

Stickstoffoxidminderung nach dem SCR-Verfahren:

**Untersuchungen zur Struktur und Acidität
vanadiumoxidhaltiger Katalysatoren**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie

der Universität Karlsruhe (TH)

angenommene

DISSERTATION

von

Diplom-Chemiker

Armin Burkardt

aus Marsberg

Dekan:

Prof. Dr. M. Ballauff

Erster Gutachter:

Prof. Dr. W. Weisweiler

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. D. Fenske

Tag der mündlichen Prüfung:

11.05.2001

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom April 1998 bis März 2001 am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe (TH) sowie in der Abteilung Forschung & Entwicklung Autoabgaskatalysatoren der **dmc²** AG.

Herrn Prof. Dr. W. Weisweiler danke ich für die Themenstellung und die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Allen Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises sowie den Doktoranden der Abteilung Forschung & Entwicklung Autoabgaskatalysatoren der **dmc²** AG möchte ich für ihre stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft danken.

Für die Hilfestellung bei der Vorbereitung und Durchführung der XAFS-Messungen sowie deren Auswertung danke ich den Mitarbeitern des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors (HASYLAB), insbesondere den Herren Dr. Tischer und Dr. Haack.

Danken möchte ich den Mitarbeitern der Infracor GmbH für die gute Zusammenarbeit und ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft, vor allem Frau Dr. Fischer sowie den Herren Dr. Albers, Dr. Müller, Dr. Janik und Kampa.

Bei Frau Dr. Bentrup und Frau Wolf vom Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V. (ACA) möchte ich mich für die professionelle und unkomplizierte Abwicklung der in-situ-FTIR-Untersuchungen bedanken.

Ein besonderes Dankeschön möchte ich den Mitarbeitern der Abteilung Forschung & Entwicklung Autoabgaskatalysatoren der **dmc²** AG für die hervorragende Kooperation und Unterstützung aussprechen, vor allem den Herren Dr. Kreuzer, Dr. Lox, Dr. v. d. Tillaart^(*), Dr. Schäfer-Sindlinger^(**) und Dr. Pfeifer.

(*) jetzt Phenolchemie GmbH & Co. KG

(**) jetzt Degussa AG

Inhaltsverzeichnis:

| | |
|---|-----------|
| Zusammenfassung | |
| 1. Einleitung und Aufgabenstellung | 1 |
| 1.1 Einleitung | 1 |
| 1.2 Aufgabenstellung | 4 |
| 2. Theoretische Grundlagen | 6 |
| 2.1 SCR-Technologie | 6 |
| 2.2 Aufbau eines SCR-Katalysatorsystems | 7 |
| 2.2.1 Vorgeschalteter Oxidationskatalysator (Option) | 8 |
| 2.2.2 Hydrolysekatalysator | 8 |
| 2.2.3 SCR-Katalysator | 8 |
| 2.2.4 Nachgeschalteter Oxidationskatalysator | 10 |
| 2.3 Mechanismus der SCR-Reaktion an einem vanadiumoxidhaltigen Katalysator | 11 |
| 2.4 Mögliche Modellstrukturen der Vanadiumoxid-Verbindung | 14 |
| 3. Apparativer Aufbau und Analytik | 16 |
| 3.1 Bestimmung der katalytischen Aktivität und Selektivität | 16 |
| 3.1.1 Aufbau der Modellgasanlage | 16 |
| 3.1.2 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie zur Gasanalyse | 18 |
| 3.1.2.1 Theoretische Grundlagen der FTIR-Spektroskopie | 18 |
| 3.1.2.2 FTIR-Transmissions-Gaszelle | 19 |
| 3.2 Charakterisierungsmethoden | 20 |
| 3.2.1 In-situ Transmissions-FTIR-Spektroskopie | 20 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2.2 Raman-Spektroskopie | 21 |
| 3.2.3 Röntgendiffraktometrie | 22 |
| 3.2.4 MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie | 23 |
| 3.2.4.1 Grundlagen | 23 |
| 3.2.4.2 MAS-NMR-Methode | 25 |
| 3.2.5 Röntgenabsorptionsfeinstruktur-Spektroskopie | 26 |
| 3.2.5.1 EXAFS-Spektroskopie | 27 |
| 3.2.5.2 XANES-Spektroskopie und Vorkantenstruktur | 30 |
| 3.2.6 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie | 30 |
| 3.2.6.1 Untersuchung der Oberfläche | 30 |
| 3.2.6.2 Erstellung von Tiefenprofilen | 32 |
| 3.2.7 Röntgenfluoreszenzspektroskopie | 32 |
| 4. Präparation | 33 |
| 4.1 Herstellung von Autoabgaskatalysatoren | 33 |
| 4.1.1 Grundlagen | 33 |
| 4.1.2 Herstellung eines Trägerkatalysatorsystems | 34 |
| 4.1.2.1 Aufbringung der Aktivkomponente(n) auf das Trägeroxid | 35 |
| 4.1.2.2 Aufbringung des beladenen Trägeroxids („Washcoat“) auf einen Cordierit-Wabenkörper („Coating“) | 40 |
| 4.2 Präparation der Referenzsubstanzen | 41 |
| 4.2.1 Herstellung des Natriumdekavandats | 42 |
| 4.2.2 Herstellung des Zinkmetavandats | 43 |
| 5. Versuchsdurchführung | 44 |
| 5.1 Ermittlung der katalytischen Aktivität und Selektivität | 44 |
| 5.2 Raman-Spektroskopie | 46 |
| 5.2.1 Untersuchung unbehandelter Proben | 46 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 5.2.2 | Untersuchung vorbehandelter Proben | 46 |
| 5.2.2.1 | Untersuchung dehydratisierter Proben | 46 |
| 5.2.2.2 | Untersuchung der Hydratisierung | 47 |
| 5.3 | MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie | 47 |
| 5.4 | Röntgenabsorptionsfeinstruktur-Spektroskopie | 47 |
| 5.4.1 | V-XANES-Spektroskopie | 47 |
| 5.4.2 | W-EXAFS/-XANES-Spektroskopie | 49 |
| 5.5 | XP-Spektroskopie | 50 |
| 5.6 | Untersuchung der aciden Eigenschaften mittels in-situ FTIR-Spektroskopie | 50 |
| 5.6.1 | Ermittlung der aciden Zentren im unbehandelten Zustand | 52 |
| 5.6.2 | Dehydratisierung der Proben | 52 |
| 5.6.3 | Behandlung der dehydratisierten Proben mit Wasserdampf | 52 |
| 6. | Untersuchung der V/Ti-Katalysatoren | 53 |
| 6.1 | Aktivitäts- und Selektivitätsuntersuchungen | 53 |
| 6.1.1 | NO _x -Umsatz mit Wasser im Eduktgas | 53 |
| 6.1.2 | NO _x -Umsatz ohne Wasser im Eduktgas | 56 |
| 6.2 | Strukturuntersuchungen | 58 |
| 6.2.1 | Raman-Spektroskopie | 58 |
| 6.2.1.1 | Untersuchung der unbehandelten Proben | 58 |
| 6.2.1.2 | Untersuchung der dehydratisierten Proben | 59 |
| 6.2.2 | MAS-NMR-Spektroskopie | 61 |
| 6.3 | Untersuchung der aciden Eigenschaften | 64 |
| 6.3.1 | Raman-Spektroskopie | 64 |
| 6.3.2 | In-situ FTIR-Spektroskopie | 65 |
| 6.3.2.1 | Dehydratisierung der Proben | 65 |
| 6.3.2.2 | Behandlung der dehydratisierten Proben mit Wasserdampf | 68 |

| | |
|--|-----------|
| 7. Untersuchung eines V₂O₅-haltigen V/Ti-Katalysators | 70 |
| 7.1 Einfluß des kristallinen V ₂ O ₅ auf die katalytische Aktivität und Selektivität | 70 |
| 7.2 Nachweis von kristallinem V ₂ O ₅ an der Katalysatoroberfläche | 71 |
| 7.2.1 Raman-Spektroskopie | 71 |
| 7.2.2 Röntgendiffraktometrie | 72 |
| 8. Untersuchung der V/Ti(W)-Katalysatoren | 74 |
| 8.1 Aktivitäts- und Selektivitätsuntersuchungen | 74 |
| 8.1.1 NO _x -Umsatz mit Wasser im Eduktgas | 74 |
| 8.1.2 NO _x -Umsatz ohne Wasser im Eduktgas | 77 |
| 8.2 Strukturuntersuchungen | 79 |
| 8.2.1 Raman-Spektroskopie | 79 |
| 8.2.1.1 Untersuchung der unbehandelten Proben | 79 |
| 8.2.1.2 Untersuchung der dehydratisierten Proben | 80 |
| 8.2.2 MAS-NMR-Spektroskopie | 82 |
| 8.2.3 XANES-Spektroskopie | 83 |
| 8.2.4 XP-Spektroskopie | 85 |
| 8.3 Untersuchung der aciden Eigenschaften | 87 |
| 8.3.1 Raman-Spektroskopie | 87 |
| 8.3.2 In-situ FTIR-Spektroskopie | 89 |
| 8.3.2.1 Dehydratisierung der Proben | 89 |
| 8.3.2.2 Behandlung der dehydratisierten Proben mit Wasserdampf | 92 |
| 9. Untersuchung der V/Ti/W-Katalysatoren | 94 |
| 9.1 Aktivitäts- und Selektivitätsuntersuchungen | 94 |
| 9.1.1 NO _x -Umsatz mit Wasser im Eduktgas | 94 |

| | |
|--|------------|
| 9.1.2 NO _x -Umsatz ohne Wasser im Eduktgas | 97 |
| 9.2 Strukturuntersuchungen | 99 |
| 9.2.1 Raman-Spektroskopie | 99 |
| 9.2.1.1 Untersuchung der unbehandelten Proben | 99 |
| 9.2.1.2 Untersuchung der dehydratisierten Proben | 100 |
| 9.2.2 MAS-NMR-Spektroskopie | 102 |
| 9.3 Untersuchung der aciden Eigenschaften | 103 |
| 9.3.1 Raman-Spektroskopie | 103 |
| 9.3.2 In-situ FTIR-Spektroskopie | 104 |
| 9.3.2.1 Dehydratisierung der Proben | 104 |
| 9.3.2.2 Behandlung der dehydratisierten Proben mit Wasserdampf | 107 |
| 10. Untersuchung des V_{(VTIP)/Ti-} und V_{(VTIP)/Ti(W)-Katalysators} | 110 |
| 10.1 Aktivitäts- und Selektivitätsuntersuchungen | 110 |
| 10.2 Strukturuntersuchungen | 111 |
| 10.2.1 Raman-Spektroskopie | 111 |
| 10.2.2 MAS-NMR-Spektroskopie | 111 |
| 11. Diskussion der Aktivitäts- und Selektivitätsuntersuchungen..... | 113 |
| 11.1 Katalysatoren der V/Ti-, V/Ti(W)- und V/W/Ti-Reihe | 113 |
| 11.2 Unter Verwendung von VTIP hergestellte Katalysatoren | 118 |
| 12. Strukturmodelle der unterschiedlichen Vanadiumoxid-Verbin- | |
| dungen | 119 |
| 12.1 Vanadiumoxid-Strukturen der V/Ti-, V/Ti(W)- und V/W/Ti-Katalysatoren | 119 |
| 12.2 Vanadiumoxid-Struktur des V _{(VTIP)/Ti-} und V _{(VTIP)/Ti(W)-Katalysators ..} | 128 |
| 13. Funktion des Promotors Wolframoxid | 131 |

| | |
|---|-----|
| 13.1 Untersuchung der Wolframoxid-Struktur | 131 |
| 13.1.1 W-XANES-Spektroskopie | 131 |
| 13.1.2 W-EXAFS-Spektroskopie | 132 |
| 13.2 Interpretation der EXAFS-Daten | 135 |
| 13.2.1 Strukturmodell der Wolframoxid-Verbindung auf der (001)- Anatasoberfläche | 135 |
| 13.2.2 Modell zur Erklärung der Vanadiumoxid/Wolframoxid- Wechselwirkungen | 139 |
| | |
| 14. Ausblick | 141 |
| | |
| 15. Literatur | 143 |
| | |
| 16. Anhang | 151 |
| 16.1 V-XANES-Spektren weiterer V/Ti-Katalysatoren und Referenz- substanzen | 151 |
| 16.2 MAS-NMR-Spektren weiterer Referenzsubstanzen | 152 |
| 16.3 Bindungsenergiewerte der XPS-Signale | 154 |
| 16.4 Symbolverzeichnis | 154 |

Zusammenfassung

Das Verfahren der selektiven katalysierten Reduktion (SCR) unter Verwendung vanadiumoxidhaltiger Katalysatoren hat sich als erfolgreiche Methode zur Stickstoffoxidminderung von Abgasen aus Kraftwerken und Stationärmotoren herausgestellt. Eine Übertragung dieser Katalysatortechnik auf Dieselfahrzeuge ist jedoch aufgrund der deutlich höheren Anforderungen nicht ohne weiteres möglich. Zum einen müssen möglichst hohe NO_x -Umsätze in einem großen Temperaturbereich (423 – 773 K) erreicht werden, zum anderen soll der Vanadiumoxid-Gehalt möglichst gering sein, um die thermische Stabilität der Katalysatoren zu optimieren. Dabei ist insbesondere die unzureichende N_2 -Selektivität bei hoher Temperatur (> 625 K) problematisch. Neben einer Emission von Lachgas ist oftmals eine Oxidation des Reduktionsmittels zu beobachten, die mit einer Verminderung des NO_x -Umsatzes einhergeht.

Ziel der Arbeit ist es, den Einfluß der Vanadiumoxid-Struktur sowie des häufig eingesetzten Promotors Wolframoxid auf die Selektivität zu erklären. Dazu werden drei Reihen unterschiedlich beladener Katalysatorpulver sowie Trägerkontakte hergestellt. Innerhalb der ersten zwei Präparationsreihen wird ausschließlich Vanadiumoxid in unterschiedlicher Menge auf die Oberfläche des oxidischen Trägers aufgebracht, wobei ein reines (V/Ti-Reihe) und ein Wolframoxid-dotiertes Titanoxid in der Anatas-Modifikation (V/Ti(W)-Reihe) eingesetzt wird. Die dritte Katalysatorreihe (V/W/Ti-Reihe) enthält Proben, die mittels simultaner Aufbringung von Vanadium- und Wolframoxid auf das nicht dotierte Titanoxid hergestellt werden, wobei jeweils das Verhältnis beider Komponenten zueinander variiert wird. Um eine möglichst monomolekulare Bedeckung der Trägeroxidoberfläche zu gewährleisten, erfolgt die Aufbringung mittels wäßriger Adsorption der Ausgangsverbindungen.

Während die Aktivität aller vanadiumoxidhaltiger Katalysatoren allein durch die Anzahl der aktiven Zentren bestimmt wird, hängt die Selektivität innerhalb der V/Ti- und V/Ti(W)-Reihe unmittelbar mit der Vanadiumoxid-Struktur zusammen. Durch Charakterisierung der Proben mittels Raman- sowie MAS-NMR-Spektroskopie konnten zwei polymere Vanadiumoxid-Strukturen unterschieden werden, wobei die eine bei hoher (> 3 Gew.-%), die andere bei niedriger (< 3 Gew.-%) Vanadiumoxid-Beladung vorliegt. Die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen lassen auf Wechselwirkungen dieser Polyvanadate mit der Trägeroxidoberfläche schließen, wobei die erstellten XPS-Tiefenprofile auf eine dünne, vermutlich monomolekulare Schicht hindeuten.

An den höher beladenen Katalysatoren erfolgt die SCR-Reaktion im gesamten Temperaturbereich vornehmlich zu N_2 und H_2O . Durch Veränderung der Struktur mit abnehmender Beladung wird die Selektivität deutlich verringert; neben einer Emission von Lachgas in einem Bereich um 600 K ist eine signifikante Oxidation des Reduktionsmittels oberhalb einer Temperatur von 625 K zu beobachten.

Die Proben der V/W/Ti-Katalysatorreihe nehmen bezüglich der katalytischen Eigenschaften eine Sonderstellung ein. Trotz einer Konzentration der Aktivkomponente im Bereich der niedrig beladenen V/Ti- und V/Ti(W)-Katalysatoren (< 3 Gew.-%) und der vermeintlich ungünstigen Vanadiumoxid-Struktur, weisen die V/W/Ti-Katalysatoren eine vergleichbar hohe Selektivität auf.

Die voneinander abweichenden Katalysatoreigenschaften lassen sich demnach nicht grundsätzlich mit der Existenz verschiedener Vanadiumoxid-Verbindungen an der Trägeroxidoberfläche erklären. Vielmehr sind die voneinander abweichenden Selektivitäten auf die unterschiedlichen aciden Eigenschaften zurückzuführen. Die Katalysatoren, an denen die Reaktion vornehmlich zu den gewünschten Produkten Stickstoff und Wasser erfolgt, weisen neben der Lewis- eine ausgeprägte Brønsted-Acidität auf, die sich erst bei hoher Temperatur (> 700 K) im Gasstrom oder Vakuum verringert und bei Kontakt mit Wasser schnell wieder hergestellt wird. Zurückzuführen ist dies auf die Existenz stabiler Vanadiumhydroxy-Gruppen. Im Fall der weniger selektiven Katalysatoren ist die Zahl der Brønsted-Zentren bereits bei Raumtemperatur gering und nimmt mit zunehmender Temperatur weiter ab; bei den üblichen Betriebstemperaturen liegt in diesen Fällen eine überwiegend Lewis-acide Katalysatoroberfläche vor.

Die Selektivität vanadiumoxidhaltiger SCR-Katalysatoren wird demnach durch die Stabilität der Vanadiumhydroxy-Gruppen bestimmt. Ist eine Adsorption des Ammoniaks an einem Brønsted-aciden V-OH-Zentrum möglich, werden überwiegend die gewünschten Produkte Stickstoff und Wasser gebildet. Bei Vorliegen einer Lewis-aciden Oberfläche kann die Adsorption nur an einer Vanadiumoxo-Gruppe erfolgen, wodurch unerwünschte Nebenreaktionen begünstigt werden.

Mit Hilfe der Ergebnisse der Charakterisierungsmethoden sollen Modellstrukturen entwickelt werden, die eine mögliche Erklärung für die Unterschiede der Oberflächenacidität sein könnten.

Im Fall der höher beladenen V/Ti- und V/W/Ti-Katalysatoren wurde eine Vanadiumoxid-Struktur mit V_2O_5 ähnlicher Koordination festgestellt. Durch Entfernung der Vanadiumhydroxy-Gruppen bei hoher Temperatur im Vakuum erhält man eine lediglich unter Schutzgas sta-

bile Verbindung, die gemäß den MAS-NMR- und XANES-Spektren kristallinem Vanadiumpentoxid entspricht. Vermutlich handelt es sich dabei um eine einzelne Schicht (010-Ebene) aus dem V_2O_5 -Gitter. Zwar ähneln sich die kristallographischen Eigenschaften dieser Vanadiumoxid-Struktur und der relevanten (001)-Oberfläche des Anatas-Kristalls, eine Übereinstimmung liegt jedoch nicht vor. Somit erfolgt bei Kontakt mit Wasserdampf zügig eine Hydratisierung unter Wiederherstellung der ursprünglichen Brønsted-Acidität. Dabei werden vermutlich die einfachen Sauerstoffbrücken innerhalb der zweidimensionalen Schicht durch Bildung je zweier Vanadiumhydroxy-Gruppen aufgebrochen, woraus eine Entspannung des gesamten Systems resultiert; die nun existierenden polymeren Bänder können sich optimal an der Anatas-Oberfläche ausrichten. Bei vollständiger Bedeckung läge ein Vanadium/Titan-Verhältnis von 3:2 vor.

Verringert man die Vanadiumdichte, so resultiert daraus eine Verbindung mit einer hexagonal pyramidalen Vanadium-Koordination, die derjenigen im kristallinen Natriumdekavanadat oder Bleimetavanadat ähnelt. Vermutlich wird durch Adsorption und Verknüpfung zweier Trivanadat-Ionen während der Adsorption ein ladungsfreies Dimer auf der Oberfläche des Anatas gebildet. Durch Verbindung einer Vielzahl dieser Einheiten durch einfach verbrückende Sauerstoffatome entstünde eine zweidimensionale Vanadiumoxid-Struktur, die bei vollständiger Bedeckung eine äquivalente Zahl von Vanadium- und Titanatomen aufweist. Diese überwiegend Lewis-acide Verbindung ist relativ spannungsfrei und demnach stabil. Zwar können auch in diesem Fall die verbrückenden Sauerstoffatome mit Wasser unter Bildung benachbarter Vanadiumhydroxy-Gruppen reagieren, die Reaktion erfolgt jedoch sehr langsam und ist durch mäßige Temperaturerhöhung leicht umkehrbar.

Eine gleichzeitige Aufbringung von Vanadium- und Wolframoxid bedingt eine signifikante Modifizierung der aciden Eigenschaften dieser Vanadiumoxid-Struktur. Bis hin zu hohen Temperaturen (> 673 K) sind nun Brønsted-Zentren nachweisbar, die entsprechenden V/W/Ti-Katalysatoren zeigen gegenüber den V/Ti- und V/Ti/W-Proben mit ähnlicher Vanadiumoxid-Beladung eine deutlich höhere Selektivität.

Die veränderten Eigenschaften sind jedoch nicht auf eine strukturelle Modifizierung der Oxidverbindungen durch die simultane Aufbringung zu erklären. Die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen am trimeren System sind mit denen am jeweiligen dimeren System vergleichbar. Nach Auswertung der Wolfram-XANES- und Wolfram-EXAFS-Spektren liegt das Wolframoxid dabei vermutlich als polymere Verbindung in Form eckenverknüpfter, leicht verzerrter Oktaeder-Einheiten an der Anatas-Oberfläche vor.

Die simultane Adsorption der Ausgangsverbindungen führt vermutlich zur Ausbildung einer Vielzahl kleinerer Vanadiumoxid- und direkt benachbarter Wolframoxid-Einheiten an der Oberfläche des oxidischen Trägers. Bei Auswertung der entsprechenden EXAFS-Spektren wurde ein möglicher W/V-Streupfad ermittelt, dessen Intensität mit steigender Vanadiumoxid- und gleichzeitig sinkender Wolframoxid-Beladung zunimmt, was auf eine zunehmende Grenzfläche beider Komponenten hindeuten könnte.

Die aus dieser Grenzfläche resultierenden Wechselwirkungen zwischen Promotor und Aktivkomponente sind wahrscheinlich für die Modifizierung der aciden Eigenschaften verantwortlich. Eine Aussage über die Art der angesprochenen Interaktionen ist nicht möglich.

Im Fall der V/T(W)-Katalysatoren sind diese Wechselwirkungen nur andeutungsweise zu erkennen, und machen sich lediglich durch eine etwas höhere Selektivität gegenüber den V/Ti-Katalysatoren bei hoher Temperatur (> 673 K) bemerkbar. Da die Aufbringung von Promotor und Aktivkomponente in diesem Fall nacheinander erfolgt, und die Wolframoxid-Cluster des dotierten Trägeroxids vermutlich relativ groß sind, können Grenzfläche und die daraus resultierenden Interaktionen nicht annähernd so hoch sein, wie im Fall der V/W/Ti-Katalysatoren.

Im Vordergrund weiterführender Arbeiten sollte demnach die Untersuchung der Verteilung und Größe unterschiedlicher Oxid-Cluster auf der Katalysatoroberfläche stehen. Eine mögliche Charakterisierungsmethode, die im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung stand, könnte die hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie (HR-TEM) in Verbindung mit einer Elementaranalyse (EDX oder EELS) sein.

1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Einleitung

Zur Verringerung der CO₂-Emission sowie zur Schonung wertvoller Rohstoffressourcen wird für den europäischen Raum eine Reduzierung des Kraftstoffverbrauchs zwischen 1995 und 2005 um 15 % gefordert [1]. Die Automobilindustrie setzt in diesem Zusammenhang auf moderne Technologien basierend auf Diesel- und Mager-Motoren, welche eine wesentlich höhere Kraftstoffeffizienz im Vergleich zu Ottomotoren aufweisen. Ein Dieselmotor verbraucht im Durchschnitt etwa 35 % weniger Kraftstoff als ein Ottomotor [2].

Die Abgasemissionen von Kraftfahrzeugen tragen einen großen Teil zur Verschmutzung unserer Umwelt bei. Aus den direkt emittierten Primärschadstoffen Kohlenwasserstoffe (HC), CO und NO_x entstehen in der Atmosphäre durch physikalische und chemische Umwandlungsprozesse Sekundärschadstoffe, die in vielen Fällen die Umwelt stärker gefährden als die primären Emissionen [3, 4].

Beispielsweise werden die Stickstoffoxide NO und NO₂ durch OH-Radikale oxidiert. Die dabei entstehenden Verbindungen Salpetrige Säure und Salpetersäure tragen bekanntlich zum sauren Regen bei.

Ein anderes Beispiel für die Bildung von Sekundärschadstoffen ist das in Bodennähe gebildete Ozon. Es entsteht unter Einwirkung von Sonneneinstrahlung im Verlauf eines photochemischen Reaktionszyklus, an dem NO_x, HC und CO beteiligt sind. Hohe Konzentrationen dieser Schadstoffe und intensive Sonneneinstrahlung führen zu erhöhten Konzentrationen von Ozon und weiteren sogenannten Photooxidantien. Es entsteht photochemischer Smog, der erwiesenermaßen für Mensch und Umwelt bedrohlich ist.

Daneben rückt beim Dieselmotor das Problem der Rußemission immer mehr in den Vordergrund, da eine cancerogene Wirkung insbesondere der sehr kleinen Ruß-Partikel nicht mehr ausgeschlossen wird [5].

Da die Trendentwicklung in der Bundesrepublik Deutschland ein weiteres starkes Anwachsen beim motorisierten Straßenverkehr erwarten läßt [6, 7], sind besonders in diesem Bereich Anstrengungen zur Minderung der Schadstoff-Emissionen erforderlich. Dies soll durch die stufenweise Verschärfung der Abgasgrenzwerte erreicht werden. Im Fall des Ottomotors gelang es mit Hilfe des sogenannten Drei-Wege-Katalysators, die Stickstoffoxide mit den im Abgas enthaltenen Reduktionsmitteln Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid zu reduzieren. Dazu

muß das Verhältnis (λ) von tatsächlich zugeführter zu der theoretisch zur Verbrennung benötigten Luftmenge nahe bei eins gehalten werden. Leider läßt sich diese für die Abgasnachbehandlung von Ottomotoren entwickelte Drei-Wege-Technologie nicht auf Dieselmotoren übertragen. Die Ursache hierfür liegt in den Betriebsbedingungen des Dieselmotors, der mit Sauerstoffüberschuß ($\lambda = 1 - 30$) betrieben wird. Durch den im Dieselaabgas in hohem Überschuß vorhandenen Sauerstoff (≤ 17 Vol.-%) wird das Reduktionspotential aus Kohlenmonoxid und unverbrannten Kohlenwasserstoffen verbraucht.

Zur Absenkung der Schadstoffemissionen beim Dieselmotor sind prinzipiell motorseitige Maßnahmen (Primärmaßnahmen) sowie Verfahren zur Nachbehandlung der Abgase (Sekundärmaßnahmen) denkbar. Innermotorische Maßnahmen zur Emissionsminderung betreffen einmal Änderungen von Verweilzeit, Temperatur und Kraftstoffhomogenität im Brennraum (Common-Rail-Einspritzung) sowie den Einsatz von Abgasrückführungstechniken [8]. Durch eine Optimierung dieser Verfahren kann bereits eine deutliche Absenkung der Schadstoffemissionen erreicht werden [8, 9]. Im Falle der Stickstoffoxid- und Partikelemissionen wird der Erfolg dieser Maßnahmen jedoch dadurch begrenzt, daß bei Absenkung einer Abgaskomponente der Ausstoß der anderen erhöht wird (Abb. 1-1) [9, 10].

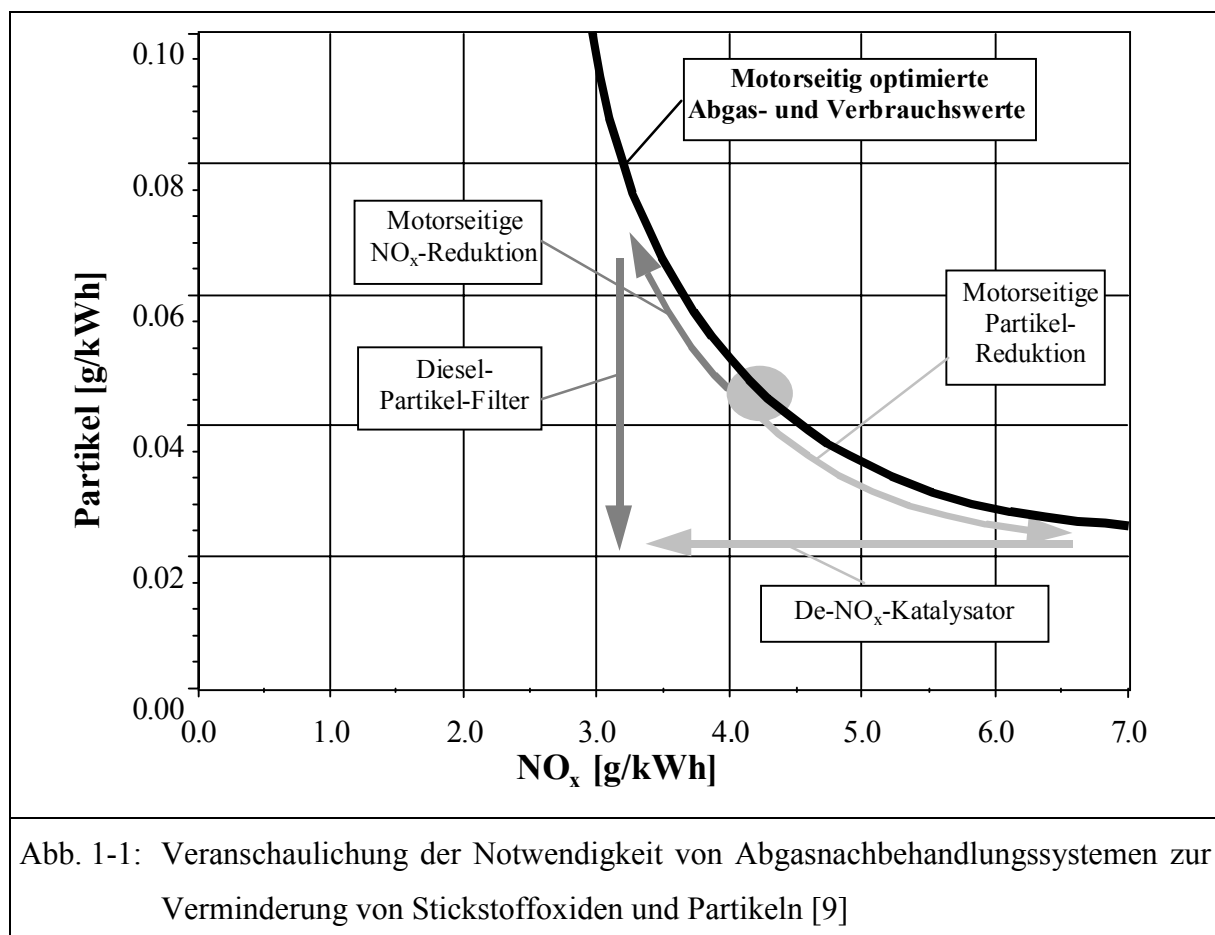


Abb. 1-1: Veranschaulichung der Notwendigkeit von Abgasnachbehandlungssystemen zur Verminderung von Stickstoffoxiden und Partikeln [9]

Durch die weitere Verschärfung der Grenzwerte für Dieselmotoren in Europa (Tab.1-1) sowie auch in Japan und den USA müssen insbesondere bei größeren Dieselfahrzeugen zusätzlich wirkungsvolle Sekundärmaßnahmen zur Emissionsminderung herangezogen werden.

Tab. 1-1: Aktuelle und künftig geltende Grenzwert-Richtlinien für Diesel-Pkw-Motoren [11]

| Grenzwert [g/km] | CO | NO _x | HC + NO _x | Partikel |
|-------------------------|------|-----------------|----------------------|----------|
| <i>EURO 3 (ab 2000)</i> | 0,64 | 0,5 | 0,56 | 0,05 |
| <i>EURO 4 (ab 2005)</i> | 0,5 | 0,25 | 0,3 | 0,025 |

Durch sogenannte Dieseloxydations-Katalysatoren, die erstmalig 1989 zum Einsatz kamen, können die CO- und HC-Emissionen effizient vermindert werden. Demnach besteht Interesse daran, katalytische Nachbehandlungssysteme zu entwickeln, die Stickstoffoxide und Rußpartikel in sauerstoffreichem Abgas wirkungsvoll beseitigen. Zur Entfernung der Stickstoffoxide aus Abgasen von instationären Dieselmotoren stehen dabei vornehmlich zwei Methoden zur Diskussion.

Ein seit längerem bekanntes Verfahren ist die selektive katalysierte Reduktion (SCR) von NO_x mittels Ammoniak. Diese Technologie ist zur Zeit die am häufigsten benutzte Methode zur Reinigung der Abgase von Verbrennungskraftwerken und Stationärmotoren [12]. Die SCR-Technologie bietet den Vorteil hoher NO_x-Umsätze in einem großen Temperaturbereich (573 – 773 K). Zudem kann der Wirkungsgrad bei tiefen Temperaturen (423 – 523 K) durch die Erhöhung des NO₂-Anteils mittels teilweiser Oxidation von NO an einem vorgeschalteten Oxidationskatalysator deutlich erhöht werden [13]. Als nachteilig sind die Probleme bei der kontinuierlichen Bereitstellung des Reduktionsmittels, insbesondere beim Diesel-Pkw, sowie eine mögliche Ammoniak-Emission zu sehen.

Eine weitere Möglichkeit zur katalysierten Reduktion der Stickstoffoxide in sauerstoffreichem Abgas ist die Verwendung neu entwickelter NO_x-Adsorber-Systeme [14, 15]. Diese Technologie ist vor allem für den Einsatz in Fahrzeugen mit Magermotor vorgesehen, wird aber auch im Zusammenhang mit einer Stickstoffoxid-Minderung am Dieselfahrzeug, insbesondere im Pkw-Sektor, diskutiert. An diesen Katalysatoren werden bei Sauerstoffüberschuß die Stickstoffoxide im Abgas als Nitrate gespeichert. Zur Regenerierung des Katalysators und zur Reduktion der gespeicherten Stickstoffoxide zu Stickstoff wird das Abgas einige Sekunden angefettet (Kraftstoffüberschuß). Der Einsatz eines zusätzlichen Reduktionsmittels entfällt.

Mittels moderner Einspritzverfahren und elektronischem Motormanagement ist eine Anfettung des Abgases und damit die Regenerierung des Speicher-Reduktions-Katalysators mittlerweile auch am Dieselmotor durchführbar, d. h. das NO_x -Adsorber-System ist alternativ zum SCR-System einsetzbar. Die Speicherkapazität der NO_x -Adsorber wird jedoch unter realen Bedingungen durch den relativ hohen Schwefeldioxidanteil im Abgas stark herabgesetzt [15]. Darüber hinaus ist die Aktivität dieser Katalysatoren, besonders nach thermischer Alterung, im Vergleich zum SCR-Katalysator gering. Daneben ist der durch die Anfettung leicht erhöhte Mehrverbrauch insbesondere bei einem möglichen Einsatz in Diesel-Nutzfahrzeugen von Nachteil.

1.2 Aufgabenstellung

Künftige Grenzwerte in der Europäischen Union, den USA und Japan hinsichtlich der NO_x -Emission von Dieselmotorkraftfahrzeugen können nach dem heutigen Stand der Technik nur durch eine wirkungsvolle Abgasmachbehandlung eingehalten werden. Ein mögliches Verfahren hierzu stellt die selektive katalysierte Reduktion (SCR) der Stickstoffoxide mittels Ammoniak an vanadiumoxidhaltigen Katalysatoren dar, die sich bereits im Kraftwerksbereich und an Stationärmotoren bewährt hat. Das entsprechende System wurde jedoch wegen der stationären Betriebsweise für eine Anwendung in einem schmalen Temperaturfenster, üblicherweise im Bereich um 573 K, optimiert. Bei einem möglichen Einsatz im Dieselfahrzeug steigen die Anforderungen an die Abgasmachbehandlung aufgrund der instationären Verhältnisse in beträchtlichem Maße. So werden je nach Betriebsart und Größe des Dieselmotors Abgastemperaturen von 423 bis 997 K gemessen. Der Einsatz eines SCR-Katalysators sollte demnach eine hohe NO_x -Reduktion in einem breiten Temperaturfenster ermöglichen. Zur gleichen Zeit wird ein geringer Vanadiumoxid-Gehalt gefordert, um eine ausreichende Temperaturbeständigkeit zu gewährleisten und zudem die Gefahr einer möglichen Vanadiumoxid-Emission zu minimieren. Unter normalen Betriebsbedingungen ist die Aktivität üblicher SCR-Katalysatoren bei niedrigen Betriebstemperaturen jedoch unzureichend. Mittels Modifizierung der Abgaszusammensetzung kann diese deutlich erhöht werden. Daneben erweist sich oftmals eine geringe Selektivität der Katalysatoren bei höherer Temperatur als problematisch. Neben einer unerwünschten Lachgas-Emission erfolgt vielfach eine Oxidation des Reduktionsmittels zu NO_x , woraus ein zu geringer Stickstoffoxid-Umsatz resultiert.

In der vorliegenden Arbeit soll ermittelt werden, wodurch die Selektivität eines vanadiumoxidhaltigen Katalysators bestimmt wird. Dabei soll zum einen der Einfluß der Vanadium-

oxid-Beladung, zum anderen die Auswirkungen des Promotors Wolframoxid untersucht werden. Ziel ist es, einen Katalysator mit hoher Selektivität und gleichzeitig niedriger Beladung herzustellen. Nach Ermittlung einer geeigneten Präparationsmethode, welche eine möglichst optimale Dispersion auf der Trägeroxidoberfläche gewährleistet, sollen unterschiedlich beladene Katalysatoren hergestellt werden, die in die folgende Kategorien eingeordnet werden können:

1. Vanadiumoxid auf Titanoxid (Anatas)
2. Vanadiumoxid auf einem Wolframoxid-dotierten Titanoxid (Anatas)
3. Vanadiumoxid und Wolframoxid auf Titanoxid (Anatas)

Nach Bestimmung der Aktivität und Selektivität der Katalysatoren unter stationären Bedingungen an einer Modellgasanlage soll eine umfassende Charakterisierung erfolgen. Dazu zählt neben der Ermittlung der Struktur des Vanadiumoxids und Wolframoxids auch die Untersuchung der aciden Eigenschaften. Zu diesem Zweck werden zahlreiche Untersuchungsmethoden, unter anderem in-situ-Verfahren, eingesetzt, um ein möglichst vollständiges Bild der Verhältnisse an der Katalysatoroberfläche zu erhalten.

Nach Auswertung der Ergebnisse sollen mit Hilfe einer theoretischen Betrachtung mögliche Modellstrukturen der Katalysatoren entwickelt werden, die den Zusammenhang zwischen Struktur, Acidität und den katalytischen Eigenschaften verdeutlichen sollen.

2. Theoretische Grundlagen

Das SCR-Verfahren, das bereits in den sechziger Jahren in Japan entwickelt worden ist, wird großtechnisch bei der katalysierten Nachbehandlung von Rauchgasen verwendet [16]. Seit einiger Zeit wird versucht, das Verfahren auch zur Abgasnachbehandlung in Diesel-Nutzfahrzeugen bzw. Diesel-Pkw zur Minderung der Stickstoffoxide einzusetzen.

2.1 SCR-Technologie

Die Wirksamkeit des SCR-Verfahrens beruht darauf, daß die im Abgas enthaltenen Stickstoffoxide durch Zugabe von Ammoniak in Gegenwart von Sauerstoff an geeigneten Katalysatoren unter Bildung von Stickstoff und Wasser umgesetzt werden. Dabei werden vorwiegend SCR-Katalysatoren auf Basis von Titanoxid eingesetzt, denen Oxide des Vanadiums, Wolframs oder Molybdäns zugesetzt werden

Bei der Übertragung der SCR-Technik auf das Kraftfahrzeug treten jedoch verschiedene Problemstellungen auf.

Bei überstöchiometrischem molaren Verhältnis von NH_3/NO_x kommt es zu einer unerwünschten NH_3 -Emission, dem sogenannten Ammoniakschlupf [17]. Bei der Übertragung des Verfahrens muß deshalb entweder ein optimales molares Verhältnis eingestellt werden, was aufgrund der instationären Betriebsweise regelungstechnisch nur schwierig realisierbar ist, oder es muß ein Oxidationskatalysator nachgeschaltet werden, der den überschüssigen Ammoniak zu Stickstoff oxidiert.

Ein weiterer Nachteil für den Einsatz im Kraftfahrzeug ist in der Toxizität des als Reduktionsmittel mitzuführenden Ammoniaks zu sehen. Mögliche Leckagen an Tank und Leitungen wären als äußerst bedenklich einzustufen.

Als Alternative zu Ammoniak ist die Verwendung von NH_3 -abspaltenden Agenzien, wie etwa Harnstoff oder Ammoniumsalzen vorgesehen [18]. Diese sind unter toxikologischen Gesichtspunkten unbedenklich, als wäßrige Lösung im Fahrzeug mitführbar und in dieser Form auch bedarfsgerecht zu dosieren. Durch Hydrolyse bzw. Thermolyse wird aus diesen Substanzen Ammoniak freigesetzt.

Vor allem jedoch muß der SCR-Katalysator den dynamischen Bedingungen eines Kraftfahrzeugmotors angepaßt sein. So liegt zum Beispiel die Abgastemperatur eines Dieselmotors je nach Last und Drehzahl zwischen 423 und 873 K.

2.2 Aufbau eines SCR-Katalysatorsystems

Ein mögliches Harnstoff-SCR-Katalysatorsystem besteht aus mehreren hintereinander angeordneten Keramikträgern, die, in ein Metallgehäuse eingebettet, in die Abgasleitung des Fahrzeugs eingebaut sind [19].

Die Trägerkatalysatoren sind dabei in Strömungsrichtung folgendermaßen angeordnet:

1. Vorgeschalteter Oxidationskatalysator (Option)
2. Hydrolysekatalysator
3. SCR-Katalysator
4. Nachgeschalteter Oxidationskatalysator

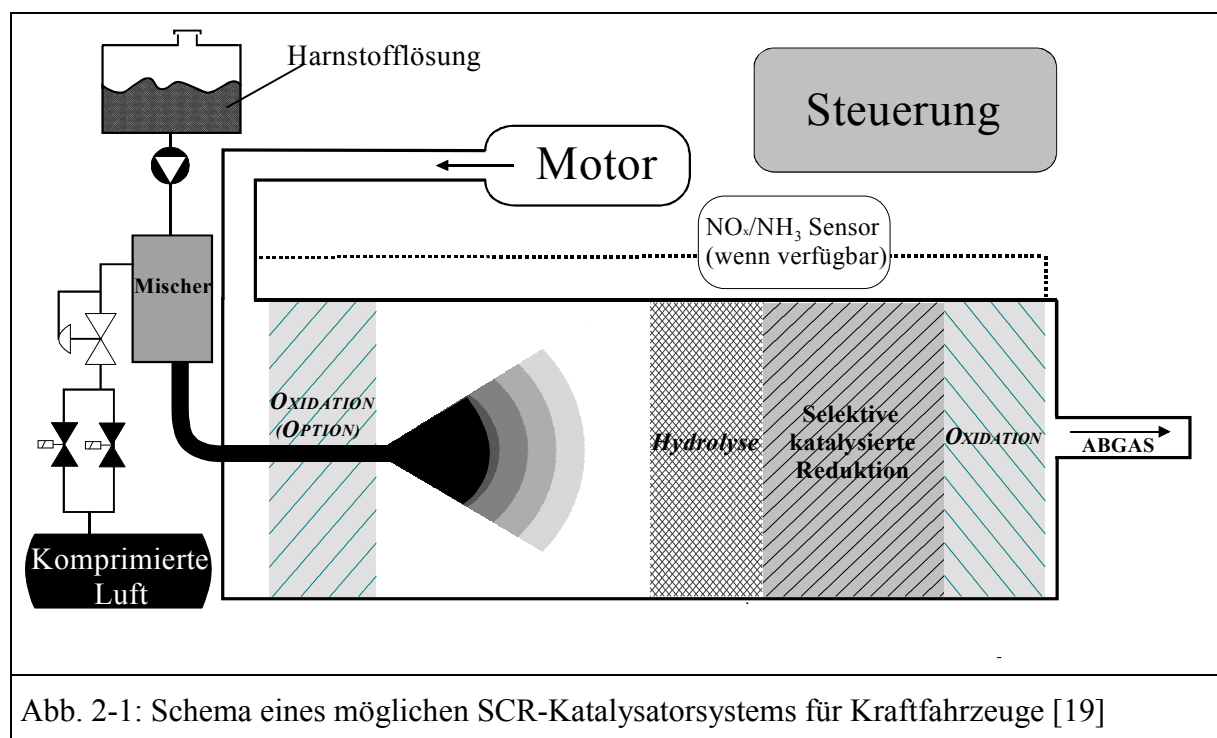


Abb. 2-1: Schema eines möglichen SCR-Katalysatorsystems für Kraftfahrzeuge [19]

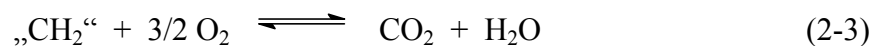
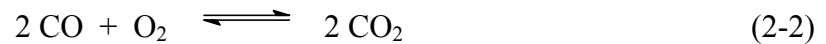
Das Reduktionsmittel NH_3 wird aus einer wässrigen Harnstofflösung gewonnen, die mittels einer Druckzerstäuberdüse gleichmäßig auf dem Hydrolysekatalysator verteilt wird. Die Dosierung der Harnstofflösung wird mittels eines Magnetventils in Abhängigkeit von Last und Drehzahl der Verbrennungsmaschine geregelt. Als Vorratsbehälter dient ein Druckbehälter, der an das gleiche Druckluftnetz wie die Zerstäuberdüse angeschlossen ist. Als nachteilig wird die eingeschränkte Wintertauglichkeit sowie die vergleichsweise große Masse der Harnstofflösung bewertet. Abhilfe könnte die Dosierung trockenen Harnstoffs [20] oder auch die Thermolyse von Ammoniumcarbamat [21] bieten.

2.2.1 Vorgeschalteter Oxidationskatalysator (Option)

Der optional vorgeschaltete Oxidationskatalysator dient zur Erhöhung der SCR-Aktivität bei tiefen Abgastemperaturen (insbesondere beim Diesel-Pkw). Durch eine Anhebung des NO₂-Anteils (Optimum: 50 Vol.-%) im Abgas mittels teilweiser Oxidation von NO kann die Reaktionsgeschwindigkeit der SCR-Reaktion in einem Temperaturbereich unterhalb von etwa 573 K deutlich gesteigert werden [13].



Daneben erfolgt an der Katalysatoroberfläche die Oxidation von CO zu CO₂ sowie die Reaktion von unvollständig verbrannten Kohlenwasserstoffen zu CO₂ und H₂O.



Ohne Einsatz eines Vorkatalysators würde die Oxidation der Kohlenwasserstoffe zum Teil am SCR-Katalysator erfolgen und somit eine Minderung des Stickstoffoxid-Umsatzes hervorrufen.

2.2.2 Hydrolysekatalysator

Mit Hilfe eines Hydrolysekatalysators gelingt die vollständige Zersetzung einer wässrigen Harnstofflösung nach Gleichung 2-4 bereits bei Temperaturen um 470 K [22].



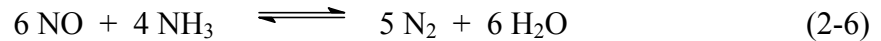
Unterhalb von ca. 470 K erweist sich die Zersetzung des Harnstoffs als problematisch, da aufgrund einer unvollständigen Zersetzung unerwünschte Nebenprodukte entstehen können [23].

2.2.3 SCR-Katalysator

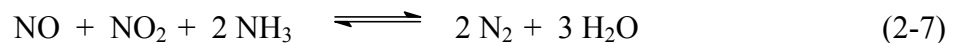
Der SCR-Katalysator dient zur selektiven Reduktion der Stickstoffoxide NO_x mit Ammoniak zu den unproblematischen Produkten Stickstoff und Wasser [22]. Die Reaktionsgleichung, die dem erwünschten Prozeß zugrunde liegt, lautet:



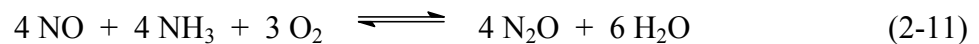
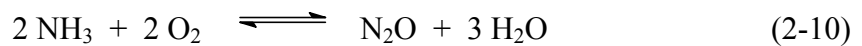
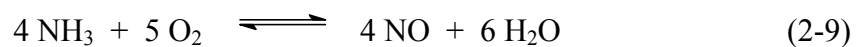
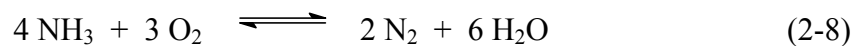
Die Reaktion ohne Beteiligung von Sauerstoff gemäß Gleichung 2-6 leistet in sauerstoffhaltigen Abgasen aufgrund ihrer deutlich geringeren Geschwindigkeit hingegen keinen meßbaren Beitrag zur NO-Reduktion.



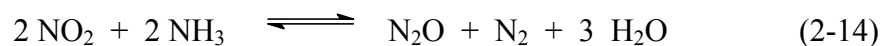
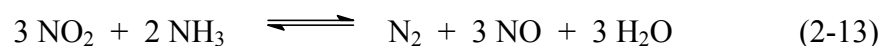
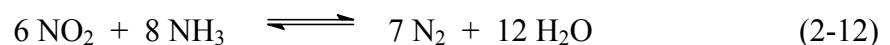
Liegt ein Teil des NO_x jedoch als NO_2 vor, so reagiert dieses bis zu einem NO/O_2 -Verhältnis von eins nach Gleichung 2-7, da die Geschwindigkeit dieser Reaktion wiederum höher ist als die der Reaktion gemäß Gleichung 2-5.



Neben der erwünschten Reaktion zur Verminderung der Stickstoffoxide ist je nach Katalysator, Gaszusammensetzung und Temperatur mit einer Reihe von Nebenreaktionen zu rechnen [24]:



Auch im NO_2 -haltigen Abgas können unerwünschte Nebenreaktionen auftreten:



Dabei ist die Oxidation von NH_3 (Gl. 2-8 und 2-12) wegen des eintretenden Ammoniakverlusts unerwünscht, während die Reaktionen nach Gleichung 2-9 und 2-13 das Ziel des SCR-Verfahrens ins Gegenteil verkehren und zusätzliche Stickstoffoxide produzieren. Beim Ablauf der Reaktionen gemäß den Gleichungen 2-10, 2-11 und 2-14 wird die Bildung von Distickstoffoxid N_2O beobachtet, welches als gefährliches Treibhausgas einzustufen ist. Ein wichtiges Ziel der Katalysatorforschung und -entwicklung ist es demnach, die erwähnten Neben-

reaktionen weitestgehend auszuschließen, d. h. die Selektivität des Katalysators bezüglich der SCR-Reaktion zu optimieren.

Neben der Reduktion von NO_x zu N_2 und H_2O ist ein SCR-Katalysator auch in der Lage, in beträchtlichem Umfang unvollständig verbrannte Kohlenwasserstoffe nach Gleichung 2-15 zu oxidieren.



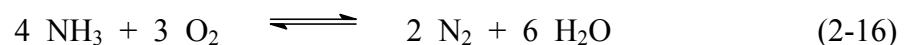
Diese Umsetzung führt zu einer Zunahme der CO-Konzentration im Abgas, die jedoch durch einen nachgeschalteten Oxidationskatalysator kompensiert werden kann [22].

Die heute am häufigsten verwendeten SCR-Katalysatoren sind sogenannte Vollkeramikkatalysatoren in Form von Wabenkörpern. Diese bestehen zu fast 90 % aus katalytisch aktivem Material, welches aus einem TiO_2 in der Anatas-Modifikation als Trägeroxid, der Aktivkomponente Vanadiumoxid und den Additiven Wolfram- bzw. Molybdänoxid besteht. Der Rest entfällt auf Plastifizierungsmittel, Strukturverstärker und Bindemittel [25].

Das beschriebene System ist schon seit längerem als hervorragender DeNO_x -Katalysator mit hoher Selektivität und guter Resistenz gegen SO_x bekannt. Dabei steht mit TiO_2 in der Anatas-Modifikation ein Träger mit hoher spezifischer Oberfläche für die heterogene Katalyse zur Verfügung, der sehr ähnliche kristallographische Eigenschaften wie V_2O_5 besitzt und somit eine hohe Wechselwirkung Trägeroxid/Vanadiumoxid ermöglicht [26]. Vanadiumoxid als Aktivkomponente ist für die selektive Reduktion der Stickstoffoxide mit Ammoniak verantwortlich. Die Additive WO_3 bzw. MoO_3 fungieren als Promotoren, welche die Katalysatorwirkung durch Wechselwirkung mit der Aktivkomponente verstärken. Weiterhin verleihen sie dem System als strukturelle Verstärker (Stabilisatoren) vermutlich eine verbesserte thermische und mechanische Stabilität [25, 26].

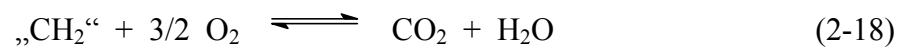
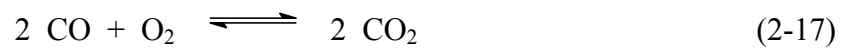
2.2.4 Nachgeschalteter Oxidationskatalysator

Der Oxidationskatalysator übernimmt im SCR-Katalysatorsystem die Funktion eines Ammoniak-Sperrkatalysators (Gl. 2-16). Dieser verhindert, daß es bei Auftreten eines Ammoniak schlupfes zu einer Abgabe von NH_3 in die Umwelt kommt.



Wie Laborversuche zeigen, erfolgt die Oxidation des Ammoniaks bereits bei Temperaturen unterhalb von 473 K [22].

Bei einem System ohne Vorkatalysator übernimmt der Oxidationskatalysator als weitere Aufgabe die Oxidation von CO zu CO₂ (Gl. 2-17), sowie die Umsetzung von unvollständig verbrannten Kohlenwasserstoffen zu CO₂ und H₂O (Gl. 2-18) [21].



2.3 Mechanismus der SCR-Reaktion an einem vanadiumoxidhaltigen Katalysator

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Untersuchungen zum Mechanismus der SCR-Reaktion an V₂O₅-haltigen Katalysatoren veröffentlicht. Während ältere Arbeiten von einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ausgehen [27], gilt es heute als gesichert, daß Ammoniak an einem aktiven Zentrum adsorbiert wird und mit NO aus der Gasphase reagiert. Demnach läuft der Prozeß nach einem Eley-Rideal-Mechanismus ab [28]. Auch zur Kinetik der SCR-Reaktion an V₂O₅-Katalysatoren liegt eine Reihe von Publikationen vor [29, 30].

Es werden grundsätzlich zwei verschiedene Mechanismen diskutiert. Während im ersten Fall die SCR-Reaktion an nur einem Reaktionszentrum erfolgt, sind bei der zweiten Alternative sowohl ein saures Brønsted-Zentrum als auch ein Redox-Zentrum gleichermaßen beteiligt.

Ramis et al. [31] gehen in einer Modellvorstellung von einer Reaktion an Lewis-sauren Vanadiumoxid-Zentren aus. In Abbildung 2-2 ist der entsprechende Mechanismus dargestellt. Zunächst wird Ammoniak unter Aktivierung und Ausbildung einer Amid-Verbindung an einem Lewis-Zentrum adsorbiert, dadurch wird das Vanadium(V) zu Vanadium(IV) reduziert (1). Die aktivierte Verbindung reagiert mit NO aus der Gasphase unter Ausbildung einer Nitrosamid-Übergangsverbindung (2), welche zu Stickstoff und Wasser zerfällt (3). Der katalytische Kreis wird durch die Reoxidation der Vanadium(IV)-Zentren mittels gasförmigem oder in der Vanadiumoxid-Struktur gebundenem Sauerstoff (4) unter gleichzeitiger Bildung von H₂O vollendet (5). Die einzelnen Reaktionsschritte sind in Abbildung 2-3 unter Berücksichtigung der Stöchiometrie aufgeführt. Der entscheidende Schritt der Reaktion (2) besteht aus der Kupplungsreaktion zwischen den NH₂-V⁴⁺-OH-Oberflächenspezies und dem radikalischen Molekül NO.

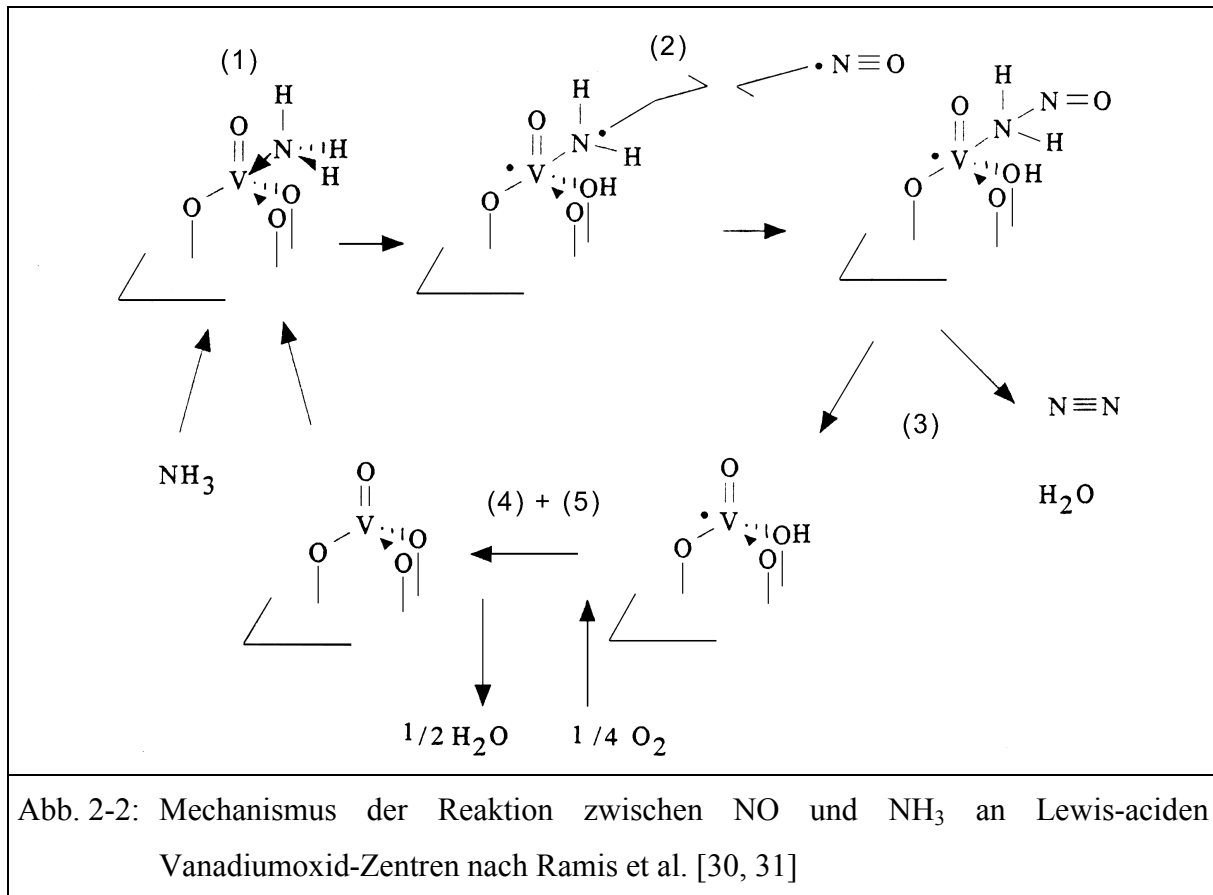
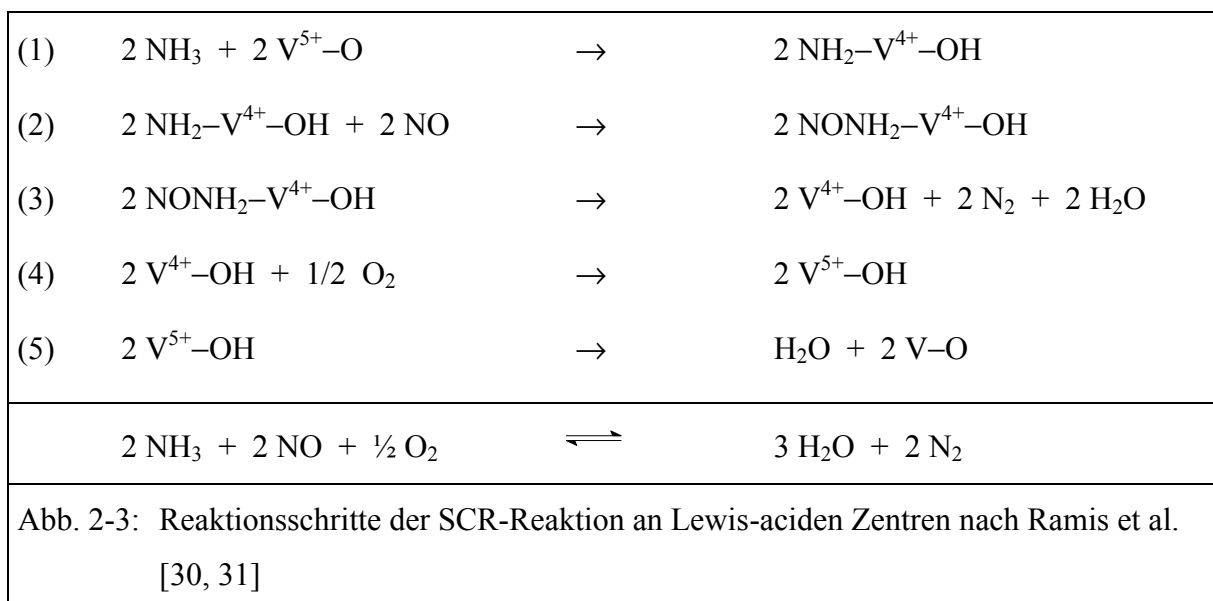


Abb. 2-2: Mechanismus der Reaktion zwischen NO und NH₃ an Lewis-aciden Vanadiumoxid-Zentren nach Ramis et al. [30, 31]

Topsøe et al. gehen von einer möglichen Modellstruktur der Vanadiumoxidverbindung an der Katalysatoroberfläche aus, bei der ein Brønsted-Zentrum jeweils einem Redox-Zentrum benachbart ist [32, 33]. Aufgrund der Ergebnisse von in-situ-FTIR-Messungen wird ein Reak-



tionsablauf vorgeschlagen, an welchem beide Zentren gleichermaßen beteiligt sind. Der vollständige Mechanismus ist in Abbildung 2-4 als katalytischer Kreislauf aufgetragen, welcher die gleichwertige Bedeutung sowohl der Brønsted- als auch der Redox-Zentren beim Ablauf der SCR-Reaktion an der Vanadiumoxid-Oberfläche hervorhebt.

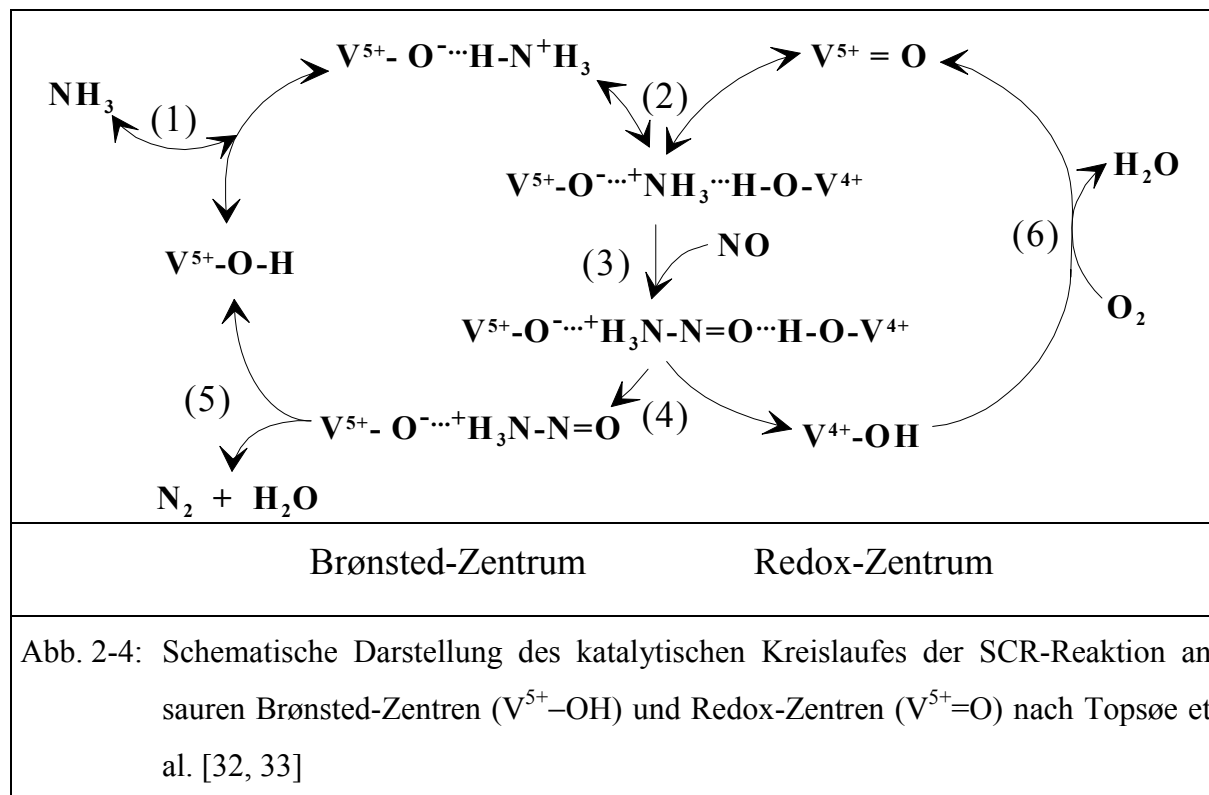
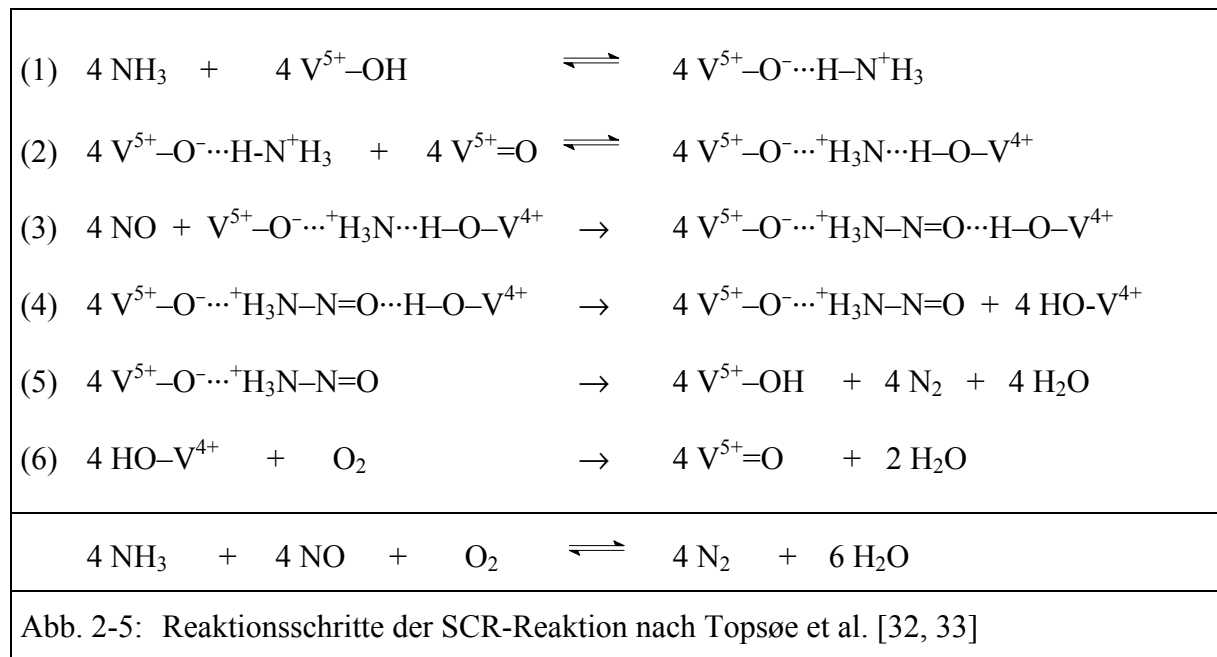


Abb. 2-4: Schematische Darstellung des katalytischen Kreislaufes der SCR-Reaktion an sauren Brønsted-Zentren ($\text{V}^{5+}-\text{OH}$) und Redox-Zentren ($\text{V}^{5+}=\text{O}$) nach Topsøe et al. [32, 33]

Die SCR-Reaktion wird in diesem Fall durch die NH_3 -Adsorption an einem sauren $\text{V}^{5+}-\text{OH}$ -Brønsted-Zentrum eingeleitet (1). Der adsorbierte Ammoniak wird durch den Transfer eines H-Atoms an ein $\text{V}^{5+}=\text{O}$ -Redox-Zentrum, welches dabei zu $\text{V}^{4+}-\text{OH}$ reduziert wird, aktiviert (2). Die Reaktion von gasförmigem oder schwach gebundenem NO mit diesem aktivierten NH_3 führt zur Bildung von $\text{V}^{4+}-\text{OH}$ und $\text{V}^{5+}-\text{O}^- \cdots \text{NH}_3\text{NO}$ (3, 4). Letztere Verbindung zerfällt spontan zu den Produkten N_2 , H_2O und einem Brønsted-Zentrum $\text{V}^{5+}-\text{OH}$ (5). Zur Vervollständigung des katalytischen Kreises erfolgt die Reoxidation von $\text{V}^{4+}-\text{OH}$ zu $\text{V}^{5+}=\text{O}$ durch gasförmigen oder gebundenen Sauerstoff unter gleichzeitiger Bildung von H_2O (6).

Die einzelnen Reaktionsschritte sind in Abbildung 2-5 unter Berücksichtigung der Stöchiometrie aufgeführt.



Bei der Adsorption von Ammoniak handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion an einem sauren Brønsted-Zentrum (1). Der Reaktionsschritt 2, welcher die Funktionen der beiden Zentren verbindet (2), ist ebenfalls reversibel; die Schritte 3 bis 6 beschreiben irreversible Reaktionen.

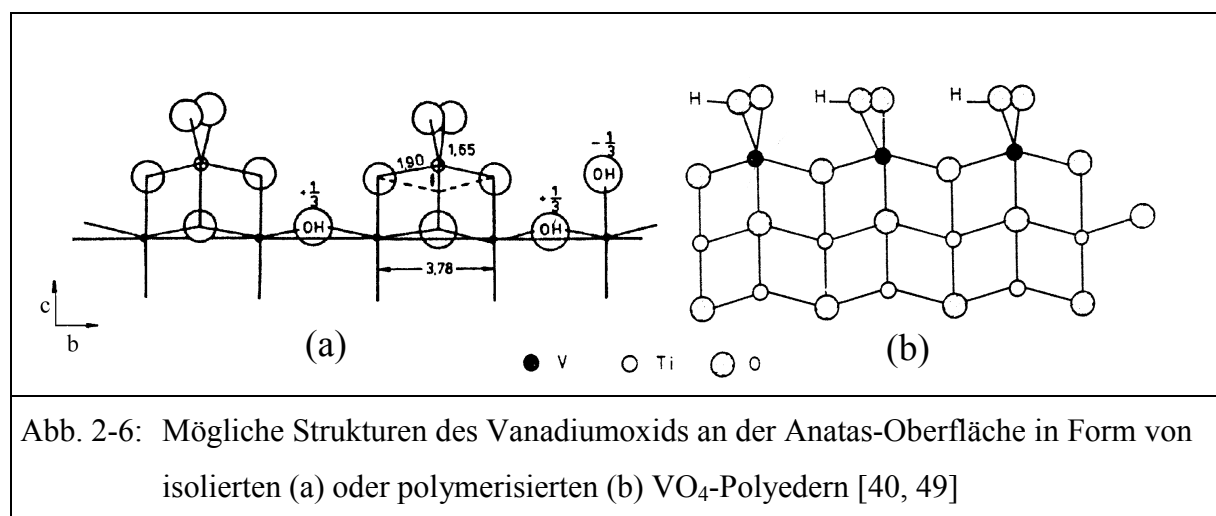
Eine gewisse Bestätigung erlangt die Theorie von Topsøe et al. durch die Ergebnisse quantenmechanischer Berechnungen der SCR-Reaktion an einem $\text{V}_2\text{O}_9\text{H}$ -Cluster [34, 35]. Dies bedeutet jedoch nicht, daß generell einer der vorgestellten Mechanismen dem jeweils anderen vorzuziehen ist. Vielmehr hängt der Reaktionsablauf vermutlich in erheblichem Maße von den Eigenschaften der jeweils vorliegenden aktiven Vanadiumoxid-Zentren ab, deren Art und Häufigkeit durch die Vanadiumoxid-Struktur, sowie durch das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen Aktivkomponente, Trägeroxid und eventuell eingesetztem Promotor beeinflusst wird [29, 36].

2.4 Mögliche Modellstrukturen der Vanadiumoxid-Verbindung

Für eine hohe katalytische Aktivität ist eine möglichst homogene und feine Verteilung des Vanadiumoxids an der Oberfläche des Trägeroxids entscheidend [37]. Diese ist dann ideal, wenn eine theoretische Monolage auf der Trägeroxidoberfläche vorliegt. Sowohl die Struktur als auch die Dispersion der Vanadiumoxid-Verbindung auf der Katalysator-Oberfläche wurden in den letzten Jahren mit Hilfe verschiedener Charakterisierungsmethoden intensiv untersucht [38 – 54], um den Einfluß auf die katalytischen Eigenschaften zu ermitteln. Die jeweili-

gen Ergebnisse und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen stimmen oftmals nicht miteinander überein. Je nach Wahl der Präparationsmethode sowie der Ausgangsverbindung des Vanadiumoxids („Precursor“), der Katalysator-Beladung und des Trägeroxids können vermutlich unterschiedliche Vanadiumoxid-Verbindungen an der Anatas-Oberfläche vorliegen. Faßt man die Ergebnisse und Schlußfolgerungen der entsprechenden Veröffentlichungen zusammen, gelangt man zu den folgenden, teilweise unterschiedlichen Beschreibungen der Verhältnisse an der Oberfläche von vanadiumoxidhaltigen Katalysatoren.

- Innerhalb einer postulierten Vanadiumoxid-Monolage sind vornehmlich isolierte oder polymerisierte VO_4 -Einheiten vorhanden (Abb. 2-6), die aufgrund starker Wechselwirkungen fest an die Trägeroxid-Oberfläche gebunden sind [40, 49, 55 – 58].
- Daneben können aber auch VO_6 -Einheiten an der Katalysator-Oberfläche existieren [58].
- Bei hoher Vanadiumoxid-Beladung wird eine ungeordnete oder teilweise kristalline Vanadiumoxid-Phase angenommen [55, 58].



Eine klare Aussage darüber, wie sich die unterschiedlichen Vanadiumoxid-Strukturen, insbesondere innerhalb einer monomolekularen Bedeckung, auf die katalytische Aktivität und Selektivität bezüglich der SCR-Reaktion auswirken, existiert bisher kaum. Auch die genaue Funktion der zuvor erwähnten Promotoren ist bisher nicht eindeutig geklärt. Eine entsprechende Untersuchungsreihe, bei welcher Katalysatoren unterschiedlicher Konzentration der Aktivkomponente und/oder des Promotors mit Hilfe einer einheitlichen Präparationsmethode hergestellt und charakterisiert werden, steht noch aus.

3. Apparativer Aufbau und Analytik

3.1 Bestimmung der katalytischen Aktivität und Selektivität

3.1.1 Aufbau der Modellgasanlage

Die Modellgasanlage zur Untersuchung der Katalysatoren besteht im wesentlichen aus vier Funktionseinheiten:

- Gasdosiereinheit
- Flüssigkeitsdosiereinheit
- Reaktoreinheit
- Gasanalytik

Abbildung 3-1 zeigt das Fließschema der Versuchsanlage. Um störungsfreie Messungen zu ermöglichen, wird das Leitungssystem aus V4A-Edelstahlrohr mit 6 mm Innerdurchmesser mittels elektrischer Widerstandsheizungen auf ca. 440 K erwärmt. Die Steuerung des Drei- (V_1) und Vierwegehahns (V_2) erfolgt pneumatisch. Bei den Zweiwegehähnen (V_3 , V_4) handelt es sich um handelsübliche Magnetventile. Durch Ansteuerung der vier Gasventile (V_1 bis V_4) kann das Modellabgas sowohl durch den Reaktor als auch über einen Bypass geleitet werden, wodurch die Konzentrationen der Gaskomponenten am Eintritt in den Reaktor gemessen werden können.

Gasdosiereinheit

In der Gasdosiereinheit wird ein reproduzierbares Modellabgas hergestellt, das sich aus Stickstoff, Sauerstoff, Ammoniak und Stickstoffmonoxid zusammensetzt. Die genaue Dosierung der einzelnen Gaskomponenten erfolgt mittels thermischer Massendurchflußregler der Firma MKS Instruments, München.

Flüssigkeitsdosiereinheit

In der Flüssigkeitsdosiereinheit wird Wasser mit Hilfe einer Kapillare am Eingang der Reaktoreinheit in den Gasstrom eingebracht. Die erforderliche Flüssigkeitsmenge wird mittels einer HPLC Pumpe der Firma Kontron/München zudosiert. Dadurch ist eine pulsationsfreie, kontinuierliche Zugabe eines Flüssigkeitsstroms von 0,012 l/h gewährleistet.

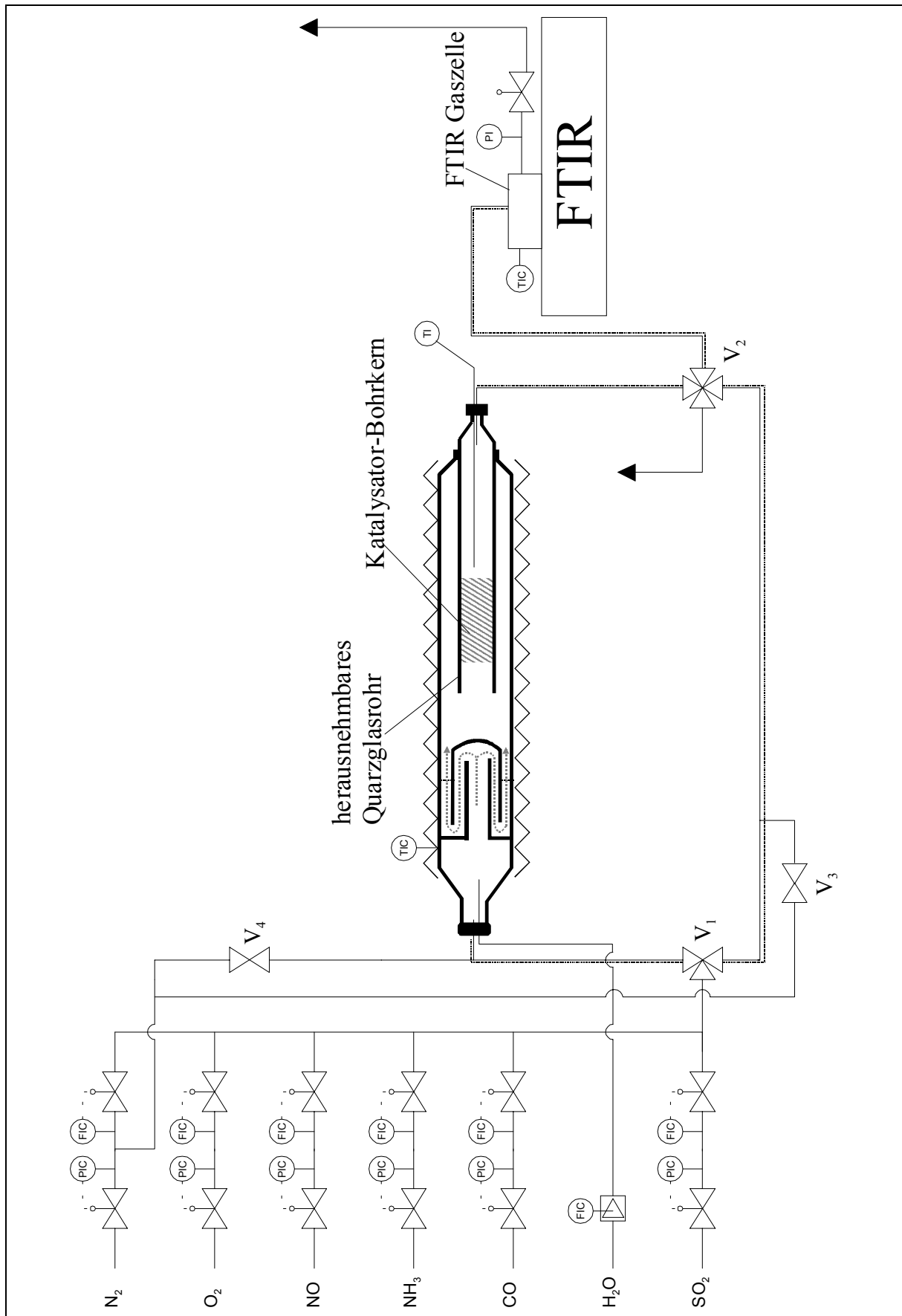


Abb. 3-1: Fließschema der Modellgasanlage zur Ermittlung der Aktivität und Selektivität des Katalysators

Reaktoreinheit

Der Reaktor ist in einem fest installierten Rohr aus Quarzglas, das von einem geregelten Rohrofen beheizt wird, untergebracht. In diesem Rohr (Länge 0,8 m, Durchmesser 0,06 m) befindet sich hinter der Gas- und Flüssigkeitszufuhr eine Anordnung zur Durchmischung des Modellabgases. Zur Durchführung der Messung wird das innere Reaktorrohr (Innendurchmesser 0,0254 m), das zur Aufnahme des Katalysatorbohrkerns dient, in das gegenüberliegende Ende des äußeren Rohrs hineingeschoben und mit Hilfe einer Schliffverbindung, die durch eine Klemme gesichert ist, fixiert. Die Abgastemperatur wird mittels eines NiCr-Ni-Thermoelements unmittelbar nach dem Katalysator gemessen.

Gasanalytik

Die Analyse der gasförmigen Schlüsselkomponenten erfolgt mit Hilfe eines FTIR-Spektrometers, welches mit einer Meßgaszelle (optische Weglänge 2 m, Gasvolumen 0.2 l) kombiniert ist. Die Beheizung auf 423 K verhindert zuverlässig eine Kondensatbildung sowie mögliche Ablagerungen auf der empfindlichen Optik der Meßgaszelle.

3.1.2 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie zur Gasanalyse

3.1.2.1 Theoretische Grundlagen der FTIR-Spektroskopie

Durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums werden Molekülschwingungen und -rotationen angeregt. Infrarotaktiv sind dabei nur Schwingungen und Rotationen von solchen Molekülen, bei denen sich während des Schwingungs- bzw. Rotationsvorgangs das Dipolmoment ändert. Die Aufnahme der Strahlungsenergie erfolgt für jede Molekülart charakteristisch in diskreten Energiestufen, die der zur Anhebung des Moleküls in einen höheren Schwingungs- bzw. Rotationszustand erforderlichen Energie entsprechen. Zu einer Absorption kommt es, wenn die eingestrahlte Energie genau der Energiedifferenz eines solchen Übergangs entspricht. Somit kann aus der Frequenz der absorbierten Strahlung die Art und mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes (Gl. 3-1) die Konzentration der jeweiligen Spezies bestimmt werden.

$$E = \log \frac{I_0}{I_D} = k \cdot c \cdot d \quad (3-1)$$

In Gleichung 3-1 ist E die Extinktion, I_0 die Intensität der einfallenden und I_D die Intensität des aus der Probe austretenden Strahlung. k nennt man den molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten, c ist Konzentration und d die durchstrahlte Schichtdicke.

Infrarotspektrometer bestehen im allgemeinen aus einer Strahlungsquelle, einem Probenhalter, einem Monochromator und einem Detektor. FTIR-Spektrometer verfügen zudem über ein Interferometer sowie einen Laser zur internen Kalibrierung. Als Vorteile der FTIR-Spektroskopie sind ein günstiges Signal/Rausch-Verhältnis, kürzere Meßzeiten und eine hohe Wellenzahlgenauigkeit zu nennen [59, 60].

3.1.2.2 FTIR-Transmissions-Gaszelle

Die qualitative und quantitative Analyse einer Gasmischung erfolgt im Fall der FTIR-Spektroskopie mit Hilfe einer Transmissions-Gaszelle. Diese arbeitet nach dem *White*'schen Prinzip, verdeutlicht in Abbildung 3-2. Die *White*'sche optische Anordnung dient dazu, einen langen optischen Weg zu erreichen. Die infrarote Strahlung wird in die Zelle fokussiert, in der sie zwischen paarweise angeordneten Spiegeln hin und herläuft, abwechselnd divergierend und fokussierend. Hierdurch wird eine hohe optische Weglänge erreicht. Diese Anordnung führt zu einer hohen Empfindlichkeit; für die meisten Gaskomponenten liegt die Erfassungsgrenze zwischen 10 bis 50 ppb [61].

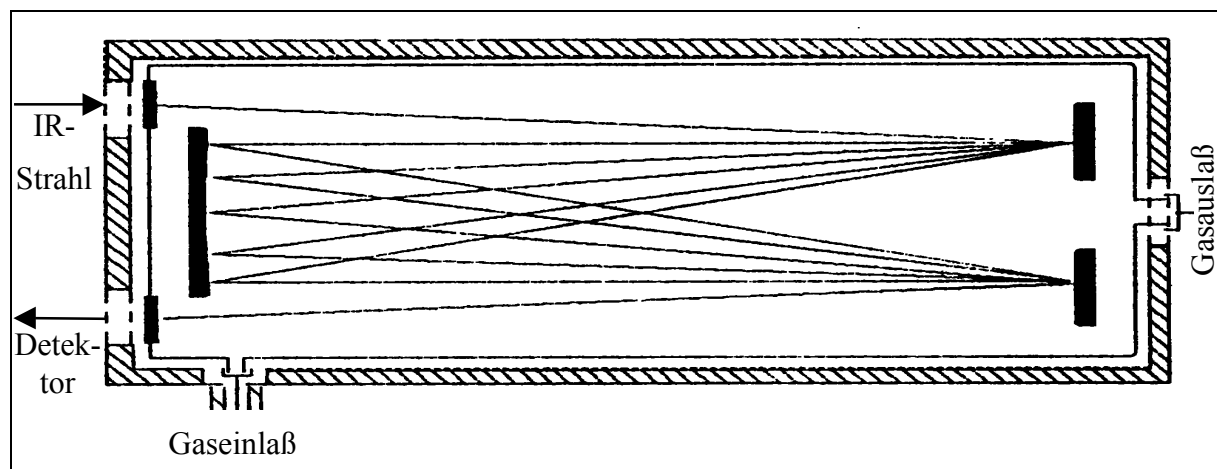
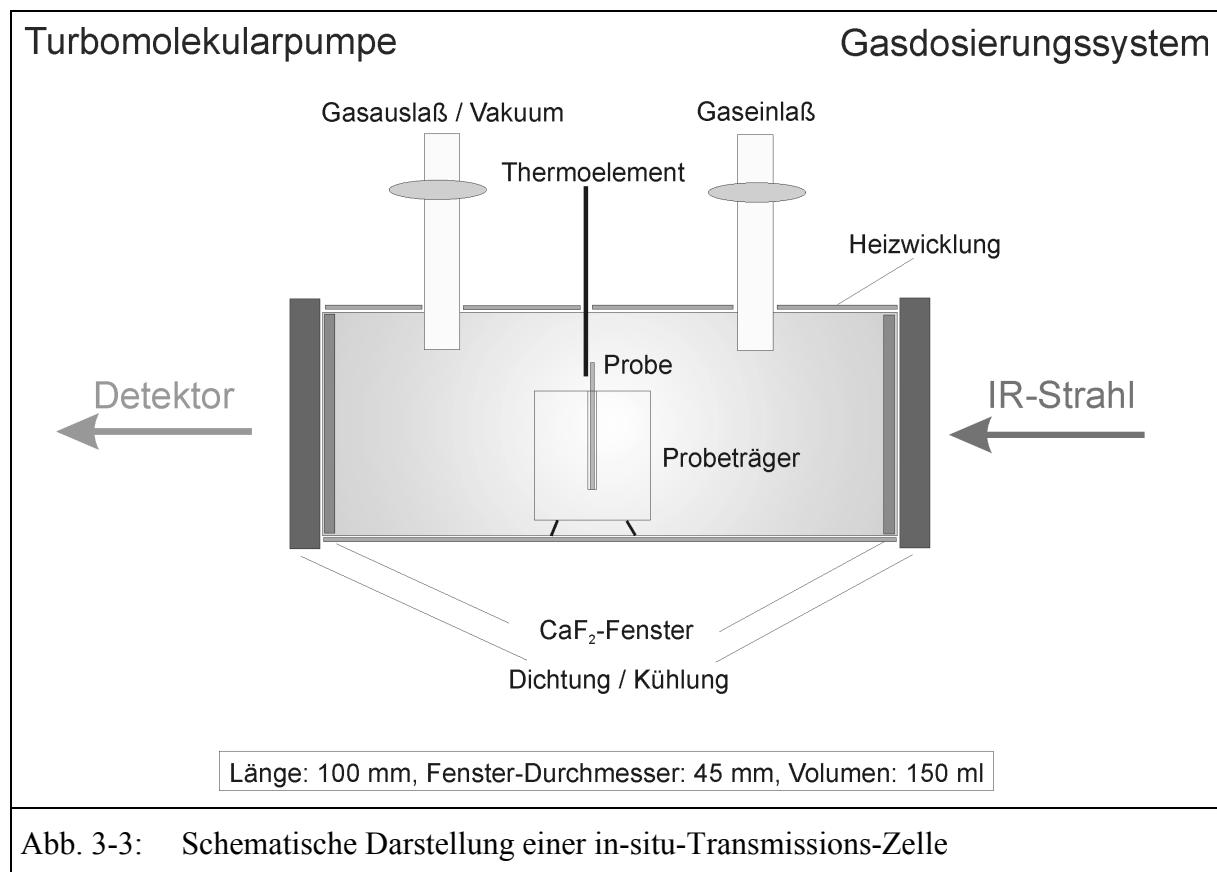


Abb. 3-2: Schematische Darstellung der *White*'schen Meßgaszelle [61]

3.2 Charakterisierungsmethoden

3.2.1 In-situ Transmissions-FTIR-Spektroskopie

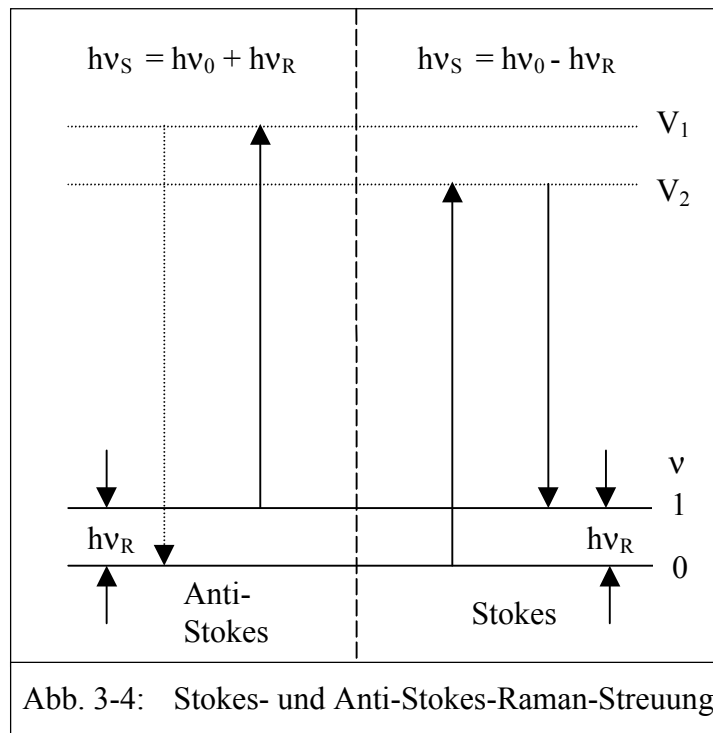
Zur Untersuchung einer Katalysatorprobe unter definierten, freigewählten Bedingungen ist der Einsatz einer in-situ-Transmissionszelle geeignet [62]. In Abbildung 3-3 ist der schematische Aufbau einer entsprechenden Zelle gezeigt. Die Probe wird in Form eines selbsttragenden Preßlings, einem sogenannten „wafer“, in einen Probeträger in der Mitte der Zelle fixiert, und dort vom Infrarotlicht durchstrahlt. Die Quarzglaszelle mit wassergekühlten CaF_2 -Fenstern kann von außen beheizt werden, wobei die Temperatur mittels eines nah an der Probe angebrachten Thermoelements kontrolliert wird. Mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe und eines Gasdosierungssystems kann der Probenraum entweder evakuiert oder von einer Gasmischung beliebiger Zusammensetzung durchströmt werden. Dämpfe werden dabei mittels eines Sättigers eingebracht.



3.2.2 Raman-Spektroskopie

Neben der Absorption von Lichtquanten aus dem IR-Bereich mit der Energie $h\nu$ kann der Schwingungs-Anregungszustand auch durch den *Raman-Effekt* erreicht werden.

Hierbei werden Moleküle mit monochromatischer Strahlung, der Erregerstrahlung, beleuchtet, wobei die Energie der Lichtquanten $h\nu_0$ größer ist als die Energie $h\nu_S$, die jeweils für die Anregung einer Schwingung benötigt wird. Unter anderem finden dabei Streuprozesse an den Molekülen statt. Die Wellenlänge des Hauptanteils der gestreuten Strahlung bleibt unverändert und wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet. Ein kleiner Teil des Lichts wird dagegen an den Molekülen unelastisch ge-



streut. Die gestreute Strahlung mit der verminderten (vergrößerten) Wellenzahl wird als Stokes- (anti-Stokes-) *Raman*-Strahlung bezeichnet. In Abbildung 3-4 wird dieser Zusammenhang verdeutlicht. Beim Stokes-Übergang wird das Molekül vom Schwingungsgrundzustand $v=0$ in einen virtuellen Zustand V_1 angeregt, um dann in den Schwingungszustand $v=1$ überzugehen. Die Energie der Lichtquanten ist demnach um den Betrag $h\nu_R$ verringert, der für den Übergang $v=0 \rightarrow v=1$ notwendig ist. Umgekehrt ist beim Anti-Stokes-Übergang die Energie der Streustrahlung um den Betrag $h\nu_R$ vergrößert (Abb. 3-4). Da in diesem Fall der Streuprozess von einem bereits thermisch angeregten Zustand $v=1$ erfolgt, der weniger stark besetzt ist als der tiefer gelegene Zustand $v=0$, ist die Intensität der Anti-Stokes-Streustrahlung im Normalfall geringer. Für Strukturuntersuchungen wird deshalb meist die Stokes-Strahlung herangezogen.

Die Moleküle zeigen Raman-Linien für alle Schwingungen, die die molekulare Polarisierbarkeit modulieren. Das elektromagnetische Feld des einfallenden Lichts induziert im Streusystem ein Dipolmoment μ , das mit der Frequenz der Streustrahlung oszilliert und somit als Sekundärquelle für eine elektromagnetische Strahlung, die sich im gesamten Raumwinkel 4π

ausbreitet, angesehen werden kann. Das induzierte Dipolmoment μ ist gegeben durch die vektorielle Beziehung

$$\mu = \alpha E \quad (3-2)$$

wobei α die Polarisierbarkeit und E die auf das Streusystem wirkende Feldstärke ist.

Der Raman-Effekt ist ein höchst lichtschwaches Phänomen. Bei den heutigen Spektrometern wird deshalb ein Laser als intensive und hochmonochromatische Strahlungsquelle eingesetzt. Um das Phänomen der Fluoreszenz, die die wesentlich schwächere Raman-Streuung leicht überdecken kann, zu umgehen, wird die Raman-Spektroskopie im Bereich des nahen Infrarot mit Hilfe eines Nd-YAG-Lasers bei einer Wellenlänge der Erregerstrahlung von 1064 nm betrieben. Die Wahrscheinlichkeit der Anregung von Fluoreszenz ist bei dieser Wellenlänge vernachlässigbar [59, 63, 64].

3.2.3 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgenstrukturanalyse ist die am häufigsten verwendete Methode zur Untersuchung der Struktur kristalliner Substanzen. Sie beruht auf der Beugung und Interferenz von Röntgenstrahlen an den Elektronen der Atome im Kristallgitter. Trifft kohärente monochromatische Röntgenstrahlung in einem Einfallswinkel θ auf eine Netzebenenschar, so wird ein Teil der Strahlung derart gebeugt, daß der abgelenkte Teilstrahl den gleichen Winkel mit der Netzebenenschar einschließt wie der Primärstrahl. Die Beziehung zwischen dem Beugungswinkel θ , der Wellenlänge λ des Strahles und dem Netzebenenabstand d gibt die Bragg'sche Reflexionsbedingung wieder:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3-3)$$

Beim Standardmeßverfahren gelangt der Röntgenstrahl mit variablem Winkel θ auf die zu untersuchende Probe. Nur dann, wenn die Bragg'sche Reflexionsbedingung erfüllt ist, gelangt Strahlung in den Detektor. Die jeweiligen Werte für θ , bei denen ein Signal auftritt, ergeben sich aus dem Kristallgittertyp und den Gitterabständen und sind daher zusammen mit der relativen Intensität der beobachteten Reflexe für ein kristallines Material charakteristisch. Die Messungen wurden mit einem Röntgendiffraktometer der Fa. Stue, Darmstadt mit Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung durchgeführt.

3.2.4 MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie

3.2.4.1 Grundlagen

Atomkerne mit einem Eigendrehimpuls, dem Kernspin \bar{I} , besitzen ein magnetisches Kernspinmoment μ_I :

$$\mu_I = \hbar \gamma_N \bar{I} = g_I \mu_N \bar{I} \quad (3-4)$$

γ_N wird als gyromagnetisches Verhältnis des Kerns, g_I als der Kern-g-Faktor bezeichnet. Das Kernmagneton μ_N ergibt sich aus $\mu_N = e\hbar/2m_p$ (m_p ist die Masse eines Protons), $\hbar = h/2\pi$ ist das Plancksche Wirkungsquantum.

Da der Spin \bar{I} eine Eigenschaft von Elementarteilchen ist, gehorcht er den Gesetzen der Quantenmechanik und es gilt:

$$|\bar{I}| = \hbar (I(I+1))^{1/2} \quad (3-5)$$

Wird eine Probe mit (von Null verschiedenen) Kernspins in ein Magnetfeld B gebracht, so baut sich eine makroskopische Kernmagnetisierung M mit einer Zeitkonstanten T_1 auf, deren Größe nach dem Curie-Gesetz gegeben ist als

$$M = \frac{\gamma_N^2 \hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} B \quad (3-6)$$

Die makroskopische Magnetisierung ist die Summe über alle magnetischen Kernmomente μ_I . Die Komponenten des magnetischen Momentes μ_I in Magnetfeldrichtung (z-Richtung) können dabei nur die Werte $\hbar\gamma_N m_I$ annehmen. Der Wertebereich der magnetischen Quantenzahl m_I läuft von $+I$ bis $-I$, wobei sich aufeinanderfolgende Werte nur um eins unterscheiden können. Für einen Kern mit dem Spin m_I sind im Magnetfeld mit der Feldstärke B nur die Energiewerte

$$E_{m_I} = \hbar\gamma_N |I_z| B = -\hbar\gamma_N m_I H = -g_I \mu_N m_I B \quad (3-7)$$

erlaubt.

Bei Einstrahlung eines elektromagnetischen Wechselfeldes mit der Frequenz ν absorbiert das Spinsystem Energie, wenn die folgende Resonanzbedingung erfüllt ist:

$$h\nu = -g_I \mu_N m_I B \quad (3-8)$$

Chemische Verschiebung:

Die Resonanzfrequenz für einen bestimmten Atomkern ist keine Konstante, sondern hängt von der speziellen chemischen Bindung ab. Werden Moleküle in ein Magnetfeld gebracht, tritt Diamagnetismus auf, es entsteht ein lokales Magnetfeld H_{loc} , welches dem erregenden Feld H entgegenwirkt. Am Ort des Kerns wird deshalb ein leicht verringertes Feld wirksam sein; es gilt $B_{loc} = (1 - \sigma) \cdot B$, wobei σ die sogenannte Abschirmungskonstante ist. Da die chemische Verschiebung δ dem Magnetfeld direkt proportional ist, wird die Frequenz, bei der Resonanz auftritt, relativ zur Resonanzfrequenz eines Standards angegeben.

$$\delta = \frac{\nu_{Subs \tan z} - \nu_{S \tan dard}}{\nu_{S \tan dard}} \cdot 10^6 \quad (3-9)$$

Im Vergleich zur Meßfrequenz ν_0 ist der Spektralbereich gering. Deshalb wird δ in ppm (10^{-6}) angegeben.

Daneben treten weitere, von der Feldstärke abhängende Wechselwirkungen auf, deren Beiträge sich im Fall der Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie durch die schnelle Bewegung der Moleküle zwar herausmitteln, bei Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren jedoch zu einer deutlichen Linienverbreiterung führen können. Dazu zählt neben der *Dipol-Dipol-Wechselwirkung* auch die *Anisotropie der chemischen Verschiebung*.

Eine von der Feldstärke unabhängige Wechselwirkung, die zu einer Aufspaltung der Resonanzlinien führt, ist die *Spin-Spin-Kopplung*.

Quadrupol-Wechselwirkung

Kerne mit einem Spin $> 1/2$ besitzen ein Quadrupolmoment, welches man sich als zwei elektrische Dipole gleicher Größe, aber entgegengesetzter Richtung vorstellen kann. Die Größe der Wechselwirkungsenergie ist wiederum von der Orientierung zum angelegten Feld B abhängig. Die Winkelabhängigkeit läßt ein Drehmoment entstehen, das die Achse des Quadrupolmoments in die Richtung des Feldgradienten zu kippen sucht. Der mit dem Quadrupolmoment gekoppelte Drehimpuls und das magnetische Dipolmoment des Kerns präzessieren daher um die Feldgradientenrichtung, wie sie in Abbildung 3-5 dargestellt ist. Ein magnetisches Wechselfeld, das mit der Quadrupolpräzession gleichläuft, kann daher durch Kopplung mit dem magnetischen Dipolmoment Übergänge zwischen den durch die Quadrupolwechselwirkung festgelegten Energieniveaus induzieren, die unter den gleichen Bedingungen wie bei der kernmagnetischen Resonanz dem Wechselfeld Energie entziehen.

Der Resonanzeffekt selbst beruht also genau wie bei der kernmagnetischen Resonanz auf einer magnetischen Wechselwirkung, und es gelten daher für die induzierten Übergänge die gleichen Auswahlregeln ($\Delta m = \pm 1$) wie dort. Da der Abstand der Energieniveaus aber durch reine Quadrupolwechselwirkung bestimmt ist, wird diese Resonanz „Kernquadrupolresonanz“ genannt. In den meisten Fällen ist die Quadrupolwechselwirkung so groß, daß sie die Spektren der entsprechenden Kerne dominiert.

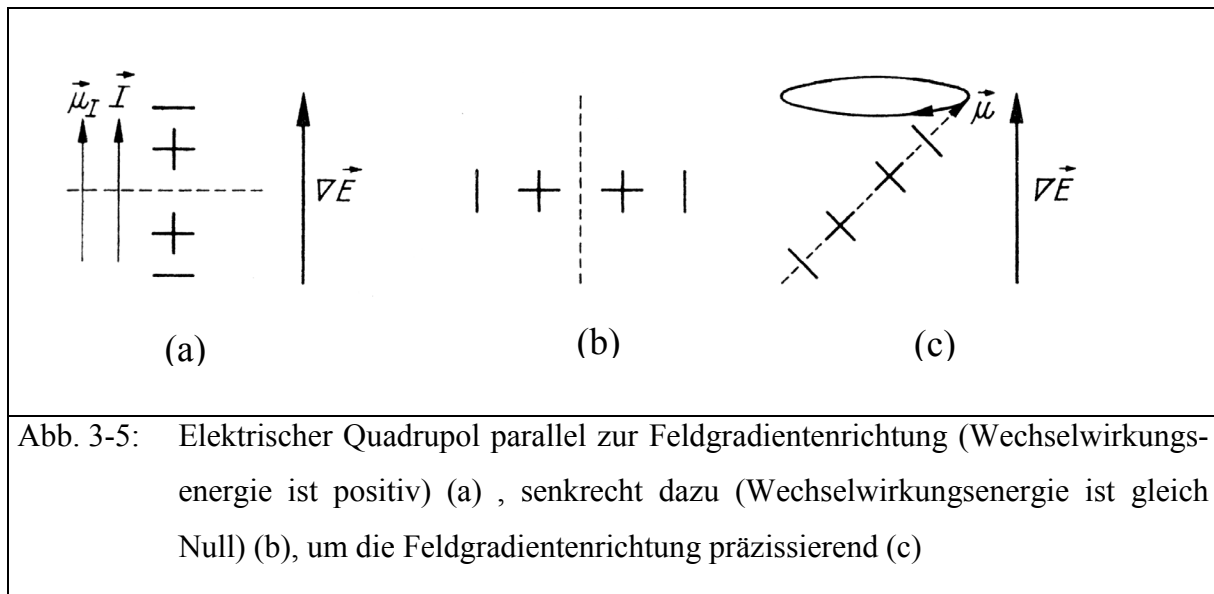


Abb. 3-5: Elektrischer Quadrupol parallel zur Feldgradientenrichtung (Wechselwirkungsenergie ist positiv) (a), senkrecht dazu (Wechselwirkungsenergie ist gleich Null) (b), um die Feldgradientenrichtung präzissierend (c)

Während die Quadrupol-Wechselwirkung für Kerne mit geradem Spin (z. B. ^2H) zu einer Verschiebung und Aufspaltung der Linien führt, wird der zentrale Übergang ($m = 1/2 \leftrightarrow m = -1/2$) bei Kernen mit ungeradem Spin $> 1/2$ durch die sogenannte Quadrupol-Wechselwirkung erster Ordnung nicht beeinflusst. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 3-6 das Energieniveau-Diagramm für $\bar{I} = 3/2$ gezeigt. In Abwesenheit von Quadrupol-Effekten existieren vier Energieniveaus mit jeweils gleichen Abständen zueinander. Im Falle einer Quadrupolwechselwirkung sind die Abstände der Energieniveaus untereinander nicht mehr äquidistant. In den meisten Fällen wird jedoch nur der zentrale Übergang ($m = 1/2 \leftrightarrow m = -1/2$) beobachtet, der durch die Quadrupol-Wechselwirkung viel weniger beeinflusst wird als die anderen möglichen Übergänge. Tatsächlich wird die Lage und Linienform der Zentrallinie nur durch die sehr viel kleineren Wechselwirkungen zweiter Ordnung beeinflusst.

3.2.4.2 MAS-NMR-Methode

Um hochaufgelöste Festkörper-NMR-Spektren zu erhalten, bedient man sich unter anderem der MAS-(Magic Angle Spinning) NMR-Spektroskopie [65, 66]. Hierzu wird eine Probe in

eine gasgetriebene Turbine gepackt, die relativ zum Magnetfeld unter einem Winkel von $54,7^\circ$ mit Frequenzen von mehreren Kilohertz rotiert. Mit Hilfe dieser Methode können die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und die Anisotropie der chemischen Verschiebung zum größten Teil ausgemittelt werden, und man erhält bei Kernen ohne Quadrupolmoment mittels schneller Rotation Spektren, die denen flüssiger Proben ähneln. Bei Messung der Quadrupolmoment-Kerne mittels der MAS-Methode ist das Spektrum durch eine Vielzahl von Quadrupolseitenbanden gekennzeichnet, deren Lage von der Rotationsfrequenz

der Probe im Magnetfeld abhängt. Die Lage der isotropen Linie ($(m = 1/2) \leftrightarrow (m = -1/2)$) bleibt hingegen unverändert. Mit Hilfe von Messungen bei unterschiedlichen Rotationsfrequenzen kann daher die isotrope chemische Verschiebung ermittelt werden. Die Signalform (Umhüllende der Seitenbanden) des MAS-Festkörper-NMR-Spektrums ist dabei von dem Wert der Quadrupol-Kopplungskonstante sowie der Symmetrieparameter der Probe abhängig.

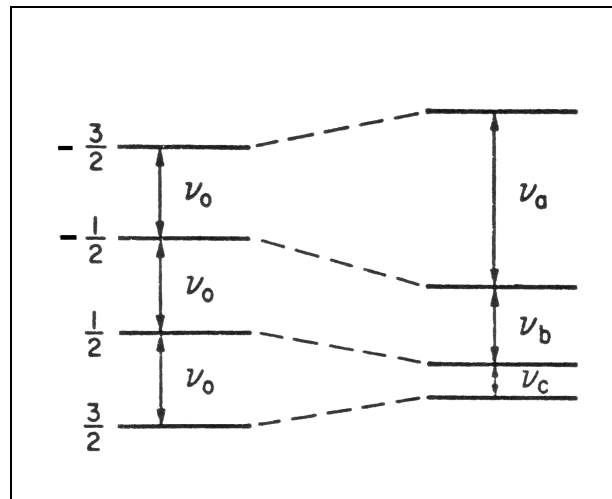


Abb. 3-6: Energie-Niveaus eines Kerns mit dem Spin $3/2$ ohne und mit Quadrupol-Wechselwirkungen

3.2.5 Röntgenabsorptionsfeinstruktur-Spektroskopie

Absorbiert eine Probe Röntgenstrahlung, kann der Absorptionskoeffizient wie üblich mit dem Lambert-Beer-Gesetz beschrieben werden (vgl. Gl. 3-1). Dabei besitzt die durch Anregung von Rumpfelektronen aus der K- oder L-Schale entstandene Absorptionskante einer mehratomigen Probe eine charakteristische Form (Abb. 3-7). Auf der höherenergetischen Seite der Absorptionskante ist eine lang abfallende Flanke, der Intensitätsänderungen überlagert sind, bis hin zu hohen Photonenergien zu erkennen. Auch auf der niederenergetischen Seite der Absorptionskante können je nach System definierte Strukturen im Spektrum auftreten. Prinzipiell werden in einem solchen Röntgenabsorptionsspektrum zwei Bereiche unterschieden.

Die Nahkantenfeinstruktur (unmittelbarer Vor- und Nachkantenbereich) wird als *XANES* (X-ray Absorption Near Edge Structure) bezeichnet (Abb. 3-7). Etwa 30 – 50 eV oberhalb

der Kante (je nach System) beginnt der *EXAFS*-Bereich. *EXAFS* ist die Abkürzung für den englischen Ausdruck Extended X-ray Absorption Fine Structure.

3.2.5.1 EXAFS-Spektroskopie

Ist die Energie des eingestrahnten Röntgenstrahls groß genug, wird durch Absorption eines Photons ein Elektron aus der K- oder L- ins Kontinuum angeregt, d. h. es wird ein Photoelektron emittiert.

$$A + \hbar\omega = A^{+*} + e^{-} \quad (3-10)$$

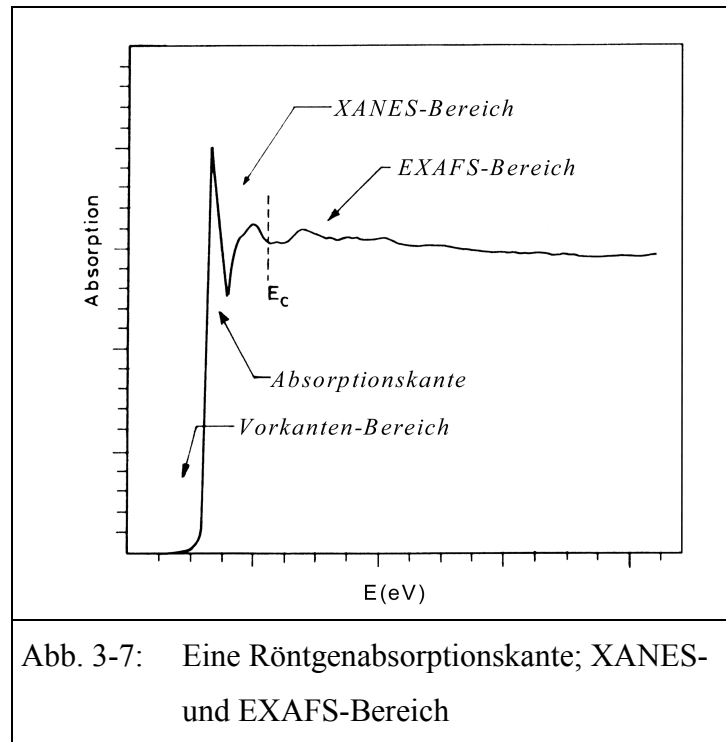


Abb. 3-7: Eine Röntgenabsorptionskante; XANES- und EXAFS-Bereich

Wenn die gesamte Energie des Photons für die Anregung des kernnahen Elektrons aufgewendet wird, wird die kinetische Energie des emittierten Photoelektrons nach dem Erhaltungsgesetz aus der Differenz zwischen Photon-Energie und Bindungsenergie des Elektrons bestimmt.

$$E_{\text{Photoelektron}} = \hbar\omega - E_b \quad (3-11)$$

Quantenmechanisch wird das Photoelektron als Welle behandelt, dessen Wellenlänge λ durch die de Broglie-Beziehung gegeben ist:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3-12)$$

p ist der Impuls des Photoelektrons und h das Planck'sche Wirkungsquantum. Der Impuls ist demnach mit der Energie des Photoelektrons folgendermaßen verknüpft,

$$\frac{1}{2}m_e v^2 = \frac{p^2}{2m_e} = E_{\text{Photoelektron}} \quad (3-13)$$

wobei m_e die Masse des Elektrons ist. Für ein einzelnes Atom kann das Photoelektron als sich ausbreitende Welle betrachtet werden, die an den umgebenden Atomen (Bindungsabstand R_j) gestreut wird (Abb. 3-8). Die rückgestreuten Wellen werden die emittierte Welle verstärken

oder abschwächen, je nachdem ob sie konstruktiv oder destruktiv interferieren. Je nach Kernabstand R_j und der Wellenlänge λ variiert die Stärke dieser Interferenz und damit die Amplitude der Wellenfunktion, woraus die charakteristischen EXAFS-Strukturen im Spektrum resultieren. Durch den jeweiligen Bindungsabstand R_j zwischen emittierendem und rückstreuendem Atom werden die Oszillationen im EXAFS-Spektrum mehr oder weniger stark voneinander separiert sein. Die Höhe der Amplitude ist dabei von der Anzahl der umgebenen Atome im Abstand R_j abhängig. Üblicherweise wird zur theoretischen Beschrei-

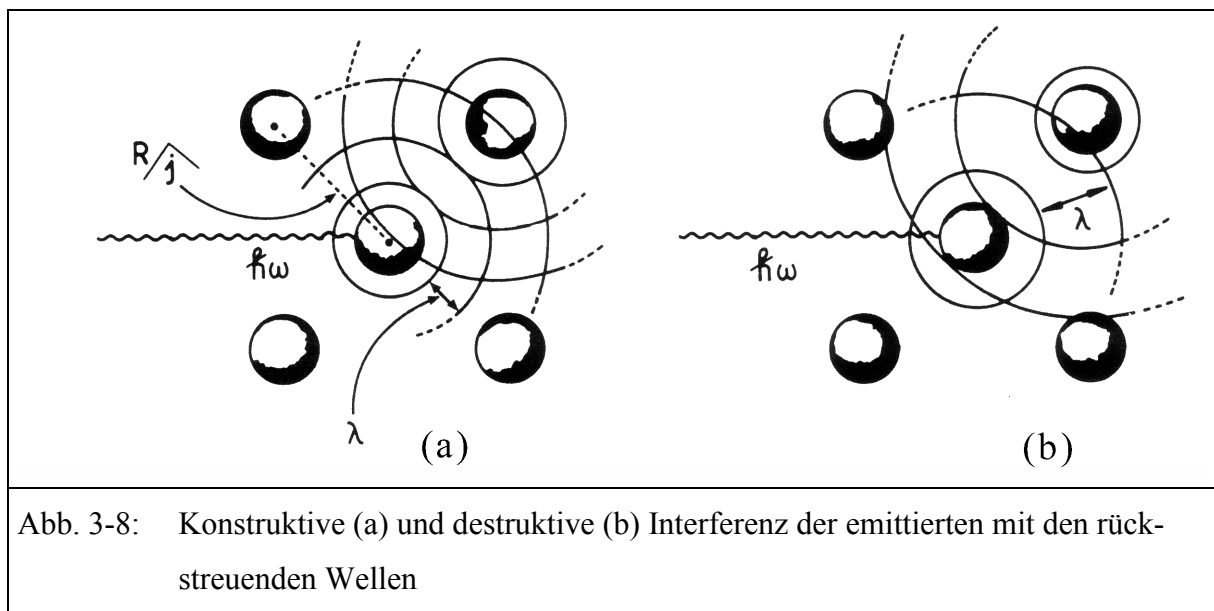


Abb. 3-8: Konstruktive (a) und destruktive (b) Interferenz der emittierten mit den rückstreuenden Wellen

bung von EXAFS nicht die Wellenlänge des Photoelektrons benutzt, sondern der Wellenvektor k . Zwischen λ und k besteht der folgende Zusammenhang:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3-14)$$

Auch aus der Energie des Photoelektrons kann k berechnet werden:

$$k = \left[\frac{2m(\hbar\omega - E_b)}{\hbar} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3-15)$$

Zur EXAFS-Analyse ist es sinnvoll, eine Funktion $\chi(k)$

$$\chi(k) = (\mu - \mu_0)/\mu_0 \quad (3-16)$$

zu definieren, wobei μ und μ_0 die Absorptionskoeffizienten sind. Der Koeffizient μ_0 beschreibt die Absorption eines freien Atoms, während μ sich auf die Absorption eines Atoms im Material, also unter der Beobachtung von EXAFS, bezieht.

Die Größe $\chi(k)$ kann mit dem Kernabstand R_j zwischen den streuenden Atomen und anderen Parametern in der EXAFS-Gleichung verknüpft werden:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kR_j} |f_j(k, \pi)| e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-\frac{2R_j}{\lambda}} \sin[2kR_j + 2\delta_j(k)] \quad (3-17)$$

N_j ist die Zahl der streuenden Atome, die sich im Abstand R_j zu dem Atom befinden, von dem das Photoelektron emittiert wird. $|f_j(k, \pi)|$ ist die Amplitude der am j-ten Atom rückgestreuten Welle. σ^2 , der Debye-Waller-Faktor, berücksichtigt die Schwingungsbewegung in einem Molekül bzw. die Unordnung in einem Kristall. Mit dem Faktor $\exp(-2R_j/\lambda)$ wird der Verlust von Photoelektronen durch inelastische Streuung zugelassen. $\sin[2kR_j + 2\delta_j(k)]$ wird als Interferenz-Term bezeichnet, wobei $2\delta_j(k)$ die Phasenverschiebungs-Funktion ist.

Der Informationsgehalt der Formel 3-17 bezüglich des untersuchten Materials ist sehr umfassend. Durch Auswertung der Daten können drei Schlüsselinformationen erhalten werden:

- Kernabstände R_j
- Koordinationszahlen N_j
- Debye-Waller-Faktoren σ^2

$\chi(k)$ ist experimentell aus einem EXAFS-Spektrum zugänglich, nachdem das schwach abfallende Untergrundsignal abgezogen wurde. Man erhält eine Überlagerung von Sinus-Wellen, aus denen mittels Fourier-Transformation die einzelnen Wellenlängen bestimmt werden können. Die entsprechende Funktion

$$\phi_n(R) = (1/2\pi)^{1/2} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^n \chi(k) e^{(-2ikR)} dk \quad (3-18)$$

enthält den Abstand R zum absorbierenden Atom, k_{\min} und k_{\max} sind die Integrationsgrenzen.

Die Funktion $\chi(k)$ wird mit dem Faktor k^n multipliziert (n hat normalerweise den Wert 3), so daß eine möglichst einheitliche Gewichtung der EXAFS-Oszillationen über den k -Raum vorliegt. Die transformierte Funktion beinhaltet einen Real- und Imaginärteil, wobei jedoch nur die im gesamten Bereich positive Magnitude der Transformierten betrachtet wird.

Das Diagramm der Fourier-Transformierten enthält eine gewisse große Anzahl von Banden bei einem Abstand von $R = R'_j = R_j - a_j$. Die Abweichung a_j von einem Wert von R_j bezieht sich auf eine einzelne Koordinationsschale, die aus der Phasenverschiebung herrührt.

3.2.5.2 XANES-Spektroskopie und Vorkantenstruktur

Im Energiebereich nahe der Absorptionskante erfolgt zunächst eine Anregung von Rumpfelektronen in unbesetzte Orbitale. Die angeregten Elektronen können alle unbesetzten Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus bis zum Kontinuum besetzen. Im Fall der Übergangsmetalle kommen der unbesetzte Teil des schmalen d-Bands oberhalb des Fermi-Niveaus sowie die weniger stark gebundenen s- und p-Bänder in Frage. Die Nahkanten-Feinstruktur liefert wichtige Informationen über den Oxidations- und Bindungszustand, sowie über die Symmetrie der umgebenden nächsten Nachbarn, d. h. der Koordinationsgeometrie.

3.2.6 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

3.2.6.1 Untersuchung der Oberfläche

Eine zur EXAFS-Spektroskopie verwandte Methode ist die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS). In diesem Fall sind jedoch nicht das Absorptionsspektrum und dessen Feinstruktur von Interesse, sondern es wird die kinetische Energie der aus kernnahen Schalen emittierten Photoelektronen untersucht. Löst man das Energieerhaltungsgesetz (Gl. 3-11) nach der Bindungsenergie der Rumpfelektronen auf, erhält man:

$$E_b = \hbar\omega - E_{\text{kin}} \quad (3-19)$$

Durch Bestrahlung der Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung bekannter Frequenz ist durch Bestimmung der kinetischen Energie der emittierten Photoelektronen die Bindungsenergie E_b der Rumpfelektronen zugänglich. Obwohl die Röntgenstrahlen in eine dickere Probe eindringen können, ist XPS auf die Untersuchung von Oberflächen beschränkt, da die erzeugten Elektronen höchstens einige Nanometer fester Materie durchdringen können.

In Abbildung 3-9 ist der schematische Aufbau eines typischen XPS-Spektrometers gezeigt. Als Strahlungsquellen dienen im Labormaßstab meist Röntgenröhren, die vorwiegend charakteristische Röntgenstrahlung emittieren (z. B. $\text{Al}_{K\alpha}$ ($\text{Mg}_{K\alpha}$)).

Als Meßgeräte für die Energie der emittierten Elektronen E_{kin} dienen vorwiegend elektrostatische Elektronenspektrometer, deren Funktion auf der Wechselwirkung von elektrischen Feldern mit Ladungen beruht. Die hinsichtlich ihrer Energie zu charakterisierenden Elektronen werden zwischen zylindrischen oder sphärischen Elektroden geführt, zwischen denen ein Potentialgefälle besteht. Durch dieses Potential ist die kinetische Energie E_{kin} der Elektronen, die auf eine Sollbahn zwischen den Elektroden vom Eintritts- zum Austrittsspalt fliegen und auf den Detektor treffen, bis auf eine additive Konstante (die Austrittsarbeit der Spektrometerelektroden) festgelegt.

Auf den ersten Blick würde man erwarten, daß die Ionisierungsenergien der Rumpfelektronen unabhängig von den Bindungsverhältnissen zwischen den Atomen sind, da sie in der Regel so fest gebunden sind, daß sie von der Änderung der Elektronenverteilung bei der Bindungsbildung nicht beeinflußt werden. Das erweist sich auch weitgehend als richtig. Weil die Ionisierungsenergien der Elektronen auf den inneren Schalen eher für das Atom charakteristisch sind, kennzeichnen die XPS-Linien eindeutig die in der Verbindung enthaltenen Atome. Das macht die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie besonders für die Elementaranalyse von Oberflächen interessant.

Durch den Vergleich von Spektren unterschiedlicher Verbindungen eines Elements stellt man aber fest, daß die Bindungsenergien für Elektronen nicht absolut konstant sind, sondern von der chemischen Umgebung des betrachteten Atoms abhängen. Diese als chemische Verschiebung bezeichnete Veränderung der Energien E_b in Verbindungen relativ zu den für das Element charakteristischen Werten wird durch die Reorganisation der Elektronendichte eines Atoms durch chemische Bindung hervorgerufen. Die chemische Verschiebung ΔE_{nl} eines XPS-Signals eines Atoms mit gegebener Hauptquantenzahl n und der Quantenzahl des Bahndrehimpulses l beträgt in einem Molekül M:

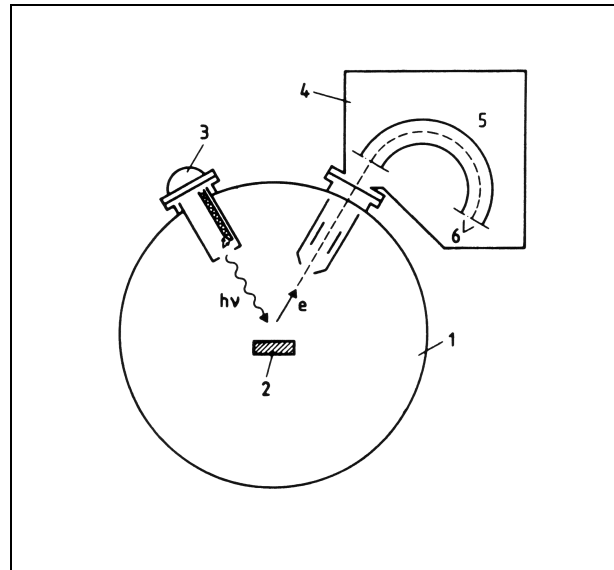


Abb. 3-9: Experimentelle Anordnung für XPS (schematisch). 1. Vakuumpfäß, 2. Probe, 3. Röntgenröhre, 4. Spektrometergehäuse, 5. Elektronenspektrometer, 6. Elektronendetektor [60]

$$\Delta E_{nl} = [E_{nl}(M^+) - E_{nl}(M)] - [E_{nl}(A^+) - E_{nl}(A)] \quad (3-20)$$

Die Verschiebung $[E_{nl}(A^+) - E_{nl}(A)]$ wird relativ zur Ionisierungsenergie des betreffenden Orbitals im freien Atom A angegeben.

3.2.6.2 Erstellung von Tiefenprofilen

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei XPS um eine oberflächenspezifische Methode, da die erzeugten Photoelektronen höchstens einige Nanometer fester Materie durchdringen können. Zur Charakterisierung tiefer liegender Schichten bietet sich die Abtragung („sputtering“) der oberen Oberflächenschichten durch Beschuss durch Argon-Ionen an. Anschließend kann die so freigelegte, tiefer liegende Schicht mittels XPS untersucht werden. Durch mehrfache Wiederholung des beschriebenen Vorgangs kann auf diese Weise ein Tiefenprofil der Probenoberfläche erstellt werden.

3.2.7 Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Die Röntgenfluoreszenzspektroskopie dient zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Elementen vor allem in Festkörpern und Pulvern. Wie bei der XPS-Spektroskopie besteht der primäre Schritt darin, ein Elektron aus einem Rumpforbital des Atoms A herauszuschlagen. Die entstehende Lücke kann mit einem Elektron einer höher gelegenen Schale aufgefüllt werden. Bei diesem Vorgang wird die sogenannte charakteristische Röntgenfluoreszenzstrahlung (Sekundärstrahlung) emittiert. Jedes von einem Element emittierte Röntgenfluoreszenzspektrum besteht aus nur wenigen charakteristischen Linien, anhand derer es eindeutig identifiziert werden kann. Zur quantitativen Analyse wird neben der Wellenlänge auch die Intensität der emittierten Strahlung, die proportional dem Gehalt des betreffenden Elements in der Probe ist, erfaßt.

Zur Analyse der feingepulverten Katalysatorproben wurde ein RFA-Spektrometer des Typs PW 2400 der Firma Philips, Almelo eingesetzt.

4. Präparation

4.1 Herstellung von Autoabgaskatalysatoren

4.1.1 Grundlagen

Für die katalytische Umsetzung von Abgasen werden entweder Vollkatalysatoren oder Trägerkatalysatoren eingesetzt. Bei Vollkatalysatoren handelt es sich um extrudierte Wabenkörper, die fast vollständig aus katalytisch aktivem Material bestehen [26]. Der Nachteil dieses Konzeptes besteht in der geringen mechanischen Festigkeit des Vollkatalysatormaterials und in der geringen Flexibilität eines bestehenden Katalysatorsystems. Es wird ein System benötigt, das über die gewünschte katalytische Aktivität sowie über eine gute Extrudierbarkeit und ausreichende mechanische Festigkeit nach dem Trocknungs- und Kalziniervorgang verfügt. Ein solch komplexes Vollkatalysatorsystem läßt nur wenig Spielraum für Veränderungen zu. Weiterhin sind der geometrischen Oberfläche durch den komplexen Extrudier- und Trocknungsvorgang Grenzen gesetzt, was eine beliebige Verkleinerung der Katalysatoren, also eine Erhöhung der Anzahl der Kanäle pro Flächeneinheit, ausschließt.

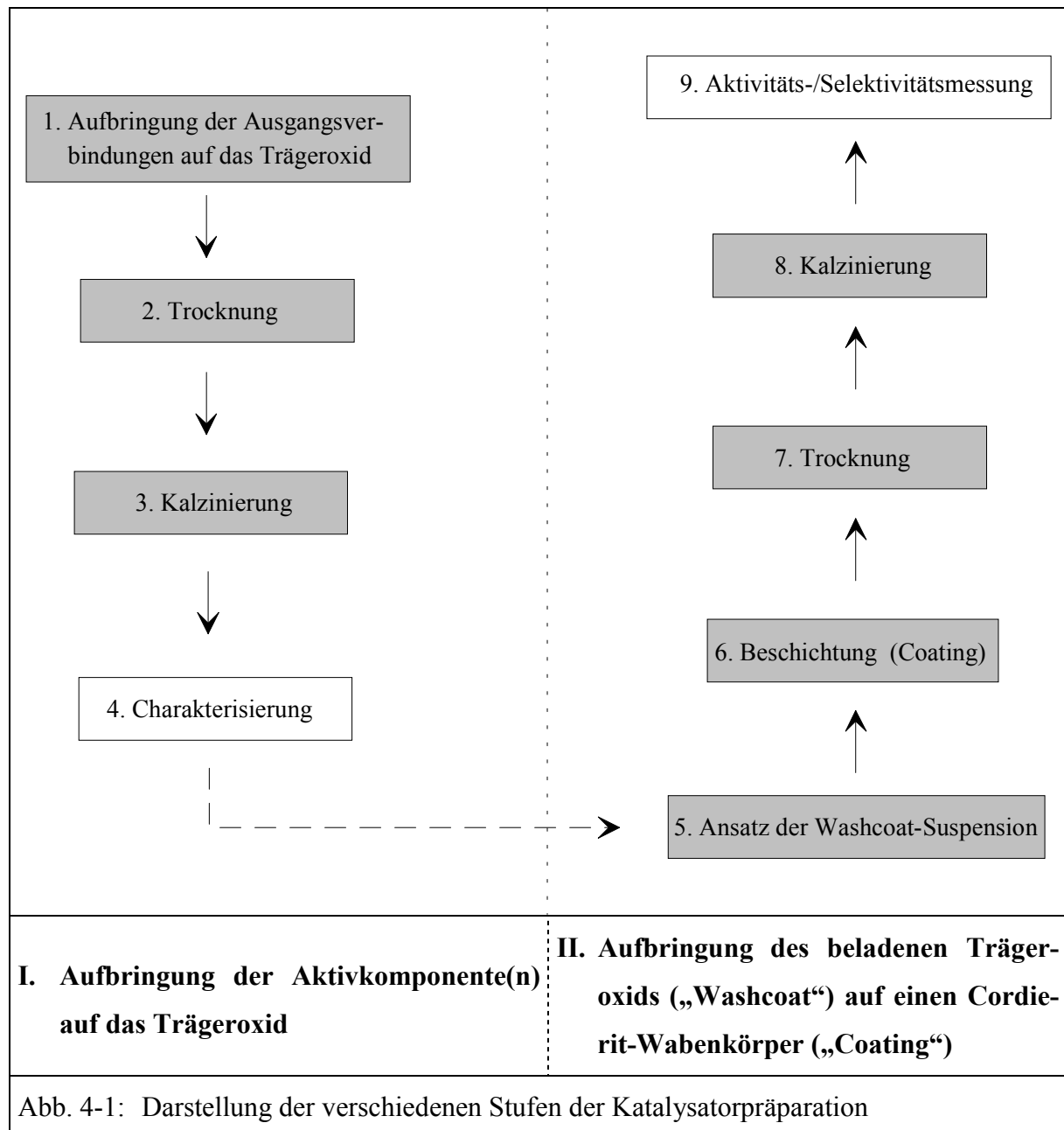
Trägerkatalysatoren werden dagegen durch Beschichten eines metallischen oder keramischen Monolithen in Form von Wabenkörpern hergestellt. In der Praxis wird bevorzugt Cordierit ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) als Trägermaterial eingesetzt, weil dieses eine hohe mechanische Festigkeit und einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bis zu Temperaturen von 1573 K besitzt [67]. Cordierit-Träger können bereits mit einer hohen Anzahl von Zellen pro Flächeneinheit hergestellt werden und gewährleisten damit eine große geometrische Oberfläche, einhergehend mit einer geringeren Gesamtgröße der Trägerkatalysatoren, was besonders im Pkw-Bereich aus Platzgründen erwünscht ist.

Trägerkatalysatoren bieten einen großen Spielraum für Variationen des Beschichtungsmaterials. So lassen sich beispielsweise Art, Konzentration oder Aufbringung der Aktivkomponente verändern, ohne die Haftfähigkeit des Katalysatormaterials auf dem Monolithen einschneidend zu verschlechtern. Die Schwierigkeit besteht jedoch darin, bei deutlich verringerter Menge an Aktivmasse gegenüber dem Vollkatalysator, ähnliche Aktivitäten zu erreichen [68].

4.1.2 Herstellung eines Trägerkatalysatorsystems

Die Präparation der Trägerkatalysatoren läßt sich in zwei Hauptschritte unterteilen (Abb. 4-1). Das Katalysatorpulver wird durch Aufbringung der Aktivkomponente(n) auf das Trägeroxid hergestellt (Schritt I). Um die Aktivität und Selektivität des Katalysators mit Hilfe der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Modellgasanlage untersuchen zu können, muß das beladene Trägeroxid auf einen Cordierit-Wabenkörper aufgebracht werden (Schritt II).

- I. Aufbringung der Aktivkomponente(n) auf das Trägeroxid
- II. Aufbringung des beladenen Trägeroxids („Washcoat“) auf einen Cordierit-Wabenkörper („Coating“)



4.1.2.1 Aufbringung der Aktivkomponente(n) auf das Trägeroxid

1. Aufbringung der Ausgangsverbindungen („Precursor“)

Die Aktivkomponenten werden nicht als Oxid eingesetzt. Stattdessen wird eine Ausgangsverbindung („Precursor“) auf die Oberfläche des Trägeroxids möglichst fein verteilt aufgebracht. Bei der anschließenden Kalzinierung zersetzt sich der Precursor unter Bildung einer oxidischen Verbindung.

In Zusammenhang mit der Precursor-Aufbringung hat sich unter anderem in eigens durchgeführten Vorarbeiten herausgestellt [69, 70], daß die angewandte Methode einen erheblichen Einfluß auf die Aktivität bzw. Selektivität der hergestellten Katalysatoren hat. Dies ist vermutlich auf eine mehr oder weniger homogene Dispersion der Aktivkomponente(n) auf der Trägeroxidoberfläche zurückzuführen. Die Ausbildung von größeren Clustern, insbesondere von kristallinen Partikeln, ist dabei nicht vorteilhaft. Ziel ist es demnach, zunächst die Aufbringungsmethode zu optimieren.

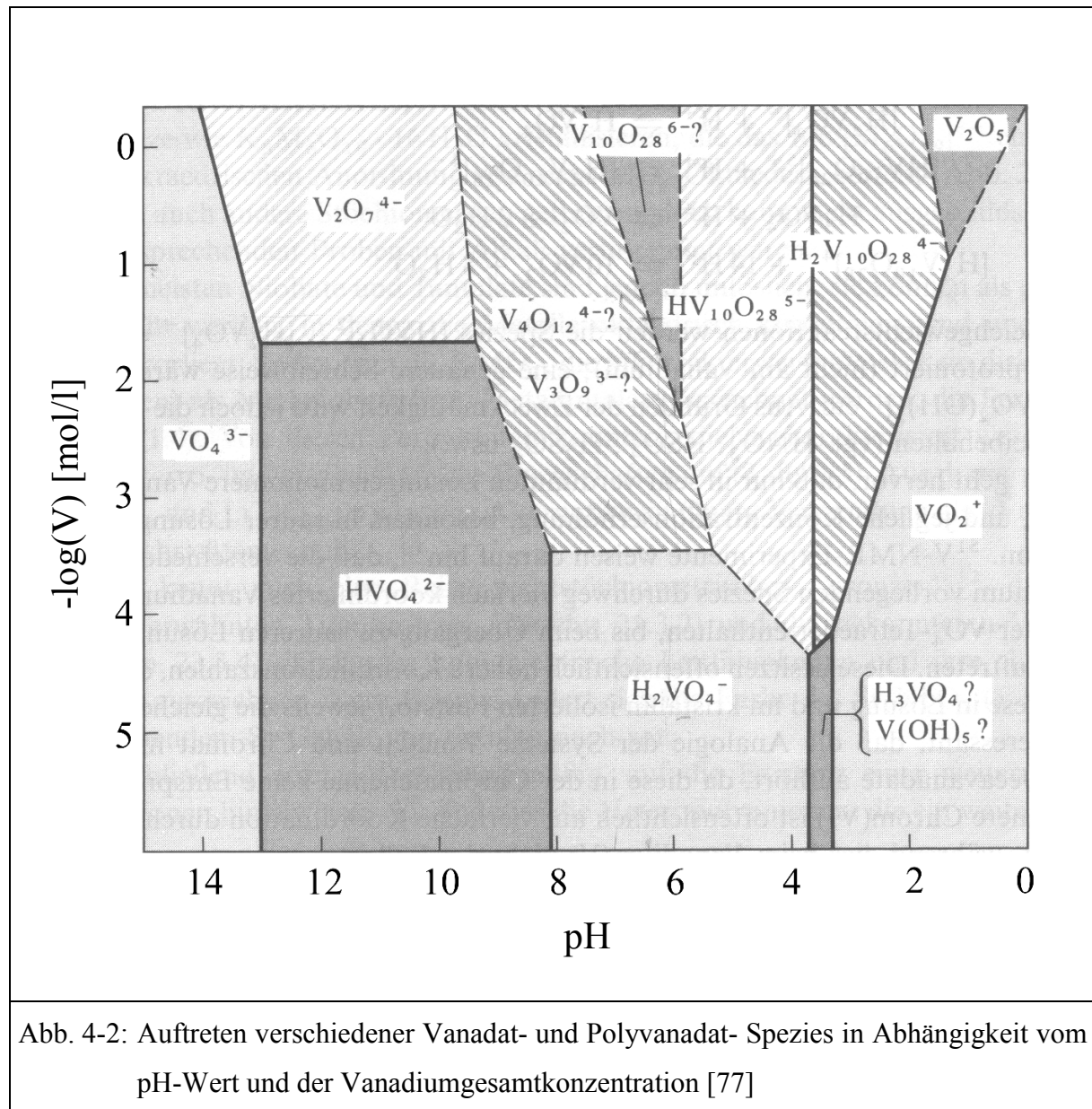
Eine Möglichkeit zur Aufbringung der Aktivkomponente(n) bietet das Aufsprühen einer wäßrigen Precursor-Lösung [70]. Unter kräftigem Rühren wird dabei diejenige Lösungsmenge zugegeben, bei der das Trägeroxid vollständig benetzt, gleichzeitig aber noch pulverförmig bzw. rieselfähig ist. Im Vergleich zu früher eingesetzten Aufbringungsmethoden stellt dieses Verfahren bereits eine deutliche Verbesserung dar [70].

Sehr homogene Verteilungen können in den meisten Fällen jedoch nur durch eine Adsorption der Ausgangsverbindungen an der Oberfläche des Trägeroxids erreicht werden [69, 71 – 75]. Dabei können prinzipiell zwei Verfahren unterschieden werden, welche bei der Katalysatorpräparation zur Anwendung kamen:

- A) Adsorption ionischer Ausgangsverbindungen in wäßriger Lösung
- B) Reaktion reaktiver Organylverbindungen mit OH-Gruppen der TiO_2 -Oberfläche in absolut wasser- und sauerstofffreier Umgebung

Bei Anwendung des ersten Verfahrens (A) wurde das Titanoxid in einer wäßrigen Precursor-Lösung suspendiert. Die Suspensionen enthielten 0,1 kg des jeweils eingesetzten TiO_2 pro 1,0 l der jeweiligen Precursor-Lösung. Als Ausgangsverbindungen wurden dabei Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) und/oder Ammoniummetawolframat ($(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$) verwendet. Aufgrund der komplexen Chemie der Oxide in Lösung, insbesondere im Fall des Vanadiumoxids, hat sich für den Adsorptions-Prozeß der pH-Wert als wichtiger Parameter herausgestellt. Ein Wert von 7,0 bis 7,1 erwies sich dabei als optimal.

In diesem Bereich liegen je nach Vanadiumgesamtkonzentration vermutlich $V_3O_9^{3-}$ bzw. $V_4O_{12}^{4-}$ Spezies in Lösung vor (vgl. Abb. 4-2) [76, 77]. Nach Auflösen des Wolframoxid-Precursors bei einem pH-Wert von 7,0–7,1 werden dagegen vor allem Wolframat-Ionen (WO_4^{3-}) vorliegen [77, 78].



Um eine möglichst vollständige Adsorption zu erreichen, wurde die Suspension über einen Zeitraum von etwa 48 Stunden gerührt. Der pH-Wert wurde regelmäßig kontrolliert und bei Bedarf neu eingestellt.

Die Vollständigkeit der Adsorption ließ sich im Fall des Vanadiumoxid-Precursors gut erkennen, da die entsprechenden ionischen Verbindungen eine intensive gelbe Färbung der Lösung hervorrufen. Beim Wolframat kann der Status der Adsorption mittels Ausfällung als Bleiwol-

framat aus der überstehenden Lösung qualitativ untersucht werden. Nach Abschluß der Adsorption wurde das beladene TiO_2 abfiltriert und mit reichlich destilliertem Wasser gewaschen, um eventuell nicht adsorbierten Precursor zu entfernen.

In der Tabelle 4-1 sind sämtliche mit der Methode A hergestellten Katalysatoren, deren Zusammensetzung sowie die eingesetzte(n) Stoffmenge(n) der Ausgangsverbindung(en) zu-

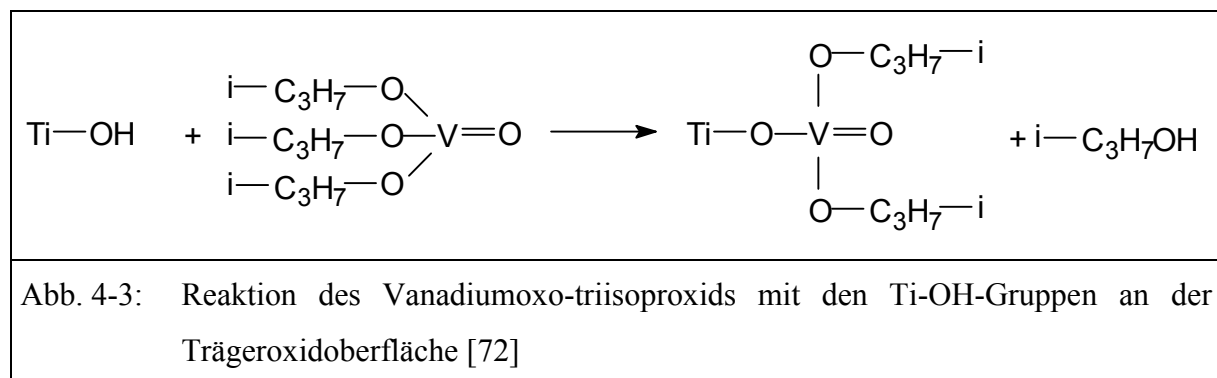
| Tab. 4-1: Auflistung der mittels Adsorption in wäßriger Lösung präparierten Katalysatoren | | | | |
|--|---|--|--|---|
| Katalysator- Bezeichnung | NH_4VO_3 – Stoffmenge [mol] | $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} * 24 \text{H}_2\text{O}$ – Stoffmenge [mol] | Vanadiumoxid- Gehalt [Gew.-%] | Wolframoxid- Gehalt [Gew.-%] |
| V/Ti-Katalysatoren — Vanadiumoxid auf reinem TiO_2 (Anatas) | | | | |
| 5.0 V/Ti | 0.058 | — | 5.0 | — |
| 4.3 V/Ti | 0.045 | — | 4.3 | — |
| 2.6 V/Ti | 0.028 | — | 2.6 | — |
| 2.0 V/Ti | 0.022 | — | 2.0 | — |
| 1.1 V/Ti | 0.011 | — | 1.1 | — |
| V/Ti(W)-Katalysatoren — Vanadiumoxid auf einem mit Wolframoxid dotierten (ca. 9.5 Gew.-%) TiO_2 (Anatas) | | | | |
| 4.6 V/Ti(W) | 0.058 | — | 4.6 | (~ 9.5) |
| 3.4 V/Ti(W) | 0.035 | — | 3.4 | (~ 9.5) |
| 2.6 V/Ti(W) | 0.028 | — | 2.6 | (~ 9.5) |
| 2.1 V/Ti(W) | 0.022 | — | 2.1 | (~ 9.5) |
| 1.2 V/Ti(W) | 0.011 | — | 1.2 | (~ 9.5) |
| V/W/Ti-Katalysatoren — Vanadiumoxid und Wolframoxid auf reinem TiO_2 (Anatas) | | | | |
| 2.8 V/2.2 W/Ti | 0.030 | 0.0040 | 2.8 | 2.2 |
| 2.2 V/3.4 W/Ti | 0.020 | 0.0045 | 2.2 | 3.4 |
| 1.1 V/4.4 W/Ti | 0.010 | 0.0050 | 1.1 | 4.4 |

sammengefaßt. Der Vanadiumoxid- bzw. Wolframoxidgehalt der Katalysatoren wurde nach Abschluß der Präparation mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelt und ist in Gewichtsprozent jeweils bezogen auf die Oxide V_2O_5 und WO_3 angegeben. Als Trägeroxide wurden zwei Titanoxide in der Anatas-Modifikation eingesetzt, wobei eines mit etwa 9,5 Gewichtsprozent Wolframoxid dotiert ist. Beide Trägeroxide weisen eine spezifische Oberfläche von etwa $80 \text{ m}^2/\text{g}$ auf.

Die V/W/Ti-Katalysatoren wurden mittels Co-Adsorption hergestellt; in der entsprechenden Suspension waren dabei sowohl der Vanadium- als auch der Wolfram-Precursor gelöst.

Der in der Tabelle 4-1 erwähnte 5.0 V/Ti-Katalysator enthielt zunächst 5,9 Gewichtsprozent Vanadiumoxid. Die intensive gelb-orange Färbung des Katalysatorpulvers, die bei den anderen Proben nicht beobachtet wurde, deutete auf die Existenz von kristallinem V_2O_5 auf der Oberfläche hin. Durch unterschiedliche Charakterisierungsmethoden wurde diese Vermutung bestätigt. Um die unerwünschten kristallinen Partikel zu entfernen, wurde das Katalysatorpulver mehrfach in Wasser aufgeschlämmt. Anhand der intensiven Einfärbung des Waschwassers konnte dabei das Auflösen des kristallinen V_2O_5 beobachtet werden. Durch diese Behandlung wurde der Vanadiumoxid-Gehalt auf 5,0 Gewichtsprozent vermindert. Danach war kein kristallines Vanadiumoxid mehr nachweisbar.

Mit Hilfe der zweiten Aufbringungsmethode B wurden nur zwei Katalysatoren hergestellt, wobei ausschließlich Vanadiumoxid aufgebracht wurde. Bei diesem Verfahren wird die Reaktion eines Metallorganyls, in diesem Fall Vanadiumoxo-triisopropoxid (VTIP), mit den Ti-OH-Gruppen an der Trägeroxidoberfläche ausgenutzt [71, 72].



Durch Knüpfung einer Ti-O-V-Bindung wird der Precursor an der Oberfläche fixiert, wodurch eine monomolekulare Bedeckung und somit eine optimale Dispersion erreicht wird. Die Entstehung zusätzlicher Schichten ist durch das Fehlen von Hydroxygruppen am Vanadium-Zentrum (V-OH) ausgeschlossen.

Die hohe Reaktivität des Precursors bewirkt zwar eine schnelle Reaktion mit den Ti-OH-Gruppen an der Oberfläche des Trägeroxids, gleichzeitig kompliziert sie aber die Präparation. Bei Kontakt mit Luft und der darin enthaltenen Feuchte hydrolysiert das Metallorganyl sofort und wird für die erwünschte Reaktion unbrauchbar. Die Durchführung der Präparation in einer Argon-Schutzgasatmosphäre ist deshalb unumgänglich.

Zur Reinigung wurde das Vanadiumoxo-triisopropoxid (VTIP) zunächst im Vakuum (15 Torr, 393 K) destilliert. Das TiO_2 (je 0,05 kg bezogen auf den getrockneten Zustand) wurde im Vakuum bei etwa 393 K für zwei Stunden erhitzt, um Oberflächenwasser zu entfernen. Unter Argon-Atmosphäre wurde das trockene TiO_2 in ca. 0,2 l trockenem n-Hexan suspendiert. Unter Rühren wurde die erforderliche Menge VTIP in die Suspension eingespritzt. Die einsetzende Reaktion wurde dabei durch eine sofortige grüne Einfärbung des TiO_2 signalisiert.

Anschließend erfolgte ein Erhitzen der Suspension für etwa 24 Stunden bei 353 K unter Rückfluß, um eine möglichst vollständige Reaktion des Metallorganyls zu erreichen. Das beladene Titanoxid wurde danach abfiltriert und mit n-Hexan gewaschen, um eventuell nicht abreagiertes VTIP zu entfernen.

Mittels dieser Methode wurden beide Trägeroxide beschichtet, wobei versucht wurde, eine vollständige Bedeckung der Anatas-Oberfläche mit Vanadiumoxid zu erzielen.

| Katalysatorbezeichnung | VTIP-Stoffmenge [mol] | Vanadiumoxid-Gehalt [Gew.-%] |
|--|------------------------------|-------------------------------------|
| 2.8 $\text{V}_{(\text{VTIP})}/\text{Ti}(\text{W})$ | 0.027 | 2.8 |
| 4.1 $\text{V}_{(\text{VTIP})}/\text{Ti}$ | 0.028 | 4.1 |

Obwohl die eingesetzte VTIP-Stoffmenge jeweils für eine Beladung von 5 Gewichtsprozent bemessen war, wird dieser Vanadiumoxid-Gehalt in beiden Fällen nicht erreicht.

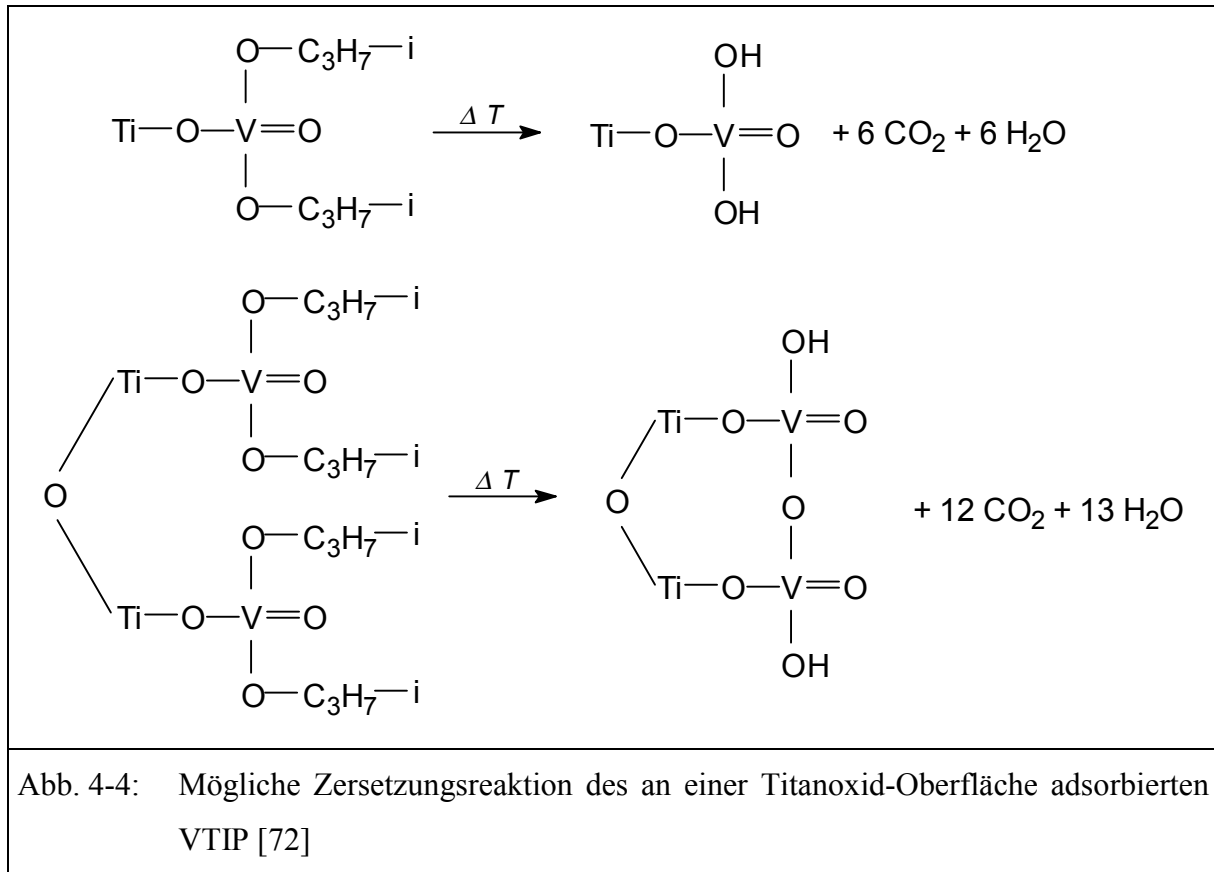
Die teilweise Belegung der Trägeroxidoberfläche mit Wolframoxid erklärt vermutlich die etwas niedrigere Vanadiumoxid-Beladung im Fall des 2.8 $\text{V}/\text{Ti}_{(\text{VTIP})}/\text{Ti}(\text{W})$ -Katalysators.

2. + 3. Trocknung und Kalzinierung

Nach Aufbringung der Precursor nach Methode A oder B wurden die gewaschenen Katalysatorproben zunächst bei 353 K für zwei Stunden unter Luftatmosphäre getrocknet. Zur Zer-

setzung des Precursors und Ausbildung der oxidischen Oberflächenschicht erfolgte anschließend eine Kalzinierung der getrockneten Proben bei 773 K für zwei Stunden an Luft.

Im Falle der Aufbringungsmethode B geschieht die Zersetzung des VTIP an der Oberfläche wahrscheinlich folgendermaßen [72].



4. Charakterisierung

Nach der Herstellung der pulverförmigen Katalysatorproben erfolgte zunächst eine Bestimmung des Gehalts an Vanadiumoxid- und Wolframoxid sowie eine Charakterisierung der Struktur und der aciden Eigenschaften; die Durchführung der entsprechenden Untersuchungen ist in Kapitel 5.2 ff. beschrieben.

4.1.2.2 Aufbringung des beladenen Trägeroxids („Washcoat“) auf einen Cordierit-Wabenkörper („Coating“)

5. Ansatz der Washcoat-Suspension

Bei dem Ansatz der Washcoat-Suspension wurde wie folgt vorgegangen:

Es wurden 0,1 l entionisiertes Wasser vorgelegt und 0,03 kg des Katalysatorpulvers unter

Rühren zugegeben. Die Suspension wurde anschließend für 45 Minuten in einer Kugelmühle (Fa. Retzsch) gemahlen, um eine für den Beschichtungsvorgang geeignete Korngrößenverteilung zu erhalten.

6. + 7. Beschichtung und Trocknung der Cordierit-Träger („Coating“)

Zur Beschichtung wurden Cordierit-Träger der Fa. Corning/Kaiserslautern eingesetzt. Aus den Trägern wurden Kerne mit den folgenden Abmessungen herausgebohrt:

| | |
|-------------------------|-------------------------|
| Ø: | 0,025 m |
| H: | 0,076 m |
| V: | $0,038 \cdot 10^{-3}$ l |
| Wandstärke der Zellen: | $165,1 \cdot 10^{-6}$ m |
| Zellen/m ² : | $62 \cdot 10^4$ |

Vor dem Beschichtungsvorgang („Coating“) mußte zunächst das Ausgangsgewicht des Wabenkörpers ermittelt werden. Bei einer vorgesehenen Washcoat-Beladung (Washcoat-Menge in g/Trägervolumen in l) von 0,160 kg/l und einem Volumen des Cordierit-Trägers von 0,038 l müssen $6,2 \cdot 10^{-3}$ kg der oberflächenreichen Schicht aufgebracht werden.

Zur Beschichtung wird der Bohrkern in die Washcoat-Suspension getaucht, wobei darauf zu achten ist, daß sich keine überschüssige Luft mehr in den Kanälen befindet. Nach gleichmäßigem Ausblasen der überschüssigen Suspension wird der Monolith im Luft-Gebläsestrom bei 393 K bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis der Träger die vorgesehene Masse erreicht hat.

8. Kalzinierung

Der beschichtete Träger wird anschließend in Luftatmosphäre bei 773 K über eine Dauer von vier Stunden kalziniert.

9. Aktivitäts-/Selektivitätsmessung

Mit den so hergestellten Trägerkatalysatoren wurde die Aktivität und Selektivität bezüglich der SCR-Reaktion bestimmt; die Versuchsdurchführung ist in Kapitel 5.1 beschrieben.

4.2. Präparation der Referenzsubstanzen

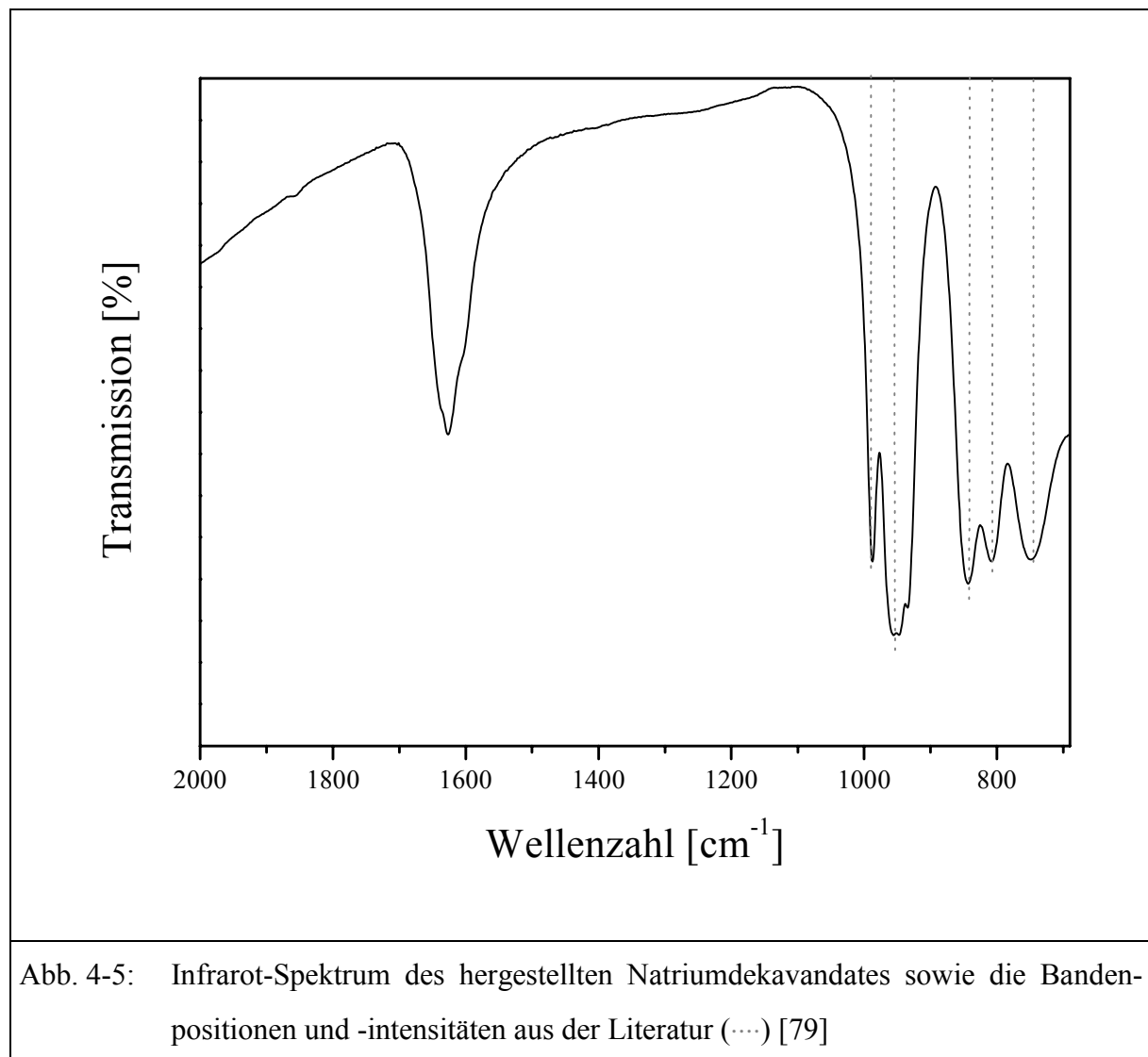
Um die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen interpretieren zu können, ist es notwendig, neben den Katalysator-Proben auch Referenzsubstanzen mit möglichst vergleichbaren Struktur-

eigenschaften zu analysieren.

In einigen Fällen, insbesondere bei komplexen Oxidverbindungen des Vanadiums, sind diese Substanzen nicht kommerziell zu erwerben. Dazu zählen das Zinkmetavanadat $\text{Zn}(\text{VO}_3)_2$ und das Natriumdekavanadat $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, deren Herstellung und Identifizierung im folgenden beschrieben ist.

4.2.1 Herstellung des Natriumdekavanadats

Um eine möglichst reine Verbindung zu erhalten, wurde das $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ durch Kristallisation hergestellt. Zu diesem Zweck wurden zunächst 0,01 kg Natriumvanadat NaVO_3 in 0,8 l entionisiertem Wasser gelöst. Wie bereits zuvor erwähnt, hängt der Polymerisationsgrad der Vanadat-Spezies in Lösung stark vom pH-Wert ab (vgl. Abb. 4-2). Mit Hilfe verdünnter Essigsäure bzw. Natriumacetatlösung wurde ein pH-Wert von 5,5 bis 6 eingestellt, da in die-

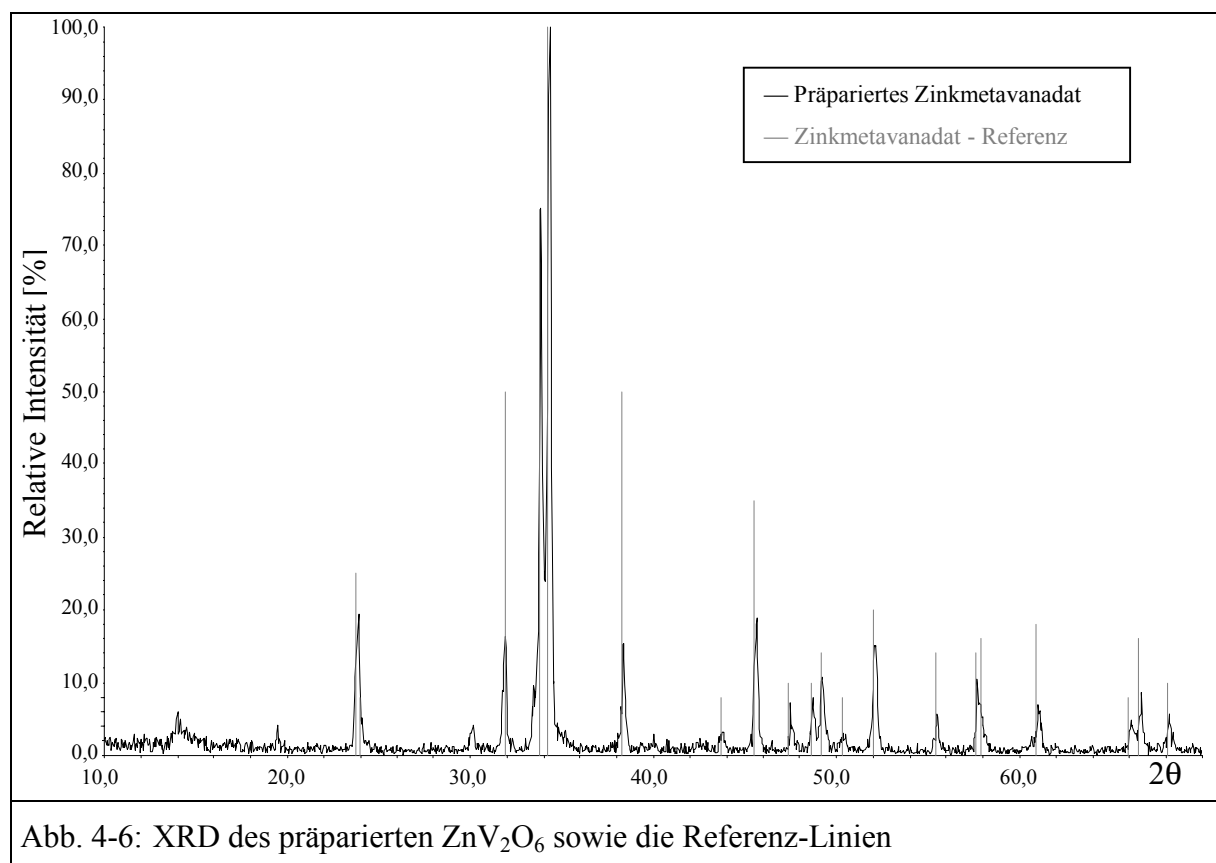


sem Bereich $V_{10}O_{28}^{6-}$ - bzw. $HV_{10}O_{28}^{5-}$ -Ionen in Lösung vorliegen.

Anschließend wurde der Lösung vorsichtig soviel Ethanol zugegeben, daß das Natriumdekanvanadat gerade noch nicht ausgefällt wurde. Zur langsamen Kristallisation wurde die Mutterlauge in einem Exsikkator über Silica-Gel evakuiert. Um den Vorgang zu beschleunigen, wurde neben der Kristallisationsschale ein Becherglas mit Ethanol plaziert. Nach mehreren Wochen wurden die orange-roten Kristalle von der Mutterlauge getrennt und mit viel Ethanol gewaschen. Abbildung 4-5 zeigt das Infrarot-Spektrum der auskristallisierten Verbindung.

4.2.2 Herstellung des Zinkmetavanadats

Zur Herstellung des $Zn(VO_3)_2$ wurde eine feinpulverisierte Mischung äquivalenter Mengen von ZnO und V_2O_5 , in diesem Fall $6,91 \cdot 10^{-3}$ kg V_2O_5 (0,038 mol) und $3,09 \cdot 10^{-3}$ kg ZnO (0,038 mol) in einem Glüschiffchen für 24 Stunden bei 903 K unter Luftatmosphäre erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden kleine V_2O_5 -Verunreinigen durch mehrmaliges Aufschlänmen in Wasser beseitigt. Das zur Identifizierung und Überprüfung der Reinheit aufgenommene XRD ist in Abbildung 4-6 gezeigt. Die erhaltenen Reflexe zeigen in Intensität und Winkellage eine gute Übereinstimmung mit denen der Referenz. Verunreinigungen sind nur in Spuren vorhanden.



5. Versuchsdurchführung

5.1 Ermittlung der katalytischen Aktivität und Selektivität

Zur Untersuchung des Umsatzes bei der selektiven Reduktion von NO mittels NH_3 an den präparierten Trägerkatalysatoren wird die in Kapitel 3.1 beschriebene Versuchsanordnung verwendet. Hier wird sowohl NO als auch das Reduktionsmittel NH_3 einem sauerstoffreichen Modellabgas beigemischt, welches die Abgaszusammensetzung eines Diesel-Kraftfahrzeuges simulieren soll [80]. Gemäß Tabelle 5-1 wird ein Stoffmengenverhältnis NH_3/NO von 0,9/1 eingestellt.

Daneben wurden auch Untersuchungen durchgeführt, bei denen kein Wasser zudosiert wurde. Zur Messung der Aktivität wurde ein beschichteter Bohrkern mit einem Durchmesser von 0,025 m in die Mitte des inneren Quarzglasrohres geschoben (vgl. Kap. 3.1.1, Abb. 3-1).

Der Gesamtvolumenstrom \dot{V} des Modellabgases beträgt bei allen Untersuchungen

1.158 l/h. Bei einem Katalysatorvolumen $V_{Kat.}$ von 0,0386 l entspricht dies unter Standardbedingungen einer Raumgeschwindigkeit von $RG = 30.000 \text{ h}^{-1}$.

$$RG = \frac{\dot{V}}{V_{Kat.}} \quad (5-1)$$

Die Messungen wurden entsprechend der typischen Abgastemperaturen eines Dieselmotors zwischen 423 und 773 K durchgeführt, wobei im Temperaturbereich von 423 bis 473 K in Intervallen von 25 K und im Bereich von 473 bis 773 K in Intervallen von 50 K gemessen wurde.

Nach Erreichen einer konstanten Abgastemperatur wird eine Eduktgas- sowie eine Abgasmessung durchgeführt, um die jeweiligen Ein- und Ausgangskonzentrationen zu ermitteln. Hierzu wurde das FTIR-Spektrometer FTIR730 der Fa. Nicolet, Offenbach verwendet. Die Zahl der Scans pro Messung betrug 128 bei einer Auflösung von 2 cm^{-1} . Bei der Bestimmung der Eingangskonzentrationen muß beachtet werden, daß das dem Reaktor zugeführte Wasser bei der Messung (Bypassmessung) nicht erfaßt wird. Daher sind die gemessenen Eingangskon-

(*) NO_2 -Anteil: ca. 2-3 % $\hat{=}$ 10 – 15 vppm

| Tab. 5-1: Zusammensetzung des verwendeten Modellabgases | |
|---|----------------------|
| Gaskomponente | Konzentration [vppm] |
| NO | 500 ^(*) |
| NH ₃ | 450 |
| O ₂ | 50.000 |
| H ₂ O | 13.000 |
| N ₂ | Rest |

zentrationen zu groß und müssen mit einem Korrekturfaktor multipliziert werden, um diejenigen Konzentrationen zu errechnen, die unter Berücksichtigung des Wassergehaltes vorliegen.

Aufgrund eines Wassergehaltes von 1,3 Vol.-% ergibt sich ein Korrekturfaktor von 0,987.

$$c_{\text{ein,korr.}} = c_{\text{ein,mess.}} \cdot 0,987 \quad (5-2)$$

Der NO_x -Umsatz wird nach Gleichung 5-3 berechnet [81].

$$U(\text{NO}_x) = \frac{c(\text{NO}_x)_{\text{ein,korr.}} - c(\text{NO}_x)_{\text{aus}}}{c(\text{NO}_x)_{\text{ein,korr.}}} \quad (5-3)$$

Aufgrund der Abgaszusammensetzung (Tab. 5-1) kann somit ein maximaler NO_x -Umsatz von 0,9 erreicht werden.

Der Fehler bei der Umsatzberechnung wird mit Hilfe einer Fehlerfortpflanzung ermittelt. Der absolute maximale Fehler einer abhängigen Größe $y = f(x_1 = 1, \dots, x_i = n)$ kann nach folgender Gleichung angegeben werden [82]:

$$|\sigma_y^2| = \sum_{i=1}^{i=n} |\sigma_{x_n}^2| \left| \frac{\partial f(x_n)}{\partial x_n} \right| \quad (5-4)$$

mit: $\sigma_y^2 =$ absolute Abweichung von $y = f(x_1 = 1, \dots, x_i = n)$
 $\sigma_{x_n}^2 =$ absolute Abweichung der Variablen x_n

Für den absoluten maximalen Fehler des NO -Umsatzes gilt:

$$\sigma_{U(\text{NO})}^2 = \left| \sigma_{c(\text{NO})_{\text{ein,korr.}}}^2 \cdot \left| \frac{c(\text{NO}_x)_{\text{aus}}}{(c(\text{NO}_x)_{\text{ein,korr.}})^2} \right| + \left| \sigma_{c(\text{NO}_x)_{\text{aus}}}^2 \cdot \left| \frac{-1}{c(\text{NO}_x)_{\text{ein,korr.}}} \right| \right| \quad (5-5)$$

Da die Dosierung der Edukte über einen Meßzyklus nahezu stationär arbeitet, kann diese Fehlerquelle ausgeschlossen werden. Somit ist nur der Fehler der quantitativen FTIR-Analyse zu berücksichtigen, welcher in den angewendeten Meßbereichen ≤ 8 ppm beträgt. Daraus ergibt sich, daß der Fehler für den NO -Umsatz kleiner 10 % ist, sobald der Umsatz mehr als 13 % beträgt.

Im Rahmen der Messungen des NO_x -Umsatzes interessiert vor allem die Aktivität des SCR-Katalysators; diese beschreibt das Ausmaß der Konversion der eingesetzten Edukte NH_3 und NO_x . Die Reaktion an der Katalysator-Oberfläche erfolgt jedoch nicht in allen Fällen aus-

schließlich zu den gewünschten Produkten Stickstoff und Wasser; daneben können unerwünschte Nebenreaktionen an der Katalysatoroberfläche ablaufen, die zu einer Bildung von Distickstoffmonoxid und zusätzlichen Stickstoffoxiden führen (vgl. Kap. 2.2.3). Die Selektivität des SCR-Katalysators beschreibt, in welchem Ausmaß diese Reaktionen neben der SCR-Reaktion erfolgen. Findet eine Umsetzung vornehmlich zu den gewünschten Produkten statt, handelt es sich um einen Katalysator mit hoher Selektivität.

5.2 Raman-Spektroskopie

Alle Raman-Messungen wurden mit dem FT-Raman-Spektrometer RFS 100 der Fa. Bruker, Karlsruhe durchgeführt. Die Zahl der Scans pro Experiment betrug 5.000.

5.2.1 Untersuchung unbehandelter Proben

Zur Untersuchung der Katalysatoren im unbehandelten Zustand wurde die pulverförmige Probe in eine kleine Vertiefung im Zentrum des metallischen Probenträgers eingebracht. Die Vertiefung liegt genau im Brennpunkt des Laserstrahls, dessen Eindringtiefe in die Probe variiert werden kann.

5.2.2 Untersuchung vorbehandelter Proben

Zur Untersuchung vorbehandelter Proben diente ein dünnwandiger, verschließbarer Quarzglasreaktor, der mit der pulverförmigen Probe befüllt wurde. Anschließend erfolgte eine Evakuierung oder Behandlung mit einer vorgegebenden Gasmischung bei beliebiger Temperatur an einer entsprechenden Anlage. Die Raman-Messungen der konditionierten Proben erfolgten durch die Glaswandung des Reaktors hindurch.

5.2.2.1 Untersuchung dehydratisierter Proben

Die Proben wurden bei Raumtemperatur evakuiert, anschließend langsam erhitzt und bei der gewünschten Temperatur (zwischen 473 und 773 K) für die vorgegebene Zeit belassen. Während dieser Behandlung erfolgt vermutlich eine Verminderung der Hydroxy-Gruppen an der Katalysatoroberfläche unter Abgabe von Wasser; die Probe wird dehydratisiert. Da insbesondere im Fall des Vanadiumoxids unter diesen Bedingungen eine teilweise Reduktion erfolgte, wurde die Probe bei der vorherigen Konditionierungstemperatur für zehn Minuten mit einem trockenem Helium/Sauerstoff-Gemisch (90/10 Vol.-%) behandelt, um eine voll-

ständige Oxidation der Probe zu erreichen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte erneut eine Evakuierung, anschließend wurde der Reaktor mit trockenem Argon unter leichtem Überdruck befüllt und verschlossen.

5.2.2.2 Untersuchung der Hydratisierung

Um zu verfolgen, wie schnell eine Hydratisierung der zuvor dehydratisierten Proben erfolgt, wurde der Reaktor geöffnet, zur Entfernung des Argon-Gases mehrfach evakuiert und anschließend nicht getrockneter Raumluft ausgesetzt. Nach gewissen Zeitabständen erfolgte die Aufnahme eines Raman-Spektrums.

5.3 MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die ^{51}V -MAS-Festkörper-NMR-Messungen wurden bei einer Frequenz von 65,8 MHz (5,87 T) mit einem AM-250 Spektrometer der Fa. Bruker, Karlsruhe durchgeführt, welches mit einem doppelt gelagerten 7 mm MAS Probenhalter bestückt ist (Zirkonoxid Rotoren). Der magische Winkel wurde auf $54,7^\circ$ eingestellt, die Rotationsfrequenz zwischen 3 und 5 kHz variiert. Die spektrale Breite beträgt 166 kHz, die Pulslänge während der Messung $1\ \mu\text{s}$. Die chemische Verschiebung wird, wie allgemein üblich, mittels der δ Skalierung ausgedrückt. Alle Spektren wurden auf das Festkörper-MAS-Spektrum von V_2O_5 mit $\delta = -609\ \text{ppm}$ referenziert [47].

Zur Messung dehydratisierter Proben wurden diese zuvor in einem Quarzglasreaktor wie im Fall der Raman-Messungen vorbehandelt und anschließend in der Argon-Atmosphäre einer Handschuh-Box in die Zirkonoxid-Rotoren gefüllt.

5.4 Röntgenabsorptionsfeinstruktur-Spektroskopie

Die Röntgenabsorptionsfeinstruktur-Experimente wurden am *Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB* am *DESY* durchgeführt. Der Aufbau einer entsprechenden Meßanordnung ist in Abbildung 5-1 gezeigt.

5.4.1 V-XANES-Spektroskopie

Die XANES-Spektren an der K-Kante des Vanadiums (5.464 eV) wurden am Meßplatz E4

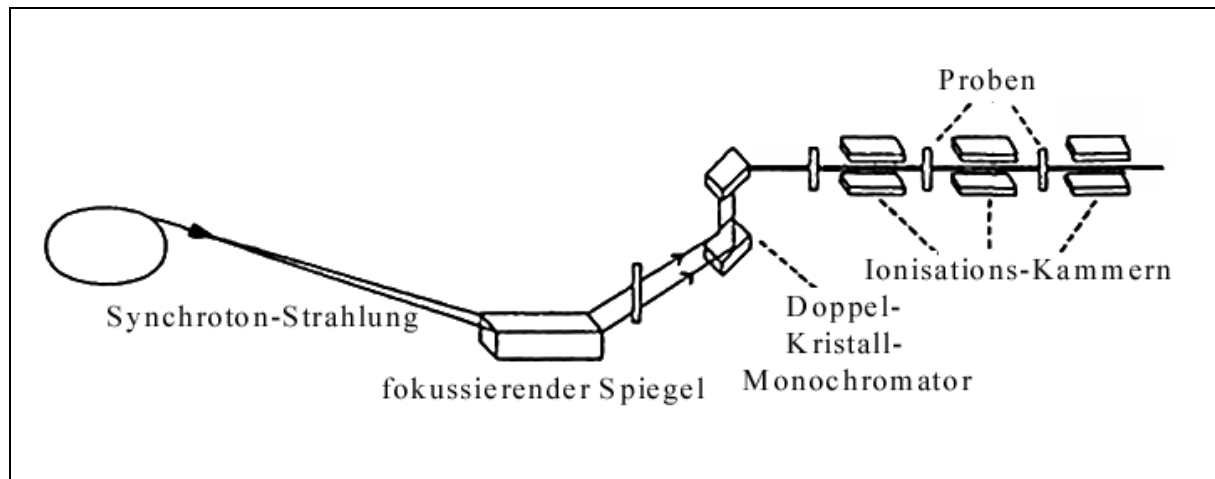


Abb. 5-1: Aufbau eines Röntgenabsorptions-Experimentes [65]

aufgenommen, wobei ein Si(111)-Doppelkristall-Monochromator zum Einsatz kam. Eine effiziente Unterdrückung von Strahlung höherer Ordnung wurde durch den Einsatz eines mit Gold beschichteten, fokussierenden Spiegels und eines mit Nickel beschichteten, planen Spiegels erreicht. Während der Messungen wurde die Intensität der Primärstrahlung mittels einer sogenannten Monochromatorstabilisierung, die mit Hilfe eines piezoelektrischen Elements erfolgt, geregelt und konstant gehalten. Aufgrund des möglichen Intensitätsverlustes durch Absorption von Röntgenstrahlung durch Moleküle der Luftatmosphäre in diesem Energiebereich, wurden alle Experimente im Vakuum durchgeführt. Eine dünne Schicht Katalysatorpulver (ca. 10 mg/cm^2), die zwischen zwei Lagen Klebestreifen eingeschlossen war, wurde für die Messungen verwendet. Die entsprechende Vorbereitung einer dehydratisierten Probe erfolgte wiederum in der Ar-Atmosphäre einer Handschuh-Box.

Bei jedem Absorptionsexperiment wurde zusätzlich das Spektrum einer Vanadium-Metallfolie als Referenz aufgezeichnet, um eine Energiekalibrierung der Daten durchführen zu können.

Zur Auswertung der energetisch kalibrierten Spektren wird der Untergrund mittels Subtraktion einer an den Vorkantenbereich angepaßten, geeigneten Funktion (linear oder Victoreen) entfernt. Im letzten Schritt werden zur besseren Vergleichbarkeit alle Spektren auf eins normalisiert. Aufgrund des starken EXAFS-Signals des Titans im Bereich der K-Kante des Vanadiums und der vergleichsweise geringen Vanadiumkonzentration ist die Nahkantenstruktur teilweise verrauscht.

5.4.2 W-EXAFS/-XANES-Spektroskopie

Die EXAFS-Messungen an der Wolfram L₁ (12.098 eV), L₂ (11.542 eV) und L₃ (10.204 eV) Kante erfolgten am Meßstand X₁ des HASYLAB. In diesem Fall kam ein Si(311)-Doppelkristallmonochromator zum Einsatz. Die experimentelle Durchführung verlief ähnlich wie bei den zuvor beschriebenen Experimenten, wobei in diesem Energiebereich nicht im Vakuum gemessen werden mußte.

Zur Messung der Proben wurden in Kapton[®]-Folie (Polyimid) eingefaßte Tabletten (12 mm Ø), welche aus einer pulverförmigen Mischung des Katalysatormaterials und reinem Polyethylen gepreßt sind, verwendet. Um die thermische Unordnung in den Proben weitestgehend zu reduzieren, wurden diese während des Experiments mittels flüssigem Stickstoff auf eine Temperatur von T = 80 K abgekühlt.

Zur Auswertung der Wolfram-XANES-Spektren wird die W-L₁-Kante herangezogen, die eine besonders charakteristische und qualitativ gut auszuwertende Feinstruktur aufweist. Die Auswertung erfolgt in derselben Weise wie bei den V-XANES-Spektren.

Zur näheren Betrachtung der EXAFS-Oszillation eignet sich insbesondere der höherenergetische Bereich der W-L₃-Kante, da hier zum einen das intensivste Signal beobachtet wird, zum anderen der Abstand zur energetisch nächst höher gelegenen Kante (L₂) genügend groß ist.

Die Analyse der Daten beginnt wiederum mit dem Abzug des Vorkanten-Hintergrundes. Zur weiteren Auswertung erfolgt eine Transformation der energetisch kalibrierten EXAFS-Spektren in den sogenannten k-Raum (vgl. Kap. 3.2.5.1), wobei die Energieskala E [eV] in die Wellenlängenskalierung $k[\text{Å}^{-1}]^{(*)}$ umgewandelt wird (vgl. Gl. 3-15). Um die EXAFS-Oszillationen isolieren zu können, muß das leicht abfallende Untergrundsignal abgezogen werden. Dies geschieht mit Hilfe einer variablen „spline“-Funktion $\hat{\mu}(k)$. Zur Normalisierung wird das korrigierte Spektrum $\Delta\mu(k)$ durch die Absorptionszunahme an der Kante $\mu_0(k)$ dividiert.

$$\chi(k) = \Delta\mu(k) / \mu_0(k) \quad \text{mit: } \Delta\mu(k) = \mu(k) - \hat{\mu}(k) \quad (5-6)$$

Eine mit k^3 multiplizierte $\chi(k)$ -Funktion wird für die weitere Betrachtung verwendet, so daß eine mehr oder weniger einheitliche Gewichtung über den gesamten k-Raum vorliegt. Durch Fourier-Transformation erfolgt eine Überführung der k-Achse mit der Dimension Å^{-1} in eine R_j-Achse mit der Dimension $\text{Å}^{(*)}$ (vgl. Gl. 3-18). Im Fall der Referenzsubstanzen wurde für die Berechnung ein Bereich im k-Raum zwischen 3,5 und ca. 15 Å^{-1} berücksichtigt. Bei der

(*) $\text{Å} = 10^{-10} \text{ m}$ - Im Rahmen der EXAFS-Auswertung allgemein verwendete Dimension für den Abstand R_j

Fourier-Transformation der $\chi(k)$ -Funktion der Katalysatorproben wurden die Grenzen aufgrund des verrauschten Signals bei höheren k -Werten auf 3,5 und etwa $10,5 \text{ \AA}^{-1}$ festgelegt. Die Positionen der Banden dieser Fourier-Transformierten geben die in erster Näherung unkorrigierten interatomaren Abstände der das Absorberatom umgebenden Streu-Schalen wieder.

5.5 XP-Spektroskopie

Die XP-Spektren wurden mittels eines MAX 100 der Firma Leybold, Hanau aufgenommen. Der Basisdruck des Gerätes lag bei $2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Die XP-Spektren wurden unter Einsatz von Mg- K_{α} -Strahlung (1254.6 eV) bei einer Leistung von 200 W aufgenommen. Der konzentrische hemisphärische Elektronenenergie-Analysator wurde auf eine Paß-Energie von 72 eV, eine Schrittzeit von 50 ms und eine Schrittweite von 75 meV eingestellt. Zur internen Kalibrierung und Skalierung der Energieskala des Spektrometers diente das Au $4f_{7/2}$ -Signal bei 84,00 eV als Referenz. Zur Korrektur von Signalverfälschungen durch geringfügige elektrostatische Probenaufladung während der XPS-Messungen diente das Ti $2p_{3/2}$ -Signal bei 458,5 eV als Referenz.

Neben einer qualitativen Betrachtung wurde auch eine quantitative Auswertung der XPS-Spektren durchgeführt. Die quantitativen Werte wurden, nach Subtraktion des Untergrunds, unter Berücksichtigung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren des jeweils angegebenen Elektronenniveaus errechnet. Die Angabe erfolgt in Flächenprozent, wobei die Genauigkeit mit $\pm 5 \%$ zu veranschlagen ist.

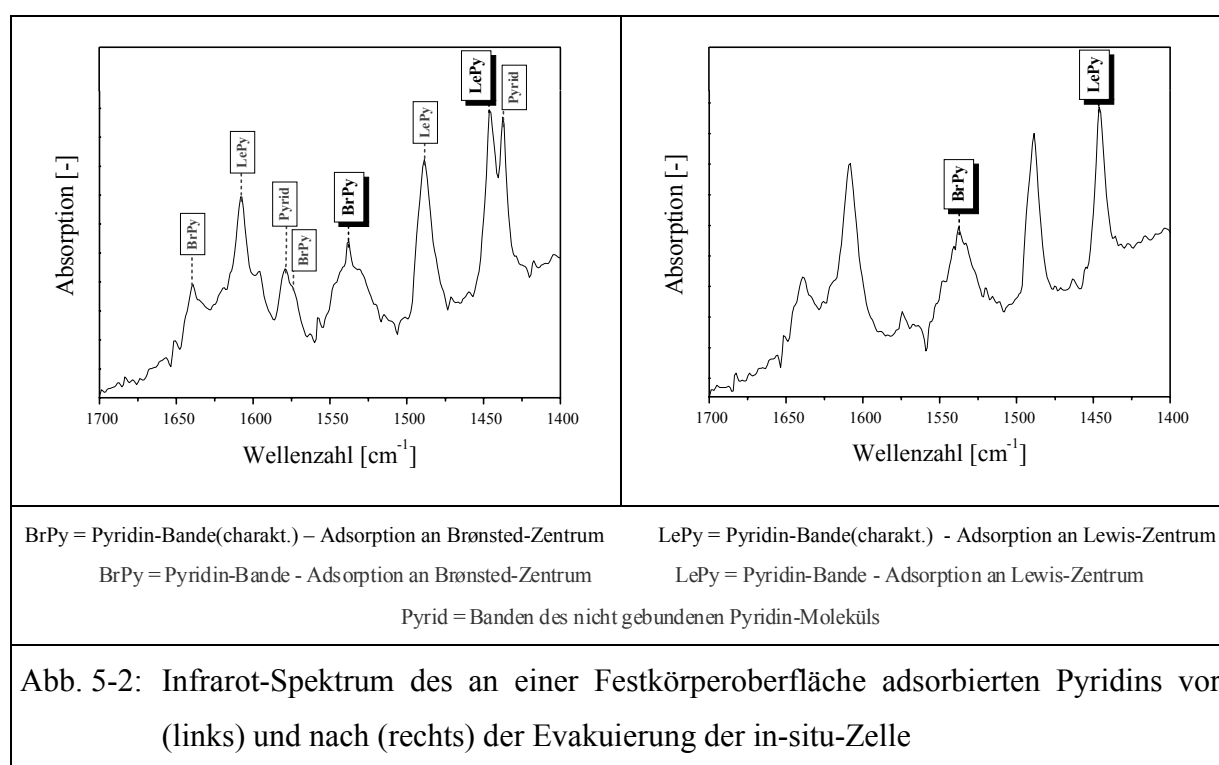
Zusätzlich wurde eine Kombination von XPS- und „sputter“-Experimenten zur Oberflächenerosion durchgeführt, um Tiefenprofile zu erstellen. Dazu wurde eine Probenfläche von $6 \cdot 6 \text{ mm}$ mit 5 keV Ar^+ -Ionen bei einer Stromstärke des Strahls von 2 \mu A mit Hilfe einer Leybold IQ12/38-Ionenquelle beschossen. Die Erosionszeit betrug jeweils 30 Minuten.

5.6 Untersuchung der aciden Eigenschaften mittels in-situ FTIR-Spektroskopie

Bei der Beschreibung der theoretischen Grundlagen der SCR-Katalysatortechnologie in Kapitel 2.3 wurde bereits die Bedeutung der Oberflächenacidität der Katalysatoren für den Reaktionsablauf der SCR-Reaktion herausgestellt.

Eine Möglichkeit zur qualitativen und quantitativen Untersuchung acider Zentren von Festkörperoberflächen besteht in der Adsorption einer infrarotaktiven, basischen Verbindung an der Katalysatoroberfläche im Rahmen eines in-situ-FTIR-Experiments. Schon früh wurde das Pyridin als geeignetes Sondenmolekül entdeckt [84 – 86]. Bedingt durch eine Chemisorption des Moleküls an der Probenoberfläche, tritt eine charakteristische Veränderung des Pyridin-Spektrums auf, welche eindeutige Informationen über die Art und Häufigkeit der aciden Zentren liefert.

Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 5-2 exemplarisch ausgewählte IR-Spektren nach einer Pyridin-Adsorption an einem V/Ti-Katalysator gezeigt. Unmittelbar nach der Adsorption sind neben den Schwingungsbanden des freien Pyridins bei 1440 und 1583 cm^{-1} weitere



intensive Banden zu erkennen. Durch Evakuieren wird nicht gebundenes Pyridin entfernt, die chemisorbierten Moleküle verbleiben an der Probenoberfläche. Dabei sind die Banden bei 1602, 1572, 1484 und 1442 cm^{-1} den Schwingungen von koordinativ gebundenem Pyridin, und diejenigen bei 1636, 1578 und 1537 cm^{-1} den Schwingungen des Pyridin-Ions ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+-\text{H}$) zuzuordnen [84 – 86].

Demnach ist die Infrarotbande bei 1537 cm^{-1} charakteristisch für eine Adsorption des Sondenmoleküls an ein Brønsted-Säure-Zentrum, die Bande bei 1442 cm^{-1} entsprechend für eine Adsorption an ein Lewis-Säure-Zentrum.

Alle in-situ-Messungen wurden mittels des FTIR-Spektrometers IFS-66 der Fa. Bruker, Karlsruhe bei einer Auflösung von 2cm^{-1} durchgeführt. Die Zahl der Scans betrug jeweils 100.

5.6.1 Ermittlung der aciden Zentren im unbehandelten Zustand

Zur Ermittlung der aciden Eigenschaften im unbehandelten Zustand wurden die Proben zur Entfernung von Oberflächenwasser zunächst evakuiert. Anschließend wurde die Zelle von Argon-Gas, welches mit Pyridin gesättigt war, durchströmt, wobei eine Adsorption des basischen Sondenmoleküls an den aciden Oberflächenzentren erfolgte. Überschüssiges Pyridin wurde mittels Evakuierung der Zelle entfernt. Das anschließend aufgenommene Spektrum liefert eine erste Information über die aciden Eigenschaften der Probe (vgl. Abb. 5-1).

5.6.2 Dehydratisierung der Proben

Eine Dehydratisierung der Katalysatorproben ist aufgrund einer Abnahme der Hydroxy-Gruppen an der Katalysator-Oberfläche vermutlich mit einer Verminderung der Brønsted-Acidität verbunden. Um zu ermitteln, wie schnell und bei welcher Temperatur die Zahl der Hydroxy-Gruppen an der Katalysatoroberfläche abnimmt, wurden die im ersten Untersuchungsschritt vorbehandelten Proben unter langsamer Temperaturerhöhung evakuiert ($T_{\text{Max}} = 673\text{ K}$). Ab einer Temperatur von 373 K erfolgte in Schritten von 50 K die Aufnahme eines Spektrums.

5.6.3 Behandlung der dehydratisierten Proben mit Wasserdampf

Um zu untersuchen, ob und wie schnell die durch Dehydratisierung verminderte Zahl der Brønsted-Säure-Zentren nach Kontakt mit Wasser wieder zunimmt, wurden Experimente durchgeführt, bei denen die in-situ-Transmissions-Zelle über einen längeren Zeitraum mit Wasserdampf durchströmt wurde.

Die Proben wurden bei 723 K über einen Zeitraum von einer Stunde im Vakuum dehydratisiert. Um die aciden Eigenschaften vor und nach der Wasserdampfbehandlung vergleichen zu können, wurde zunächst eine Adsorption von Pyridin bei Raumtemperatur durchgeführt. Anschließend wurde die Zelle von einem mit Wasserdampf ($0,0031\text{ mol/l}$) gesättigten Argon-Strom über einen Zeitraum von einer halben Stunde durchströmt. Nach Evakuierung der in-situ-Zelle erfolgte eine erneute Pyridin-Behandlung.

6. Untersuchung der V/Ti-Katalysatoren

6.1 Aktivitäts- und Selektivitätsuntersuchungen

6.1.1 NO_x-Umsatz mit Wasser im Eduktgas

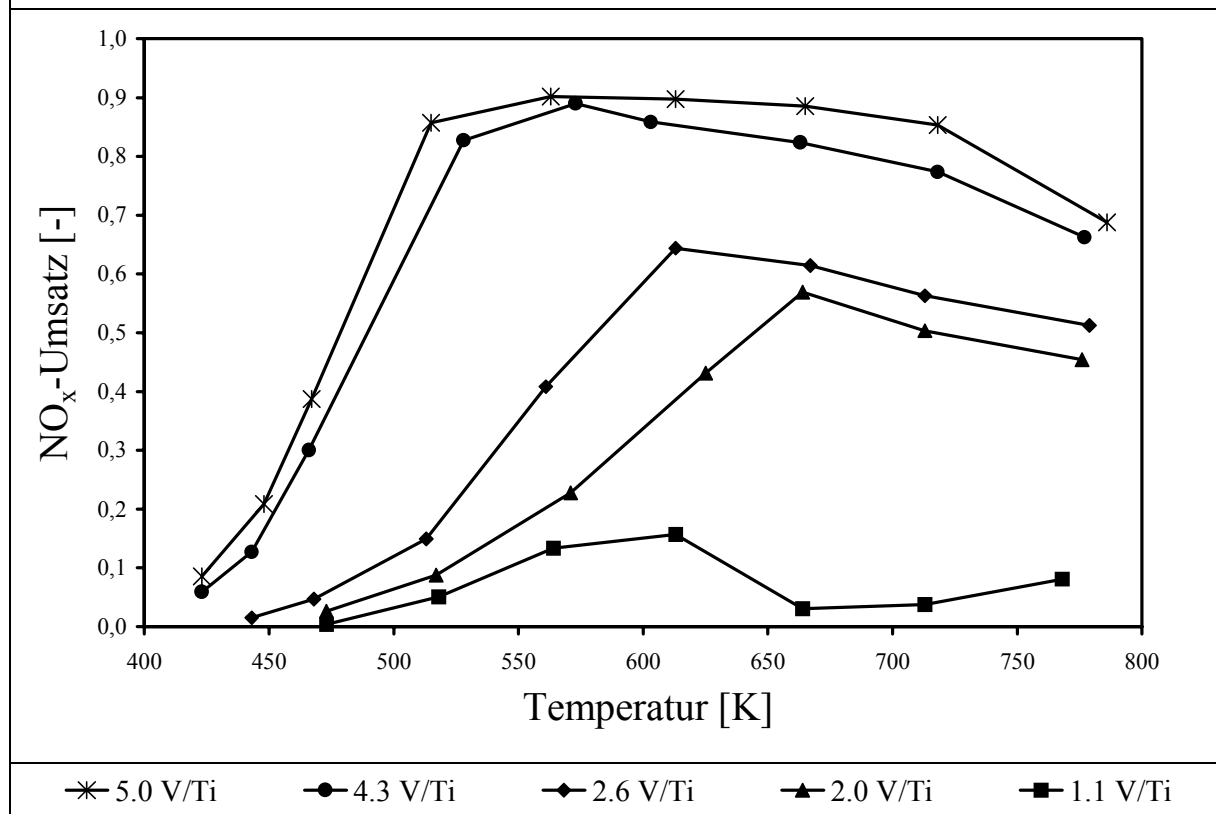
Abbildung 6-1 zeigt den NO_x-Umsatz an unterschiedlich beladenen V/Ti-Katalysatoren als Funktion der Temperatur. In den Abbildungen 6-2 und 6-3 sind die zugehörigen Konzentrationen des Reduktionsmittels NH₃ und von Lachgas dargestellt.

Der 5.0 V/Ti-Katalysator zeigt zwischen 550 und 650 K den größtmöglichen NO_x-Umsatz von 0,9. Mit steigender Temperatur wird dieses Maximum in zunehmendem Maße unterschritten, obwohl das Reduktionsmittel vollständig verbraucht wird. Gleichzeitig erfolgt eine rasch zunehmende Emission von Lachgas. Ein Teil des Ammoniaks wird unter Bildung von Stickoxiden oxidiert oder reagiert mit NO zu N₂O [13]. Die Selektivität nimmt demzufolge mit steigender Temperatur ab.

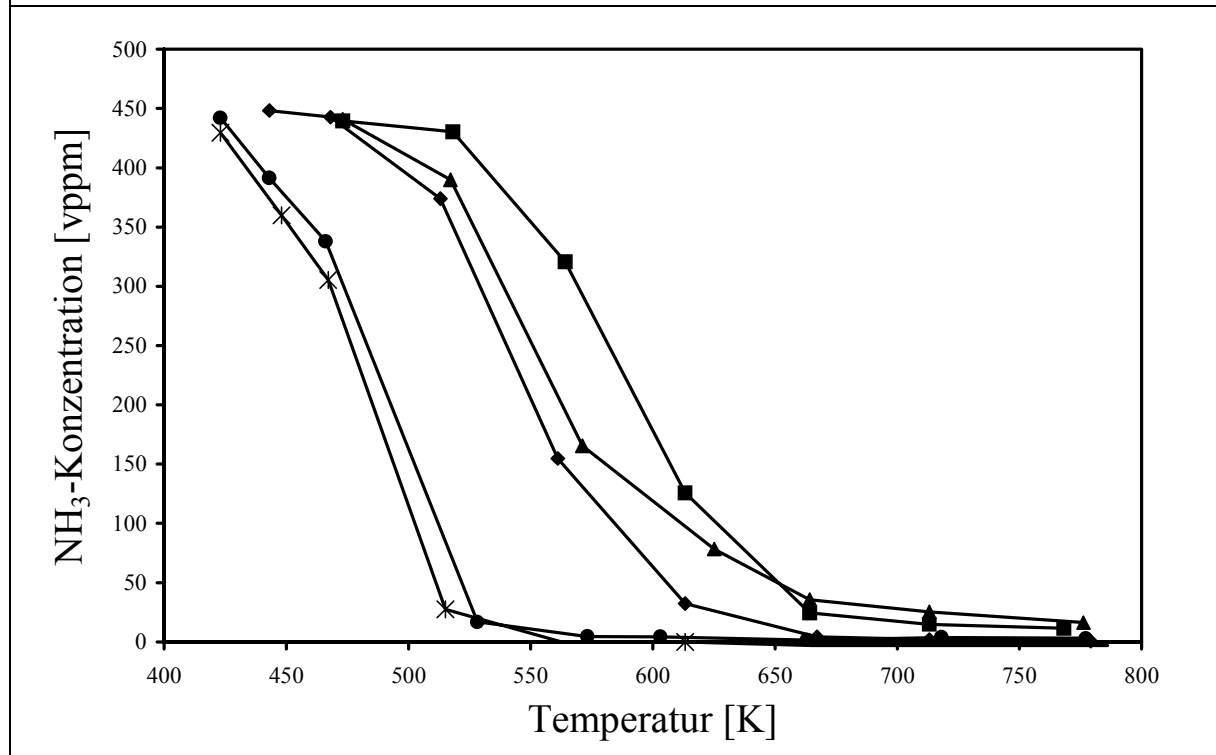
Durch Absenkung der Vanadiumoxid-Konzentration der Katalysatoren unter 3 Gewichtsprozent wird der Umsatz im gesamten Temperaturbereich deutlich geringer. Unterhalb von 500 K kann dies auf eine verminderte Aktivität der Katalysatoren zurückgeführt werden, da die Umsätze von NO_x und NH₃ gleichermaßen gering sind. In diesem Temperaturbereich besteht demnach ein direkter Zusammenhang zwischen der Vanadiumoxid-Beladung und der Aktivität der Katalysatoren.

Bei höherer Temperatur (> 650 K) wird trotz eines fast vollständigen Verbrauchs des Reduktionsmittels eine relativ geringe NO_x-Konversion beobachtet. Zusätzlich zeigt sich die geringe Selektivität in einer deutlichen Emission von N₂O in einem Temperaturbereich von 500 bis 700 K.

Der 4.3 V/Ti-Katalysator nimmt bezüglich Aktivität und Selektivität innerhalb der V/Ti-Reihe eine Sonderstellung ein. Vergleichbar zur höher beladenen Probe zeigt er eine relativ hohe NO_x-Konversion mit einem Maximum von 0,9 um 550 K. Mit steigender Temperatur nimmt der Umsatz wiederum kontinuierlich ab, oberhalb von 700 K steigt die Lachgas-Konzentration stetig an. Ähnlich jedoch wie bei den niedrig beladenen Proben erfolgt bereits im Temperaturbereich von 500 bis 650 K eine deutliche N₂O-Emission .

Abb. 6-1: NO_x -Umsatz an unterschiedlichen V/Ti-Katalysatoren als Funktion der Austrittstemperatur^(*)

* 5.0 V/Ti • 4.3 V/Ti ◆ 2.6 V/Ti ▲ 2.0 V/Ti ■ 1.1 V/Ti

Abb. 6-2: Austrittskonzentration von NH_3 als Funktion der Austrittstemperatur^(*)

^(*) Zur besseren Übersicht sind in diesen und den folgenden Abbildungen die einzelnen Umsatz- und Konzentrationswerte durch Geraden miteinander verbunden. Eine physikochemische Bedeutung ergibt sich daraus nicht.

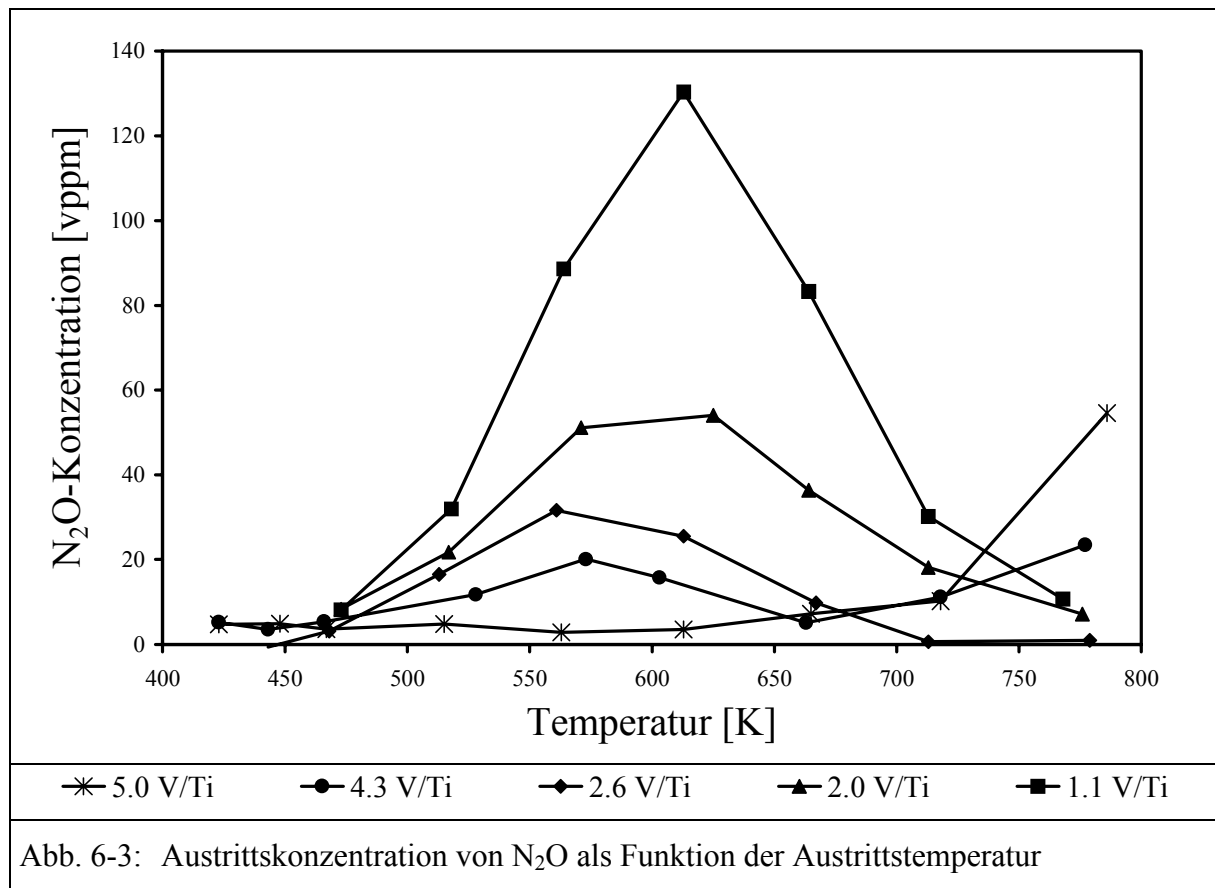
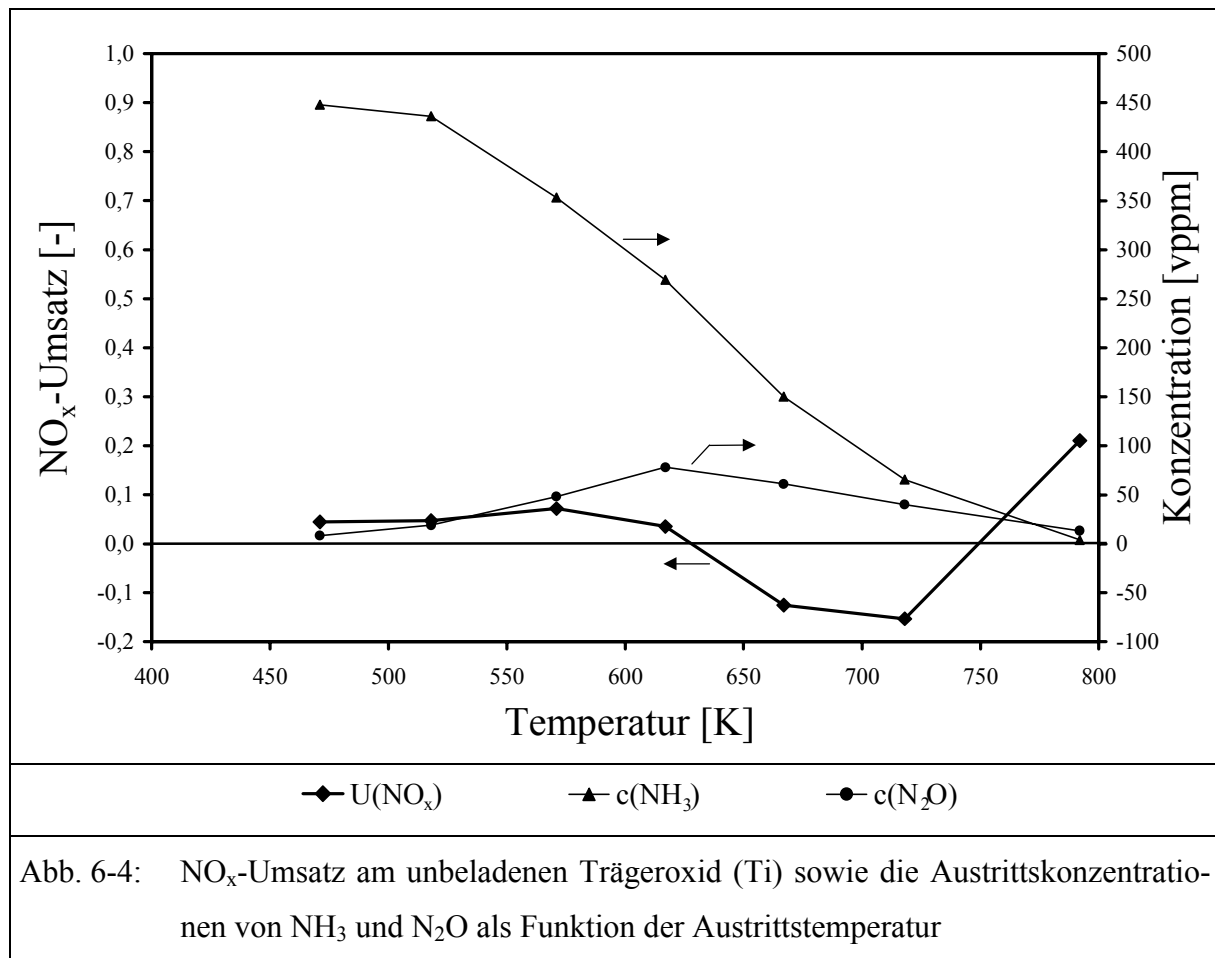


Abb. 6-3: Austrittskonzentration von N₂O als Funktion der Austrittstemperatur

In Abbildung 6-4 ist der NO_x-Umsatz am unbeladenen Trägeroxid (Ti) sowie die zugehörigen Konzentrationen von N₂O und NH₃ als Funktion der Temperatur dargestellt.

Im gesamten Temperaturbereich ist der NO_x-Umsatz sehr gering; zwischen 650 und 750 K nimmt er sogar negative Werte an. Bei tiefen Temperaturen (< 550 K) ist dieser Umstand auf mangelnde Aktivität, bei höherer Temperatur dagegen auf eine sehr geringe Selektivität zurückzuführen. Zwar wird das Reduktionsmittel in zunehmendem Maße umgesetzt; ein erheblicher Teil des Ammoniaks wird jedoch zu NO_x oxidiert, wodurch sich die geringe NO_x-Konversion erklären läßt. Daneben erfolgt in erheblichem Maße die Bildung N₂O mit einem Maximum von annähernd 80 vppm bei 615 K. Eine teils unbedeckte Anatasoberfläche, wie sie vermutlich bei den wenig beladenen V/Ti-Katalysatoren vorliegt, könnte demnach zum Teil eine Erklärung für die geringe Selektivität dieser Proben sein.



6.1.2 NO_x-Umsatz ohne Wasser im Eduktgas

Die Abbildungen 6-5 und 6-6 zeigen den NO_x-Umsatz und die Austrittskonzentrationen von NH₃ und N₂O als Funktion der Temperatur an zwei unterschiedlich beladenen V/Ti-Katalysatorproben mit und ohne Wasser im Eduktgas.

Im Temperaturbereich unterhalb 500 K wird die Aktivität der 5.0 V/Ti-Probe in Abwesenheit von Wasser etwas erhöht. Die bei hohen Temperaturen (> 650 K) bereits unter Standardbedingungen (13.000 vppm H₂O) beobachtete Abnahme der Selektivität des Katalysators (vgl. Kap. 6.1.1) wird in einem wasserfreien Modellabgas deutlich verstärkt. Der NO_x-Umsatz wird weiter gemindert und die N₂O-Konzentration bei etwa 775 K erhöht sich von 50 auf 200 ppm.

Im Gegensatz dazu wird die Selektivität der 2.0 V/T Probe durch die An- oder Abwesenheit von Wasser nicht beeinflusst. Es wird lediglich eine leichte Erhöhung der NO_x-Konversion im gesamten Temperaturbereich beobachtet.

Abb. 6-5: NO_x-Umsatz am 5.0 V/Ti-Katalysator sowie die Austrittskonzentrationen von N₂O und NH₃ bei An- oder Abwesenheit von Wasser im Eduktgas

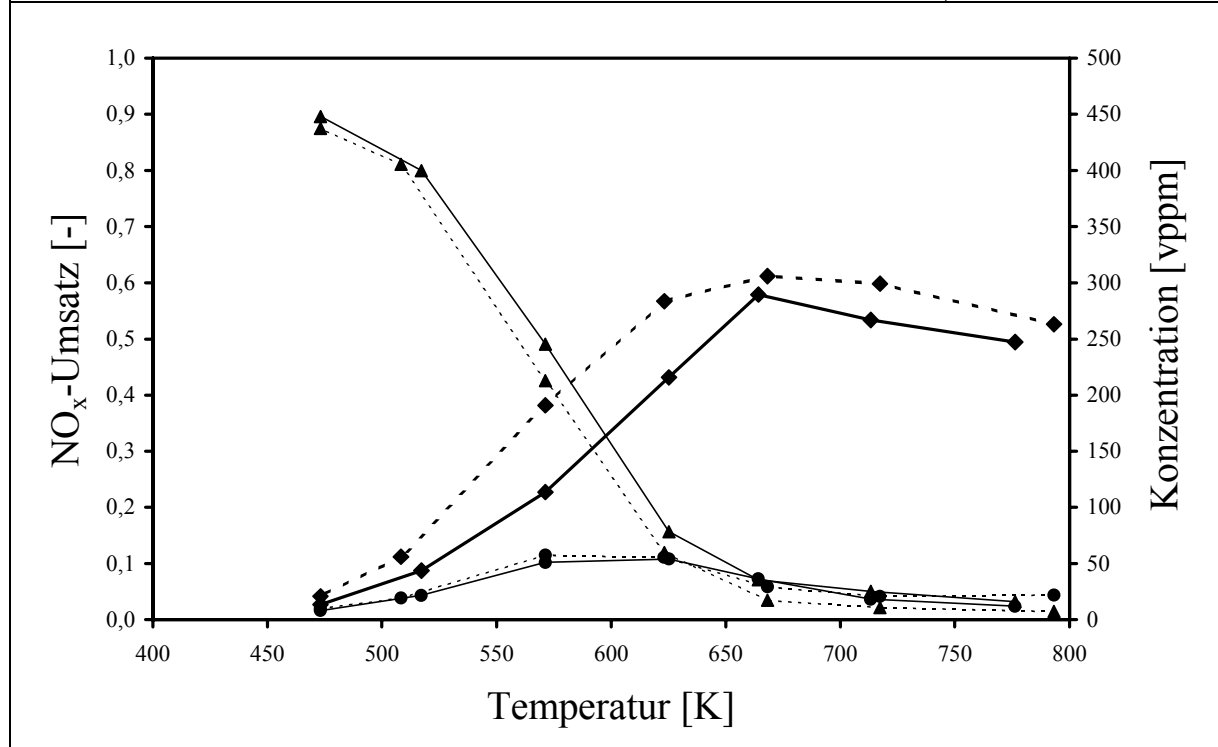
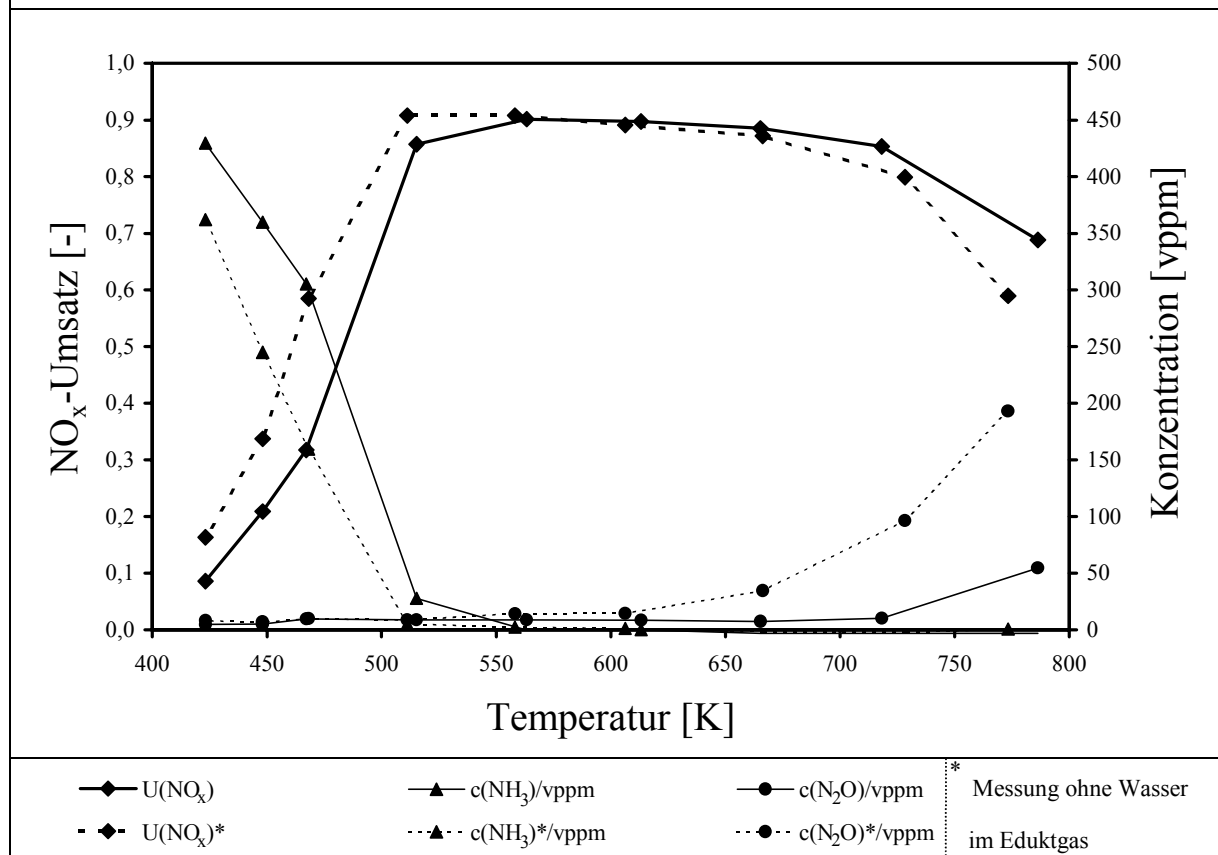


Abb. 6-6: NO_x-Umsatz der 2.0 V/Ti-Katalysator sowie die Austrittskonzentrationen von N₂O und NH₃ bei An- oder Abwesenheit von Wasser im Eduktgas

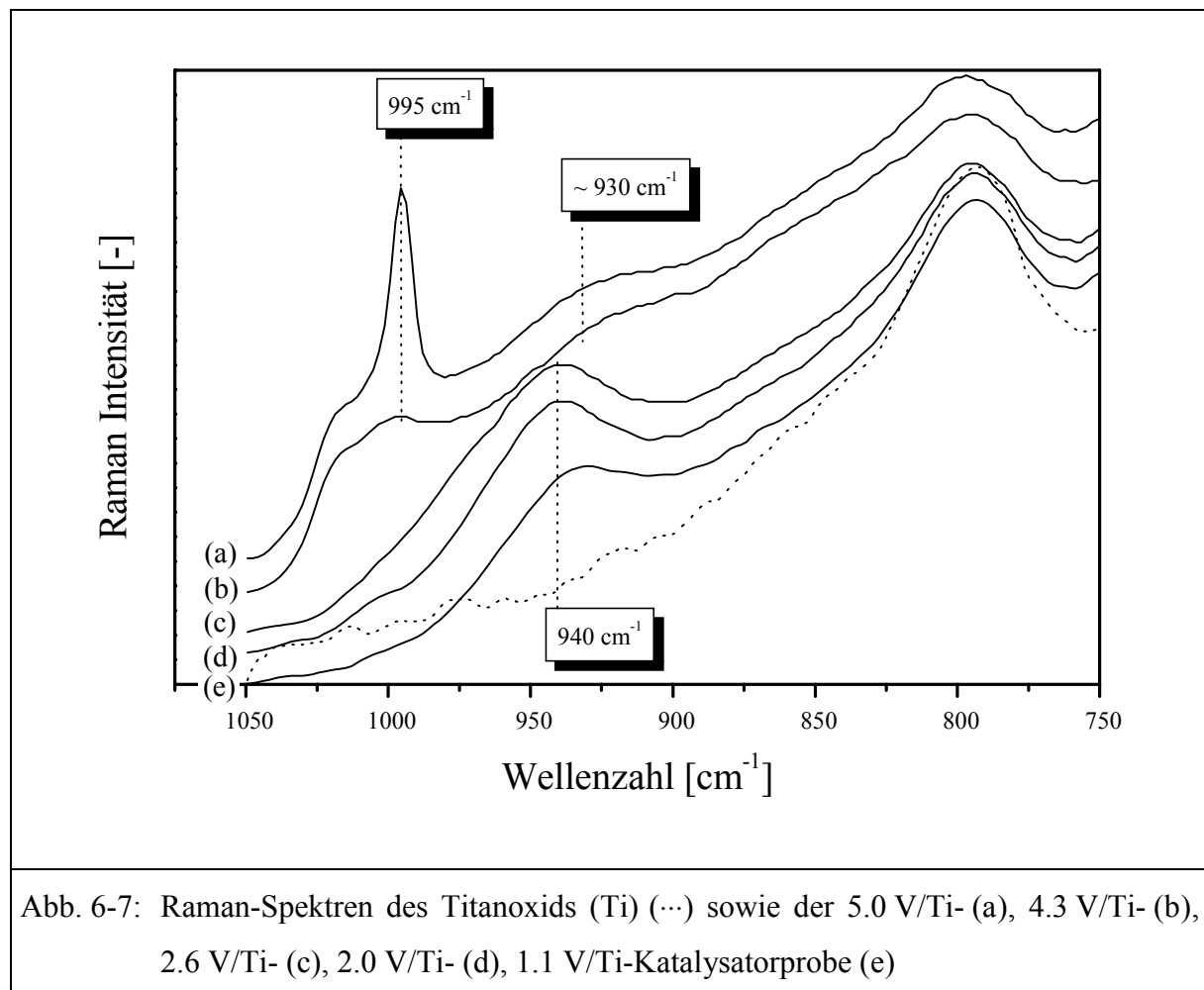
6.2 Strukturuntersuchungen

6.2.1 Raman-Spektroskopie

6.2.1.1 Untersuchung der unbehandelten Proben

Abbildung 6-7 zeigt die Raman-Spektren der verschiedenen V/Ti-Modellkatalysatoren. Bei hoher Vanadiumoxid-Konzentration (> 3 Gew.-%) ist eine Bande bei 995 cm^{-1} erkennbar, welche beim 4.3 V/Ti-Katalysator nur leicht angedeutet, bei der höher beladenen Probe jedoch sehr intensiv und scharf ausgeprägt ist. Zusätzlich ist neben einer Flanke bei etwa 1015 cm^{-1} eine sehr breite Bande bei etwa 930 cm^{-1} vorhanden.

Bei Beladungen von weniger als 3 Gewichtsprozent wird dagegen eine breite $\nu_{\text{V=O}}$ -Bande bei etwa 940 cm^{-1} beobachtet. Die Raman-Banden im abgebildeten Wellenzahlenbereich können dabei der V=O -Streckschwingung einer Vanadium-Monoxo-Verbindung zugeordnet werden [38 – 45].



Bei niedriger Vanadiumoxid-Konzentration (< 3 Gew.-%) existiert demnach eine andere Vanadiumoxidstruktur auf der Oberfläche des Trägeroxids als bei einem Gehalt oberhalb von 3 Gewichtsprozent.

Zum Vergleich sind in Abbildung 6-8 die Raman-Spektren der zwei kristallinen Referenzsubstanzen $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot aq$ und V_2O_5 dargestellt. Beide Verbindungen zeigen eine intensive Bande bei 995 cm^{-1} , genau wie die höher beladenen V/Ti-Katalysatorproben. Im Spektrum des Dekavanat-Ions sind aufgrund dreier verschiedener Vanadium-Koordinationen zwei weitere Banden vorhanden; ein intensiver Peak bei 950 cm^{-1} , der im Bereich der Monoxo-Schwingung der drei niedrig beladenen V/Ti-Proben liegt und eine relativ breite Raman-Bande, welche sich im Bereich von etwa 835 cm^{-1} befindet.

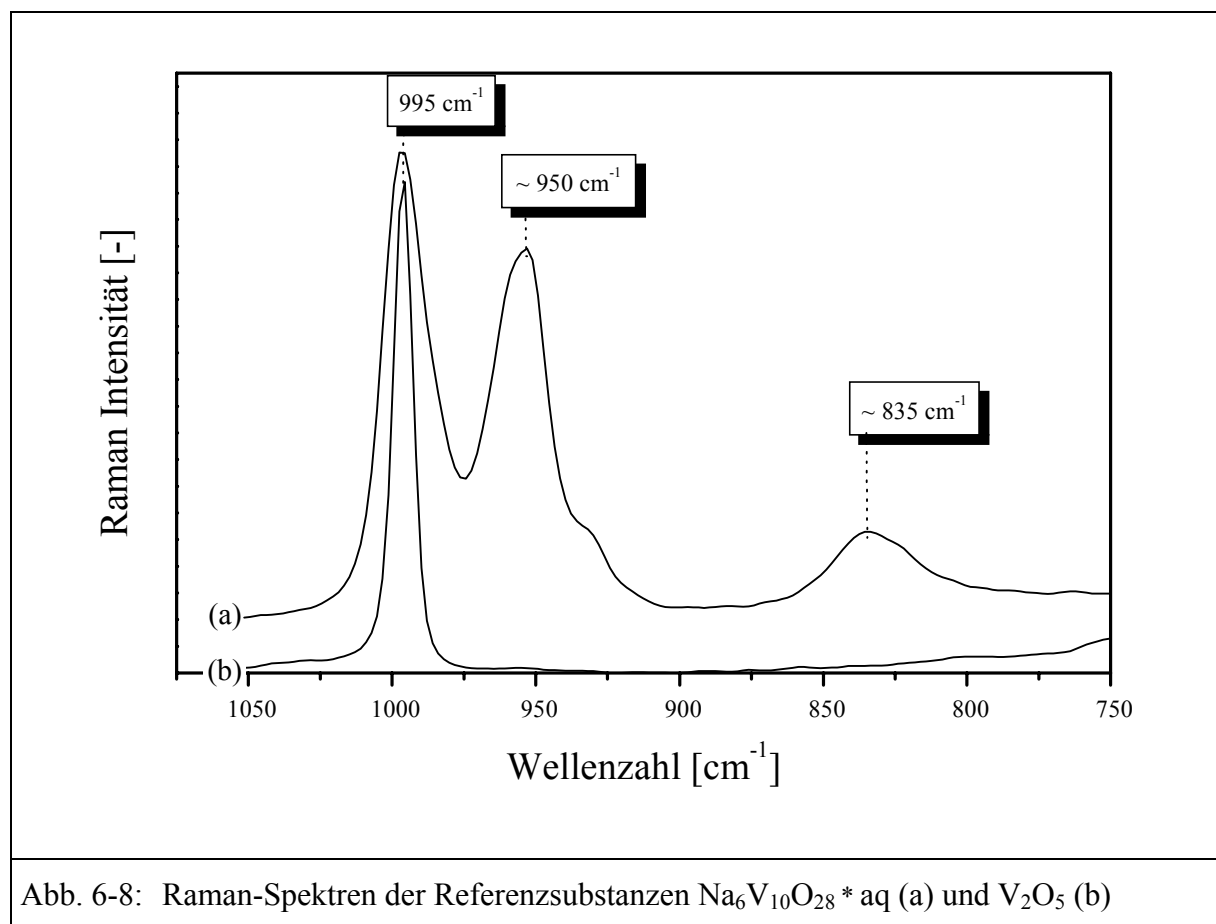


Abb. 6-8: Raman-Spektren der Referenzsubstanzen $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot aq$ (a) und V_2O_5 (b)

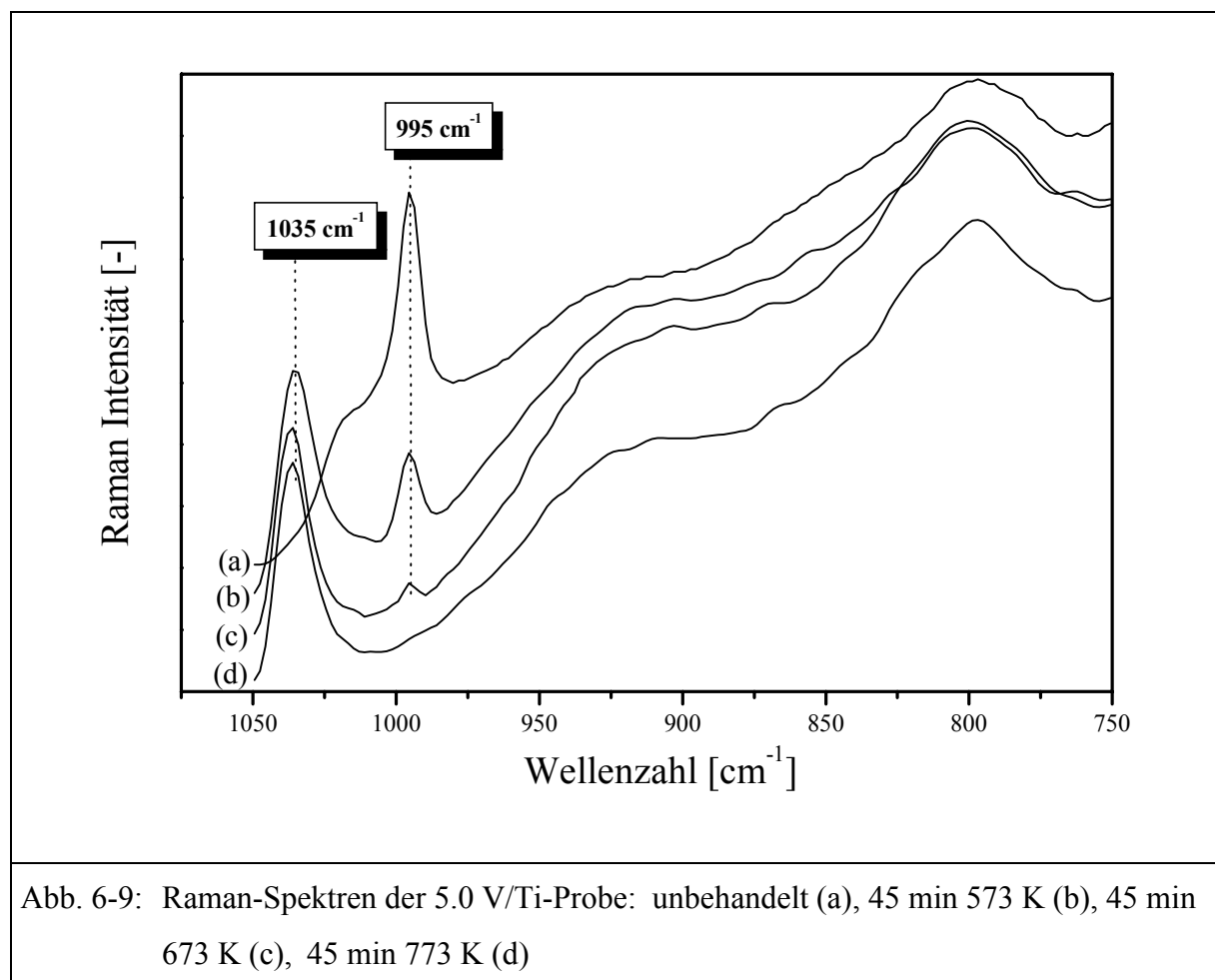
6.2.1.2 Untersuchung der dehydratisierten Proben

Um die Existenz kristalliner Verbindungen auf der Katalysatoroberfläche im Fall der höher beladenen Proben auszuschließen, werden Raman-Spektren der dehydratisierten Proben aufgenommen [43, 44]. Zusätzlich kann dabei ermittelt werden, welche Temperatur für eine vollständige Dehydratisierung notwendig ist.

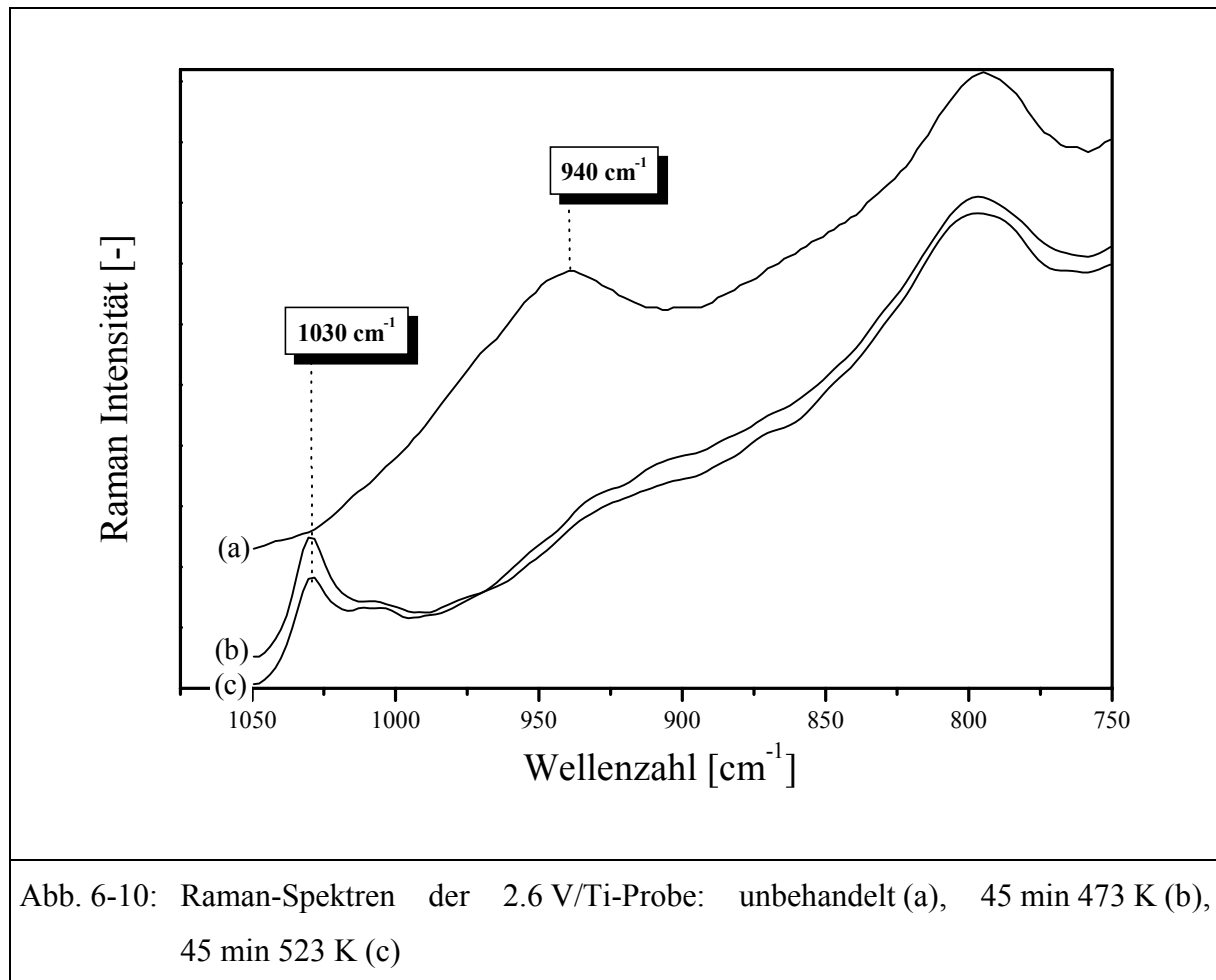
In Abbildung 6-9 sind die Spektren der 5.0 V/Ti-Probe vor und nach Dehydratisierung im Hochvakuum bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Intensität der Bande bei 995 cm^{-1} stetig ab, nach einer 45 minütigen Behandlung bei 773 K ist sie nicht mehr erkennbar. Eine neue, intensive Bande bei 1035 cm^{-1} wird der Vanadiummonoxo-Schwingung der dehydratisierten Struktur zugeordnet [43, 44]. Die bereits nach einer Behandlung bei 573 K stark ausgeprägte Bande verändert sich, im Gegensatz zur Bande bei 995 cm^{-1} , bei weiterer Erhöhung der Konditionierungstemperatur jedoch nicht mehr. Eine direkte Korrelation beider Raman-Signale ist demnach fragwürdig.

Mit Hilfe dieser Ergebnisse kann die Existenz von V_2O_5 -Partikeln mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da sich die Intensität der $\nu_{\text{V=O}}$ -Bande von kristallinem Vanadiumpentoxid bei 995 cm^{-1} (vgl. Abb. 6-8) nach entsprechender Behandlung nicht vermindert hätte.

In Abbildung 6-10 sind die Ergebnisse der ex-situ Raman-Messungen der 2.6 V/Ti-Katalysatorprobe dargestellt. Die Dehydratisierung im Hochvakuum erfolgt in diesem Fall schon bei deutlich niedrigerer Temperatur. Die Bande der Monoxo-Schwingung bei 940 cm^{-1} ist bereits



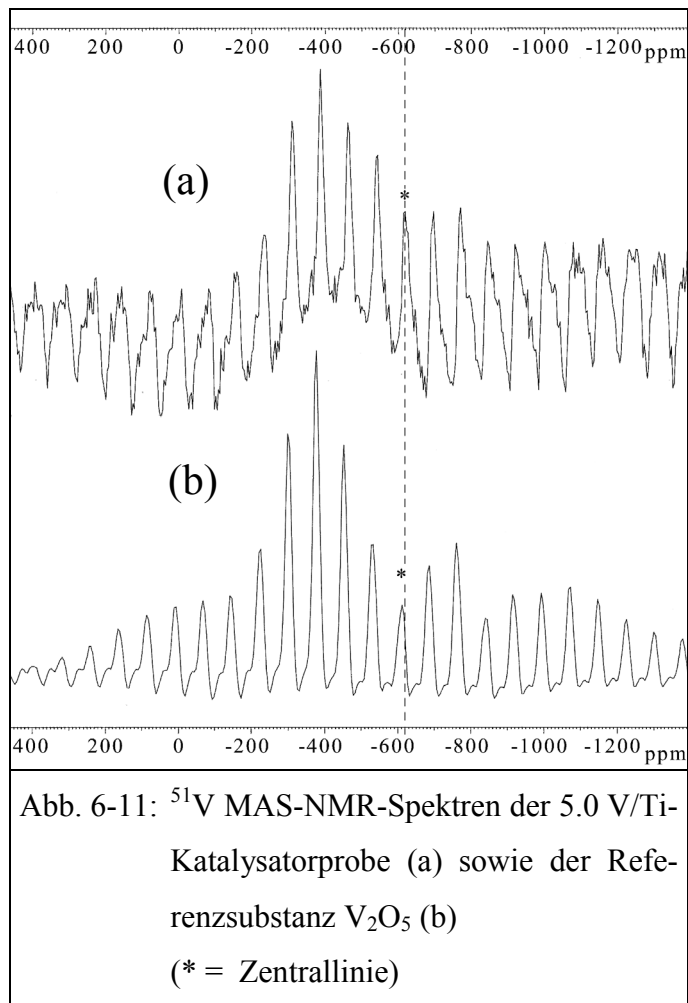
nach einer Behandlung im Hochvakuum bei 473 K nicht mehr vorhanden. Dagegen ist ein intensiver Peak bei etwa 1030 cm^{-1} erkennbar, der vermutlich der dehydratisierten Vanadiumoxid-Verbindung zuzuordnen ist. Bei weiterer Erhöhung der Konditioniertemperatur tritt keine Veränderung des Spektrums mehr ein. Die Messung einer bei niedrigerer Temperatur vorbehandelten Probe war aufgrund starker Fluoreszenz nicht möglich. Eine Temperaturabhängigkeit der Dehydratisierung konnte demnach nicht ermittelt werden.



6.2.2 MAS-NMR-Spektroskopie

Abbildung 6-11 zeigt die MAS-NMR-Spektren der 5.0 V/Ti-Katalysatorprobe sowie der Referenzsubstanz $\text{V}_2\text{O}_5^{(*)}$. Das relativ klare MAS-NMR-Signal der Katalysatorproben lässt auf die Existenz einer wohl definierten Vanadiumoxid-Struktur schließen. Das ausgeprägte Muster der Rotationsseitenbanden ist mit demjenigen des kristallinen V_2O_5 vergleichbar. Ein ähnliches Ergebnis wurde von Fernandez und Guelton im Rahmen des "Eurocat"-Projektes präsentiert [38]. Auch die Positionen der zentralen MAS-Banden sind ähnlich, nämlich - 609 ppm für kristallines V_2O_5 und etwas verschoben bei - 624 ppm für die Probe.

(*) Im Anhang sind die MAS-NMR-Spektren weiterer Referenzsubstanzen dargestellt.



Das dargestellte Spektrum des 5.0 V/Ti-Katalysators ist jedoch nicht absolut homogen. Zwischen den Rotationsseitenbanden sind weitere schwache Peaks zu erkennen. Eine mögliche Ursache wäre ein durch das Meßverfahren bedingtes Rauschsignal. Eine andere Erklärung könnte die Existenz eines zweiten, deutlich schwächeren Signals sein, welches durch das Hauptsignal überlagert wird. Die Existenz einer geringen Menge einer anderen Vanadiumoxidstruktur an der Katalysatoroberfläche ist also nicht auszuschließen.

In Abbildung 6-12 sind die Spektren derjenigen Proben mit einer Vanadiumoxid-Beladung unterhalb von 3 Gewichtsprozent dargestellt.

Aufgrund des schwachen NMR-Signals, welches aus der geringen Vanadium-Konzentration und dem starken sinusförmigen Hintergrund resultiert, ist die Signalstruktur in diesem Fall nicht ganz klar definiert. Außerdem konnten bei einer Rotationsfrequenz kleiner als 5 kHz die Seitenbanden nur schlecht aufgelöst werden. Aus diesen Gründen war eine exakte Bestimmung der isotropen chemischen Verschiebung nicht möglich.

Dennoch ist eine Ähnlichkeit zum Spektrum des Natriumdekavanadates insbesondere im Hinblick auf die isotrope chemische Verschiebung zu erkennen. Analog zur Raman-Untersuchung treten beim Signal des Dekavanadats aufgrund der unterschiedlichen Vanadium-Koordination drei zentrale Banden auf, wobei die entsprechenden isotropen chemischen Verschiebungen - 495, - 508 und - 533 ppm betragen. Die zentrale Linie beider Katalysatorproben bei etwa $- 510 \pm 10$ ppm liegt demnach im Bereich der ersten beiden Zentrallinien der Referenz.

Im Gegensatz zum deutlich abgegrenzten Spektrum des Dekavanadats (statische Linienbreite ca. 62 kHz) ist das Signal der Proben jedoch deutlich breiter (statische Linienbreite ca. 92 kHz). Bezüglich des Rotationsbandenmusters ist das MAS-NMR-Signal der Proben eher mit demjenigen des Bleimetavanadats ($\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$) vergleichbar. Dessen Spektrum zeigt eine Zentrallinie bei -533 ppm und eine statische Linienbreite von ca. 85 kHz.

In einer von Eckert and Wachs durchgeführten ^{51}V -NMR-Untersuchung wurde ein vergleichbares Spektrum einer Titanoxid/Vanadiumoxid enthaltenden Probe erhalten [47].

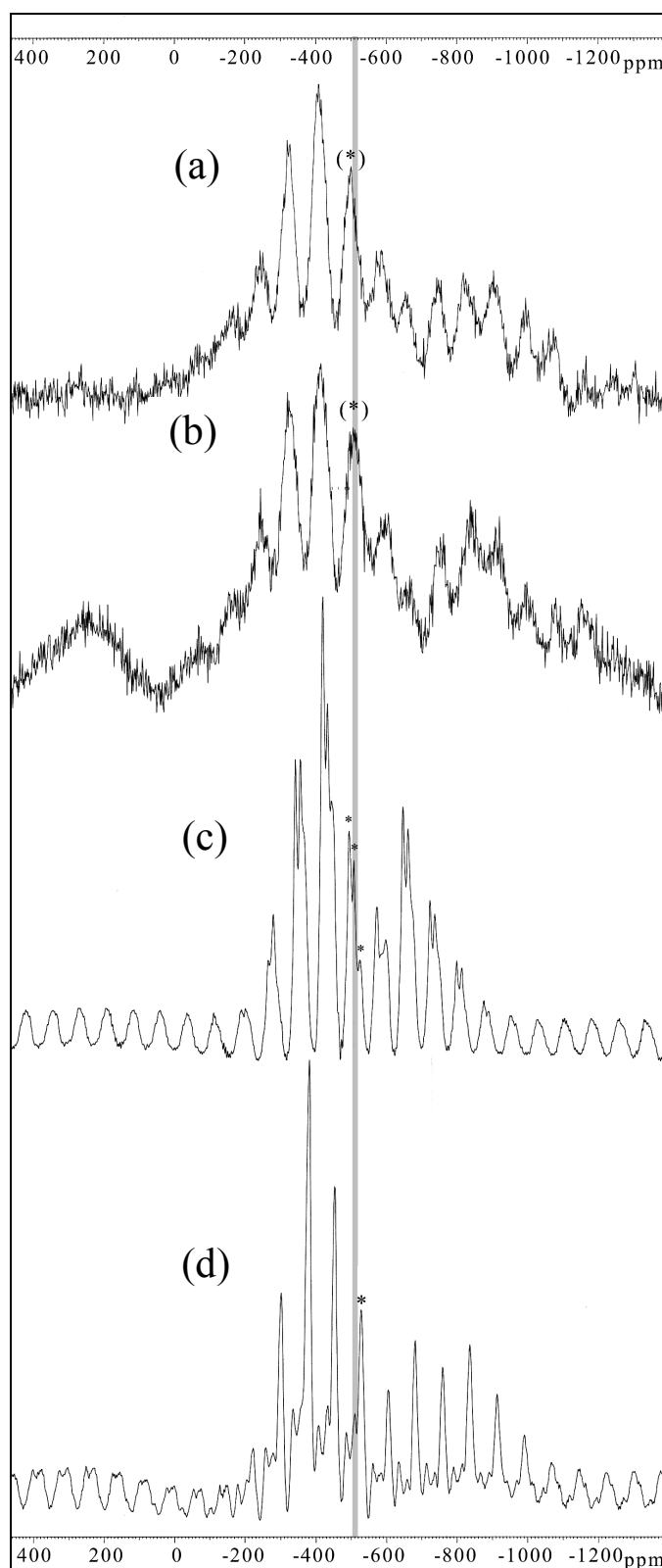


Abb. 6-12: ^{51}V -MAS-NMR-Spektren der 2.6 V/Ti- (a) und 1.2 V/Ti- Katalysatorprobe (b) sowie der Referenzsubstanzen $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot \text{aq}$ (c) und $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$ (d) (* = Zentrallinie(n))

6.3 Untersuchung der aciden Eigenschaften

6.3.1 Raman-Spektroskopie

Um mittels Raman-Spektroskopie zu untersuchen, ob und wie schnell die dehydratisierten Proben bei Kontakt mit Wasser wieder hydratisieren, werden diese der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt und nach verschiedenen Zeitabständen untersucht.

Abbildung 6-13 zeigt die Raman-Spektren des dehydratisierten 5.0 V/Ti-Katalysators nach dem Kontakt mit Luft. Bereits nach fünf Minuten ist die $\nu_{V=O}$ -Bande bei 995 cm^{-1} wieder mit hoher Intensität vorhanden. Die Hydratisierung der zugeordneten Vanadiumoxidstruktur geschieht also augenblicklich. Dagegen hat die Bande bei 1035 cm^{-1} nicht an Intensität verloren. Auch nach einer Stunde hat sich das Spektrum kaum verändert. Dies bekräftigt die schon zuvor geäußerte Vermutung (vgl. Kap. 6.1.2.2), daß die Intensitäten beider relevanten Banden nicht in direktem Zusammenhang miteinander stehen. Erst nach zwölf Stunden ist die Bande

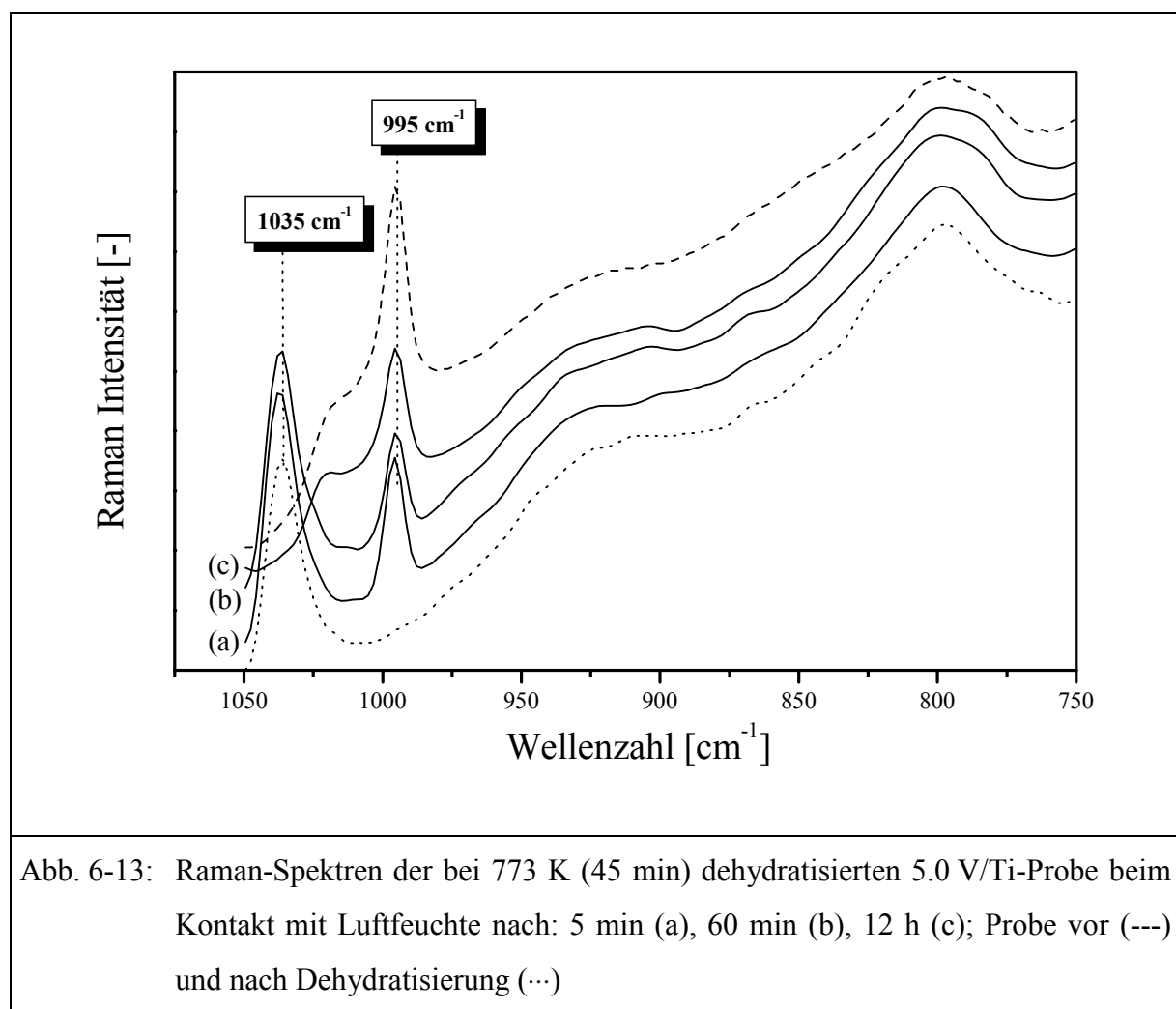


Abb. 6-13: Raman-Spektren der bei 773 K (45 min) dehydratisierten 5.0 V/Ti-Probe beim Kontakt mit Luftfeuchte nach: 5 min (a), 60 min (b), 12 h (c); Probe vor (---) und nach Dehydratisierung (···)

bei 1035 cm^{-1} nicht mehr erkennbar, und die Flanke bei etwa 1015 cm^{-1} ist wieder vorhanden. Das Spektrum stimmt nun wieder mit dem der unbehandelten Probe überein.

Im Vergleich dazu ist in Abbildung 6-14 das Ergebnis der analogen Untersuchung für den 2.6 V/Ti-Katalysator dargestellt. In diesem Fall tritt im Gegensatz zur zuvor gezeigten Probe nach dem Kontakt mit Luftfeuchte zunächst keine Veränderung ein. Auch nach mehreren Stunden ist der Katalysator noch nicht hydratisiert. Erst nach 24 Stunden ist die Bande der dehydratisierten Vanadiumoxid-Verbindung bei 1030 cm^{-1} nicht mehr erkennbar, die ursprüngliche Bande bei etwa 930 cm^{-1} ist wieder in voller Intensität vorhanden.

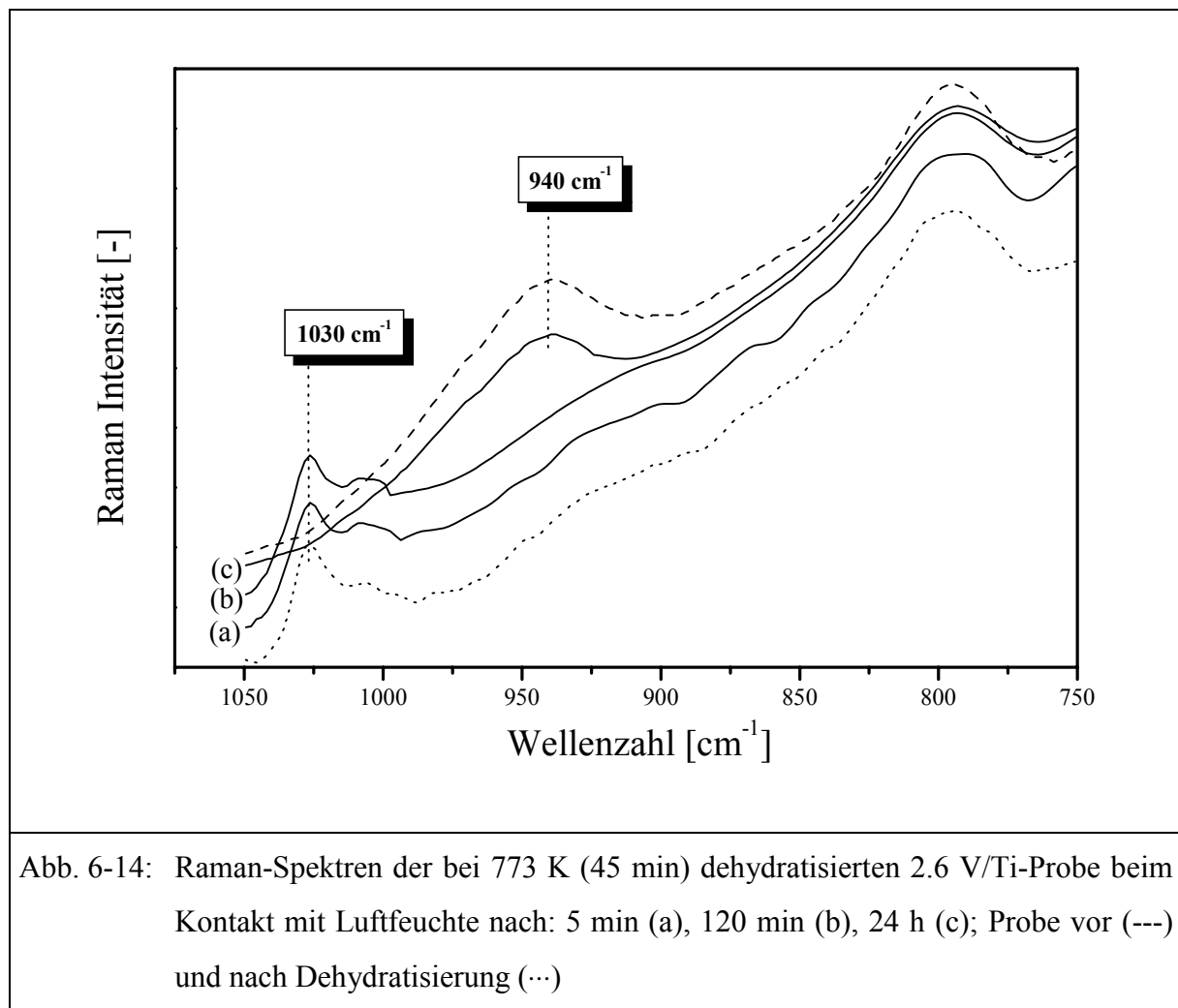


Abb. 6-14: Raman-Spektren der bei 773 K (45 min) dehydratisierten 2.6 V/Ti-Probe beim Kontakt mit Luftfeuchte nach: 5 min (a), 120 min (b), 24 h (c); Probe vor (---) und nach Dehydratisierung (···)

6.3.2 In-situ FTIR-Spektroskopie

6.3.2.1 Dehydratisierung der Proben

In Abbildung 6-15 sind die Spektren des an der Oberfläche des 5.0 V/Ti-Katalysators adsorbierten Pyridins unter Behandlung im Vakuum bei zunehmender Temperatur dargestellt.

Neben der Existenz von Lewis-Säure-Zentren (L-Py, 1482 cm^{-1}) ist bei Raumtemperatur auch eine signifikante Anzahl an Brønsted-Säure-Zentren (B-Py, 1537 cm^{-1}) an der Oberfläche vorhanden. Mit steigender Temperatur nehmen die Intensitäten beider charakteristischer Banden gleichermaßen ab; es erfolgt eine Desorption des Pyridins. Oberhalb von 573 K ist dagegen die Intensitätsabnahme der B-Py- im Vergleich zur L-Py-Bande deutlich höher. Nach Behandlung bei 673 K ist der IR-Peak bei 1537 cm^{-1} kaum noch erkennbar. Vermutlich erfolgt aufgrund der einsetzenden Dehydratisierung der Vanadiumoxid-Verbindung eine Abnahme der Brønsted-Acidität. Dieses Ergebnis zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem entsprechenden Raman-Experiment (vgl. Kap. 6.1.1.2, Abb. 6-9), bei welchem eine deutlich einsetzende Dehydratisierung ebenfalls bei Temperaturen oberhalb von 573 K beobachtet wurde. Die Verminderung der Selektivität bei erhöhter Temperatur ($> 650\text{ K}$) kann demnach vermutlich mit der mangelnden Brønsted-Acidität in Verbindung gebracht werden.

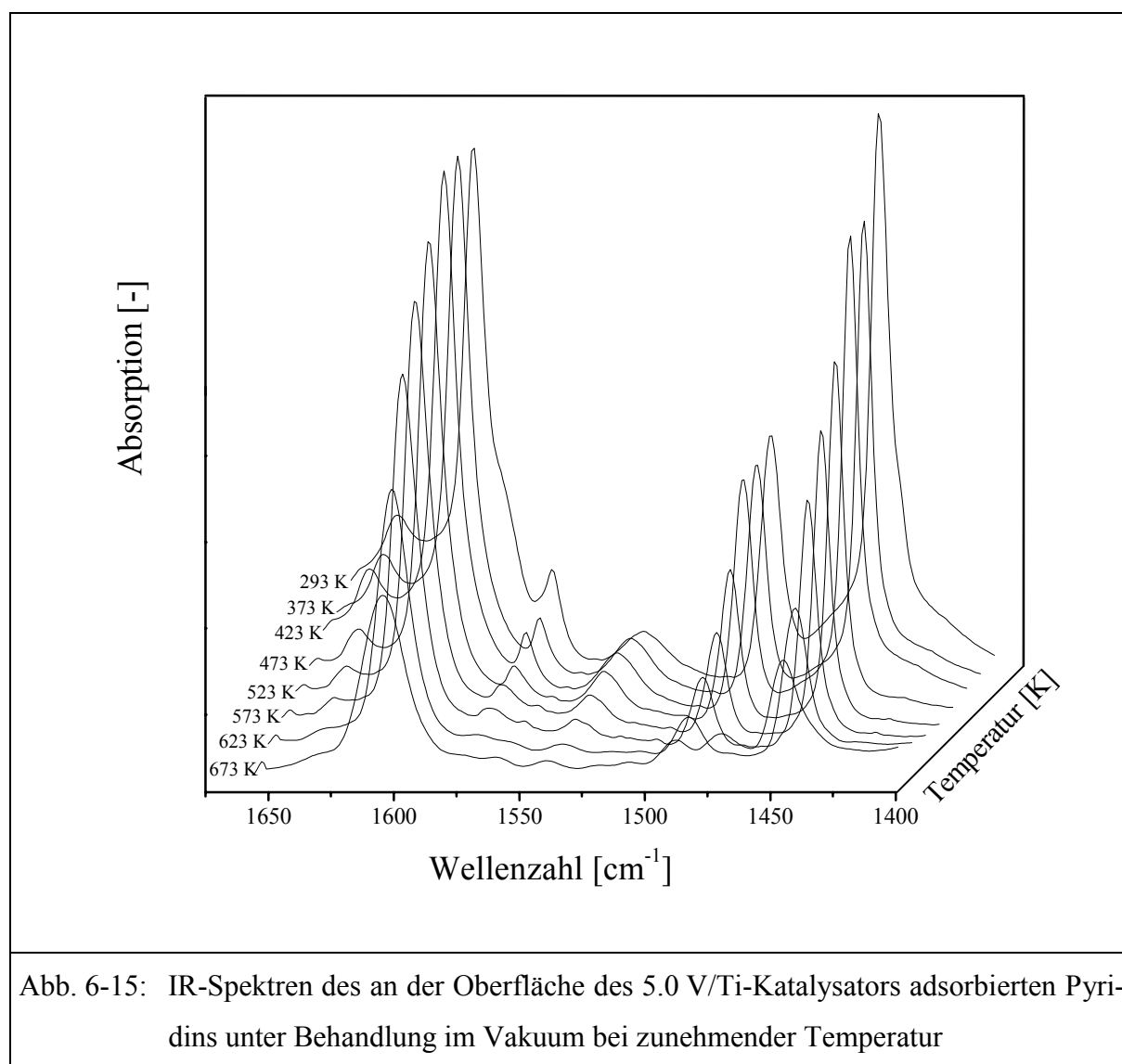


Abb. 6-15: IR-Spektren des an der Oberfläche des 5.0 V/Ti-Katalysators adsorbierten Pyridins unter Behandlung im Vakuum bei zunehmender Temperatur

Im Gegensatz dazu zeigt der 2.6 V/Ti-Katalysator bereits nach Evakuierung bei Raumtemperatur eine geringe Brønsted-Acidität (Abb. 6-16). Die Anzahl der Lewis-Säure-Zentren ist dagegen relativ hoch. Mit zunehmender Temperatur erfolgt neben einer Pyridin-Desorption vermutlich auch eine Dehydratisierung der Vanadiumoxid-Verbindung. Nach einer Evakuierung bei 523 K ist die B-Py-Bande kaum noch erkennbar. Im Fall des entsprechenden Raman-Experiments (vgl. Kap. 6.1.1.2, Abb. 6-10) konnte ebenfalls eine vollständige Dehydratisierung nach Behandlung bei 523 K beobachtet werden. Aufgrund der Ergebnisse ist die geringe Selektivität der 2.6 V/Ti-Katalysators oberhalb von 550 K vermutlich auf die mangelnde Brønsted-Acidität zurückzuführen.

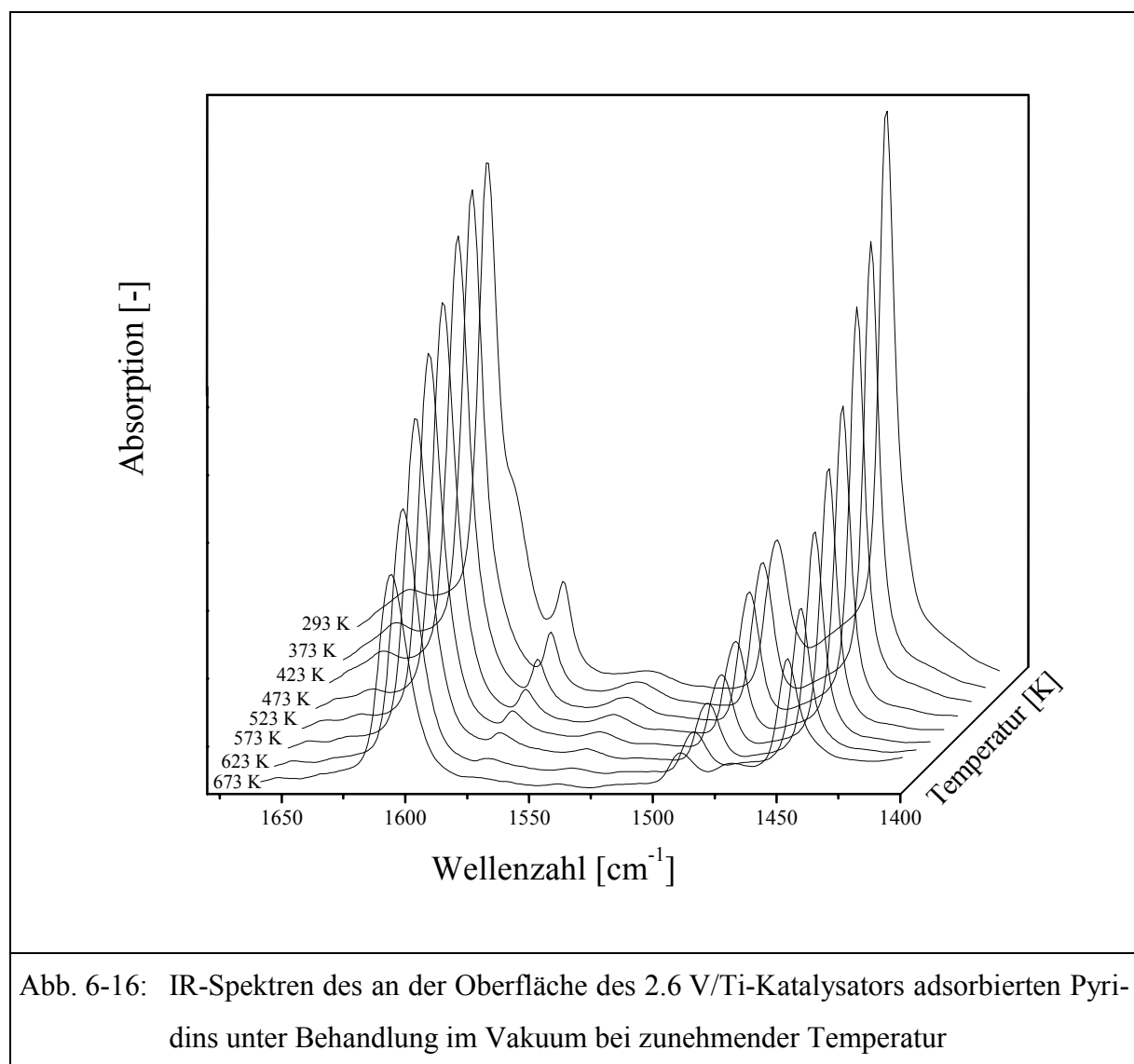
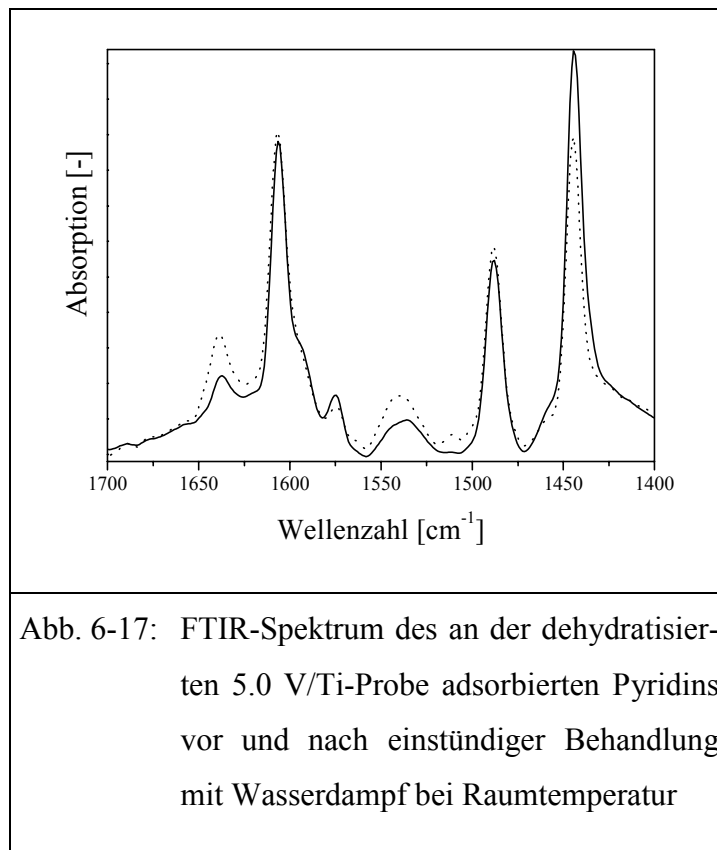


Abb. 6-16: IR-Spektren des an der Oberfläche des 2.6 V/Ti-Katalysators adsorbierten Pyridins unter Behandlung im Vakuum bei zunehmender Temperatur

6.3.2.2 Behandlung der dehydratisierten Proben mit Wasserdampf

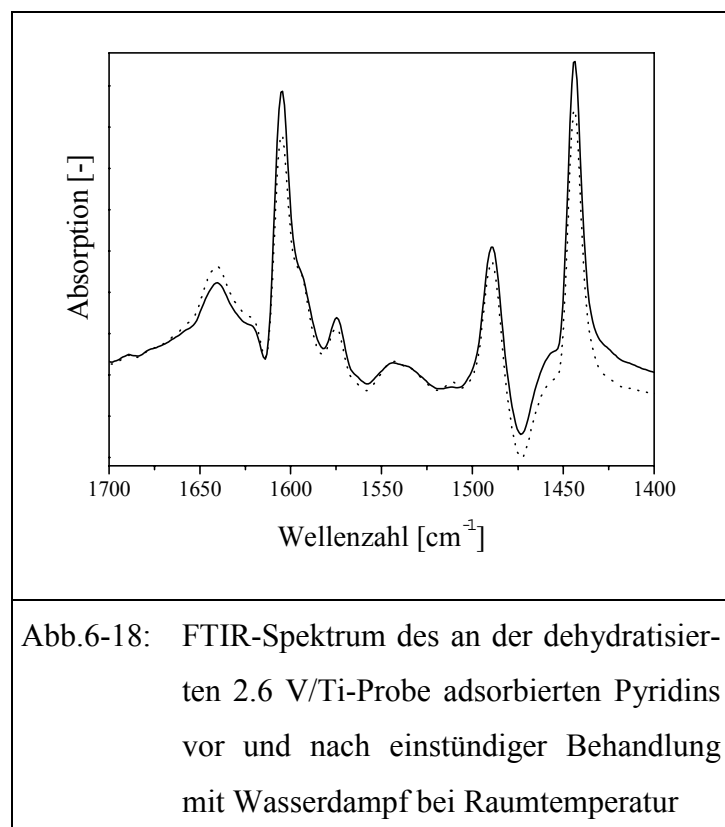


Ähnlich wie bei den ex-situ Raman-Messungen werden die im Hochvakuum bei hoher Temperatur dehydratisierten und mit Pyridin behandelten Proben bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von einer Stunde mit Wasserdampf behandelt. In Abbildung 6-17 ist das Ergebnis dieser Behandlung für den 5.0 V/Ti-Katalysator dargestellt. Deutlich ist die erhöhte Zahl der Brønsted-Säure-Zentren bei gleichzeitiger Verminderung der Lewis-Acidität nach dem Kontakt mit Wasser-

dampf zu erkennen.

Im Gegensatz dazu zeigt der dehydratisierte 2.6 V/Ti-Katalysator nach der Behandlung mit Wasserdampf keine Veränderung der acidischen Eigenschaften. Wie in Abbildung 6-18 zu erkennen, hat sich das Verhältnis der Zahl der Brønstedsäure- zu derjenigen der Lewisäure-Zentren kaum verändert.

Zur Veranschaulichung sind in der folgenden Tabelle die Integralwerte der relevanten Banden bei 1536 cm^{-1} (B-Py) und 1482 cm^{-1}



(L-Py) vor und nach der Wasserdampf-Behandlung zusammengefaßt.

| Tab. 6-1: Integralwerte der charakteristischen L-Py- und B-Py-Banden vor und nach einer Behandlung der dehydratisierten Proben mit Wasserdampf bei Raumtemperatur | | | | |
|---|-----------------------------|------------------|---------------|-------------|
| Probe | | Brønsted-Pyridin | Lewis-Pyridin | L-Py / B-Py |
| 5.0 V/Ti | vor Wasserdampf-Behandlung | 1,0 | 5,3 | 5,3 |
| | nach Wasserdampf-Behandlung | 1,5 | 2,9 | 2,9 |
| 2.6 V/Ti | vor Wasserdampf-Behandlung | 0,6 | 3,2 | 5,3 |
| | nach Wasserdampf-Behandlung | 0,7 | 3,1 | 4,4 |

7. Untersuchung eines V_2O_5 -haltigen V/Ti-Katalysators

7.1 Einfluß des kristallinen V_2O_5 auf die katalytische Aktivität und Selektivität

Bei der Beschreibung der Katalysator-Präparation in Kapitel 4.1.1 wurde erwähnt, daß bei der Herstellung des 5.0 V/Ti-Katalysators zunächst eine Probe erhalten wurde, an deren Oberfläche V_2O_5 -Partikel nachgewiesen werden konnten. Mit einem Teil dieses Katalysatorpulvers wurde ein Cordierit-Träger beschichtet, um den Einfluß von kristallinem Vanadiumpentoxid auf die SCR-Aktivität und -Selektivität zu untersuchen.

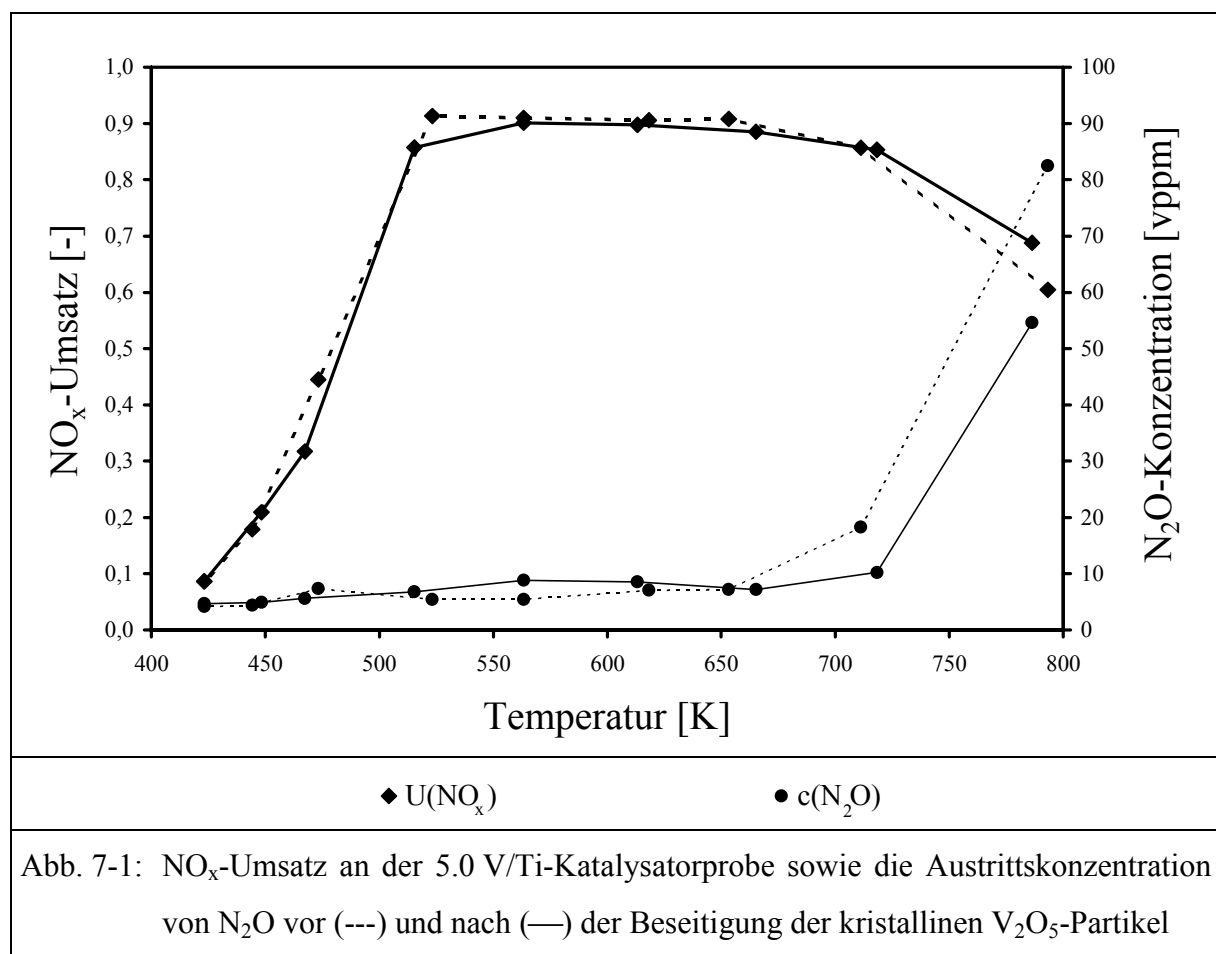


Abbildung 7-1 zeigt den NO_x -Umsatz und die Austrittskonzentrationen von N_2O als Funktion der Temperatur für den 5.0 V/Ti Katalysator vor und nach dem Entfernen der kristallinen V_2O_5 -Partikel von der Katalysatoroberfläche.

Die Existenz des Vanadiumpentoxids macht sich lediglich durch eine Minderung der Selektivität oberhalb von 700 K bemerkbar. In diesem Temperaturbereich ist der NO_x -Umsatz

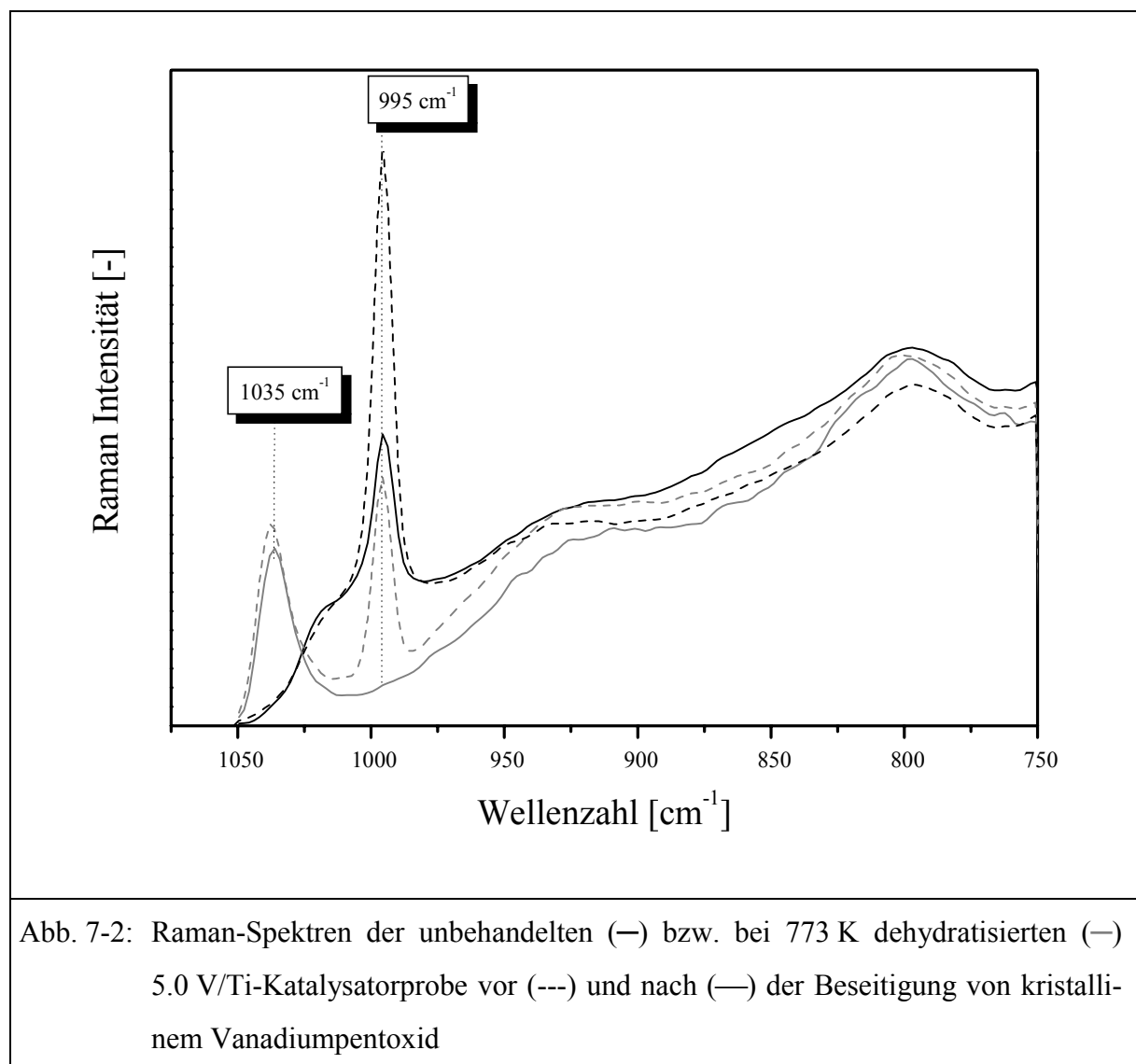
gemindert und die N_2O -Konzentration deutlich höher. Die SCR-Aktivität wird durch den Anteil von etwa einem Gewichtsprozent V_2O_5 dagegen nicht beeinflusst.

7.2 Nachweis von kristallinem V_2O_5 an der Katalysatoroberfläche

7.2.1 Raman-Spektroskopie

Abbildung 7-2 zeigt die Raman-Spektren des Modellkatalysators vor und nach Beseitigung des kristallinen V_2O_5 von der Trägeroxidoberfläche. Dabei sind die Spektren der Probe sowohl im hydratisierten als auch im dehydratisierten Zustand dargestellt.

Die Intensität der Raman-Bande bei 995 cm^{-1} wird durch die relativ geringe Konzentration des kristallinen Vanadiumoxids mehr als verdoppelt. Eindeutig nachgewiesen wird die Existenz von kristallinen Partikeln auf der Trägeroxidoberfläche jedoch mittels Dehydratisierung.



Trotz der Behandlung im Hochvakuum bei 773 K ist noch eine deutliche Bande bei 995 cm^{-1} vorhanden, die dem kristallinen Anteil zugeordnet werden kann. Die durch die Konditionierung auftretende Bande bei 1035 cm^{-1} , welche eine Dehydratisierung der amorphen Vanadiumoxid-Verbindung anzeigt, weist in beiden Fällen etwa die gleiche Intensität auf. Demnach wird durch die Aufschlammung des V_2O_5 -haltigen Pulvers in Wasser (vgl. Kap. 4.1.1) nur der kristalline Anteil des Vanadiumoxids entfernt. Dies deutet auf Wechselwirkungen der amorphen Verbindung mit der Anatas-Oberfläche hin, welche eine Entfernung verhindern.

7.2.2 Röntgendiffraktometrie

Zusätzlich zu den Raman-Messungen wurden Röntgendiffraktogramme beider Katalysatorpulver aufgenommen, um das vorherige Ergebnis zu bestätigen. In den folgenden Abbildungen (Abb. 7-3 und 7-4) sind die Ergebnisse zusammen mit den Winkellagen der Reflexe der Referenzen V_2O_5 und TiO_2 (Anatas) dargestellt. Gut zuzuordnen sind in beiden Darstellungen die Reflexe des Titanoxids in der Anatas-Modifikation. Vor Beseitigung des kristallinen Vanadiumpentoxids ist lediglich dessen intensivster Reflex ($2\theta = 20,4^\circ$) nur mit Mühe zu erkennen. Durch Entfernen der kristallinen V_2O_5 -Partikel von der Katalysatoroberfläche verschwindet auch dieser.

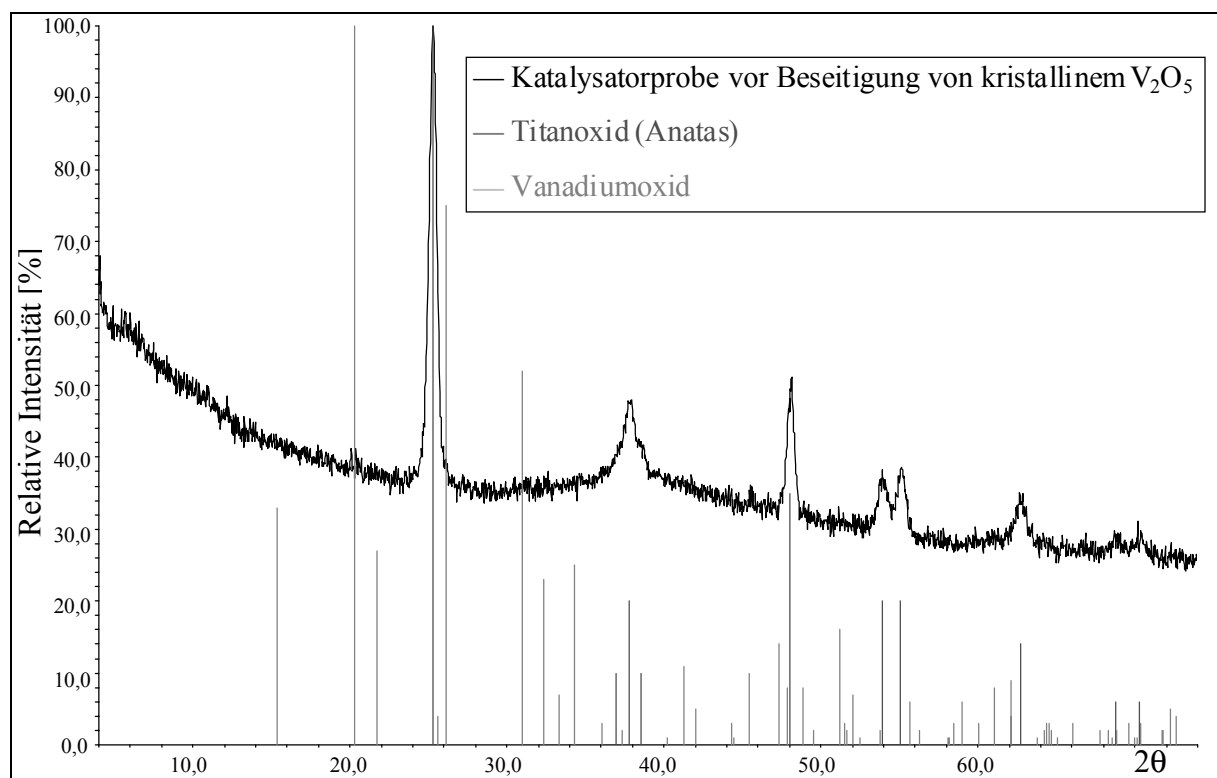
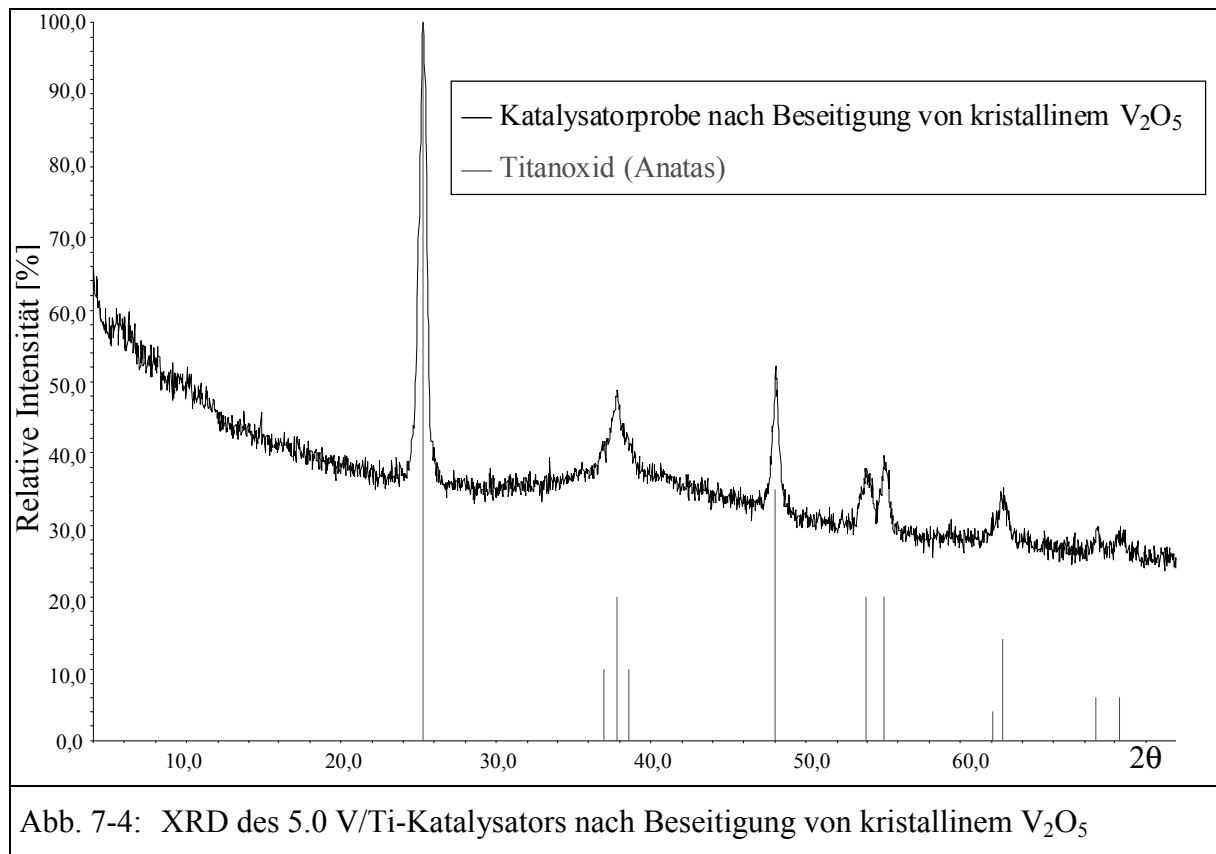


Abb. 7-3: XRD des 5.0 V/Ti-Katalysators vor Beseitigung von kristallinem V_2O_5



Zum Nachweis des kristallinen Vanadiumpentoxids an der Katalysatoroberfläche ist die Raman-Spektroskopie aufgrund ihrer in diesem Fall deutlich höheren Empfindlichkeit der Röntgendiffraktometrie demnach vorzuziehen.

8. Untersuchung der V/Ti(W)-Katalysatoren

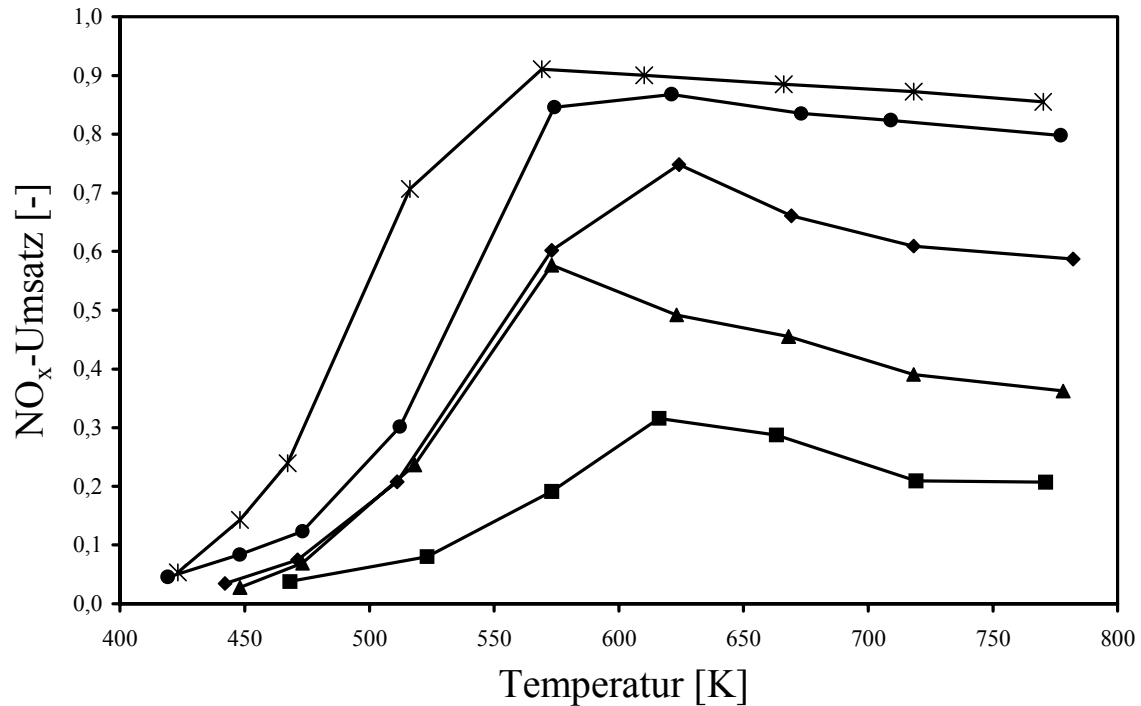
8.1 Aktivitäts- und Selektivitätsuntersuchungen

8.1.1 NO_x-Umsatz mit Wasser im Eduktgas

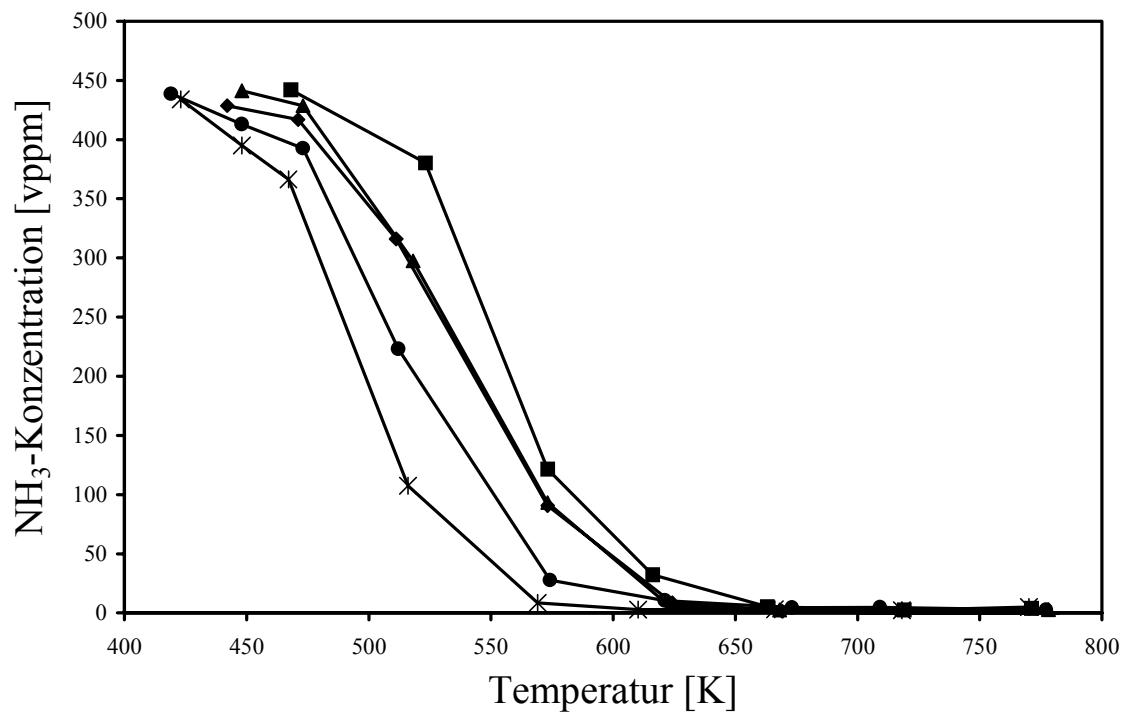
Abbildung 8-1 zeigt den NO_x-Umsatz an unterschiedlich beladenen V/Ti(W)-Katalysatoren als Funktion der Temperatur. In den darauf folgenden Abbildungen 8-2 und 8-3 sind die zugehörigen Konzentrationen des Reduktionsmittels NH₃ und von Lachgas gezeigt.

An den Katalysatoren mit einem Vanadiumoxid-Gehalt über 3 Gewichtsprozent wird insbesondere oberhalb von 550 K eine hohe NO_x-Konversion erzielt. Im Gegensatz zu den ähnlich beladenen V/Ti-Katalysatoren (vgl. Kap. 6.1.1) erfolgt in diesem Fall auch bei hohen Temperaturen (> 650 K) eine selektive Reaktion zu N₂ und H₂O. Im gesamten Temperaturbereich wird keine Emission von Lachgas beobachtet.

Bei geringerer Vanadiumoxid-Beladung der Katalysatoren (< 3 Gew.-%) ist der Umsatz im gesamten Temperaturbereich deutlich niedriger. Unterhalb von 500 K ist dies, wie schon im Fall der V/Ti-Katalysatoren, auf eine verminderte SCR-Aktivität zurückzuführen. In diesem Temperaturbereich sind die Umsätze von NO_x und NH₃ gleichermaßen gering. Auch hier besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem Vanadiumoxid-Gehalt und der Aktivität. Bei höheren Temperaturen (> 600 K) wird dagegen trotz eines vollständigen Verbrauchs des Reduktionsmittels eine relativ geringe NO_x-Konversion beobachtet; NH₃ wird offensichtlich teilweise zu NO_x oxidiert. Daneben äußert sich die geringe Selektivität der Katalysator-Proben mit einem Vanadiumoxid-Gehalt unterhalb von 3 Gewichtsprozent in der Emission von N₂O, die insbesondere im Temperaturbereich zwischen 500 und 700 K (Abb. 8-3) erfolgt.

Abb. 8-1: NO_x -Umsatz an unterschiedlichen V/Ti(W)-Katalysatoren als Funktion der Austrittstemperatur

✱ 4.6 V/Ti(W) ● 3.4 V/Ti(W) ◆ 2.5 V/Ti(W) ▲ 2.1 V/Ti(W) ■ 1.2 V/Ti(W)

Abb. 8-2: Austrittskonzentration von NH_3 als Funktion der Austrittstemperatur

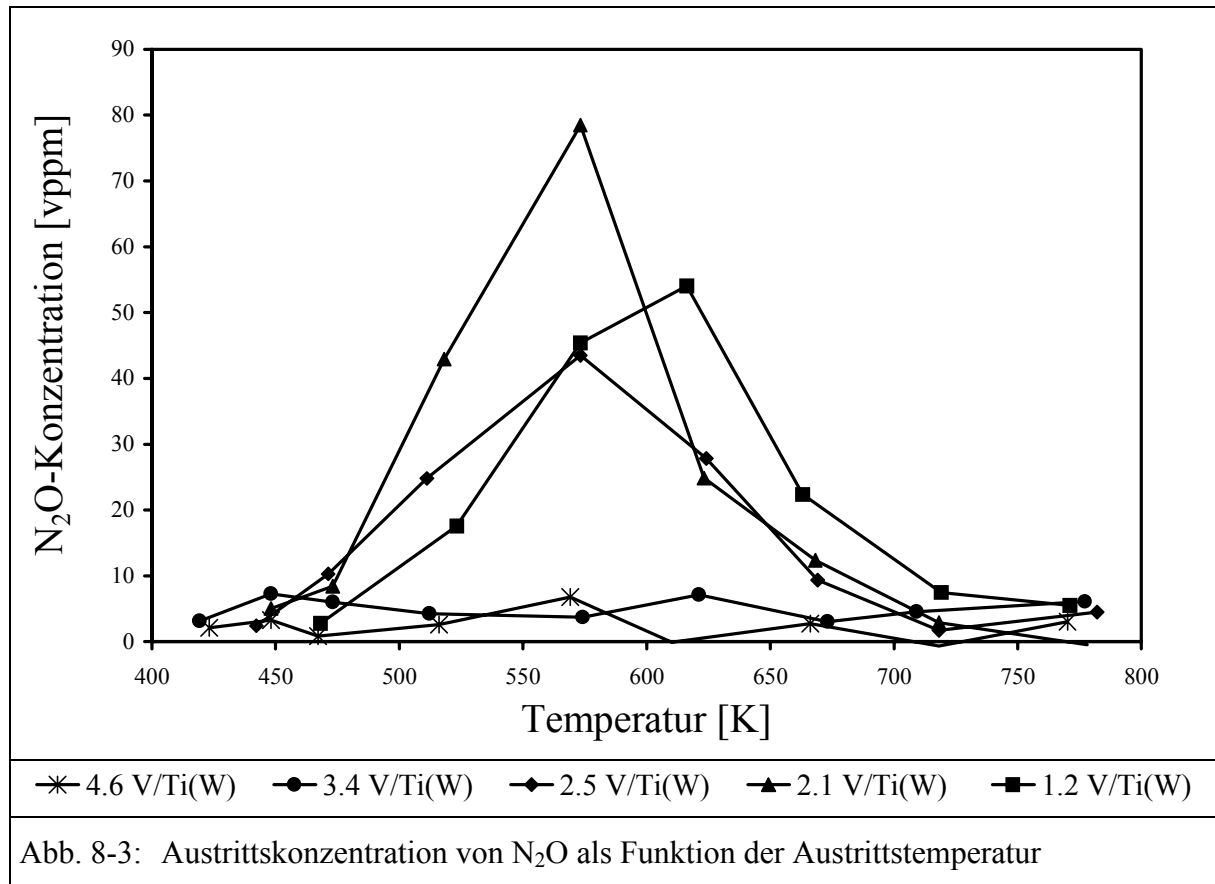
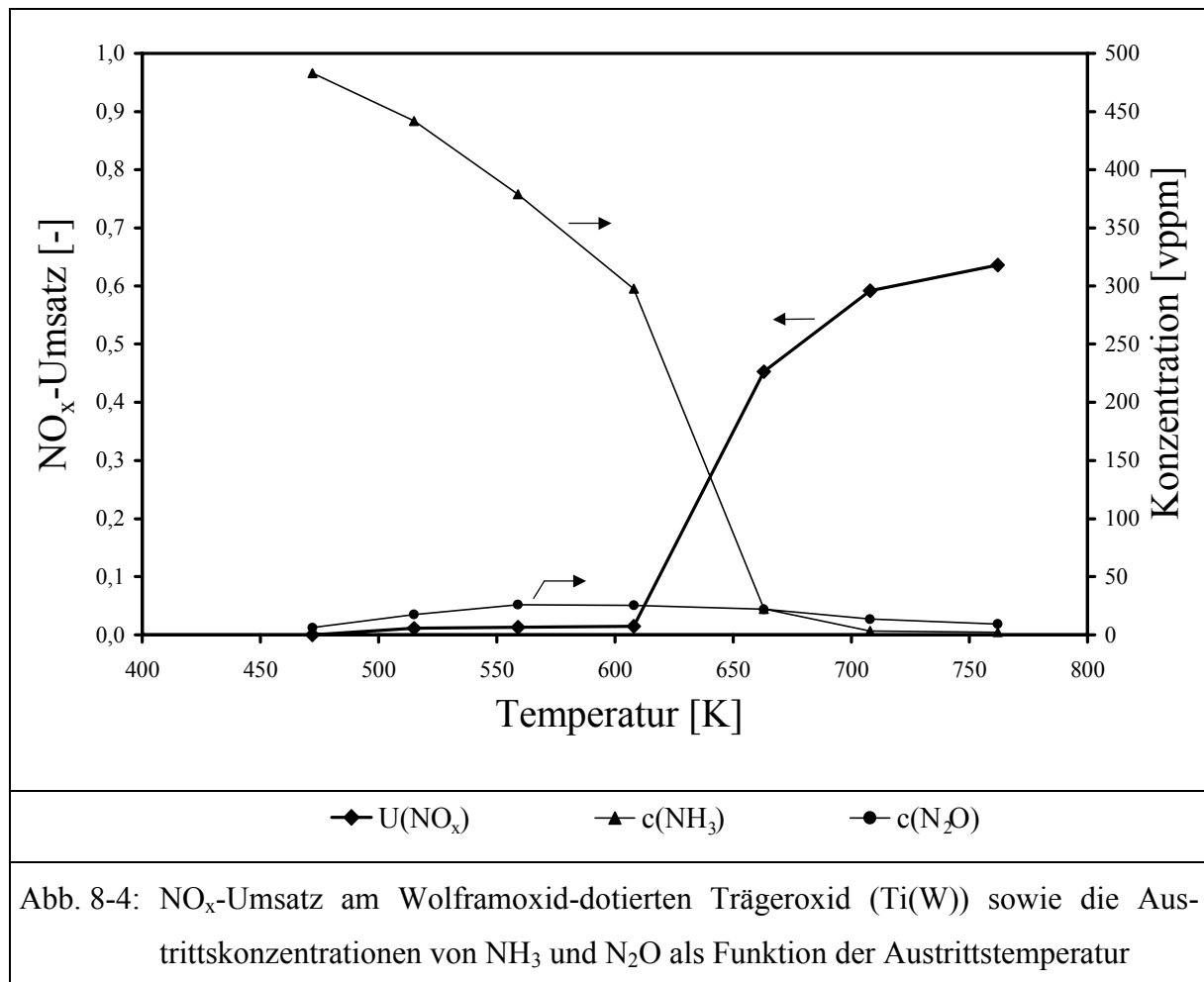


Abb. 8-3: Austrittskonzentration von N₂O als Funktion der Austrittstemperatur

In Abbildung 8-4 ist der NO_x-Umsatz am Wolframoxid-dotierten Trägeroxid (Ti(W)) sowie die Konzentrationen von N₂O und NH₃ dargestellt. Im Vergleich zu dem in Kapitel 6.1.1 gezeigten Ergebnis des nicht dotierten Titanoxids (Ti) ist in diesem Fall eine deutlich höhere NO_x-Konversion sowie Selektivität zu beobachten.

Ausgehend von einem Maximalwert von fast 0,65 bei einer Temperatur von 775 K nimmt der Umsatz mit sinkender Temperatur stetig ab. Unterhalb von 600 K erfolgt kaum noch eine Reduktion der Stickstoffoxide. Bei hoher Betriebstemperatur erfolgt neben der SCR-Reaktion eine teilweise NH₃-Oxidation zu NO_x. Deshalb erreicht der Stickstoffoxid-Umsatz trotz eines fast vollständigen Verbrauchs des Reduktionsmittels nicht den maximal möglichen Wert von 0,9. Im gesamten Temperaturbereich ist eine geringe Emission von Lachgas mit einer maximalen Konzentration von 25 vppm bei einer Temperatur von etwa 600 K zu beobachten.

Im Gegensatz zu den V/Ti-Katalysatoren kann eine unbedeckte Trägeroxidoberfläche demnach kaum ein Grund für die vergleichsweise geringe Selektivität der niedrig beladenen V/Ti(W)-Proben sein. Insbesondere im Fall des 1.2 V/Ti(W)-Katalysators liegt das Ausmaß der N₂O-Emission und der nicht selektiven Oxidation von NH₃ zu NO_x bei hoher Temperatur deutlich über demjenigen des eingesetzten Trägeroxids.



8.1.2 NO_x-Umsatz ohne Wasser im Eduktgas

Die Abbildungen 8-5 und 8-6 zeigen den NO_x-Umsatz und die Austrittskonzentrationen von NH₃ und N₂O als Funktion der Temperatur an zwei unterschiedlich beladenen V/Ti(W)-Katalysatorproben mit und ohne Wasser im Eduktgas.

Die Abwesenheit von Wasser bewirkt im Temperaturbereich unterhalb 500 K eine höhere Aktivität der 4.6 V/Ti(W)-Probe; die Selektivität nimmt bei Temperaturen oberhalb von 650 K dagegen deutlich ab. Neben einer deutlichen Lachgas-Emission ist eine leichte Minderung des NO_x-Umsatzes zu erkennen. Ein Teil des Ammoniaks wird unter Bildung von Stickstoffoxiden oxidiert oder reagiert mit NO zu N₂O.

Im Gegensatz dazu wird die Selektivität der 1.2 V/T(W) Probe durch die An- oder Abwesenheit von Wasser im Eduktgas nicht beeinflusst. Hier erfolgt lediglich eine gewisse Erhöhung der Aktivität im gesamten Temperaturbereich, wenn kein Wasser zudosiert wird.

Abb. 6-5: NO_x-Umsatz am 4.6 V/Ti(W)-Katalysator sowie die Austrittskonzentrationen von N₂O und NH₃ in An- oder Abwesenheit von Wasser im Eduktgas

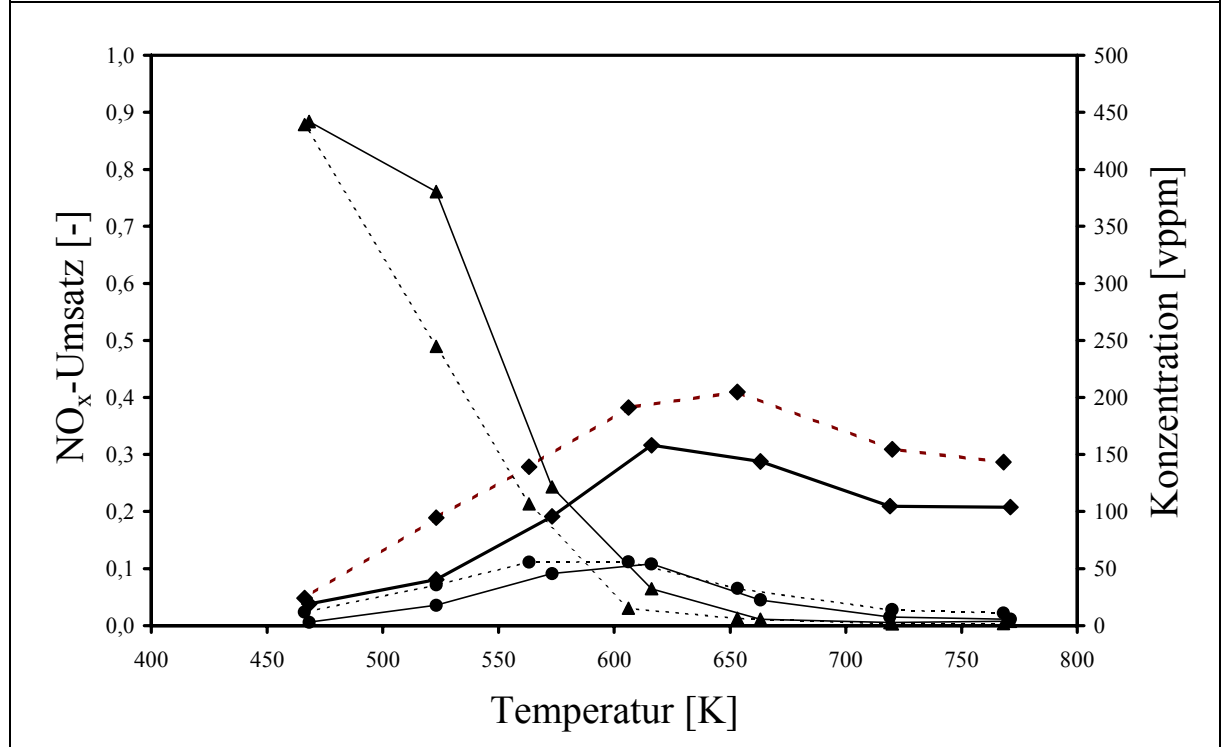
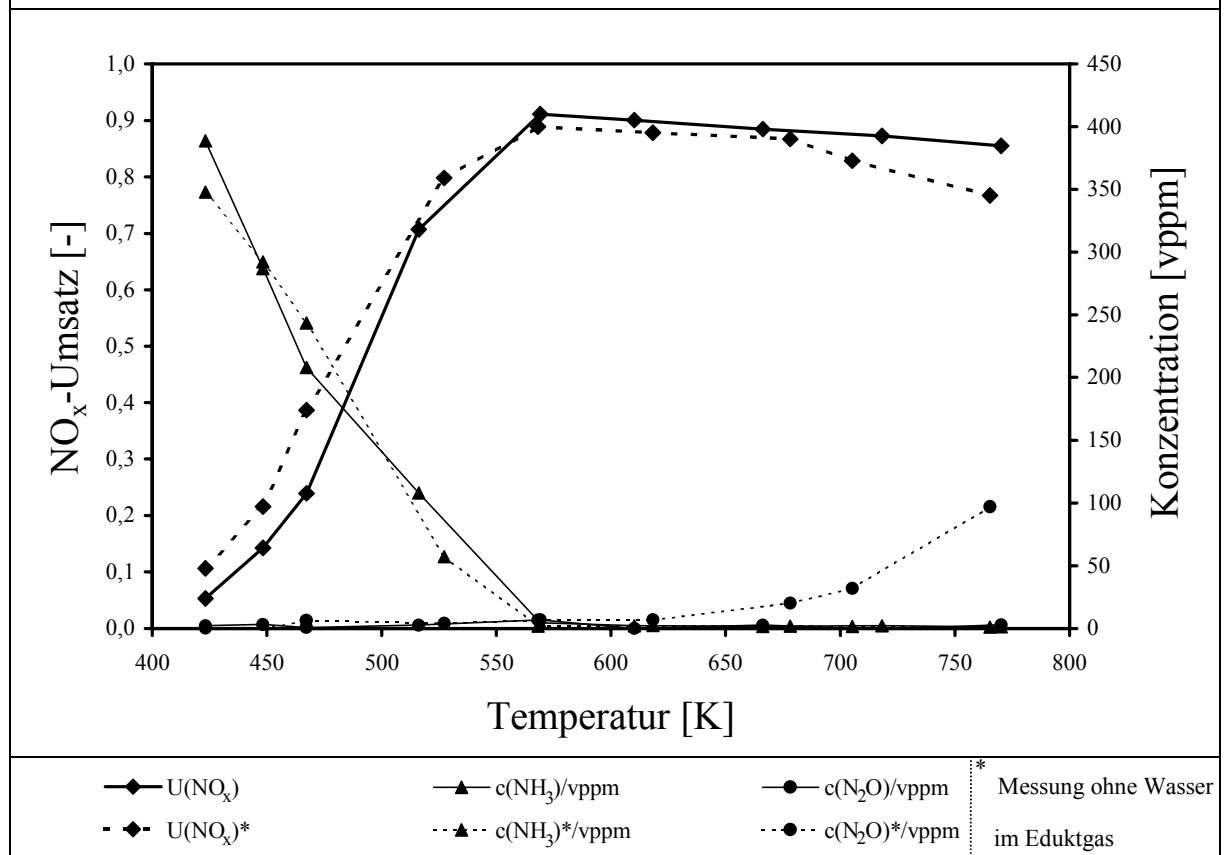


Abb. 6-6: NO_x-Umsatz am 1.2 V/Ti(W)-Katalysator sowie die Austrittskonzentrationen von N₂O und NH₃ in An- oder Abwesenheit von Wasser im Eduktgas

8.2 Strukturuntersuchungen

8.2.1 Raman-Spektroskopie

8.2.1.1 Untersuchung der unbehandelten Proben

Abbildung 8-7 zeigt die Raman-Spektren der V/Ti(W)-Modellkatalysatoren mit Vanadiumoxid-Konzentrationen von 1,2 bis 4,6 Gewichtsprozent sowie des Trägeroxids (Ti(W)). Eine breite Bande bei etwa 975 cm^{-1} , die in allen Spektren gegenwärtig ist, kann der $\nu_{\text{W=O}}$ -Schwingung einer Wolframoxid-Verbindung an der Oberfläche des dotierten Titanoxids zugeordnet werden [87, 88]. Bei höheren Vanadiumoxid-Konzentrationen ($> 3\text{ Gew.-%}$) ist, wie bei den V/Ti-Proben mit vergleichbarer Beladung, eine intensive, schmale Bande bei 995 cm^{-1} erkennbar, welche durch Anregung der V=O-Streckschwingung von Vanadium-Monoxo-Verbindungen hervorgerufen wird.

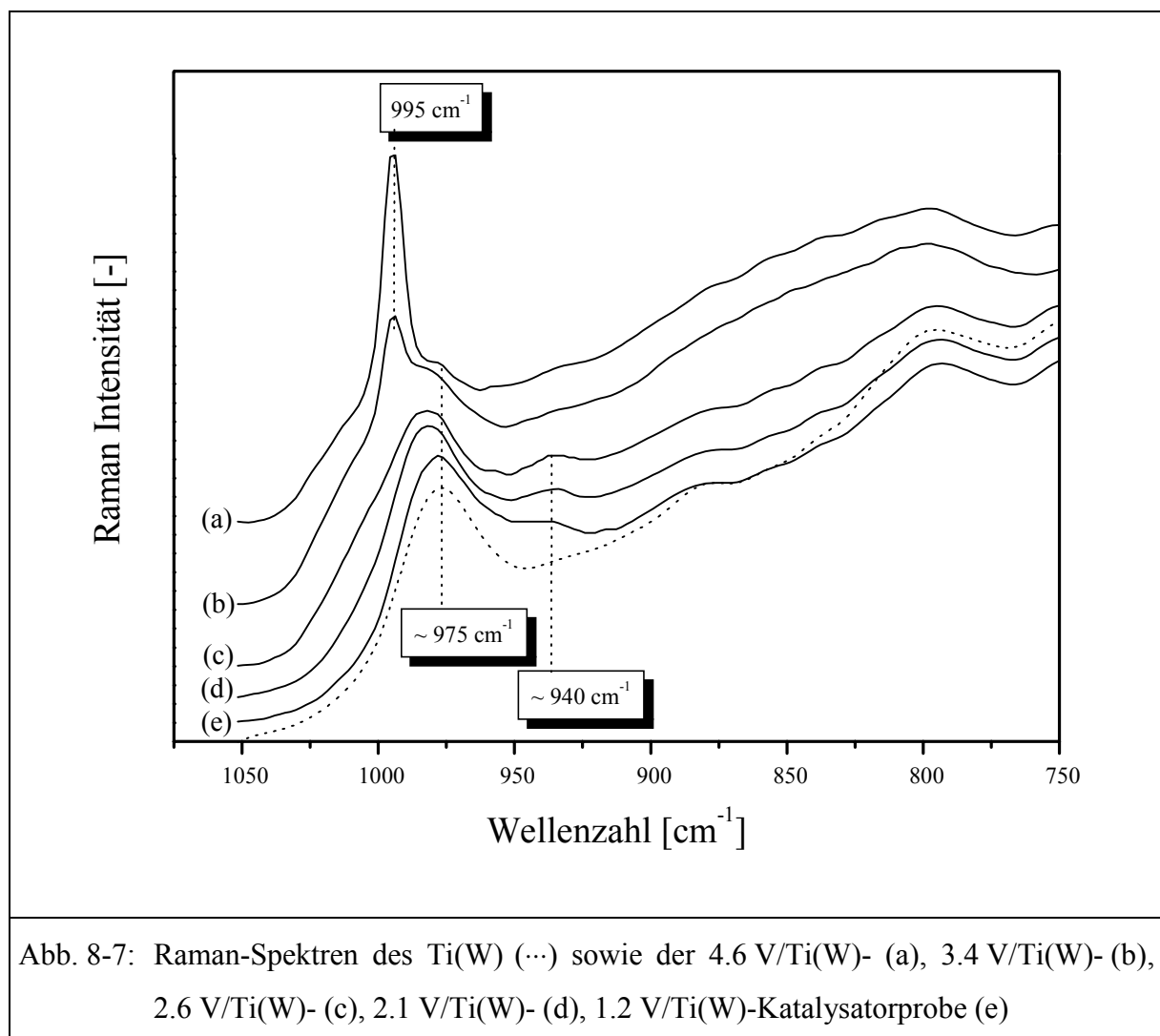


Abb. 8-7: Raman-Spektren des Ti(W) (···) sowie der 4.6 V/Ti(W)- (a), 3.4 V/Ti(W)- (b), 2.6 V/Ti(W)- (c), 2.1 V/Ti(W)- (d), 1.2 V/Ti(W)-Katalysatorprobe (e)

Bei einer Beladung unterhalb von 3 Gewichtsprozent Vanadiumoxid wird eine breite $\nu_{V=O}$ -Bande bei etwa 940 cm^{-1} beobachtet. Bezüglich der beobachteten Vanadiummonoxo-Schwingungen sind die Ergebnisse der Raman-Untersuchungen demnach mit denjenigen der V/Ti-Katalysatoren vergleichbar. Auch in diesem Fall existiert bei niedriger Vanadiumoxid-Konzentration ($< 3\text{ Gew.-%}$) eine andere Vanadiumoxid-Verbindung als bei höherer Beladung.

8.2.1.2 Untersuchung der dehydratisierten Proben

Auch im Fall der V/Ti(W)-Katalysatoren wurden Raman-Spektren nach Dehydratisierung aufgenommen, um die Existenz kristalliner Partikel an der Trägeroxidoberfläche ausschließen zu können. In Abbildung 8-8 ist das Ergebnis der entsprechenden Untersuchung dargestellt. Mit steigender Konditionierungstemperatur nimmt die Intensität der Bande bei 995 cm^{-1} kon-

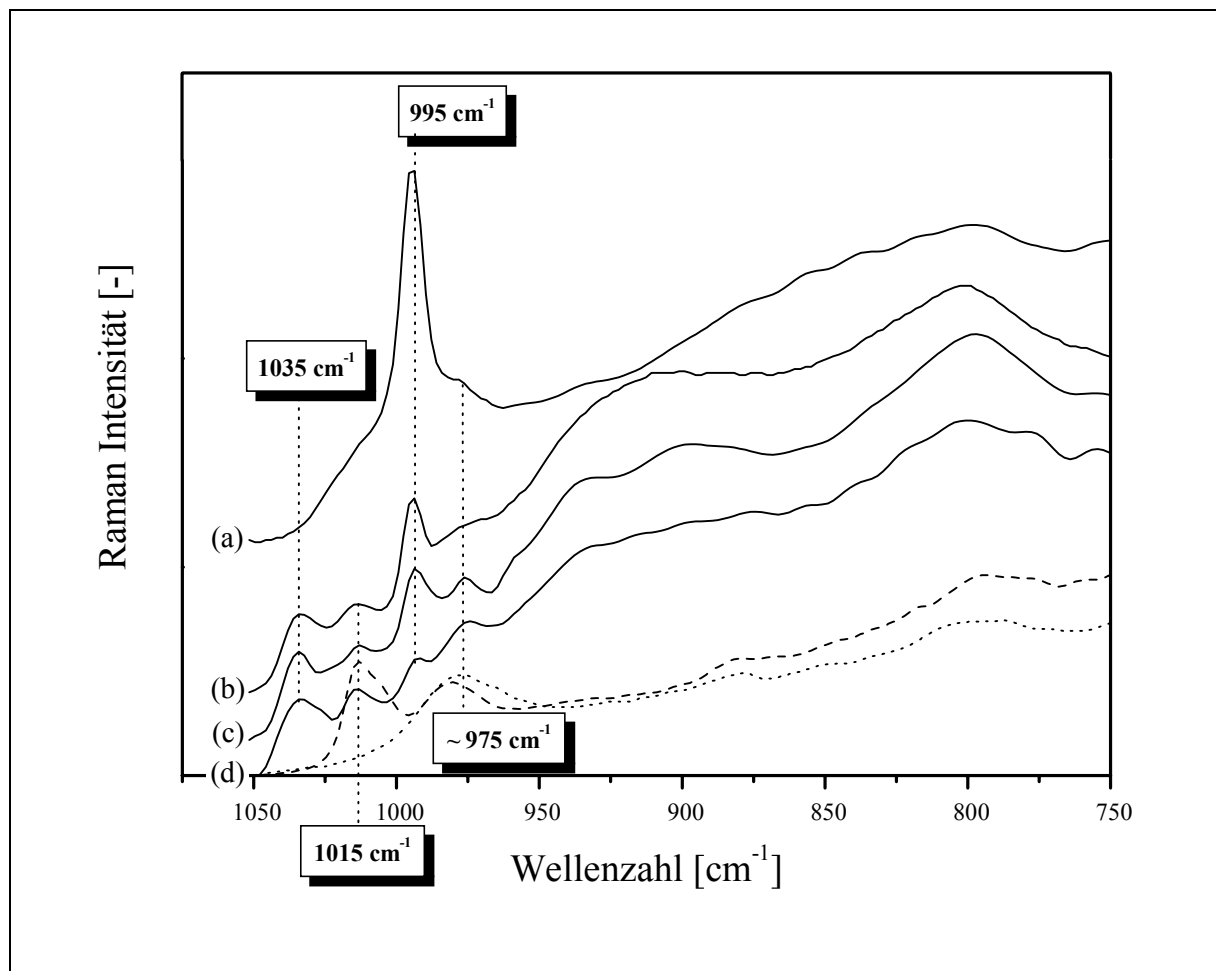
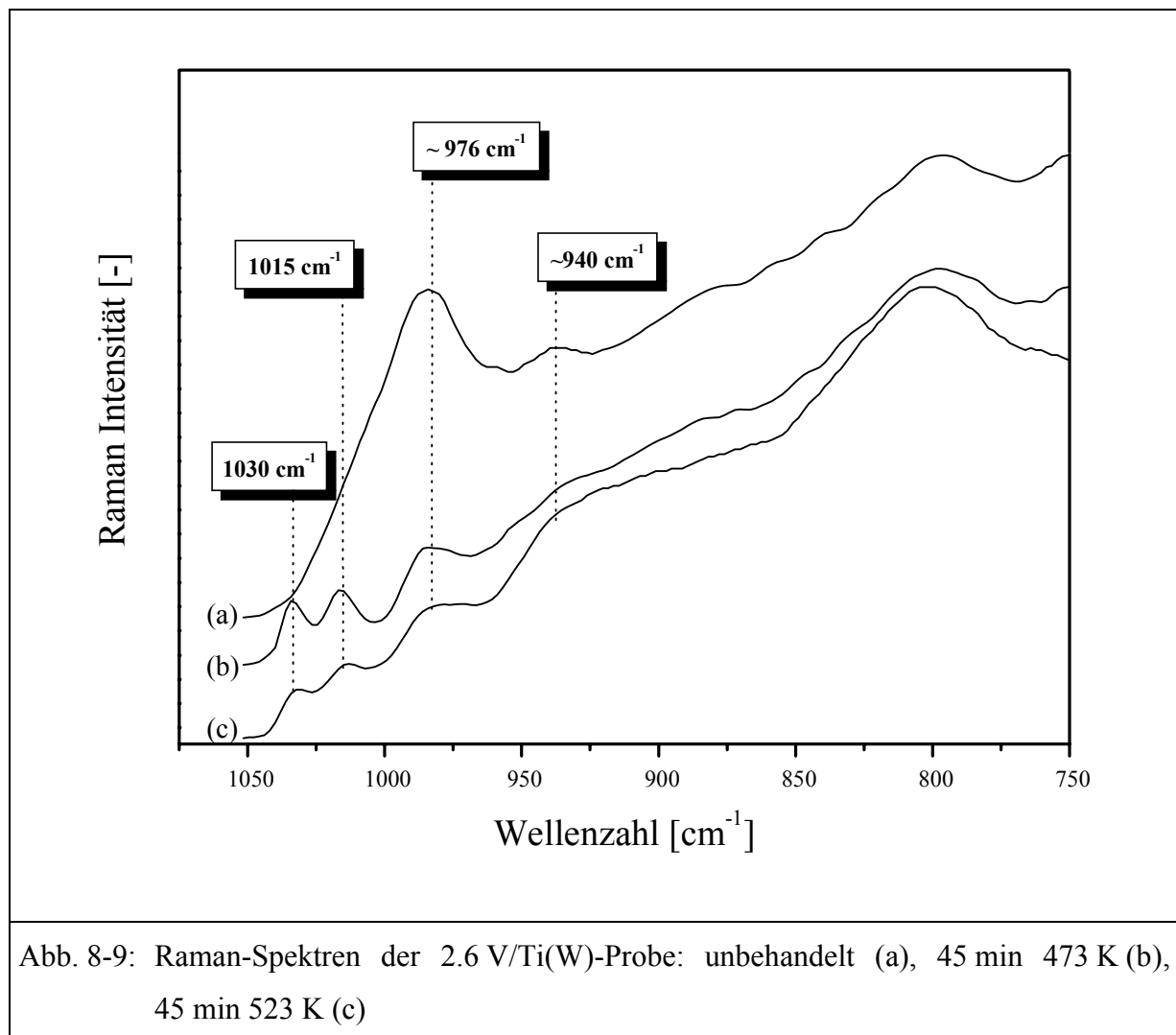


Abb. 8-8: Raman-Spektren der 4.6 V/Ti(W)-Probe: unbehandelt (a), 45 min 573 K (b), 45 min 673 K (c), 45 min 773 K (d) sowie des Ti(W): unbehandelt (...), 45 min 773 K (---)

tinuierlich ab, bis sie nach einer Behandlung bei 773 K nur noch schwach angedeutet ist. Gleichzeitig wird eine neue Bande bei 1035 cm^{-1} sichtbar, deren Intensität mit steigender Temperatur noch etwas zunimmt. Zur Dehydratisierung der Vanadiumoxid-Verbindung scheint eine deutlich höhere Temperatur erforderlich zu sein als im Fall des 5.0 V/Ti-Katalysators (vgl. Kap. 6.2.1.2).

Eine weitere Bande, die nach der Konditionierung sichtbar wird, liegt bei etwa 1015 cm^{-1} und kann der Monoxoschwingung der dehydratisierten Wolframoxidverbindung zugeordnet werden [87, 88]. Zum Vergleich ist zusätzlich das Spektrum sowohl des unbehandelten als auch des dehydratisierten Trägeroxids aufgetragen. Die $\nu_{\text{W=O}}$ -Bande der unbehandelten Proben ist jedoch auch nach Behandlung bei 773 K immer noch sichtbar. Dies könnte zum einen für eine unvollständige Dehydratisierung des Wolframoxids sprechen. Andererseits wäre es möglich, daß nicht die gesamte Verbindung als Monolage, sondern zum Teil in Form von mehr oder weniger großen Partikeln vorliegt, deren Dehydratisierung nicht möglich ist.



Die entsprechenden Ergebnisse der 2.6 V/Ti(W)-Probe (Abb. 8–9) decken sich im wesentlichen mit denen des bereits gezeigten 2.0 V/Ti-Katalysators (vgl. Kap. 6.2.1.2). Auch in diesem Fall ist die Vanadiumoxid-Verbindung bereits nach einer Behandlung bei 523 K vollständig dehydratisiert, die Bande bei 940 cm^{-1} wurde durch einen neuen Raman-Peak bei etwa 1030 cm^{-1} ersetzt. Die Dehydratisierung des Wolframoxids ist bei diesen Temperaturen allerdings nicht vollständig. Zwar ist nach der Konditionierung eine neue Bande bei 1015 cm^{-1} zu erkennen, der Peak der $\nu_{\text{W=O}}$ -Schwingung der hydratisierten Wolframoxid-Verbindung bei 976 cm^{-1} ist jedoch noch deutlich sichtbar.

8.2.2 MAS-NMR-Spektroskopie

Abbildung 8-10 zeigt die MAS-NMR-Spektren des hydratisierten und dehydratisierten 4.6 V/T(W)-Katalysators sowie der Referenzsubstanz V_2O_5 . Das klare MAS-NMR Signal-Muster der Katalysatorproben läßt wiederum auf das Vorhandensein einer wohl definierten Vanadiumoxidstruktur schließen. Die Aufspaltung der MAS-Seitenbanden ist, insbesondere im Fall der dehydratisierten Probe, fast identisch mit der des kristallinen V_2O_5 . Auch die Positionen der zentralen MAS-Banden sind vergleichbar, nämlich -609 ppm für kristallines V_2O_5 , -611 ppm für die dehydratisierte und bei -624 ppm für die hydratisierte Probe. Im Gegensatz zum vergleichbaren Spektrum des 5.0 V/Ti-Katalysators liegt hier ein absolut homogenes MAS-NMR-Signal vor. Die Existenz unterschiedlicher Va-

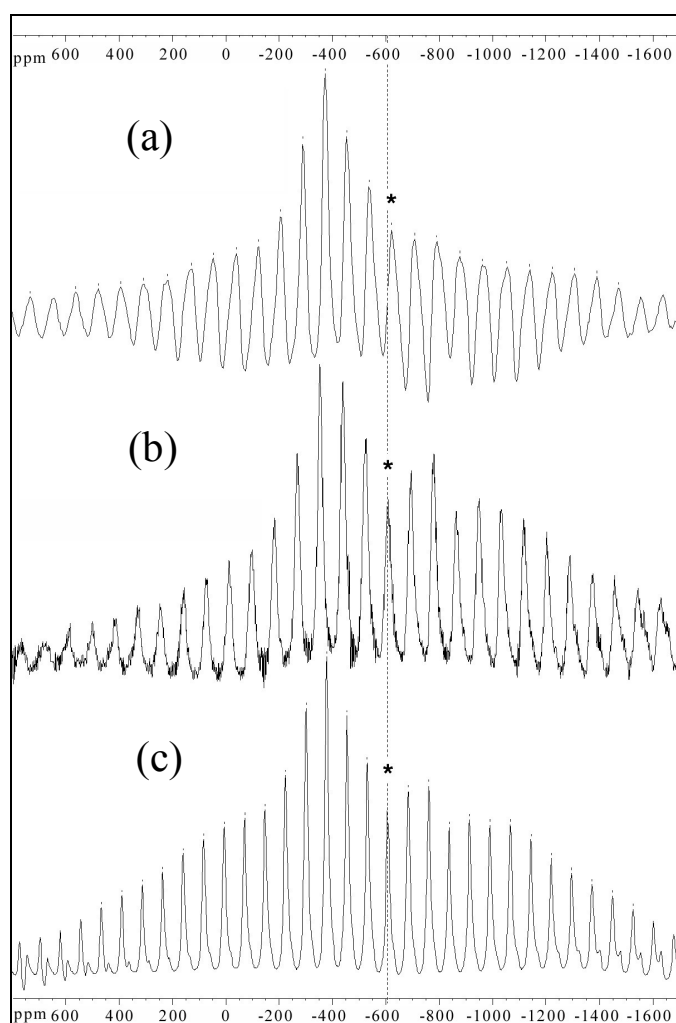


Abb. 8-10: ^{51}V -MAS-NMR-Spektren der unbehandelten (a) und dehydratisierten (b) 4.6 V/Ti(W)-Katalysatorprobe sowie der Referenzsubstanz V_2O_5 (* = Zentrallinie)

nadiumoxid-Strukturen ist ausgeschlossen.

In Abbildung 8-11 sind die Spektren derjenigen Proben mit einer Vanadiumoxid-Beladung unter 3 Gewichtsprozent dargestellt. Auch in diesem Fall (vgl. Kap. 6.2.2) ist die Signalstruktur aufgrund des schwachen NMR-Signals, welches aus der geringen Vanadium-Konzentration und des starken Hintergrundes resultiert, nicht ganz klar definiert.

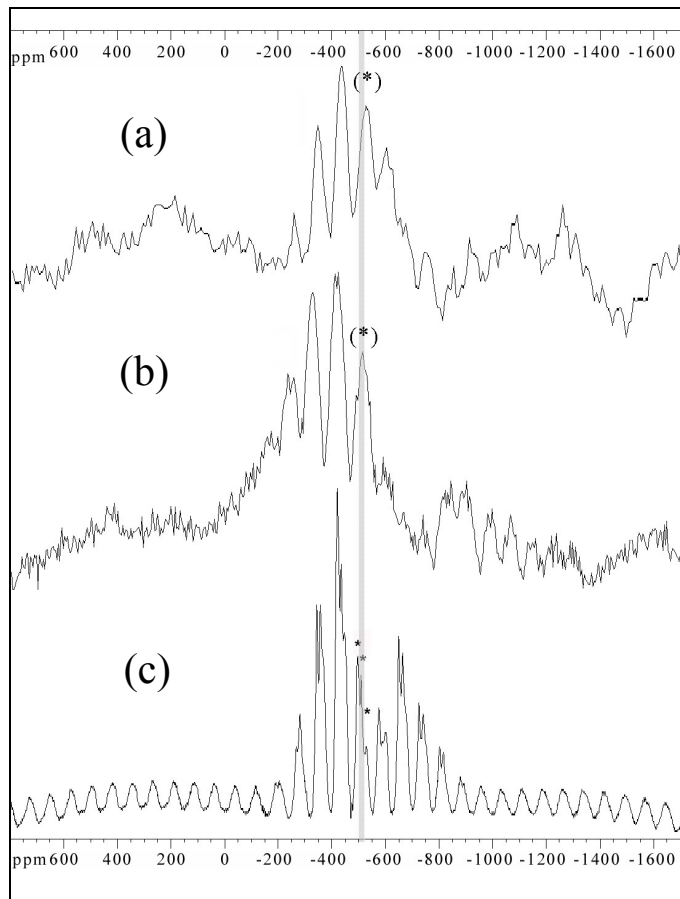


Abb. 8-11: ^{51}V -MAS-NMR-Spektren der 2.6 V/Ti(w)- (a) und 1.2 V/Ti(W)-Katalysatorprobe (b) sowie der Referenzsubstanz $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot \text{aq}$. (* = Zentrallinie(n))

Die somit auf -500 ± 10 ppm festgelegte isotrope chemische Verschiebung liegt wiederum im Bereich der ersten beiden Zentrallinien des Natriumdeka- vanadates. Das ausgeprägte Rotations-Bandenmuster der Proben mit einer statischen Signalbreite von etwa 90 kHz ist dagegen eher mit demjenigen des Bleimetavandats zu vergleichen (vgl. Kap. 6.2.2, Abb. 6-12).

Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen demnach mit denen der V/Ti-Katalysatoren überein; d.h. in beiden Fällen sind die zwei charakterisierten Vanadiumoxidverbindungen miteinander vergleichbar.

8.2.3 XANES-Spektroskopie

Röntgen-Absorptionsmessungen im Nahkantenbereich wurden an fast allen V/Ti(W)-Katalysatoren durchgeführt. Zusätzlich wurden zum Vergleich die Referenzen Vanadiumpentoxid

Abb. 8-12: Vanadium XANES-Spektrum (K-Kante) der 4.6 V/Ti(W)-Katalysatorprobe im unbehandelten und dehydrierten Zustand sowie der Referenzsubstanzen V_2O_5 und $Na_6V_{10}O_{28} \cdot aq$

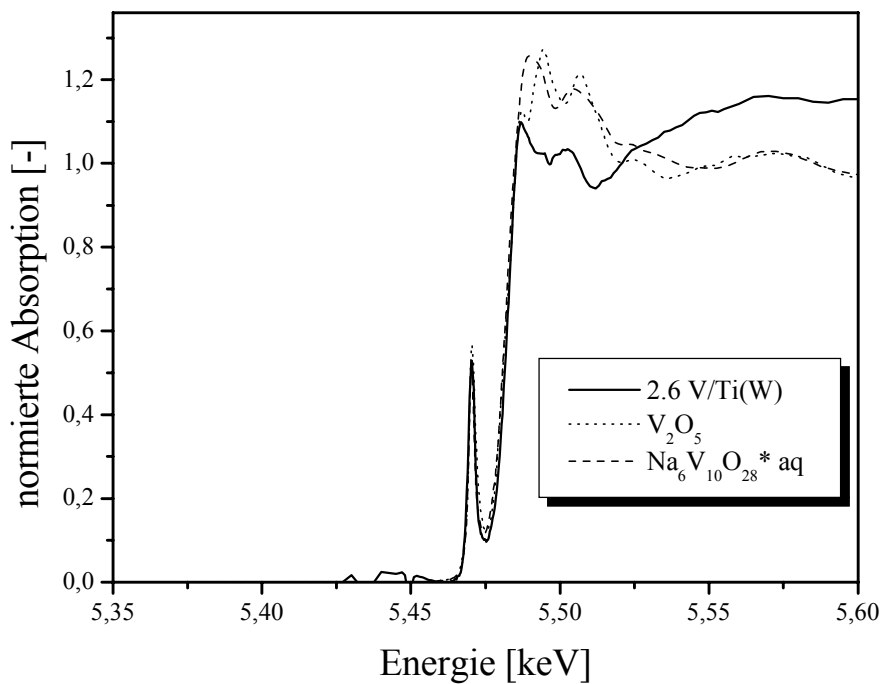
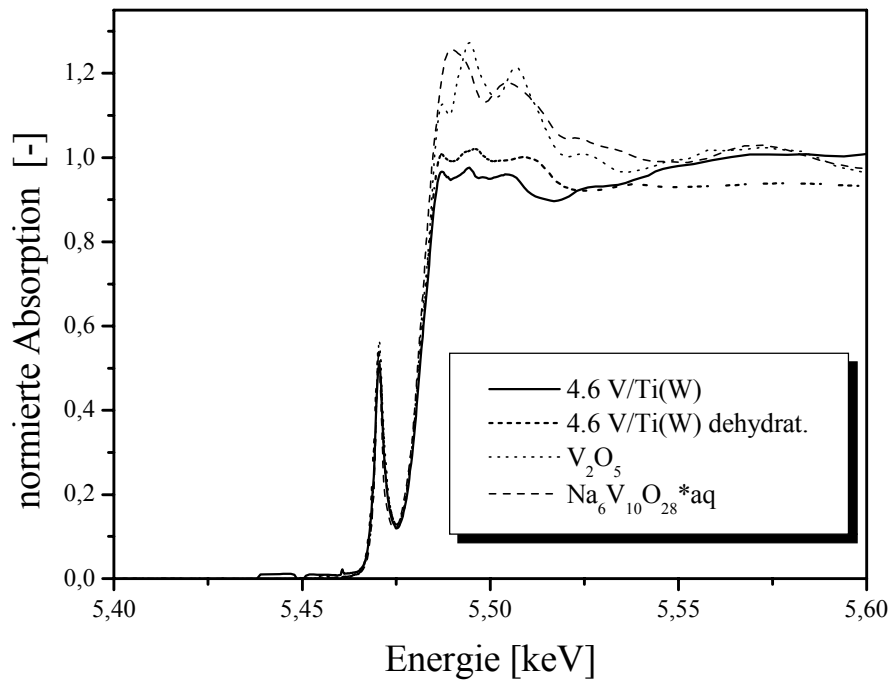


Abb. 8-13: Vanadium XANES-Spektrum (K-Kante) der 2.6 V/Ti(W)-Katalysatorprobe sowie der Referenzsubstanzen V_2O_5 und $Na_6V_{10}O_{28} \cdot aq$

und Natriumdekavanadat untersucht. In den Abbildungen 8-12 und 8-13 sind exemplarisch die Nahkantenstrukturen der 4.6 V/Ti(W)- und der 2.6 V/Ti(W)-Probe^(*) sowie beider Referenzsubstanzen gezeigt. Der charakteristische Vorkantenpeak repräsentiert den $1s \rightarrow 3d$ -Übergang, der je nach Koordination und Oxidationszustand des Vanadiums^(*) mehr oder weniger intensiv ist [89]. Sowohl die hoch (> 3 Gew.-%) als auch niedrig (< 3 Gew.-%) beladene Proben zeigen einen Vorkantenpeak, der in Höhe und Energielage mit dem der gezeigten Referenzsubstanzen übereinstimmt. Vanadium liegt demnach in beiden Fällen in der Oxidationsstufe + 5 vor. Die Nahkanten-Feinstruktur der 4.6 V/Ti(W) Probe zeigt insbesondere im dehydratisierten Zustand eine signifikante Ähnlichkeit mit derjenigen des V_2O_5 (Abb. 8-12).

Der Nahkantenbereich des exemplarisch gezeigten 2.6 V/Ti(W)-Katalysators (Abb. 8-13) ist dagegen eher mit demjenigen des Natriumdekavanadates zu vergleichen. Auch in diesem Fall konnte die Existenz zweier verschiedener Vanadiumoxidverbindungen nachgewiesen werden. Da die XANES-Spektroskopie ebenfalls Aufschluß über die direkte chemische Umgebung (Koordination) des Vanadiums liefert, bestätigen die hier gezeigten Ergebnisse diejenigen der MAS-NMR-Untersuchungen.

8.2.4 XP-Spektroskopie

In Abbildung 8-14 sind die XP-Spektren des Wolframoxid-dotierten Trägeroxids Ti(W) sowie der 4.6 V/Ti(W)- und der 2.6 V/Ti(W)-Probe im Bereich des $Ti\ 2p_{3/2}$ - und $Ti\ 2p_{1/2}$ -Signals gezeigt. Während das Signal des unbeladenen Titanoxids eine schmale und gut separierte Doppeltstruktur aufweist, ist es nach der Aufbringung des Vanadiumoxids aufgrund der Existenz unterschiedlich koordinierter Titanoxid-Spezies deutlich verbreitert. Eine direkte Wechselwirkung zwischen Anatas-Oberfläche und der Vanadiumoxid-Verbindung ist demnach wahrscheinlich.

Um ein Tiefenprofil der Katalysatoroberfläche zu erhalten, wurden auch „sputter“-Experimente durchgeführt. Die Ergebnisse sind für beide Katalysatoren im Bereich des $V\ p_{3/2}$ -Signals in den Abbildungen 8-15 und 8-16 dargestellt.

Aufgrund des höheren Vanadiumoxid-Gehalts ist die Bande des 4.6 V/Ti(W)-Katalysators etwas intensiver als diejenige der 2.6 V/Ti(W)-Probe. Bandenlage und -form unterscheiden sich dagegen nur unwesentlich. Deutlich ist jedoch in beiden Fällen die Intensitätsabnahme des XPS-Signals durch die Erosionsbehandlung zu erkennen. Eine Aussage über die genaue Zahl der abgetragenen Atomlagen ist dabei nicht möglich, da entsprechende Vergleichswerte

(*) Die XANES-Spektren weiterer V/Ti-Proben und Referenzsubstanzen sind im Anhang dargestellt. Anhand des Spektrums des V_2O_4 ist der Einfluß der Oxidationsstufe erkennbar.

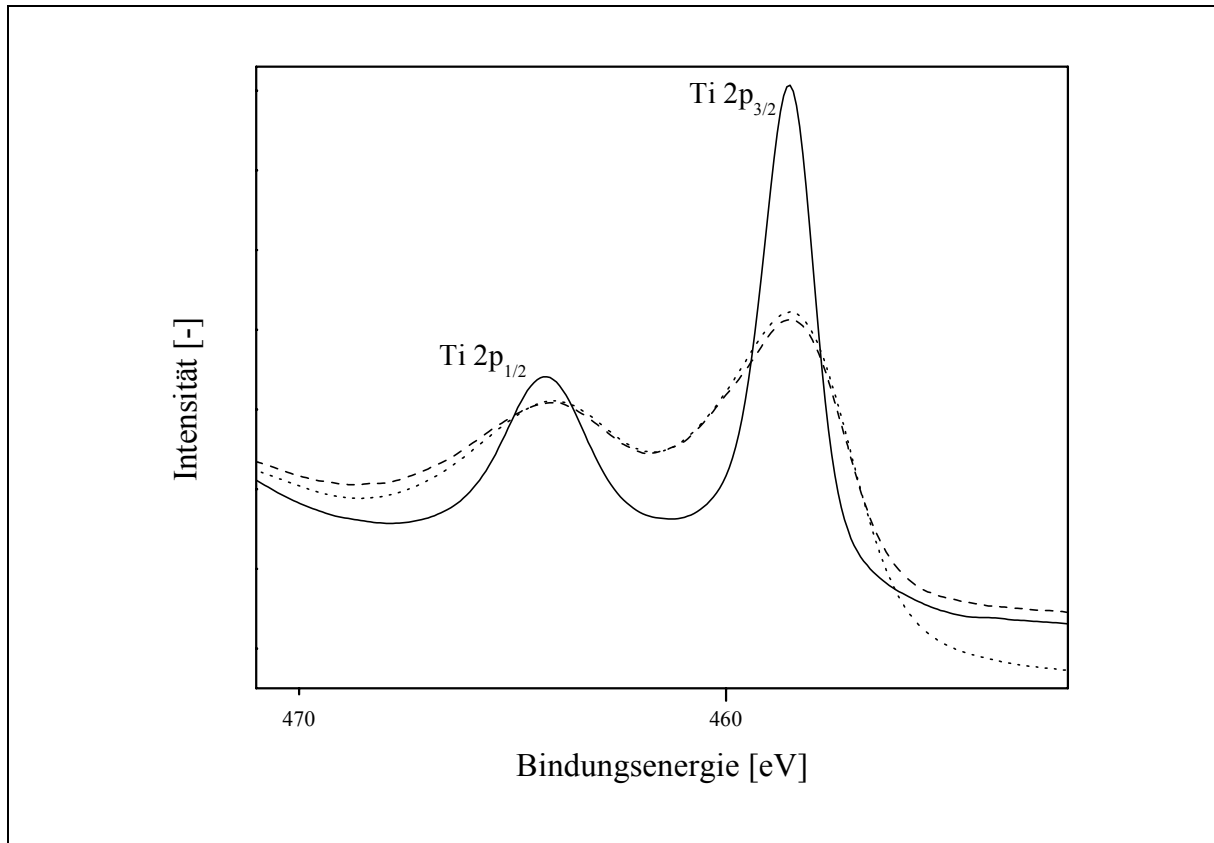


Abb. 8-14: XP-Spektren des Trägeroxids (—) sowie des 4.6 V/Ti(W)- (---) und des 2.6 V/Ti(W)-Katalysators (···) im Bereich des $Ti\ p_{3/2}$ - und $Ti\ p_{1/2}$ -Dublett-Signals

nur von idealen Oberflächen kristalliner Verbindungen wie z. B. V_2O_5 bekannt sind. Man kann jedoch aufgrund der Ergebnisse von einer dünnen Vanadiumoxid-Schicht, möglicherweise einer Monolage ausgehen.

Zur besseren Vergleichbarkeit sind in Tabelle 8-1 die Intensitäten der wichtigsten XPS-Peaks vor und nach der Erosionsbehandlung zusammengefasst.

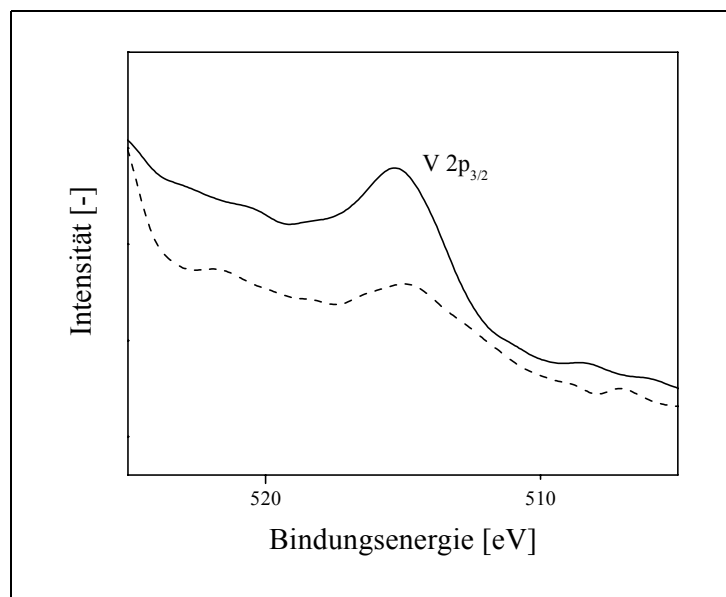
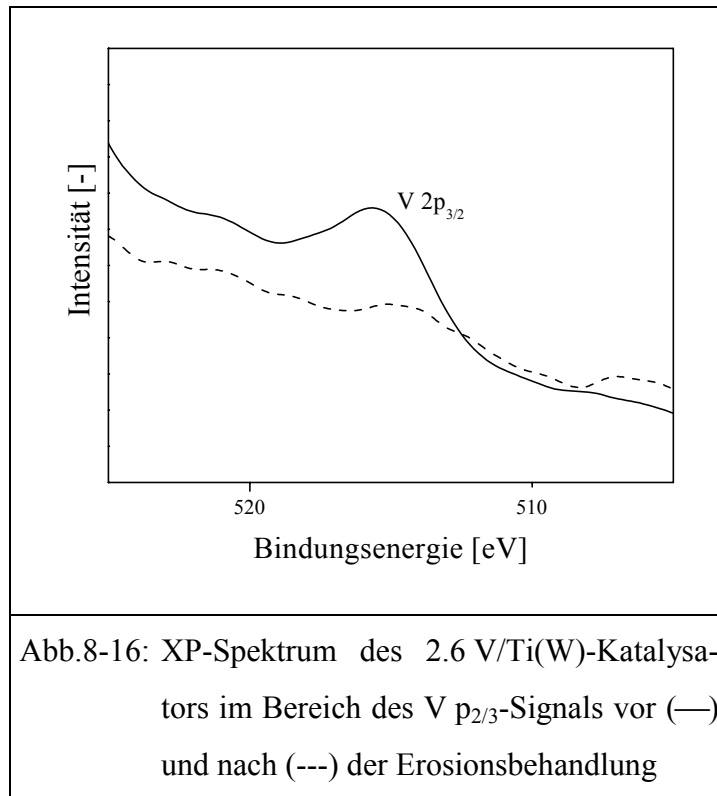


Abb. 8-15: XP-Spektrum des 4.6 V/Ti(W)-Katalysators im Bereich des $V\ p_{2/3}$ -Signals vor (—) und nach (---) der Erosionsbehandlung



Die Integralwerte des Vanadium-Signals ($V 2p_{3/2}$) nehmen bei beiden Katalysatoren, wie in der graphischen Darstellung bereits angedeutet, durch Abtragung der oberen Oberflächenschichten signifikant ab. Dagegen ändert sich die Intensität des W 4f-Signals kaum. Dies stützt die Vermutung, daß entweder Wolframoxid-Cluster oder mehrfach überlagerte Wolframoxid-Schichten an der Titanoxid-Oberfläche vorliegen.

Tab. 8-1: Ergebnisse der quantitativen Auswertungen der XP-Spektren^(*)

| <i>Probenbezeichnung</i> | Ti(W) | | 4.6 V/Ti(W) | | 2.6 V/Ti(W) | |
|---------------------------|--------------|---------|--------------------|---------|--------------------|---------|
| | — | Erosion | — | Erosion | — | Erosion |
| <i>Ti 2p (Dublett)</i> | 18,6 | 20,5 | 15,9 | 17,9 | 16,6 | 17,5 |
| <i>V 2p_{3/2}</i> | — | — | 1,35 | 0,54 | 1,15 | 0,33 |
| <i>W 4f (Multipllett)</i> | 2,60 | 2,82 | 2,64 | 2,42 | 2,6 | 2,53 |

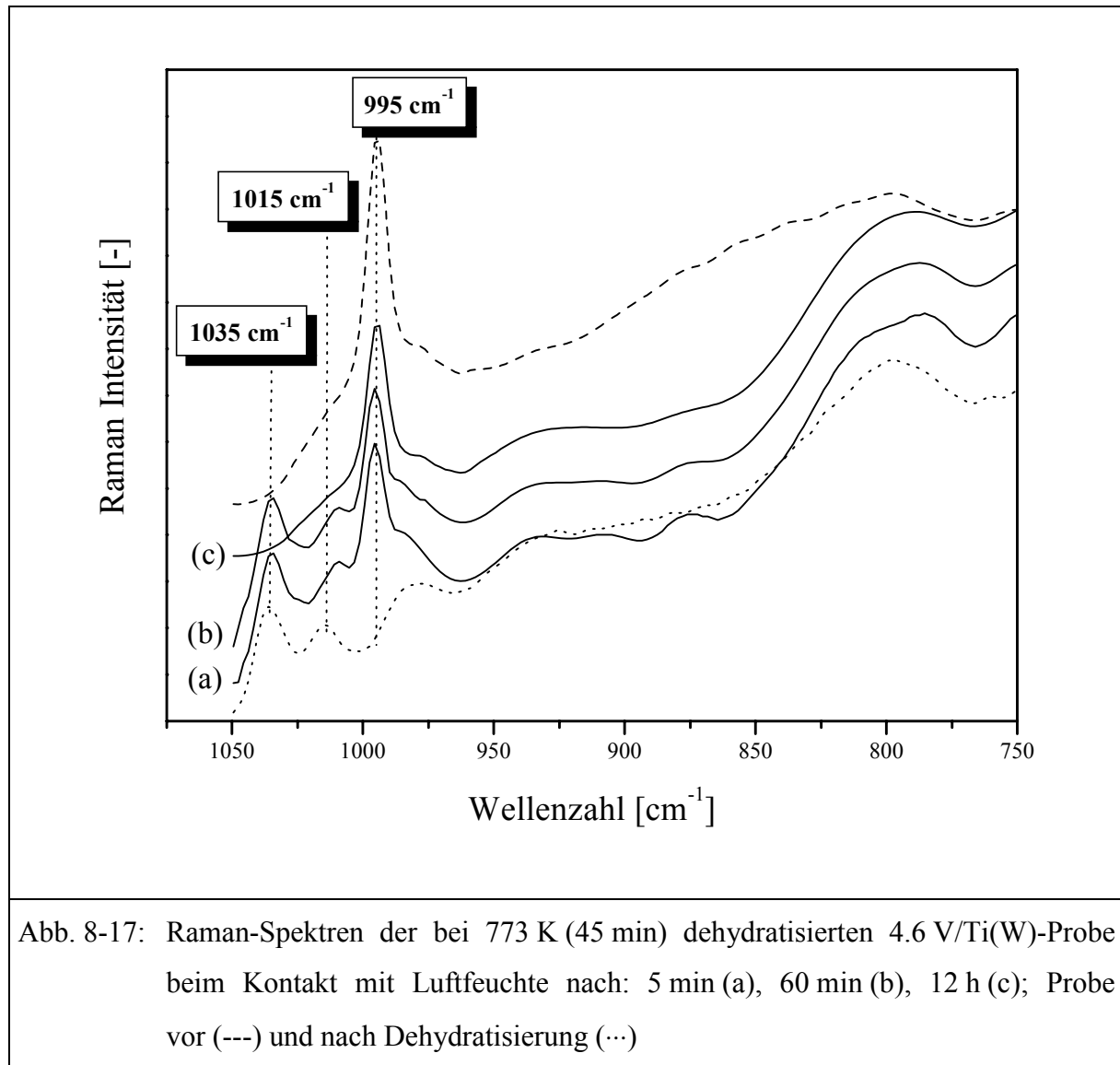
8.3 Untersuchung der aciden Eigenschaften

8.3.1 Raman-Spektroskopie

Abbildung 8-17 zeigt die Raman-Spektren des dehydratisierten 4.6 V/Ti(W)-Katalysators beim Kontakt mit Luft nach unterschiedlichen Zeitabständen. Analog zu den Ergebnissen der 5.0 V/Ti-Probe ist die $\nu_{V=O}$ -Bande bei 995 cm^{-1} nach fünf Minuten wieder mit hoher Intensität vorhanden (vgl. Kap. 6.3.1, Abb. 6-13). Die Hydratisierung der zugeordneten Vanadiumoxidstruktur erfolgt also auch in diesem Fall sehr schnell. Die Intensität des $\nu_{W=O}$ -Raman-Peaks

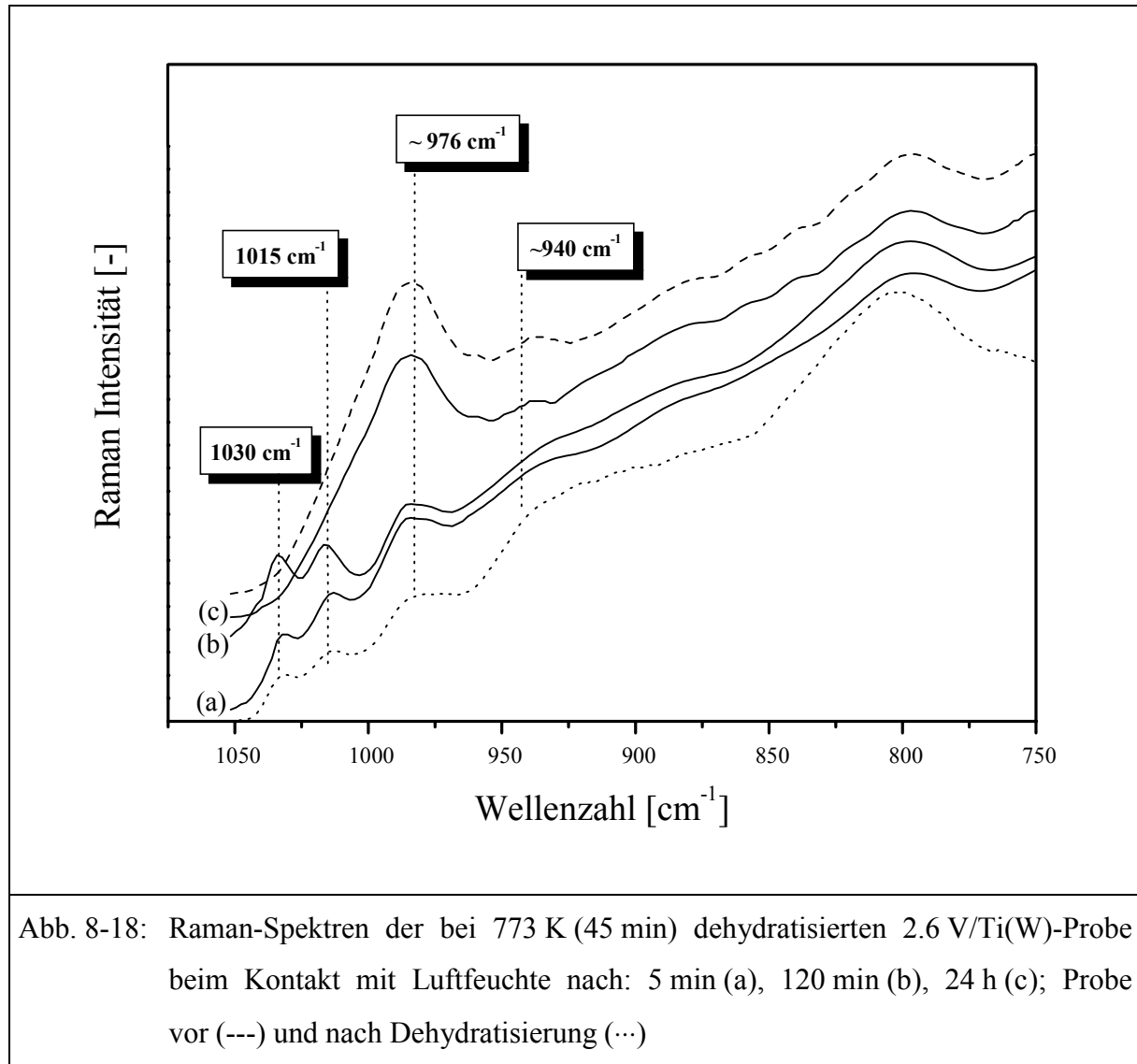
^(*) Die Bindungsenergiewerte der Signalmaxima sind im Anhang zusammengestellt.

der hydratisierten Wolframoxid-Verbindung bei ca. 976 cm^{-1} scheint nach dem Kontakt mit Luftfeuchte ebenfalls etwas höher zu sein. Die Raman-Banden bei 1035 cm^{-1} ($\nu_{V=O}$) und bei 1015 cm^{-1} ($\nu_{W=O}$) verändern sich nicht. Das Spektrum, welches nach einer Stunde aufgezeichnet wurde, unterscheidet sich von dem zuvor aufgenommenen kaum. Erst nach zwölf Stunden sind die Banden bei 1035 cm^{-1} und 1015 cm^{-1} nicht mehr erkennbar. Das Spektrum ist nun wieder mit demjenigen der unbehandelten Probe vergleichbar.



Im Vergleich dazu ist in Abbildung 8-18 das Ergebnis der analogen Untersuchung für den 2.6 V/Ti(W)-Katalysator dargestellt. In diesem Fall tritt im Gegensatz zur zuvor gezeigten Probe nach dem Kontakt mit Luftfeuchte zunächst keine Veränderung ein. Auch nach mehreren Stunden ist die Probe noch nicht hydratisiert. Erst nach 24 Stunden ist die Bande der dehydratisierten Vanadiumoxid-Verbindung bei 1030 cm^{-1} nicht mehr erkennbar, die ursprüngliche Bande bei etwa 930 cm^{-1} ist wieder mit der ursprünglichen Intensität vorhanden.

Ähnliches gilt für die Wolframoxid-Verbindung. Die Hydratisierung ist erst nach 24 Stunden abgeschlossen. Ob die Intensität der $\nu_{\text{W=O}}$ -Bande bei ca. 976 cm^{-1} direkt nach dem Kontakt mit Luft zunimmt, ist dagegen nur schwer zu beurteilen.



8.3.2 In-situ FTIR-Spektroskopie

8.3.2.1 Dehydratisierung der Proben

In Abbildung 8-19 sind die Spektren des an der Oberfläche des 4.6 V/Ti(W)-Katalysators adsorbierten Pyridins bei Behandlung im Vakuum unter Erhöhung der Temperatur dargestellt. Im Vergleich zur ähnlich beladenen 5.0 V/Ti-Probe (vgl. Kap. 6.3.2.1, Abb. 6-15) scheint die Anzahl der Brønsted-Zentren nach Behandlung im Vakuum bei Raumtemperatur noch deut-

lich höher zu sein. Möglicherweise ist die hohe Brønsted-Acidität zum Teil durch die Hydroxy-Gruppen der Wolframoxid-Verbindung (W–OH) an der Anatas-Oberfläche zu begründen. Bedingt durch eine Pyridin-Desorption verringern sich mit zunehmender Konditionierungstemperatur die Intensitäten der L-Py- (1482 cm^{-1}) und der B-Py-Bande (1537 cm^{-1}) kontinuierlich. Anders als bei der 5.0 V/Ti-Probe ändert sich dabei das Verhältnis der Banden-Intensitäten zueinander kaum. Eine signifikante Verminderung der Brønsted-Acidität durch Dehydratisierung der Vanadiumoxid-Verbindung erfolgt in dem hier betrachteten Temperaturbereich nicht. Im entsprechenden Raman-Experiment war eine annähernd vollständige Dehydratisierung sowohl der Vanadiumoxid- als auch der Wolframoxid- Verbindung auch erst bei 773 K im Vakuum möglich (vgl. Kap. 8.2.1.2, Abb. 8-8).

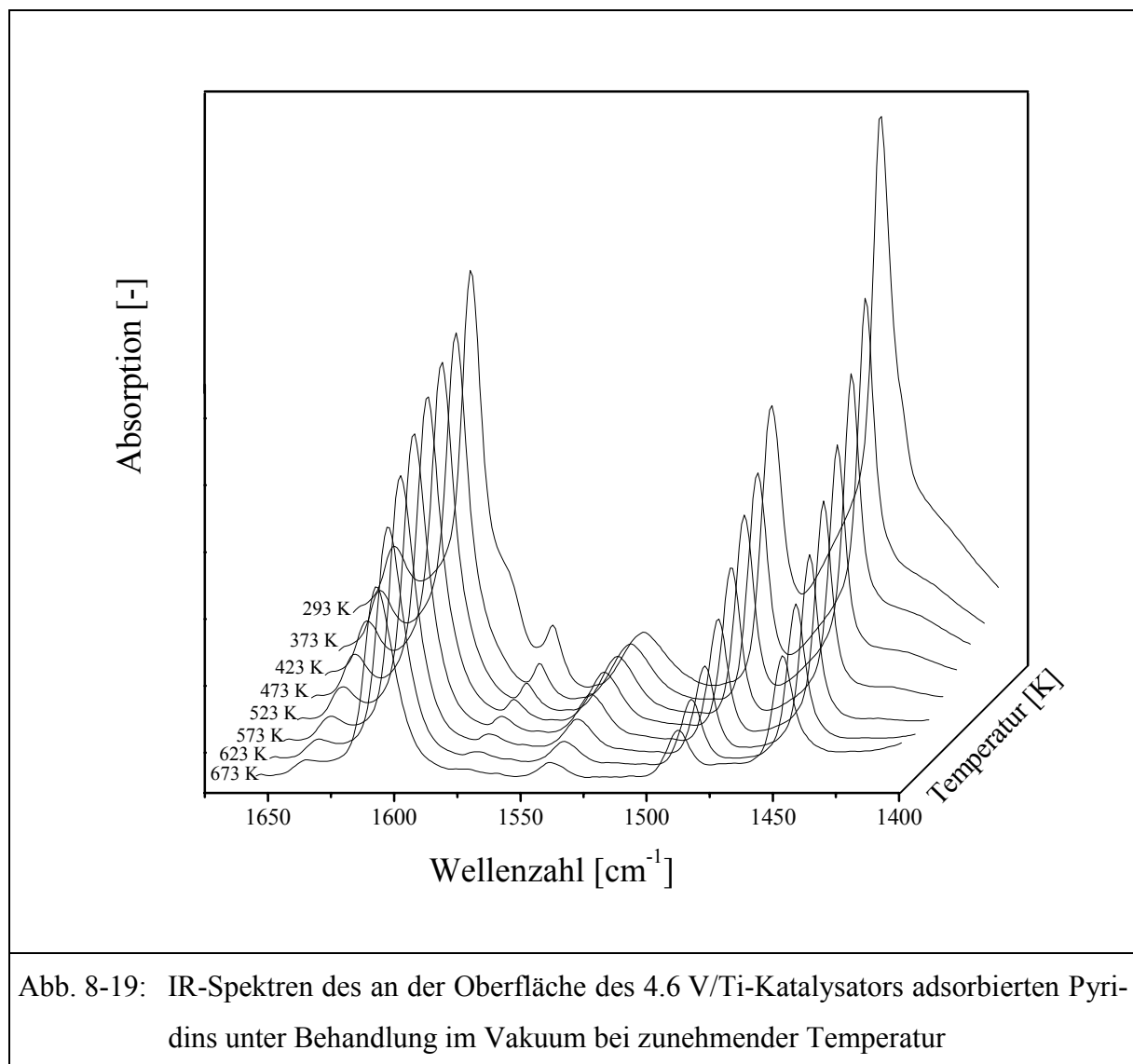


Abb. 8-19: IR-Spektren des an der Oberfläche des 4.6 V/Ti-Katalysators adsorbierten Pyridins unter Behandlung im Vakuum bei zunehmender Temperatur

Der 2.6 V/Ti(W)-Katalysator (Abb. 8-20) weist im Vergleich zur gleich beladenen 2.6 V/Ti-Probe nach Evakuierung bei Raumtemperatur eine deutliche höhere Brønsted-Acidität auf (vgl. Kap. 6.3.2.1, Abb. 6-16). Mit zunehmender Temperatur findet wiederum eine kontinuierliche Desorption des Pyridins statt; die Intensitäten der L-Py- und der B-Py-Bande nehmen jedoch gleichermaßen ab. So können nach Behandlung bei 673 K, ähnlich wie bei der 4.6 V/Ti(W)-Probe, noch Brønsted-Zentren an der Katalysatoroberfläche nachgewiesen werden. Der Katalysator zeigt jedoch nur eine geringe SCR-Selektivität, die zu der hohen Brønsted-Acidität im Widerspruch steht. Zudem erfolgte nach den Ergebnissen des entsprechenden Raman-Experiments die Dehydratisierung der Vanadiumoxid-Verbindung bereits während einer Behandlung im Vakuum bei 523 K (vgl. Kap. 8.2.1.2, Abb. 8-9). Dagegen war die Wolframoxidverbindung nach dieser Konditionierung nicht vollständig dehydratisiert. Möglicherweise handelt es sich demnach bei denjenigen Brønsted-Zentren, die bei hoher Tempera-

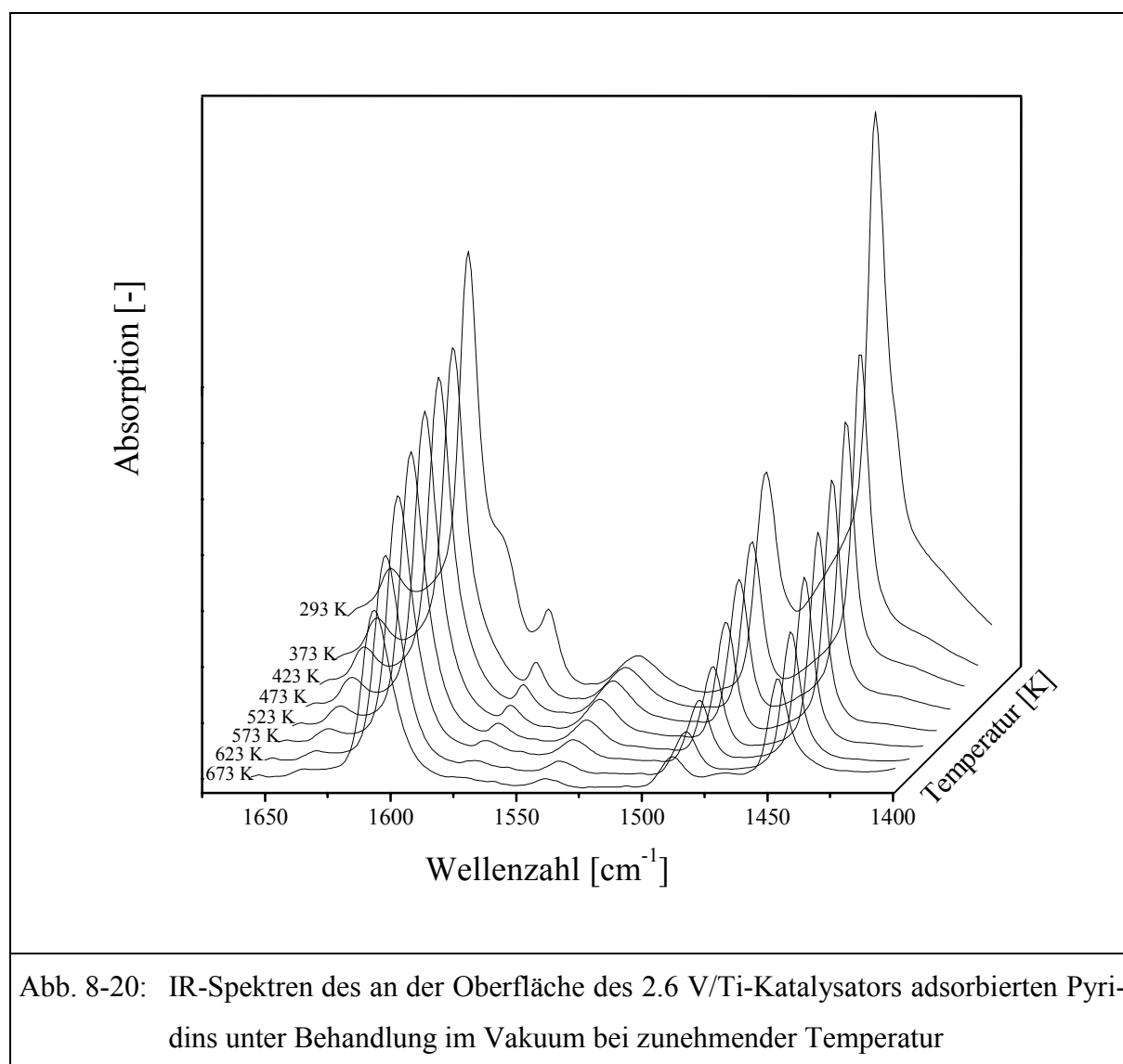


Abb. 8-20: IR-Spektren des an der Oberfläche des 2.6 V/Ti-Katalysators adsorbierten Pyridins unter Behandlung im Vakuum bei zunehmender Temperatur

tur nachgewiesen werden konnten, nicht um Hydroxy-Gruppen der Vanadiumoxid-, sondern um diejenigen der Wolframoxid-Verbindung. Eine Unterscheidung beider Hydroxy-Verbindungen anhand der IR-Spektren des adsorbierten Pyridins ist nicht möglich. Dagegen vermindert sich die Zahl der Vanadiumhydroxy-Gruppen mit zunehmender Temperatur aufgrund der Dehydratisierung vermutlich relativ schnell, womit sich die geringe Selektivität des 2.6 V/Ti-Katalysators erklären ließe. Die zur Klärung notwendige in-situ-Untersuchung des Wolframoxid-dotierten Titanoxids (Ti(W)) war allerdings nicht möglich, da sich das Pulver nicht zu einem „wafer“ pressen ließ.

8.3.2.2 Behandlung der dehydratisierten Proben mit Wasserdampf

In Abbildung 8-21 ist das FTIR-Spektrum der dehydratisierten und mit Pyridin behandelten 4.6 V/Ti(W)-Katalysatorprobe vor und nach der Behandlung mit Wasserdampf bei Raumtemperatur gezeigt. Vergleichbar zum Verhalten der 5.0 V/Ti-Probe (vgl. Kap. 6.3.2.2, Abb. 6-17) erfolgt auch in diesem Fall infolge der Adsorption von Wasser eine deutliche Zunahme der Brønsted-Acidität. Gleichzeitig nimmt die Anzahl der Lewissäure-Zentren ab.

Anders als beim 2.6 V/Ti-Katalysator ist bei der entsprechenden dehydratisierten 2.6 V/Ti(W)-Probe nach der Behandlung mit Wasserdampf ebenfalls eine leichte Zunahme der Brønsted-Acidität zu beobachten (Abb. 8-22).

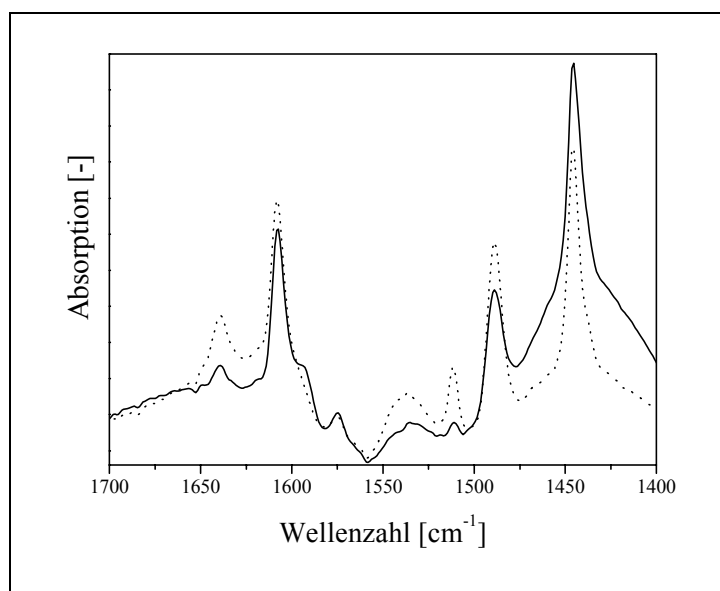


Abb. 8-21: FTIR-Spektrum des an der dehydratisierten 4.6 V/Ti(W)-Probe adsorbierten Pyridins vor und nach einstündiger Behandlung mit Wasserdampf bei Raumtemperatur

Wie anhand der ermittelten Integralwerte der charakteristischen L-Py- und B-Py-Banden erkennbar, ist die Veränderung geringer als im Falle der 4.6 V/Ti(W)-Probe (Tab. 8-2).

Vermutlich ist wiederum die Existenz des Wolframoxids an der Katalysatoroberfläche für die Regenerierung der Brønstedsäure-Zentren verantwortlich.

Ob die Erhöhung der Brønsted-Acidität jedoch auf eine zahlenmäßige Zunahme der W-OH-

oder V–OH-Gruppen zurückzuführen ist, läßt sich nicht feststellen. Wie bereits erwähnt, war eine Untersuchung des unbeladenen Wolframoxid-dotierten Trägeroxids (Ti(W)) nicht möglich. Aufgrund der Ergebnisse der entsprechenden Raman-Untersuchung, bei welcher eine Hydratisierung der 2.6 V/Ti-Probe erst nach 24 Stunden beobachtet wurde, ist eine Regeneration der V–OH-Gruppen in diesem Fall eher unwahrscheinlich.

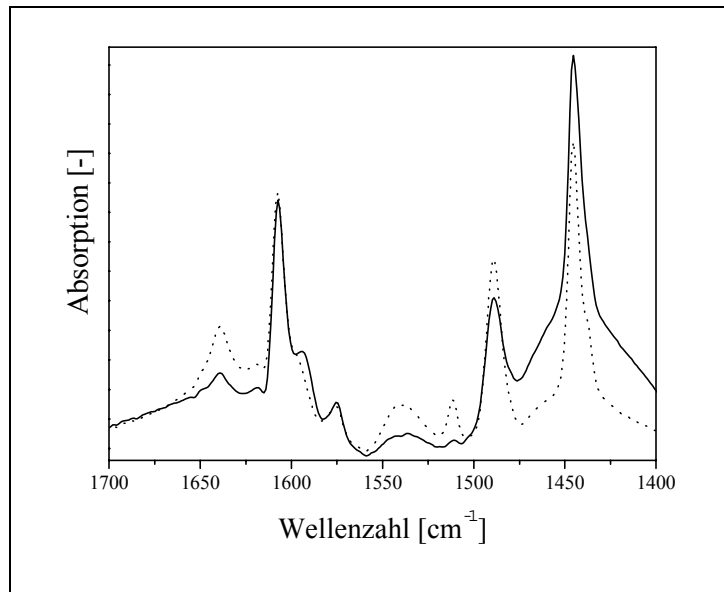


Abb. 8-22: FTIR-Spektrum des an der dehydratisierten 2.6 V/Ti(W)-Probe adsorbierten Pyridins vor und nach Behandlung mit Wasserdampf bei Raumtemperatur

Tab. 8-2: Integralwerte der charakteristischen L-Py- und B-Py-Banden vor und nach einer Behandlung der dehydratisierten Proben mit Wasserdampf bei Raumtemperatur

| Probe | | Brønsted-Pyridin | Lewis-Pyridin | L-Py/B-Py |
|-------------|-----------------------------|------------------|---------------|-----------|
| 4.6 V/Ti(W) | vor Wasserdampf-Behandlung | 0,3 | 2,9 | 9,7 |
| | nach Wasserdampf-Behandlung | 0,8 | 2,7 | 3,4 |
| 2.6 V/Ti(W) | vor Wasserdampf-Behandlung | 0,6 | 4,1 | 6,8 |
| | nach Wasserdampf-Behandlung | 1,3 | 3,9 | 3 |

9. Untersuchung der V/W/Ti-Katalysatoren

9.1 Aktivitäts- und Selektivitätsuntersuchungen

9.1.1 NO_x-Umsatz mit Wasser im Eduktgas

Abbildung 9-1 zeigt den NO_x-Umsatz, die Abbildungen 9-2 und 9-3 die zugehörigen Konzentrationen des Reduktionsmittels NH₃ sowie von Lachgas an unterschiedlich beladenen V/W/Ti-Katalysatoren als Funktion der Temperatur.

Die Trägerkontakte zeigen trotz einer vergleichsweise niedrigen Vanadiumoxid-Beladung eine relativ hohe Selektivität. So erfolgt die SCR-Reaktion am 2.8 V/2.2 W/Ti-Katalysator auch bei hohen Temperaturen selektiv zu N₂ und H₂O. In einem Temperaturbereich von 600 bis 773 K liegt der NO_x-Umsatz nur wenig unter dem maximal möglichen Wert von 0.9. Eine Emission von Lachgas ist nicht zu beobachten. Bei den V/Ti- oder V/Ti(W)-Katalysatorsystemen konnte ein vergleichbares Ergebnis bezüglich der Selektivität nur im Fall des 4.6 V/Ti(W)-Katalysators beobachtet werden (vgl. Kap. 8.1.1), der jedoch eine deutliche höhere Vanadiumoxid-Beladung aufweist.

Auch die Selektivität des 2.0 V/3.4 W/Ti-Katalysators ist vergleichsweise hoch. Der NO_x-Umsatz bei Temperaturen oberhalb von 600 K erreicht zwar nicht mehr das mögliche Maximum von 0,9, jedoch wird in diesem Fall das Reduktionsmittel nicht vollständig verbraucht; anstelle mangelnder Selektivität ist in diesem Fall eher eine zu geringe Aktivität der Grund für einen unvollständigen Umsatz. Die N₂O-Konzentration im Bereich von 500 bis 650 K ist mit einem maximalen Wert von etwa 20 ppm vergleichsweise gering.

Die Selektivität der 1.1 V/4.4 W/Ti-Probe ist im Gegensatz zu den zuvor angesprochenen V/W/Ti-Katalysatoren dagegen gering. Bei hohen Temperaturen ist eine starke Oxidation des Reduktionsmittels zu erkennen. Trotz eines fast vollständigen Verbrauchs des Reduktionsmittels ist der NO_x-Umsatz kleiner als 0,5; die Emission von Lachgas mit einem Maximum von etwa 90 vppm bei 575 K ist sehr hoch. Die Selektivität des 1.2 V/Ti(W)- und insbesondere des 1.1 V/Ti-Katalysator ist jedoch noch wesentlich geringer (vgl. Kap. 6.1.1 und 8.1.1).

Durch gleichzeitige Aufbringung von Vanadium- und Wolframoxid auf die Trägeroxidoberfläche können selektive SCR-Katalysatoren somit mit deutlich geringerer Vanadiumoxid-Beladung realisiert werden.

Abb. 9-1: NO_x-Umsatz an unterschiedlichen V/W/Ti-Katalysatoren als Funktion der Austrittstemperatur

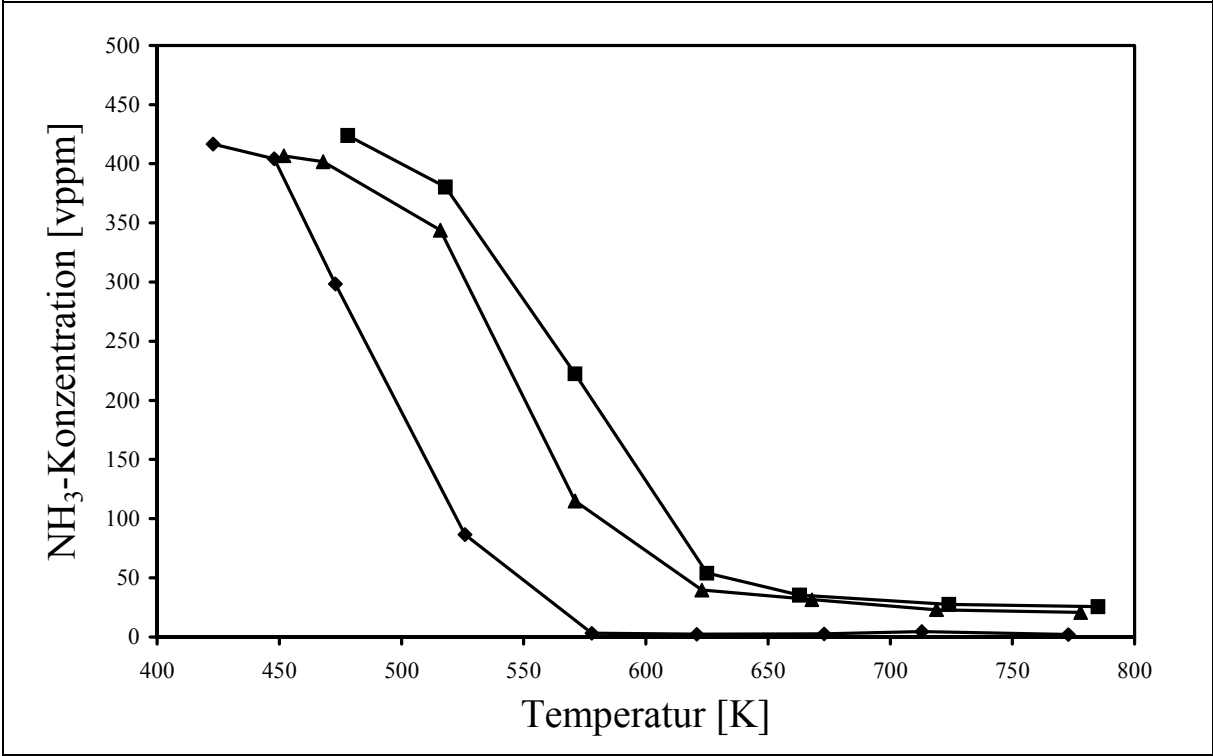
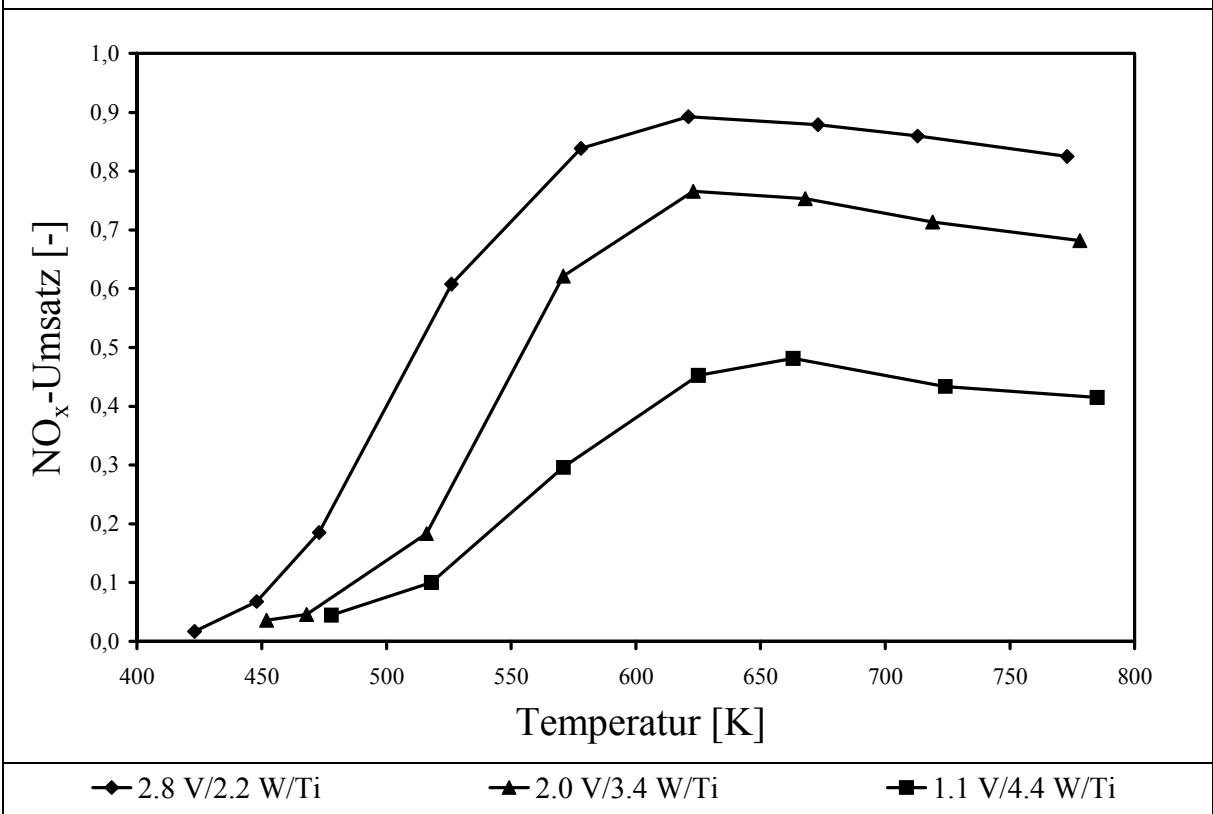
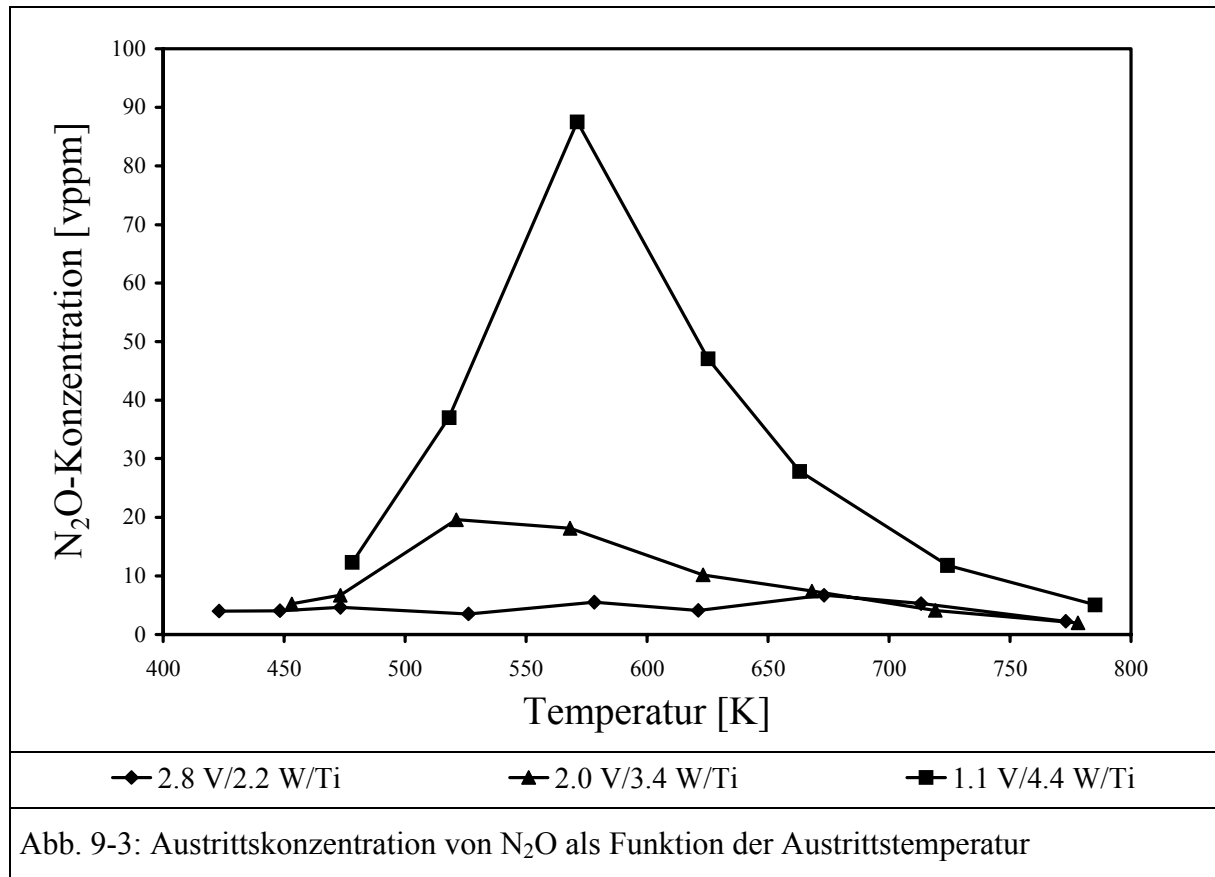
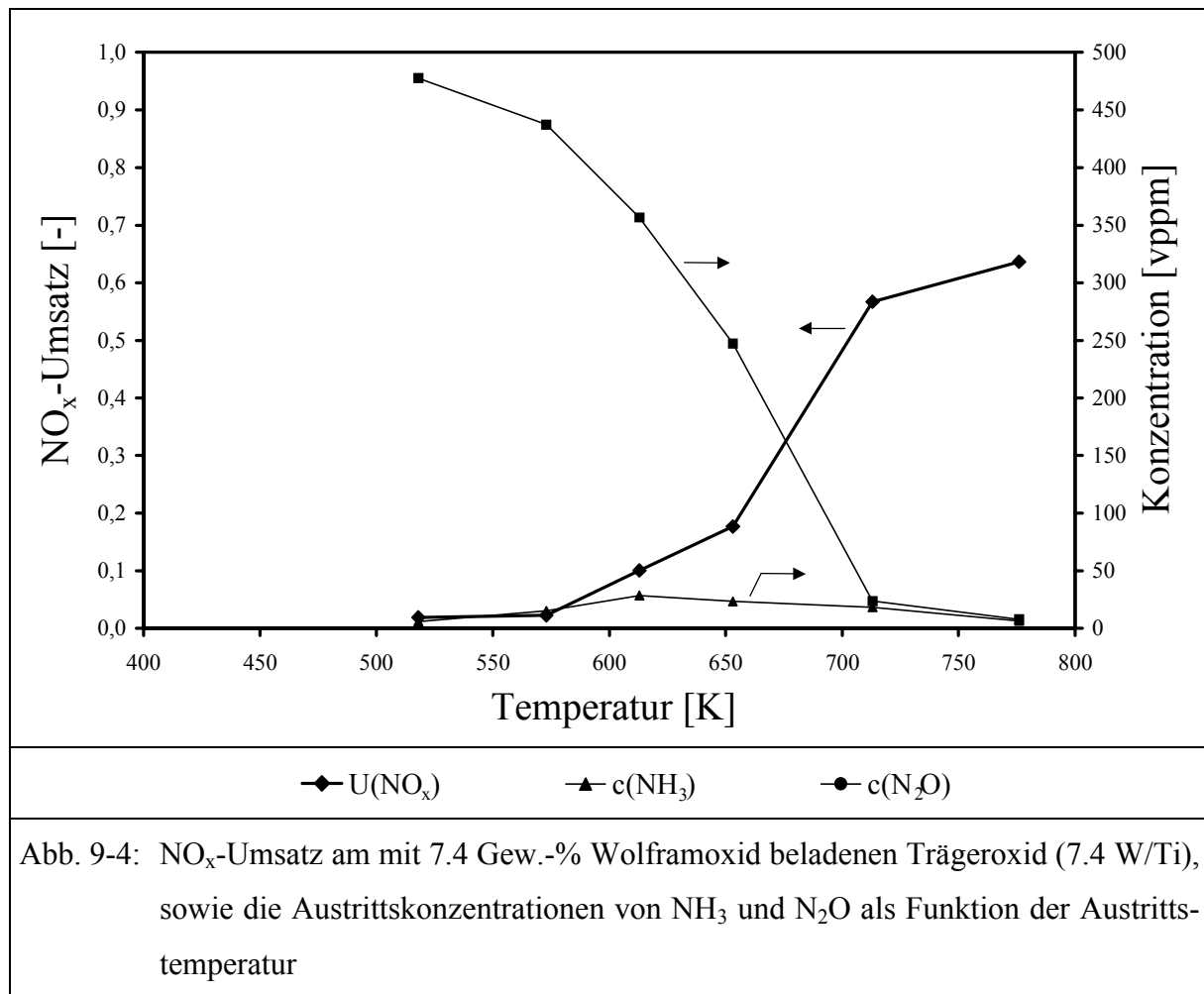


Abb. 9-2: Austrittskonzentration von NH₃ als Funktion der Austrittstemperatur



Um den Einfluß des Promotors auf die katalytischen Eigenschaften zu ermitteln, wurde ein Katalysator hergestellt, der ausschließlich mit Wolframoxid beladen ist. In Abbildung 9-4 ist die SCR-Aktivität und -Selektivität der entsprechenden 7.4 W/Ti-Probe dargestellt. Das katalytische Verhalten ähnelt stark demjenigen des Wolframoxid-dotierten Titanoxids (Ti(W)), welches eine etwas höhere Wolframoxid-Konzentration von 9,7 Gewichtsprozent aufweist (vgl. Kap. 8.1.1).

Die Konversion von NO_x beginnt in merklichem Umfang bei 600 K; bei einer Temperatur von 775 K wird ein Umsatz von 0,6 erreicht. Bei hohen Temperaturen erfolgt eine teilweise Oxidation des Reduktionsmittels zu NO_x, wodurch sich der unvollständige Umsatz trotz des fast vollständigen NH₃-Verbrauchs erklären läßt. Zusätzlich wird eine leichte N₂O-Emission im Bereich von 600 bis 750 K beobachtet. Im Vergleich zum nicht dotierten Titanoxid (Ti) sind Umsatz und insbesondere Selektivität höher (vgl. Kap. 6.1.1, Abb. 6-4). Der Einsatz des Wolframoxids als alleinige aktive Komponente ermöglicht demnach nicht eine Erzielung der gewünschten NO_x-Umsätze. Vielmehr sind wahrscheinlich die Wechselwirkungen zwischen aktiver Komponente und gleichzeitig aufgebrachtem Promotor von entscheidender Bedeutung für die vergleichsweise hohe Selektivität der V/W/Ti-Katalysatoren.



9.1.2 NO_x-Umsatz ohne Wasser im Eduktgas

Die Abbildungen 9-5 und 9-6 zeigen den NO_x-Umsatz und die Austrittskonzentrationen von NH₃ und N₂O als Funktion der Temperatur an zwei unterschiedlich beladenen V/W/Ti-Katalysatorproben mit und ohne Wasser im Eduktgas.

Das Verhalten der 2.8 V/2.2 W/Ti - Probe in Abwesenheit von Wasser ist vergleichbar mit dem der hochbeladenen V/Ti- und V/Ti(W)-Katalysatoren. Im Temperaturbereich unterhalb 500 K ist die Aktivität etwas höher. Die Selektivität nimmt bei hohen Temperaturen (> 650 K) dagegen deutlich ab. Neben einer signifikanten Lachgas-Emission ist eine leichte Minderung des NO_x-Umsatzes zu erkennen. Ein Teil des Ammoniaks wird unter Bildung von Stickstoffoxiden oxidiert oder reagiert mit NO zu N₂O.

Im Gegensatz dazu wird die Selektivität der 1.1 V/4.4 W/Ti Probe nicht durch die An- oder Abwesenheit von Wasser beeinflusst. Auch in diesem Fall wird lediglich die Aktivität im gesamten Temperaturbereich etwas erhöht.

Abb. 9-5: NO_x-Umsatz am 2.8 V/2.2 W/Ti-Katalysator sowie die Austrittskonzentrationen von N₂O und NH₃ bei An- oder Abwesenheit von Wasser im Eduktgas

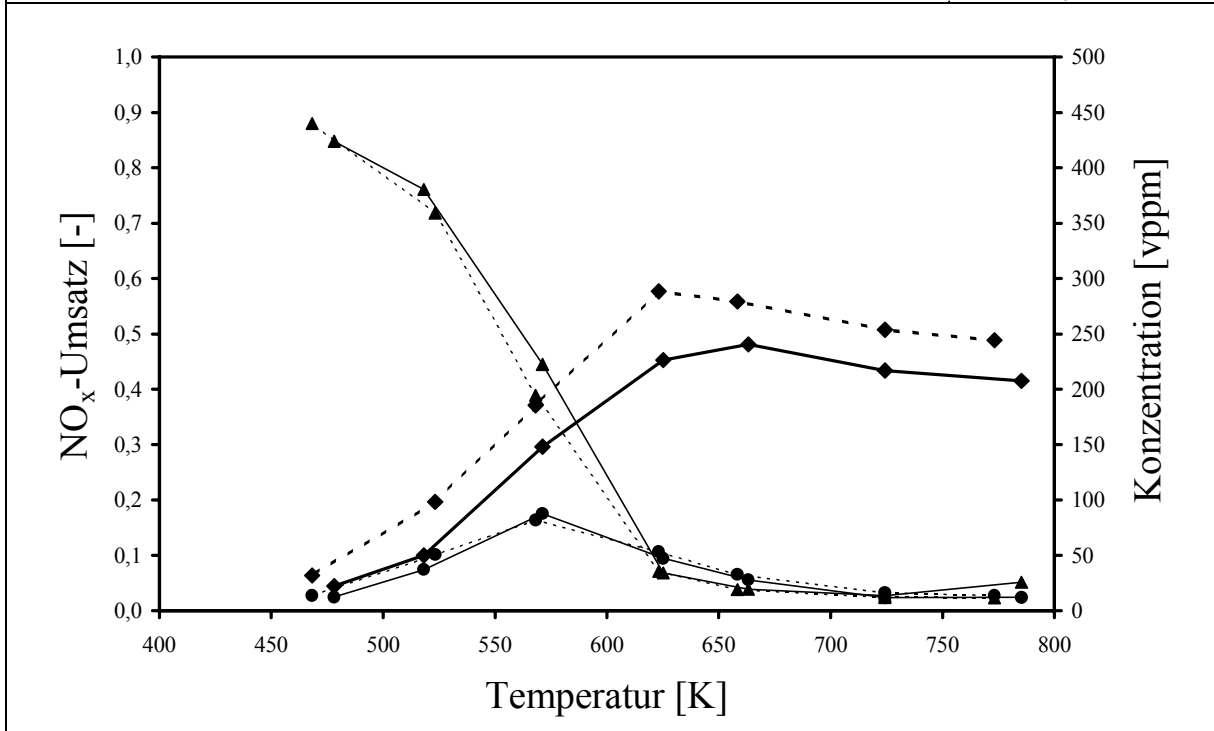
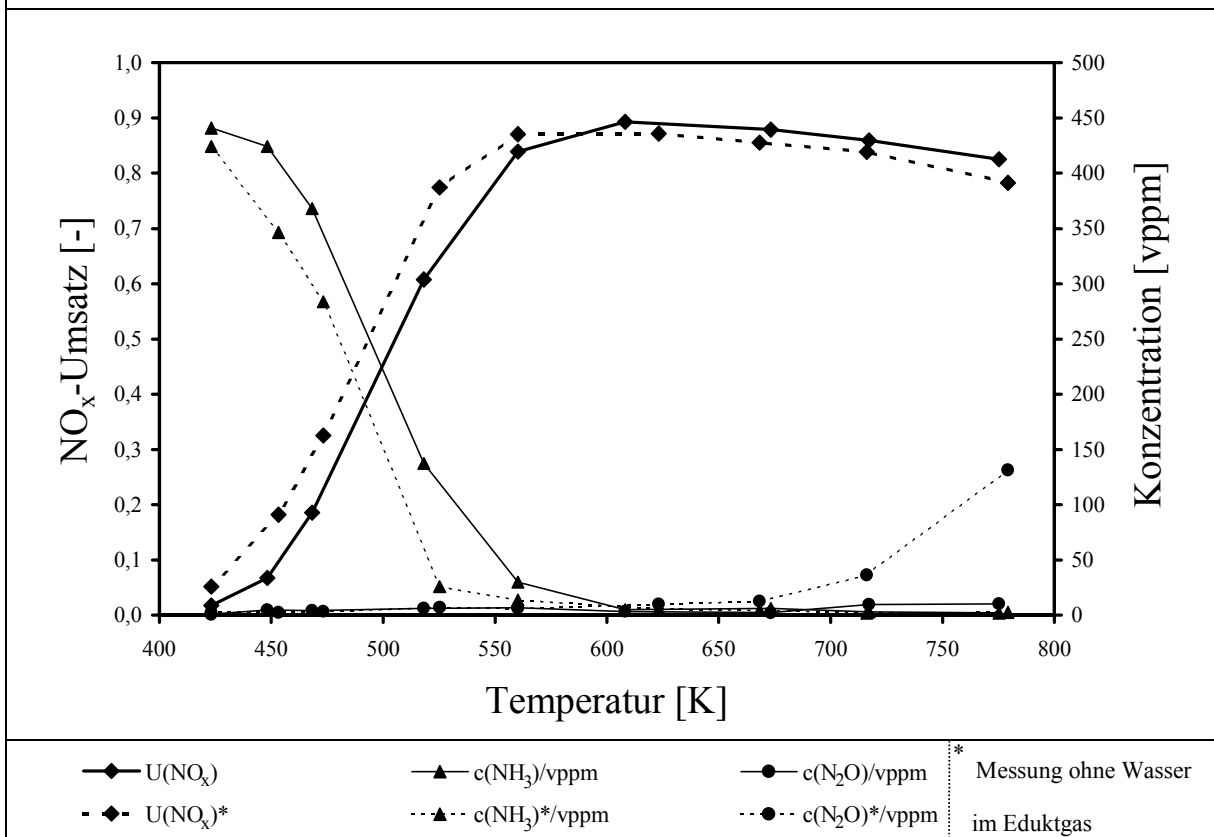


Abb. 9-6: NO_x-Umsatz am 1.1 V/4.4 W/Ti-Katalysator sowie die Austrittskonzentrationen von N₂O und NH₃ bei An- oder Abwesenheit von Wasser im Eduktgas

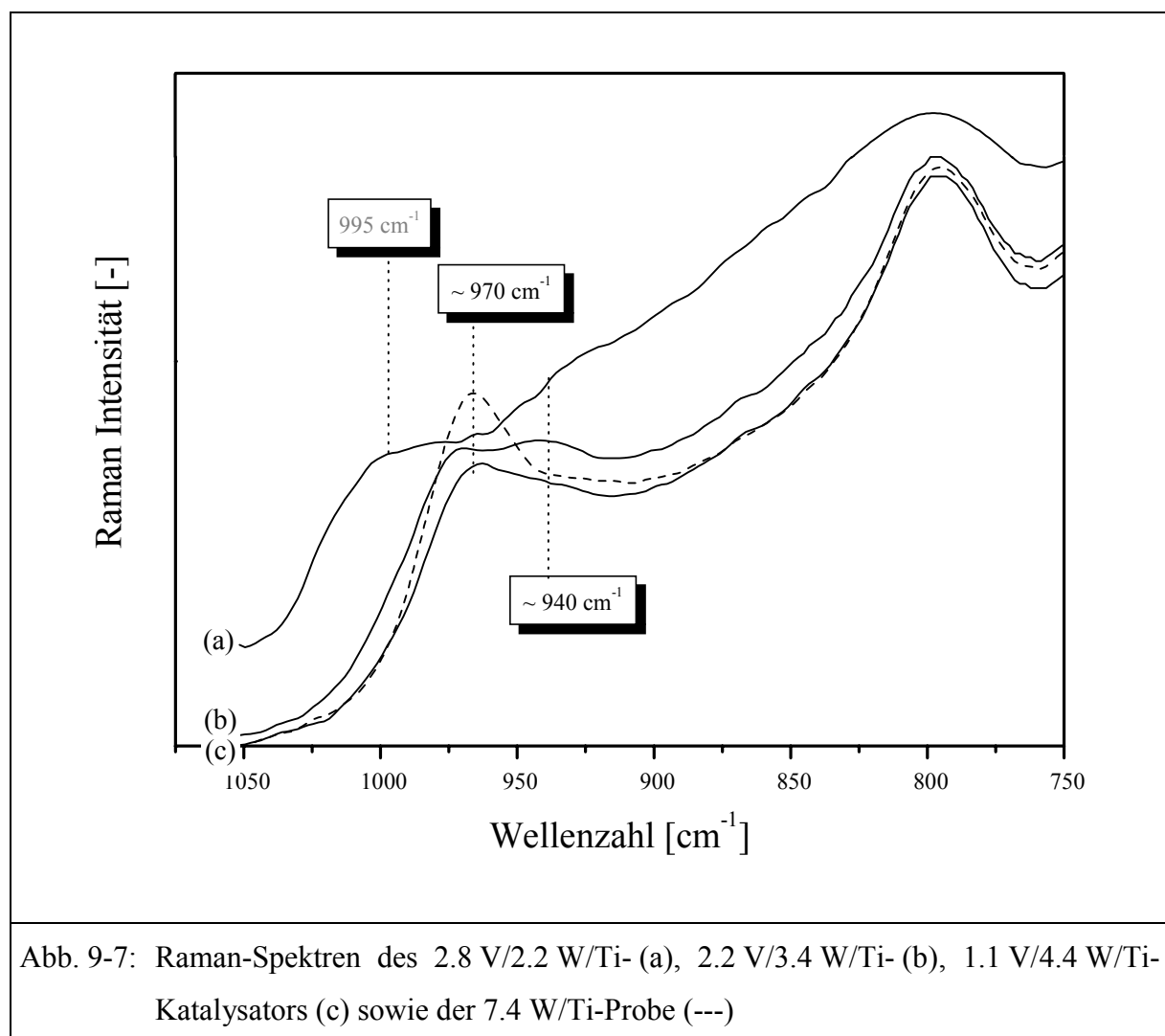
9.2 Strukturuntersuchungen

9.2.1 Raman-Spektroskopie

9.2.1.1 Untersuchung der unbehandelten Proben

Abbildung 9-7 zeigt die Raman-Spektren der V/W/Ti-Modellkatalysatoren. Im Fall der zwei Proben mit geringerer Vanadiumoxid-Konzentration (< 2.5 Gew.-%) ist sowohl die $\nu_{V=O}$ -Bande bei etwa 940 cm^{-1} als auch die $\nu_{W=O}$ -Bande bei etwa 970 cm^{-1} zu erkennen. Zum Vergleich ist zusätzlich das Raman-Spektrum des nur mit Wolframoxid beladenen Trägeroxidpulvers (7.4 W/Ti) dargestellt.

Im Fall des 2.8 V/2.2 W/Ti-Katalysators erweist sich eine Interpretation des Raman-Spektrums als schwierig. Neben einer kaum erkennbaren breiten Bande bei etwa 940 cm^{-1} sind zwischen 980 und 1010 cm^{-1} eine oder eventuell zwei weitere schwache Banden zu erkennen.



9.2.1.2 Untersuchung der dehydratisierten Proben

Auch im Fall der V/W/Ti-Katalysatoren wurden Raman-Spektren dehydratisierter Proben aufgenommen. In Abbildung 9-8 ist das Ergebnis für den 2.8 V/2.2 W/Ti-Katalysator dargestellt. Nach der 45 minütigen Behandlung im Hochvakuum ist sowohl die intensive Bande des dehydratisierten Vanadiumoxids bei etwa 1035 cm^{-1} , als auch diejenige des dehydratisierten Wolframoxids bei 1015 cm^{-1} zu erkennen. Eine Beurteilung über die Vollständigkeit der Dehydratisierung ist in diesem Fall aufgrund der schwachen Raman-Banden im unbehandelten Zustand kaum möglich.

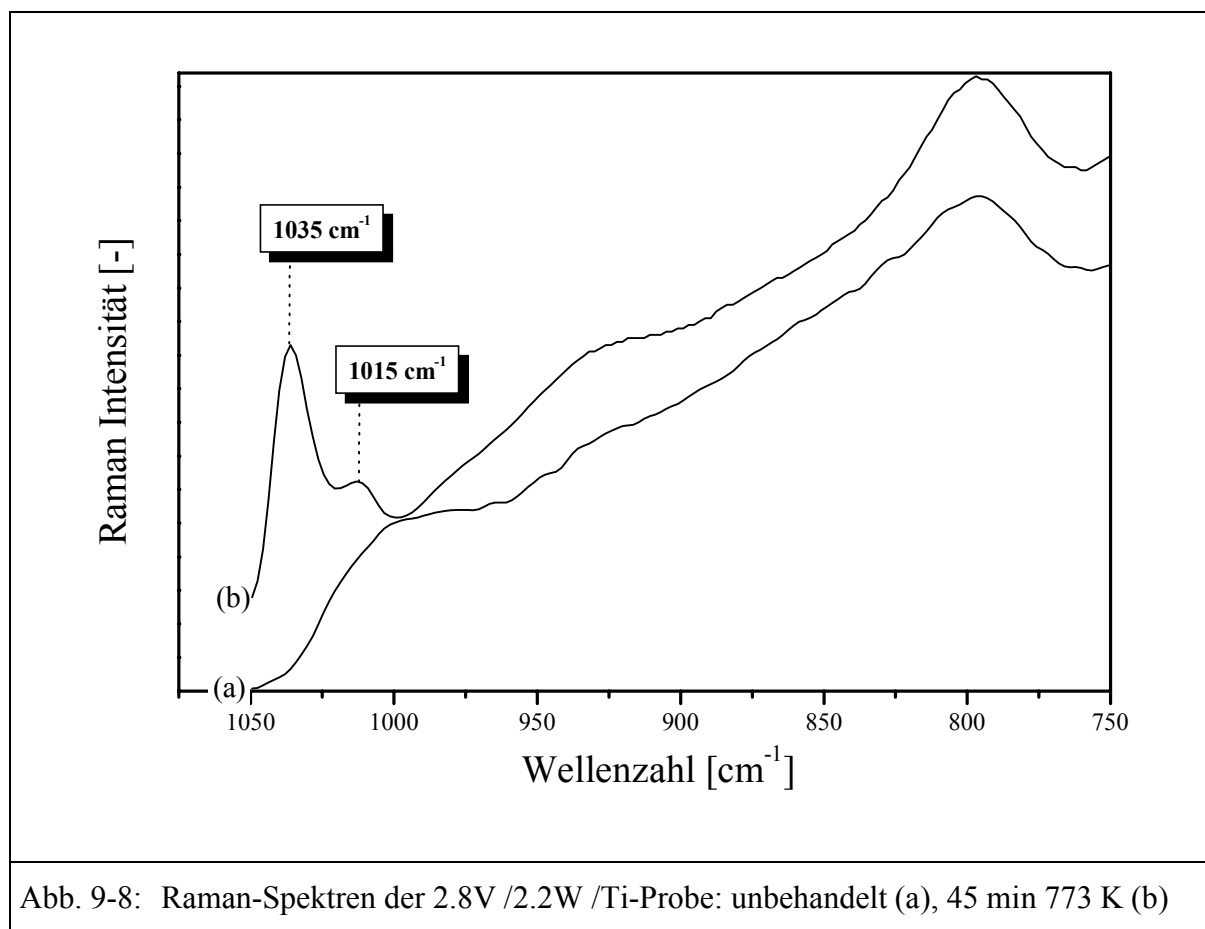
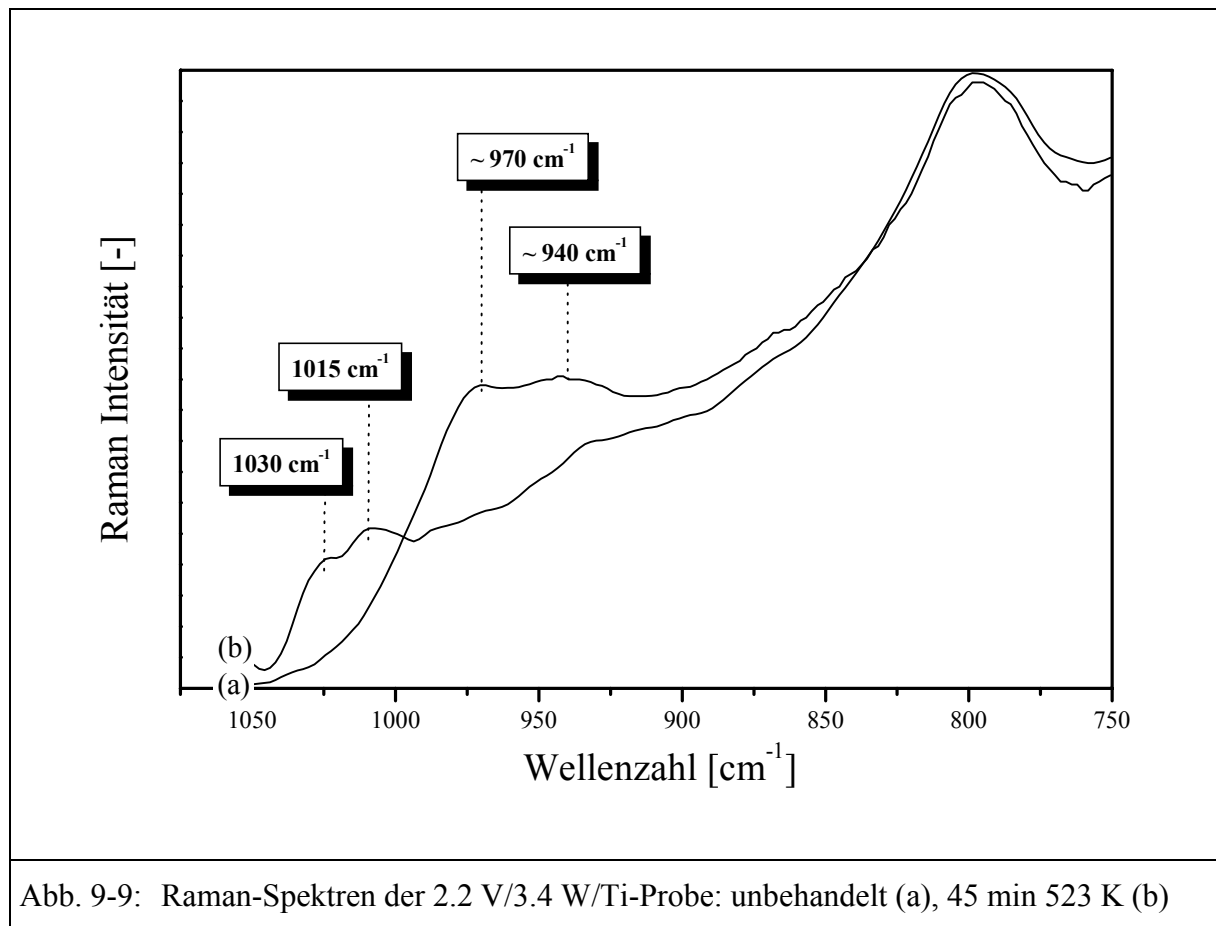


Abb. 9-8: Raman-Spektren der 2.8V /2.2W /Ti-Probe: unbehandelt (a), 45 min 773 K (b)

Im Fall der 2.2 V/3.4 W/Ti-Probe sind nach der Evakuierung bei 523 K die Banden der hydratisierten Spezies bei etwa 940 cm^{-1} ($\nu_{\text{V=O}}$ -Schwingung) und 970 cm^{-1} ($\nu_{\text{W=O}}$ -Schwingung) vollständig verschwunden; die entsprechenden Banden im dehydratisierten Zustand bei 1030 cm^{-1} und 1015 cm^{-1} sind deutlich zu erkennen (Abb. 9-9). Im Gegensatz zu den V/Ti(W)-Katalysatoren wird in diesem Fall auch die Wolframoxidverbindung annähernd vollständig dehydratisiert (vgl. Kap. 8.2.1.2, Abb. 8-9).



9.2.2 MAS-NMR-Spektroskopie

Zur weiteren Strukturuntersuchung wurden MAS-NMR-Spektren zweier V/W/Ti-Katalysatoren aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9-10 dargestellt. Sowohl der 2.8 V/ 2.2 W/Ti- als auch der 2.2V/3.4W/Ti-Katalysator zeigen eine Vanadium-Koordination, die derjenigen der niedrig beladenen V/Ti- und V/Ti(W)-Proben (< 3 Gew.-% Vanadiumoxid) entspricht. Die isotrope chemische Verschiebung von -510 ± 10 ppm liegt wiederum im Bereich der ersten beiden Zentrallinien des Natriumdeka- vandats. Das Seitenbandensignalmuster ist bezüglich Form und spektraler Breite wiederum mit demjenigen des Bleimetavandats vergleichbar.

Insbesondere im Fall der 2.8 V/ 2.2 W/Ti-Probe überrascht dieses Ergebnis, da die bisher beschriebenen Katalysatoren der V/Ti- und V/Ti(W)-Gruppe mit vergleichbaren katalytischen Eigenschaften eine V_2O_5 -ähnliche Vanadium-Koordination aufwiesen.

Im Fall der V/Ti/W-Katalysatoren können die Unterschiede bezüglich der Selektivität demnach nicht auf die Existenz unterschiedlicher Vanadiumoxid-Strukturen zurückgeführt werden.

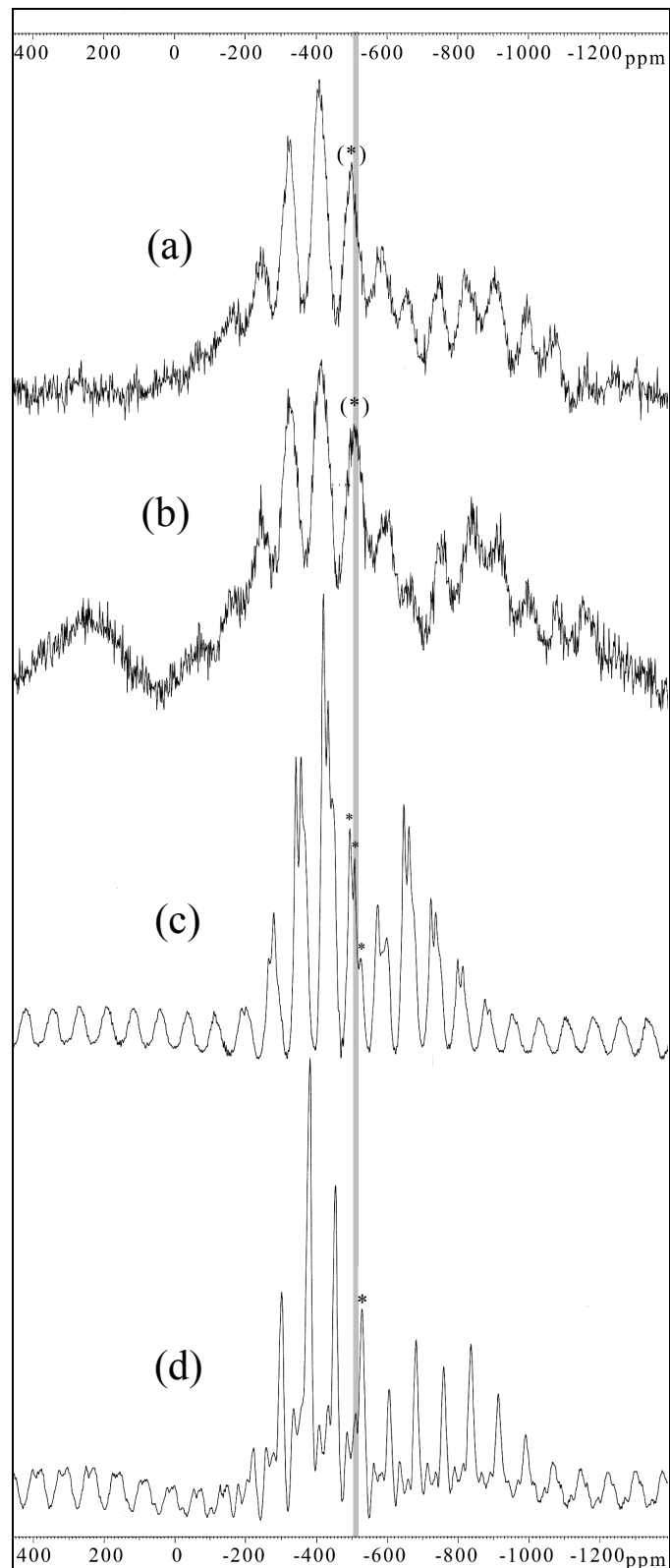


Abb. 9-10: ^{51}V -MAS-NMR-Spektren der 2.8 V/ 2.2 W/Ti- (a) und 2.2 V/ 3.4 W/Ti-Katalysatorprobe(b) sowie der Referenzsubstanzen $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot \text{aq}$ (c) und $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$ (d) (* = Zentrallinie(n))

9.3 Untersuchung der aciden Eigenschaften

9.3.1 Raman-Spektroskopie

Abbildung 9-11 zeigt die Raman-Spektren des dehydratisierten 2.8 V/2.2 W/Ti-Katalysators nach dem Kontakt mit Luft. Da eine eindeutige Zuordnung der wenig intensiven Banden im hydratisierten Zustand kaum möglich war, ist eine Aussage über den Status der Hydratisierung in diesem Fall schwierig. Im Vergleich zum dehydratisierten Zustand ist jedoch nach kurzem Kontakt mit Luft eine sehr schwache Bande bei etwa 980 cm^{-1} zu erkennen, die der hydratisierten Wolframoxidverbindung zugeordnet werden könnte. Die Banden der dehydratisierten Spezies bei 1035 und 1015 cm^{-1} sind dagegen mit unverminderter Intensität vorhanden. Erst nach zwölf Stunden ähnelt das Raman-Spektrum wieder demjenigen vor der Konditionierung. Es sind Banden bei etwa 1000 , 980 und 950 cm^{-1} zu erkennen.

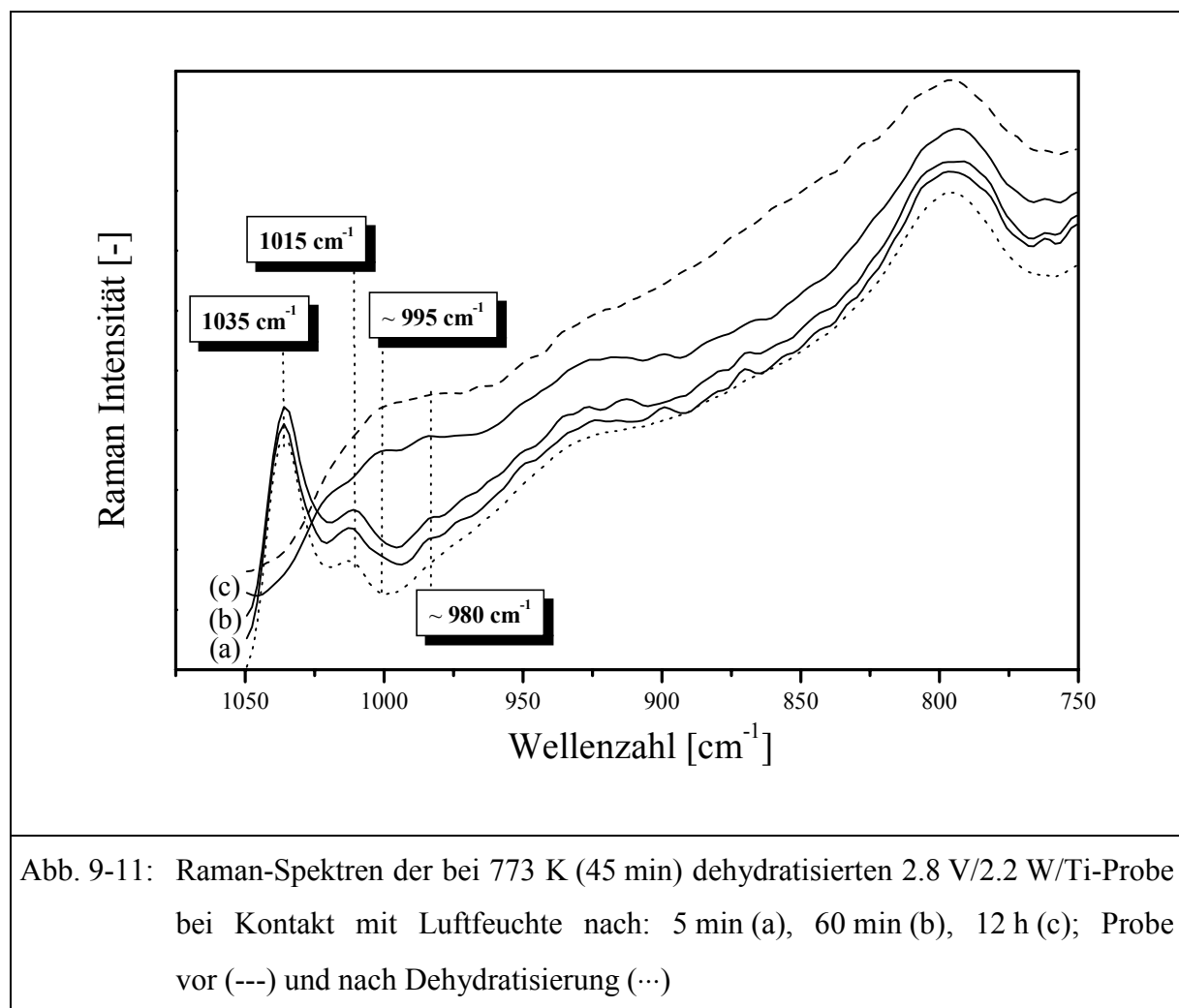
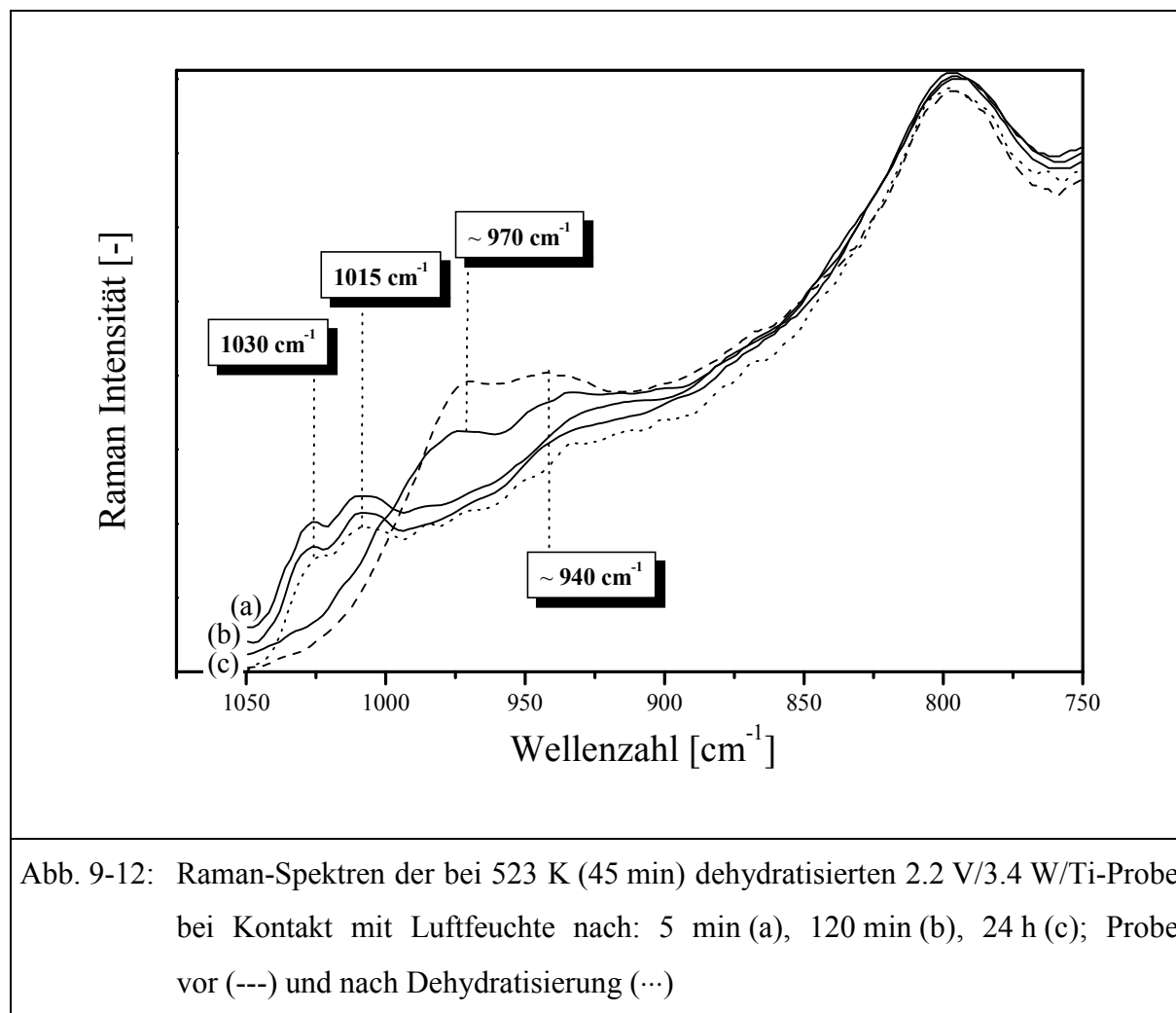


Abb. 9-11: Raman-Spektren der bei 773 K (45 min) dehydratisierten 2.8 V/2.2 W/Ti-Probe bei Kontakt mit Luftfeuchte nach: 5 min (a), 60 min (b), 12 h (c); Probe vor (---) und nach Dehydratisierung (...)



Nach Kontakt der dehydratisierten 2.2V/3.4W/Ti-Probe mit Luft tritt zunächst keine Veränderung des Raman-Spektrums ein (Abb. 9-12). Auch nach zwei Stunden sind die Banden bei 1030 und 1015 cm^{-1} in voller Intensität vorhanden, eine Hydratisierung ist nicht erfolgt. Erst nach 24 Stunden gleicht das Spektrum wieder dem der unbehandelten Katalysatorprobe.

9.3.2 In-situ FTIR-Spektroskopie

9.3.2.1 Dehydratisierung der Proben

In Abbildung 9-13 sind die Spektren des an der Oberfläche des 2.8 V/2.2 W/Ti-Katalysators adsorbierten Pyridins nach Behandlung im Vakuum bei zunehmender Temperatur dargestellt. Im Vergleich zu den aciden Eigenschaften des 2.6 V/Ti-Katalysators (vgl. Kap. 6.3.2.1, Abb. 6-16) ist in diesem Fall eine deutlich höhere Brønsted -Acidität nach Behandlung bei Raumtemperatur im Vakuum zu erkennen. Mit zunehmender Temperatur nehmen die Intensitäten der B-Py- (1537 cm^{-1}) und der L-Py-Bande (1482 cm^{-1}) aufgrund der Pyridin-Desorption

kontinuierlich und in gleichem Maße ab. Die Brønsted-Zentren sind noch bei hohen Temperaturen nachweisbar.

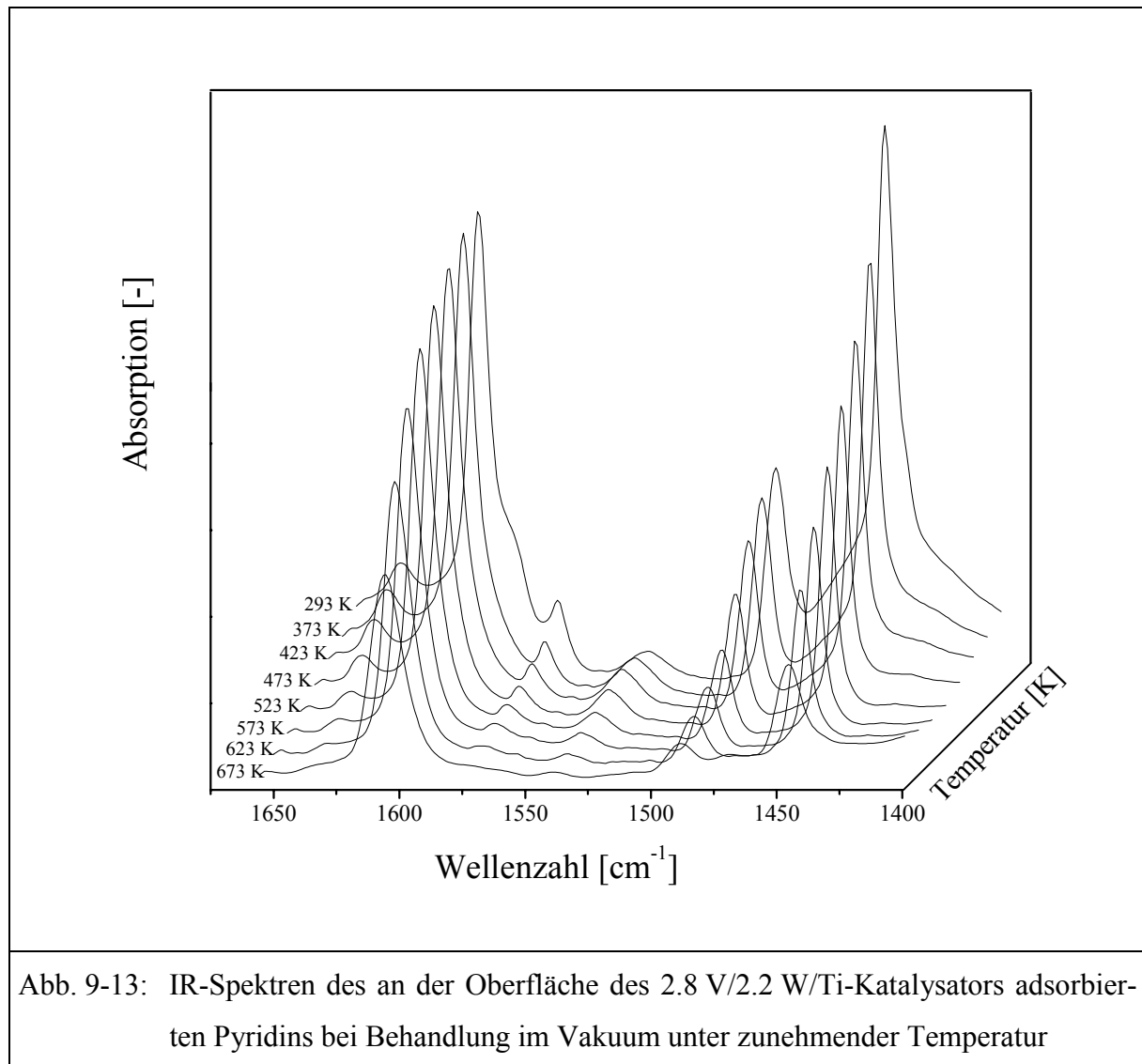
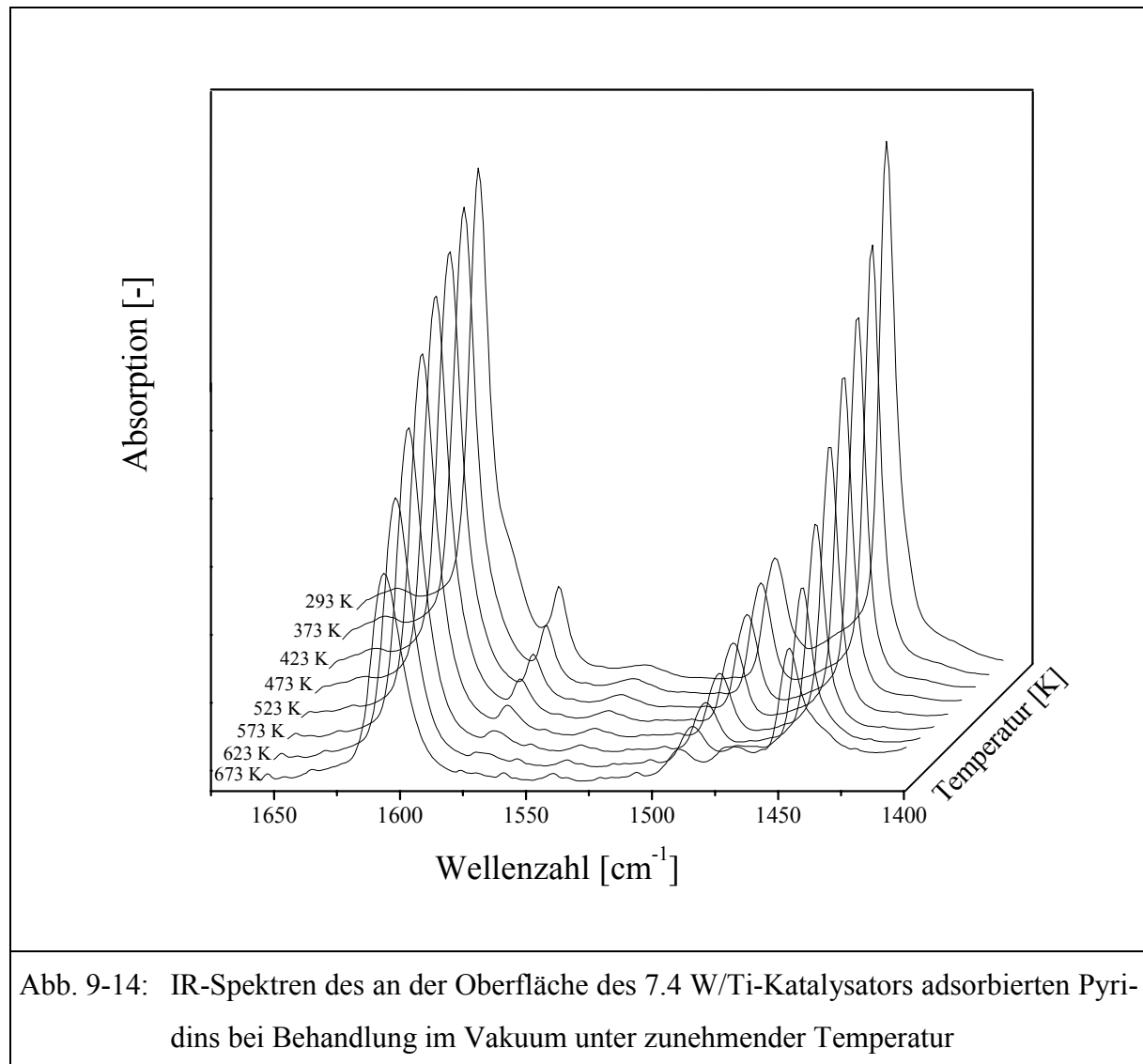


Abb. 9-13: IR-Spektren des an der Oberfläche des 2.8 V/2.2 W/Ti-Katalysators adsorbierten Pyridins bei Behandlung im Vakuum unter zunehmender Temperatur

Wie schon im Fall der V/Ti(W)-Katalysatoren könnte man vermuten, daß hierfür zum Teil die Hydroxy-Gruppen der Wolframoxid-Verbindung verantwortlich sind. Bei Betrachtung des an der 7.4 W/Ti-Probe adsorbierten Pyridins (Abb. 9-14) wird dieser Verdacht widerlegt. Trotz der relativ hohen Wolframoxid-Beladung ist die Anzahl der Brønsted -Zentren bereits nach einer Behandlung im Vakuum bei Raumtemperatur gering. Mit zunehmender Temperatur nimmt die ohnehin geringe Brønsted-Acidität weiter ab, oberhalb von 523 K sind die entsprechenden Zentren kaum noch nachweisbar. Diese Ergebnisse stimmen mit denjenigen der entsprechenden Raman-Experimente überein, bei denen eine Dehydratisierung der Wolframoxid-Verbindung bereits bei einer Behandlung bei 523 K im Vakuum vollständig verlief (vgl. Kap. 9.2.1.2, Abb. 9-9).

Die bis hin zu hohen Temperaturen nachweisbaren Brønsted-Zentren im Falle des 2.8 V/2.2 W/Ti-Katalysators sind demnach vermutlich auf die Existenz von Vanadiumhydro-



xy-Gruppen zurückzuführen. Damit kann auch die hohe Selektivität des Katalysators erklärt werden.

In Abbildung 9-15 ist das Ergebnis der entsprechenden Untersuchungen am 2.2 V/3.4 W/Ti-Katalysator dargestellt. Im Vergleich zur V/W/Ti-Probe mit höherer Vanadiumoxid-Beladung ist die Anzahl der Brønsted-Zentren nach Evakuierung im Vakuum bei Raumtemperatur zwar geringer, sie übertrifft jedoch diejenige der niedrig beladenen V/Ti-Proben deutlich. Bei einer Temperatur von 573 K ist noch eine gewisse Brønsted-Acidität nachweisbar. Dieses Ergebnis steht etwas im Gegensatz zu demjenigen der entsprechenden Raman-Untersuchung, nach welcher sowohl die Vanadium- als auch die Wolframoxid-Verbindung bereits nach einer Behandlung bei 523 K vollständig dehydratisiert war. Dennoch könnte das hier vorliegende

Ergebnis der Untersuchung der Säurestärke eine Erklärung für die vergleichsweise hohe Selektivität der 2.2 V/3.4 W/Ti-Probe sein.

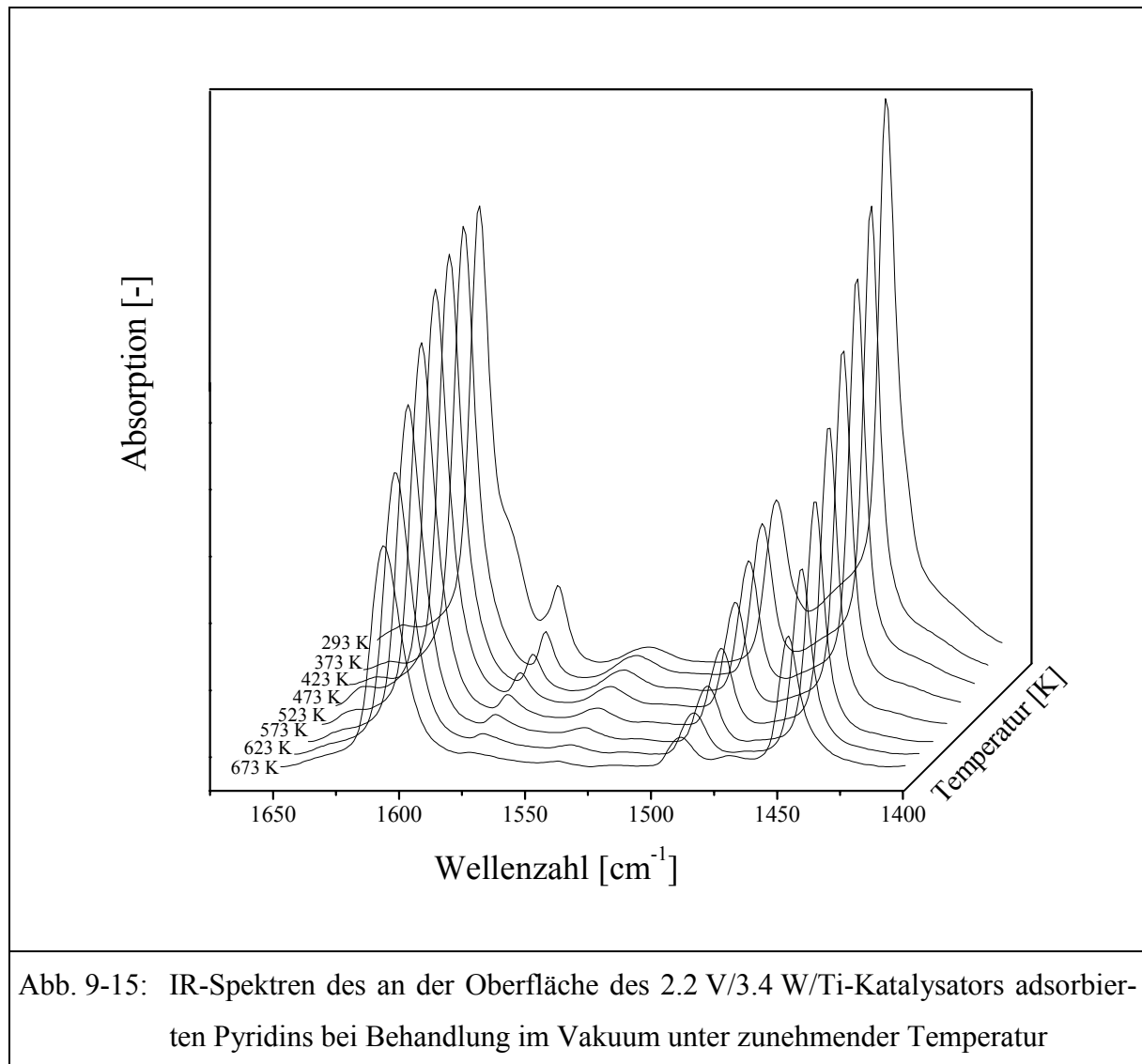


Abb. 9-15: IR-Spektren des an der Oberfläche des 2.2 V/3.4 W/Ti-Katalysators adsorbier-ten Pyridins bei Behandlung im Vakuum unter zunehmender Temperatur

9.3.2.2 Behandlung der dehydratisierten Proben mit Wasserdampf

Behandelt man die dehydratisierte und mit Pyridin behandelte 2.8 V/2.2 W/Ti-Probe bei Raumtemperatur mit Wasserdampf, so ist eine deutliche Zunahme der Brønsted-Säure-Zentren bei gleichzeitiger Abnahme der Lewis-Säure-Zentren festzustellen (Abb. 9-16). Das relative Verhältnis von Lewis- zu Brønsted-Zentren hat sich von etwa 6,7:1 (L-Py/B-Py) vor der Behandlung auf 2,3:1 (L-Py/B-Py) um fast den Faktor drei nach der Behandlung vermindert (Tab. 9-1). Im Vergleich dazu war beim 2.6 V/Ti-Katalysator, der eine ähnliche Vanadiumoxid-Beladung aufweist, keine nennenswerte Veränderung aufgetreten (vgl. Kap. 8.3.2.2).

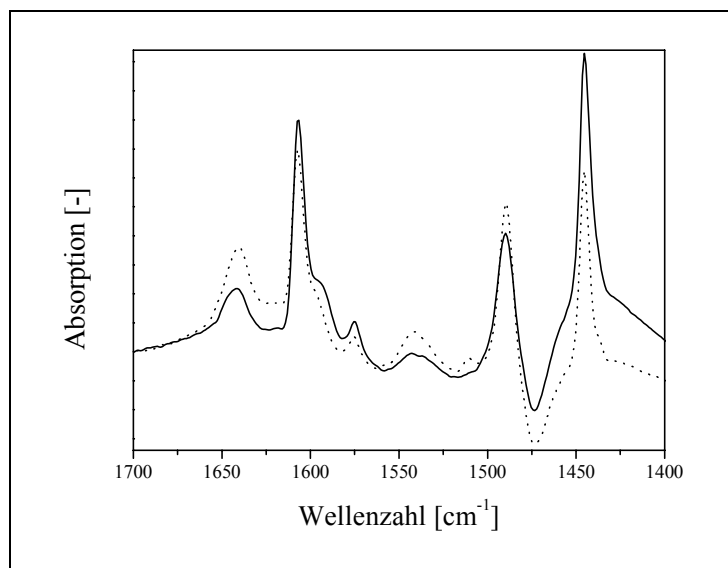


Abb. 9-16: FTIR-Spektrum des an der dehydratisierten 2.8 V/2.2 W/Ti-Probe adsorbierten Pyridin vor und nach einstündiger Behandlung mit Wasserdampf bei Raumtemperatur

Auch beim 2.2 V/3.4 W/Ti-Katalysator ist eine zahlenmäßig deutliche Erhöhung der Brønsted-Säure-Zentren unter gleichzeitiger Verminderung der Lewis-Acidität durch eine Adsorption von Wasser festzustellen (Abb. 9-17). Dieses Ergebnis steht wiederum im Gegensatz zu den Ergebnissen der entsprechenden Raman-Messung, wonach eine Hydratisierung erst nach vielen Stunden erfolgte (vgl. Kap. 9.3.1, Abb. 9-12).

Um festzustellen, ob die im Vergleich zu den V/Ti-Katalysatoren beobachteten Unterschiede

bezüglich der Regenerierung der Brønsted-Säure-Zentren durch die Anwesenheit des Promotors Wolframoxid an der Katalysatoroberfläche zu erklären ist, wurde zusätzlich mit der 7.4 W/Ti-Probe untersucht.

Tab. 9-1: Integralwerte der charakteristischen L-Py- und B-Py-Banden vor und nach einer Behandlung der dehydratisierten Proben mit Wasserdampf bei Raumtemperatur

| Probe | | Brønsted-Pyridin | Lewis-Pyridin | LPy/BPy |
|---------------------|-----------------------------|------------------|---------------|---------|
| 2.8V/2.2W/Ti | vor Wasserdampf-Behandlung | 0,6 | 4,0 | 6,7 |
| | nach Wasserdampf-Behandlung | 1,2 | 2,8 | 2,3 |
| 2.2V/3.4W/Ti | vor Wasserdampf-Behandlung | 0,5 | 5,7 | 11,4 |
| | nach Wasserdampf-Behandlung | 1,0 | 5,1 | 5,1 |
| 7.4W/Ti | vor Wasserdampf-Behandlung | 0,6 | 4,4 | 7,3 |
| | Nach Wasserdampf-Behandlung | 0,8 | 4,2 | 5,3 |

Das Ergebnis ist in Abbildung 9-18 dargestellt. Die zugehörigen Intensitätsverhältnisse der charakteristischen Banden vor und nach der Wasserdampfbehandlung sind in Tabelle 9-1 zusammengestellt.

Obwohl die Konzentration des Wolframoxids mit 7.4 Gewichtsprozent relativ hoch ist, ist die Veränderung der aciden Eigenschaften durch die Wasserdampfbehandlung relativ gering.

Die beobachtete Regenerierung der Brønsted-Zentren im Fall der V/W/Ti-Katalysatoren ist dem-

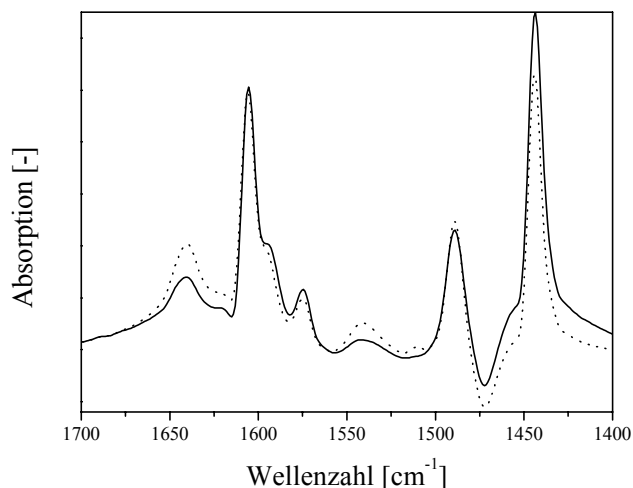


Abb. 9-17: FTIR-Spektrum des an der dehydratisierten 2.2 V/3.4 W/Ti-Probe adsorbierten Pyridins vor und nach einstündiger Behandlung mit Wasserdampf bei Raumtemperatur

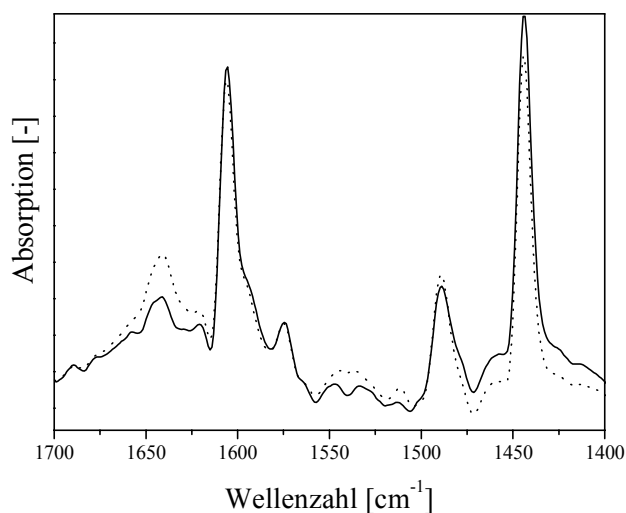


Abb. 9-18: FTIR-Spektrum des an der dehydratisierten 7.4 W/Ti-Probe adsorbierten Pyridins vor und nach einstündiger Behandlung mit Wasserdampf bei Raumtemperatur

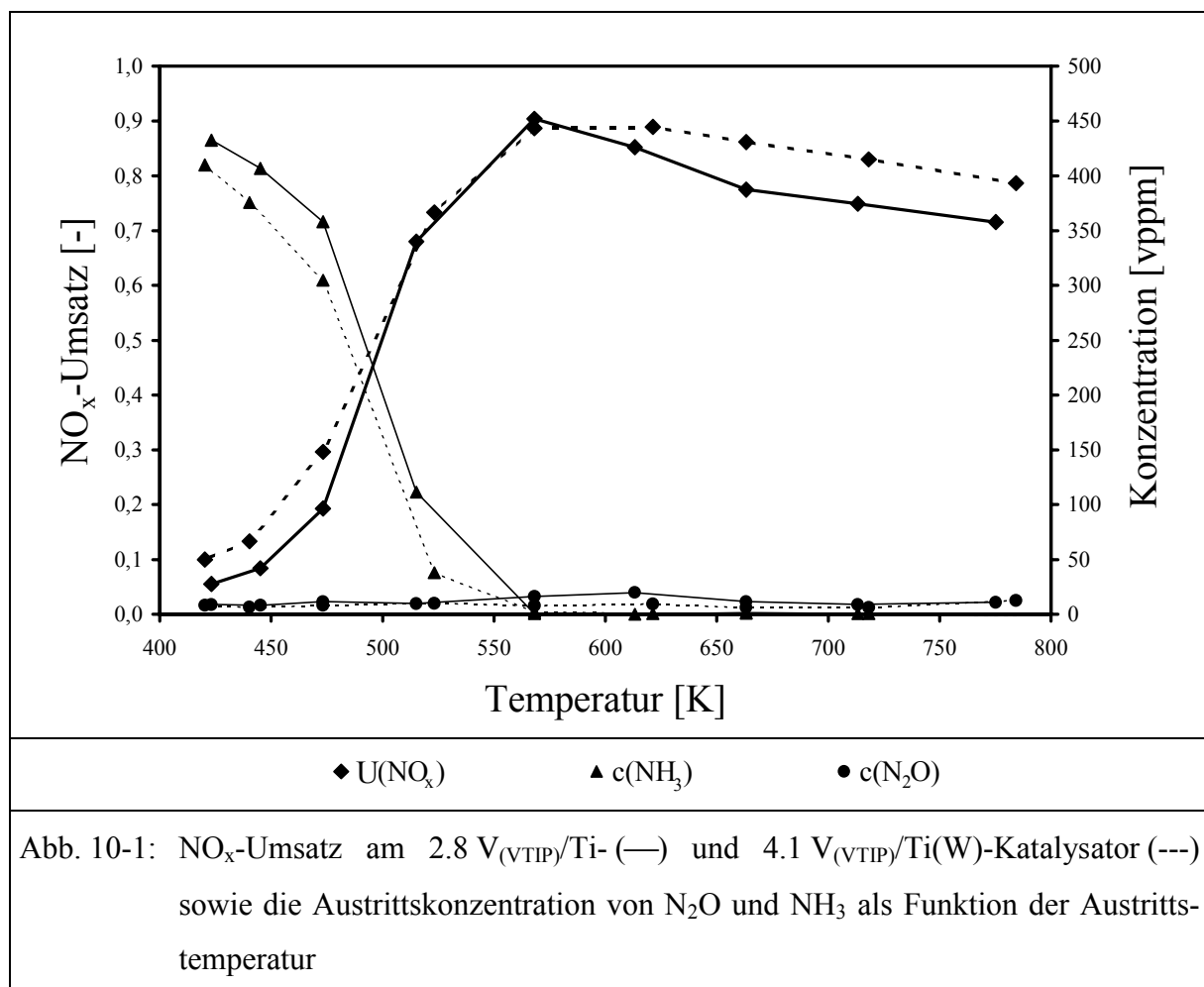
nach eher einer Hydratisierung des Vanadiumoxids zuzuschreiben. Die Beständigkeit der für die Brønsted-Acidität der V/Ti/W-Katalysatoren hauptsächlich verantwortlichen Vanadiumhydroxy-Gruppen ist vermutlich auf eine Wechselwirkung der Vanadiumoxid-Verbindung mit dem gleichzeitig aufgebracht Promotor zurückzuführen.

10. Untersuchung des $V_{(VTIP)}/Ti$ - und $V_{(VTIP)}/Ti(W)$ -Katalysators

Um zu klären, ob und in welchem Ausmaß der eingesetzte Vanadiumoxid-Precursor Einfluß auf die katalytischen Eigenschaften und die Struktur der Katalysatoren hat, wurden zusätzlich zwei Katalysatoren ($2.8 V_{(VTIP)}/Ti(W)$ und $4.1 V_{(VTIP)}/Ti$) unter Verwendung von Vanadiumtriisopropoxid (VTIP) nach dem in Kapitel 4.1.2.1 beschriebenen Verfahren hergestellt und charakterisiert.

10.1 Aktivitäts- und Selektivitätsuntersuchungen

In Abbildung 10-1 ist der NO_x -Umsatz sowie die Konzentrationen des Reduktionsmittels NH_3 und von Lachgas am $2.8 V_{(VTIP)}/Ti(W)$ - und $4.1 V_{(VTIP)}/Ti$ -Katalysator als Funktion der Gasaustrittstemperatur dargestellt.



Im Vergleich zu den ähnlich beladenen Proben der V/Ti - und $V/Ti(W)$ -Reihe (vgl. Kap. 6.1.1 und 8.1.1) zeigen die hier gezeigten Katalysatoren eine signifikant höhere Aktivität und Se-

ektivität. Eine Emission von Lachgas ist kaum zu beobachten und die Oxidation von NH_3 zu NO_x bei hohen Temperaturen findet nur in geringem Ausmaß statt.

10.2 Strukturuntersuchungen

10.2.1 Raman-Spektroskopie

In Abbildung 10-2 sind die Raman-Spektren beider $V_{(VTIP)}$ -Katalysatoren dargestellt.

Abgesehen von der $\nu_{W=O}$ -Bande bei 976 cm^{-1} im Spektrum des $2.8\text{ }V_{(VTIP)}/Ti(W)$ -Katalysators sind in beiden Fällen keine eindeutigen Raman-Peaks zu erkennen. Lediglich im Spektrum des $4.1\text{ }V_{(VTIP)}/Ti$ -Katalysators könnte man im Bereich von etwa 1000 cm^{-1} eine sehr schwache Raman-Bande vermuten.

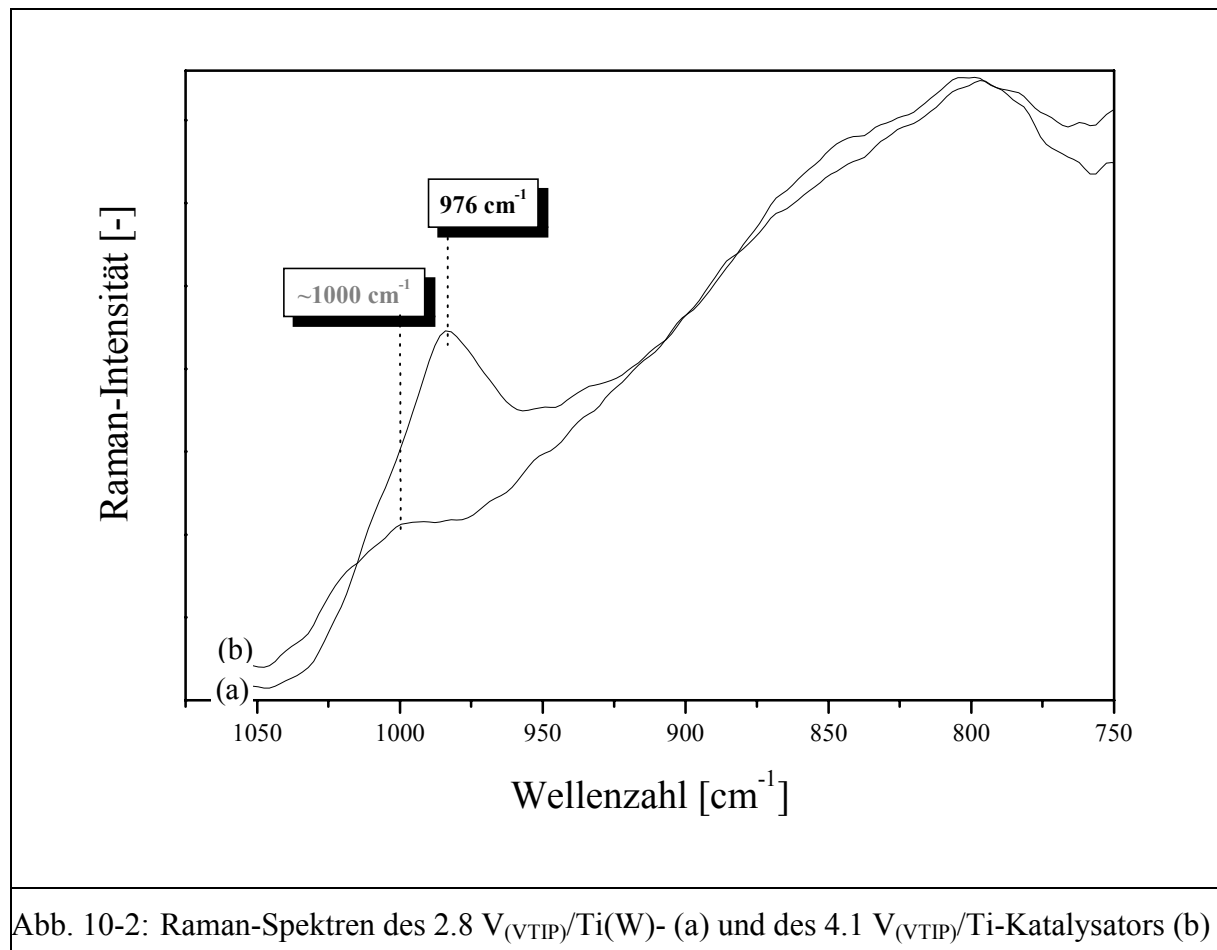


Abb. 10-2: Raman-Spektren des $2.8\text{ }V_{(VTIP)}/Ti(W)$ - (a) und des $4.1\text{ }V_{(VTIP)}/Ti$ -Katalysators (b)

10.2.2 MAS-NMR-Spektroskopie

Einen Aufschluß über die vorliegende Vanadiumoxidstruktur kann man daher nur durch Charakterisierung mittels Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie erhalten. In Abbildung 10-3 ist

das NMR-Signal des 4.1 $V_{(VTIP)}/Ti$ -Katalysators zusammen mit denen der Referenzen V_2O_5 und $Pb(VO_3)_2$ dargestellt.

Die isotrope chemische Verschiebung liegt mit etwa -620 ppm im Bereich derjenigen des kristallinen V_2O_5 . Anders als bei den hochbeladenen V/Ti - bzw. $V/Ti(W)$ -Proben sind Signalstruktur und spektrale Breite (statische Linienbreite ca. 72 KHz) jedoch nicht mit denen des Vanadiumpentoxids vergleichbar. Eine V_2O_5 ähnliche Vanadiumoxid-Struktur ist demnach unwahrscheinlich. Bezüglich der Signalstruktur zeigt das Spektrum der Katalysatorprobe eher Ähnlichkeit mit demjenigen des Bleimetavanadates. Die große chemische Verschiebung und spektrale Breite deuten dabei auf eine polymere Vanadiumoxid-Verbindung hin.

Aufgrund der Untersuchungsergebnisse ist die Vanadiumoxid-Struktur der mittels VTIP hergestellten Katalysatoren mit keiner der zwei bisher ermittelten Strukturen der Katalysatoren der V/Ti -, $V/Ti(W)$ - und $V/W/Ti$ -Reihe vergleichbar.

Dieser Befund kann vermutlich mit dem Einsatz unterschiedlicher Ausgangsverbindungen („Precursor“) bei der Präparation begründet werden. So handelt es sich beim Vanadiumoxo-triisopropoxid um eine monomere Verbindung, während bei der wässrigen Adsorption $V_3O_9^{3-}$ - oder gar $V_4O_{12}^-$ -Ionen in Lösung vorliegen.

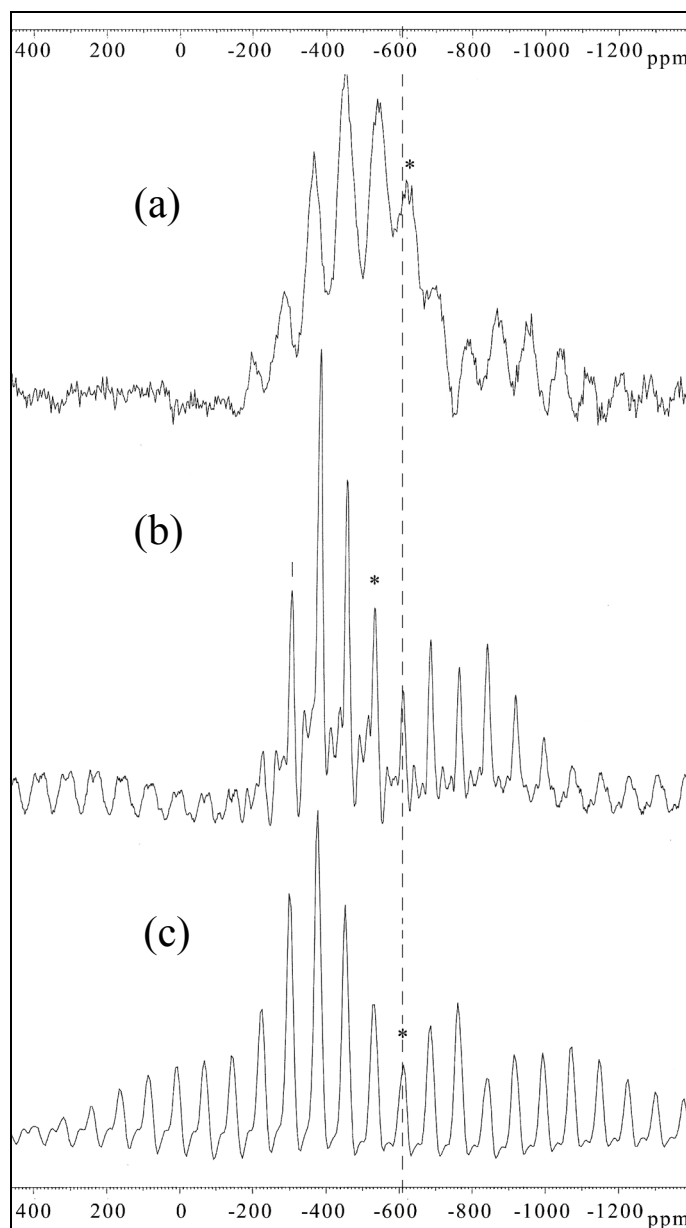


Abb. 10-3: ^{51}V -MAS-NMR-Spektren der 4.1 $V_{(VTIP)}/Ti$ Katalysatorprobe (a) sowie der Referenzsubstanzen $Pb(VO_3)_2$ (b) und V_2O_5 (c) (* = Zentrallinie)

11. Diskussion der Aktivitäts- und Selektivitätsuntersuchungen

11.1 Katalysatoren der V/Ti-, V/Ti(W)- und V/W/Ti-Reihe

Die Ergebnisse der Umsatzmessungen an den Katalysatoren der V/Ti-, V/Ti(W)- und V/W/Ti-Reihe lassen trotz einheitlicher Präparationsmethode zum Teil große Unterschiede bezüglich der Aktivität und Selektivität in der selektiven Reduktion von NO_x mittels Ammoniak erkennen.

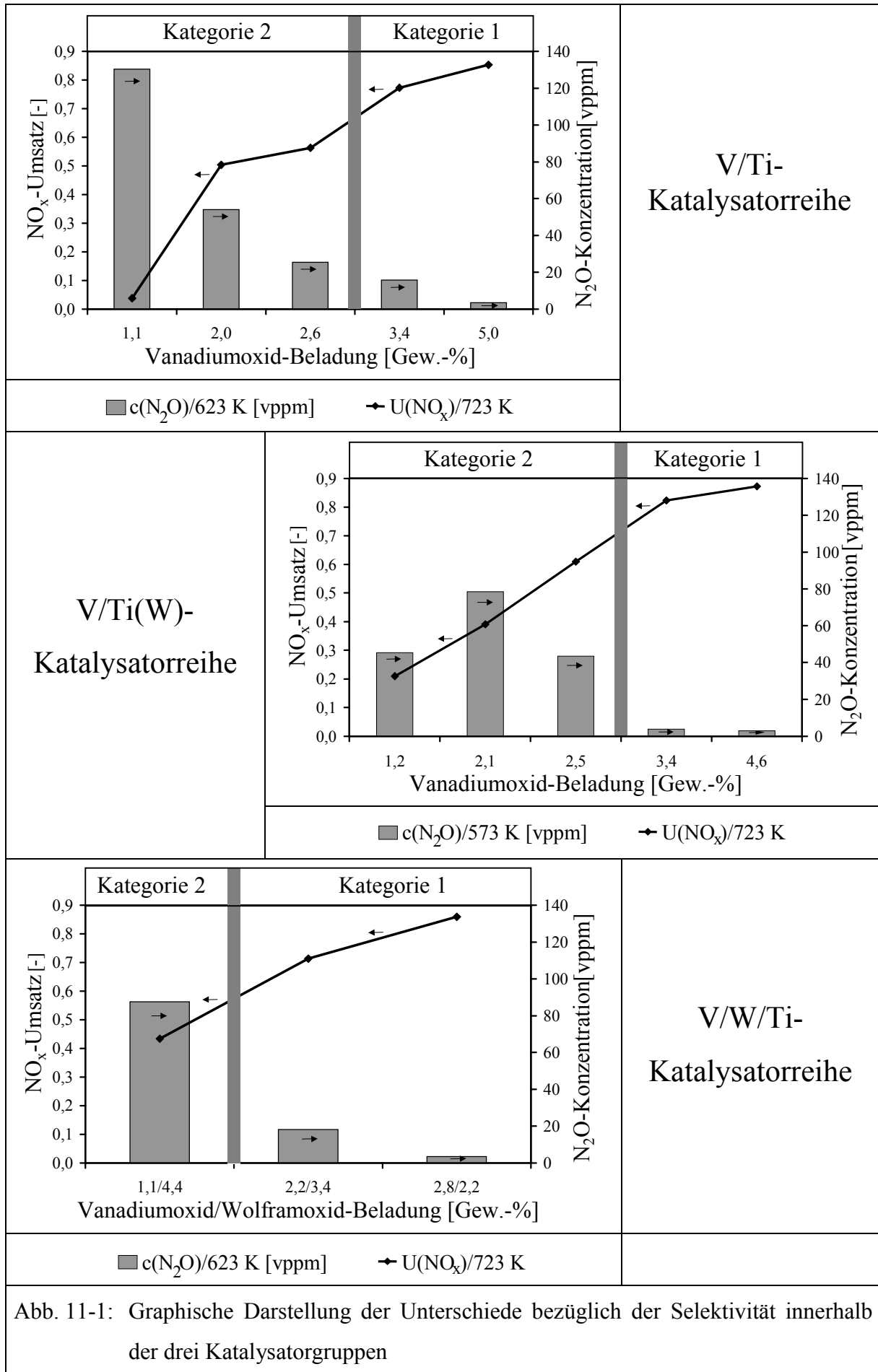
Bei niedrigen Betriebstemperaturen (423 – 600 K) sind die Unterschiede hinsichtlich der Stickstoffoxidumsätze relativ einfach zu erklären. Hier besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Vanadiumoxid-Konzentration und der SCR-Aktivität. Mit zunehmender Anzahl aktiver VO_x -Zentren an der Katalysatoroberfläche erhöht sich auch der NO_x -Umsatz.

Daneben sind aber deutliche Abweichungen bezüglich der Selektivität zu erkennen, wobei man die Katalysatoren in diesem Zusammenhang grundsätzlich in zwei Kategorien einteilen kann^(*) (Abb. 11-1). Während an den Trägerkontakten der Kategorie 1 die Reaktion von NO_x und NH_3 im gesamten Temperaturbereich überwiegend zu den gewünschten Produkten N_2 und H_2O führt, ist die Selektivität der Katalysatoren der Kategorie 2 deutlich geringer. Dies macht sich zum einen durch eine deutlich stärkere Lachgas-Emission im Temperaturbereich von 550 bis 700 K bemerkbar. Weiterhin ist an diesen Trägerkontakten trotz eines mehr oder weniger vollständigen Verbrauchs des Reduktionsmittels im Hochtemperaturbereich (600 – 773 K) der Stickstoffoxidumsatz aufgrund einer teilweisen NH_3 -Oxidation zu NO_x nicht vollständig. Zur Veranschaulichung sind in der Abbildung 11-1 die Unterschiede bezüglich der Selektivität innerhalb der jeweiligen Katalysatorreihe dargestellt. Hierzu werden die NO_x -Umsätze bei einer Temperatur von 723 K einander gegenübergestellt. Damit ist eine Information über das Ausmaß der unerwünschten Oxidation des Reduktionsmittels NH_3 zu NO_x erhältlich. Weiterhin werden die Austrittskonzentrationen von N_2O bei einer Temperatur von 623 K, bzw. 573 K^(**), bei welcher die höchste Lachgas-Emission beobachtet wurde, miteinander verglichen.

Im Fall der V/Ti- und V/Ti(W)-Katalysatoren sind die höher beladenen Proben (> 3 Gew.-%), welche eine Vanadiumoxid-Struktur mit einer V_2O_5 ähnlichen Koordination aufweisen, der

^(*) Kategorie-Einteilung (Abb. 11-1): *Kategorie 1*: $\text{U}(\text{NO}_x)/723 \text{ K} > 0,7 - \text{c}(\text{N}_2\text{O})/573$ bzw. $623 \text{ K} < 20 \text{ vppm}$
Kategorie 2: $\text{U}(\text{NO}_x)/723 \text{ K} < 0,7 - \text{c}(\text{N}_2\text{O})/573$ bzw. $623 \text{ K} > 20 \text{ vppm}$

^(**) Im Fall der V/Ti(W)-Katalysatoren wurden die maximalen N_2O -Konzentrationen bei einer Temperatur von 573 K und nicht, wie bei den Katalysatoren der beiden anderen Gruppen, bei 623 K beobachtet.



Kategorie 1 zuzuordnen; sie zeigen eine hohe Selektivität. Mit Absenkung der Vanadiumoxid-Konzentration unter 3 Gewichtsprozent erfolgt neben einer Veränderung der Struktur $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$ (ähnliche Koordination) auch eine deutliche Verminderung der Selektivität der Katalysatoren dieser Gruppen. Die entsprechenden Katalysatoren gehören der Kategorie 2 an. Die Trägerkontakte der V/W/Ti-Gruppe nehmen bezüglich der katalytischen Eigenschaften eine Sonderstellung ein. Trotz einer Vanadiumoxid-Beladung unter drei Gewichtsprozent und der vermeintlich ungünstigeren Struktur ist die Selektivität vergleichsweise hoch. So erfolgt die SCR-Reaktion am 2.8 V/2.2 W/Ti-Katalysator, ähnlich wie an der 4.6 V/Ti(W)-Probe, die eine deutlich höhere Vanadiumoxid-Beladung aufweist, im gesamten Temperaturbereich fast ausschließlich zu den gewünschten Produkten N_2 und H_2O . Der Katalysator ist eindeutig der Kategorie 1 zuzuordnen. Die Selektivität der V/Ti- und V/Ti(W)-Katalysatoren mit ähnlicher Beladung ist im Vergleich dazu deutlich geringer; sie gehören der Kategorie 2 an.

Die 2.2 V/3.4 W/Ti-Probe ist ebenfalls der Kategorie 1 zuzuordnen. Anders als beim 2.0 V/Ti- und 2.1 V/Ti(W)-Katalysator sind N_2O -Emission und das Ausmaß der Oxidation von NH_3 zu NO_x vergleichsweise gering.

Die 1.1 V/4.4 W/Ti-Probe gehört aufgrund der hohen N_2O -Emission und dem geringen NO_x -Umsatz bei hoher Temperatur zu den weniger selektiven Katalysatoren der Kategorie 2. Dennoch ist auch in diesem Fall die Selektivität dieser Probe gegenüber den Katalysatoren der V/Ti- und V/Ti(W)-Reihe mit ähnlicher Vanadiumoxid-Beladung deutlich höher.

Durch die gleichzeitige Aufbringung der Aktivkomponente Vanadiumoxid und des Promotors Wolframoxid läßt sich die für eine Herstellung selektiver SCR-Katalysatoren notwendige Vanadiumoxid-Konzentration demnach deutlich herabsetzen. Außerdem ist in diesem Fall im Gegensatz zu den V/Ti- und V/Ti(W)-Katalysatoren die Existenz einer bestimmten Vanadiumoxid-Struktur an der Anatas-Oberfläche für eine selektive SCR-Reaktion nicht zwingend erforderlich.

Die Gemeinsamkeit der jeweils einer Kategorie zugehörigen Katalysatoren besteht vor allem in den aciden Eigenschaften. Während die Trägerkontakte mit hoher Selektivität bis hin zu hohen Temperaturen neben der Lewis- auch eine nennenswerte Brønsted-Acidität aufweisen, überwiegt bei den Katalysatoren der Kategorie 2 mit steigender Temperatur die Anzahl der Lewis-Säure-Zentren. Dies belegen die Ergebnisse der Raman-spektroskopischen Messungen konditionierter Proben und der in-situ-FTIR-Experimente. Danach läßt sich die Anzahl der Brønsted-Zentren im Fall der Katalysatoren der Kategorie 1 nur mittels Konditionierung bei erhöhter Temperatur ($> 673 \text{ K}$) im Vakuum oder Gasstrom signifikant vermindern. Die dabei

erfolgende Dehydratisierung, bei der vermutlich die Zahl der Vanadiumhydroxy-Gruppen unter Bildung von Wasser vermindert wird, ist jedoch reversibel; die Rückreaktion erfolgt bei Kontakt mit Wasser bei Raumtemperatur nahezu augenblicklich.

Dagegen läßt sich eine Verminderung der Brønsted-Acidität bei den Katalysatoren der Kategorie 2 bereits bei mäßiger Konditionierung herbeiführen. So ist die Dehydratisierung der Vanadiumoxid-Struktur schon nach einer Behandlung bei 523 K vollständig. Eine Regeneration der V-OH-Gruppen durch Reaktion mit Wasser erfolgt nur langsam; sie benötigt in einigen Fällen mehrere Tage.

Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß eine selektive SCR-Reaktion nur an denjenigen Katalysatoren möglich ist, an deren Oberfläche bis hin zu hohen Temperaturen Vanadiumhydroxy-Gruppen existieren. Für diese Vermutung sprechen auch die Ergebnisse der Umsatzmessungen in einem Modellabgas ohne Wasser.

Im Fall der Katalysatoren der Kategorie 1 ist bei Verzicht auf eine Wasserzudosierung eine signifikante Verminderung der Selektivität bei hoher Temperatur (> 650 K) zu erkennen; Lachgas wird unter diesen Bedingungen in erheblichen Maße emittiert und der Stickstoffoxidumsatz wird etwas vermindert. Der leichte Rückgang der NO_x -Konversion ist dabei zum einen durch die Reaktion eines Teils des Reduktionsmittels mit NO zu N_2O , zum anderen durch eine geringfügige Oxidation des Ammoniaks zu NO_x zu erklären [13]. Vermutlich ist unter diesen Bedingungen die durch die V-OH-Gruppen bedingte Brønsted-Acidität an der Katalysatoroberfläche signifikant vermindert. Zwar entsteht Wasser als Produkt der am Katalysator ablaufenden Reaktionen, die Konzentration ist jedoch im Vergleich zu derjenigen im üblicherweise eingesetzten Modellabgas sehr gering (1000 vppm/13000 vppm) und reicht offensichtlich nicht aus, um eine Regeneration der Brønsted-Zentren zu gewährleisten. Bei verminderter Temperatur (< 650 K) hingegen genügt die im Abgas vorhandene Wassermenge, um eine Regeneration der Hydroxy-Gruppen zu erreichen. Die SCR-Reaktion erfolgt wieder mit ähnlich hoher Selektivität wie bei den entsprechenden Messungen bei Zugabe von Wasser.

Bei den Trägerkontakten der anderen Kategorie treten in Abwesenheit von Wasser keine vergleichbaren Effekte auf. Die Selektivität hängt in diesem Fall nicht von der H_2O -Konzentration im Eduktgas ab. Aufgrund der ohnehin geringen Zahl der Brønsted-Zentren bei hoher Abgastemperatur ist durch eine Verminderung der Wassermenge keine signifikante Veränderung hinsichtlich der Selektivität zu erwarten.

Topsøe et al. [32, 33] haben für die selektive Reaktion von NO_x und NH_3 zu N_2 und H_2O einen Mechanismus postuliert (vgl. Kap. 2.3), der die Existenz eines Redox- ($\text{V}=\text{O}$) und eines dazu direkt benachbarten Brønsted-Zentrums ($\text{V}-\text{OH}$) voraussetzt. Die Reaktion beginnt dabei mit der Adsorption und Aktivierung des Ammoniaks an der Vanadiumhydroxy-Gruppe. Im Fall der Katalysatoren der Kategorie 1 wäre ein derartiger Reaktionsablauf bis hin zu hohen Temperaturen denkbar.

Ist die Zahl der entsprechenden Brønsted-Zentren dagegen gering oder fehlen diese bei hoher Temperatur völlig, wie im Fall der Katalysatoren der Kategorie 2, kann die NH_3 -Adsorption nur an einem Lewis-Säure-Zentrum erfolgen. Dann wäre zum Beispiel ein Reaktionsablauf, wie er in dem von Ramis et al. [30, 31] vorgeschlagenen Mechanismus dargestellt ist (vgl. Kap. 2.3), möglich. Im Zusammenhang mit der Adsorption und Aktivierung des Ammoniaks an einem Lewis-Säure-Zentrum werden jedoch mögliche Nebenreaktion diskutiert [29, 30]. Dabei wird einerseits eine alternativ zur selektiven katalytischen Reduktion erfolgende Reaktion des aktivierten Ammoniaks mit NO und O_2 zu Distickstoffmonoxid, andererseits eine direkte Oxidation zu NO oder N_2O durch Sauerstoff, angenommen [29, 30]. Danach könnte der Einsatz Vanadiumoxid enthaltender Katalysatoren, welche mit zunehmender Temperatur vornehmlich Lewis-Säure-Zentren an ihrer Oberfläche aufweisen, keine selektive Reaktion von NO_x mit NH_3 zu N_2 und H_2O in einem großen Temperaturbereich gewährleisten.

Innerhalb der V/Ti- und V/Ti(W)-Reihe lassen sich die Unterschiede bezüglich der aciden Eigenschaften und der damit verbundenen Selektivität der Katalysatoren eindeutig mit der Existenz verschiedener Vanadiumoxid-Strukturen an der Anatas-Oberfläche erklären. Während diejenigen Proben mit geringer Vanadiumoxid-Beladung (< 3 Gew.-%) eine Struktur mit einer Vanadium-Koordination aufweisen, die derjenigen des Dekavanadat-Ions oder des Bleimetavanadats ähnelt, liegt bei höherer Konzentration eine dem V_2O_5 ähnliche Struktur vor.

Der Einfluß des Promotors Wolframoxid ist beim Vergleich der letztgenannten Katalysatorgruppen nur ansatzweise erkennbar. So sind insbesondere bei der 4.6 V/Ti(W)- und der 5.0 V/Ti-Probe, die ähnliche Vanadiumoxid-Beladungen aufweisen, leichte Unterschiede bezüglich der Selektivität bei hoher Temperatur zu beobachten. Der 5.0 V/Ti-Katalysator zeigt unter normalen Versuchsbedingungen, d. h. in einem Experiment mit einer Zudosierung von Wasser, bei zunehmender Temperatur (> 700 K) eine signifikante Lachgas-Emission sowie eine Verminderung des NO_x -Umsatzes. Beim 4.6 V/Ti(W)-Katalysator ist ein entsprechendes Verhalten erst bei einem Experiment ohne Wasser im Eduktgas zu beobachten. Vermutlich

ist, bedingt durch Wechselwirkungen mit dem Promotor Wolframoxid, eine Dehydratisierung der Vanadiumoxid-Verbindung nur bei etwas höherer Temperatur möglich. Eine Modifizierung der aciden Eigenschaften vanadiumoxidhaltiger Katalysatoren durch den Promotor Wolframoxid wird schon seit längerem vermutet [87, 88, 90 – 92].

Im Falle der V/W/Ti-Katalysatoren macht sich der Einfluß des Promotors auf die aciden Eigenschaften deutlicher bemerkbar. Trotz einer vermeintlich ungünstigen Vanadiumoxidstruktur zeigen die beiden V/W/Ti-Katalysatoren mit der höheren Vanadiumoxid-Beladung bei steigender Temperatur eine große Anzahl Brønsted-Zentren und dadurch bedingt eine hohe Selektivität. Die Brønsted-Acidität ist dabei hauptsächlich auf die Existenz von Vanadiumhydroxy-Gruppen zurückzuführen. Die im Fall der 7.4 W/Ti-Probe gemessene Anzahl der Wolframhydroxy-Gruppen (W-OH) war insbesondere bei hoher Temperatur gering. Diese günstigen katalytischen Eigenschaften können demnach vermutlich wiederum auf starke Wechselwirkungen zwischen aktiver Komponente und Promotor Wolframoxid zurückgeführt werden. Diese Interaktionen werden wahrscheinlich erst durch die große Kontaktfläche zwischen Promotor und Aktivkomponente, die durch die gemeinsame Aufbringung der Precursor erreicht wird, ermöglicht.

11.2 Unter Verwendung von VTIP hergestellte Katalysatoren

Die beiden durch Adsorption von VTIP hergestellten Katalysatoren dienten ursprünglich der Ermittlung der für die Ausbildung einer vollständigen Monolage auf der Anatas-Oberfläche notwendigen Vanadiumoxid-Beladung. Die Konzentrationen beider Katalysatorproben liegen jedoch nicht, wie zunächst erwartet, im Bereich derer der V/Ti- und V/Ti(W)-Katalysatoren mit hohem Vanadiumoxid-Gehalt. Statt dessen weisen sie eine Beladung von 2,8 ($2.8 V_{(VTIP)}/Ti(W)$) und 4,1 ($4.1 V_{(VTIP)}/Ti$) Gewichtsprozent auf, eine Konzentration, welche jeweils genau zwischen derjenigen der hoch und der niedrig beladenen V/Ti(W)- und V/Ti-Katalysatorproben liegt.

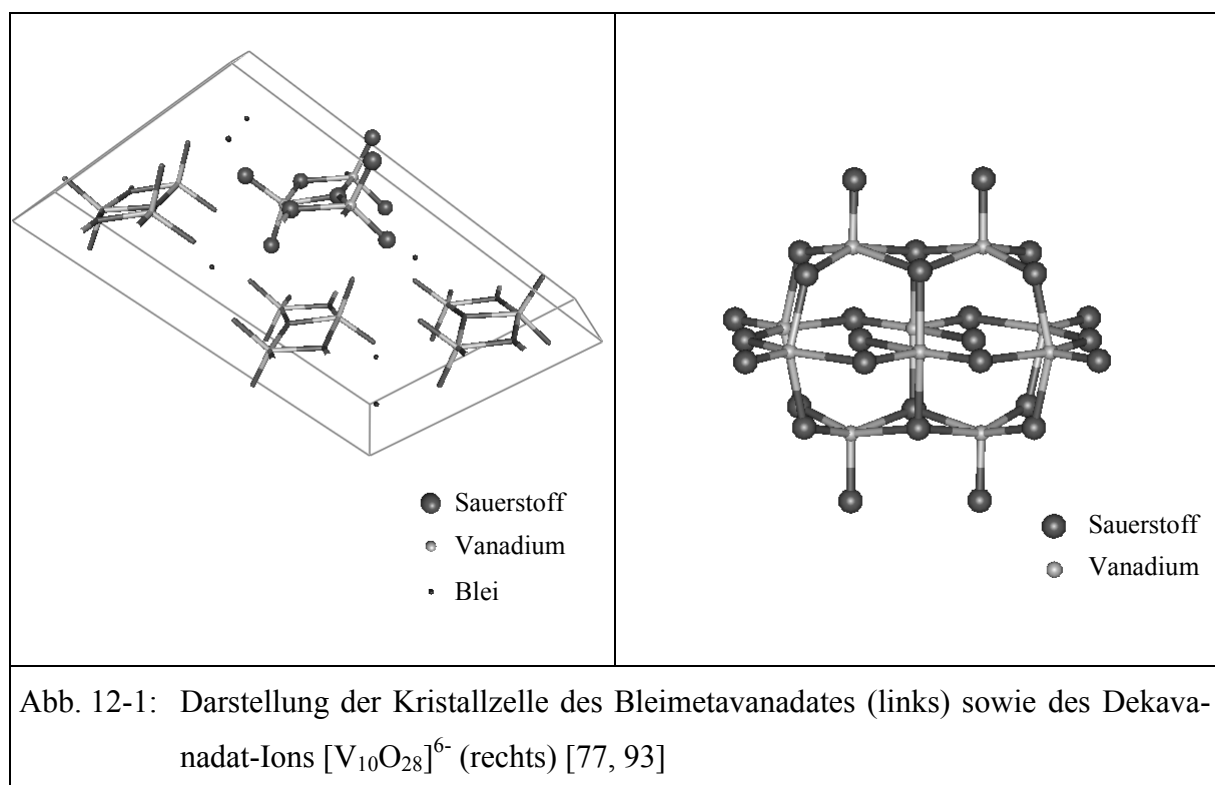
Die Selektivität beider $V_{(VTIP)}$ -Proben ist im Vergleich zu den ähnlich beladenen V/Ti- und V/Ti(W)-Katalysatoren relativ hoch. So ist im gesamten Temperaturbereich eine Emission von Lachgas kaum zu beobachten und die unerwünschte NH_3 -Oxidation zu NO_x erfolgt nur in sehr geringem Ausmaß. Der Einsatz einer Herstellungsmethode, bei welcher eine Metallorganyl-Verbindung als Precursor verwendet wird, führt vermutlich zur Ausbildung einer etwas modifizierten Vanadiumoxid-Struktur auf der Trägeroxid-Oberfläche. Darauf deuten zumindest die Ergebnisse der durchgeführten Strukturuntersuchungen hin.

12. Strukturmodelle der unterschiedlichen Vanadiumoxid-Verbindungen

12.1 Vanadiumoxid-Strukturen der V/Ti-, V/Ti(W)- und V/W/Ti-Katalysatoren

Mit Hilfe verschiedener Charakterisierungsmethoden konnte die Existenz zweier unterschiedlicher, homogener Vanadiumoxid-Strukturen an der Titanoxidoberfläche nachgewiesen werden, wobei die eine bei Vanadiumoxid-Konzentrationen unter drei Gewichtsprozent, die andere dagegen bei höherer Beladung vorliegt. Die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen deuten in beiden Fällen auf die Existenz sehr dünner, möglicherweise monomolekularer Schichten hin. Die Veränderung der Koordination der oberflächennahen Titanatome durch die Aufbringung des Vanadiumoxids deutet auf eine direkte Wechselwirkung, möglicherweise sogar auf eine Knüpfung von Bindungen hin.

Die Oberflächenverbindungen der Katalysatoren mit niedriger Vanadiumoxid-Konzentration (< 3 Gew.-%) weisen eine dem Natriumdekavanadat ($\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot\text{aq}$) oder Bleimetavanadat ($\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$) ähnliche Koordination des Vanadiums auf.



In Abbildung 12-1 erkennt man, daß das Dekavandat-Ion drei unterschiedliche Vanadium-Zentren aufweist, die im Raman- (vgl. Kap. 6.2.1.1, Abb. 6-8) und Festkörper-NMR-Spektrum (vgl. Kap. 6.2.2, Abb. 6-12) drei Banden hervorrufen. Die Vanadium-Koordination läßt

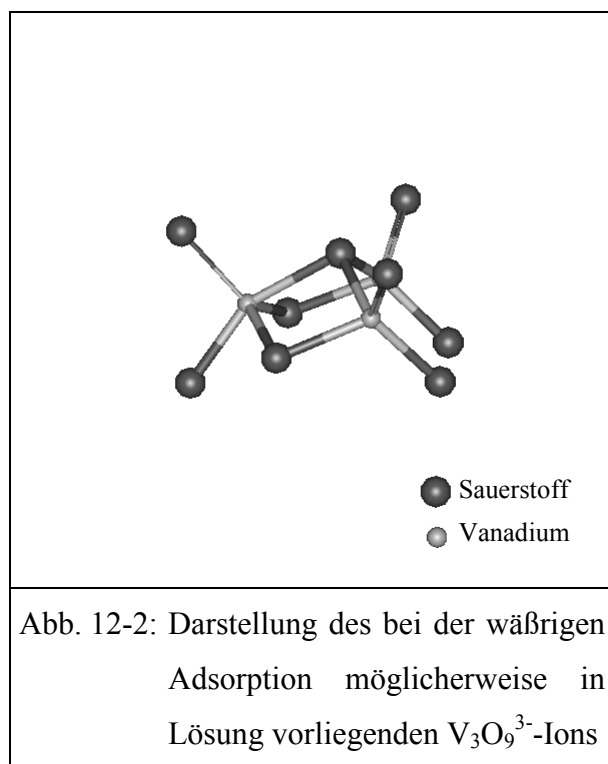
sich als tetragonal pyramidal oder verzerrt oktaedrisch beschreiben. Das Kristallgitter des Bleimetavanadats enthält Polyvanadatketten, die aus kantenverknüpften pyramidalen Einheiten aufgebaut sind.

Wie bereits bei der Beschreibung der Katalysatorpräparation geschildert (vgl. Kap. 4.1.2.1, Abb. 4-2), liegen bei der wäßrigen Adsorption des Vanadiumoxid-Precursors vermutlich

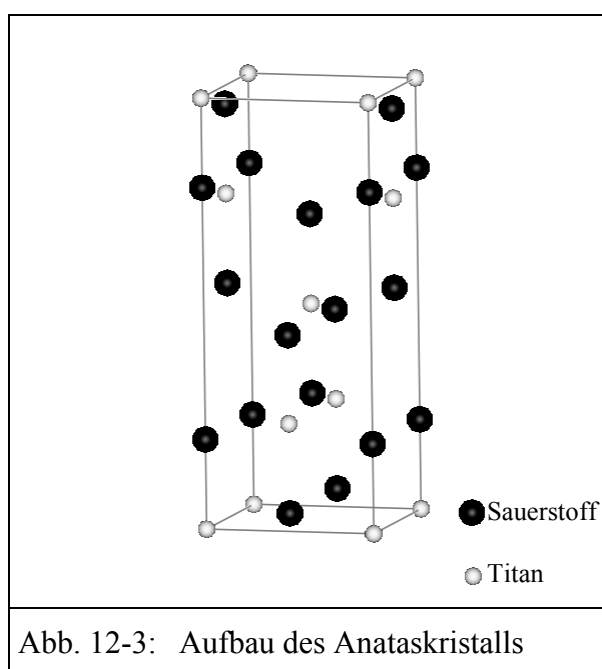
$V_3O_9^{3-}$ -aq-, bzw. $V_4O_{12}^{4-}$ -aq-Ionen in Lösung vor, wobei im Fall geringer Vanadium-Konzentrationen die Trivanadat-Spezies wahrscheinlich überwiegen [76].

In Abbildung 12-2 ist die mögliche Struktur eines Tri-Vanadium(V)oxid-Ions gezeigt. Das Ion weist Strukturmerkmale auf, die denen der Referenzen sehr ähneln. Die abgebildete Vanadiumoxideinheit aus der Kettenstruktur des Bleimetavanadates und das Trivanadat-Ion scheinen annähernd identisch zu sein (vgl. Abb. 12-1).

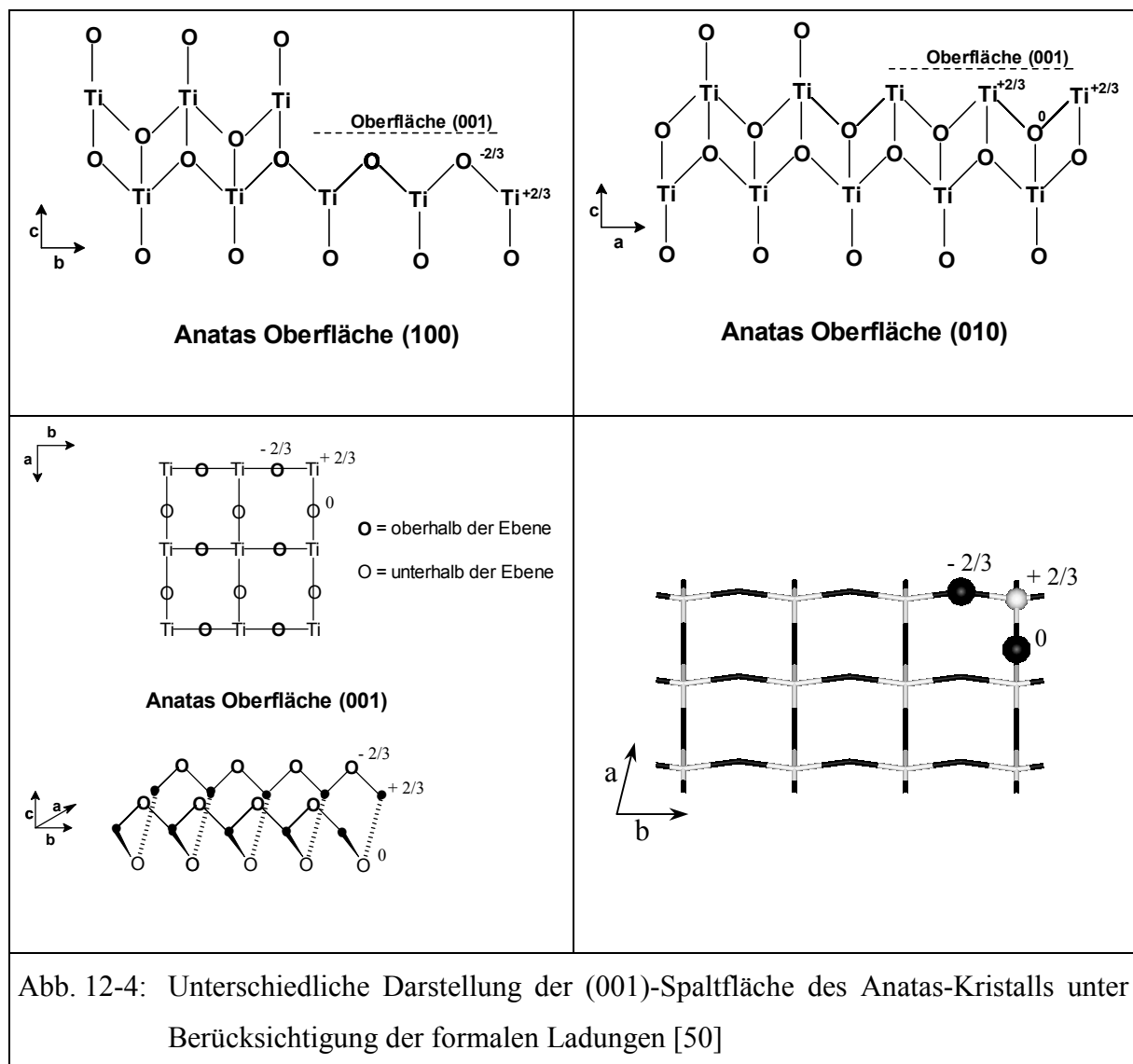
Um einen möglichen Adsorptionsvorgang an einer Anatas-Oberfläche nachvollziehen



zu können, ist zunächst eine Betrachtung der Kristallstruktur von Anatas notwendig. Innerhalb der tetragonalen Struktur ist jedes Ti-Atom oktaedrisch verzerrt von sechs Sauerstoff-Atomen umgeben (Abb. 12-3). IR-spektroskopische- und TPD-Untersuchungen an Anataspräparaten mit nicht zu großer spezifischer Oberfläche haben gezeigt, daß die (001)-Spaltfläche bei mikrokristallinem Anatas am häufigsten auftritt [94, 95]. Die (001)-Fläche ist diejenige Deckfläche mit der größten Ti^{4+} -Ionendich-



te, die exponierten Titanatome sind bezüglich der O^{2-} -Ionen fünffach koordiniert und tragen eine formale Ladung von $+2/3$. Sie stellen damit Lewis-Säure-Zentren dar und sind aufgrund der Struktur dieser Spaltfläche für Adsorptive gut zugänglich. Daneben enthält die (001)-Fläche zwei Arten von verbrückenden O^{2-} -Ionen, wobei die eine Hälfte dreifach, die andere Hälfte nur zweifach koordiniert ist und demnach eine formale Ladung von $-2/3$ trägt. Die Flächendichte der Ti-Atome beträgt $6,98 \text{ nm}^{-2}$ mit einem Ti-Ti-Abstand von $0,379 \text{ nm}$ und einem Ti-O-Abstand von $0,191 \text{ nm}$ [95].



Zur Veranschaulichung ist die (001)-Spaltfläche aus unterschiedlichen Blickwinkeln unter Berücksichtigung der formalen Ladungen in Abbildung 12-4 dargestellt. Eine Verminderung der lokalen Ladungen wäre dabei durch eine dissoziative Adsorption von Wasser denkbar, wobei das nicht abgesättigte Sauerstoff-Ion protoniert und das Titan-Ion hydroxiliert würde.

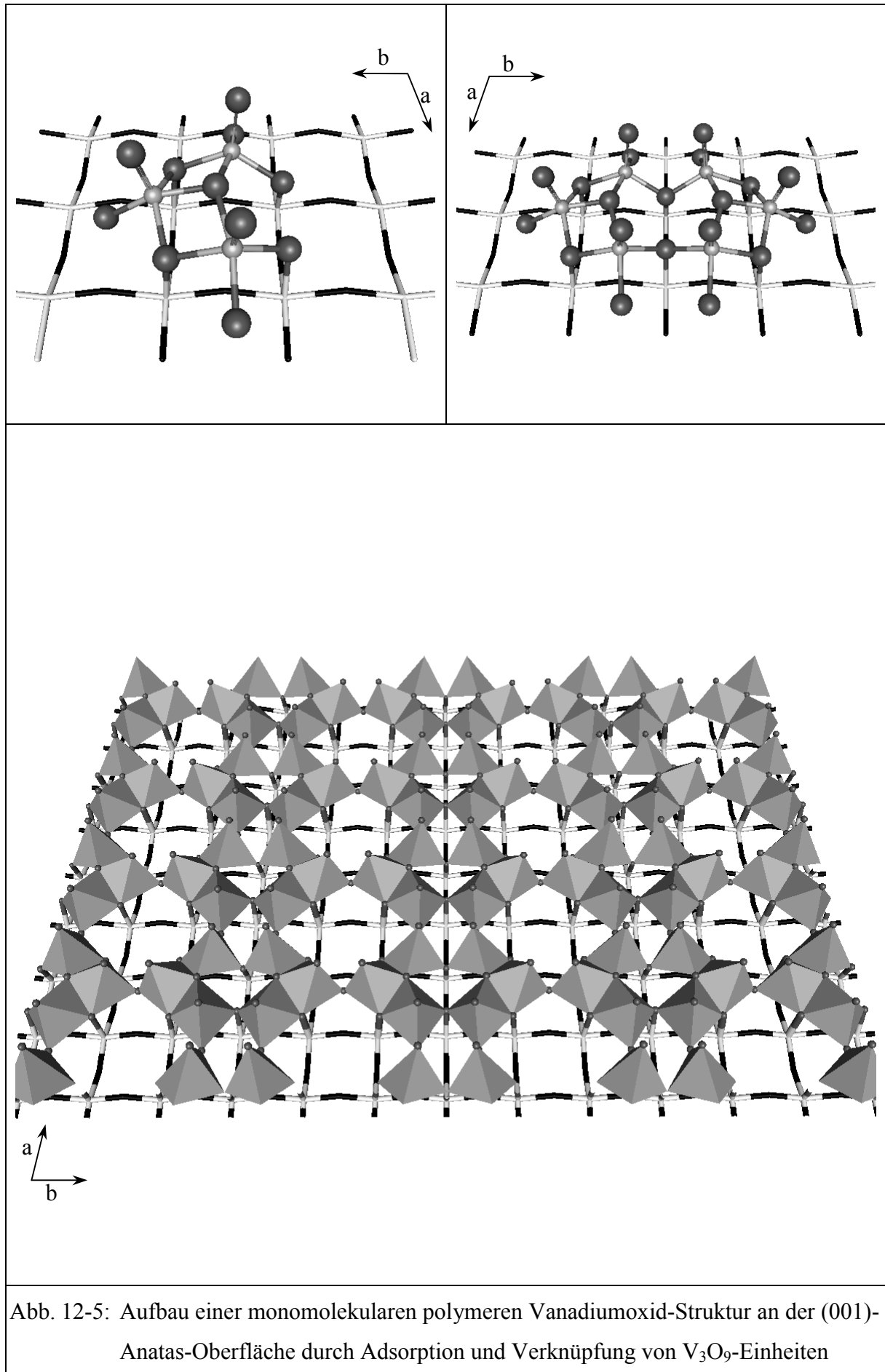


Abb. 12-5: Aufbau einer monomolekularen polymeren Vanadiumoxid-Struktur an der (001)-Anatas-Oberfläche durch Adsorption und Verknüpfung von V_3O_9 -Einheiten

Die Ladungen würden sich demnach auf $+1/3$ und $-1/3$ reduzieren. Diese Chemisorption könnte die Detektion von OH-Gruppen an der Anatas-Oberfläche mit Hilfe verschiedener Methoden erklären.

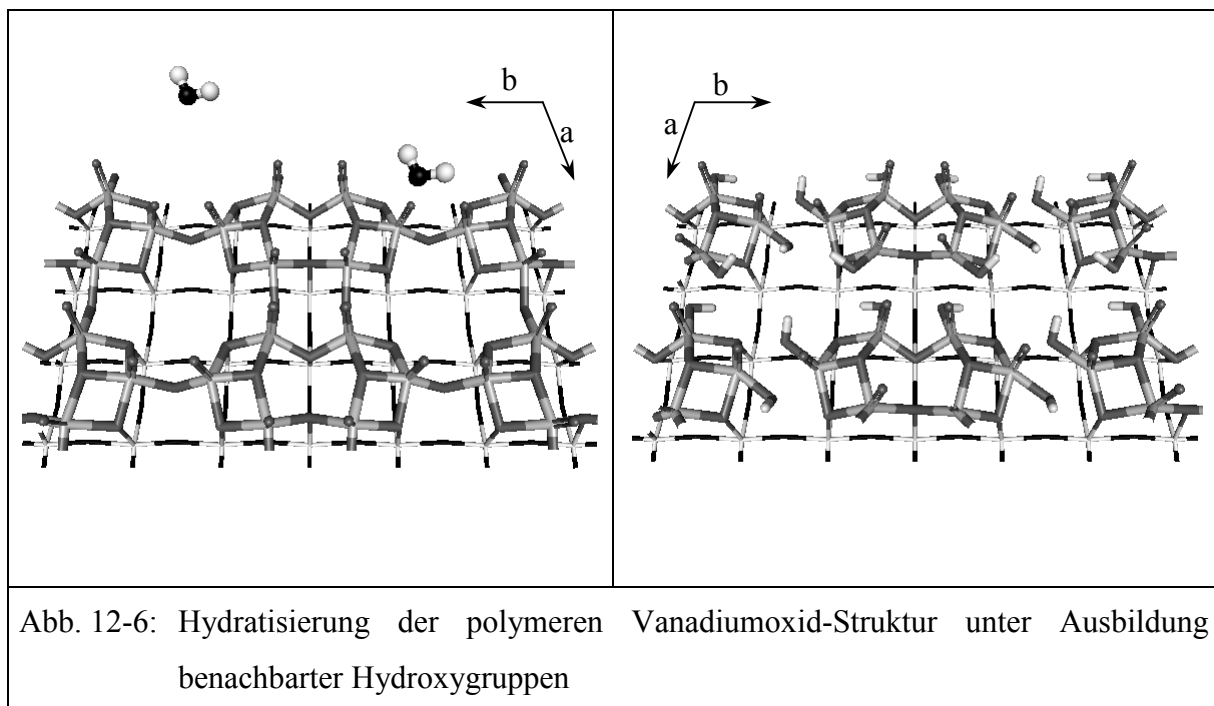
Im folgenden soll erläutert werden, wie der schrittweise Aufbau einer polymeren Vanadiumoxid-Verbindung auf der (001)-Anatas-Oberfläche durch Adsorption und Verknüpfung von Trivanadat-Spezies vorstellbar wäre.

Die Entwicklung der Modellstrukturen erfolgte dabei mit Hilfe der Cerius²-Software der Fa. MSI. Es wurde hierzu ein Ausschnitt einer Anatas-Oberfläche generiert, auf dem im nächsten Schritt Vanadium- und Sauerstoffatome in unterschiedlicher Art und Weise plaziert wurden. Die Bindungen innerhalb der Vanadiumoxid-Verbände und zur Anatas-Oberfläche wurden in diesen Modellstrukturen von Hand vorgegeben. Mit Hilfe eines Kraftfelds (Universal Force Field [96]) wurden dann die Atompositionen der Vanadiumoxidschicht optimiert. Auf diese Weise konnten sterisch plausible Strukturen erhalten werden. Die so gewonnenen Strukturen können jedoch nur eine Näherung darstellen, da das Kraftfeld die chemischen Wechselwirkungen an der Oberfläche nur sehr grob beschreiben kann. Eine genauere energetische Untersuchung wäre mit quantenmechanischen Methoden möglich, die jedoch aufgrund des hohen Rechenaufwandes im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt werden konnten. Zum Aufbau plausibler Modellstrukturen erwies sich die verwendete, einfache Kraftfeldmethode jedoch als sehr hilfreich.

In Abbildung 12-5 ist eine Möglichkeit der Adsorption eines Trivanadat-Ions dargestellt. Eine strukturelle Modifizierung der in Abbildung 12-2 gezeigten Vanadiumoxideinheit wäre für diesen Vorgang kaum notwendig. Durch weitere Adsorption und geeignete Verknüpfung zweier V_3O_9 -Einheiten entstünde ein ladungsfreies Dimer. Gleichzeitig wäre damit eine Ab-sättigung überschüssiger Ladungen der beteiligten Ti-Atome gegeben. Durch Polymerisation einer Vielzahl benachbarter dimerer Grundeinheiten könnte sich eine zweidimensionale Vanadiumoxid-Struktur auf der (001)-Anatas-Spaltfläche ausbilden. Bei vollständiger Belegung der (001)-Oberfläche läge ein Vanadium/Titan-Verhältnis von 1:1 vor.

Für die Existenz einer monomolekularen Polyvanadat-Verbindung spricht dabei die Ähnlichkeit der MAS-NMR-Signalstruktur der entsprechenden Katalysatorproben zu derjenigen des Bleimetavanadats, dessen polymere Struktur bereits beschrieben wurde (vgl. Abb. 12-1). In beiden Fällen liegt ein ausgeprägtes Seitenbanden-Muster mit einer großen spektralen Breite vor, was als ein Anzeichen für einen hohen Polymerisationsgrad zu bewerten ist [97].

Der Strukturvorschlag ist eine mögliche Erklärung der Ergebnisse der Untersuchungen. Die in Abbildung 12-5 gezeigte Verbindung ist die dehydratisierte Form; Vanadiumhydroxy-Gruppen (V–OH) sind nicht vorhanden und es liegt eine vornehmlich Lewis-acide Oberfläche vor. Dies ist vermutlich auch derjenige Zustand, der unter den üblichen Betriebstemperaturen an der Oberfläche der niedrig beladenen V/Ti- und V/Ti(W)-Katalysatoren vorhanden ist, da eine Dehydratisierung in diesen Fällen schnell und bereits bei relativ mäßiger Temperatur stattfindet, die Hydratisierung dagegen entweder nur langsam und bei hohen Temperaturen vermutlich überhaupt nicht erfolgt.



Bei der langsam erfolgenden Hydratisierung der Vanadiumoxid-Struktur reagiert vermutlich ein verbrückendes Sauerstoffatom zwischen zwei Dimeren der polymeren Vanadiumoxid-Verbindung mit einem Molekül Wasser unter Bildung zweier benachbarter V–OH-Gruppen. Die resultierende hydratisierte Struktur (Abb. 12-6) scheint dabei aufgrund der nun hohen Hydroxygruppendichte und der dadurch bedingten Abstoßungseffekte energetisch ungünstig zu sein. Dies könnte die langsam ablaufende Hydratisierung bei Raumtemperatur sowie die leichte Umkehrbarkeit der Reaktion durch Temperaturerhöhung im Gasstrom oder im Vakuum erklären.

Da die entsprechenden V/Ti- und V/Ti(W)-Katalysatoren unter normalen Betriebstemperaturen bevorzugt eine dehydratisierte Struktur mit einer vorwiegend Lewis-aciden Oberfläche aufweisen werden, ist ein Ablauf der SCR-Reaktion nach dem von Ramis et al. [30, 31] vor-

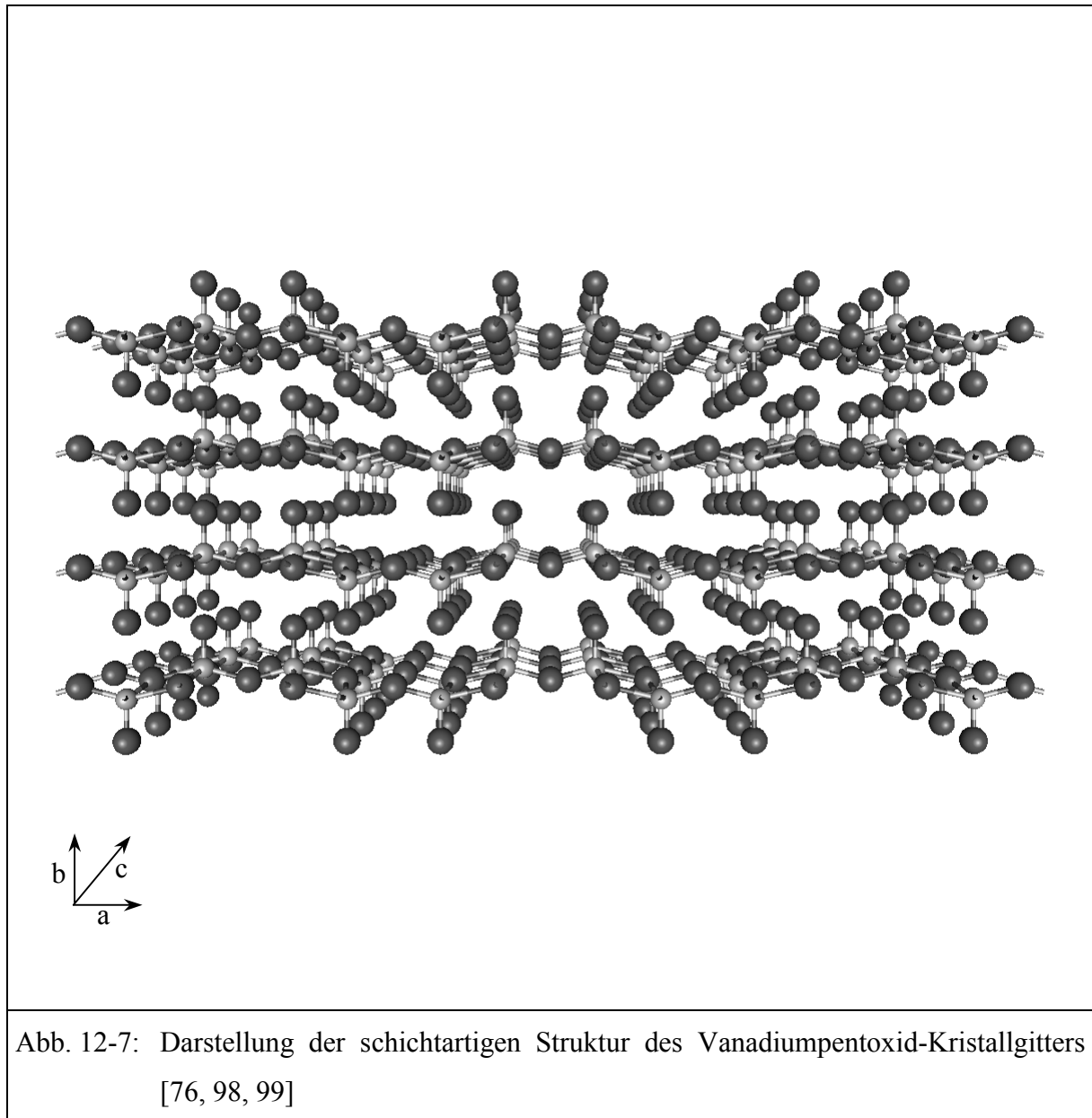
geschlagenen Mechanismus an den V/Ti- und V/Ti(W)-Katalysatoren mit niedriger Beladung (< 3 Gew.-% Vanadiumoxid) wahrscheinlich (vgl. Kap. 2.3).

Im Fall der V/W/Ti-Katalysatoren mit hoher Selektivität (2.8/2.2 und 2.2/3.4 V/W/Ti), die ebenfalls die zuvor gezeigte Vanadium-Koordination aufweisen, muß dagegen, vermutlich bedingt durch Wechselwirkungen mit dem gleichzeitig aufgebrauchten Promotor Wolframoxid, eine Modifizierung der Eigenschaften der Vanadiumoxid-Verbindung erfolgen. Hierdurch wird wahrscheinlich der hydratisierte Zustand begünstigt, eine Dehydratisierung und die damit verbundene Verminderung der die Brønsted-Acidität bestimmende Anzahl von V-OH-Gruppen erschwert. Demnach läge die hydratisierte Vanadiumoxid-Struktur (vgl. Abb. 12-6) bis hin zu hohen Temperaturen vor. Das resultierende Reaktionszentrum mit je einem Brønsted- und einem benachbarten Redox-Zentrum wäre für den Reaktionsablauf nach Vorschlag von Topsøe et al. [32, 33] prädestiniert (vgl. Kap. 2.3).

Die zweite, nur im Fall der V/Ti- und V/Ti(W)-Katalysatoren mit höherer Beladung (> 3 Gew.-%) existierende Vanadiumoxid-Verbindung weist im hydratisierten Zustand eine dem Vanadiumpentoxid sehr ähnliche Koordination auf. Mit Hilfe Raman-spektroskopischer Untersuchungen der dehydratisierten Katalysatoren konnte die Existenz kristalliner Partikel an der Anatas-Oberfläche jedoch zweifelsfrei ausgeschlossen werden.

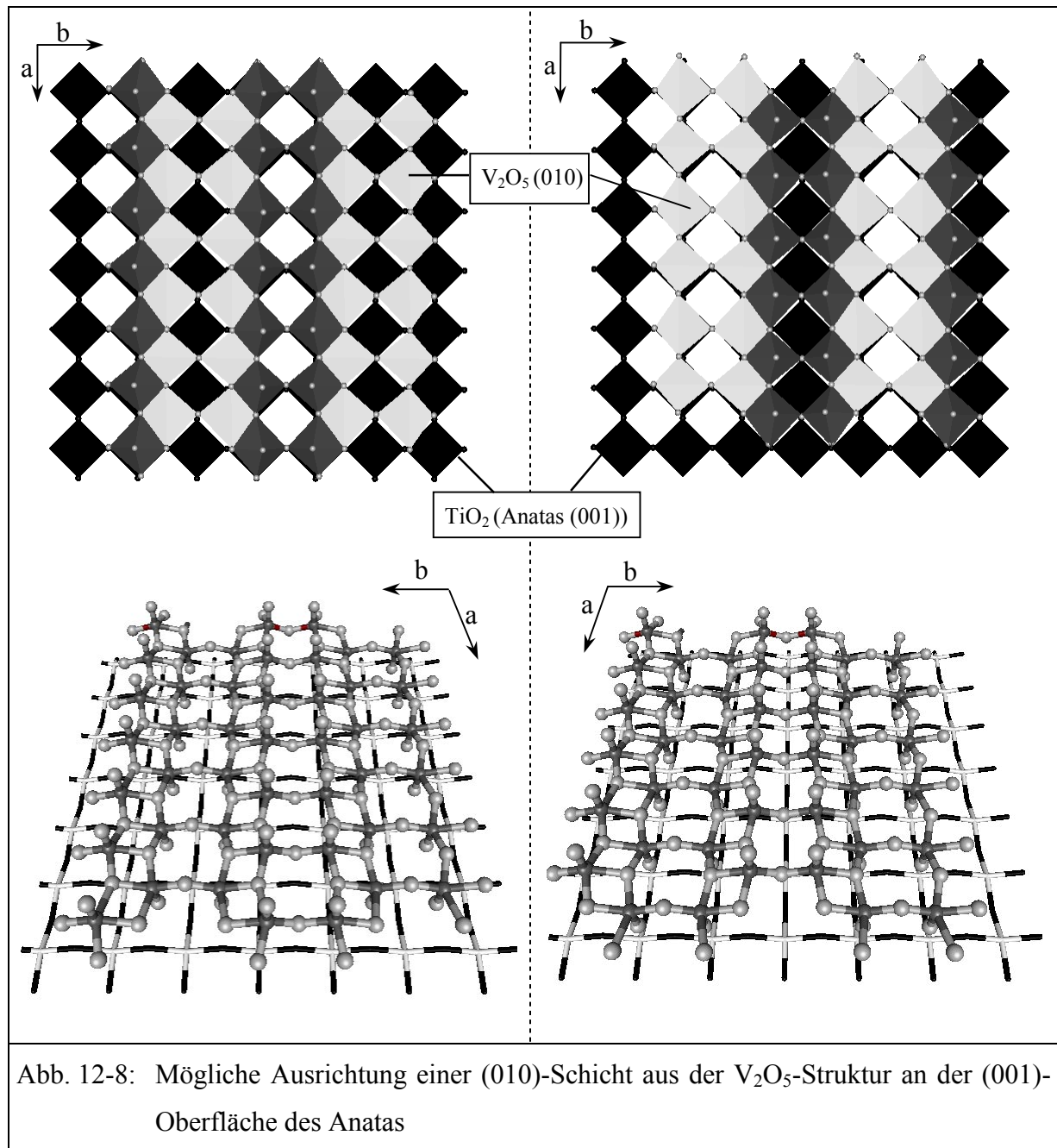
Die Vanadium-Koordination im dehydratisierten Zustand stimmt aber mit derjenigen des kristallinen V_2O_5 absolut überein; die entsprechenden NMR-Spektren sind hinsichtlich der isotropen chemischen Verschiebung und der Signalstruktur identisch. Auch die entsprechenden XANES-Spektren an der K-Kante des Vanadiums zeigen eine hohe Übereinstimmung. Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich damit erklären, daß im dehydratisierten Zustand eine monomolekulare Vanadiumoxid-Verbindung auf der Titanoxidoberfläche vorliegt, die einer einzelnen Schicht aus dem Kristallgitter des Vanadiumpentoxids entspricht.

Der in Abbildung 12-7 dargestellte Ausschnitt aus dem Kristallgitter des V_2O_5 läßt dessen schichtartigen Aufbau erkennen. Innerhalb einer Ebene sind benachbarte Bänder kantenverknüpfter tetragonaler Pyramiden unter Ausbildung einer zweidimensionalen Struktur miteinander verknüpft. Zeigen die Pyramiden des einen Bandes nach oben, sind die der benachbarten Reihe nach unten gerichtet. Die einzelnen Schichten sind so übereinander angeordnet, daß die Spitze der Pyramiden jeweils auf das Vanadium-Ion unterhalb bzw. oberhalb der Ebene gerichtet ist. Die Koordination des Vanadiums beim V_2O_5 kann demnach innerhalb der (010) Ebene entweder als verzerrt trigonal bipyramidal oder verzerrt tetragonal pyramidal (innerhalb einer Schicht) bezeichnet werden [76, 98, 99].

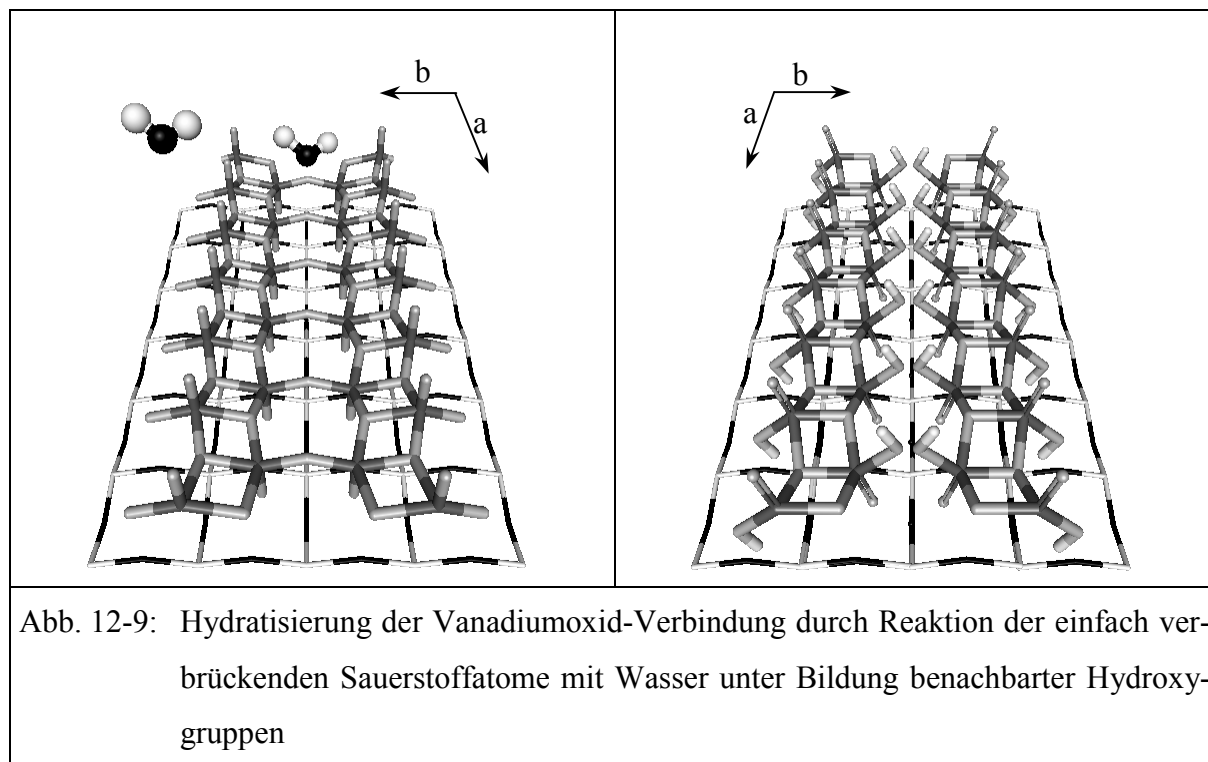


Schließt man das Sauerstoffatom aus der nächsten Ebene, welches direkt auf das Vanadiumatom gerichtet ist, mit ein, liegt eine verzerrt oktaedrische Koordination vor. Der entsprechende Abstand ist jedoch mit 2,79 Å bereits relativ groß.

Schon Vejux und Courtine [54] haben die vergleichbaren kristallographischen Eigenschaften der (010) Ebene innerhalb des Vanadiumpentoxid-Gitters und der (001) Oberfläche des Anatas-Gitters beschrieben. In Abbildung 12-8 sind verschiedene Möglichkeiten der Überlagerung beider Ebenen aufgezeigt. In beiden Fällen ist die Anpassung nicht optimal, es resultiert ein leicht gespanntes System. Die Existenz einer dehydratisierten Vanadiumoxid-Verbindung nur bei hohen Temperaturen im Vakuum oder trockenem Gasstrom ist demnach nicht überr-



schend. Eine Charakterisierung der entsprechenden Struktur ist deshalb auch nur mittels in-situ oder ex-situ-Messungen unter Schutzgasatmosphäre möglich. Bei Kontakt mit Wasser erfolgt eine rasche Hydratisierung, begleitet von einer leichten Modifizierung der Vanadiumoxid-Struktur, wobei sich die Koordination nicht signifikant verändert. Mögliche Reaktionszentren stellen dabei die einfach verbrückenden Sauerstoffatome zwischen den Zick-Zack-Ketten der (010)-Ebene des Vanadium-Oxids dar [98 – 100], welche unter Bildung zweier V-OH Gruppen mit Wasser reagieren. Die in Abbildung 12-9 gezeigte Struktur ist aufgrund der nun direkt benachbarten Hydroxy-Gruppen eher unwahrscheinlich. Eine Entspannung des

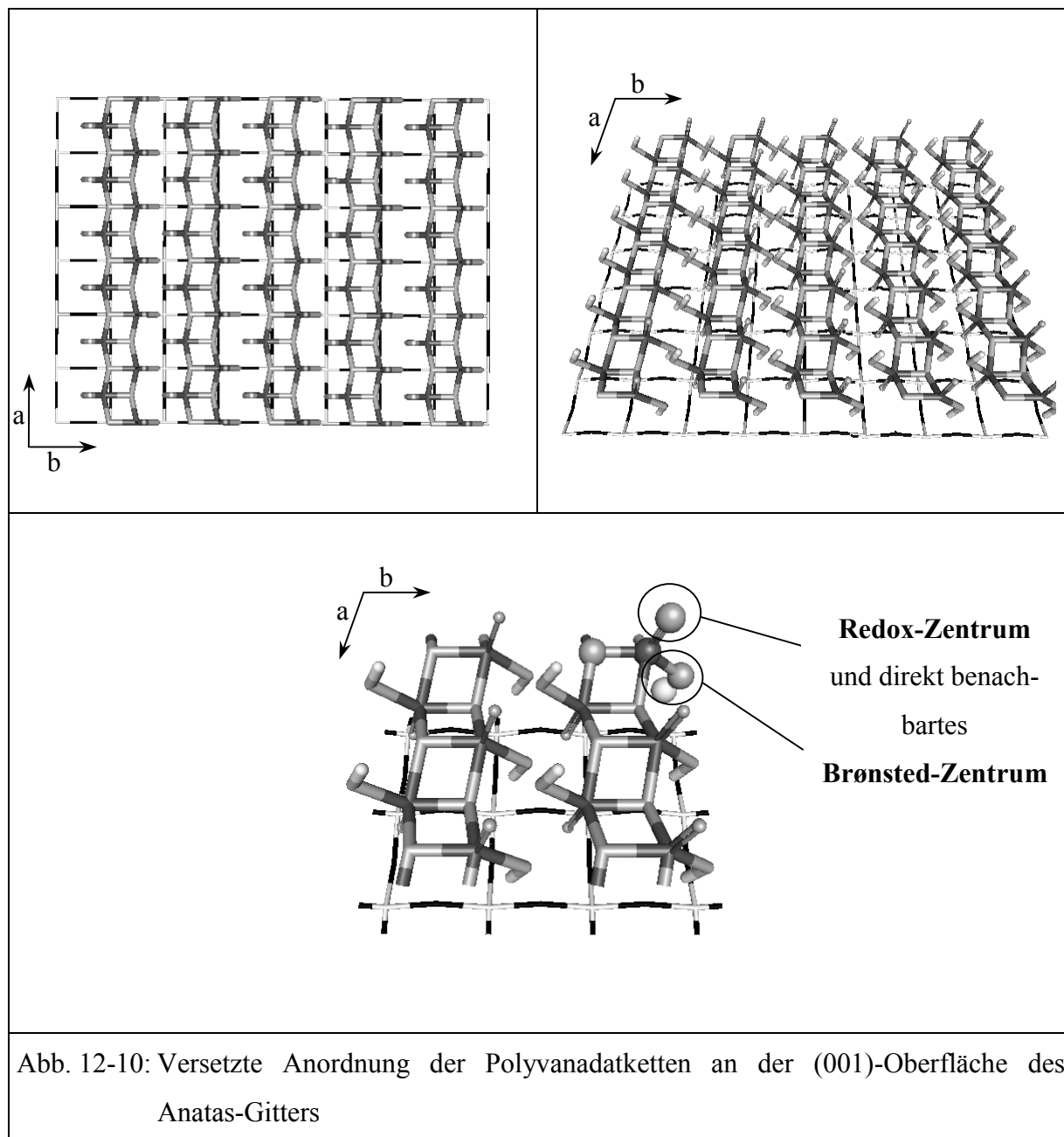


gesamten Systems wird durch eine versetzte Anordnung der Vanadiumoxidketten erreicht (Abb. 12-10). Die Wechselwirkungen zwischen der Anatasoberfläche und der Vanadiumoxid-Verbindung wären in diesem Fall deutlich höher als im dehydratisierten Zustand.

Die resultierende Struktur weist bis hin zu hohen Temperaturen Vanadium-Zentren mit je einem Brønsted- und einem direkt benachbarten Redoxzentrum auf. Ein Reaktionsablauf nach Art des von Topsøe et al. vorgeschlagenen SCR-Mechanismus [32, 33] ist in diesem Fall wahrscheinlich (vgl. Kap. 2.3).

12.2 Vanadiumoxid-Struktur des $V_{(VTIP)}/Ti$ - und $V_{(VTIP)}/Ti(W)$ -Katalysators

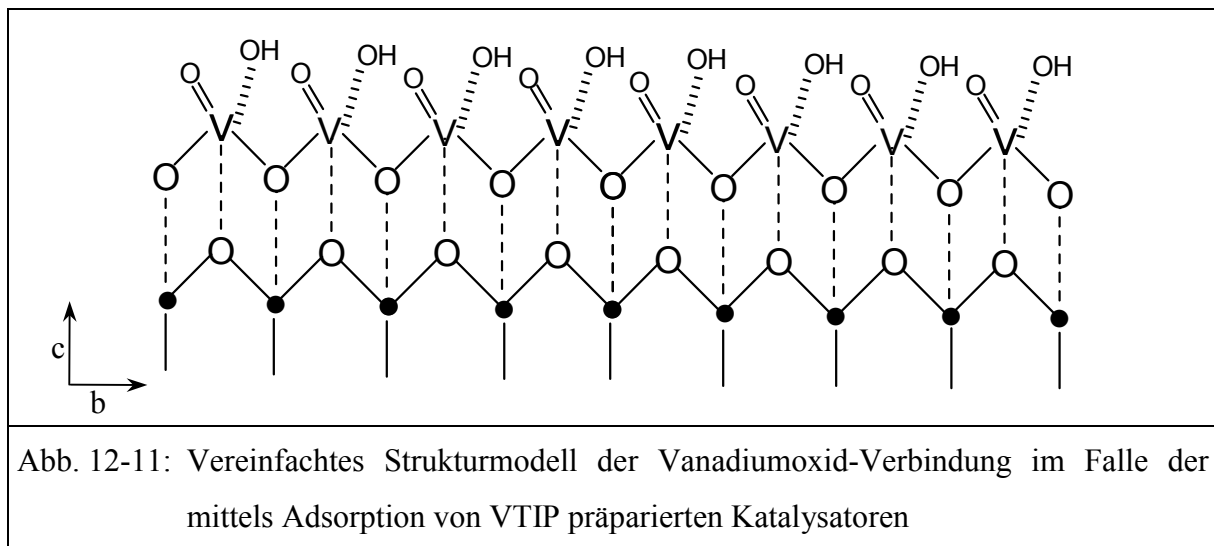
Bereits bei der Diskussion der Untersuchungen zur Aktivität und Selektivität in Kapitel 11.1 wurde erwähnt, daß die Vanadiumoxid-Beladung der mittels Adsorption von VTIP präparierten Katalysatoren von 2,8 ($V_{(VTIP)}/Ti(W)$) bzw. 4,1 Gew.-% ($V_{(VTIP)}/Ti$) deutlich unter derjenigen der hoch beladenen V/Ti - und $V/Ti(W)$ -Katalysatorproben liegt. Danach wäre im Fall dieser Proben, welche eine dem Vanadumpentoxid ähnliche Struktur aufweisen, die Existenz einer Vanadiumoxid-Monolage in Frage gestellt. Da bei Einsatz des VTIP als Precursor jeweils ein Metallorganyl-Molekül mit einer $Ti-OH$ -Gruppe reagiert, liegt bei vollständiger Bedeckung der (001)-Oberfläche des Anatas-Gitters eine äquivalente Anzahl von Vanadium- und Titan-Atomen vor.



Im Falle der zuvor gezeigten V_2O_5 ähnlichen Verbindung (Abb. 12-9 und 12-10) ist die Vanadiumatom-Dichte an der Oberfläche deutlich höher, so daß bei vollständiger Bedeckung ein Vanadium/Titan-Verhältnis von 3:2 erreicht wird. Eine monomolekulare Bedeckung ist demnach nicht ausgeschlossen. Vielmehr stellt der Vanadiumoxid-Gehalt der mittels Reaktion mit VTIP präparierten Proben jeweils die Grenzkonzentration dar, unter- bzw. oberhalb derer im Fall der V/Ti- und V/Ti(W)-Katalysatoren jeweils die eine oder andere Vanadiumoxid-Struktur an der Anatas-Oberfläche existiert. In beiden Fällen liegt somit eine mehr oder weniger vollständige monomolekulare Bedeckung der Oberfläche des Trägeroxids mit Vanadiumoxid vor. Eine optimale Dispersion der Aktivkomponente unter Ausbildung einer Monoschicht garantiert demzufolge nicht zwangsläufig eine hohe Selektivität vanadiumoxidhaltiger

SCR-Katalysatoren. Vielmehr wird die Selektivität, wie schon erläutert, durch die aciden Eigenschaften der Vanadiumoxid-Verbindung bestimmt.

Ein Aussage über die Vanadiumoxid-Struktur des $V_{(VTIP)}/Ti$ - und $V_{(VTIP)}/Ti(W)$ -Katalysators erweist sich als schwierig. Zwar zeigt das entsprechende NMR-Spektrum eine ähnliche chemische Verschiebung wie beim Vanadumpentoxid, die Signalstruktur ist aber eher mit demjenigen des Bleimetavanadats vergleichbar (vgl. Kap. 10.2, Abb. 10-3). Da in diesem Fall eine Adsorption von monomeren VTIP- anstatt von trimeren $V_3O_9^{3-}$ -Einheiten erfolgt, werden vermutlich polymere Vanadiumoxid-Ketten in Richtung der b-Achse der (001)-Anatas-Oberfläche entstehen. Eine mögliche Verknüpfung der adsorbierten VTIP-Einheiten während der Kalzinierung wurde bereits bei der Beschreibung der Präparation gezeigt (Kap. 4.1.2.1, Abb. 4-4). Ein vereinfachtes Strukturmodell der Polyvanadat-Ketten ist in Abbildung 12-11 dargestellt. Die gezeigte Vanadiumoxid-Verbindung weist keine überschüssigen Ladungen auf und verfügt über ein Bronsted- sowie ein direkt benachbartes Redoxzentrum an jedem Vanadium-Atom, womit die vergleichbar hohe Selektivität erklärt werden könnte.



13. Funktion des Promotors Wolframoxid

Bei Untersuchung der wolframoxidhaltigen SCR-Katalysatoren wurde insbesondere im Fall der V/W/Ti-Proben ein erheblicher Einfluß des Promotors auf die katalytischen Eigenschaften festgestellt. Dieser Umstand wurde auf Wechselwirkungen zwischen Promotor und Aktivkomponente zurückgeführt, die eine Modifizierung der aciden Eigenschaften der Vanadiumoxid-Verbindung bewirken. Mit Hilfe der Ergebnisse der Wolfram-XANES- und EXAFS-Spektroskopie soll eine mögliche Ursache dieser Interaktionen ermittelt werden.

13.1 Untersuchung der Wolframoxid-Struktur

13.1.1 W-XANES-Spektroskopie

In Abbildung 13-1 sind die XANES-Spektren an der L_1 -Kante des Wolfram-Metalls, des Wolfram(VI)oxids und des Ammoniummetawolframat abgebildet, wobei die Feinstruktur der beiden letztgenannten Substanzen einen charakteristischen Vorkantenpeak aufweist. Dieser kann dem elektronischen $2s \rightarrow 5d$ -Übergang zugeschrieben werden, der bei einer idealen Oktaedersymmetrie verboten wäre [101]. Aufgrund der verzerrt oktaedrischen Wolframkoordi-

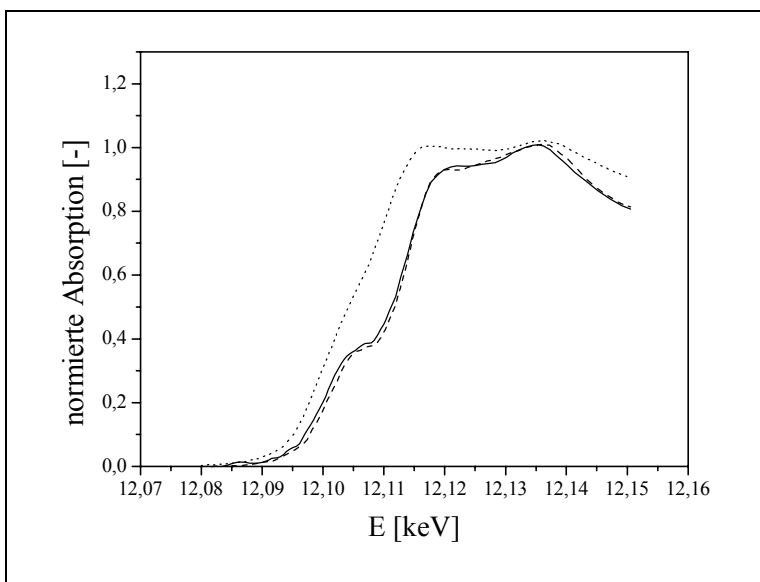
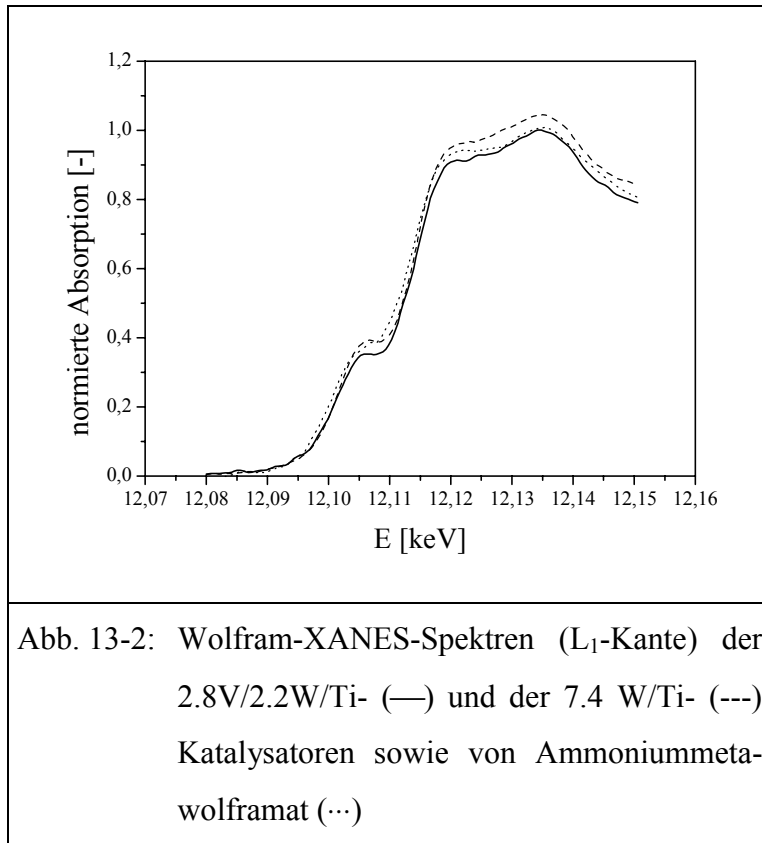


Abb. 13-1: Wolfram-XANES-Spektren (L_1 -Kante) der Referenzsubstanzen Ammoniummetawolframat (—) und Wolframoxid (---) sowie von metallischem Wolfram (···)

nation, welche in beiden oxidischen Referenzsubstanzen vorliegt [102, 103], verschwindet das Inversionszentrum der O_h -Raumgruppe, wodurch ein $2s \rightarrow 5d$ -Übergang ermöglicht wird [101]. Diese verzerrt oktaedrische Koordination wurde bei allen wolframoxidhaltigen Katalysatoren festgestellt. Exemplarisch sind in Abbildung 13-2 die XANES-Spektren zweier Katalysatoren neben demjenigen der Referenz Ammoniummetawolframat aufgezeigt.



Alle Proben weisen die gleiche Nahkantenfeinstruktur auf. Ein ähnliches Ergebnis hatte sich bereits bei der Auswertung der Raman-Spektren der Wolframoxid-haltigen Katalysatoren angedeutet. Hier wiesen alle entsprechenden Proben $\nu_{W=O}$ -Banden im Wellenzahlenbereich von 970 bis 980 cm^{-1} auf.

13.1.2 W-EXAFS-Spektroskopie

Es wurden EXAFS-Spektren aller wolframoxidhaltigen Katalysatoren aufgenommen. Ähnlich wie schon im Fall der Nahkantenstruktur der XANES-Spektren treten bei den resultierenden Fourier-transformierten Spektren deutliche Ähnlichkeiten untereinander auf. In Abbildung 13-3 sind zunächst die Ergebnisse für die Referenzen Wolfram(VI)oxid und Ammoniummetawolframat aufgezeigt.

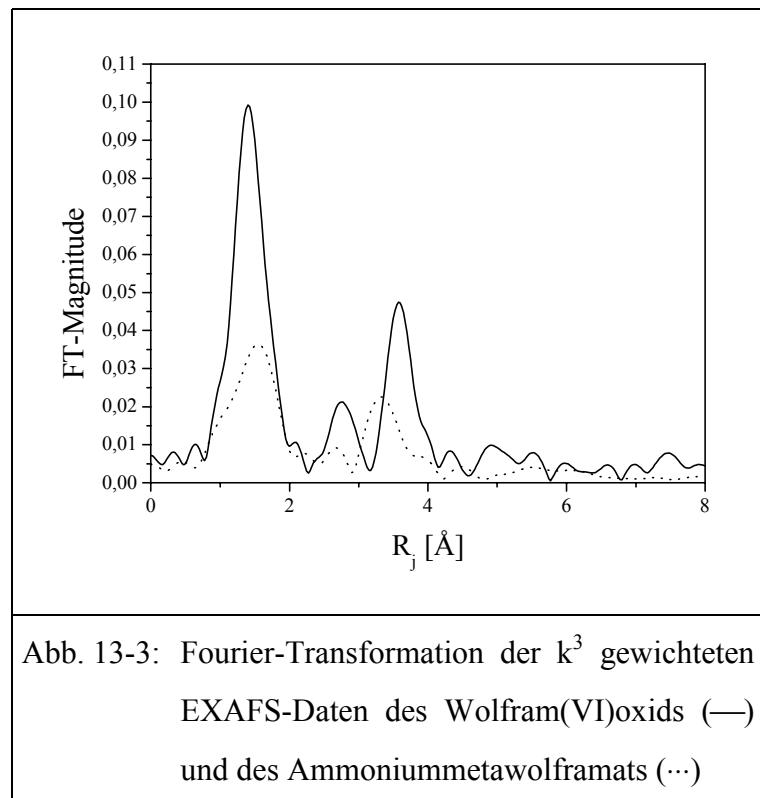


Abb. 13-3: Fourier-Transformation der k^3 gewichteten EXAFS-Daten des Wolfram(VI)oxids (—) und des Ammoniummetawolframats (···)

Wie bereits erwähnt, stellen die graphischen Abbildungen der Fourier-transformierten EXAFS-Spektren eine radiale Verteilungsfunktion der benachbarten Koordinationsschalen eines absorbierenden Wolfram-Atoms mit unkorrigierten Abständen R_j dar. Beide Substanzen weisen einen deutlichen Peak bei etwa $1,8 \text{ \AA}$ auf, der einer kurzen W-O-Bindung zugeordnet werden kann. Bei höherem Abstand R_j ist ein weiterer Peak zu erkennen ($3,3 - 3,6 \text{ \AA}$), welcher auf die Rückstreuung an einem benachbarten Wolframatom zurückzuführen ist [101].

In Abbildung 13-4 sind zunächst die Spektren der ausschließlich Wolframoxid enthaltenden Proben aufgezeigt. Abgesehen von der unterschiedlichen Intensität der Peaks weisen die radialen Verteilungsfunktionen des mit Wolframoxid dotierten Titanoxids (Ti(W)) und der 7.4 W/Ti-Probe große Ähnlichkeiten auf. In beiden Fällen existiert ein intensiver Peak bei $R_j \approx 1,7 \text{ \AA}$, der einer W-O-Bindung zugeordnet werden kann.

Auch die W-W-Streuschale ist als Schulter bei etwa $3,7 \text{ \AA}$ erkennbar. Zusätzlich ist bei einem Abstand R_j von etwa $2,9 \text{ \AA}$ ein weiterer, intensiver Peak vorhanden, dessen Zuordnung nicht ohne weiteres möglich ist. Eine entsprechende Rückstreuungschale existiert bei beiden zuvor gezeigten Fourier-transformierten Spektren der Referenzen nicht. Möglicherweise läßt sich dieser Abstand R_j mit einer Rückstreuung an den Atomen des Trägeroxids erklären.

Durch eine zusätzliche Aufbringung von Vanadiumoxid auf die Katalysatoroberfläche ändert sich an der radialen Verteilungsfunktion nur wenig.

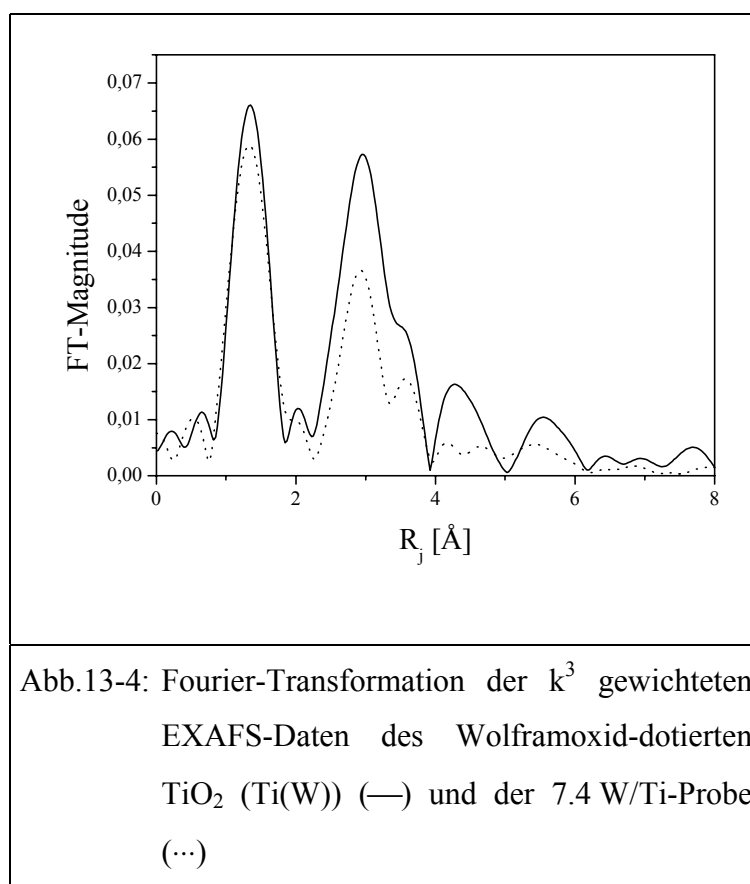


Abb.13-4: Fourier-Transformation der k^3 gewichteten EXAFS-Daten des Wolframoxid-dotierten TiO_2 (Ti(W)) (—) und der 7.4 W/Ti-Probe (···)

Zur Veranschaulichung sind in den folgenden Abbildungen die entsprechenden Ergebnisse für die Katalysatoren der V/Ti(W)- (Abb. 13-5) und der V/W/Ti-Reihe (Abb. 13-6) dargestellt.

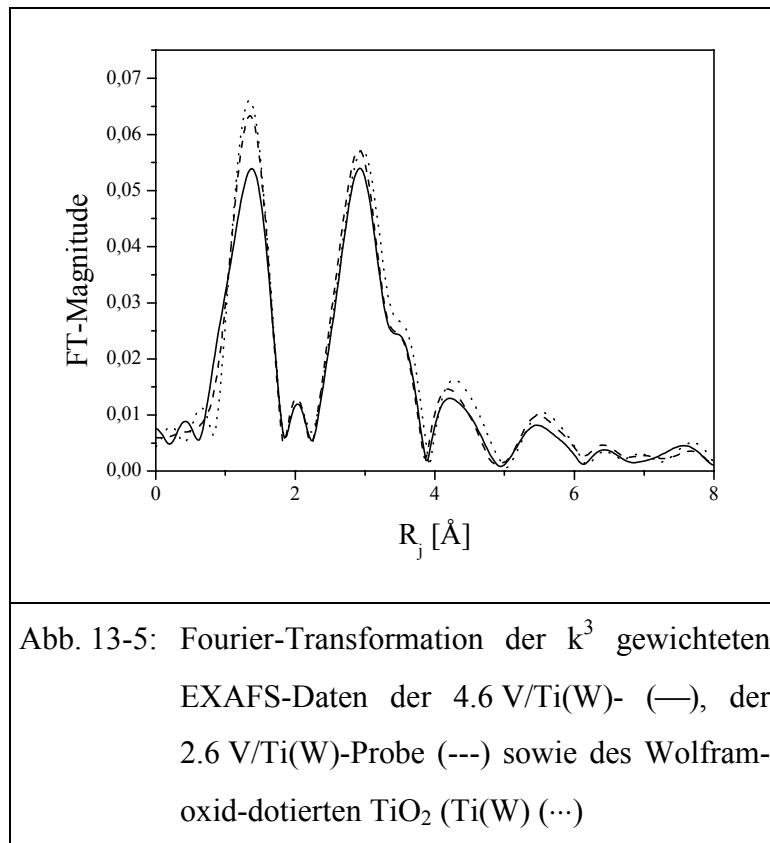


Abb. 13-5: Fourier-Transformation der k^3 gewichteten EXAFS-Daten der 4.6 V/Ti(W)- (—), der 2.6 V/Ti(W)-Probe (---) sowie des Wolframoxid-dotierten TiO_2 (Ti(W)) (···)

Die Fourier-Transformierten beider V/Ti(W)-Katalysatoren sind mit derjenigen des reinen Trägeroxids Ti(W) nahezu identisch. Im Fall der 4.6 V/Ti(W)-Probe weist lediglich die Bande der Rückstreuung bei etwa 1,7 Å eine etwas geringere Intensität auf.

Im Gegensatz dazu sind innerhalb der Reihe der V/W/Ti-Katalysatoren scheinbar systematische Unterschiede erkennbar. Die radialen Ver-

teilungsfunktionen haben wiederum den schon zuvor gezeigten Verlauf. Mit steigendem Vanadiumoxidgehalt verringert sich jedoch bei gleichzeitig abnehmender Wolframoxid-Konzentration die Magnitude des Peaks bei etwa 2,9 Å kontinuierlich. Parallel dazu nimmt die Intensität des Peaks bei 3,6 Å (vermuteter W-W-Streupfad) etwas zu.

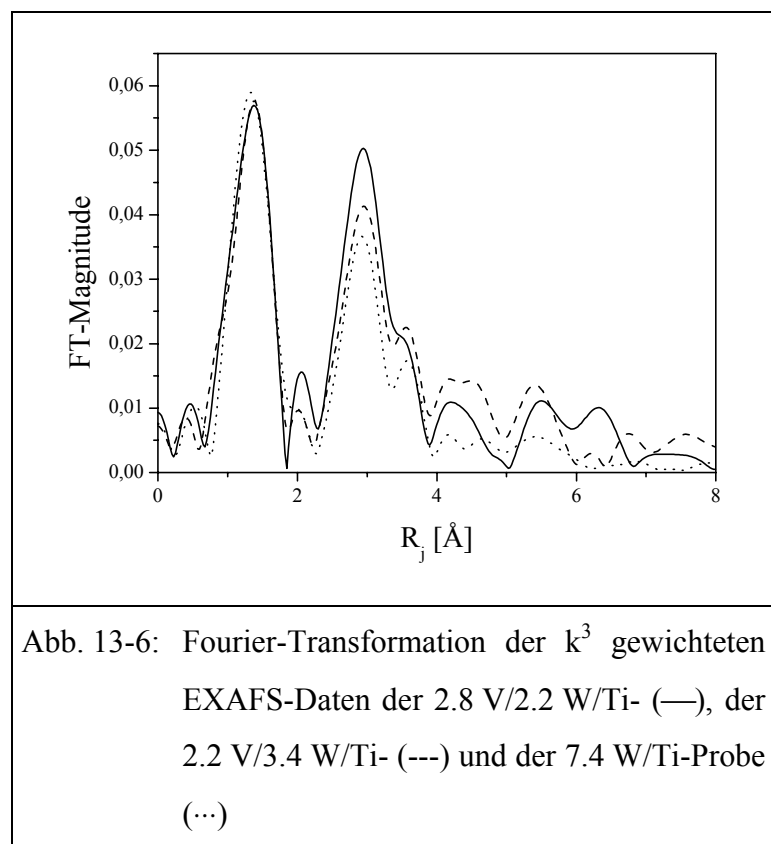


Abb. 13-6: Fourier-Transformation der k^3 gewichteten EXAFS-Daten der 2.8 V/2.2 W/Ti- (—), der 2.2 V/3.4 W/Ti- (---) und der 7.4 W/Ti-Probe (···)

13.2 Interpretation der EXAFS-Daten

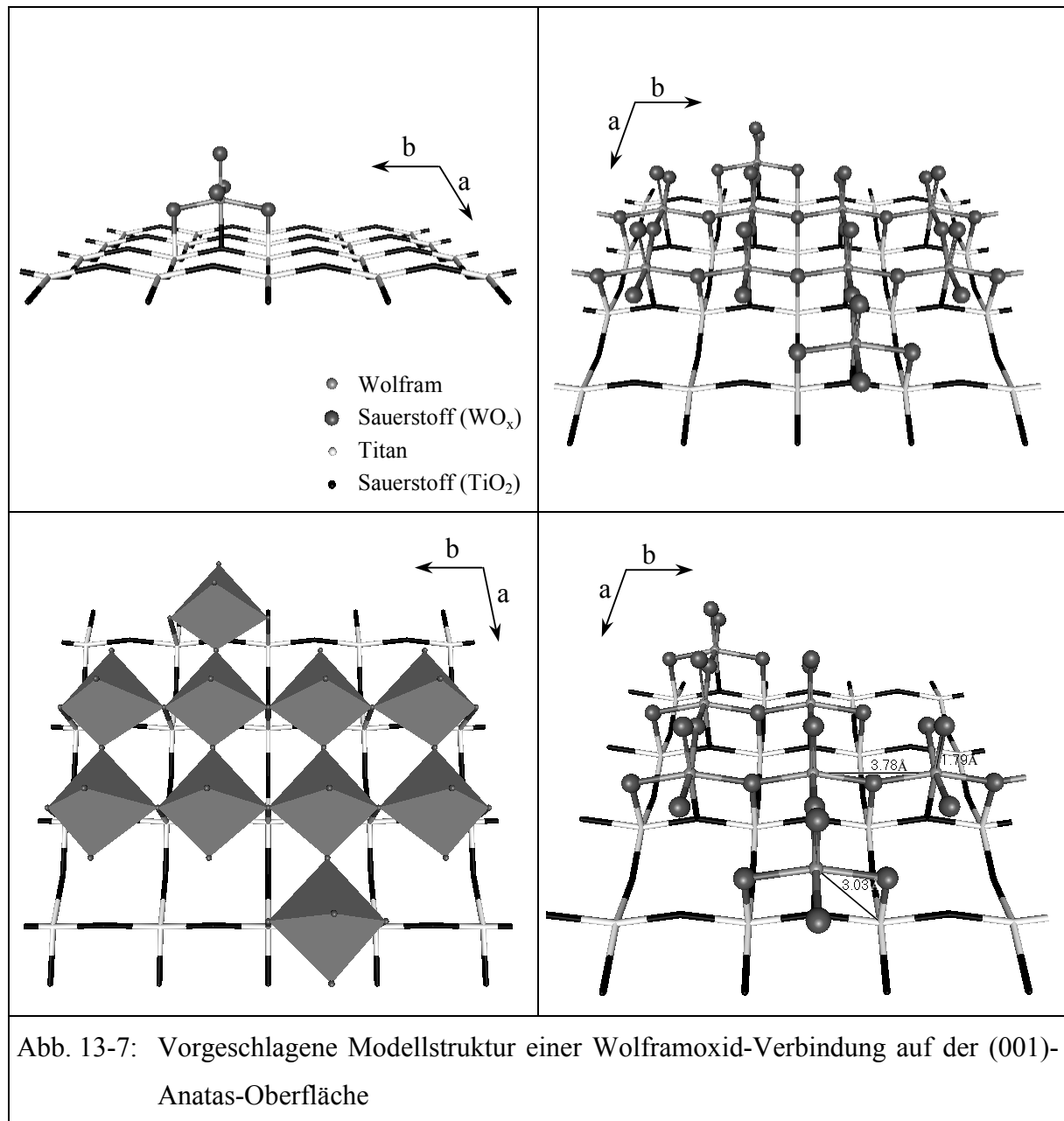
13.2.1 Strukturmodell der Wolframoxid-Verbindung auf der (001)-Anatasoberfläche

Um weitere Informationen, wie Kernabstände und Koordinationszahlen aus den EXAFS-Daten zu erhalten, ist eine quantitative Auswertung der Spektren notwendig. Zu diesem Zweck benötigt man die Daten von Referenzsubstanzen, die möglichst ähnliche Struktureigenschaften wie die zu untersuchende Probe aufweisen sollten. Da jedoch keine geeigneten Verbindungen bekannt sind und demnach die nötigen Daten nicht zur Verfügung stehen, wurde ein Versuch unternommen, auf Basis der bisher erlangten Erkenntnisse ein Strukturmodell eines Titanoxid/Wolframoxid-Clusters aufzustellen, welches eine annähernde Beschreibung der Verhältnisse an der Trägeroxidoberfläche ermöglichen kann.

Wie schon bei der Erstellung der Modellstruktur der Vanadiumoxid-Verbindungen, wird die für eine Precursor-Adsorption besonders geeignete und zudem am häufigsten auftretende (001)-Spaltfläche der Anatas-Modifikation für diese Betrachtung herangezogen.

Die Ergebnisse der Charakterisierungsmethoden deuten auf eine verzerrt oktaedrische Koordination des Wolframatoms hin, die innerhalb oxidischer Wolfram(VI)-Verbindungen häufig beobachtet wird. Bei den Raman-Untersuchungen wurden $\nu_{W=O}$ -Schwingungen detektiert, wobei die entsprechende Bande bei $970 - 980 \text{ cm}^{-1}$ im Bereich derjenigen des Ammoniummetawolframats liegt.

Ein einfaches Strukturmodell ist in Abbildung 13-7 dargestellt. Die Entwicklung erfolgte dabei in gleicher Weise wie schon bei den Vanadiumoxid-Strukturen. Durch Adsorption von Wolfram-Ionen aus der Precursor-Lösung könnte eine Wolframoxid-Struktur aus eckenverknüpften Oktaedern an der (001)-Anatas-Oberfläche entstehen. Die Ausbildung dieser oxidischen Monolage würde im idealen Fall dem Aufbau einer zusätzlichen Schicht der (001)-Ebene des Anataskristalls entsprechen, wobei die Titanatome durch Wolframoxide ersetzt sind. Zusätzlich verfügt jedes Wolframoxid-Zentrum über eine axiale W=O-Doppelbindung. Hierdurch würde eine Absättigung der Ladungen an der (001)-Spaltfläche erfolgen. Auch die polymere zweidimensionale Wolframoxid-Verbindung würde keine überschüssigen Ladungen aufweisen. Wolfram läge in der Oxidationsstufe + 6 vor. Dieses Modell kann jedoch nur ein idealisiertes Bild der realen Verhältnisse darstellen. Allein die Tatsache, daß der Atomradius des Wolframs ($1,93 \text{ \AA}$) größer ist als der des Titans ($1,76 \text{ \AA}$) würde vermutlich zu einer verzerrten Wolframoxid-Struktur führen. Aus diesem Grund war eine Optimierung mittels Kraftfeldberechnungen nicht möglich.



Dennoch liegen die interatomaren Abstände im Bereich derjenigen Werte, die mittels der EXAFS-Spektroskopie an den Katalysatorproben ermittelt wurden. Neben einer kurzen W=O Doppelbindung mit 1,79 Å und einem W-W-Abstand von 3,78 Å, die auch innerhalb der Struktur des kristallinen Wolfram(VI)oxids existiert, beträgt der Abstand eines Wolframatoms zum nächstliegenden Titanatom 3,03 Å.

Mit Hilfe geeigneter Auswertungssoftware (ATOMS und FEFF, University of Washington) kann durch Eingabe der Strukturparameter dieser Modellverbindung ein theoretisches EXAFS-Spektrum errechnet werden. Dazu werden zunächst alle relevanten Streupfade ($\chi(k)_{\text{Pfade}}$) ermittelt. Aus der Summe der entsprechenden Wellenfunktionen ergibt sich die theoretische $\chi(k)$ -Funktion.

$$\chi(k) = \sum_{\text{Pfade}} \chi_{\text{Pfade}}(k, (\text{Amp}(k), \text{Phase}(k), \text{Pfad} - \text{Parameter}_{\text{Feff}})) \quad (13-1)$$

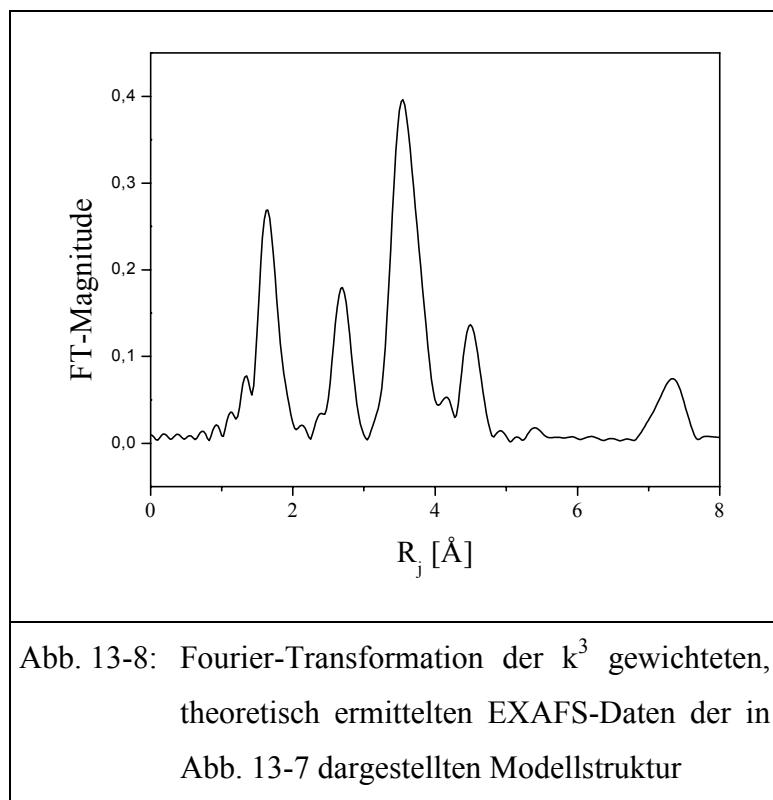


Abb. 13-8: Fourier-Transformation der k^3 gewichteten, theoretisch ermittelten EXAFS-Daten der in Abb. 13-7 dargestellten Modellstruktur

Die Fourier-Transformierte der für die Modellstruktur berechneten, k^3 -gewichteten Daten ist in Abbildung 13-8 dargestellt. Die radiale Verteilungsfunktion weist Banden unterschiedlicher Intensität im Bereich der zuvor innerhalb der Modellstruktur bestimmten interatomaren Abstände auf. Neben einem Peak des W-O-Streupfades bei 1,6 Å sind weitere Banden bei einem Abstand R_j von 2,7 Å (W-Ti-Streupfad) 3,5 Å (W-W-Streupfad), 4,5 Å und 7,0 Å vorhanden.

Die Abstände R_j der ersten drei Peaks stimmen nicht exakt mit denen für die Modellstruktur bestimmten überein. Wie jedoch bereits erwähnt, geben die Positionen der Banden der Fourier-Transformierten nur die unkorrigierten interatomaren Abstände der das Absorberatom umgebenden Streu-Schalen wieder.

Zwar sind gewisse Ähnlichkeiten zwischen der radialen Verteilungsfunktion von Modell- und tatsächlich vorliegender Wolframoxid-Struktur zu erkennen, eine exakte Übereinstimmung liegt jedoch nicht vor. Aufgrund des stark vereinfachten und wenig optimierten Modells überrascht dieses Ergebnis nicht. Dennoch stellt der entwickelte Strukturvorschlag einen möglichen Ansatz zur Interpretation der experimentellen Ergebnisse dar. Insbesondere der zuvor nicht zuzuordnende interatomare Abstand R_j im Bereich von 2,5 bis 3,0 Å könnte mittels der Modellbetrachtung durch die Existenz eines W-Ti-Streupfades in diesem Bereich erklärt werden.

Neben einer qualitativen Betrachtung wurde eine quantitative Auswertung mittels der theoretischen EXAFS-Daten der Modellverbindung durchgeführt. Die korrigierten Abstände R_j und Koordinationszahlen N können dabei mittels einer nichtlinearen Kurvenanpassung entweder

der $\chi(k)$ - oder der entsprechenden Fourier-transformierten Funktion ermittelt werden. Zur Anpassung müssen zunächst geeignete Streupfade der Modellverbindung ausgewählt werden. Dabei sind sowohl der interatomare Abstand sowie die Art des oder der rückstreuenden Atome von Bedeutung.

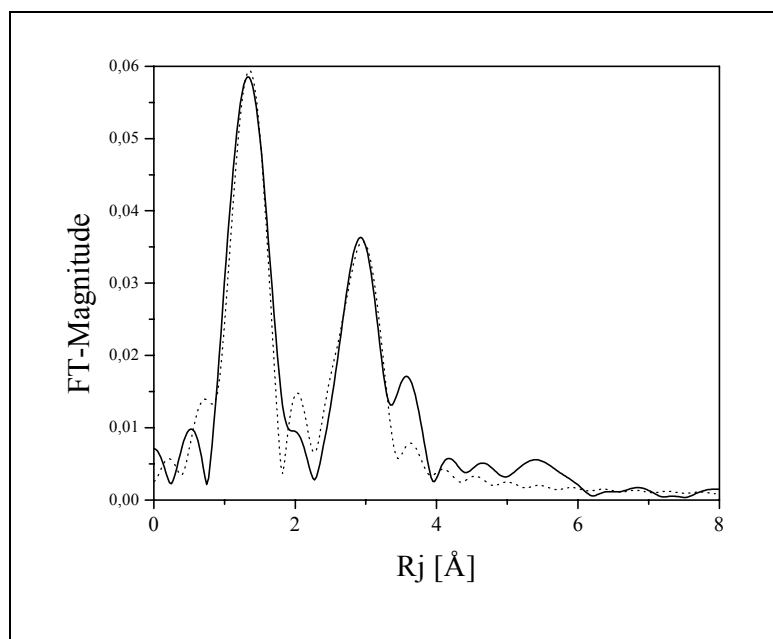


Abb. 13-9: Kurvenanpassung (···) an die Fourier-transformierten k^3 gewichteten EXAFS-Daten der 7.4 W/Ti-Katalysatorprobe (—) unter Berücksichtigung des W-O- und W-Ti-Streupfades

Die Berechnung erfolgte mit Hilfe der FEFFIT-Software (University of Washington). In Abbildung 13-9 ist ein möglicher nichtlinearer Fit der Fourier-Transformation der k^3 gewichteten EXAFS-Daten der 7.4 W/Ti-Katalysatorprobe gezeigt. Zur Anpassung wurde in diesem Fall der W=O-Streupfad der Wolframoxo-Gruppe sowie der W-Ti-Streupfad verwendet. In Tabelle 13-1 sind die ermittelten interatomaren Abstände sowie die Koordinationszahlen aufgeführt. Daneben findet man die Debye-Waller-Faktoren

σ^2 und die E_0 -Abweichung des Streupfades. Die Betrachtung der Werte beider Parameter erlaubt eine Aussage über die Güte der Anpassung.

Die zufriedenstellende Anpassung der ersten Streuschale liefert einen W-O-Abstand von 1,76 Å bei einer Koordinationszahl von 2,03. Dieses Ergebnis ist vermutlich mit einer Rückstreuung der Photoelektronen an den zwei axialen Sauerstoffatomen der oktaedrischen Wolf-

| Streupfad | N | R_j [Å] | σ^2 [Å ²] | E_0 -Abweichung |
|-----------|------------------|----------------------------|------------------------------|-------------------|
| W-O | $2,03 \pm 0,001$ | $1,76 \pm 4 \cdot 10^{-4}$ | $0,0015 \pm 7 \cdot 10^{-5}$ | $3,75 \pm 0,006$ |
| W-Ti | $1,68 \pm 0,002$ | $3,22 \pm 7 \cdot 10^{-4}$ | $0,0041 \pm 1 \cdot 10^{-4}$ | $13,02 \pm 0,008$ |

ramoxid-Einheiten zu erklären (vgl. Abb. 13-7). Die Distanz des Wolframatoms zum Titanatom beträgt gemäß der Berechnung 3,22 Å, die Koordinationszahl 1,68. Aufgrund der in Abbildung 13-7 dargestellten Struktur wurde ein Wert von 2 erwartet, da dort ein Wolframatom von je zwei Titanatomen im Abstand von 3,03 Å koordiniert ist. Die Abweichung ist vermutlich mit einer leicht verzerrten Wolframoxid-Struktur an der Trägeroxidoberfläche zu erklären. Auch in diesem Fall liegt der Wert von σ^2 noch im geforderten Bereich $\leq 0,005 \text{ \AA}^2$.

Das vorgestellte Modell stellt demzufolge einen guten Ansatzpunkt für eine Klärung der Struktur der Wolframoxid-Verbindung auf der Anatas-Oberfläche dar.

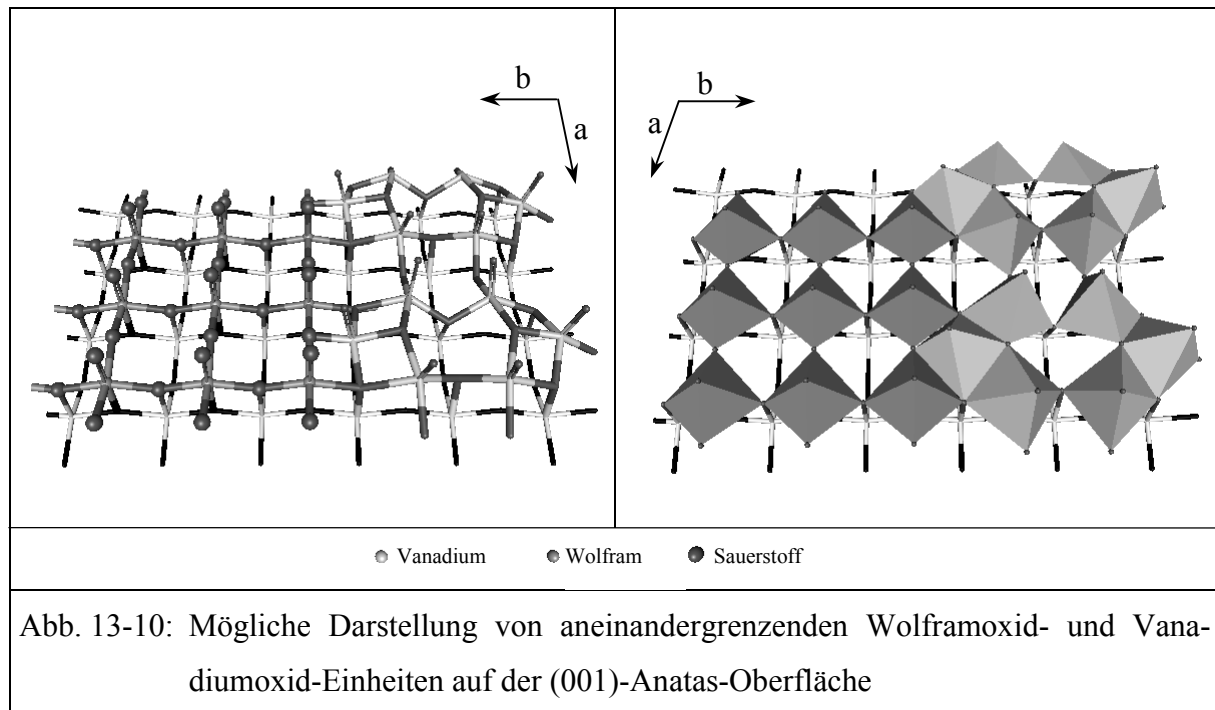
13.2.2 Modell zur Erklärung der Vanadiumoxid/Wolframoxid-Wechselwirkungen

Im Rahmen der Untersuchungen zum NO_x -Umsatz hat sich der günstige Einfluß des Promotors Wolframoxid auf die katalytischen Eigenschaften deutlich herausgestellt. Mittels simultaner Aufbringung von Aktivkomponente und Promotor auf die Titanoxidoberfläche können Katalysatoren mit vergleichsweise hoher SCR-Selektivität und geringer Vanadiumoxid-Konzentration hergestellt werden. Aufgrund von Interaktionen zwischen aktiver Komponente und Promotor werden dabei die aciden Eigenschaften der entsprechenden V/W/Ti-Katalysatoren in günstiger Weise beeinflusst. Eine signifikante Modifizierung der Strukturen beider Oxidverbindungen erfolgt durch eine simultane Aufbringung jedoch nicht. Die Existenz von Mischoxiden ist demnach unwahrscheinlich.

Es liegt die Vermutung nahe, daß zweidimensionale Cluster beider Oxidverbindungen an der Trägeroxid-Oberfläche direkt aneinandergrenzen. Die daraus resultierende hohe Grenzfläche würde eine starke Wechselwirkung zwischen Aktivkomponente und Promotor ermöglichen. Unterstützt wird diese Vermutung durch die Fourier-transformierten EXAFS-Daten der V/W/Ti-Katalysatoren, welche eine systematische Intensitätserhöhung der Bande bei einem Abstand etwa 2,5 bis 3,0 Å mit steigender Vanadiumoxid und gleichzeitig sinkender Wolframoxid-Beladung zeigen (vgl. Abb. 13-6). Dies könnte durch Rückstreuung der emittierten Photoelektronen an einer steigenden Zahl benachbarter Vanadiumatome erklärt werden. Die simultan erfolgende Intensitätsabnahme der Bande des W-W Streupfades bei 3,7 Å deutet auf eine kontinuierliche Verkleinerung der Wolframoxid-Einheiten hin.

Eine mögliche Darstellung der Verhältnisse an der Titanoxidoberfläche ist in Abbildung 13-10 gezeigt. Sie basiert auf den zuvor entwickelten Modellstrukturen der Vanadiumoxid- und Wolframoxid-Verbindungen, welche lediglich direkt nebeneinander angeordnet wurden.

Der resultierende W-V-Abstand beträgt $2,81 \text{ \AA}$ und liegt im Bereich des Abstandes der Bande in den Fourier-transformierten Daten der V/W/Ti-Katalysatoren. Das stark vereinfachte Modell könnte eine mögliche Erklärung für die Ergebnisse der unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden darstellen. Eine Aussage darüber, in welcher Weise das angrenzende Wolframoxid die Eigenschaften der Vanadiumoxid-Verbindung beeinflussen könnte, ist dagegen kaum möglich.



Ein geringer Einfluß des Promotors wurde auch bei den V/Ti(W)-Katalysatoren festgestellt. Die Auswirkungen des Wolframoxids sind jedoch bei weitem nicht so groß wie im Fall der V/W/Ti-Katalysatoren. Da die Dotierung des Titanoxids durch Aufmahlen eines Gemisches beider kristalliner Oxide WO_3 und $\text{TiO}_2(\text{Anatas})$ und anschließender Kalzinierung erfolgt, liegen vermutlich relativ große Wolframoxid-Einheiten auf der Trägeroxidoberfläche vor. Das während der Katalysator-Präparation nachträglich aufgebraachte Vanadiumoxid breitet sich vermutlich auf der noch unbelegten Anatas-Oberfläche zwischen den Wolframoxid-Einheiten aus. Die Grenzfläche und die damit zusammenhängende Intensität der Interaktion zwischen Wolframoxid- und Vanadiumoxid-Clustern ist demzufolge vermutlich nicht annähernd so groß, wie im Fall einer simultanen Aufbringung beider Oxide. Aus diesem Grund bewirkte eine Variierung der Vanadiumoxid-Konzentration innerhalb der V/Ti(W)-Katalysatorreihe vermutlich auch keine signifikante Änderung des Fourier-transformierten EXAFS-Spektrums.

14. Ausblick

Mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen konnte der Einfluß der Struktur sowie der Oberflächenacidität auf die katalytischen Eigenschaften vanadiumoxidhaltiger SCR-Katalysatoren herausgestellt werden. Es hat sich gezeigt, daß eine genügend große Selektivität bei alleiniger Aufbringung der Aktivkomponente nur bei relativ hoher Beladung erreicht werden kann. Diese Aussage gilt sowohl für den Einsatz eines reinen sowie eines Wolframoxid-dotierten Titanoxids.

Die entwickelten Strukturmodelle der zwei unterschiedlichen polymeren Vanadiumoxid-Verbindungen kann als schlüssiger Ansatz zur Erklärung dieser Ergebnisse angesehen werden.

Durch simultane Aufbringung von Vanadium- und Wolframoxid ist dagegen eine Herstellung niedrig beladener Katalysatoren mit vergleichsweise hoher Selektivität möglich. Begründet wird dies mit starken Wechselwirkungen zwischen Promotor und Aktivkomponente. Nach dem vorgestellten Modell resultieren diese Interaktionen aus einer Aneinandergrenzung vieler kleinerer Einheiten beider Oxide an der Trägeroxidoberfläche.

Eine Bestätigung der genannten Strukturmodelle erweist sich jedoch als äußerst schwierig. Da es sich um amorphe, wahrscheinlich monomolekulare Oxidschichten handelt, ist eine weiterführende Charakterisierung, insbesondere der Fernordnung, kaum möglich. So ist beispielsweise die Auswertung von Vanadium-EXAFS-Spektren aufgrund des überlagerten Titan-Signals nicht durchführbar.

Eine denkbare Hilfestellung zur weiteren Aufklärung könnten die Ergebnisse quantenmechanischer Berechnungen („molecular modeling“) sein. Als Basis dieser Betrachtung wären die entwickelten Strukturmodelle geeignet. Die Erzielung sinnvoller Ergebnisse erfordert die Betrachtung eines genügend großen Oberflächenausschnitts. Die Optimierung der Parameter wie auch die aufwendigen Rechenoperationen sind mit einem erheblichen Zeitaufwand verbunden und zur Zeit nur an einem Großrechner sinnvoll durchführbar.

Zur Untersuchung der Größe und Verteilung der Vanadiumoxid- und Wolframoxidcluster auf der Titanoxidoberfläche wäre eventuell der Einsatz hochauflösender Transmissions-Elektronenmikroskope (HR-TEM) in Kombination mit einer Elementaranalyse (EDX oder EELS) geeignet; die klare Unterscheidung des Titan- und Vanadiumoxids könnte allerdings Probleme bereiten.

Desweiteren konnte bisher keine zufriedenstellende Aussage über die Art und Auswirkung der Wechselwirkungen zwischen Aktivkomponente und Promotor getroffen werden. Eventuell wäre auch in diesem Fall eine quantenmechanische Betrachtung eines entsprechenden Modellclusters hilfreich.

Weiterhin ungeklärt sind auch die Mechanismen der unerwünschten Nebenreaktionen, die zu einer Emission von Lachgas sowie zur Oxidation des Reduktionsmittels unter Bildung von Stickstoffoxiden führen. Zumindest konnte geklärt werden, daß diese Reaktionen wahrscheinlich durch Adsorption des Ammoniaks an ein Lewis-saures Vanadiumoxid-Zentrum ausgelöst werden. Diese Erkenntnis kann als Hilfestellung für weitere mechanistische Betrachtungen dienen.

15. Literatur

- [1] A. König, T. Richter, E. Jobson, M. Preis, E. Leveroni, B. Krutzsch, R. Noirot, M. Chevrier; Research Results on Process and Catalyst Materials for Lean NO_x Conversion; SAE Tech. Paper Series (1996) 962041
- [2] T. Düsterdiek; Katalytische Stickoxidminderung im Abgas von Dieselmotoren; VDI Fortschrittsberichte 12 (1997) 305
- [3] A. R. Welburn; Air Pollution and Climate Change; Longman, Scientific & Technical, Essex, 2. Aufl. (1994)
- [4] J. N. Armor; Environmental Catalysis, Appl. Cat. B 1 (1992) 221
- [5] Umweltbundesamt; Hintergrundpapier zum Vergleich des Krebsrisikos zwischen Diesel- und Ottomotoremissionen; Internet: <http://:umweltbundesamt.de/uba-info-presse/pressemitteilungen/diesel.htm> (2001)
- [6] N. Moussiopoulos, W. Oehler, K. Zellner; Kraftfahrzeugemissionen und Ozonbildung; Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 2. Aufl. (1993)
- [7] N. Metz; Entwicklung der Abgasemissionen des Personenwagen-Verkehrs in der BRD von 1970 bis 2010, Motortechnische Zeitschrift 92 (1990) 176
- [8] G. Baumbach; Luftreinhaltung; Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New-York, 3. Aufl. (1992)
- [9] B. Mahr, M. Dünholz, W. Polach, H. Griehaber; Das Potential des Einspritzverlaufes zur Optimierung des Emissions- und Verbrauchsverhaltens von Nutzfahrzeug-Dieselmotoren; „21. Internationales Wiener Motorensymposium“, VDI-Fortschritts-Berichte, Reihe 6, Nr. 420 (2000)
- [10] J. Gieshoff, A. Schäfer-Sindlinger, P. C. Spurk, J. A. A. v.d. Tillaart; Improved SCR Systems for Heavy Duty Applications; SAE Tech. Paper Series (2000) 010189
- [11] EU-Abgasvorschrift 98/69/EG
- [12] K. Stäbler, B. Schönbacher, H. Bilger; NO_x-Minderung durch Sekundärmaßnahmen; VGB Kraftwerkstechnik 68 (1988) 735
- [13] C. Walz; NO_x-Minderung nach dem SCR-Verfahren: Untersuchungen zum Einfluß des NO₂-Anteils; Dissertation Universität Karlsruhe (2000)

- [14] A. Peters, H. J. Langer, B. Joki, W. Müller, H. Klein, K. Ostgathe; Catalytic NO_x Reduction on a Passenger Car Diesel Common Rail Engine; SAE Tech. Paper Series **(1998)** 980191
- [15] W. Strehlau, J. Höhne, U. Göbel, J. A. A. v.d. Tillaart, W. Müller, E. S. Lox; Neue Entwicklung in der katalytischen Abgasbehandlung von Magermotoren; Tagung „Motor und Umwelt“ **(1997)**
- [16] H. Jüntgen; Katalytische Abgasreinigung bei Feuerungsanlagen; VDI Berichte Nr. 525 **(1985)**
- [17] M. Schrod, J. Semel, R. Steiner; Chemie-Ingenieur-Technik 57 **(1985)** 717
- [18] W. Weisweiler, B. Maurer, M. Wendler; NO_x-Entfernung aus sauerstoffreichen Abgasen mittels ammoniakabspaltender Reduktionsmittel; KfK-PEF 122 **(1994)**
- [19] M. Harris; Entwicklung GD-Kat-spezifischer Katalysatortechnologien; Sitzung des Arbeitskreises „GD-Kat“ der FVV, Degussa AG Hanau-Wolfgang **(1996)**
- [20] W. Müller et al., W. Weisweiler et al.; Stickoxidminimierung am PkW-Dieselmotor bei optimalem Energieverbrauch – GD-Kat. FVV-Forschungsbericht zum Forschungsvorhaben 19 K 9728 0 an das BMBF, Frankfurt **(2000)**
- [21] G. Hüthwohl; Der Dieselmotor – Ein gleichzeitig wirtschaftliches und umweltfreundliches Antriebsaggregat durch Abgasreinigung; 2. Nahverkehrsforum Paderborn **(1998)**
- [22] E. Jacob, W. Weisweiler, W. Müller; Gesteuerter Diesel-Katalysator für die PKW-Anwendung unter Verwendung von festem Harnstoff als Reduktionsmittel: GD-Kat-Forschungsbericht **(1996)**
- [23] B. Maurer; NO_x-Verminderung nach dem SCR-Verfahren mit Hilfe von stickstoffhaltigen Reduktionsmitteln; Dissertation Universität Karlsruhe **(1997)**
- [24] A. König, W. Held, T. Richter, L. Puppe; Katalytische Stickoxidverminderung bei Dieselmotoren; VDI-Berichte 714 **(1988)** 309
- [25] I. Binder-Begsteiger; Fünf Jahre Wabenkatalysatorproduktion und Qualitätssicherung nach der CCIC-Methode; Haus der Technik, Fachbuchreihe, Vulkan-Verlag Essen **(1991)**
- [26] J. Nickl, A. Baiker; Struktur und Aktivität von oxidischen SCR-DeNO_x-Katalysatoren an ausgewählten Beispielen; Haus der Technik, Fachbuchreihe, Vulkan-Verlag Essen **(1991)**
- [27] M. Takagi, T. Kawai, M. Soma, T. Onish, K. Tamaru; The Mechanism of the Reaction between NO_x and NH₃ in the Presence of Oxygen. J. Catal. 50 **(1987)** 5921

- [28] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti; Chemical and Mechanistic Aspects of the Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia over Oxide Catalysts: A Review; *Appl. Catal. B: Environmental* **18** (1998) 1
- [29] A. M. Efstathiou, K. Fliatoura; Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ Catalysts: A Steady-state and Transient Kinetic Study; *Appl. Catal. B: Environmental* **6** (1995) 35
- [30] B. Roduit, A. Wokaun, A. Baiker; Global Kinetic Modeling of Reactions Occuring during Selective Catalytic Reduction of NO by NH_3 over Vanadia/Titania-Based Catalysts; *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 4577
- [31] G. Ramis, G. Busca, F. Bregani, P. Forzatti; Fourier Transform-Infrared Study of the Adsorption and Coadsorption of Nitric Oxide, Nitrogen Oxide and Ammonia on Vanadia-Titania and Mechanism of Selective Catalytic Reduction; *Appl. Catal.* **64** (1990) 259
- [32] J. A. Dumesic, N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, Y. Chen, T. Slabiak; Kinetics of Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over Vanadia/Titania; *J. Catal.* **163** (1996) 409
- [33] N.-Y. Topsøe; Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia; Fundamental and Industrial Aspects; *CatTech* **1** (1997) 125
- [34] F. Gilardoni, J. Weber, A. Baiker; Density Functional Investigation of the Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO by NH_3 over Vanadium Oxide Model Clusters; *Int. J. Quant. Chem.* **61** (1997) 683
- [35] F. Gilardoni, J. Weber, A. Baiker; Mechanism of the Oxide-Catalyzed Selective Reduction of NO by NH_3 . A Quantum Chemical Modeling; *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 6069
- [36] M. D. Amidiris, R. V. Duevel, I. E. Wachs; The Effect of Oxide Additives on the Acidity of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia; *Appl. Catal. B: Environmental* **20** (1999) 111
- [37] G. C. Bond, S. Flamerz Tahir,; Vanadium Oxide Monolayer Catalysts – Preparation, Characterization and Catalytic Activity; *Appl. Catal.* **71** (1991) 1
- [38] G. Busca, A. Zechina; Characterization of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ Eurocat Catalysts by Vibrational and Electronic Spectroscopies; *Catal. Today* **20** (1994) 61

- [39] C. Christiani, P. Forzatti, G. Busca; On the Surface Structure of Vanadia-Titania Catalysts: Combined Laser-Raman and Fourier Transform-Infrared Investigation; *J. Catal.* **116** (1989) 586
- [40] T. J. Dines, C. H. Rochester, A. M. Ward; Raman Spectroscopic Study of Titania-Supported Vanadia Catalysts; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87** (1991) 653
- [41] G. T. Went, S. T. Oyama, A. T. Bell; Laser Raman Spectroscopy of Supported Vanadium Oxide Catalysts; *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 4240
- [42] M. Schraml, W. Fluhr, A. Wokaun, A. Baiker; Vanadia Layers Supported on Titania – An FTIR and Raman Investigation; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **93** (1989) 852
- [43] I. E. Wachs; Molecular Structures of Surface Vanadium Oxide Species on Titania Supports; *J. Catal.* **124** (1990) 570
- [44] G. Ramis, C. Christiani, P. Forzatti, G. Busca; On the Consistency of Data Obtained from Different Techniques Concerning the Surface Structure of Vanadia-Titania Catalysts: Reply to the Comment of I. E. Wachs; *J. Catal.* **124** (1990) 574
- [45] F. Roozeboom, M. C. Mittelmejer-Hazeleger, J. A. Mouljin, J. Medema, V. H. J. de Beer, P.J. Gellings; Vanadium Oxide Monolayer Catalysts. 3. Raman Spectroscopic and Temperature-Programmed Reduction Study of Monolayer and Crystal-Type Vanadia on Various Supports; *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 2783
- [46] C. Fernandez, M. Guelton; Characterization of V_2O_5/TiO_2 Catalysts by Solid State NMR of ^{51}V ; *Catal. Today* **20** (1994) 77
- [47] H. Eckert, I. E. Wachs; Solid State ^{51}V NMR Structural Studies on Supported Vanadia(V) Oxide Catalysts: Vanadium Oxide Surface Layers on Alumina and Titania Supports; *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 6796
- [48] L. G. Pinaeva, O. B. Lapina, V. M. Mastikhin, A. V. Nosov, B. S. Balzhinimaev; 1H and ^{51}V High-Resolution Solid State Nuclear Magnetic Resonance Studies of Supported V_2O_5/TiO_2 Catalysts; *J. Mol. Catal.* **88** (1994) 311
- [49] R. Kozłowski, R. F. Pettifer, J. M. Thomas; X-Ray Adsorption Fine Structure Investigation of $V_2O_5-TiO_2$ Catalysts. 2. The Vanadium Oxide Active Phase; *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 5176
- [50] J. Haber, A. Kozłowska, R. Kozłowski; The Structure and Redox Properties of Vanadium Oxide Surface Compounds; *J. Catal.* **102** (1986) 52

- [51] T. Tanaka, H. Yamashita, R. Tsuchitani, T. Funabiki, S. Yoshida; X-Ray Absorption (EXAFS/XANES) Study of Supported Vanadium Oxide Catalyst; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **84** (1988) 2987
- [52] G. C. Bond, J. P. Zurita, S. Flamerz; Structure and Reactivity of Titania-Supported Oxides. Part 2: Characterization of Various Vanadium Oxide on Titania Catalysts by X-Ray Photoelectron Spectroscopy; *Appl. Catal.* **27** (1986) 353
- [53] G. C. Bond, S. Flamerz; Structure and Reactivity of Titania-Supported Oxides. IV. Characterization of Dried Vanadia/Titania Catalysts Precursors; *Appl. Catal.* **46** (1989) 89
- [54] A. Vejux, P. Courtine; Interfacial Reactions between V_2O_5 and TiO_2 (Anatase): Role of the Structural Properties; *J. Sol. State Chem.* **23** (1978) 93
- [55] K. V. R. Chary, G. Kishan, T. Bhaskar, C. Sivaraj; Structural and Reactivity of Vanadium Oxide Catalysts Supported on Anatase TiO_2 ; *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 6792
- [56] G. C. Bond, J. P. Zurita, S. Flamerz, P. J. Gellings, H. Bosch, J. G. van Ommen, B. J. Kip; Structure and Reactivity of Titania-Supported Oxides. Part 1: Vanadium Oxide on Titania in the Sub- and Monolayer Regions; *Appl. Catal.* **22** (1986) 361
- [57] G. C. Bond, S. Flamerz; Structure and Reactivity of Titania-Supported Oxides. Part 3: Reaction of Isopropanol over Vanadia-Titania Catalysts; *Appl. Catal.* **33** (1987) 219
- [58] I. E. Wachs, B. M. Weckhuysen; Structure and Reactivity of Surface Vanadium Oxide Species on Oxide Supports; *Appl. Catal. A* **157** (1997) 67
- [59] J. M. Hollas; *Moderne Methoden in der Spektroskopie*; F. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH Braunschweig/Wiesbaden (1995)
- [60] D. Haarer, H. W. Spiess; *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*; Steinkopff Verlag, GmbH & Co. KG Darmstadt (1995)
- [61] Nicolet 10 Meter and 2 Meter Gas Cells; Nicolet Specifications, Madison, WI USA (1996)
- [62] N.-Y. Topsøe, H. Topsøe; Combined In-Situ FTIR and On-Line Activity Studies: Applications to Vanadia-Titania DeNox Catalysts; *Cat. Today* **9** (1991) 77
- [63] B. Schrader; Die Möglichkeiten der Raman-Spektroskopie im Nah-Infrarot-Bereich, Teil I; *Chem. unserer Zeit* **31**, **5** (1997) 229
- [64] B. Schrader; Die Möglichkeiten der Raman-Spektroskopie im Nah-Infrarot-Bereich, Teil II; *Chem. unserer Zeit* **31**, **6** (1997) 270

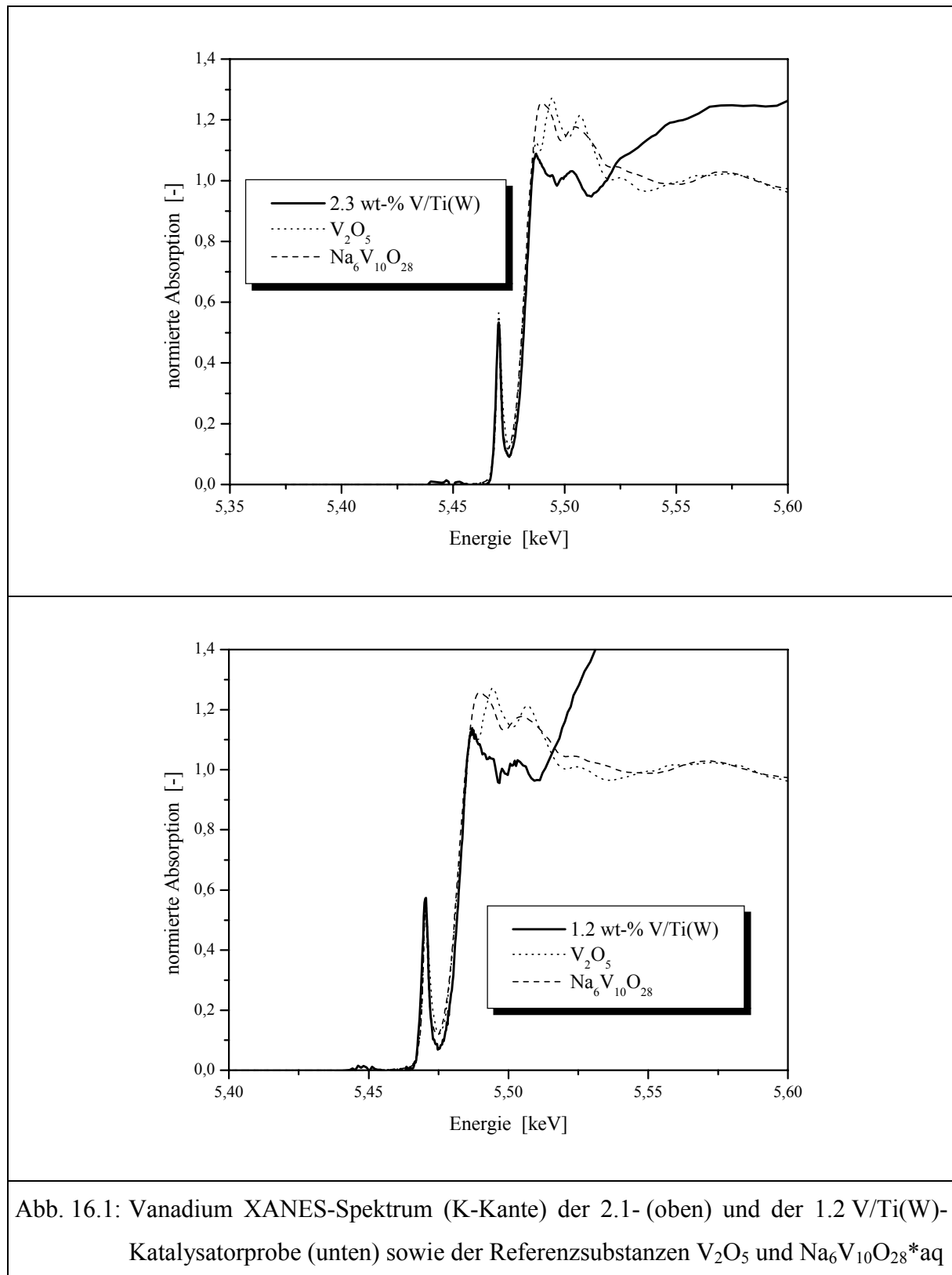
- [65] C.A. Fyfe; Solid State NMR for Chemists; C.F.C. Press Ontario, Kanada (1984)
- [66] J. Kelm; Hochauflösende Festkörper-¹³C-NMR-Spektroskopie an Elastomeren; Kautschuk + Gummi 46 (1993) 13
- [67] Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 13; Verlag Chemie Weinheim, 4. Auflage (1972)
- [68] A. Cybulski, J. A. Moulijn; Monoliths in Heterogeneous Catalysis; Cat. Rev. 36 (1994) 179
- [69] I. Georgiadou, Ch. Papadopoulou, H. K. Matralis, G. A. Voyatzis, A. Lycourghiotis, Ch. Kordulis; Preparation, Characterization and Catalytic Properties for the V₂O₅/TiO₂ Catalysts Prepared by Equilibrium Deposition Filtration; J. Phys. Chem. B 102 (1998) 8459
- [70] A. Burkardt; Einfluß der Präparationsmethode und der Zusammensetzung eines SCR-DeNOx-Trägerkatalysatorsystems auf die katalytische Aktivität und thermische Stabilität; Diplomarbeit Universität Karlsruhe (1998)
- [71] M. Schraml-Marth, A. Wokaun, A. Baiker; Grafting of V₂O₅ Monolayers onto TiO₂ from Alkoxide Precursors: A Diffuse Reflectance FTIR Study; J. Catal. 124 (1990) 86
- [72] J. Kijenski, A. Baiker, M. Glinski, P. Dollenmeier, A. Wokaun; Monolayers and Double Layers of Vanadium Pentoxide on Different Carriers: Preparation, Characterization, and Catalytic Activities; J. Catal. 101 (1986) 1
- [73] V. I. Marshneva, E. M. Slavinskaya, O. V. Kalinkina, G. V. Odegova, E. M. Moroz, G. V. Lavrova, A. N. Salanov; The Influence of Support on the Activity of Monolayer Vanadia-Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO with Ammonia; J. Catal. 155 (1995) 171
- [74] A. J. v. Hengstum, J. G. v. Ommen, H. Bosch, P. J. Gellings; Preparation of Supported Vanadium and Molybdenum Oxide Catalysts using Metal Acetylacetonate Complexes; Appl. Catal. 5 (1983) 206
- [75] J. G. v. Ommen, K. Hoving, H. Bosch, A. J. v. Hengstum, P. J. Gellings; The Preparation of Supported Oxidic Catalysts by Adsorption of Metal Acetylacetonates, M(acac)_n, on Different Supports; Z. Phys. Chem. 234 (1983) 99
- [76] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie; 48 B1 Vanadium, Verlag Chemie Weinheim (1951)

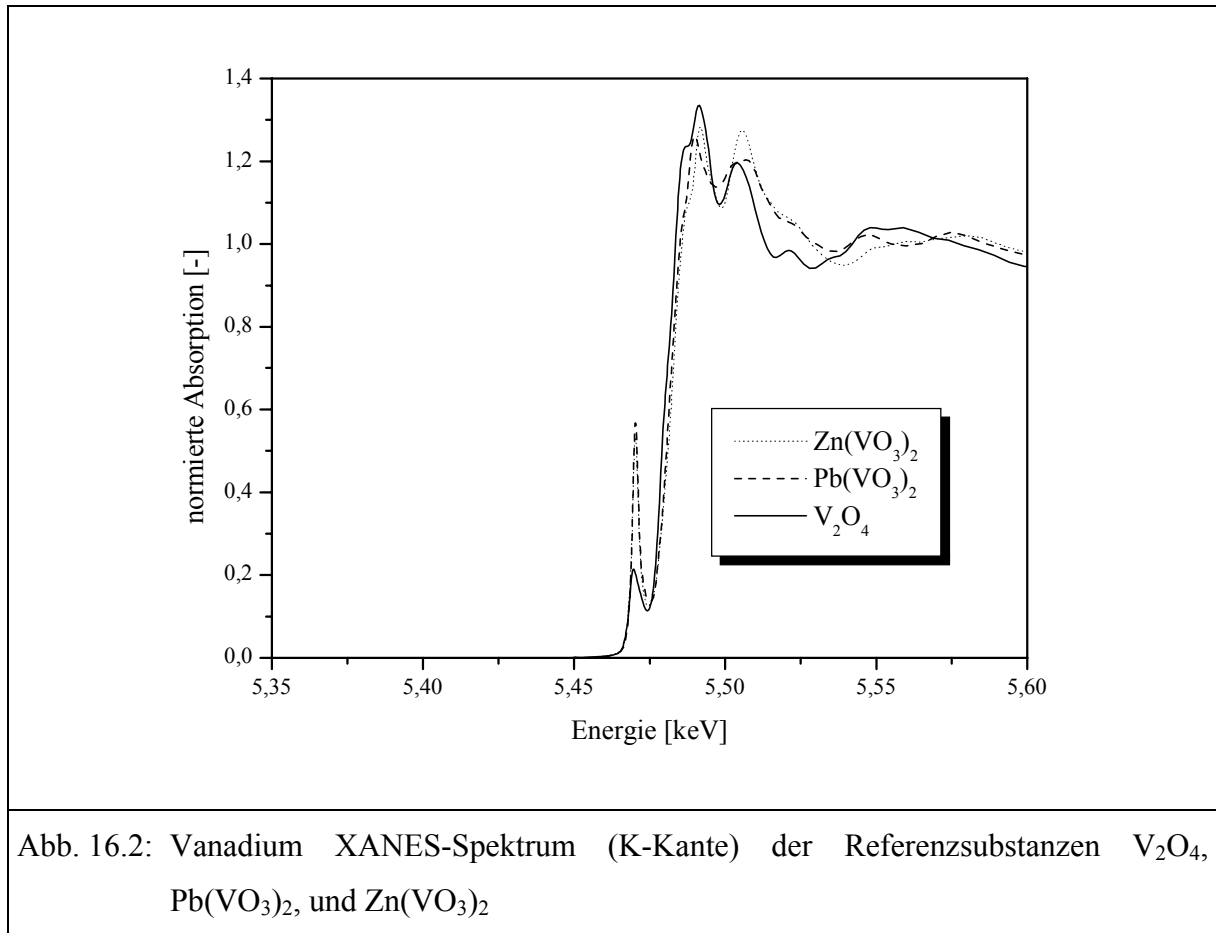
- [77] N. N. Greenwood, A. Earnshaw; Chemie der Elemente; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1990)
- [78] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie; 54 Wolfram, Verlag Chemie Weinheim (1933)
- [79] L. D. Frederickson, D. M. Hausen; Infrared Spectra – Structure Correlation Study of Vanadium-Oxygen Compounds; Anal. Chem, 35 (1963) 819
- [80] F. Schäfer, H. Vogel, T. Heinze; Motortechnische Zeitschrift 54 (1993) 642
- [81] E. Fitzer, W. Fritz; Technische Chemie; Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 3. Auflage (1989)
- [82] Hamburger Synchrotronstrahlungslabor; Experimental Stations at HASYLAB – E4; Internet: http://www-hasylib.desy.de/graphics/exp_stations/EXAFS-II-AT-E4-m.gif
- [83] K. Doerffel; Statistik in der analytischen Chemie; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 5. Auflage (1989)
- [84] H. Miyata, K. Fujii, T. Ono; Acidic Properties of Vanadium Oxide on Titania; J. Chem. Soc., Far. Trans. 1 84 (1988) 3131
- [85] E. P. Parry; An Infrared Study of Pyridine Adsorbed on Acidic Solids. Characterization of Surface Acidity; J. Catal. 2 (1963) 371
- [86] P. Pichat, M.-V. Mathieu, B. Imelik; Étude par Spectrométrie Infrarouge de l'Adsorption de la Pyridine et de la Pyridine Deutéree sur une Silice Amorphe, une Alumine et une Catalyseur Silice-Alumine; Bul. Soc. Chim. Fr. 8 (1969) 2611
- [87] L. J. Alemany, L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, E. Giamello, F. Bregani; Reactivity and Physicochemical Characterization of V₂O₅-WO₃/TiO₂ De-NO_x Catalysts; J. Catal. 155 (1995) 117
- [88] M. D. Amidiris, R. V. Duevel, I. E. Wachs; The Effect of Metal Additives on the Activity of V₂O₅/TiO₂ Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia; Appl. Catal. B: Environmental 20 (1999) 111
- [89] J. Wong, F. W. Lytle, R. P. Messmer, D. Maylotte; K-Edge Absorption Spectra of Selected Vanadium Compounds; Phys. Rev. B, 30 (1984) 5596
- [90] F. Hilbrig, H. Schmelz, H. Knözinger; Acidity of WO_x/TiO₂ Catalysts for Selective Catalytic Reduction (SCR); 10th International Congress on Catalysis (1992)

- [91] L. Lietti, J. L. Alemany, P. Forzatti, G. Busca, G. Ramis, E. Giamello, F. Bregani; Reactivity of V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 Catalysts in the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia; *Catal. Today* **29** (1996) 143
- [92] L. Lietti; Reactivity of V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 De- NO_x Catalysts by Transient Methods; *Appl. Catal. B: Environmental* **10** (1996) 281
- [93] B. Jordan; Crystal Structure of Lead Meta Vanadate, PbV_2O_6 ; *J. Can. Chem.* **52** (1974) 2701
- [94] K. Eltzner; Gravimetrische und Deuterium-NMR-Untersuchungen zur Adsorption von Wasser und Stickstoffbasen auf Rutil und Anatas; Dissertation Universität Dortmund (1989)
- [95] K. I. Hadjiivanov, D. G. Klissurski; Surface Chemistry of Titania (Anatase) and Titania-Supported Catalysts; *Chem. Soc. Rev.* (1996) 61
- [96] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff; UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulation; *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10024
- [97] S. Hayakawa, T. Yoko, S. Sakka; ^{51}V NMR Studies of Crystalline Monovalent and Divalent Metavanadates; *J. Solid State Chem.* **122** (1994) 329
- [98] J. Haber, M. Witko, R. Tokarz; Vanadium Pentoxide: I. Structures and Properties; *Appl. Catal. A* **157** (1997) 3
- [99] R. Enjalbert, J. Galy; A Refinement of the Structure of V_2O_5 ; *Acta Crystallographica* **C42** (1986) 1467
- [100] X. Yin, H. Han, I. Gunji, A. Endou, S.S.CH. Ammal, M. Kubo, A. Miyamoto; NH_3 Adsorption on the Brönsted and Lewis Acid Sites of $V_2O_5(010)$: A Periodic Density Functional Study; *J. Phys. Chem B* **103** (1999) 4701
- [101] F. Hilbrig, H.E. Göbel, H. Knözinger, H. Schmelz, B. Lengeler; X-Ray Absorption Spectroscopy Study of the Titania- an Alumina-Supported Tungsten Oxide System; *J. Phys. Chem* **95** (1991) 6973
- [102] P.M. Woodward; Structure Refinement of Triclinic Tungsten Oxide; *J. Phys. Chem. Sol.* **56** (1995) 1305
- [103] L. Kolditz; Anorganische Chemie 2; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin (1980)

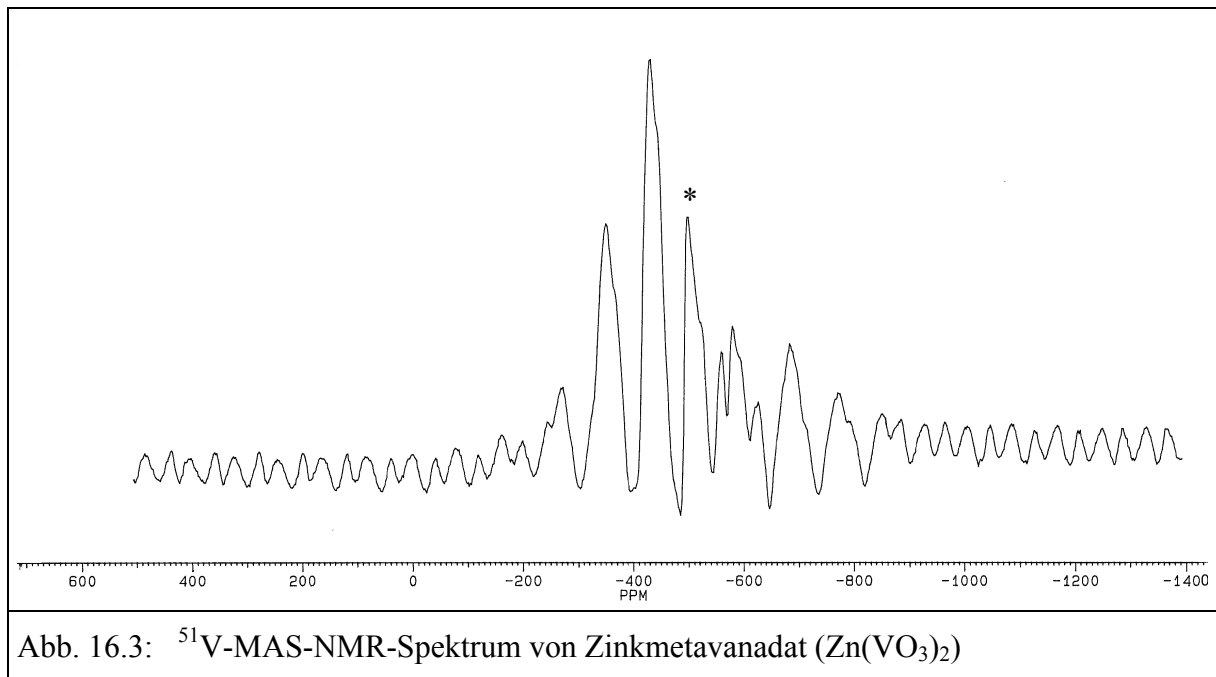
16. Anhang

16.1 V-XANES-Spektren weiterer V/Ti-Katalysatoren und Referenzsubstanzen





16.2 MAS-NMR-Spektren weiterer Referenzsubstanzen



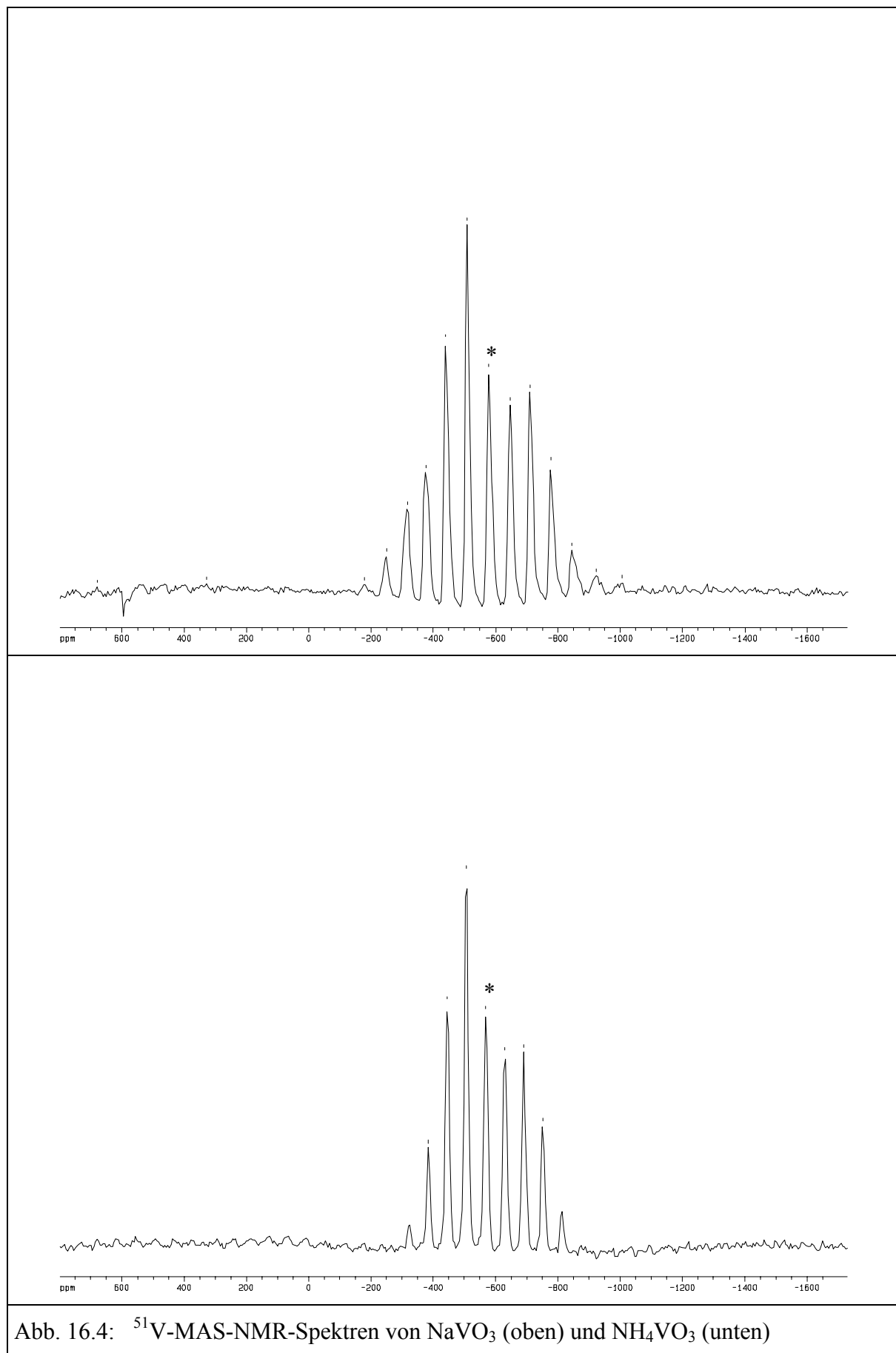


Abb. 16.4: ^{51}V -MAS-NMR-Spektren von NaVO_3 (oben) und NH_4VO_3 (unten)

16.3 Bindungsenergiewerte der XPS-Signale

| Tab. 8-1: Bindungsenergiewerte der Signalmaxima in eV | | | | | | |
|---|-------|---------|-------------|---------|-------------|---------|
| Probenbezeichnung | Ti(W) | | 4.6 V/Ti(W) | | 2.6 V/Ti(W) | |
| Behandlung | — | Erosion | — | Erosion | — | Erosion |
| <i>Ti 2p (Dublett)</i> | 458,5 | 458,5 | 458,5 | 458,5 | 458,5 | 458,5 |
| <i>V 2p_{3/2}</i> | — | — | 515,6 | 514,9 | 515,4 | 514,2 |
| <i>W 4f (Multipllett)</i> | 36,5 | 36,0 | 36,1 | 35,8 | 36,3 | 35,8 |

16.4 Symbolverzeichnis

| Symbol | Bedeutung | Dimension |
|-----------------------|--|---|
| Kap. 3.2.2.1, Gl. 3-1 | | |
| E | Extinktion | — |
| I_0 | Intensität der einfallenden Strahlung | Photonen·s ⁻¹ |
| I_D | Intensität der austretenden Strahlung | Photonen·s ⁻¹ |
| k | molarer dekadischer Absorptionskoeffizient | l·mol ⁻¹ ·m ⁻¹ |
| c | Konzentration | mol·l ⁻¹ |
| d | Schichtdicke | m |
| Kap. 3.2.2, Gl. 3-2 | | |
| μ | induziertes Dipolmoment | C·m |
| α | Polarisierbarkeit | J ⁻¹ ·C ² ·m ² |
| E | Feldstärke | V·m |
| Kap. 3.2.3, Gl. 3-3 | | |
| λ | Wellenlänge | m |
| d | Netzebenenabstand | m |
| θ | Beugungswinkel (Bragg-Winkel) | ° |
| n | ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge | — |
| Kap. 3.2.4.1, Gl. 3-4 | | |
| μ_I | Kernspinmoment | J·T ⁻¹ |
| $\hbar = h/2\pi$ | Plancksche Konstante | J·s |

| | | |
|-----------------------|---|-----------------------|
| γ_N | gyromagnetisches Verhältnis | $s^{-1} \cdot T^{-1}$ |
| g_I | g-Faktor des Kerns | — |
| μ_N | Kernmagneton | $J \cdot T^{-1}$ |
| \bar{I} | Kernspin | — |
| Kap. 3.2.4.1, Gl. 3-5 | | |
| \bar{I} | Kernspin | — |
| $\hbar = h/2 \pi$ | Plancksche Konstante | $J \cdot s$ |
| I | Wert der magnetische Quantenzahl m_I | — |
| Kap. 3.2.4.1, Gl. 3-6 | | |
| M | Magnetisierung | — |
| γ_N | gyromagnetisches Verhältnis | $s^{-1} \cdot T^{-1}$ |
| $\hbar = h/2 \pi$ | Plancksche Konstante | $J \cdot s$ |
| I | Wert der magnetischen Quantenzahl m_I | — |
| k_B | Boltzmann-Konstante | $J \cdot K^{-1}$ |
| T | Temperatur | K |
| B | Magnetfeldstärke | T |
| Kap. 3.2.4.1, Gl. 3-7 | | |
| E_{mI} | Energiewerte | J |
| $\hbar = h/2 \pi$ | Plancksche Konstante | $J \cdot s$ |
| γ_N | gyromagnetisches Verhältnis | $s^{-1} \cdot T^{-1}$ |
| B | Magnetfeldstärke | T |
| m_I | magnetische Quantenzahl | — |
| g_I | g-Faktor des Kerns | — |
| μ_I | Kernspinmoment | $J \cdot T^{-1}$ |
| Kap. 3.2.4.1, Gl. 3-8 | | |
| h | Plancksche Konstante | $J \cdot s$ |
| ν | Frequenz | Hz |
| g_I | g-Faktor des Kerns | — |
| μ_I | Kernspinmoment | $J \cdot T^{-1}$ |
| m_I | magnetische Quantenzahl | — |
| B | Magnetfeldstärke | T |
| Kap. 3.2.4.1, Gl. 3-9 | | |
| δ | chemische Verschiebung | — |
| ν | Frequenz | Hz |

| | | |
|------------------------|---|----------------------|
| Kap. 3.2.5.1, Gl. 3-10 | | |
| $\hbar = h/2 \pi$ | Plancksche Konstante | J·s |
| ω | Kreisfrequenz ($=2 \cdot \pi \cdot \nu$) | Hz |
| Kap. 3.2.5.1, Gl. 3-11 | | |
| E | Energie | J |
| $\hbar = h/2 \pi$ | Plancksche Konstante | J·s |
| ω | Kreisfrequenz ($=2 \cdot \pi \cdot \nu$) | Hz |
| Kap. 3.2.5.1, Gl. 3-12 | | |
| λ | Wellenlänge | m |
| H | Plancksche Konstante | J·s |
| P | Impuls | kg·m·s ⁻¹ |
| Kap. 3.2.5.1, Gl. 3-13 | | |
| M | Masse | kg |
| V | Geschwindigkeit | m·s ⁻¹ |
| P | Impuls | kg·m·s ⁻¹ |
| E | Energie | J |
| Kap. 3.2.5.1, Gl. 3-14 | | |
| K | Wellenvektor | Å ⁻¹ (*) |
| λ | Wellenlänge | m |
| Kap. 3.2.5.1, Gl. 3-15 | | |
| K | Wellenvektor | Å ⁻¹ (*) |
| M | Masse | kg |
| $\hbar = h/2 \pi$ | Plancksche Konstante | J·s |
| ω | Kreisfrequenz ($=2 \cdot \pi \cdot \nu$) | Hz |
| E | Energie | J |
| Kap. 3.2.5.1, Gl. 3-16 | | |
| μ, μ_0 | Absorptionskoeffizienten | — |
| $\chi(k)$ | χ -Funktion (EXAFS-Funktion) | — |
| Kap. 3.2.5.1, Gl. 3-17 | | |
| $\chi(k)$ | χ -Funktion (EXAFS-Funktion) | — |
| K | Wellenvektor | Å ⁻¹ (*) |
| N_j | Zahl der streuenden Atome (Koordinationszahl) | — |
| R_j | Abstand zum streuenden Atom | Å (*) |
| λ | Wellenlänge | m |

(*) Å = 10⁻¹⁰ m - Im Rahmen der EXAFS-Spektroskopie allgemein verwendete Dimension

| | | |
|--|---|--------------------------------|
| σ^2 | Debeye-Waller-Faktor | \AA^2 (*) |
| $2 \delta(k)$ | Phasenverschiebungs-Funktion | — |
| Kap. 3.2.5.1, Gl. 3-18 | | |
| k | Wellenvektor | \AA^{-1} (*) |
| $\chi(k)$ | χ -Funktion (EXAFS-Funktion) | — |
| R | Abstand zum streuenden Atom | \AA (*) |
| Kap. 3.2.5.1, Gl. 3-19 (s. Kap. 3.2.5.1, Gl. 3-11) | | |
| Kap. 3.2.5.1, Gl. 3-20 | | |
| E | Energie | J |
| Kap. 5.1, Gl. 5-1 | | |
| RG | Raumgeschwindigkeit | h^{-1} |
| \dot{V} | Gesamtvolumenstrom | $\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$ |
| $V_{Kat.}$ | Katalysatorvolumen | l |
| Kap. 5.1, Gl. 5-2 | | |
| C | Konzentration | vppm |
| Kap. 5.1, Gl. 5-3 | | |
| U | Umsatz | — |
| C | Konzentration | vppm |
| Kap. 5.1, Gl. 5-4 u. 5-5 | | |
| C | Konzentration | vppm |
| σ^2 | absolute Abweichung | |
| Kap. 5.1, Gl. 5-6 | | |
| $\chi(k)$ | χ -Funktion (EXAFS-Funktion) | — |
| μ, μ_0 | Absorptionskoeffizienten | — |
| $\hat{\mu}$ | „spline“-Funktion | — |
| Kap. 13.2.1, Gl. 13-1 | | |
| $\chi(k)$ | theoretische χ -Funktion | — |
| χ_{Pfade} | χ -Funktionen der einzelnen Streupfade | — |

(*) $\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$ - Im Rahmen der EXAFS-Spektroskopie allgemein verwendete Dimension

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE ANGABEN

Name Armin Burkardt

Geboren am 26/06/73 in Niedermarsberg

Familienstand ledig

SCHULAU SBILDUNG

08/79 – 06/83 Kath. Grundschule Marsberg

08/83 – 06/92 Städt. Gymnasium Marsberg

07/89 – 01/90 Orleans Highschool, Ne, USA

STUDIUM

HEINRICH HEINE UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

10/92 – 02/95 Grundstudium der Chemie

UNIVERSITÄT KARLSRUHE (TH)

04/95 – 02/98 Hauptstudium der Chemie

Schwerpunkt: Chemische Technik

Abschluß: Diplom-Chemiker

FERNUNIVERSITÄT HAGEN

seit 10/99 Aufbaustudium der Wirtschafts-
wissenschaften

PROMOTION

04/98 – 06/01 Wissenschaftlicher Angestellter
am Institut für Chemische Tech-
nik der Universität Karlsruhe