation des Oxidationszustands entlang des Katalysatorbetts beobachtet werden [156, 186]. Durch zusätzliche zeitliche Auflösung ließ sich bei der CO-Oxidation sogar die Bildung und Bewegung von Hot Spots entlang des Katalysatorbetts verfolgen [187].

In einer gemeinsamen Studie mit D. E. Doronkin konnte bereits unter Verwendung von konventionellem XAS bei verschiedenen Fe-basierten Zeolithen und Cu-SAPO-34 ein Gradient entlang des Reaktors unter SCR-Bedingungen beobachtet werden [156].

Im Rahmen der in den Kapiteln 6.4.1 und 6.4.2 beschriebenen Studie wurden unter relevanten Bedingungen erstmals auch orts aufgelöst HERFD-XANES und XES am SCR-Katalysator Cu-SSZ-13 aufgenommen. Unter nicht reaktiven Bedingungen (z.B. NO-Oxidation bei niedrigen Temperaturen) wurden keine signifikanten Änderungen der Spektren entlang des gesamten Katalysatorbetts (Länge: 8 mm, Abstand der Messpunkte: ca. 1,5 mm) beobachtet, was auch zu erwarten ist, da die Gaszusammensetzung an allen Messpunkten gleich war. Findet jedoch eine Reaktion am Katalysator statt, kann dies nicht nur am Umsatz der Gase gemessen, sondern auch eine Änderung der Spektren beobachtet werden. Bei 400 °C findet unter Standard-SCR-Bedingungen ein nahezu vollständiger Umsatz des NO statt (GHSV = 200.000 h<sup>-1</sup>) (siehe Abbildung 37). In Abbildung 43 sind die zugehörigen HERFD-XANES-Spektren von 6 Positionen (Spotgröße: 200 x 1.000 μm<sup>2</sup>) entlang des Katalysatorbetts dargestellt, die unter stationären Reaktionsbedingungen gemessen wurden. Es zeigt sich eine kontinuierliche Zunahme des kleinen Vorkantensignals bei 8977,4 eV vom Reaktoreingang zum -ausgang (vergrößerter Bereich in Abbildung 43). Diese Beobachtungen werden durch die abnehmende Intensität des Hauptsignals bei 8983 eV unterstützt, das auf linear koordinierte Cu<sup>+</sup>-Ionen zurückzuführen ist [107, 174, 188]. Da sich beide Signale über das gesamte Katalysatorbett verändern und nicht an einer Position einen gleichbleibenden Wert erreichen, scheint

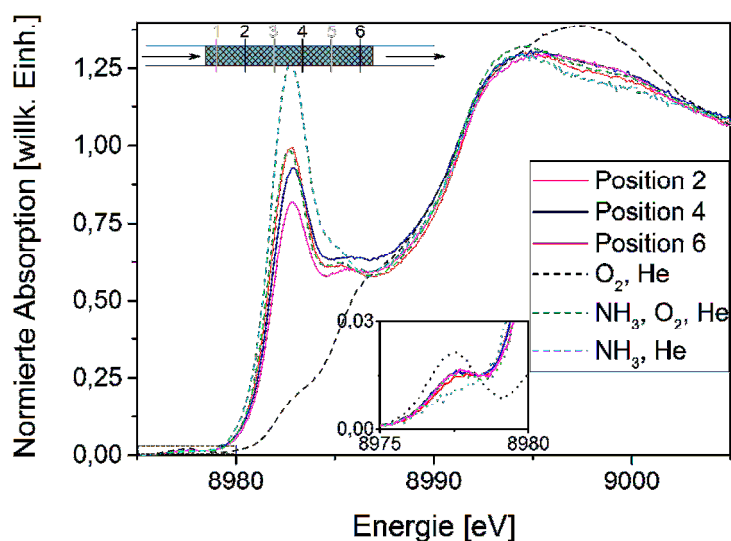
die SCR-Reaktion unter diesen Bedingungen einen Großteil des Katalysators zu beanspruchen. Eine quantitative Auswertung des Vorkantensignals bei 8977,4 eV mit  $\text{Cu}^+$ - und  $\text{Cu}^{2+}$ -Referenzen (siehe Kapitel 6.4.1) zeigt eine durchschnittliche Oxidationszahl von 1,4 am Beginn des Katalysatorbetts, die entlang des Katalysators auf 1,7 steigt. Zusätzlich zur Veränderung des Oxidationszustands können auch noch Aussagen über den  $\text{NH}_3$ -Verbrauch getroffen werden. Bei der Messung der Gaszusammensetzung konnte ein vollständiger Umsatz des  $\text{NH}_3$  beobachtet werden, sodass von einer Abwesenheit von  $\text{NH}_3$  am letzten Messpunkt des Katalysatorbetts ausgegangen werden kann. Dies zeigt sich auch bei Betrachtung des XANES-Spektrums von Position 6, welches für das Signal bei 8983 eV nur eine kleine Schulter aufweist, wie sie auch beim reduzierten, adsorbatfreien Katalysator gemessen wurde. Somit kann die hohe Intensität dieses Signals bei Position 1 auf die lineare Adsorption von  $\text{NH}_3$  zurückgeführt werden, welches entlang des Katalysators verbraucht wird und aufgrund einer höheren Koordinationszahl und eines höheren Oxidationsgrads zu einer Abnahme der Signalintensität führt.



**Abbildung 43:** Ortsaufgelöste HERFD-XANES und vergrößerter Vorkantenbereich nach Abzug des Hintergrunds von Cu-SSZ-13 während der Standard-SCR bei 400 °C; Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO, 1000 ppm  $\text{NH}_3$ , 10 %  $\text{O}_2$ , 1,5 %  $\text{H}_2\text{O}$ , GHSV = 200.000  $\text{h}^{-1}$ . Katalysatorbettlänge: 8 mm, Abstand der Messpunkte: ca. 1,5 mm.

Im Vergleich zu den Spektren, die bei vollständigem Gasumsatz gemessen wurden, sind bei geringerer SCR-Aktivität nur weniger ausgeprägte Unterschiede mit XAS detektierbar. In Abbildung 44 sind die HERFD-XANES-Spektren unter Standard-SCR-Bedingungen ohne Wasserdosierung bei 200 °C dargestellt. Die Veränderungen entlang der Kapillare sind deutlich weniger ausgeprägt, als bei hohem Umsatz.

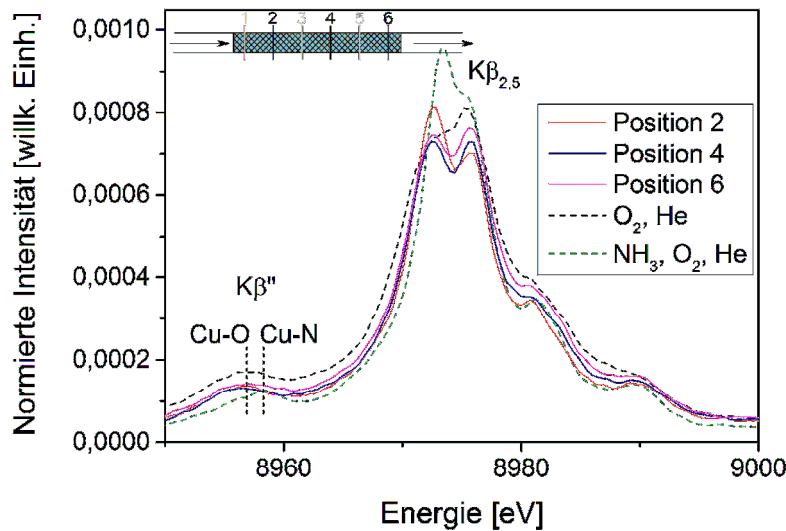
Für den vergrößert dargestellten  $1s^2 \rightarrow 3d^9$ -Übergang ist kein Gradient zu beobachten, sodass sich der Oxidationszustand entlang des Katalysatorbetts nicht messbar geändert hat. Das Hauptsignal bei 8983 eV zeigt hingegen eine kontinuierliche Abnahme, auch wenn der Gradient nicht so ausgeprägt ist wie in Abbildung 43. Hier kann wieder der Einfluss der  $\text{NH}_3$ -Konzentration auf die Signalintensität beobachtet werden. Wird die geringe DeNOx-Aktivität von 16 % berücksichtigt, so ist die resultierende Veränderung in den Spektren bemerkenswert und zeigt die Sensitivität der Cu-Zentren und adsorbierten  $\text{NH}_3$ -Moleküle auf die Konzentration in der Gasphase.



**Abbildung 44:** Ortsaufgelöste HERFD-XANES und vergrößerter Vorkantenbereich von Cu-SSZ-13 während der Standard-SCR ohne Wasserdampfdosierung bei 200 °C. Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO, 1000 ppm  $\text{NH}_3$ , 10 %  $\text{O}_2$ , 0 %  $\text{H}_2\text{O}$ , GHSV = 200.000  $\text{h}^{-1}$ . Katalysatorbettlänge: 8 mm, Abstand der betrachteten Messpunkte: ca. 3 mm.

Mit Emissionsspektroskopie konnten ebenfalls Veränderungen entlang des Katalysatorbetts beobachtet werden, die jedoch weniger ausgeprägt sind. In Abbildung 45 sind unter Standard-SCR-Bedingungen bei 400 °C insbesondere Gradienten bei den zwei  $\text{K}\beta_{2,5}$ -Signalen (8972,6 eV und 8975,8 eV) vorhanden, die auf strukturelle Änderungen der Cu-Zentren zurückzuführen sind. Der  $\text{K}\beta$ -Bereich lässt sich normalerweise zur Identifikation koordinierender Atome nutzen, sodass am Katalysatoreingang bei hoher  $\text{NH}_3$ -Konzentration ein Signal bei hohen Energien zu erwarten wäre, das mit Fortschritt der Reaktion zu niedrigen Energien verschoben werden sollte. Dieser Effekt lässt sich allerdings nicht beobachten, stattdessen findet am Ende des Katalysatorbetts eine Verbreiterung des Signals zu höheren Energien statt, die auf eine veränderte Position und Wechselwirkung des Cu-Zentrums im Zeolithgerüst deuten kann. Die verstärkte Wechselwirkung der Cu-Atome mit dem

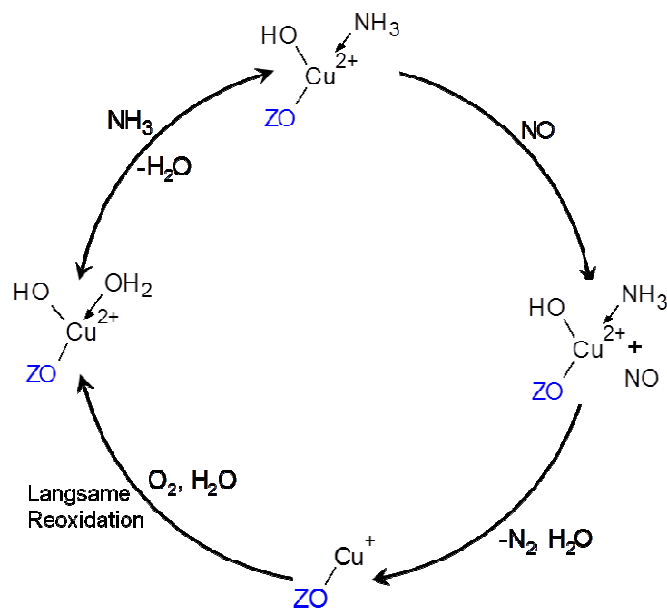
Zeolith bei hohen Temperaturen und vollständigem  $\text{NH}_3$ -Verbrauch wurde auch mit EXAFS in einer weiteren Studie beobachtet (geplante Veröffentlichung: A. R. Fahami et al.). Bei hohen Temperaturen (400 °C) kann folglich von einem anderen Verhalten des Katalysators als bei niedrigen Temperaturen (200 °C) ausgegangen werden.



**Abbildung 45:** Ortsaufgelöste vtc-XES von Cu-SSZ-13 während der Standard-SCR bei 400 °C; Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO, 1000 ppm  $\text{NH}_3$ , 10 %  $\text{O}_2$ , 1,5 %  $\text{H}_2\text{O}$ , GHSV = 200.000  $\text{h}^{-1}$ . Katalysatorbettlänge: 8 mm, Abstand der betrachteten Messpunkte: ca. 3 mm.

## 6.5. Mechanistische Schlussfolgerungen

Sowohl HERFD-XANES als auch vtc-XES haben eine starke Wechselwirkung von  $\text{NH}_3$  mit den Cu-Zentren in Cu-SSZ-13 gezeigt. Weiterhin konnte in Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$  eine leichte Abnahme des Hauptsignals in den XANES-Spektren beobachtet werden. Der positive Einfluss von  $\text{H}_2\text{O}$  auf die Standard-SCR wurde bereits bei Aktivitätsmessungen beobachtet [48, 106, 189-190] und könnte auf eine Inhibierung der  $\text{NH}_3$ -Adsorption oder eine schnellere Reoxidation von  $\text{Cu}^+$  zurückzuführen sein [191]. Die Adsorption von NO ist hingegen schwach ausgeprägt und konnte nur in der NO/He-Mischung durch leichte Veränderungen in den Spektren nachgewiesen werden. Sobald  $\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  zusätzlich dosiert werden, ist die Adsorption von NO nicht mehr detektierbar, sodass von einer schwachen Adsorption ausgegangen werden kann. Diese kleinen Effekte von NO in den Spektren wurden in Anwesenheit von  $\text{NH}_3$  durch die intensiveren Signale überlagert. Vermutlich liegt NO unter Reaktionsbedingungen nur schwach adsorbiert vor oder reagiert direkt aus der Gasphase mit den adsorbierten  $\text{NH}_x$ -Spezies (Eley-Rideal Mechanismus).



**Abbildung 46:** Reaktionsmechanismus für die Standard-SCR an Cu-SSZ-13, vorgeschlagen aufgrund von Beobachtungen mit *operando*-XAS und -XES. Auf mögliche zusätzliche H<sub>2</sub>O/NH<sub>3</sub>-Liganden wurde zur Vereinfachung der Darstellung verzichtet. ZO entspricht einem Ionenaustauschplatz im Zeolith.

Die erhaltenen Ergebnisse führen zu einem neuen Reaktionsmechanismus für die Standard-SCR an Cu-SSZ-13 bei niedrigen Temperaturen, der in Abbildung 46 skizziert ist. Er stimmt teilweise mit den Vorschlägen von Gao et al. [79] überein, jedoch konnte die Bildung von NH<sub>3</sub>-Cu<sup>+</sup>-NO<sup>+</sup> nicht nachgewiesen werden. Stattdessen findet zuerst eine direkte Koordination des NH<sub>3</sub> an Cu<sup>2+</sup>-Zentren statt, welches adsorbiertes H<sub>2</sub>O reversibel ersetzt. Anschließend koordiniert NO entweder über das O-Atom oder reagiert direkt aus der Gasphase mit NH<sub>3</sub>, wie es auch in anderen Studien vorgeschlagen wurde [107, 165]. Durch diesen Anlagerungsprozess kann eine Blockierung der Adsorptionsplätze an den Cu-Zentren umgangen werden, was einen entscheidenden Unterschied zu Fe-ZSM-5 darstellt, bei dem eine starke Inhibierung durch NH<sub>3</sub> beobachtet wurde, welche auch die Reoxidation einschränkt. Die Aktivierung von NO kann entweder über direkte Wechselwirkungen mit NH<sub>3</sub> erfolgen oder während einer schwachen Adsorption über ein O-Atom am Cu-Zentrum. Die Zersetzung des Nitrosylamid-Intermediats [79] kann durch die Anwesenheit von H<sub>2</sub>O beschleunigt werden. Zum einen ist die Bildung von Ammoniumnitrit möglich, welches anschließend thermisch zersetzt wird, zum anderen können sich Aquakomplexe bilden, sodass das entstehende unterkoordinierte Cu<sup>+</sup> stabilisiert werden könnte. Unter SCR-Bedingungen konnte das Cu<sup>+</sup>-Ion mit geringerer Koordinationszahl beobachtet werden, welches während des Redox-Prozesses gebildet wird (N<sup>II</sup>O +

$\text{N}^{\text{III}}\text{H}_3 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{N}^0_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^+$ ). Dieses wird anschließend in einem langsamen, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt von  $\text{O}_2$  zu  $\text{Cu}^{2+}$  reoxidiert und von  $\text{H}_2\text{O}$  als  $\text{Cu}^{2+}\text{-OH}$  stabilisiert [161]. Die langsame Reoxidation wird auch mit der ortsaufgelösten Messung gut veranschaulicht. Das unterschiedliche Adsorptionsverhalten von  $\text{NH}_3$  einschließlich fehlender Inhibierung durch  $\text{NH}_3$  an Cu-SSZ-13 im Vergleich zu Fe-ZSM-5 kann zusätzlich die gute SCR-Aktivität bei niedrigen Temperaturen erklären.

Die Ergebnisse der ortsaufgelösten XES-Messungen bei hohen Temperaturen lassen ein anderes Verhalten der Cu-Zentren während der SCR-Reaktion unter diesen Bedingungen vermuten. Die Veränderungen im  $K\beta$ -Bereich zeigen nicht die erwartete Verschiebung des Signals zu niedrigen Energien mit fortschreitender Reaktion, sondern eine Verbreiterung zu höheren Energien, was auf eine strukturelle Änderung nach vollständigem  $\text{NH}_3$ -Umsatz hindeutet. Dies wurde auch mit EXAFS bestätigt, wo ab dieser Position eine zweite Koordinationssphäre beobachtet wurde, die Si/Al vom Zeolithgerüst sein könnte (geplante Veröffentlichung von A. R. Fahami et al.). Anhand dieser Beobachtungen und kinetischer Studien in der Literatur [88-89, 106] kann von einem anderen Reaktionsmechanismus bei hohen Temperaturen ausgegangen werden, der jedoch noch untersucht werden muss. Eine Kombination der Niedrig- und Hochtemperaturmechanismen sollte im Idealfall den Verlauf einer typischen DeNO<sub>x</sub>-Kurve von Cu-SSZ-13 erklären, die um 350 °C eine leichte Aktivitätsabnahme verzeichnet, die als seagull-Effekt bekannt ist [88, 106].

Durch die Herangehensweise mit verschiedenen Gasmischungen bei Reaktionstemperatur wurden relevante Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus erhalten, die z.B. bei Raumtemperatur oder Abwesenheit von Wasserdampf nicht möglich oder falsch gewesen wären. Die Betrachtung einer zweiten Reaktionstemperatur hat weiter gezeigt, dass die erhaltenen Ergebnisse jeweils nur für bestimmte Reaktionsbedingungen gelten und nicht pauschal allgemein gültig sind. Hier besteht noch weiterer Forschungsbedarf mit einer breiteren Variation der Bedingungen, um die aktiven Zentren des Katalysators vollständig aufklären zu können. Durch die neuen hochauflösenden spektroskopischen Methoden konnten bereits zusätzliche Details beobachtet werden, die jedoch auch einen hohen zeitlichen Aufwand bedeuten und die Vielfalt der Bedingungen (bisher keine transienten Bedingungen möglich) eingeschränkt haben. Durch eine Kombination mit DRIFT-Spektroskopie zur

Beobachtung der Adsorbate und verbesserte DFT-Methoden sollten in Zukunft noch deutlich mehr Informationen erhalten werden können.

Die bereits erhaltenen Erkenntnisse lassen sich zur verständnisbasierten Katalysatorentwicklung und Anpassung kinetischer Modelle nutzen, mit denen das Verhalten des Katalysators nachgebildet werden kann. Durch präzisere Modelle kann mittels optimierter Kontrollalgorithmen für die Abgasnachbehandlung die Effizienz in der Emissionsminderung gesteigert werden.



## 7. Wabenkörperrest zur Vorturbo-Anwendung<sup>4</sup>

### 7.1. Motivation

Die stetige Effizienzsteigerung von Motoren in Verbindung mit Abgasrückführung und Turboladern hat zu einer niedrigeren Abgastemperatur geführt [111, 114], sodass die optimale Betriebstemperatur der Katalysatoren erst später erreicht wird. Gleichzeitige Verschärfungen der Abgasnormen stellen zusätzliche Herausforderungen an die Leistung des Abgasnachbehandlungssystems. Ein Einbau vor dem Turbolader würde zu 100 - 150 °C höheren Temperaturen am Katalysator führen und einen früheren „light-off“ ermöglichen (siehe auch Kapitel 2.6: Herausforderungen im Vorturbo-Betrieb). Weiterhin würde durch den höheren Druck (typischerweise bis zu 5 bar [112-113, 117]) die Verweilzeit der Gase am Katalysator steigen, sodass eine Verringerung des Katalysatorvolumens möglich wäre, wie es an anderen Systemen wie DOC und VWT-SCR bereits gezeigt wurde [113, 115]. Dies wird unterstützt durch numerische Simulationen für Anwendungen bei Großdieselmotoren, bei denen eine Vorturboplatzierung zu einer Reduktion des Katalysatorvolumens von > 40 % und einem niedrigeren Kraftstoffverbrauch führte [116]. Während sich die Verweilzeit proportional zum Druck verhält, ist die Diffusion umgekehrt proportional zum Druck. Somit hängt der zu erreichende Einfluss von den Betriebsbedingungen ab: Kinetische Limitierungen treten eher bei niedrigen Temperaturen auf, wohingegen Diffusionslimitierungen vorwiegend bei hohen Temperaturen und langen Diffusionswegen relevant sind. Somit hat die Katalysatorstruktur einen entscheidenden Einfluss auf die Diffusion und kann zum Beispiel durch die Kanalgröße oder eine andere Geometrie angepasst werden, wobei der resultierende Druckverlust beachtet werden muss. Generell ist der Einfluss durch den Druckverlust am Katalysator allerdings geringer bei einem Vorturboeinbau und somit ein positiver Einfluss auf die Effizienz des Turboladers zu erwarten [115, 192].

Eine Vorturbopositionierung des SCR-Katalysators ohne Umbau der anderen Katalysatoren (DOC, DPF) würde zu einer Exposition durch unverbrannte Kohlenwasserstoffe, Ruß und weniger NO<sub>2</sub> führen. Letzteres unterstützt die Fast-SCR-

---

<sup>4</sup> Teile dieses Kapitels wurden in folgender Publikation veröffentlicht: „Cu-SSZ-13 as pre-turbine NO<sub>x</sub>-removal catalyst: Impact of pressure and catalyst poisons“ T. Günter, J. Pesek, K. Schäfer, A. Bertóiné Abai, M. Casapu, O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt, *Appl. Catal. B: Environ.* **2016**, 198, 548-557.

Reaktion und die ersten beiden können zu Ablagerungen auf der Zeolithoberfläche führen oder abhängig von der Größe auch in die Poren eindringen [193]. Ruß ist üblicherweise zu groß, um in die Poren diffundieren zu können, dennoch ist eine Reaktion möglich [194]. Eine Reaktion des  $\text{NO}_2$  am SCR-Katalysator würde zu geringeren Konzentrationen am DPF führen, sodass die passive Rußoxidation abnehmen würde und eine häufigere aktive Regeneration notwendig wäre [195].

In den Zeolith eindringende Kohlenwasserstoffe können in Konkurrenz zu  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_x$  adsorbieren und folglich die SCR-Reaktion einschränken [119-120]. Die Adsorption kann sowohl an aziden Zentren, als auch an den katalytisch aktiven Cu-Zentren stattfinden [196] und hängt von der Konzentration und Art der Kohlenwasserstoffe ab [122]. Die höheren Temperaturen und Drücke vor dem Turbolader könnten diesen Vergiftungseffekt jedoch kompensieren und sollten deshalb untersucht werden.

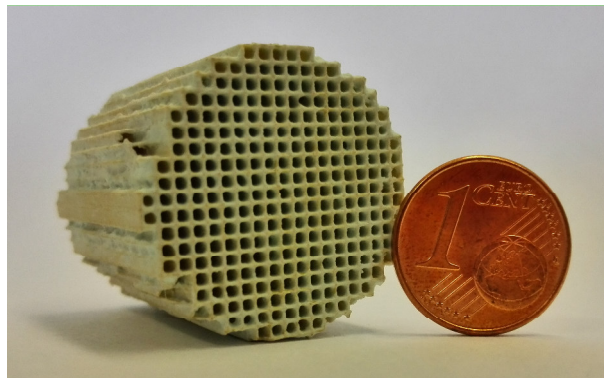
Weiterhin sind stets kleine Konzentrationen an Schwefelverbindungen im Abgas anwesend, die aus dem Kraftstoff oder Motoröl stammen. Auch wenn Schwefelgehalt im Kraftstoff limitiert ist, reagieren zeolithbasierte DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren empfindlich auf diese geringen Mengen. Sowohl das  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ -Verhältnis als auch die Vergiftungstemperatur beeinflussen den Deaktivierungsgrad [66, 123]. Für eine mögliche Vorturboverwendung muss dieser Schwefeleinfluss ebenfalls betrachtet werden.

Vanadiumbasierte Systeme, wie sie von Kröcher et al. [113] für einen Vorturboeinsatz getestet wurden, sind besonders interessant für schwefelhaltige Treibstoffe, wie sie im marinen Sektor eingesetzt werden. Der aktuell stark erforschte SCR-Katalysator für Kraftfahrzeuge, Cu-SSZ-13, wurde bisher nicht für einen möglichen Vorturbo-Einsatz untersucht. Durch seine hohe Temperaturstabilität kann er nahe am Motor platziert werden ohne thermische Alterungserscheinungen zu zeigen [62]. In diesem Kapitel soll daher die Auswirkung einer Druckerhöhung auf die SCR-Aktivität und die damit verbundenen Reaktionen betrachtet werden. Weiterhin würde durch die Umstrukturierung der Katalysatorreihenfolge der SCR-Katalysator im Fahrzeug allen Rohemissionen ausgesetzt sein, sodass insbesondere die Wechselwirkung mit Kohlenwasserstoffen zusätzlich betrachtet werden soll. Da im realen Abgas stets auch kleine Konzentrationen an schwefelhaltigen Verbindungen vorliegen, werden der Einfluss von  $\text{SO}_2$  und eine mögliche anschließende Reaktivierung untersucht. Die praxisnahe Studie stellt somit den Schritt von der Grundlagenforschung an einem SCR-Katalysator zu anwendungsrelevanten Frage-

stellungen dar. Hierzu wurde der bereits in den vorherigen Kapiteln optimierte und charakterisierte Cu-SSZ-13 verwendet.

## 7.2. Wabenkörperbeschichtung

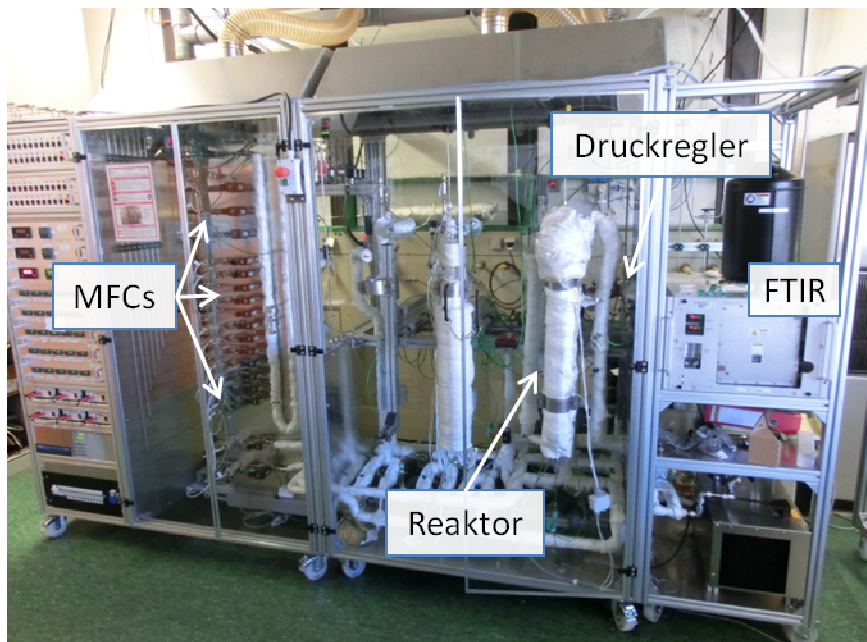
Für diese Studie wurde der optimierte Cu-SSZ-13 aus den Kapiteln 5.4 und 6 mit einer Kupferbeladung von 1,2 Gew.-% verwendet. Aus einem unbeschichteten Wabenkörper aus Cordierit mit 400 cpsi (channels per square inch) wurde ein Bohrkern mit 2,54 cm Durchmesser und 3 cm Länge entnommen. Von dem aufzutragenden Katalysator Cu-SSZ-13 wurden 5 g fein gemahlen und tropfenweise mit Wasser versetzt um eine Paste zu erzeugen. Diese wurde anschließend mit 30 ml Wasser und 0,75 ml des Bindemittels Ludox AS-40 (kolloidales  $\text{SiO}_2$  in Wasser) vermischt und für 10 min im Ultraschallbad behandelt. Bei der „Dip-coating“-Technik wurde der Wabenkörper kurz in die Suspension getaucht und im Anschluss mit Heißluft getrocknet, wobei sich ein Teil der Suspension auf dem Wabenkörper abgesetzt hatte. Diese Prozedur wurde mehrmals wiederholt, bis die gewünschte Beladung erreicht war. Der getrocknete Wabenkörper wurde bei 550 °C für 8 Stunden kalziniert. Die Beladung betrug in diesem Fall 2,23 g ( $2,4 \text{ g/in}^3$ ). Um eine mögliche Langzeitdeaktivierung zu betrachten, wurde dieser Wabenkörper für die komplette Studie verwendet. Der Gewichtsverlust betrug über diesen Zeitraum nur ca. 3 Gew.-%.



**Abbildung 47:** Wabenkörper beschichtet mit Cu-SSZ-13; Durchmesser: 2,54 cm, Länge: 3 cm, Zelldichte: 400 cpsi.

### 7.3. Anlagenaufbau

Die katalytischen Messungen wurden mit einem vertikalen Gegenstromreaktor aus Edelstahl durchgeführt, der speziell für Experimente bei erhöhtem Druck und in Anwesenheit von  $\text{SO}_x$  ausgelegt war. In Abbildung 48 ist die Hochdruckanlage dargestellt und in Abbildung 49 sind die relevanten Bereiche in einem Flussdiagramm schematisch skizziert.



**Abbildung 48:** Testanlage für katalytische Versuche bei erhöhtem Druck; Gasdosierung über MFCs, Katalysator im Edelstahlreaktor, anschließende Gasexpansion am Druckregler und Gasanalyse mittels FTIR.

In einer Vorheizstrecke werden die Gase gemischt und vorgewärmt, bevor sie in den Reaktor dosiert werden. Das Wasser wird flüssig dosiert und in einem Verdampfer (CEM - controlled evaporation and mixing) in die Gasphase überführt, bevor es mit zusätzlichem Stickstoff in den Hauptgasstrom gegeben wird. Direkt vor dem Reaktor kann  $\text{SO}_2$  dosiert werden. Ab diesem Dosierpunkt sind alle Leitungen bis zur Abluft mit einem schwefelresistenten Korrosionsschutz beschichtet (SilcoTek). Zusätzlich zum Hauptgasstrom ist eine Spülgasleitung installiert, um ein gleichzeitiges Konditionieren des Katalysators und Einstellen der gewünschten Gaszusammensetzungen zu ermöglichen. Im Edelstahlreaktor mit Gegenstrombauweise wird das Gas im äußeren Rohr erwärmt bevor es im inneren Rohr auf den Katalysator trifft. Hierdurch kann ein geringerer Temperaturgradient entlang des Wabenkörpers erreicht werden. Hinter dem Reaktor ist ein Druckregler angebracht, der den gewünschten Druck aufbaut. Ein Teil des Gasstroms wird anschließend abgeführt

und die Zusammensetzung mit einem FTIR (MKS 2030) bestimmt, das mit schwefelresistenten ZnSe-Fenstern ausgestattet war.

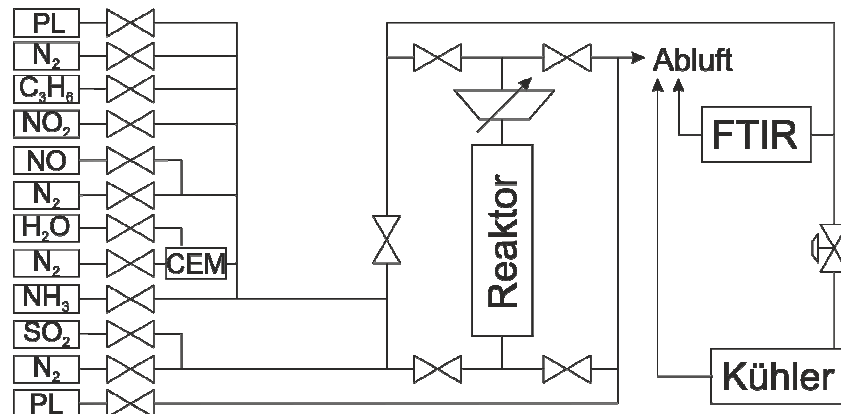


Abbildung 49: Flussdiagramm der Hochdruckanlage.

## 7.4. Reaktionsbedingungen

Die Versuche wurden bei einem Gesamtfluss von 12,67 L/min durchgeführt, was bei der verwendeten Wabenkörpergröße ( $\varnothing = 2,54$  cm,  $L = 3$  cm) einer Raumgeschwindigkeit von  $50.000 \text{ h}^{-1}$  entspricht. Vor jeder Messreihe wurde der Katalysator in 10 %  $\text{O}_2$ , 5 %  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$  auf  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt, um mögliche Adsorbate zu entfernen und einheitliche Bedingungen zu gewährleisten. Im ersten Teil der Studie wurden die Bedingungen ohne  $\text{C}_3\text{H}_6$  und  $\text{SO}_2$  untersucht, beginnend bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  mit der NO-Oxidation (500 ppm NO), gefolgt von Standard-SCR (500 ppm NO, 500 ppm  $\text{NH}_3$ ),  $\text{NH}_3$ -Oxidation (500 ppm  $\text{NH}_3$ ) und Fast-SCR (250 ppm NO, 250 ppm  $\text{NO}_2$ , 500 ppm  $\text{NH}_3$ ), jeweils mit 10 %  $\text{O}_2$ , 5 %  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$ . Die Versuche wurden jeweils bis zum Erreichen konstanter Werte durchgeführt. Anschließend wurde die Probe in  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ -Schritten abgekühlt und das Messprogramm wiederholt bis  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  als Endtemperatur erreicht wurden. Die Experimente wurden bei Umgebungsdruck, 2, 4 und 5 bar durchgeführt. Anschließend wurde das Messprogramm wiederholt, um den Grad der Deaktivierung nach 120 h unter Druck und Temperaturen bis zu  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  zu untersuchen. Die erhaltene Probe wurde als konditionierter Katalysator betrachtet und als Referenz für die folgenden Tests verwendet.

Nach den Versuchen zum Druckeinfluss wurde der zusätzliche Einfluss von  $\text{C}_3\text{H}_6$  am selben Wabenkörper untersucht. Die  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Oxidation (500 ppm  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 10 %  $\text{O}_2$ , 5 %  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ) wurde mit dem gleichen Temperatur- und Druckprogramm wie oben beschrieben durchgeführt. Anschließend wurde der Einfluss auf die Standard-SCR

(200 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 500 ppm NO, 500 ppm NH<sub>3</sub>, 10 % O<sub>2</sub>, 5 % H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>) und Fast-SCR (200 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 250 ppm NO, 250 ppm NO<sub>2</sub>, 500 ppm NH<sub>3</sub>, 10 % O<sub>2</sub>, 5 % H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>) getestet. Hierzu wurde ein Drei-Stufen-Protokoll durchgeführt, bei dem im ersten Schritt die SCR-Aktivität ohne C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> gemessen wurde, gefolgt von 60 min mit C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und einem dritten Schritt erneut ohne C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

Der Einfluss von SO<sub>2</sub> auf die Standard-SCR wurde mit dem üblichen Temperaturprofil von 600 °C bis 180 °C unter Standard-SCR-Bedingungen mit zusätzlich 20 ppm SO<sub>2</sub> getestet. Nach einem DeSOx-Schritt (Aufheizen auf 600 °C in 10 % O<sub>2</sub>, 5 % H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>) wurde die Standard-SCR erneut ohne SO<sub>2</sub> durchgeführt, um das Regenerationsverhalten zu bestimmen. Diese Messungen wurden ebenfalls bei 2, 4 und 5 bar wiederholt.

Da insbesondere bei hohen Temperaturen und Drücken Reaktionen in der Gasphase zu erwarten waren, wurden die Reaktionsbedingungen auch mit dem leeren Reaktor ohne Katalysator getestet.

Interne Stofftransportlimitierungen in der Beschichtung wurden durch Variation der Schichtdicke an einer zweiten Probe untersucht, wobei der Gasfluss pro Masse aktiven Katalysatormaterials konstant gehalten wurde. Da beide Proben die gleiche Reaktionsrate zeigten, kann eine Stofftransportlimitierung in der Beschichtung unter den verwendeten Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden.

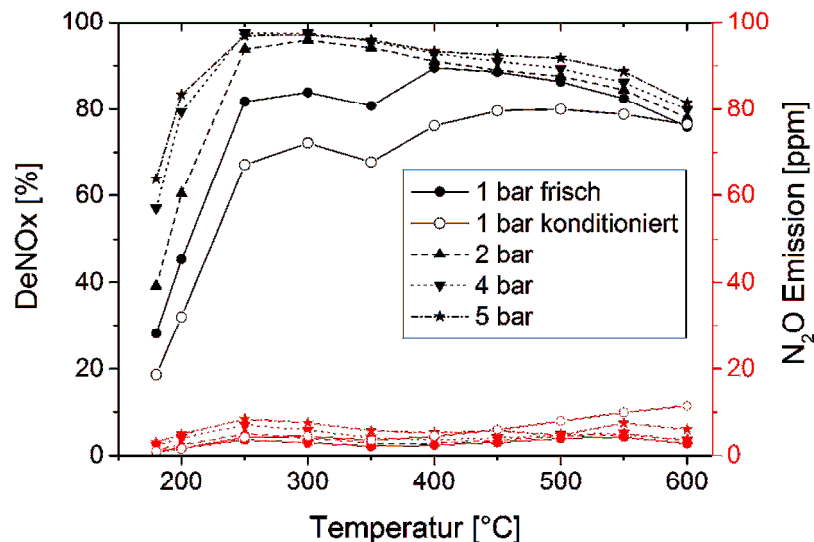
## 7.5. Kinetische Simulationen

Berechnungen zu Gasphasensimulationen wurden von Anna Bertóiné Abai aus dem Arbeitskreis von Prof. Olaf Deutschmann durchgeführt. Die Simulationen zur Kinetik wurden mit dem Programm DETCHEM [197] durchgeführt und als Reaktormodell ein Batch-Reaktor verwendet. Für die Simulation wurden die Länge des Reaktors, Gasfluss, Temperatur- und Druckprofile berücksichtigt und in Verweilzeiten für die einzelnen Abschnitte umgerechnet. Im Modell wurden Gasphasenreaktionen bei den vorgegebenen Temperatur- und Druckprofilen berechnet, wobei eine ideale Durchmischung der Gase angenommen wurde. Es wurden Mechanismen von Konnov [198-199] und Warnatz [200] verwendet, die 31 Spezies und 245 Elementarreaktionen enthalten.

## 7.6. Katalytische Aktivität

### 7.6.1. Einfluss von erhöhtem Druck

Das Testprotokoll bestehend aus der Standard-SCR, Fast-SCR,  $\text{NH}_3$ -Oxidation und NO-Oxidation wurde in einem Druckbereich von 1 – 5 bar und einem Temperaturfenster von 180 – 600 °C durchgeführt. Die Serie wurde ein zweites Mal wiederholt, um mögliche Deaktivierungseffekte aufzudecken.



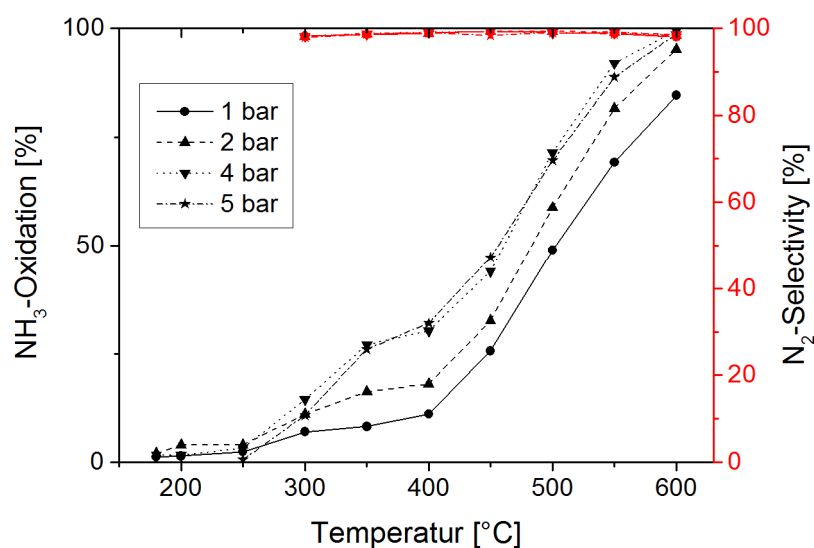
**Abbildung 50:** Standard-SCR bei unterschiedlichen Drücken; durchgezogene Linie - 1 bar (frisch: gefüllte Symbole, konditioniert: offene Symbole), gestrichelt - 2 bar, gepunktet - 4 bar, Strich-Punkt - 5 bar. Reaktionsbedingungen: 500 ppm NO, 500 ppm  $\text{NH}_3$ , 5 %  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 %  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ .

In Abbildung 50 ist der  $\text{NO}_x$ -Umsatz während der Standard-SCR bei verschiedenen Drücken von 1 bis 5 bar dargestellt. Beim üblichen Umgebungsdruck (1 bar) zeigt sich ein typisches Aktivitätsprofil mit einer guten Aktivität über einen breiten Temperaturbereich. Während bei niedrigen Temperaturen der Umsatz kinetisch limitiert ist, kann die Aktivitätsabnahme bei hohen Temperaturen durch Nebenreaktionen wie die separat untersuchte  $\text{NH}_3$ -Oxidation (Abbildung 51) erklärt werden. Um 350 °C lässt sich eine leichte Abnahme beobachten, die als seagull-Effekt bekannt ist und vermutlich auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen zurückgeführt werden kann [88-89, 106]. Die Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$  bleibt im gesamten Temperaturbereich unter 5 ppm. Ein Vergleich mit der DeNO<sub>x</sub>-Aktivität der pulverförmigen Probe aus Kapitel 5.4.3 (Abbildung 26) zeigt für den Wabenkörper eine etwas geringere Aktivität bei niedrigen Temperaturen. Dies lässt sich mit der Probengeometrie und Beladung

begründen. Der Gasfluss ist in beiden Fällen auf das Probenvolumen und nicht auf die Katalysatormasse normiert.

Eine Erhöhung des Druckes auf 2, 4 oder 5 bar führt zu deutlichen Veränderungen der katalytischen Aktivität. Generell lässt sich eine Aktivitätszunahme über den gesamten Temperaturbereich verzeichnen, der besonders bei niedrigen Temperaturen bis 250 °C stark ausgeprägt ist. Hier reichen bereits 2 bar aus, um einen vollständigen Umsatz zu erreichen. Dieser positive Effekt lässt sich mit einer höheren Verweilzeit der Reaktanden am Katalysator erklären. Bei hohen Temperaturen scheint sich die Selektivität bezüglich der SCR-Reaktion im Vergleich zu unerwünschten Nebenreaktionen (z.B.  $\text{NH}_3$ -Oxidation) zu verbessern.

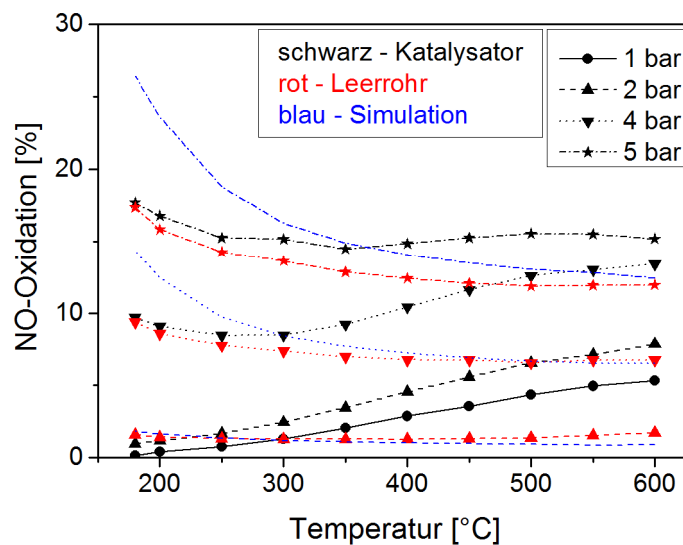
Die Tests zur Langzeitstabilität zeigten eine leichte Deaktivierung durch die hohen Drücke und Temperaturen. Unter Standard-SCR-Bedingungen und Umgebungsdruck wurde eine Abnahme des  $\text{NO}_x$ -Umsatzes um ca. 10 % beobachtet, die bei höheren Drücken bei der gewählten Raumgeschwindigkeit allerdings nicht festgestellt werden konnte. Obwohl bei den verwendeten Temperaturen keine thermische Deaktivierung des Cu-SSZ-13 zu erwarten wäre, könnte das gewählte Testprogramm mit hohen Drücken und Verwendung der SCR-Gasmischung (nicht nur Wasserdampf, wie bei Alterungsstudien oft üblich) zu einer Migration der Cu-Zentren oder Dealuminierung geführt haben, was separat untersucht werden muss. Die Aktivität nach diesem zweiten Test wird dem konditionierten Katalysator zugeschrieben.



**Abbildung 51:**  $\text{NH}_3$ -Oxidation bei unterschiedlichen Drücken; durchgezogene Linie - 1 bar, gestrichelt - 2 bar, gepunktet - 4 bar, Strich-Punkt - 5 bar. Reaktionsbedingungen: 500 ppm  $\text{NH}_3$ , 5 %  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 %  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ .

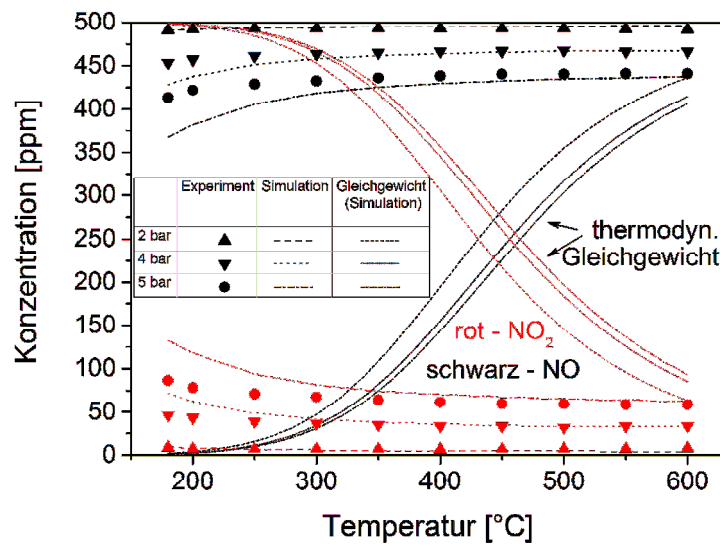


Wie Versuche mit dem leeren Reaktor gezeigt haben, liegt der Hauptgrund für die generell verbesserte Standard-SCR-Aktivität in der verstärkt stattfindenden NO-Oxidation in der Gasphase, die zur Bildung von NO<sub>2</sub> führt (Abbildung 52). Ein Vergleich der Messwerte mit und ohne eingebauten Katalysator zeigt, dass insbesondere bei niedrigen Temperaturen praktische keine Reaktion am Katalysator stattfindet. Erst bei höheren Temperaturen zeigt der Katalysator einen Beitrag zur NO<sub>2</sub>-Bildung.



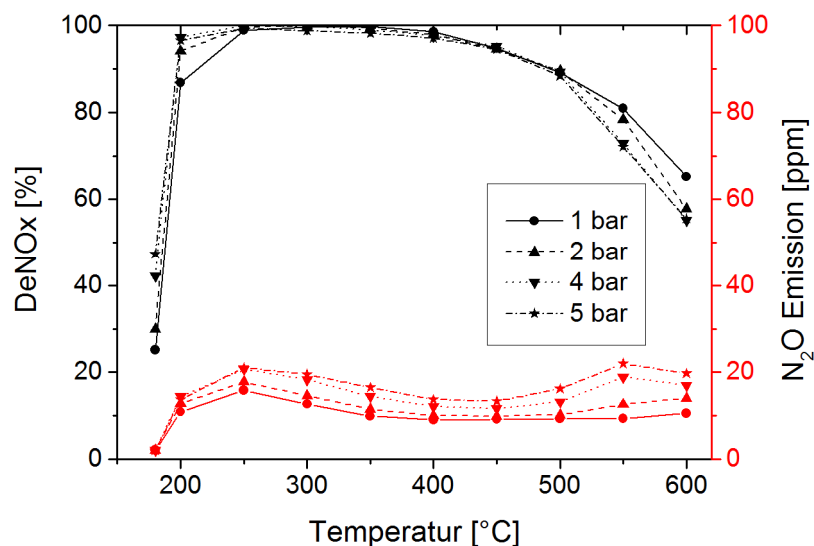
**Abbildung 52:** NO-Oxidation bei unterschiedlichen Drücken mit Katalysator und im Leerrohr (experimentell und simuliert); durchgezogene Linie - 1 bar, gestrichelt - 2 bar, gepunktet - 4 bar, Strich-Punkt - 5 bar. Reaktionsbedingungen: 500 ppm NO, 5 % H<sub>2</sub>O, 10 % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>.

Der starke Druckeinfluss auf die NO-Oxidation in der Gasphase wurde zusätzlich durch numerische Simulationen von Gasphasenreaktionen bestätigt, die zum einen qualitativ die Messwerte widerspiegeln (Abbildung 52, blaue und rote Linien) und zum anderen mögliche Reaktionen an der Reaktorwand ausschließen. Somit tragen nur Gasphasenreaktionen und Reaktionen am Katalysator zum Gesamtumsatz bei. Zusätzliche Berechnungen des thermodynamischen Gleichgewichts bei den untersuchten Temperaturen und Drücken bestätigen weiterhin, dass die NO-Oxidation kinetisch limitiert ist (Abbildung 53).



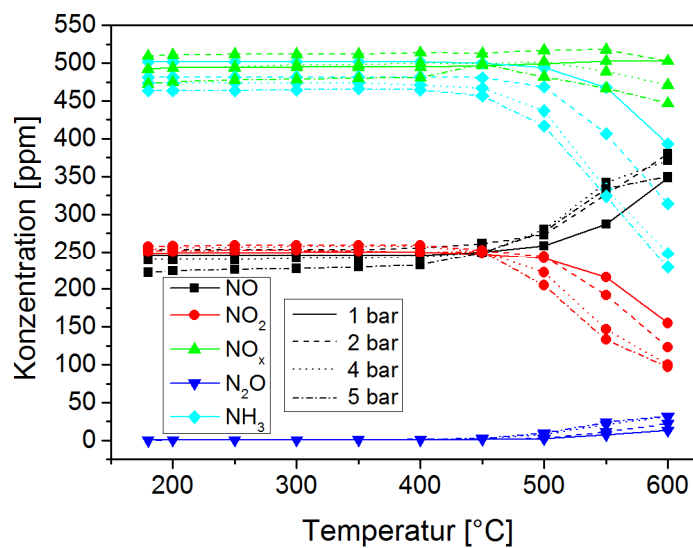
**Abbildung 53:** NO-Oxidation im Leerrohr (experimentell und simuliert) im Vergleich zum thermodynamischen Gleichgewicht; gestrichelt - 2 bar, gepunktet - 4 bar, Strich-Punkt - 5 bar. Reaktionsbedingungen: 500 ppm NO, 5 % H<sub>2</sub>O, 10 % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>.

Durch die Anwesenheit von NO<sub>2</sub> in der Gasphase bei erhöhtem Druck laufen die Standard- und Fast-SCR gleichzeitig ab, obwohl nur NO dosiert wird. Hierdurch wird insbesondere bei niedrigen Temperaturen die SCR-Aktivität erhöht, wodurch auch der Aktivitätseinbruch bei 350 °C bedingt durch die insgesamt hohe Aktivität nicht mehr beobachtet werden kann. Die N<sub>2</sub>O-Bildung bleibt trotz erhöhten Drucks unter 10 ppm.



**Abbildung 54:** Fast-SCR bei unterschiedlichen Drücken; durchgezogene Linie - 1 bar, gestrichelt - 2 bar, gepunktet - 4 bar, Strich-Punkt - 5 bar. Reaktionsbedingungen: 250 ppm NO, 250 ppm NO<sub>2</sub>, 500 ppm NH<sub>3</sub>, 5 % H<sub>2</sub>O, 10 % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>.

Unter Fast-SCR-Bedingungen lässt sich ein deutlich geringerer Effekt der Druckerhöhung auf die katalytische Aktivität beobachten (Abbildung 54). Es findet nur eine leichte Aktivitätsverbesserung bei niedrigen Temperaturen statt, die vermutlich auf die erhöhte Verweilzeit zurückgeführt werden kann. Bei 250 °C wird bei allen Drücken bereits vollständiger Umsatz erreicht. Im Gegensatz zur Standard-SCR hat oberhalb von 450 °C eine Steigerung des Drucks einen leicht negativen Effekt. Dies kann wahrscheinlich mit Gasphasenreaktionen des  $\text{NO}_2$  begründet werden, wie ein Vergleich mit Umsätzen im Leerrohr ohne Katalysator zeigt (Abbildung 55). Insbesondere  $\text{NH}_3$  wird bei hohen Temperaturen und Drücken deutlich stärker umgesetzt als unter Standard-SCR-Bedingungen, was mit einer Oxidation durch  $\text{NO}_2$  unter Bildung von  $\text{N}_2$  und  $\text{NO}$  begründet werden kann [201]. Da diese hohen Temperaturen im realen Fahrbetrieb nur selten erreicht werden, können diese Effekte jedoch vernachlässigt werden.

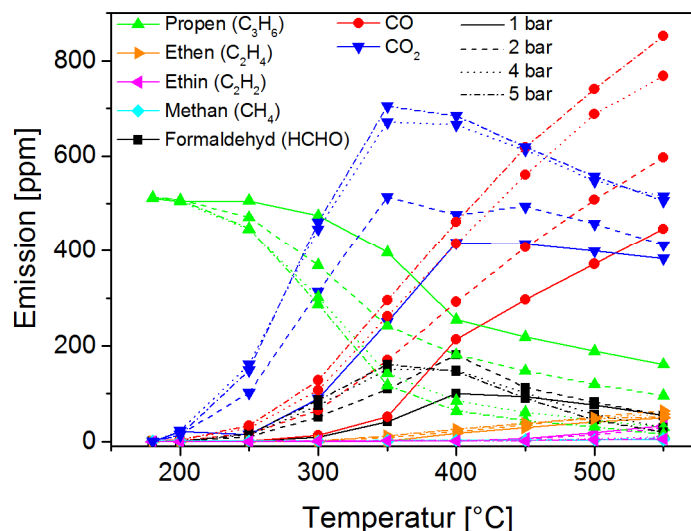


**Abbildung 55:** Einfluss von Temperatur und Druck auf die Fast-SCR-Mischung im Leerrohr ohne Katalysator; durchgezogene Linie - 1 bar, gestrichelt - 2 bar, gepunktet - 4 bar, Strich-Punkt - 5 bar. Reaktionsbedingungen: 250 ppm  $\text{NO}$ , 250 ppm  $\text{NO}_2$ , 500 ppm  $\text{NH}_3$ , 5 %  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 %  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ .

## 7.6.2. Einfluss von Propen

### 7.6.2.1. Propenoxidation

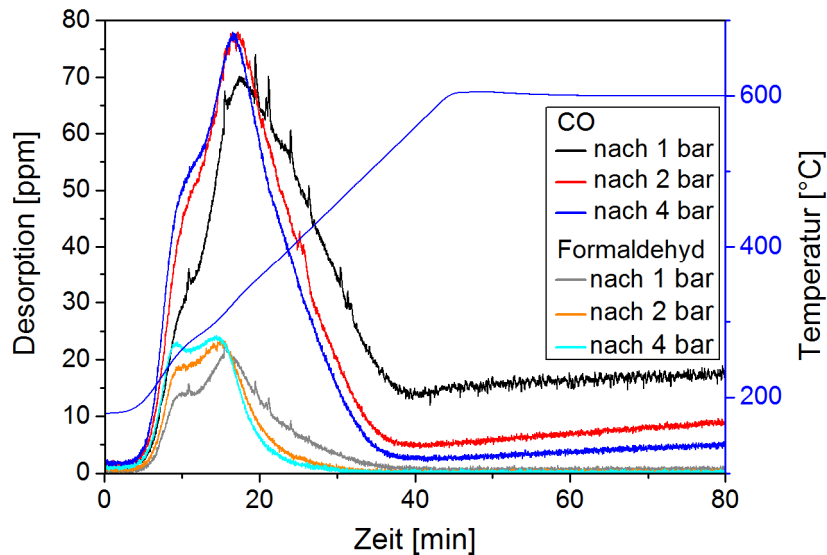
Durch den Einbau des SCR-Katalysators vor dem Turbolader wäre er allen Emissionen vom Motor ausgesetzt, da Dieseloxydationskatalysator und Partikelfilter meist erst nach dem Turbolader positioniert sind. Um Wechselwirkungen mit unverbrannten Kohlenwasserstoffen zu untersuchen, wurde Propen als exemplarische Modellverbindung zusätzlich dosiert. Die Oxidation wurde separat zur Wechselwirkung mit der SCR-Mischung betrachtet, um ein besseres Verständnis der ablaufenden Reaktionen zu erhalten. Hierzu wurde die  $C_3H_6$ -Oxidation mit dem üblichen Temperaturprogramm getestet und anschließend in einer temperaturprogrammierten Oxidation die Desorption und Oxidation von adsorbierten Kohlenwasserstoffen betrachtet. Die Oxidation von Propen am Cu-SSZ-13 beginnt bereits bei niedrigen Temperaturen, erreicht aber selbst bei hohen Temperaturen keinen vollständigen Umsatz (Abbildung 56). Die Hauptprodukte sind CO und  $CO_2$  mit einer erhöhten Selektivität bezüglich CO bei hohen Temperaturen. Im mittleren Temperaturbereich entsteht zusätzlich Formaldehyd durch Partialoxidation des Propen (bis zu 100 ppm Formaldehyd bei 400 °C) und bei höheren Temperaturen auch kleine Mengen an Methan, Ethen und Ethin (< 50 ppm).



**Abbildung 56:** Emission von kohlenstoffhaltigen Verbindungen während der Oxidation von Propen; durchgezogene Linie - 1 bar, gestrichelt - 2 bar, gepunktet - 4 bar, Strich-Punkt - 5 bar. Reaktionsbedingungen: 500 ppm  $C_3H_6$ , 5 %  $H_2O$ , 10 %  $O_2$ ,  $N_2$ .  $CO_2$  wurde aus der Kohlenstoffbilanz berechnet.

Eine Druckerhöhung auf 2 oder 4 bar steigert den Propenumsatz deutlich, wohingegen eine weitere Erhöhung auf 5 bar nur noch zu einer kleineren Verbesserung

führt. So zeigt sich bei 350 °C eine Umsatzsteigerung von 23 % bei 1 bar auf 53 % (2 bar) und 72 % (4 bar) und nur eine kleine Änderung auf 77 % bei 5 bar. Die Hauptprodukte sind weiterhin CO und CO<sub>2</sub>, jedoch mit einer niedrigeren Selektivität bezüglich CO<sub>2</sub> bei erhöhtem Druck. Die Formaldehydbildung nimmt bei höherem Druck zu, eine Änderung der Selektivität ist aber nicht zu beobachten.



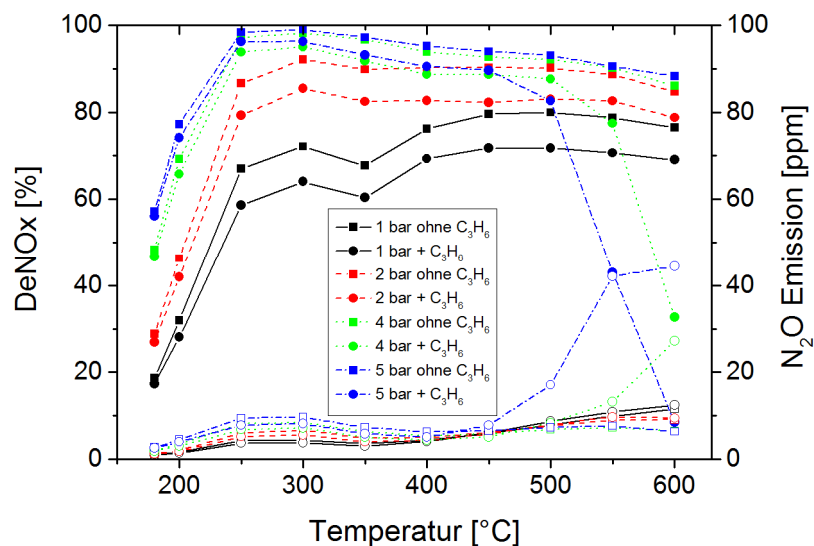
**Abbildung 57:** Temperaturprogrammierte Oxidation nach der Oxidation von Propen bei 1, 2 und 4 bar. Reaktionsbedingungen: 10 % O<sub>2</sub>, 5 % H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, Heizrate: 10 °C / min.

In Abbildung 57 ist die Bildung von CO und Formaldehyd während der TPO nach der Propenoxidation aufgetragen (CO<sub>2</sub> technisch bedingt nicht messbar). Die gemessenen Mengen zeigen keine deutliche Druckabhängigkeit, sodass der Druck keinen nennenswerten Beitrag auf Kohlenwasserstoffablagerungen auf dem Katalysator zu haben scheint.

#### 7.6.2.2. SCR-Aktivität in Anwesenheit von Propen

Zum Testen des Propen-Einflusses auf die SCR-Aktivität wurde bei jeder Temperatur die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität zuerst ohne C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> gemessen, gefolgt von einer Periode mit C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und abschließend wieder ohne C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, bevor zur nächsten Temperatur gewechselt wurde. Dieses Verfahren ermöglichte die Beobachtung von sowohl dauerhaften als auch temporären Effekten des Propens auf die katalytische Aktivität. Unabhängig von Druck und Temperatur war die gemessene Standard-SCR-Aktivität vor und nach der Propen-Dosierung gleich, sodass kein permanenter Effekt festgestellt werden konnte. Die Aktivität entspricht der des konditionierten Katalysators aus Abbildung 50. Adsorbierte Spezies, die bei niedrigen Temperaturen nicht desorbieren,

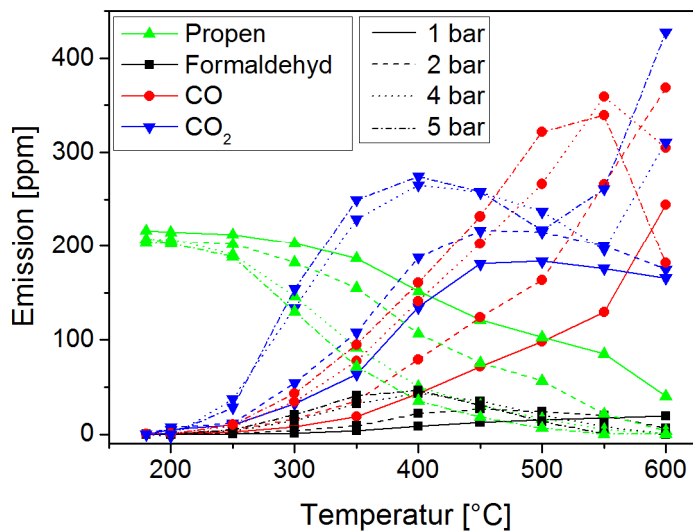
beeinflussen nicht die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität und scheinen daher an nicht-katalytisch aktiven Plätzen vorzuliegen oder lassen sich leicht durch NO<sub>x</sub> verdrängen [120].



**Abbildung 58:** Standard-SCR mit und ohne C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> bei unterschiedlichen Drücken; durchgezogene Linie - 1 bar, gestrichelt - 2 bar, gepunktet - 4 bar, Strich-Punkt - 5 bar; Rechtecke - ohne C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, Kreise - mit C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>; Reaktionsbedingungen: 0 / 200 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 500 ppm NO, 500 ppm NH<sub>3</sub>, 5 % H<sub>2</sub>O, 10 % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>.

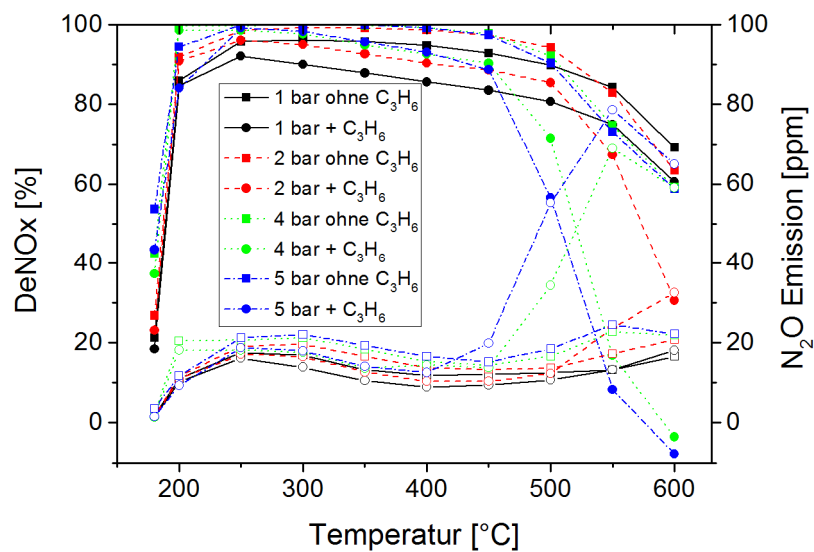
Ein direkter Vergleich der Aktivität unter Standard-SCR-Bedingungen mit und ohne C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (Abbildung 58) zeigt einen konstanten Aktivitätsverlust von 6 - 8 % im Bereich von 250 - 600 °C bei niedrigen Drücken (< 3 bar). Während der SCR-Reaktion wird das Propen ähnlich katalytisch oxidiert (Abbildung 59) wie bei der reinen C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Oxidation (Abbildung 56). Diese katalytischen Reaktionen könnten an denselben aktiven Zentren wie bei der SCR-Reaktion ablaufen und durch konkurrierende Adsorption die verringerte SCR-Aktivität erklären. Ein Einfluss auf die Bildung von N<sub>2</sub>O kann bei niedrigen Drücken nicht beobachtet werden. Eine Druckerhöhung auf 4 oder 5 bar führt unter 500 °C zu einem geringeren deaktivierenden Effekt des Propens auf die SCR-Aktivität.

Bei niedrigen Temperaturen und Umgebungsdruck liegt ohne Propen eine recht niedrige SCR-Aktivität vor, die durch eine Druckerhöhung gesteigert werden kann. Wird bei hohen Drücken zusätzlich Propen dosiert, ist die Aktivität trotz Propen höher als bei Normaldruck ohne Propen, sodass eine Überkompensation durch den Druck stattfindet. Neben der höheren Verweilzeit am Katalysator scheint auch das in der Gasphase gebildete NO<sub>2</sub> einen positiven Effekt auf die katalytische Aktivität zu haben. Wird auch noch die höhere Temperatur vor dem Turbolader berücksichtigt, so kann eine weitere Steigerung der Aktivität erreicht werden.



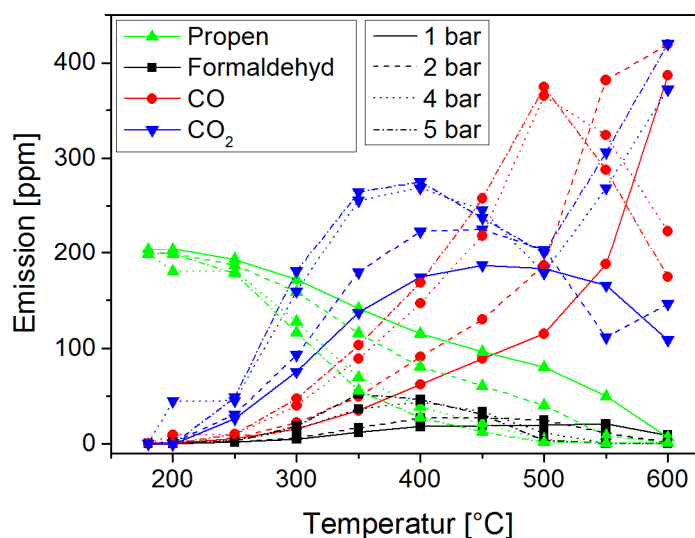
**Abbildung 59:** Emission von kohlenstoffhaltigen Verbindungen während der Standard-SCR mit  $C_3H_6$  bei unterschiedlichen Drücken; durchgezogene Linie - 1 bar, gestrichelt - 2 bar, gepunktet - 4 bar, Strich-Punkt - 5 bar; Reaktionsbedingungen: 200 ppm  $C_3H_6$ , 500 ppm NO, 500 ppm  $NH_3$ , 5 %  $H_2O$ , 10 %  $O_2$ ,  $N_2$ .  $CO_2$  wurde aus der Kohlenstoffbilanz berechnet.

Ab einer Temperatur von 500 °C kombiniert mit hohen Drücken von 4 oder 5 bar findet eine rapide Abnahme der SCR-Aktivität mit deutlichem Anstieg der  $N_2O$ -Bildung statt. Das gleiche Verhalten wurde unter diesen Bedingungen auch im Leerrohr ohne Katalysator beobachtet. Während die Konzentrationen an NO und  $NH_3$  abnehmen, wird  $NO_2$  gebildet. Weiterhin oxidiert Propen zu hauptsächlich CO und  $CO_2$ . Einige dieser Moleküle und insbesondere die reaktiven Radikale, die während der  $C_3H_6$ -Oxidation entstehen, fördern die Oxidation von NO zu  $NO_2$  bei hohen Temperaturen [202-203]. Die  $NH_3$ -Oxidation wird durch  $NO_2$  in der propenhaltigen Gasmischung zusätzlich verstärkt und führt zu vollständigem Umsatz von  $NH_3$  bei 600 °C und 5 bar. Diese Gasphasenreaktionen, die parallel zur gewünschten SCR-Reaktion ablaufen, erklären die beobachtete Abnahme der katalytischen Aktivität bei hohen Temperaturen und Drücken. Diese Effekte sind in der realen Anwendung jedoch weniger relevant, da die hohen Temperaturen und Drücke nur selten erreicht werden. Der Einfluss von Propen auf die Fast-SCR (Abbildung 60) ist analog zu den Beobachtungen bei der Standard-SCR, jedoch mit einem deutlich ausgeprägteren Beitrag der Gasphasenreaktionen bei hohen Temperaturen. Bei niedrigen Temperaturen wird die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität unter Fast-SCR-Bedingungen weniger vom Propen beeinflusst als unter Standard-SCR-Bedingungen. Ab 450 °C beginnt die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität insbesondere bei hohen Drücken stark abzufallen, während vermehrt  $N_2O$  gebildet wird.



**Abbildung 60:** Fast-SCR mit und ohne  $C_3H_6$  bei unterschiedlichen Drücken; durchgezogene Linie - 1 bar, gestrichelt - 2 bar, gepunktet - 4 bar, Strich-Punkt - 5 bar; Rechtecke - ohne  $C_3H_6$ , Kreise - mit  $C_3H_6$ ; Reaktionsbedingungen: 0 / 200 ppm  $C_3H_6$ , 250 ppm NO, 250 ppm  $NO_2$ , 500 ppm  $NH_3$ , 5 %  $H_2O$ , 10 %  $O_2$ ,  $N_2$ .

In diesem Temperatur- und Druckbereich wird Propen hauptsächlich zu  $CO$ ,  $CO_2$  und Formaldehyd oxidiert (Abbildung 61). In der Gasphase beginnen die  $NH_3$ -Oxidation und die  $C_3H_6$ -Oxidation ebenfalls oberhalb von 350 °C. NO wird zu  $NO_2$  oxidiert und  $NH_3$  reagiert unselektiv zu  $N_2$ ,  $N_2O$  und  $NO_x$ , was den Anstieg der absoluten  $NO_x$ -Konzentration erklärt. Die Oxidation wird in Anwesenheit von  $C_3H_6$  verstärkt und lässt ebenfalls einen begünstigenden Effekt zur Bildung freier Radikale vermuten.



**Abbildung 61:** Emission von kohlenstoffhaltigen Verbindungen während der Fast-SCR mit  $C_3H_6$  bei unterschiedlichen Drücken; durchgezogene Linie - 1 bar, gestrichelt - 2 bar, gepunktet - 4 bar, Strich-Punkt - 5 bar; Reaktionsbedingungen: 200 ppm  $C_3H_6$ , 250 ppm NO, 250 ppm  $NO_2$ , 500 ppm  $NH_3$ , 5 %  $H_2O$ , 10 %  $O_2$ ,  $N_2$ .  $CO_2$  wurde aus der Kohlenstoffbilanz berechnet.



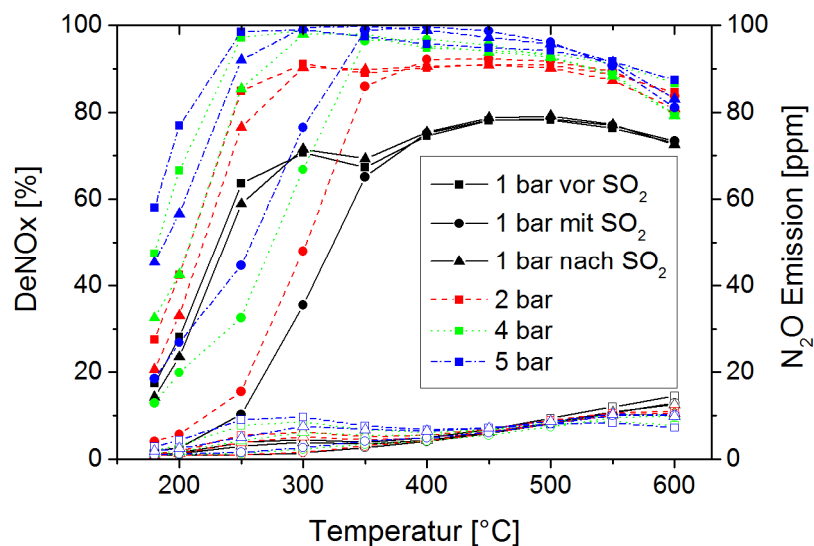
Dies wird durch Ma et al. [120] unterstützt, die die Oxidation von Propen zu Acrolein an Cu-SSZ-13 mit DRIFTS bei 350 °C und Umgebungsdruck beobachten konnten. Weiterhin ist die Oxidation zu Propenoxid in der Gasphase bei hohen Drücken bekannt [204]. Die gebildeten Radikale fördern die NO-Oxidation und spalten Propen, was zur Bildung von  $C_xH_yO_z$ -Radikalen führt und unselektive Reaktionen mit Radikalen verstärkt [202, 205]. Dies zeigt die Komplexität der Wechselwirkungen der SCR-Mischung mit Kohlenwasserstoffen, insbesondere bei hohen Temperaturen und Drücken.

### 7.6.3. Einfluss von $SO_2$

Zur Untersuchung der Auswirkungen von  $SO_2$  auf die Standard-SCR wurde die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität während der  $SO_2$ -Dosierung gemessen, anstatt eine meist übliche vorhergehende Behandlung mit  $SO_2$  durchzuführen. Auf diese Weise sollten Ergebnisse erreicht werden, die die Realität besser wiedergeben. Dieser Ansatz einer parallelen  $SO_2$ -Dosierung wurde von Wijayanti et al. [206] bereits erörtert. Sie zeigten eine deutlich höhere Deaktivierung durch  $SO_2$  in Gegenwart von  $NH_3$  und NO, was vermutlich auf die Bildung von  $(NH_4)_2SO_x$  zurückgeführt werden kann.

Bei Temperaturen unter 350 °C konnte bei allen Drücken ein starker Einfluss von  $SO_2$  auf die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität beobachtet werden (Abbildung 62). Um 250 °C ist die Deaktivierung am stärksten ausgeprägt mit einem druckunabhängigen Aktivitätsverlust von ca. 60 % im Vergleich zum konditionierten Katalysator. Luo et al. [207] haben kürzlich diesen Effekt bei niedrigen Temperaturen ebenfalls beobachtet, was mit Zhang et al. [125] übereinstimmt, die die Bildung von  $(NH_4)_2SO_4$  bei isostrukturellem Cu-SAPO-34 nachweisen konnten. In Kombination mit DFT-basierten Berechnungen zur Bildung von  $(NH_4)HSO_4$  in der Nähe der aktiven Cu-Zentren kann dies eine Erklärung für die Deaktivierung bei niedrigen Temperaturen darstellen [208]. Da sich die Verbindungen um 350 °C zersetzen und der Katalysator hauptsächlich bis zu dieser Temperatur deutliche Deaktivierungserscheinungen zeigt, können  $(NH_4)_2SO_x$ -Spezies als Hauptgrund für die Deaktivierung bei niedrigen Temperaturen angenommen werden. Interessanterweise wird die Bildung von  $N_2O$  in Anwesenheit von  $SO_2$  stark verringert, was an einer Vergiftung  $N_2O$ -selektiver Cu-Zentren liegen könnte [206, 209]. Im Temperaturbereich von 350 – 450 °C zeigt sich

kein Einfluss von SO<sub>2</sub> auf die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität. Nur oberhalb von 500 °C nimmt die Aktivität bei 4 und 5 bar leicht ab.



**Abbildung 62:** Standard-SCR vor, während und nach der Dosierung von SO<sub>2</sub> bei unterschiedlichen Drücken; durchgezogene Linie - 1 bar, gestrichelt - 2 bar, gepunktet - 4 bar, Strich-Punkt - 5 bar; Rechtecke - vor SO<sub>2</sub>, Kreise - während SO<sub>2</sub>, Dreiecke - nach SO<sub>2</sub>; Reaktionsbedingungen: 0 / 20 ppm SO<sub>2</sub>, 500 ppm NO, 500 ppm NH<sub>3</sub>, 5 % H<sub>2</sub>O, 10 % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>.

Nach dem Ausheizen des Katalysators bei 600 °C in einer SO<sub>2</sub>-freien Atmosphäre, wurden die Messungen ohne SO<sub>2</sub> wiederholt, um eine mögliche Regeneration und dauerhafte Schäden zu untersuchen. Da bei hohen Temperaturen bereits kaum ein negativer Einfluss von SO<sub>2</sub> verzeichnet werden konnte, wurde auch kein großer Effekt durch Regeneration erwartet. Nach dem Regenerationsschritt wurden entsprechend die gleichen Aktivitäten wie in Anwesenheit von SO<sub>2</sub> beobachtet. Hierfür könnte eine stabile schwefelhaltige Verbindung verantwortlich sein, die sich erst bei Temperaturen oberhalb von 600 °C zersetzen ließe [66]. Um eine mögliche Alterung des Katalysators zu verhindern und die Vergleichbarkeit mit vorherigen Experimenten zu gewährleisten, wurde der Katalysator nicht über 600 °C erhitzt. Im Niedrigtemperaturbereich unterhalb von 350 °C konnte hingegen eine deutliche Regeneration beobachtet werden. Bei 1 bar wird die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität fast vollständig wiederhergestellt. Bei höheren Drücken kann der Katalysator nur bei 300 °C komplett regeneriert werden, wohingegen bei niedrigeren Temperaturen eine unvollständige Regeneration auf eine dauerhafte Vergiftung hindeutet. In diesem Fall ist auch die Bildung von N<sub>2</sub>O überproportional verringert, was auf einen Selektivitätswechsel der Reaktionspfade aufgrund einer selektiven Vergiftung bestimmter Cu-Zentren hindeutet.

## 7.7. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen zur Vorturbo-Anwendung

In diesem Kapitel wurde erstmals der Einfluss von erhöhtem Druck auf die katalytische Aktivität des SCR-Katalysators Cu-SSZ-13 untersucht und ein positiver Effekt beobachtet. Zusätzlich wurden die Effekte der potentiellen Katalysatorgifte  $C_3H_6$  und  $SO_2$  in Kombination mit einer Druckvariation getestet.

Der Druck wurde von 1 bis 5 bar variiert, um die Bedingungen vor einem Turbolader zu simulieren. Eine Druckerhöhung führte zu einer verbesserten Standard-SCR-Aktivität, insbesondere bei niedrigen Temperaturen und weniger stark ausgeprägt bei höheren Temperaturen. Diese Verbesserung konnte auf eine erhöhte Verweilzeit am Katalysator zurückgeführt werden. Ein Vergleich der NO-Oxidation im Leerrohr ohne Katalysator mit Versuchen am Katalysator und numerischen Simulationen zeigte, dass NO hauptsächlich in der Gasphase durch druckbedingte Reaktionen zu  $NO_2$  oxidiert wird. Da unter Fast-SCR-Bedingungen die Aktivität bereits bei Umgebungsdruck hoch war, konnte nur eine geringe Aktivitätsverbesserung durch Druckerhöhung festgestellt werden. Eine Aktivitätsabnahme bei hohen Temperaturen kann auf  $NH_3$ -Umsatz in der Gasphase und eine höhere Verweilzeit bei höheren Drücken zurückgeführt werden. Diese Beobachtungen zeigen, dass Reaktionen in der Gasphase bei erhöhtem Druck berücksichtigt werden müssen. Da in der realen Anwendung eine Positionierung vor dem Dieseloxydationskatalysator stattfinden würde, wäre der SCR-Katalysator nur geringen Mengen  $NO_2$  ausgesetzt und die Standard-SCR wäre deutlich wichtiger als die Fast-SCR. Um das Verhalten der Reaktanden besser verstehen zu können, sollten kinetische Modelle sowohl für die Reaktionen in der Gasphase als auch am Wabenkörper erstellt werden. Die SCR-Versuche bei hohen Drücken haben weiterhin zu einer leichten Deaktivierung des Cu-SSZ-13 geführt, die ebenfalls näher untersucht werden muss.

Die zusätzliche Dosierung von Propen bewirkte nur einen kleinen, temporären Effekt auf die SCR-Aktivität solange Propen vorhanden war, der über den gesamten Temperaturbereich ähnlich stark ausgeprägt war. Hierbei wurde Propen hauptsächlich zu CO und  $CO_2$  oxidiert, was kaum von den SCR-Gasen beeinflusst wurde. Die SCR-Aktivität kann nach Abschalten der Propendosierung vollständig ohne die Notwendigkeit einer aktiven Regeneration zurückgehalten werden, sodass von einer konkurrierenden Adsorption von Propen und den SCR-Gasen ausgegangen werden kann. Der Vorteil höherer Temperaturen und Drücke bei einer Vorturbo-Anwendung

überwiegt jedoch die kleine Aktivitätseinbuße durch Propenvergiftung. Nur bei hohen Drücken und Temperaturen kann ein starker Verlust an DeNO<sub>x</sub>-Aktivität beobachtet werden, da Propen unter diesen Bedingungen anfängt, mit den SCR-Gasen (Radikalreaktionen mit NO und NH<sub>3</sub>) zu reagieren. Die steigende Effizienz moderner Motoren führt jedoch zu niedrigeren Abgastemperaturen, sodass die hohen Temperaturen in Zukunft an Relevanz verlieren werden und der Fokus auf Niedrigtemperaturaktivität liegen wird.

Im Gegensatz zu Propen, das im gesamten Temperaturbereich die SCR-Aktivität beeinflusst, ist der Effekt von SO<sub>2</sub> nur bis 350 °C relevant. Eine vollständige Reaktivierung war für den ausgeprägten Aktivitätsverlust bei niedrigen Temperaturen nicht möglich. Durch eine Druckerhöhung wurde der irreversible Schaden höher und könnte auf eine zu niedrige Reaktivierungstemperatur von 600 °C zurückzuführen sein. Somit lässt sich die Deaktivierung nicht nur mit der Bildung von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, welches sich bereits bei niedrigeren Temperaturen zersetzt, erklären. Da der Katalysator unabhängig von seiner Position im Abgasstrang schwefelhaltigen Komponenten ausgesetzt ist, kann eine Vergiftung nur durch Verwendung von schwefelfreien Treib- und Schmierstoffen erreicht werden. Durch die höhere Temperatur vor dem Turbolader kann eine frühere Reaktivierung des SCR-Katalysators und folglich eine bessere katalytische Aktivität erreicht werden.

Zum weiteren Verständnis des Druckeinflusses auf das katalytische Verhalten des Cu-SSZ-13 sind zusätzlich zu den bereits durchgeführten ersten Gasphasensimulationen weitere Simulationen sowohl für die Gasphase als auch für Prozesse am Katalysator notwendig. Durch eine globalkinetische Modellierung wie sie bereits in einer ähnlichen Form am vanadiumbasierten SCR-Katalysator durchgeführt wurde [210], können genauere Aussagen über Effektivität und Einsparpotential bei der Vorturbo-Anwendung getroffen. Wechselwirkungen mit Katalysatorgiften sollten ebenfalls in einer erweiterten Studie untersucht werden, da insbesondere die Vielfältigkeit unverbrannter Kohlenwasserstoffe und unterschiedliche Rußpartikel sich breit auswirken kann.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die kleinporigen Zeolithe Cu-SSZ-13 und Cu-SAPO-34 zur Anwendung als Katalysatoren in der Entfernung von Stickoxiden aus automobilen Abgasen untersucht und neue Erkenntnisse sowohl zu mechanistischen Grundlagen als auch zu anwendungsorientierten Fragestellungen gewonnen.

### Katalysatoroptimierung

Der Zeolith SSZ-13 wurde nach Anpassung und Kombination verschiedener Literaturvorschriften erfolgreich mit einem hohen Si/Al-Verhältnis synthetisiert. Zur Beladung mit Cu-Ionen wurde der Einfluss unterschiedlicher Cu-Salze und Synthesebedingungen betrachtet. Mit der besten Methode wurde eine systematische Studie zum Einfluss des Cu-Gehalts auf die katalytische Aktivität unter SCR-relevanten Bedingungen durchgeführt. Während bei hohen Cu-Beladungen bei niedrigen Temperaturen eine gute SCR-Aktivität erreicht wurde, nahm diese bei hohen Temperaturen stark ab. Dies ist auf eine verstärkte Oxidation von  $\text{NH}_3$  zurückzuführen. Im Gegensatz dazu konnte mit geringen Beladungen bei hohen Temperaturen eine hohe DeNO<sub>x</sub>-Selektivität erreicht werden. Bei niedrigen Temperaturen war die SCR-Aktivität jedoch schlechter. Mit dem Ziel, unter Standard-SCR-Bedingungen eine hohe Aktivität über einen breiten Temperaturbereich zu erzielen, wurde nach Optimierung der Cu-Beladung ein Katalysator erhalten, der konkurrenzfähig zu kommerziellen Cu-SSZ-13 ist. Weiterhin zeigten Charakterisierungsmethoden wie UV/VIS und EXAFS hauptsächlich monomere Cu-Zentren, sodass die optimierte Probe als guter Modell-Katalysator für weiterführende spektroskopische Studien geeignet ist. Diese können zur Verbesserung bereits etablierter Systeme genutzt werden, um durch Anpassung der Katalysatorformulierung und der Algorithmen zur Steuerung der Abgasnachbehandlung die NO<sub>x</sub>-Emissionen weiter zu senken und dadurch die Umwelt besser zu schützen.

Aufbauend auf den Erfahrungen mit Cu-SSZ-13 wurde der isostrukturelle, phosphorhaltige Cu-SAPO-34 untersucht. Gleiche Bedingungen für den Cu-Austausch wie bei Cu-SSZ-13 lieferten hier eine abweichenden Beladung, was die Notwendigkeit eines weiteren Screenings verdeutlichte. Alternativ wurde Cu bereits während der hydrothermalen Synthese hinzugegeben um eine schnellere Syntheseroute zu testen. Da bei dieser Methode unerwünschte Kupferoxide

nachgewiesen werden konnten, wurde diese Route allerdings nicht weiter verfolgt. Der optimierte Cu-SAPO-34 zeigte ähnlich wie der Cu-SSZ-13 sehr gute DeNO<sub>x</sub>-Eigenschaften. Detaillierte Studien gezielt am Cu-SAPO-34 wurden bisher aus Zeitgründen noch nicht durchgeführt. Im Rahmen einer vergleichenden Studie mit Fe-basierten Zeolithen wurden jedoch orts aufgelöste XAS-Untersuchungen unternommen.

Zur weiteren Optimierung wäre zunächst eine Studie zur hydrothermalen Stabilität dieser Proben interessant, insbesondere im Vergleich zu anderen kleinporigen Zeolithen in der Literatur. Hierfür wäre auch die Übertragung auf eine roboterkontrollierte Synthese erstrebenswert, die kürzlich erfolgreich eingesetzt wurde. Durch breite Variation des Si/Al-Verhältnisses sollte zusätzlich der Einfluss der Gerüstzusammensetzung auf die Stabilität und auch auf die Aktivität untersucht werden, da dies bisher nur bedingt betrachtet wurde. Für Cu-SAPO-34 stellt die schlechte Stabilität bei geringen Temperaturen in Anwesenheit von Wasserdampf eine Herausforderung dar. Diese könnte durch Variation der Gerüstzusammensetzung verbessert werden. Bei Cu-SSZ-13 wurde bereits ein positiver Effekt eines zusätzlichen (Erd-)Alkalikations festgestellt. Dies könnte ebenfalls auf Cu-SAPO-34 übertragen werden.

### **Mechanistische Untersuchungen mittels neuester höchstaflösender Photon-In / Photon-Out Techniken**

Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, dass die Katalysatoren ideal für eingehende *operando* spektroskopische Studien sind. Dazu wurden modernste Röntgenabsorptions- und Röntgenemissionsspektroskopiemethoden erstmals für *operando* XAS/XES-Studien an Cu-SSZ-13 angewandt. Mithilfe einer Serie verschiedener Bedingungen konnte der Einfluss jeder einzelnen Gaskomponente auf die Cu-Zentren im Katalysator beobachtet und daraus Rückschlüsse auf den ablaufenden Reaktionsmechanismus der Standard-SCR gewonnen werden. In der Literatur existieren bereits *in situ*-Studien und theoretische Berechnungen. Ein Nachweis wie in dieser *operando*-Studie ist für die richtige Interpretation von Katalysatoren und ihrem Verhalten notwendig, da insbesondere die Anwesenheit von Wasserdampf, aber auch die Temperaturen einen Einfluss auf die Reaktionen haben. Mit HERFD-XANES wurden teilweise signifikante Veränderungen des Oxidationszustandes und der Koordinationsgeometrie beobachtet. Komplementär

---

konnte mit XES die Natur der koordinierenden Liganden-Atome erhalten werden. Zur Interpretation der Daten wurden Spektren von Referenzproben bekannter Struktur, berechnete XES-Spektren und Literaturdaten verwendet. Der Redoxprozess an den Cu-Zentren, die konkurrierende Adsorption von  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und die sehr schwache Adsorption von  $\text{NO}$  wurden zu einem neuen Reaktionsmechanismus für die Standard-SCR an Cu-SSZ-13 bei niedrigen Temperaturen kombiniert. Die mögliche Reaktion des  $\text{NO}$  direkt aus der Gasphase mit koordiniertem  $\text{NH}_3$  steht im Gegensatz zur Reaktion an Fe-ZSM-5, wo  $\text{NO}$  und  $\text{NH}_3$  zuerst adsorbieren müssen. Diese Beobachtung ermöglicht eine Erklärung der unterschiedlich stark ausgeprägten  $\text{NH}_3$ -Inhibierung. Weiterhin konnte mit orts aufgelöster Spektroskopie der Oxidationszustand der Cu-Zentren entlang des Reaktors verfolgt und damit die langsame Reoxidation veranschaulicht werden. Die Studie zeigt weiterhin das Potential von Röntgenmethoden, die erst durch die hohe Intensität neuer Synchrotronstrahlungsquellen zusammen mit hervorragenden Detektoren möglich wurden. Diese stehen bislang nur an wenigen Standorten zur Verfügung (ID 26 an ESRF).

Messungen bei hohen Temperaturen zeigten weiterhin sowohl bei der Analyse mittels XAS als auch mit XES Veränderungen entlang des Reaktors, die auf ein anderes Katalysatorverhalten als bei niedrigen Temperaturen hindeuten. Die Standard-SCR weist im mittleren Temperaturbereich um  $350^\circ\text{C}$  eine Aktivitätsabnahme auf, die ebenfalls zwei unterschiedliche Mechanismen vermuten lässt. Diese kuriose Eigenschaft erfordert weitere mechanistische Studien um diesen Temperaturbereich und bei hohen Temperaturen, um ein vollständiges Bild von der Wirkungsweise von Cu-SSZ-13 zu erhalten. Durch ein genaues Verständnis der ablaufenden Prozesse kann anschließend die Synthese des Katalysators wissenschaftlich angepasst und so ein verbesserter Katalysator erhalten werden. Der hergestellte Katalysator stellt für die Untersuchungen eine sehr gute Voraussetzung dar und die Röntgenspektroskopie bietet hier noch weitere Möglichkeiten zur Charakterisierung. Das Potential theoretischer Methoden kann über die bisherigen DFT-Berechnungen hinaus helfen, die Struktur des aktiven Zentrums und mögliche Änderungen z.B. auch anhand des  $\text{K}\beta_{2,5}$ -Signals besser zu verstehen. Weiterhin ist beispielsweise *in situ*-EPR hilfreich zur Unterscheidung von Monomeren und Dimeren. Mit weicher Röntgenstrahlung sollte zusätzlich aus Sicht der Reaktanden die Reaktion, insbesondere die Koordination und Aktivierung von  $\text{NO}$  betrachtet werden, die stark diskutiert wird. Unterstützt durch FTIR-Spektroskopie zur

Identifikation adsorbierter Spezies könnte ein umfassender Mechanismus für diesen Cu-SSZ-13 erhalten werden. Die *in situ*-Messzellen für FTIR-Untersuchungen sind bei hohen Temperaturen aufgrund starker Temperaturgradienten limitiert und müssten für *operando*-Studien zuerst verändert werden. Aufbauend auf den ersten Studien wäre eine Untersuchung des mechanistischen Einflusses von Cokationen oder unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen denkbar. Bei Cu-SAPO-34 sind die oben genannten Fragestellungen ebenfalls von Interesse, vorrangig sollte jedoch die Instabilität bei niedrigen Temperaturen in Gegenwart von H<sub>2</sub>O verstanden werden, was ebenfalls durch *in situ*-Methoden erreicht werden könnte. Neben der Betrachtung der Cu-Zentren könnte mit XRD die strukturelle Veränderung des Gerüsts verfolgt werden. Mit den mechanistischen Erkenntnissen lassen sich nun verbesserte mikrokinetische Modelle erstellen. Diese können das Verhalten der Katalysatoren bezüglich ablaufender Reaktionen und der Speicherung von Adsorbaten zuverlässiger vorhersagen.

### **Vorturbo-Anwendung**

Im anwendungsorientierter ausgerichteten Kapitel 7 zur Vorturbo-Anwendung wurde das katalytische Verhalten von Cu-SSZ-13 unter erhöhtem Druck (1 - 5 bar) und mit den potentiellen Katalysatorgiften C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und SO<sub>2</sub> untersucht. Dabei konnte eine deutliche Aktivitätssteigerung bei Druckerhöhung beobachtet werden, die vermutlich mit einer erhöhten Verweilzeit und höheren Partialdrücken erklärt werden kann. Untersuchungen im Reaktor ohne Katalysator zeigten weiterhin, dass insbesondere bei hohen Drücken Gasphasenreaktionen berücksichtigt werden müssen, was auch durch eine Simulation bestätigt werden konnte. Zusätzliches Propen hatte einen leicht negativen Einfluss auf die SCR-Aktivität, gleichzeitig konnte allerdings Propen zu größtenteils CO und CO<sub>2</sub> oxidiert werden, sodass hier bereits ein Teil der Aufgabe des DOC übernommen werden kann. Durch Entfernen des Propens konnte die vollständige SCR-Aktivität zurückgewonnen werden, sodass nur ein temporärer Vergiftungseffekt vorlag und eine separate Reaktivierung bei hohen Temperaturen nicht erforderlich ist. Unter Berücksichtigung der generell höheren Temperaturen und Drücke vor dem Turbolader im Vergleich zur üblichen Position des SCR-Katalysators können selbst mit Propen höhere SCR-Aktivitäten vor dem Turbolader erreicht werden als im kälteren Bereich bei Normaldruck am Ende des Abgasstrangs. Zusätzlich zu Propen sollten auch andere repräsentative Kohlenwasserstoffe wie das lang-



---

kettige Dodecan oder das aromatische Xylol getestet werden, um zusätzliches Verständnis zu deren Einfluss zu erlangen.

Im Gegensatz zu Propen führte die Vergiftung mit  $\text{SO}_2$  zu deutlichen Aktivitätseinbußen bei Temperaturen unterhalb von  $350\text{ °C}$ , vermutlich aufgrund der Bildung von Ammoniumsulfaten. Oberhalb dieser Temperatur traten nur minimale Vergiftungserscheinungen auf. Eine Reaktivierungsbehandlung bei hohen Temperaturen führt zur Regeneration der SCR-Aktivität, die jedoch nicht vollständig war und die Notwendigkeit höherer Temperaturen vermuten lässt. Das Verhalten gegenüber Schwefel sollte zusätzlich mit dem Oxidationsprodukt  $\text{SO}_3$ , das für ein stärkeres Vergiftungspotential bekannt ist, und auch unter Fast-SCR-Bedingungen untersucht werden. Eine weitergehende Charakterisierung mittels Thermogravimetrie kombiniert mit Massenspektrometrie könnte hier Aufschluss über gebildete Spezies liefern.

Für eine bessere Abschätzung der Vorteile eines Vorturbo-Einbaus muss das katalytische Verhalten des Cu-SSZ-13 modelliert und das Strömungsverhalten im Wabenkörper simuliert werden. Dadurch können Daten zur tatsächlichen Platzersparnis und zur Höhe der im Vergleich zum klassischen Einbau zusätzlich gesenkten  $\text{NO}_x$ -Emissionen erhalten werden. Für den Einbau in Fahrzeugen sollten weiterhin die Auswirkungen von Lastwechseln mithilfe von transienten Druckuntersuchungen betrachtet werden.

Im Rahmen der Optimierung des Teststandes basierend auf den durchgeführten Versuchen sollten hierzu möglichst kurze Dosierstrecken der reaktiven Gase zum Wabenkörper geschaffen werden, um Gasphasenreaktionen zu minimieren. Durch einen zusätzlichen Druckregler vor dem Wabenkörper könnte bei transienten Drucktests das sich verändernde Gasvolumen auf ein Minimum reduziert werden. Weiterhin wäre eine druck- und flussunabhängige Gasentnahme für die Analytik notwendig, um transiente Tests zu ermöglichen.

Sowohl für Vorturbo-Anwendungen als auch für die bisher übliche Position ist eine Kombination des SCR-Katalysators mit einem NSR-Katalysator denkbar, um  $\text{NH}_3$  lokal produzieren und besonders bei niedrigen Temperaturen oder transienten Bedingungen zusammen mit  $\text{NO}_x$  einspeichern zu können. Diese Kombination sollte in Zukunft betrachtet werden, um  $\text{NO}_x$ -Emissionen weiter senken zu können und dadurch den Einfluss der Abgase auf die Umwelt zu mindern.



## 9. Literaturverzeichnis

- [1] *Energy Statistics Yearbook: 2013*, United Nations, **2016**, ISBN: 9789210577762
- [2] E. S. J. Lox, *Automotive Exhaust Treatment*, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis Part 11* (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**, 2274 - 2345.
- [3] Umweltbundesamt, *Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen seit 1990*, **2015**.
- [4] O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt, *Abgasnachbehandlung in mobilen Systemen: Stand der Technik, Herausforderungen und Perspektiven*, Chem. Ing. Tech. **2013**, 85, 595-617.
- [5] G. P. Merker, C. Schwarz, R. Teichmann, *Grundlagen Verbrennungsmotoren, Vol. 5*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2011**.
- [6] Umweltbundesamt, *Feinstaub*, <http://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/luftschadstoffe/feinstaub>, 30.03.2016
- [7] J. S. Gaffney, N. A. Marley, *The impacts of combustion emissions on air quality and climate – From coal to biofuels and beyond*, Atmos. Environ. **2009**, 43, 23-36.
- [8] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2015**.
- [9] G. A. Lavoie, J. B. Heywood, J. C. Keck, *Experimental and Theoretical Study of Nitric Oxide Formation in Internal Combustion Engines*, Combust. Sci. Technol. **1970**, 1, 313-326.
- [10] A. F. Holleman, E. Nils Wiberg, G. Fischer, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [11] M. Votsmeier, T. Kreuzer, J. Gieshoff, G. Lepperhoff, *Automobile Exhaust Control*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 4*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2000**, 407 - 424.
- [12] K. Reif, *Abgastechnik für Verbrennungsmotoren*, Springer Fachmedien Wiesbaden, **2015**.
- [13] Umweltbundesamt, *Europäische Abgasgesetzgebung*, <https://www.umweltbundesamt.de/themen/verkehr-laerm/emissionsstandards/pkw-leichte-nutzfahrzeuge>, 31.05.2016

- [14] K. Hauff, W. Boll, S. Tischer, D. Chan, U. Tuttlies, G. Eigenberger, O. Deutschmann, U. Nieken, *Macro- and Microkinetic Simulation of Diesel Oxidation Catalyst: Effect of Aging, Noble Metal Loading and Platinum Oxidation*, Chem. Ing. Tech. **2013**, *85*, 673-685.
- [15] R. Allansson, P. G. Blakeman, B. J. Cooper, H. Hess, P. J. Silcock, A. P. Walker, *Optimising the Low Temperature Performance and Regeneration Efficiency of the Continuously Regenerating Diesel Particulate Filter (CR-DPF) System*, SAE International, **2002**, 10.4271/2002-01-0428.
- [16] B. A. A. L. van Setten, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Science and technology of catalytic diesel particulate filters*, Catal. Rev. **2001**, *43*, 489-564.
- [17] M. V. Twigg, *Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions*, Appl. Catal. B: Environ. **2007**, *70*, 2-15.
- [18] T. Johnson, *Diesel Engine Emissions and Their Control*, Platin Met. Rev. **2008**, *52*, 23-37.
- [19] M. Koebel, M. Elsener, M. Kleemann, *Urea-SCR: a promising technique to reduce NO<sub>x</sub> emissions from automotive diesel engines*, Catal. Today **2000**, *59*, 335-345.
- [20] A. M. Bernhard, D. Peitz, M. Elsener, A. Wokaun, O. Kröcher, *Hydrolysis and thermolysis of urea and its decomposition byproducts biuret, cyanuric acid and melamine over anatase TiO<sub>2</sub>*, Appl. Catal. B: Environ. **2012**, *115–116*, 129-137.
- [21] R. Zhan, W. Li, S. T. Eakle, P. Weber, *Development of a Novel Device to Improve Urea Evaporation, Mixing and Distribution to Enhance SCR Performance*, SAE International, **2010**, 10.4271/2010-01-1185.
- [22] W. Brack, B. Heine, F. Birkhold, M. Kruse, G. Schoch, S. Tischer, O. Deutschmann, *Kinetic modeling of urea decomposition based on systematic thermogravimetric analyses of urea and its most important by-products*, Chem. Eng. Sci. **2014**, *106*, 1-8.
- [23] J. Michelin, F. Guilbaud, A. Guil, I. Newbigging, E. Jean, M. Reichert, M. Balenovic, Z. Shaikh, *Advanced Compact SCR Mixer: BlueBox*, SAE International, **2014**, 10.4271/2014-01-1531.
- [24] A. M. Bernhard, D. Peitz, M. Elsener, T. Schildhauer, O. Krocher, *Catalytic urea hydrolysis in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>: catalyst screening and kinetics on anatase TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>*, Catal. Sci. Tech. **2013**, *3*, 942-951.

- 
- [25] T. Johannessen, C. C. Hviid, N. J. Kehlet, S. R. Zink, Q. Ulrich, *High density storage of ammonia*, Amminex A/S, **2011**, US 7964163 B2.
- [26] A. Solla, M. Westerholm, C. Söderström, K. Tormonen, T. Härmä, T. Nissinen, J. Kukkonen, *Effect of Ammonium Formate and Mixtures of Urea and Ammonium Formate on Low Temperature Activity of SCR Systems*, SAE International, **2005**, 10.4271/2005-01-1856.
- [27] A. Kato, S. Matsuda, T. Kamo, F. Nakajima, H. Kuroda, T. Narita, *Reaction between NO<sub>x</sub> and NH<sub>3</sub> on iron oxide-titanium oxide catalyst*, J. Phys. Chem. **1981**, *85*, 4099-4102.
- [28] M. Devadas, O. Kröcher, M. Elsener, A. Wokaun, N. Söger, M. Pfeifer, Y. Demel, L. Mussmann, *Influence of NO<sub>2</sub> on the selective catalytic reduction of NO with ammonia over Fe-ZSM-5*, Appl. Catal. B: Environ. **2006**, *67*, 187-196.
- [29] M. Colombo, I. Nova, E. Tronconi, *Detailed kinetic modeling of the NH<sub>3</sub>-NO/NO<sub>2</sub> SCR reactions over a commercial Cu-zeolite catalyst for Diesel exhausts after treatment*, Catal. Today **2012**, *197*, 243-255.
- [30] M. Colombo, I. Nova, E. Tronconi, *A simplified approach to modeling of dual-layer ammonia slip catalysts*, Chem. Eng. Sci. **2012**, *75*, 75-83.
- [31] K. Kamasamudram, A. Yezerets, X. Chen, N. Currier, M. Castagnola, H.-Y. Chen, *New Insights into Reaction Mechanism of Selective Catalytic Ammonia Oxidation Technology for Diesel Aftertreatment Applications*, SAE Int. J. Engines **2011**, *4*, 1810-1821.
- [32] T. V. Johnson, *Review of Vehicular Emissions Trends*, SAE Int. J. Engines **2015**, *8*, 1152-1167.
- [33] G. Madia, M. Elsener, M. Koebel, F. Raimondi, A. Wokaun, *Thermal stability of vanadia-tungsta-titania catalysts in the SCR process*, Appl. Catal. B: Environ. **2002**, *39*, 181-190.
- [34] I. Nova, E. Tronconi, *Urea-SCR Technology for deNO<sub>x</sub> After Treatment of Diesel Exhausts*, Springer, New York, **2014**.
- [35] L. Lietti, I. Nova, G. Ramis, L. Dall'Acqua, G. Busca, E. Giamello, P. Forzatti, F. Bregani, *Characterization and Reactivity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> De-NO<sub>x</sub> SCR Catalysts*, J. Catal. **1999**, *187*, 419-435.

- [36] J. P. Chen, R. T. Yang, *Role of WO<sub>3</sub> in mixed V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia*, Appl. Catal., A **1992**, *80*, 135-148.
- [37] L. J. Alemany, L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, E. Giamello, F. Bregani, *Reactivity and Physicochemical Characterization of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> De-NO<sub>x</sub> Catalysts*, J. Catal. **1995**, *155*, 117-130.
- [38] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, *Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia over oxide catalysts: A review*, Appl. Catal. B: Environ. **1998**, *18*, 1-36.
- [39] A. P. Walker, P. G. Blakeman, T. Ilkenhans, B. Magnusson, A. C. McDonald, P. Kleijwegt, F. Stunnenberg, M. Sanchez, *The Development and In-Field Demonstration of Highly Durable SCR Catalyst Systems*, SAE International, **2004**, 10.4271/2004-01-1289.
- [40] D. M. Chapman, *Behavior of titania-supported vanadia and tungsta SCR catalysts at high temperatures in reactant streams: Tungsten and vanadium oxide and hydroxide vapor pressure reduction by surficial stabilization*, Appl. Catal., A **2011**, *392*, 143-150.
- [41] M. Casanova, K. Scherzanz, J. Llorca, A. Trovarelli, *Improved high temperature stability of NH<sub>3</sub>-SCR catalysts based on rare earth vanadates supported on TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>*, Catal. Today **2012**, *184*, 227-236.
- [42] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, *The State of the Art in Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> by Ammonia Using Metal - Exchanged Zeolite Catalysts*, Catal. Rev. **2008**, *50*, 492-531.
- [43] D. Klukowski, P. Balle, B. Geiger, S. Wagloehner, S. Kureti, B. Kimmerle, A. Baiker, J.-D. Grunwaldt, *On the mechanism of the SCR reaction on Fe/HBEA zeolite*, Appl. Catal. B: Environ. **2009**, *93*, 185-193.
- [44] M. Iwamoto, N. Mizuno, *NO<sub>x</sub> Emission Control in Oxygen-Rich Exhaust Through Selective Catalytic Reduction by Hydrocarbon*, P. I. Mech. Eng. D - J. Aut. **1993**, *207*, 23-33.
- [45] R. Q. Long, R. T. Yang, *Superior Fe-ZSM-5 Catalyst for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia*, J. Am. Chem. Soc. **1999**, *121*, 5595-5596.

- 
- [46] R. Q. Long, R. T. Yang, *Selective Catalytic Reduction of NO with Ammonia over Fe<sup>3+</sup>-Exchanged Mordenite (Fe-MOR): Catalytic Performance, Characterization, and Mechanistic Study*, J. Catal. **2002**, 207, 274-285.
- [47] J. H. Kwak, R. G. Tonkyn, D. H. Kim, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>*, J. Catal. **2010**, 275, 187-190.
- [48] J. A. Sullivan, J. Cunningham, M. A. Morris, K. Keneavey, *Conditions in which Cu-ZSM-5 outperforms supported vanadia catalysts in SCR of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>*, Appl. Catal. B: Environ. **1995**, 7, 137-151.
- [49] M. Høj, M. J. Beier, J.-D. Grunwaldt, S. Dahl, *The role of monomeric iron during the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> over Fe-BEA zeolite catalysts*, Appl. Catal. B: Environ. **2009**, 93, 166-176.
- [50] L. B. McCusker, *Zeolite Structures*, in *Introduction to Zeolite science and practice*, 3. ed. (Ed.: J. Cejka), Elsevier, The Netherlands, **2007**, 13-38.
- [51] S. Shwan, J. Jansson, J. Korsgren, L. Olsson, M. Skoglundh, *Kinetic modeling of H-BEA and Fe-BEA as NH<sub>3</sub>-SCR catalysts—Effect of hydrothermal treatment*, Catal. Today **2012**, 197, 24-37.
- [52] A. K. S. Clemens, A. Shishkin, P. A. Carlsson, M. Skoglundh, F. J. Martínez-Casado, Z. Matěj, O. Balmes, H. Härelind, *Reaction-driven Ion Exchange of Copper into Zeolite SSZ-13*, ACS Catal. **2015**, 6209-6218.
- [53] M. Schwidder, M. S. Kumar, K. Klementiev, M. M. Pohl, A. Brückner, W. Grünert, *Selective reduction of NO with Fe-ZSM-5 catalysts of low Fe content: I. Relations between active site structure and catalytic performance*, J. Catal. **2005**, 231, 314-330.
- [54] H. van Koningsveld, *Schemes for Building Zeolite Framework Models*, <http://www.iza-structure.org/databases/>, 31.05.2016
- [55] J. W. Girard, C. Montreuil, J. Kim, G. Cavataio, C. Lambert, *Technical Advantages of Vanadium SCR Systems for Diesel NO<sub>x</sub> Control in Emerging Markets*, SAE Int. J. Fuels Lubr. **2008**, 1, 488-494.
- [56] Q. Ye, L. Wang, R. T. Yang, *Activity, propene poisoning resistance and hydrothermal stability of copper exchanged chabazite-like zeolite catalysts for SCR of NO with ammonia in comparison to Cu/ZSM-5*, Appl. Catal., A **2012**, 427-428, 24-34.

- [57] G. Cruciani, *Zeolites upon heating: Factors governing their thermal stability and structural changes*, J. Phys. Chem. Solids **2006**, 67, 1973-1994.
- [58] P. G. Blakeman, E. M. Burkholder, H.-Y. Chen, J. E. Collier, J. M. Fedeyko, H. Jobson, R. R. Rajaram, *The role of pore size on the thermal stability of zeolite supported Cu SCR catalysts*, Catal. Today **2014**, 231, 56-63.
- [59] J. H. Kwak, D. Tran, S. D. Burton, J. Szanyi, J. H. Lee, C. H. F. Peden, *Effects of hydrothermal aging on NH<sub>3</sub>-SCR reaction over Cu/zeolites*, J. Catal. **2012**, 287, 203-209.
- [60] S. Shwan, E. Adams, J. Jansson, M. Skoglundh, *Effect of Thermal Ageing on the Nature of Iron Species in Fe-BEA*, Catal. Lett. **2013**, 143, 43-48.
- [61] J.-H. Park, H. J. Park, J. H. Baik, I.-S. Nam, C.-H. Shin, J.-H. Lee, B. K. Cho, S. H. Oh, *Hydrothermal stability of CuZSM5 catalyst in reducing NO by NH<sub>3</sub> for the urea selective catalytic reduction process*, J. Catal. **2006**, 240, 47-57.
- [62] S. J. Schmiege, S. H. Oh, C. H. Kim, D. B. Brown, J. H. Lee, C. H. F. Peden, D. H. Kim, *Thermal durability of Cu-CHA NH<sub>3</sub>-SCR catalysts for diesel NO<sub>x</sub> reduction*, Catal. Today **2012**, 184, 252-261.
- [63] L. Ma, Y. Cheng, G. Cavataio, R. W. McCabe, L. Fu, J. Li, *Characterization of commercial Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts with hydrothermal treatment for NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> in diesel exhaust*, Chem. Eng. J. **2013**, 225, 323-330.
- [64] S. J. Schmiege, J.-H. Lee, *Evaluation of Supplier Catalyst Formulations for the Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> With Ammonia*, SAE International, **2005**, 10.4271/2005-01-3881.
- [65] Y. Cheng, C. Lambert, D. H. Kim, J. H. Kwak, S. J. Cho, C. H. F. Peden, *The different impacts of SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub> on Cu/zeolite SCR catalysts*, Catal. Today **2010**, 151, 266-270.
- [66] A. Kumar, M. A. Smith, K. Kamasamudram, N. W. Currier, H. An, A. Yezerets, *Impact of different forms of feed sulfur on small-pore Cu-zeolite SCR catalyst*, Catal. Today **2014**, 231, 75-82.
- [67] K. Kamasamudram, N. W. Currier, X. Chen, A. Yezerets, *Overview of the practically important behaviors of zeolite-based urea-SCR catalysts, using compact experimental protocol*, Catal. Today **2010**, 151, 212-222.
- [68] *iza-online database, Chabazite Series* <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Chabazite/Chabazite.html>, 12.04.2016



- 
- [69] S. I. Zones, *Zeolite SSZ-13 and its method of preparation*, Chevron Research Company, **1985**, US 4544538.
- [70] B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *Crystalline silicoaluminophosphates*, Union Carbide Corporation, **1984**, US 4440871.
- [71] B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids*, J. Am. Chem. Soc. **1984**, *106*, 6092-6093.
- [72] J. Liang, H. Li, S. Zhao, W. Guo, R. Wang, M. Ying, *Characteristics and performance of SAPO-34 catalyst for methanol-to-olefin conversion*, Appl. Catal. **1990**, *64*, 31-40.
- [73] D. S. Santilli, S. I. Zones, *Selective conversion of methanol to low molecular weight olefins over high silica SSZ-13 zeolite*, Chevron Research Company, **1985**, US 4496786.
- [74] M. A. Carreon, S. Li, J. L. Falconer, R. D. Noble, *Alumina-Supported SAPO-34 Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation*, J. Am. Chem. Soc. **2008**, *130*, 5412-5413.
- [75] N. Kosinov, J. Gascon, F. Kapteijn, E. J. M. Hensen, *Recent developments in zeolite membranes for gas separation*, J. Membrane. Sci. **2016**, *499*, 65-79.
- [76] I. Bull, W.-M. Xue, P. Burk, R. S. Boorse, W. M. Jaglowski, G. S. Koermer, A. Moini, J. A. Patchett, J. C. Dettling, M. T. Caudle, *Copper CHA zeolite catalysts*, BASF Catalysts LLC, **2009**, US 7601662 B2.
- [77] D. W. Fickel, R. F. Lobo, *Copper Coordination in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-16 Investigated by Variable-Temperature XRD*, J. Phys. Chem. C **2009**, *114*, 1633-1640.
- [78] J. H. Kwak, H. Zhu, J. H. Lee, C. H. F. Peden, J. Szanyi, *Two different cationic positions in Cu-SSZ-13?*, Chem. Commun. **2012**, *48*, 4758-4760.
- [79] F. Gao, J. Kwak, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *Current Understanding of Cu-Exchanged Chabazite Molecular Sieves for Use as Commercial Diesel Engine DeNO<sub>x</sub> Catalysts*, Top. Catal. **2013**, *56*, 1441-1459.
- [80] C. W. Andersen, M. Bremholm, P. N. R. Vennestrom, A. B. Blichfeld, L. F. Lundegaard, B. B. Iversen, *Location of Cu<sup>2+</sup> in CHA zeolite investigated*

- by X-ray diffraction using the Rietveld/maximum entropy method*, IUCrJ **2014**, 1, 382-386.
- [81] J. H. Kwak, D. Tran, J. Szanyi, C. F. Peden, J. Lee, *The Effect of Copper Loading on the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia Over Cu-SSZ-13*, Catal. Lett. **2012**, 142, 295-301.
- [82] D. Wang, L. Zhang, J. Li, K. Kamasamudram, W. S. Epling, *NH<sub>3</sub>-SCR over Cu/SAPO-34 – Zeolite acidity and Cu structure changes as a function of Cu loading*, Catal. Today **2014**, 231, 64-74.
- [83] F. Gao, N. M. Washton, Y. Wang, M. Kollár, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *Effects of Si/Al ratio on Cu/SSZ-13 NH<sub>3</sub>-SCR catalysts: Implications for the active Cu species and the roles of Brønsted acidity*, J. Catal. **2015**, 331, 25-38.
- [84] F. Gao, E. D. Walter, E. M. Karp, J. Luo, R. G. Tonkyn, J. H. Kwak, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *Structure–activity relationships in NH<sub>3</sub>-SCR over Cu-SSZ-13 as probed by reaction kinetics and EPR studies*, J. Catal. **2013**, 300, 20-29.
- [85] D. W. Fickel, E. D’Addio, J. A. Lauterbach, R. F. Lobo, *The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites*, Appl. Catal. B: Environ. **2011**, 102, 441-448.
- [86] D. Wang, Y. Jangjou, Y. Liu, M. K. Sharma, J. Luo, J. Li, K. Kamasamudram, W. S. Epling, *A comparison of hydrothermal aging effects on NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> over Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts*, Appl. Catal. B: Environ. **2015**, 165, 438-445.
- [87] K. Leistner, L. Olsson, *Deactivation of Cu/SAPO-34 during low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR*, Appl. Catal. B: Environ. **2015**, 165, 192-199.
- [88] L. Olsson, K. Wijayanti, K. Leistner, A. Kumar, S. Y. Joshi, K. Kamasamudram, N. W. Currier, A. Yezerets, *A multi-site kinetic model for NH<sub>3</sub>-SCR over Cu/SSZ-13*, Appl. Catal. B: Environ. **2015**, 174–175, 212-224.
- [89] S. Y. Joshi, A. Kumar, J. Luo, K. Kamasamudram, N. W. Currier, A. Yezerets, *Combined experimental and kinetic modeling study of the bi-modal NO<sub>x</sub> conversion profile on commercial Cu-SAPO-34 catalyst under standard SCR conditions*, Appl. Catal. B: Environ. **2015**, 165, 27-35.
- [90] R. Pérez Vélez, I. Ellmers, H. Huang, U. Bentrup, V. Schünemann, W. Grünert, A. Brückner, *Identifying active sites for fast NH<sub>3</sub>-SCR of NO/NO<sub>2</sub> mixtures over Fe-ZSM-5 by operando EPR and UV–vis spectroscopy*, J. Catal. **2014**, 316, 103-111.

- 
- [91] T. V. W. Janssens, H. Falsig, L. F. Lundegaard, P. N. R. Vennestrøm, S. B. Rasmussen, P. G. Moses, F. Giordanino, E. Borfecchia, K. A. Lomachenko, C. Lamberti, S. Bordiga, A. Godiksen, S. Mossin, P. Beato, *A Consistent Reaction Scheme for the Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Ammonia*, ACS Catal. **2015**, *5*, 2832-2845.
- [92] C. Paolucci, A. A. Parekh, I. Khurana, J. R. Di Iorio, H. Li, J. D. Albarracin Caballero, A. J. Shih, T. Anggara, W. N. Delgass, J. T. Miller, F. H. Ribeiro, R. Gounder, W. F. Schneider, *Catalysis in a Cage: Condition-Dependent Speciation and Dynamics of Exchanged Cu Cations in SSZ-13 Zeolites*, J. Am. Chem. Soc. **2016**, *138*, 6028-6048.
- [93] M. P. Ruggeri, I. Nova, E. Tronconi, J. A. Pihl, T. J. Toops, W. P. Partridge, *In-situ DRIFTS measurements for the mechanistic study of NO oxidation over a commercial Cu-CHA catalyst*, Appl. Catal. B: Environ. **2015**, *166–167*, 181-192.
- [94] G. V. A. Martins, G. Berlier, C. Bisio, S. Coluccia, H. O. Pastore, L. Marchese, *Quantification of Brønsted Acid Sites in Microporous Catalysts by a Combined FTIR and NH<sub>3</sub>-TPD Study*, J. Phys. Chem. C **2008**, *112*, 7193-7200.
- [95] J.-D. Grunwaldt, S. Hannemann, J. Göttlicher, S. Mangold, M. A. Denecke, A. Baiker, *X-ray absorption spectroscopy on heterogeneous catalysts at the new XAS beamline at ANKA*, Phys. Scripta **2005**, *2005*, 769-772.
- [96] M. S. Kumar, M. Schwidder, W. Grünert, A. Brückner, *On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM-5 DeNOx catalysts: new insights by a combined EPR and UV/VIS spectroscopic approach*, J. Catal. **2004**, *227*, 384-397.
- [97] T. C. Brüggemann, F. J. Keil, *Theoretical Investigation of the Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxide with Ammonia on Fe-Form Zeolites*, J. Phys. Chem. C **2011**, *115*, 23854-23870.
- [98] A. Boubnov, H. W. P. Carvalho, D. E. Doronkin, T. Günter, E. Gallo, A. J. Atkins, C. R. Jacob, J.-D. Grunwaldt, *Selective Catalytic Reduction of NO Over Fe-ZSM-5: Mechanistic Insights by Operando HERFD-XANES and Valence-to-Core X-ray Emission Spectroscopy*, J. Am. Chem. Soc. **2014**, *136*, 13006-13015.

- [99] G. Delahay, D. Valade, A. Guzmán-Vargas, B. Coq, *Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on Fe-ZSM-5 catalysts prepared by different methods*, Appl. Catal. B: Environ. **2005**, *55*, 149-155.
- [100] M. Ruggeri, I. Nova, E. Tronconi, *Experimental Study of the NO Oxidation to NO<sub>2</sub> Over Metal Promoted Zeolites Aimed at the Identification of the Standard SCR Rate Determining Step*, Top. Catal. **2013**, *56*, 109-113.
- [101] M. Iwasaki, H. Shinjoh, *A comparative study of "standard", "fast" and "NO<sub>2</sub>" SCR reactions over Fe/zeolite catalyst*, Appl. Catal., A **2010**, *390*, 71-77.
- [102] P. S. Metkar, N. Salazar, R. Muncrief, V. Balakotaiah, M. P. Harold, *Selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> on iron zeolite monolithic catalysts: Steady-state and transient kinetics*, Appl. Catal. B: Environ. **2011**, *104*, 110-126.
- [103] M. Schwidder, S. Heikens, A. De Toni, S. Geisler, M. Berndt, A. Brückner, W. Grünert, *The role of NO<sub>2</sub> in the selective catalytic reduction of nitrogen oxides over Fe-ZSM-5 catalysts: Active sites for the conversion of NO and of NO/NO<sub>2</sub> mixtures*, J. Catal. **2008**, *259*, 96-103.
- [104] M. Iwasaki, K. Yamazaki, H. Shinjoh, *Transient reaction analysis and steady-state kinetic study of selective catalytic reduction of NO and NO + NO<sub>2</sub> by NH<sub>3</sub> over Fe/ZSM-5*, Appl. Catal., A **2009**, *366*, 84-92.
- [105] J. H. Kwak, J. H. Lee, S. D. Burton, A. S. Lipton, C. H. F. Peden, J. Szanyi, *A Common Intermediate for N<sub>2</sub> Formation in Enzymes and Zeolites: Side-On Cu–Nitrosyl Complexes*, Angew. Chem., Int. Ed. **2013**, *52*, 9985-9989.
- [106] F. Gao, E. D. Walter, M. Kollar, Y. Wang, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *Understanding ammonia selective catalytic reduction kinetics over Cu/SSZ-13 from motion of the Cu ions*, J. Catal. **2014**, *319*, 1-14.
- [107] C. Paolucci, A. A. Verma, S. A. Bates, V. F. Kispersky, J. T. Miller, R. Gounder, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, W. F. Schneider, *Isolation of the Copper Redox Steps in the Standard Selective Catalytic Reduction on Cu-SSZ-13*, Angew. Chem., Int. Ed. **2014**, *53*, 11828-11833.
- [108] K. Kamasamudram, N. Currier, T. Szailer, A. Yezerets, *Why Cu- and Fe-Zeolite SCR Catalysts Behave Differently At Low Temperatures*, SAE Int. J. Fuels Lubr. **2010**, *3*, 664-672.
- [109] J. H. Kwak, T. Varga, C. H. F. Peden, F. Gao, J. C. Hanson, J. Szanyi, *Following the movement of Cu ions in a SSZ-13 zeolite during dehydration*,

- 
- reduction and adsorption: A combined in situ TP-XRD, XANES/DRIFTS study*, J. Catal. **2014**, 314, 83-93.
- [110] P. N. R. Vennestrøm, A. Katerinopoulou, R. R. Tiruvalam, A. Kustov, P. G. Moses, P. Concepcion, A. Corma, *Migration of Cu Ions in SAPO-34 and Its Impact on Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>*, ACS Catal. **2013**, 3, 2158-2161.
- [111] M. Zammit, C. DiMaggio, C. H. Kim, C. K. Lambert, G. G. Muntean, C. H. F. Peden, J. E. Parks, K. Howden, U.S. Drive Report, *Future Automotive Aftertreatment Solutions: The 150 °C Challenge Workshop Report*, **2013**.
- [112] M. N. Subramaniam, V. Joergl, P. Keller, O. Weber, T. Toyoshima, C. D. Vogt, *Feasibility Assessment of a Pre-turbo After-Treatment System with a 1D Modeling Approach*, SAE Technical Paper, **2009**, 10.4271/2009-01-1276.
- [113] O. Kröcher, M. Elsener, M.-R. Bothien, W. Dölling, *Pre-Turbo Scr - Influence of Pressure on NO<sub>x</sub> Reduction*, MTZ Worldw **2014**, 75, 46-51.
- [114] A. M. Beale, F. Gao, I. Lezcano-Gonzalez, C. H. F. Peden, J. Szanyi, *Recent advances in automotive catalysis for NO<sub>x</sub> emission control by small-pore microporous materials*, Chem. Soc. Rev. **2015**, 44, 7371-7405.
- [115] V. Joergl, P. Keller, O. Weber, K. Mueller-Haas, R. Konieczny, *Influence of Pre Turbo Catalyst Design on Diesel Engine Performance, Emissions and Fuel Economy*, SAE Int. J. Fuels Lubr. **2008**, 1, 82-95.
- [116] M. N. Subramaniam, C. Hayes, D. Tomazic, M. Downey, C. Bruestle, *Pre-Turbo Aftertreatment Position for Large Bore Diesel Engines - Compact & Cost-Effective Aftertreatment with a Fuel Consumption Advantage*, SAE Int. J. Engines **2011**, 4, 106-116.
- [117] C. Brüstle, D. Tomazic, M. Franke, *Aftertreatment in a Pre-turbocharger Position: Size and Fuel Consumption Advantage for Tier 4*, MTZ industrial **2013**, 01, 62-70.
- [118] International Association for Catalytic Control of Ship Emissions to Air, *The Technological and Economic Viability of Selective Catalytic Reduction for Ships*, **2012**.
- [119] I. Heo, Y. Lee, I.-S. Nam, J. W. Choung, J.-H. Lee, H.-J. Kim, *Effect of hydrocarbon slip on NO removal activity of CuZSM5, FeZSM5 and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts by NH<sub>3</sub>*, Micropor. Mesopor. Mat. **2011**, 141, 8-15.

- [120] L. Ma, W. Su, Z. Li, J. Li, L. Fu, J. Hao, *Mechanism of propene poisoning on Cu-SSZ-13 catalysts for SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>*, Catal. Today **2015**, 245, 16-21.
- [121] M.-Y. Kim, J.-S. Choi, M. Crocker, *Roles of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> in NH<sub>3</sub> generation and NO<sub>x</sub> reduction over a Cu-chabazite SCR catalyst under lean/rich cycling conditions*, Catal. Today **2014**, 231, 90-98.
- [122] I. Bull, W.-M. Xue, P. Burk, S. R. Boorse, W. M. Jaglowski, G. S. Koermer, A. Moini, J. A. Patchett, J. C. Dettling, M. T. Caudle, *Copper CHA Zeolite Catalysts*, BASF Corporation, **2015**, US 2015/0132206 A1.
- [123] Y. Cheng, C. Montreuil, G. Cavataio, C. Lambert, *The effects of SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub> poisoning on Cu/zeolite SCR catalysts*, SAE Technical Paper, **2009**, 10.4271/2009-01-0898.
- [124] M. Shen, H. Wen, T. Hao, T. Yu, D. Fan, J. Wang, W. Li, J. Wang, *Deactivation mechanism of SO<sub>2</sub> on Cu/SAPO-34 NH<sub>3</sub>-SCR catalysts: structure and active Cu<sup>2+</sup>*, Catal. Sci. Tech. **2015**, 5, 1741-1749.
- [125] L. Zhang, D. Wang, Y. Liu, K. Kamasamudram, J. Li, W. Epling, *SO<sub>2</sub> poisoning impact on the NH<sub>3</sub>-SCR reaction over a commercial Cu-SAPO-34 SCR catalyst*, Appl. Catal. B: Environ. **2014**, 156–157, 371-377.
- [126] C. E. A. Kirschhock, E. J. P. Feijen, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Hydrothermal Zeolite Synthesis*, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**.
- [127] J. Yu, *Synthesis of Zeolites*, in *Introduction to Zeolite science and practice*, 3rd ed., Elsevier, The Netherlands, **2007**.
- [128] C. Baerlocher, L. B. McCusker, *Database of Zeolite Structures*, <http://www.iza-structure.org/databases/>, 29.04.2016
- [129] A. Hedstrom, *Ion Exchange of Ammonium in Zeolites: A Literature Review*, J. Environ. Eng. **2001**, 127, 673-681.
- [130] *Joint Committee for Powder Diffraction Standards*, <http://www.icdd.com/>
- [131] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, J. Am. Chem. Soc. **1938**, 60, 309-319.
- [132] B. C. Lippens, J. H. de Boer, *Studies on pore systems in catalysts*, J. Catal. **1965**, 4, 319-323.
- [133] A. J. Atkins, M. Bauer, C. R. Jacob, *The chemical sensitivity of X-ray spectroscopy: high energy resolution XANES versus X-ray emission*

- 
- spectroscopy of substituted ferrocenes*, Phys. Chem. Chem. Phys. **2013**, *15*, 8095-8105.
- [134] K. Hämäläinen, D. P. Siddons, J. B. Hastings, L. E. Berman, *Elimination of the inner-shell lifetime broadening in x-ray-absorption spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **1991**, *67*, 2850-2853.
- [135] U. Bergmann, C. R. Horne, T. J. Collins, J. M. Workman, S. P. Cramer, *Chemical dependence of interatomic X-ray transition energies and intensities - a study of Mn  $K\beta''$  and  $K\beta_{2,5}$  spectra*, Chem. Phys. Lett. **1999**, *302*, 119-124.
- [136] B. Ravel, M. Newville, *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT*, J. Synchrotron Radiat. **2005**, *12*, 537-541.
- [137] E. Gallo, P. Glatzel, *Valence to Core X-ray Emission Spectroscopy*, Adv. Mater. **2014**, *26*, 7730-7746.
- [138] S. Y. Chung, S. H. Oh, M. H. Kim, I. S. Nam, Y. G. Kim, *Hydrothermal stability of dealuminated mordenite type zeolite catalysts for the reduction of NO by  $C_3H_6$  under lean-burn condition*, Catal. Today **1999**, *54*, 521-529.
- [139] V. F. Kispersky, A. J. Kropf, F. H. Ribeiro, J. T. Miller, *Low absorption vitreous carbon reactors for operando XAS: a case study on Cu/Zeolites for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>*, Phys. Chem. Chem. Phys. **2012**, *14*, 2229-2238.
- [140] M. R. Hudson, W. L. Queen, J. A. Mason, D. W. Fickel, R. F. Lobo, C. M. Brown, *Unconventional, Highly Selective CO<sub>2</sub> Adsorption in Zeolite SSZ-13*, J. Am. Chem. Soc. **2012**, *134*, 1970-1973.
- [141] U. Deka, A. Juhin, E. A. Eilertsen, H. Emerich, M. A. Green, S. T. Korhonen, B. M. Weckhuysen, A. M. Beale, *Confirmation of Isolated Cu<sup>2+</sup> Ions in SSZ-13 Zeolite as Active Sites in NH<sub>3</sub>-Selective Catalytic Reduction*, J. Phys. Chem. C **2012**, *116*, 4809-4818.
- [142] L. Sommer, D. Mores, S. Svelle, M. Stöcker, B. M. Weckhuysen, U. Olsbye, *Mesopore formation in zeolite H-SSZ-13 by desilication with NaOH*, Micropor. Mesopor. Mat. **2010**, *132*, 384-394.
- [143] L. T. Yuen, S. I. Zones, *SSZ-13 Synthesis*, <http://www.iza-online.org/synthesis/default.htm>, 29.04.2016

- [144] L. T. Tsikoza, E. V. Matus, Z. R. Ismagilov, V. A. Sazonov, V. V. Kuznetsov, *Correlation between the Cu/Al Value and Activity of Cu-ZSM-5 Catalysts and the Chemical Nature of the Starting Copper Salt*, Kinet. Catal. **2005**, *46*, 613-617.
- [145] A. Itadani, Y. Kuroda, M. Nagao, *Elucidation of a preparation method for copper ion-exchanged ZSM-5 samples exhibiting extremely efficient N<sub>2</sub>-adsorption at room temperature: effect of counter ions in the exchange solution*, Micropor. Mesopor. Mat. **2004**, *70*, 119-126.
- [146] L. Wang, J. R. Gaudet, W. Li, D. Weng, *Migration of Cu species in Cu/SAPO-34 during hydrothermal aging*, J. Catal. **2013**, *306*, 68-77.
- [147] E. D. Garbowski, C. Mirodatos, *Investigation of structural charge transfer in zeolites by UV spectroscopy*, J. Phys. Chem. **1982**, *86*, 97-102.
- [148] F. Giordanino, P. N. R. Vennestrom, L. F. Lundegaard, F. N. Stappen, S. Mossin, P. Beato, S. Bordiga, C. Lamberti, *Characterization of Cu-exchanged SSZ-13: a comparative FTIR, UV-Vis, and EPR study with Cu-ZSM-5 and Cu-β with similar Si/Al and Cu/Al ratios*, Dalton Trans. **2013**, *42*, 12741-12761.
- [149] A. A. Verma, S. A. Bates, T. Anggara, C. Paolucci, A. A. Parekh, K. Kamasamudram, A. Yezerets, J. T. Miller, W. N. Delgass, W. F. Schneider, F. H. Ribeiro, *NO oxidation: A probe reaction on Cu-SSZ-13*, J. Catal. **2014**, *312*, 179-190.
- [150] A. N. Pestryakov, V. P. Petranovskii, A. Kryazhov, O. Ozhereliev, N. Pfänder, A. Knop-Gericke, *Study of copper nanoparticles formation on supports of different nature by UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **2004**, *385*, 173-176.
- [151] J. Rehr, R. Albers, *Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure*, Rev. Mod. Phys. **2000**, *72*, 621-654.
- [152] J. Di Iorio, S. Bates, A. Verma, W. N. Delgass, F. Ribeiro, J. Miller, R. Gounder, *The Dynamic Nature of Brønsted Acid Sites in Cu-Zeolites During NO<sub>x</sub> Selective Catalytic Reduction: Quantification by Gas-Phase Ammonia Titration*, Top. Catal. **2015**, *58*, 424-434.
- [153] I. Lezcano-Gonzalez, U. Deka, B. Arstad, A. Van Yperen-De Deyne, K. Hemelsoet, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, B. M. Weckhuysen, A. M. Beale, *Determining the storage, availability and reactivity of NH<sub>3</sub> within*



- 
- Cu-Chabazite-based Ammonia Selective Catalytic Reduction systems*, Phys. Chem. Chem. Phys. **2014**, *16*, 1639-1650.
- [154] F. Giordanino, E. Borfecchia, K. A. Lomachenko, A. Lazzarini, G. Agostini, E. Gallo, A. V. Soldatov, P. Beato, S. Bordiga, C. Lamberti, *Interaction of NH<sub>3</sub> with Cu-SSZ-13 Catalyst: A Complementary FTIR, XANES, and XES Study*, J. Phys. Chem. Lett. **2014**, *5*, 1552-1559.
- [155] *Climate Change 1995: The Science of Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, **1996**.
- [156] D. E. Doronkin, M. Casapu, T. Günter, O. Müller, R. Frahm, J.-D. Grunwaldt, *Operando Spatially- and Time-Resolved XAS Study on Zeolite Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>*, J. Phys. Chem. C **2014**, *118*, 10204-10212.
- [157] I. Bull, U. Müller, *Process for the direct synthesis of Cu containing silicoaluminophosphate (Cu-SAPO-34)*, BASF SE, **2010**, US 2010/0310440 A1.
- [158] R. Martínez-Franco, M. Moliner, C. Franch, A. Kustov, A. Corma, *Rational direct synthesis methodology of very active and hydrothermally stable Cu-SAPO-34 molecular sieves for the SCR of NO<sub>x</sub>*, Appl. Catal. B: Environ. **2012**, *127*, 273-280.
- [159] F. Gao, E. D. Walter, N. M. Washton, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *Synthesis and Evaluation of Cu-SAPO-34 Catalysts for Ammonia Selective Catalytic Reduction. 1. Aqueous Solution Ion Exchange*, ACS Catal. **2013**, *3*, 2083-2093.
- [160] J.-W. Jun, J.-S. Lee, H.-Y. Seok, J.-S. Chang, J.-S. Hwang, S.-H. Jung, *A Facile Synthesis of SAPO-34 Molecular Sieves with Microwave Irradiation in Wide Reaction Conditions*, Bull. Korean Chem. Soc. **2011**, *32*.
- [161] R. Zhang, J.-S. McEwen, M. Kollár, F. Gao, Y. Wang, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *NO Chemisorption on Cu/SSZ-13: A Comparative Study from Infrared Spectroscopy and DFT Calculations*, ACS Catal. **2014**, *4*, 4093-4105.
- [162] J. S. McEwen, T. Anggara, W. F. Schneider, V. F. Kispersky, J. T. Miller, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, *Integrated operando X-ray absorption and DFT characterization of Cu-SSZ-13 exchange sites during the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>*, Catal. Today **2012**, *184*, 129-144.

- [163] S. A. Bates, A. A. Verma, C. Paolucci, A. A. Parekh, T. Anggara, A. Yezerets, W. F. Schneider, J. T. Miller, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, *Identification of the active Cu site in standard selective catalytic reduction with ammonia on Cu-SSZ-13*, J. Catal. **2014**, 312, 87-97.
- [164] M. P. Ruggeri, T. Selleri, M. Colombo, I. Nova, E. Tronconi, *Identification of nitrites/HONO as primary products of NO oxidation over Fe-ZSM-5 and their role in the Standard SCR mechanism: A chemical trapping study*, J. Catal. **2014**, 311, 266-270.
- [165] H. Sjövall, E. Fridell, R. Blint, L. Olsson, *Identification of adsorbed species on Cu-ZSM-5 under NH<sub>3</sub> SCR conditions*, Top. Catal. **2007**, 42-43, 113-117.
- [166] H. Zhu, J. H. Kwak, C. H. F. Peden, J. Szanyi, *In situ DRIFTS-MS studies on the oxidation of adsorbed NH<sub>3</sub> by NO<sub>x</sub> over a Cu-SSZ-13 zeolite*, Catal. Today **2013**, 205, 16-23.
- [167] J. Szanyi, J. H. Kwak, H. Zhu, C. H. F. Peden, *Characterization of Cu-SSZ-13 NH<sub>3</sub> SCR catalysts: an in situ FTIR study*, Phys. Chem. Chem. Phys. **2013**, 15, 2368-2380.
- [168] T. Yu, T. Hao, D. Fan, J. Wang, M. Shen, W. Li, *Recent NH<sub>3</sub>-SCR Mechanism Research over Cu/SAPO-34 Catalyst*, J. Phys. Chem. C **2014**, 118, 6565-6575.
- [169] B. Clausen, L. Gråbæk, G. Steffensen, P. Hansen, H. Topsøe, *A combined QEXAFS/XRD method for on-line, in situ studies of catalysts: Examples of dynamic measurements of Cu-based methanol catalysts*, Catal. Lett. **1993**, 20, 23-36.
- [170] J.-D. Grunwaldt, M. Caravati, S. Hannemann, A. Baiker, *X-ray absorption spectroscopy under reaction conditions: suitability of different reaction cells for combined catalyst characterization and time-resolved studies*, Phys. Chem. Chem. Phys. **2004**, 6, 3037-3047.
- [171] J.-D. Grunwaldt, N. v. Vegten, A. Baiker, *Insight into the structure of supported palladium catalysts during the total oxidation of methane*, Chem. Commun. **2007**, 4635-4637.
- [172] P. S. Metkar, V. Balakotaiah, M. P. Harold, *Experimental study of mass transfer limitations in Fe- and Cu-zeolite-based NH<sub>3</sub>-SCR monolithic catalysts*, Chem. Eng. Sci. **2011**, 66, 5192-5203.

- 
- [173] E. M. C. Alayon, M. Nachtegaal, E. Kleymenov, J. A. van Bokhoven, *Determination of the electronic and geometric structure of Cu sites during methane conversion over Cu-MOR with X-ray absorption spectroscopy*, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2013**, *166*, 131-136.
- [174] L. S. Kau, D. J. Spira-Solomon, J. E. Penner-Hahn, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *X-ray absorption edge determination of the oxidation state and coordination number of copper. Application to the type 3 site in Rhus vernicifera laccase and its reaction with oxygen*, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6433-6442.
- [175] N. B. Castagnola, A. J. Kropf, C. L. Marshall, *Studies of Cu-ZSM-5 by X-ray absorption spectroscopy and its application for the oxidation of benzene to phenol by air*, *Appl. Catal., A* **2005**, *290*, 110-122.
- [176] M. K. Neylon, C. L. Marshall, A. J. Kropf, *In Situ EXAFS Analysis of the Temperature-Programmed Reduction of Cu-ZSM-5*, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5457-5465.
- [177] R. A. Himes, G. Y. Park, A. N. Barry, N. J. Blackburn, K. D. Karlin, *Synthesis and X-ray Absorption Spectroscopy Structural Studies of Cu(I) Complexes of Histidyl/Histidine Peptides: The Predominance of Linear 2-Coordinate Geometry*, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5352-5353.
- [178] K.-I. Shimizu, H. Maeshima, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Hattori, *Ligand field effect on the chemical shift in XANES spectra of Cu(II) compounds*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 862-866.
- [179] P. Kappen, J.-D. Grunwaldt, B. S. Hammershøi, L. Tröger, B. S. Clausen, *The State of Cu Promoter Atoms in High-Temperature Shift Catalysts—An in Situ Fluorescence XAFS Study*, *J. Catal.* **2001**, *198*, 56-65.
- [180] R. Kumashiro, Y. Kuroda, M. Nagao, *New Analysis of Oxidation State and Coordination Environment of Copper Ion-Exchanged in ZSM-5 Zeolite*, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *103*, 89-96.
- [181] E. Borfecchia, K. A. Lomachenko, F. Giordanino, H. Falsig, P. Beato, A. V. Soldatov, S. Bordiga, C. Lamberti, *Revisiting the nature of Cu sites in the activated Cu-SSZ-13 catalyst for SCR reaction*, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 548-563.
- [182] V. A. Safonov, L. N. Vykhodtseva, Y. M. Polukarov, O. V. Safonova, G. Smolentsev, M. Sikora, S. G. Eeckhout, P. Glatzel, *Valence-to-Core X-ray Emission Spectroscopy Identification of Carbide Compounds in*

- Nanocrystalline Cr Coatings Deposited from Cr(III) Electrolytes Containing Organic Substances*, J. Phys. Chem. B **2006**, *110*, 23192-23196.
- [183] J.-Y. Luo, X. Hou, P. Wijayakoon, S. J. Schmieg, W. Li, W. S. Epling, *Spatially resolving SCR reactions over a Fe/zeolite catalyst*, Appl. Catal. B: Environ. **2011**, *102*, 110-119.
- [184] X. Auvray, W. Partridge, J.-S. Choi, J. Pihl, F. Coehlo, A. Yezerets, K. Kamasamudram, N. Currier, L. Olsson, *Kinetic modeling of NH<sub>3</sub>-SCR over a supported Cu zeolite catalyst using axial species distribution measurements*, Appl. Catal. B: Environ. **2015**, *163*, 393-403.
- [185] C. Diehm, O. Deutschmann, *Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane over staged Pd/Rh coated monoliths: Spatially resolved concentration and temperature profiles*, Int. J. Hydrogen Energy **2014**, *39*, 17998-18004.
- [186] S. Hannemann, J.-D. Grunwaldt, N. van Vegten, A. Baiker, P. Boye, C. G. Schroer, *Distinct spatial changes of the catalyst structure inside a fixed-bed microreactor during the partial oxidation of methane over Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Catal. Today **2007**, *126*, 54-63.
- [187] A. M. Gänzler, M. Casapu, A. Boubnov, O. Müller, S. Conrad, H. Lichtenberg, R. Frahm, J.-D. Grunwaldt, *Operando spatially and time-resolved X-ray absorption spectroscopy and infrared thermography during oscillatory CO oxidation*, J. Catal. **2015**, *328*, 216-224.
- [188] R. Sarangi, *X-ray absorption near-edge spectroscopy in bioinorganic chemistry: Application to M-O<sub>2</sub> systems*, Coord. Chem. Rev. **2013**, *257*, 459-472.
- [189] H. Sjövall, L. Olsson, E. Fridell, R. J. Blint, *Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Cu-ZSM-5—The effect of changing the gas composition*, Appl. Catal. B: Environ. **2006**, *64*, 180-188.
- [190] A. V. Salker, W. Weisweiler, *Catalytic behaviour of metal based ZSM-5 catalysts for NO<sub>x</sub> reduction with NH<sub>3</sub> in dry and humid conditions*, Appl. Catal., A **2000**, *203*, 221-229.
- [191] G. T. Palomino, P. Fisticaro, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello, C. Lamberti, *Oxidation States of Copper Ions in ZSM-5 Zeolites. A Multitechnique Investigation*, J. Phys. Chem. B **2000**, *104*, 4064-4073.

- 
- [192] J. M. Luján, V. Bermúdez, P. Piqueras, Ó. García-Afonso, *Experimental assessment of pre-turbo aftertreatment configurations in a single stage turbocharged diesel engine. Part 1: Steady-state operation*, Energy **2015**, 80, 599-613.
- [193] A. Kumar, K. Kamasamudram, A. Yezerets, *Hydrocarbon Storage on Small-Pore Cu-Zeolite SCR Catalyst*, SAE Int. J. Engines **2013**, 6, 680-687.
- [194] E. Tronconi, I. Nova, F. Marchitti, G. Koltsakis, D. Karamitros, B. Maletic, N. Markert, D. Chatterjee, M. Hehle, *Interaction of NO<sub>x</sub> Reduction and Soot Oxidation in a DPF with Cu-Zeolite SCR Coating*, Emiss. Control Sci. Technol. **2015**, 1, 134-151.
- [195] K. G. Rappé, *Integrated Selective Catalytic Reduction–Diesel Particulate Filter Aftertreatment: Insights into Pressure Drop, NO<sub>x</sub> Conversion, and Passive Soot Oxidation Behavior*, Ind. Eng. Chem. Res. **2014**, 53, 17547-17557.
- [196] D. J. Kim, J. Wang, M. Crocker, *Adsorption and desorption of propene on a commercial Cu-SSZ-13 SCR catalyst*, Catal. Today **2014**, 231, 83-89.
- [197] O. Deutschmann, S. Tischer, C. Correa, D. Chatterjee, S. Kleditzsch, V. M. Janardhanan, N. Mladenov, H. D. Minh, H. Karadeniz, M. Hettel, *DETCHEM Software package*, 2.5 ed., www.detchem.com, Karlsruhe, **2014**.
- [198] A. A. Konnov, J. De Ruyck, *Kinetic Modeling of Nitrogen Oxides Decomposition at Flame Temperatures*, Combust. Sci. Technol. **1999**, 149, 53-78.
- [199] A. A. Konnov, J. De Ruyck, *Kinetic modeling of the decomposition and flames of hydrazine*, Combust. Flame **2001**, 124, 106-126.
- [200] J. Warnatz, *Rate Coefficients in the C/H/O System*, in *Combustion Chemistry* (Ed.: W. C. Gardiner), Springer US, New York, NY, **1984**, 197-360.
- [201] T. C. Watling, M. R. Ravenscroft, G. Avery, *Development, validation and application of a model for an SCR catalyst coated diesel particulate filter*, Catal. Today **2012**, 188, 32-41.
- [202] M. Hori, N. Matsunaga, N. Marinov, P. William, W. Charles, *An experimental and kinetic calculation of the promotion effect of hydrocarbons on the NO-NO<sub>2</sub> conversion in a flow reactor*, Symp. (Int.) Combust. **1998**, 27, 389-396.
- [203] B. Heyberger, F. Battin-Leclerc, V. Warth, R. Fournet, G. M. Côme, G. Scacchi, *Comprehensive mechanism for the gas-phase oxidation of propene*, Combust. Flame **2001**, 126, 1780-1802.

- [204] R. T. Pennington, M. C. Fullington, *Non-catalytic oxidation of propylene to propylene oxide*, Olin Corporation, **1992**, US 5117011.
- [205] J. O. Chae, *Non-thermal plasma for diesel exhaust treatment*, J. Electrostat. **2003**, 57, 251-262.
- [206] K. Wijayanti, K. Leistner, S. Chand, A. Kumar, K. Kamasamudram, N. W. Currier, A. Yezerets, L. Olsson, *Deactivation of Cu-SSZ-13 by SO<sub>2</sub> exposure under SCR conditions*, Catal. Sci. Tech. **2016**, 6, 2565-2579.
- [207] J. Luo, D. Wang, A. Kumar, J. Li, K. Kamasamudram, N. Currier, A. Yezerets, *Identification of two types of Cu sites in Cu/SSZ-13 and their unique responses to hydrothermal aging and sulfur poisoning*, Catal. Today **2015**, 267, 3-9.
- [208] H. Li, C. Paolucci, W. F. Schneider, *First-principle modeling of SO<sub>x</sub> poisoning in SSZ-13 [abstract]*, 24<sup>th</sup> North American Meeting, Pittsburgh, **2015**.
- [209] O. Mihai, C. R. Widyastuti, S. Andonova, K. Kamasamudram, J. Li, S. Y. Joshi, N. W. Currier, A. Yezerets, L. Olsson, *The effect of Cu-loading on different reactions involved in NH<sub>3</sub>-SCR over Cu-BEA catalysts*, J. Catal. **2014**, 311, 170-181.
- [210] C. Hauck, T. Rammelt, R. Gläser, O. Deutschmann, *Untersuchung der Ammoniak-SCR von Stickoxiden bei erhöhtem Druck für Pre-Turbo-SCR-Anwendungen, Abschlussbericht des FVV Vorhabens 1120*, **2014**.

## 10. Anhang

### 10.1. Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
ANKA	Angströmquelle Karlsruhe
ASC	Ammoniakschlupfkatalysator
BET-Methode	Brunauer, Emmett, Teller-Methode
CEM	Wasserverdampfer (Controlled evaporation and mixing)
cpsi	channels per square inch
DCM	Doppel-Kristall-Monochromator
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOC	Dieseloxidationskatalysator
DPF	Dieselpartikelfilter
DRIFTS	Diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie
EPR	Elektronenspinresonanz
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure
FTIR-Spektrometer	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
GHSV	Raumgeschwindigkeit (Gas Hourly Space Velocity)
HC	unverbrannte Kohlenwasserstoffe
HERFD-XANES	High energy resolution fluorescence detected - XANES
MFC	Massendurchflussregler (mass flow controller)
NSR-Katalysator	NO <sub>x</sub> -Speicher-Reduktionskatalysator
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SAPO	Silikoaluminophosphat
SCR	Selektive katalytische Reduktion
SDA	strukturegebendes Molekül (structure directing agent)
SLS	Swiss Light Source
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
vtc-XES	valence-to-core XES

XANES .....Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektrum (X-ray absorption near edge structure)

XAS .....Röntgenabsorptionsspektroskopie

XES ..... Röntgenemissionsspektroskopie

XRD ..... Pulverdiffraktometrie (X-ray diffraction)



## 10.2. Betreute Studienarbeiten<sup>5</sup>

### Bachelorarbeiten

11.2013 - 02.2014

„Synthese, Testung und Charakterisierung von Cu-SAPO-34 in der selektiven katalytischen Reduktion von NO<sub>x</sub> mit NH<sub>3</sub>“, Johannes Becher

04.2015 - 07.2015

„Präparation und Charakterisierung von Zeolithen für die katalytische Entfernung von Stickoxiden“, Alexander Staub

### Vertieferarbeit

11.2015 - 02.2016

„Einfluss von Cokationen und verschiedenen Si/Al-Verhältnissen auf die katalytische Aktivität von Cu-SSZ-13 Zeolithen zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen“, Deniz Zengel

### Masterarbeiten

04.2016 - aktuell

„NO<sub>x</sub>-Entfernung an verschiedenen SCR-Katalysatoren bei erhöhtem Druck (vorläufig)“, Deniz Zengel

06.2016 - aktuell

„Zeit- und orts aufgelöste Röntgenabsorptionsspektroskopie an SCR-Katalysatoren (vorläufig)“, Johannes Becher

### Diplomarbeit

02.2013 - 08.2013

„Chemische Modifizierung von natürlichem, Chabasit-basiertem Zeolith zur Verwendung für die selektive katalytische Reduktion von NO<sub>x</sub> mit NH<sub>3</sub>“, Benjamin Mutz

---

<sup>5</sup> Ergebnisse sind teilweise in diese Arbeit eingeflossen und wurden im jeweiligen Kapitel erwähnt.



## 10.3. Publikationen

### 10.3.1. Veröffentlichungen

[1] **Cu-SSZ-13 as SCR-catalyst for Pre-Turbo-application**

T. Günter, J. Pesek, K. Schäfer, A. Bertótiné Abai, M. Casapu, O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt, *Appl. Catal. B: Environ.* **2016**, *198*, 548-557.

[2] **HERFD-XANES and XES as complementary operando tools for monitoring the structure of Cu-based zeolite catalysts during NO<sub>x</sub>-removal by ammonia SCR**

T. Günter, D. E. Doronkin, H.W.P. Carvalho, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt *J. Phys. Conf. Ser.* **2016**, *712*, 012071.

[3] **The SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> examined by novel X-ray emission and X-ray absorption methods**

T. Günter, D. Doronkin, A. Boubnov, H. Carvalho, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, *Top. Catal.* **2016**, *59*, 866-874.

[4] **Structural snapshots of the SCR reaction mechanism on Cu-SSZ-13**

T. Günter, H. W. P. Carvalho, D. E. Doronkin, T. Sheppard, P. Glatzel, A. J. Atkins, J. Rudolph, C. R. Jacob, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9227-9230.

Honoriert in ESRF Highlights 2015: "Exhaust gas catalysts in action: operando HERFD-XAS and XES for elucidating the mechanism of NO<sub>x</sub>-removal by ammonia-SCR"

[5] **Selective Catalytic Reduction of NO Over Fe-ZSM-5: Mechanistic Insights by Operando HERFD-XANES and Valence-to-Core X-ray Emission Spectroscopy**

A. Boubnov, H. W. P. Carvalho, D. E. Doronkin, T. Günter, E. Gallo, A. J. Atkins, C. R. Jacob, J.-D. Grunwaldt, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13006-13015.

[6] **Operando Spatially- and Time-Resolved XAS Study on Zeolite Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>**

D. E. Doronkin, M. Casapu, T. Günter, O. Müller, R. Frahm, J.-D. Grunwaldt, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 10204-10212.

[7] **Potential and Limitations of Natural Chabazite for Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>**

T. Günter, M. Casapu, D. Doronkin, S. Mangold, V. Trouillet, T. Augenstein, J.-D. Grunwaldt, *Chem. Ing. Tech.* **2013**, *85*, 632-641.

### **10.3.2. Ausgewählte Vorträge**

#### **The SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> examined by novel X-ray emission and X-ray absorption methods**

Tobias Günter, Dmitry Doronkin, Alexey Boubnov, Hudson Carvalho, Maria Casapu, Jan-Dierk Grunwaldt

CAPoC10, Tenth International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control, 28.-30.10.2015, Brüssel, Belgien (keynote lecture)

#### **Operando spatially- and time-resolved XAS and valence-to-core-XES for the characterization of Fe- and Cu-zeolite catalysts for NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub>**

Dmitry E. Doronkin, Tobias Günter, Hudson W. P. Carvalho, Sina Baier, Alexey Boubnov, Thomas Sheppard, Maria Casapu, Jan-Dierk Grunwaldt

Europacat XII, 30.08.-04.09.2015, Kazan, Russland

#### **Unraveling the mechanism of the NH<sub>3</sub>-SCR over Fe- and Cu-zeolites using novel operando X-ray spectroscopic techniques**

Maria Casapu, Dmitry E. Doronkin, Tobias Günter, Hudson W. P. Carvalho, Alexey Boubnov, Jan-Dierk Grunwaldt

48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11.-13.03.2015, Weimar, Deutschland

#### **Spatially- and time-resolved XAS and V2C XES of zeolite catalysts during NO<sub>x</sub>-SCR**

Dmitry E. Doronkin, Maria Casapu, Tobias Günter, Hudson Carvalho, Alexey Boubnov, Eric Gallo, Andrew J. Atkins, Christoph R. Jacob, Jan-Dierk Grunwaldt

ICEC 2014, 8th International Conference on Environmental Catalysis, 24.-27.08.2014, Asheville, North Carolina, USA

### **10.3.3. Ausgewählte Posterbeiträge**

#### **Operando X-ray absorption and emission spectroscopy to understand reaction mechanisms in NO<sub>x</sub>-removal catalysts**

Tobias Günter, Dmitry E. Doronkin, Alexey Boubnov, Maria Casapu, Jan-Dierk Grunwaldt

Bunsentagung 2016, 05.-07.05.2016, Rostock, Deutschland (Posterpreis)

#### **Cu-SSZ-13 as pre-turbine NO<sub>x</sub>-removal-catalyst – Impact of pressure and catalyst poisons –**

Tobias Günter, Katrin Schäfer, Jan Pesek, Anna Bertótiné Abai, Maria Casapu, Olaf Deutschmann, Jan-Dierk Grunwaldt

49. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 16.03.-18.03.2016, Weimar, Deutschland

#### **Operando HERFD-XANES, EXAFS and vtc-XES for elucidating the difference in the mechanism for NO<sub>x</sub>-removal by ammonia SCR over Fe- and Cu-based zeolite catalysts**

Tobias Günter, Dmitry E. Doronkin, Hudson W. P. Carvalho, A. Boubnov, Maria Casapu, Jan-Dierk Grunwaldt

XAFS16 16<sup>th</sup> International Conference on X-ray Absorption Fine Structure, 23.-28.08.2015, Karlsruhe, Deutschland

#### **Mechanistic insights into NH<sub>3</sub>-SCR over Fe-zeolites using operando X-ray absorption spectroscopy**

Dmitry E. Doronkin, Maria Casapu, Tobias Günter, Alexey Boubnov, Hudson W. P. Carvalho, Erik Gallo, Jan-Dierk Grunwaldt

6<sup>th</sup> International FEZA Conference, 08.-11.09.2014, Leipzig, Deutschland

#### **In-operando spatially- and time-resolved XAS to study the mechanism of the NH<sub>3</sub>-SCR over Fe-zeolites**

Dmitry E. Doronkin, Maria Casapu, Tobias Günter, Jan-Dierk Grunwaldt

47. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 12.03.-14.03.2014, Weimar, Deutschland

**Spatially-resolved XAS during NH<sub>3</sub>-SCR and related reactions over representative Fe- and Cu-Zeolite catalysts**

Dmitry E. Doronkin, Maria Casapu, Tobias Günter, Oliver Müller, Ronald Frahm, Henning Lichtenberg, Jan-Dierk Grunwaldt

International Symposium on Modeling of Exhaust-Gas After-Treatment (MODEGAT III), 8.-10.09.2013, Bad Herrenalb/Karlsruhe, Deutschland

**Natural chabazite for NO<sub>x</sub>-removal - Looking at the active sites using in situ X-ray absorption spectroscopy -**

Tobias Günter, Maria Casapu, Jan-Dierk Grunwaldt

Bunsentagung 2013, 09.-11.05.2013, Karlsruhe, Deutschland

**Application of natural chabazite for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>**

Tobias Günter, Maria Casapu, Jan-Dierk Grunwaldt

25. Deutsche Zeolith-Tagung, 06.-08.03.2013, Hamburg, Deutschland

## **10.4. Messkampagnen an Synchrotronstrahlungsquellen**

### **ESRF, Strahllinie ID 26**

Juni 2013: HERFD-XANES und XES Studien an Fe-ZSM-5

Oktober 2014: HERFD-XANES und XES Studien an Cu-SSZ-13

April 2015: HERFD-XANES und XES Studien an einem vanadiumbasierten SCR-Katalysator

November 2015: HERFD-XANES und XES Studien an Cu-SSZ-13 mit Fokus auf Unterschieden bei hohen und tiefen Temperaturen

### **SLS, Strahllinie SuperXAS**

März 2013: Zeit- und orts aufgelöste Betrachtungen an Cu- und Fe-basierten Zeolithen

März 2015: Zeit- und orts aufgelöste Untersuchungen an unterschiedlich beladenen Cu-SSZ-13 zum Verständnis des Seagull-Effekts

Februar 2016: Zeit- und orts aufgelöste Betrachtungen zur Reoxidation an Cu-SSZ-13 und Fe-ZSM-5 unter transienten Bedingungen

### **Doris, Strahllinie X1**

Oktober 2012: Charakterisierung verschiedener Katalysatoren

### **ANKA, Strahllinie XAS**

Zahlreiche Messungen an unterschiedlichen Katalysatoren und Reaktionen für die Abgaskatalyse und die Biomassekonversion





## 10.5. Danksagung

Für das Gelingen meiner Arbeit bedanke ich mich im Besonderen bei

Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt für die breit gefächerte Aufgabenstellung in einem anwendungsorientierten Thema, durch die ich viele Aspekte und Methoden von der Grundlagenforschung und applikationsbedingten Herausforderungen kennen lernen durfte. Für die motivierende Betreuung und die Freiheiten in der Gestaltung meiner wissenschaftlichen Arbeit bin ich besonders dankbar.

Dr. Maria Casapu für die direkte Betreuung und wertvolle Diskussionen.

dem unterstützenden Team während der ESRF-Messzeit, Dr. Hudson W. P. Carvalho, Dr. Maria Casapu, Dr. Thomas Sheppard und Enrico Japke für die strukturierte und effiziente Durchführung der komplexen Messreihe.

Dr. Dmitry Doronkin und Dr. Hudson W. P. Carvalho für die Unterstützung bei der Auswertung und Interpretation der erhaltenen XAS / XES-Daten.

den Synchrotronstrahlungsquellen ANKA, ESRF und SLS für die genehmigten Messzeiten und bei den jeweiligen Ansprechpartnern Dr. Stefan Mangold (ANKA - XAS), Dr. Pieter Glatzel, Dr. Eric Gallo, Dr. Lucia Amidani (ESRF - ID26) und Dr. Maarten Nachtegaal (SLS - SuperXAS), durch die die Experimente erst möglich wurden.

Prof. Dr. Christoph Jacob (TU Braunschweig), Dr. Andrew Atkins und Julian Rudolph für die DFT-Berechnungen der Zeolithstrukturen und Röntgenemissionsspektren.

Kathrin Schäfer und Jan Pesek für die experimentellen Arbeiten zur Vorturboanwendung und Anna Bertótiné Abai für die Berechnungen zu Reaktionen in der Gasphase.

Angela Beilmann für die BET- und AAS-Analysen.

Dr. Thomas Bergfeldt (IAM-AWP) für die Analyse mittels RFA.

Prof. Dr. Olaf Deutschmann für die Übernahme des Korreferats.

den Studenten, die bei mir ihre Bachelor-, Master-, Diplom- oder Vertiefungsarbeit angefertigt haben: Alexander Staub, Benjamin Mutz, Johannes Becher, Deniz Zengel. Sie haben mit ihren Arbeiten zu dieser Dissertation beigetragen und mir die Möglichkeit gegeben, meine Fähigkeiten im Anleiten, Führen und Motivieren von Mitarbeitern zu stärken.

der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für das Promotionsstipendium, das mir viele Freiheiten für meine Forschung erlaubte. Bei den jährlichen Stipendiatenseminaren konnte ich viele andere Themengebiete im Bereich der Umweltforschung kennenlernen und die Komplexität der Auswirkungen anthropogener Vorgänge auf die Umwelt besser verstehen.

der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Finanzierung des Pulverdiffraktometers und der roboterkontrollierten Syntheseinheit (High-Output Catalyst Development Platform).

dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die Finanzierung einiger Aufbauten zur *operando*-Spektroskopie (Projekte: Materials in Action, ZeitKatMat).

Innerhalb des Arbeitskreises möchte ich meinen Kolleginnen und Kollegen danken für die gute Zusammenarbeit und lockere Atmosphäre, die ein angenehmes Arbeitsklima ermöglicht haben. Ein besonderer Dank gilt hierbei meinen ehemaligen und derzeitigen Bürokollegen. Den Runden in der Kaffecke verdanke ich nicht nur lustige Zeiten, sondern auch viele kreative Diskussionen und neue Ideen für die Forschung.

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

## 10.6. Eidesstattliche Erklärung

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

Karlsruhe, den \_\_\_\_\_

Datum und Unterschrift