NO_x-Minderung nach dem SCR-Verfahren: Untersuchungen zum Einfluß des NO_2-Anteils

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

Christian Walz

aus Durmersheim

Dekan:	Prof. Dr. M Ballauff
Erster Gutachter:	Prof. Dr. W. Weisweiler
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. M. Kappes
Tag der mündlichen Prüfung:	27.10.2000

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von September 1997 bis Juli 2000 am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe (TH).

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

Für das Interesse an meiner Arbeit und die stete Diskussionsbereitschaft danke ich den Mitarbeitern des Arbeitskreises, insbesondere Frau Kirsten Hardenberg und den Herren F. Buchholz, S. Kureti, G. Schoch und D. Stieger.

Besonderer Dank gilt Herrn H. Herberger für seine Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei Umbau- und Reparaturarbeiten. Frau S. Schwörer danke ich für die Durchführung verschiedener Analysen.

Herrn J. Villinger sowie der Belegschaft von V&F-Analysentechnik danke ich für die technische Unterstützung bei Problemen und Umbauarbeiten an der Analytik.

Herrn Dr. E. Jacob danke ich für die umfangreiche fachliche Unterstützung sowie die zahlreichen Diskussionen.

Ein ganz besonderes Dankeschön richte ich an die „Gambrinus Bier Bar“ (Durmersheim), die Privatbrauerei Hoepfner (Karlsruhe / Baden) sowie die Fürstlich Fürstenbergische Brauerei (Donaueschingen / Baden) für umfassende moralische Unterstützung in schwierigen Phasen der Arbeit.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e. V. (FVV), Frankfurt / Main sowie allen Projektpartnern des BMBF-Projekts „GD-Kat“.

FÜR WENDY

INHALTSVERZEICHNIS:

ZUSAMMENFASSUNG .....

1 EINLEITUNG **1**

1.1 UMWELTBELASTUNG DURCH DEN STRAßENVERKEHR 1

1.2 NO_x-MINDERUNG IN SAUERSTOFFREICHEM ABGAS 2

1.2.1 HC-SCR-Verfahren *2*

1.2.2 NSR-Verfahren *3*

1.2.3 SCR-Verfahren *3*

2 STAND DER FORSCHUNG BEIM NH_3-SCR-VERFAHREN **4**

2.1 GRUNDLAGEN 4

2.2 ÜBERTRAGUNG DES SCR-VERFAHRENS AUF INSTATIONÄR BETRIEBENE MOTOREN 5

2.2.1 Bereitstellung des Reduktionsmittels *5*

2.2.2 Abgastemperatur *6*

2.2.3 NH_3-Schlupf *6*

2.3 SCR-KATALYSATOREN 7

2.4 MECHANISMUS DER SCR-REAKTION 8

2.5 SCHLUßFOLGERUNGEN: GD-KAT-SYSTEM 11

3 AUFGABENSTELLUNG **13**

4 THEORETISCHE GRUNDLAGEN **14**

4.1 THERMODYNAMISCHE BETRACHTUNGEN 14

4.1.1 Gleichgewicht zwischen NO und NO_2 ..... *14*

4.1.2 Simultangleichgewichte im System NO, NO_2, NH_3, O_2 und N_2 ..... *15*

4.2 HERSTELLUNG VON TRÄGERKATALYSATOREN 17

4.2.1 Aufbau von Trägerkatalysatoren *17*

4.2.2 Sol/Gel-Technik *18*

4.2.3 Einflüsse auf die Eigenschaften der Gele *20*

4.2.4 Aufbringung von Aktivkomponenten *21*

4.2.5 Aktivierung der Katalysatorvorläufer *21*

4.3 ANALYTISCHE METHODEN 21

4.3.1 Bestimmung der Kristallstruktur durch Röntgendiffraktometrie *21*

4.3.2 Bestimmung der spezifischen Oberfläche *22*

4.3.3 Abschätzung der Anzahl von Monolagen an V_2O_5 ..... *22*

4.3.4 Bestimmung der Verteilung der Porendurchmesser *23*

4.3.5 Untersuchung adsorbierter Spezies durch in-situ DRIFT-Spektroskopie *24*

4.3.6 Temperaturprogrammierte Untersuchungen (TPD / TPR) *25*

4.3.7 Bestimmung von Redox-Zentren mit Sprung-Versuchen *25*

4.3.8 Analytik der Gase *28*

4.3.9 Identifizierung von Produkten unter Verwendung isotopenmarkierter Gase *31*

4.3.10 Beurteilung der katalytischen Aktivität ... *33*

5 APPARATIVER AUFBAU DER MODELLABGASANLAGE ... **37**

5.1 GASDOSIERUNG ... 38
5.2 REAKTORSYSTEME ... 38
5.2.1 Vorreaktor ... *38*
5.2.2 Hauptreaktor ... *38*
5.2.3 Pulverreaktor ... *39*
5.3 ANALYTIK ... 39
5.4 RECHNERSTEUERUNG ... 39

6 HERSTELLUNG UND MORPHOLOGIE DER SCR-KATALYSATOREN ... **40**

6.1 PRÄPARATION VON KATALYSATORPULVERN ... 40
6.2 HERSTELLUNG VON TRÄGERKATALYSATOREN ... 41
6.3 KRISTALLSTRUKTUR DER XEROGELE ... 42
6.4 BET-OBERFLÄCHE DER XEROGELE ... 46
6.5 BERECHNUNG DER ANZAHL VON MONOLAGEN AN V_2O_5 ... 47
6.6 PORENDURCHMESSERVERTEILUNG DER XEROGELE ... 47
6.7 DISKUSSION DER ERGEBNISSE ... 50

7 CHARAKTERISIERUNG DER CHEMISCHEN EIGENSCHAFTEN ... **54**

7.1 TPD-EXPERIMENTE ZUR BESTIMMUNG VON SORPTIONSZENTREN ... 54
7.1.1 Sorption von NH_3 ... *54*
7.1.2 Sorption von NO und NO_2 ... *56*
7.2 DRIFT-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ... 57
7.2.1 Spektren der reinen Katalysatoren ... *57*
7.2.2 Spektren der reduzierten Katalysatoren ... *58*
7.2.3 Adsorption von NH_3 und NO_2 ... *59*
7.3 BESTIMMUNG VON REDOX-ZENTREN ... 59
7.3.1 TPR-Experimente ... *60*
7.3.2 Sprung-Experimente ... *63*
7.4 DISKUSSION DER ERGEBNISSE ... 68

8 UNTERSUCHUNGEN ZUR KATALYTISCHEN AKTIVITÄT ... **75**

8.1 VORUNTERSUCHUNGEN: EINFLUß VON NEBENREAKTIONEN ... 76
8.1.1 Blindreaktionen ... *76*
8.1.2 NO/NO_2-Gleichgewicht ... *77*
8.1.3 Oxidation von NH_3 ... *78*
8.2 SCR-AKTIVITÄT ... 80
8.2.1 Variierung des Vanadium-Gehalts ... *80*
8.2.2 Variierung des NO_2-Gehalts ... *81*
8.2.3 Einfluß von H_2O auf die Aktivität ... *87*
8.2.4 Umsatzmessungen unter instationären Bedingungen ... *88*

8.3 DISKUSSION DER ERGEBNISSE 90

9 EINSPEICHERUNG VON AMMONIUMNITRAT 94

9.1 N- UND H-BILANZIERUNG 94
9.1.1 Stationärmessungen 94
9.1.2 Einflußgrößen auf die N_2-Selektivität 97
9.1.3 Verhalten unter instationären Bedingungen 100
9.2 TPD-EXPERIMENTE 101
9.3 DRIFT-EXPERIMENTE 105
9.4 EINFLUß DER EINSPEICHERUNG AUF DIE MORPHOLOGIE DER KATALYSATOREN 106
9.5 VERBRAUCH DER STICKSTOFFOXIDE NO UND NO_2 108
9.6 DISKUSSION DER ERGEBNISSE 112

10 UNTERSUCHUNGEN ZUM MECHANISMUS DER SCR-REAKTION 119

10.1 EINFLUß DES SAUERSTOFFGEHALTS AUF DIE SCR-REAKTION 119
10.1.1 Aktivitätsmessungen ohne Dosierung von O_2 119
10.1.2 Variierung des O_2-Anteils: Direkter Vergleich der katalytischen Aktivität 123
10.2 TPR-EXPERIMENTE MIT ISOTOPENMARKIERTEN GASEN 126
10.2.1 TPR-Experimente unter Verwendung von $^{15}NH_3$ 126
10.2.2 TPR-Experimente unter Verwendung von ^{15}NO 132
10.2.3 Einflußgrößen auf die Produktverteilung 133
10.3 IDENTIFIZIERUNG VON N_2O MITTELS FTIR-SPEKTROSKOPIE 138
10.4 DISKUSSION DER ERGEBNISSE 140
10.4.1 Einfluß des Sauerstoffs auf die SCR-Reaktion 140
10.4.2 Experimente mit isotopenmarkierten Gasen 144
10.4.3 Ermittlung der Produktverteilungen 149

11 UNTERSUCHUNGEN ZUM REAKTIONSABLAUF 152

11.1 SPRUNG-EXPERIMENTE UNTER VERWENDUNG ISOTOPENMARKIERTER GASE 153
11.2 ROLLE VON NO_2 BEI DER SCR-REAKTION 154
11.2.1 Qualitative Einordnung der Oxidationsstärke: Vergleich des O-Austauschs bei NO_2 und O_2 154
11.2.2 Sprung-Experimente zur Oxidation reduzierter Katalysatoren 155
11.3 DISKUSSION DER ERGEBNISSE 158

12 AUSBLICK 166

13 LITERATUR 168

14 ANHANG 172

14.1 RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE 172
14.2 BERECHNUNG DER BET-OBERFLÄCHE NACH HAUL UND DÜMBGEN 172
14.3 BERECHNUNG DER PORENDURCHMESSERVERTEILUNG 173
14.4 CIMS-GASANALYTIK 173
14.4.1 Auflistung der mit dem CIMS detektierten Gaskomponenten 173

14.4.2 Fehlerbetrachtung zur Gasanalytik *174*
14.5 TPD-EXPERIMENTE: BERECHNUNG DER DESORBIERTEN MENGE AN GASEN 176
14.6 SPRUNG-EXPERIMENTE: BERECHNUNG DER DESORBIERTEN N_2-MENGE 177
14.7 BERECHNUNG VON BINDUNGSDISSOZIATIONSENERGIEN 178
14.8 LISTE DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN 178
14.9 FORMELZEICHEN 179
14.10 ABBILDUNGEN 180

Zusammenfassung

Das NH_3-SCR-Verfahren ist eine erfolgreiche Methode zur Stickstoffoxidminderung von Abgasen aus der Kraftwerkstechnik und stationär betriebener Motoren. Die Applikation auf den Automobil-Sektor stellt bezüglich der NO_x-Umsetzung hohe Anforderungen. Diese können bei Temperaturen unterhalb von 250 °C mit dem herkömmlichen SCR-Verfahren kaum erfüllt werden.

Unter Berücksichtigung der Anforderungen bei instationärer Betriebsweise in Verbindung mit niedrigen Abgastemperaturen empfiehlt sich der Aufbau eines vierfach strukturierten Abgasnachbehandlungs-Systems in der Reihenfolge Vorkatalysator, Harnstoffzersetzungskatalysator, NO_x-Reduktionskatalysator und NH_3-Oxidationskatalysator. Dieses sogenannte VHRO-System gestattet durch die Erhöhung des NO_2-Anteils Ξ (= NO_2 / NO_x) im Abgas nach dem Prinzip „Oxidation vor Reduktion“ neuartige Möglichkeiten zur NO_x-Minderung. Ein Weg, Stickstoffmonoxid (NO) zu Stickstoffdioxid (NO_2) zu oxidieren und damit den NO_2-Anteil im Abgas zu erhöhen, besteht darin, dem SCR-Katalysator einen Oxidationskatalysator vorzuschalten. Die unter den geänderten Reaktionsbedingungen ablaufenden Reaktionen sind jedoch nicht gründlich untersucht, so daß das Hauptaugenmerk in dieser Arbeit auf den Ablauf der SCR-Reaktion bei erhöhtem NO_2-Anteil gelegt wird.

Da der mittlerweile etablierte SCR-Katalysator TiO_2 / WO_3 / V_2O_5 die bislang günstigsten NO_x-Reduktionseigenschaften besitzt, werden sowohl Katalysatorpulver als auch Trägerkatalysatoren der obengenannten Zusammensetzung nach der Sol/Gel-Technik synthetisiert. Diese besitzen eine ausreichende Thermostabilität bis 550 °C. Bis zu dieser Temperatur liegen die Katalysatoren in der Anatas-Modifikation mit einer BET-Oberfläche von etwa 100 bis 120 m^2/g vor. Bei höheren Temperaturen kann es zum Phasenübergang der Anatas- zur Rutil-Modifikation kommen, verbunden mit einem Verlust des größten Teils an spezifischer Oberfläche. Ein hoher V_2O_5-Gehalt, der an sich für die geforderte Aktivität notwendig ist, vermindert andererseits deren thermische Stabilität. Die Charakterisierung der Katalysatoren aufgrund ihrer Sorptions- und Redox-Eigenschaften erfolgt über TDP, TPR- und Sprungexperimente. Dabei zeigt sich, daß alle Proben aufgrund saurer Oberflächenzentren starke Wechselwirkungen mit Ammoniak eingehen. Dies rührt von der Anwesenheit Brønsted-saurer Wolfram- und Vanadiumoxide sowie Lewis-saurer Titanoxide her. Des weiteren kommt es zur Chemisorption von NO_2; eine Wechselwirkung zwischen NO und der Katalysatoroberfläche wird dagegen nicht festgestellt.

Der Einfluß des Vanadium-Anteils auf die Bildung von Redox-Zentren wird über DRIFT- und TPR-Experimente unter Verwendung von H_2 und NH_3 sowie durch Sprungversuche bestimmt.

Die Vanadiumoxide werden als die an der SCR-Reaktion maßgeblich beteiligten Komponenten identifiziert. Mit zunehmendem Anteil der Vanadiumoxide steigt die Zahl terminaler (V=O)-Bindungen monomerer oder polymerer Vanadate. Die Anzahl der Redoxzentren stimmt bei Kalziniertemperaturen bis zu ca. 600 °C in etwa mit der Anzahl terminaler (V=O)-Bindungen überein. Diese bilden die eigentlichen Reaktionszentren der SCR-Reaktion. Eine höhere Temperatur kann durch die Ausbildung dreidimensional verknüpfter Vanadate zum Rückgang der Anzahl terminaler V=O-Bindungen führen. Zweidimensional verknüpfte Polyvanadate zeichnen sich durch ein gegenüber kristallinen Vanadaten höheres Reduktionspotential aus, wie durch TPR-Experimente gezeigt wird. Ferner gelingt über diese Untersuchungen eine Abschätzung der Monolagenbedeckung an V_2O_5. Diese ist einerseits vom Vanadiumgehalt und andererseits von der spezifischen Oberfläche des Katalysators abhängig und liegt bei den untersuchten Katalysatoren bis zu einer Temperatur von 600 °C unterhalb einer theoretischen Monolage. Bei höherer Kalziniertemperatur besteht dagegen die Gefahr, daß dreidimensional verknüpfte Vanadiumoxide entstehen, und damit verbunden die Anzahl der terminalen (V=O)-Bindungen zurückgeht.

Bei der Bestimmung des Umsatzverhaltens unter stationären Bedingungen zeigt sich der Einfluß der Vanadium-Beladung auf die Aktivität der Katalysatoren. Der günstigste Arbeitsbereich liegt bei Temperaturen zwischen 250 und 500 °C. In diesem Bereich sind mit den Vanadiumoxid-enthaltenden Katalysatoren nahezu quantitative NO_x-Umsätze in Verbindung mit sehr hoher N_2-Selektivität gewährleistet. Als Nebenreaktion findet eine Oxidation des Reduktionsmittels statt, wie durch die Erhöhung des Reduktionsmittelverbrauchs bei Temperaturen oberhalb von 400 °C nachgewiesen wird. Zudem wird Lachgas als unerwünschtes Nebenprodukt gebildet. Sowohl die SCR-Aktivität als auch die NH_3-Oxidationsaktivität steigen mit dem Vanadium-Gehalt an.

Die Erhöhung des NO_2-Anteils Ξ bewirkt bei den Vanadium-haltigen Katalysatoren eine deutliche Zunahme der katalytischen Aktivität. Im optimalen Fall sollte der NO_2-Anteil etwa 0,5 betragen. Unter diesen Bedingungen sind bereits bei einer Temperatur von 150 °C NO_x-Konversionsraten um 0,6 im Vergleich zu lediglich 0,15 mit nicht aufbereitetem Abgas möglich. Dagegen kann es bei noch höherem NO_2-Anteil unterhalb von 200 °C zur Einspeicherung von Ammoniumnitrat kommen, wie durch TPD-Experimente, DRIFT-Messungen sowie durch Minderbefunde bei der N-Bilanzierung bewiesen wird. Bei Temperaturen um 150 °C in Verbindung mit erhöhtem NO_2-Anteil wird an allen untersuchten Katalysatoren die Bildung von Ammoniumnitrat beobachtet. Katalysatoren mit geringer katalytischer Aktivität zeigen dieses Verhalten bereits bei kleineren NO_2-Anteilen im Vergleich zu Proben mit hoher Aktivität. Daraus wird der Schluß gezogen, daß durch den Verbrauch von NO_2 infolge der SCR-Reaktion die Einspeicherung verhindert werden kann. Der Einspeicherungsvorgang ist als Konkurrenzreaktion

zur Umsetzung der Stickstoffoxide mit Ammoniak zu sehen. Die Einspeicherung führt zu einer allmählichen Deaktivierung des Katalysators durch Bildung von Ablagerungen von Ammoniumnitrat auf dessen Oberfläche. Damit einher geht die Verringerung der spezifischen Oberfläche sowie die Verstopfung der Porenstruktur, wie durch Messungen der BET-Oberfläche sowie der Porendurchmesserverteilung gezeigt wird. Beim Ausheizen der Katalysatoren erfolgt die Zersetzung der gespeicherten Spezies, so daß die Deaktivierung reversibel ist. Der thermische Zerfall des Ammoniumnitrats bei Temperaturen oberhalb von etwa 200 °C führt zu unerwünschten Emissionen des Treibhausgases N_2O. Im Temperaturbereich zwischen 200 und 300 °C wird kein Ammoniumnitrat mehr eingespeichert, statt dessen werden auch unter stationären Bedingungen stark erhöhte N_2O-Konzentrationen detektiert. Hier scheint es sich um einen Gleichgewichtszustand zwischen der Bildung und dem Zerfall von NH_4NO_3-Spezies zu handeln. Die Reaktion findet bei $\Xi = 1$ nahezu unabhängig von der Aktivität des Katalysators statt und scheint unter diesen Bedingungen die Hauptreaktionsroute zu sein.

Zusätzlich führen NO_2-Gehalte größer 0,5 bereits bei Temperaturen unterhalb von 400 °C zu einem schrittweisen Mehrverbrauch des Reduktionsmittels NH_3 bis hin zu einer 4 : 3-Stöchiometrie. Dies ist nicht auf die NH_3-Oxidation durch Sauerstoff zurückzuführen, da diese erst bei höheren Temperaturen auftritt. Statt dessen gewinnt die Umsetzung von NH_3 mit NO_2 zunehmend an Bedeutung, welche im Molverhältnis 4 : 3 abläuft. Die Umsetzung der Stickstoffoxide mit Ammoniak ist bei NO_2-Anteilen größer 0,5 unabhängig vom O_2-Gehalt im Abgas, wie der Vergleich von Experimenten mit und ohne Sauerstoff zeigt. Es werden praktisch identische Konversionsraten erzielt. Erst oberhalb von 350 °C erfolgt bei Versuchen ohne Sauerstoff im Abgas ein Rückgang des NO_x-Umsatzes, der auf die Reduktion von NO_2 zu NO zurückzuführen ist.

Schließlich erlaubt die Verwendung der isotopenmarkierten Gase $^{15}NH_3$ und ^{15}NO die Zuordnung der Produkte zu den SCR- bzw. den Oxidationsreaktionen. Damit wird zum einen die Differenzierung zwischen einzelnen Reaktionsrouten erreicht, zum anderen sind auch Aussagen über den Reaktionsmechanismus möglich. Durch die Quantifizierung der Reaktionsprodukte N_2 und N_2O und der zusätzlichen Differenzierung zwischen SCR- und Oxidationsreaktionen wird der Einfluß der Vanadiumbeladung des Katalysators auf die jeweilige Reaktionsroute herausgearbeitet. In erster Linie katalysieren die Vanadiumoxide sowohl die SCR-Reaktionen als auch die Oxidationsreaktionen. Somit wird die Formulierung der wichtigsten Bruttoreaktionsgleichungen ermöglicht. Es kann als Fazit gezogen werden, daß bei Abgasen ohne erhöhten NO_2-Anteil ($\Xi = 0$) die Produktverteilung der SCR-Reaktion an allen Katalysatoren über den gesamten Temperaturbereich hauptsächlich auf der Seite des SCR-Produkts Stickstoff liegt. Die Oxidation

von Ammoniak setzt ab etwa 200 °C ein; auch hierbei entsteht hauptsächlich Stickstoff, die Bildung von Lachgas und NO ist dagegen vernachlässigbar. Katalysator V5 zeigt die höchste Tendenz sowohl zu der unerwünschten Ammoniakoxidation als auch zur N_2O-Bildung, welche hauptsächlich aus der Reaktion zwischen NO_x und NH_3 resultiert. Die Steigerung des NO_2-Anteils Ξ auf Werte bis zu 0,5 bewirkt infolge der hohen SCR-Aktivität an den Vanadium-haltigen Katalysatoren eine Produktverteilung zugunsten von Stickstoff aus der SCR-Reaktion. Stickstoff als Produkt der Ammoniakoxidation entsteht unter diesen Bedingungen in geringerem Ausmaß. Bei noch höherem NO_2-Anteil wird neben Stickstoff aus der SCR-Reaktion in verstärktem Ausmaß auch Stickstoff aus der Oxidation von NH_3 detektiert – resultierend aus der 4 : 3-Stöchiometrie der Umsetzung. Die unter diesen Reaktionsbedingungen im Temperaturbereich um 250 °C festgestellten hohen N_2O-Konzentrationen sind auf die Umsetzung von NH_3 mit NO_x zurückzuführen.

Schließlich wird die Rolle von NO_2 im Katalysekreislauf untersucht. Bei NO_2-Anteilen bis zu 0,5 ergeben sich Hinweise, daß die SCR-Reaktion unter diesen Bedingungen nach dem prinzipiell gleichen Eley-Rideal-Mechanismus abläuft wie unter den bislang bekannten Bedingungen der Umsetzung von NH_3 mit NO. Die Steigerung der SCR-Aktivität beruht auf der im Vergleich zu NO und O_2 schneller erfolgenden Reoxidation durch NO_2. NO_2 wird dabei zu NO reduziert, d.h. es reagiert nicht primär mit dem Reduktionsmittel NH_3 zu Stickstoff, sondern ist in erster Linie für die Oxidation reduzierter Redoxzentren verantwortlich. Bei noch höheren NO_2-Anteilen ist es dagegen möglich, daß die Reaktion nicht mehr nach einem Eley-Rideal-, sondern nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus abläuft. Ein Beweis dafür kann allerdings nicht erbracht werden.

1 Einleitung

Die weltweit zunehmende Industrialisierung und die damit häufig verbundene Belastung der Umwelt machen es erforderlich, durch Entwicklung geeigneter Umweltschutztechnologien der Bedrohung unseres Lebensraums entgegenzutreten.

Besondere Bedeutung kommt der Reinhaltung der Luft zu, da die Atmosphäre in immer stärkerem Ausmaß mit Schadstoffen belastet wird. Dabei steht die Emission der Stickstoffoxide (im wesentlichen NO und NO_2, kurz als NO_x zusammengefaßt) im Vordergrund, da diese für die Bildung von bodennahem Ozon und von saurem Regen verantwortlich sind. NO entsteht hauptsächlich bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe, woran der Einsatz instationär betriebener Motoren (Kfz-Motoren) maßgeblich beteiligt ist. Durch eine Verminderung dieser Emissionen kann demnach ein wichtiger Beitrag zur Reinhaltung der Atmosphäre geleistet werden.

1.1 Umweltbelastung durch den Straßenverkehr

Seit 1975 hat sich der Kfz-Bestand in Deutschland um mehr als 60 % erhöht und wird auch in näherer Zukunft noch weiter anwachsen, so daß eine Verminderung der Stickstoffoxidemissionen nur durch eine drastische Reduzierung der Abgasemissionen erreicht werden kann. Zur Verminderung der Schadstoffemissionen von Verbrennungsmotoren gibt es grundsätzlich zwei Ansätze, einerseits die motortechnischen Maßnahmen, andererseits die Abgasnachbehandlung.

Motortechnische Maßnahmen, wie z.B. Vierventiltechnik, Abgasrückführung oder Common-Rail-Einspritzung zielen darauf ab, möglichst schon während der Verbrennung des Kraftstoff / Luft-Gemischs die Entstehung von Schadstoffen zu unterdrücken. Allein mit diesen Techniken ist die Einhaltung der zukünftig vorgeschriebenen Abgasgrenzwerte nicht realisierbar. Daher ist es zusätzlich erforderlich, eine wirksame Abgasnachbehandlung durchzuführen. Mit Hilfe des 3-Wege-Katalysators gelingt es, die Schadstoffemissionen des Otto-Motors um mehr als 90 % zu vermindern. Dabei werden die Stickstoffoxide mit den im Abgas vorhandenen Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff reduziert. Als Produkte entstehen die unbedenklichen Gase Stickstoff und Wasser sowie Kohlendioxid. Der 3-Wege-Katalysator ist nun bereits seit rund 20 Jahren Stand der Technik. Für die optimale Funktionsweise des 3-Wege-Katalysators ist es notwendig, die Luftzahl λ, d.h. das Verhältnis von tatsächlich zugeführter zu stöchiometrisch benötigter Verbrennungsluft nahe eins zu halten. Dies stellt aufgrund moderner Einspritz- und Regeltechnik (λ-Sonde) kein Problem mehr dar.

1.2 NO_x-Minderung in sauerstoffreichem Abgas

Das Verfahren des 3-Wege-Katalysators läßt sich nicht auf verbrauchsoptimierte Motoren mit sauerstoffreichem Abgas (λ » 1) übertragen. Abgase von Diesel- und Mager-Mix-Otto-Motoren enthalten einen Sauerstoffanteil von ca. 5 - 20 Vol.-%. Aufgrund der ungenügenden Selektivität von in magerer Atmosphäre betriebenen 3-Wege-Katalysatoren reicht das Reduktionspotential der enthaltenen Kohlenwasserstoffe und von Kohlenmonoxid nicht aus, die Stickstoffoxide umzusetzen. Statt dessen werden die Reduktionsmittel mit Sauerstoff zu Kohlendioxid, Wasser und Stickstoff, im ungünstigen Fall zu Distickstoffmonoxid (Lachgas) umgesetzt. Da die neuen EU-Abgasrichtlinien eine drastische Reduzierung der Grenzwerte für Dieselkraftfahrzeuge im Jahre 2002 vorsehen, müssen zur Einhaltung dieser Vorgaben alternative Techniken gefunden werden. Nachfolgend werden einige aussichtsreiche Verfahren vorgestellt.

1.2.1 HC-SCR-Verfahren

Die Einspritzung von Kohlenwasserstoffen (z.B. Fraktionen von Kraftstoff) als Reduktionsmittel in das Abgas stellt eine Möglichkeit zur katalysierten NO_x-Minderung dar (als Alternativ-SCR- bzw. HC-SCR-Verfahren bezeichnet, SCR = **s**elective **c**atalytic **r**eduction). Dabei wird ein Teil des Kraftstoffs dem Treibstofftank entnommen und mittels eines Gasstroms (Luft oder Abgas) einem Crackkatalysator zugeführt, an dem der Brennstoff in reaktive Kohlenwasserstoffe gespalten wird [1]. Diese werden in das Motorabgas eingespeist und an edelmetallhaltigen Katalysatoren (z.B. Aktivkomponente Pt) mit den Stickstoffoxiden umgesetzt (Gl. 1.1).

$$NO + „CH_2“ + O_2 \rightleftharpoons 1/2\ N_2 + CO_2 + H_2O \qquad [1.1]$$

Der zusätzliche Bedarf an Kohlenwasserstoffen ist zwar mit einem erhöhten Kraftstoffverbrauch verbunden, dafür kann auf einen separaten Reduktionsmittelbehälter verzichtet werden. Neben Gl. 1.1 treten zahlreiche Nebenreaktionen auf, wobei auch in höherem Ausmaß Lachgas gebildet werden kann (Gl. 1.2):

$$2\ NO + ‚CH_2‘ + O_2 \rightleftharpoons N_2O + CO_2 + H_2O \qquad [1.2]$$

Der Hauptnachteil dieses Verfahrens besteht in der ungenügenden Selektivität der NO_x-Reduktion, denn für die Reduktion eines Äquivalents NO_x ist etwa die 15 bis 20-fache Menge an Kohlenwasserstoffen notwendig [2].

1.2.2 NSR-Verfahren

Ein neuartiges Konzept zur Entfernung von Stickstoffoxiden aus Abgasen mager betriebener Otto-Motoren stellt der Einsatz von **N**O_x-**S**peicher-**R**eduktions-Katalysatoren (NSR) dar [3]. Dieses diskontinuierliche Verfahren verzichtet sowohl auf Vorrichtungen zur Aufbereitung des Reduktionsmittels (wie etwa bei der HC-SCR) als auch auf die Mitführung eines zusätzlichen Reduktionsmittelbehälters (wie beim SCR-Verfahren, siehe Abschn. 1.2.3). Die Stickstoffoxide werden während der mageren Betriebsweise ($\lambda > 1$) als Nitrate auf dem Katalysator gespeichert. Ist dessen Speicherkapazität erschöpft, wird das Reduktionsmittel während kurzer fetter Betriebsphasen ($\lambda < 1$) motorgeneriert zur Verfügung gestellt und die gespeicherten Spezies umgesetzt. Dieses Konzept stellt allerdings erhebliche Ansprüche an die Speicherkomponenten des Katalysators. Zum einen ist eine hohe und reversible NO_x-Speicherkapazität, zum anderen ein möglichst inertes Verhalten gegenüber weiteren Abgaskomponenten, vor allem gegen SO_2 und SO_3 unabdingbar. Alle bislang untersuchten Speicherkomponenten bilden mit SO_2 bzw. SO_3 stabile Sulfate, was zum Verlust des NO_x-Sorptionsvermögens durch Sulfatisierung der Speichersubstanzen führt. Nach derzeitigem Kenntnisstand ist eine Regeneration durch Zersetzung der Sulfate zwar bei hohen Temperaturen ($T > 650$ °C) möglich, diese kann jedoch neben erhöhtem Treibstoffverbrauch in dieser Phase zur thermischen Schädigung des Katalysators führen [4].

1.2.3 SCR-Verfahren

Ein bewährtes Verfahren zur Senkung des Ausstoßes von NO_x in sauerstoffreichen Abgasen ist das SCR-Verfahren. Bei der klassischen Variante wird Ammoniak als Reduktionsmittel eingesetzt. Das SCR-Verfahren kommt seit Mitte der 70er Jahre mit großem Erfolg in der Kraftwerkstechnik zur Anwendung. Eine Übertragung dieses Verfahrens auf den Kraftfahrzeugsektor ist problematisch, bedingt durch die Toxizität des Ammoniaks. Deshalb sind derzeit Substanzen in Erprobung, die NH_3 nur im Bedarfsfall freisetzen.

2 Stand der Forschung beim NH_3-SCR-Verfahren

Das SCR-Verfahren wird seit Jahren bei der katalysierten Nachbehandlung von Rauchgasen aus Kraftwerken eingesetzt. Die NO_x-Reduktion erfolgt bei Temperaturen zwischen 250 und 500 °C, als Reduktionsmittel kommt Ammoniak zur Anwendung [5]. Dieses ist das bislang einzig bekannte Reduktionsmittel mit hoher Selektivität der NO_x-Umsetzung in oxidierender Atmosphäre.

2.1 Grundlagen

Die Umsetzung der Stickstoffoxide mit Ammoniak erfolgt an SCR-Katalysatoren. Hauptsächlich kommen hierbei Wabenkörper zum Einsatz, die aus dem ternären System $V_2O_5/WO_3/TiO_2$[1] bestehen, wobei V_2O_5 die eigentliche Aktivkomponente des Katalysators ist [6]. Nachfolgend sind die Gleichungen der Reaktionen von Stickstoffoxiden mit Ammoniak aufgeführt, die zum erwünschten Produkt Stickstoff führen [7]:

$$6\ NO + 4\ NH_3 \rightleftharpoons 5\ N_2 + 6\ H_2O \qquad [2.1]$$

$$4\ NO + 4\ NH_3 + O_2 \rightleftharpoons 4\ N_2 + 6\ H_2O \qquad [2.2]$$

$$NO + NO_2 + 2\ NH_3 \rightleftharpoons 2\ N_2 + 3\ H_2O \qquad [2.3]$$

$$6\ NO_2 + 8\ NH_3 \rightleftharpoons 7\ N_2 + 12\ H_2O \qquad [2.4]$$

Den wichtigsten Beitrag leistet hierbei Reaktionsgleichung 2.2. Dagegen spielt Gl. 2.1 aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit eine nur untergeordnete Rolle. Die Reaktionen 2.3 und 2.4 sind ebenfalls wenig relevant, da der NO_2-Anteil von NO_x im Abgas aufgrund der hohen Verbrennungstemperaturen lediglich bei etwa 5 % liegt.

Neben der Umsetzung zu N_2 und H_2O ist je nach Reaktionsbedingungen mit einer Reihe unerwünschter Nebenreaktionen zu rechnen (Gl. 2.5 bis 2.8):

$$4\ NO + 4\ NH_3 + 3\ O_2 \rightleftharpoons 4\ N_2O + 6\ H_2O \qquad [2.5]$$

[1]Der Ausdruck TiO_2 / WO_3 / V_2O_5 gibt keine Aussage über die tatsächliche Zusammensetzung des Katalysators bzw. über dessen Oxidationszustand wieder, sondern ist eine in der Literatur etablierte Bezeichnung.

$$4\ NH_3 + 3\ O_2 \rightleftharpoons 2\ N_2 + 6\ H_2O \quad [2.6]$$

$$2\ NH_3 + 2\ O_2 \rightleftharpoons N_2O + 3\ H_2O \quad [2.7]$$

$$4\ NH_3 + 5\ O_2 \rightleftharpoons 4\ NO + 6\ H_2O \quad [2.8]$$

Dabei wird neben der Bildung von N_2O (Gl. 2.5) insbesondere bei hohen Abgastemperaturen die Oxidation von Ammoniak zu N_2, N_2O oder gar NO beobachtet, was neben einem Verlust an Reduktionsmittel das Ziel des SCR-Verfahrens ins Gegenteil verkehrt (Gl. 2.6 bis 2.8).

2.2 Übertragung des SCR-Verfahrens auf instationär betriebene Motoren

Während das SCR-Verfahren bei stationärem Betrieb als äußerst effizient und zuverlässig gilt, treten unter instationären Bedingungen eine Reihe von Problemen auf, die eine Applikation auf den Kraftfahrzeugsektor erschweren.

2.2.1 Bereitstellung des Reduktionsmittels

Ein Hauptproblem für den Einsatz in Kraftfahrzeugen liegt darin, daß das Mitführen eines separaten Reduktionsmitteltanks erforderlich ist. Mögliche Leckagen an Tank und Leitungssystem sind aufgrund der Toxizität des Ammoniaks als äußerst bedenklich einzustufen. Daher ist derzeit die Verwendung NH_3-abspaltender Substanzen in der Erprobung, z.B. Harnstoff oder Ammoniumcarbamat [8 / 9]. Diese Substanzen sind unter toxikologischen Gesichtspunkten weit weniger bedenklich, können als wäßrige Lösung oder in fester Form mitgeführt und auch zudosiert werden. Durch Thermolyse (Ammoniumcarbamat, Gl. 2.9) bzw. Thermohydrolyse (Harnstoff, Gl. 2.10) setzen diese Substanzen Ammoniak frei:

$$NH_2CO_2NH_4 \rightleftharpoons 2\ NH_3 + CO_2 \quad [2.9]$$

$$(NH_2)_2CO + H_2O \rightleftharpoons 2\ NH_3 + CO_2 \quad [2.10]$$

Im Falle der Verwendung von Harnstoff empfiehlt sich die Vorschaltung eines Hydrolysekatalysators. Die Verwendung von wässriger Harnstofflösung steht beim Einsatz auf dem Nutzfahrzeug-Sektor (SINOx-System, Fa. Siemens) kurz vor der Serienreife [10]. Als nachteilig wird die eingeschränkte Wintertauglichkeit sowie die vergleichsweise große Masse der Harnstofflösung bewertet. Abhilfe könnte die Dosierung trockenen Harnstoffs (Forschungsprojekt „GD-Kat“, FVV / BMBF [11]) oder auch die Thermolyse von

Ammoniumcarbamat (Fa. HJS-Fahrzeugtechnik [12]) bieten. Beide Alternativen befinden sich derzeit in der Phase der Vorentwicklung.

2.2.2 Abgastemperatur

Durch neuartige Konzepte der Gemischaufbereitung konnte in den vergangenen Jahren der Treibstoffverbrauch von Verbrennungsmotoren drastisch reduziert werden. Die damit verbundene Herabsetzung der Abgastemperatur bringt bei der Abgasnachbehandlung allerdings erhebliche Probleme mit sich. Während beim MVEG-Testzyklus die mittlere Abgastemperatur vor dem Katalysator etwa 180 °C beträgt, liegt der Anspringbereich von kommerziellen SCR-Katalysatoren oberhalb von ca. 200 °C, so daß eine wirksame Abgasreinigung nach dem herkömmlichen SCR-Verfahren nur schwierig realisierbar ist.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens „GD-Kat“ (**g**esteuerter **D**iesel-**Kat**alysator [11]) konnten bei den Bemühungen um eine Verbesserung der katalytischen Aktivität Fortschritte erzielt werden. Durch den Einsatz von Pt-haltigen Oxidationskatalysatoren (Vorkatalysator) wird zunächst ein möglichst hoher Anteil (maximal 50 %) der primär als NO vorhandenen Stickstoffoxide zu NO_2 oxidiert (Gl. 2.11):

$$2\ NO + O_2 \rightleftharpoons 2\ NO_2 \qquad [2.11]$$

Es gibt Befunde [13], daß die Umsetzung von NH_3 mit $NO + NO_2$ (Gl. 2.3) effizienter verläuft als mit reinem NO (Gl.2.2):

$$NO + NO_2 + 2\ NH_3 \rightleftharpoons 2\ N_2 + 3\ H_2O \qquad [2.3]$$

Dieses als „Oxidation vor Reduktion“ bezeichnete Prinzip eröffnet somit neue Perspektiven bei der Abgasnachbehandlung.

2.2.3 NH_3-Schlupf

Ein Hauptproblem bei einer Übertragung des SCR-Verfahrens auf das Kraftfahrzeug besteht in der Vermeidung des NH_3-Schlupfs. Dieser stellt eine unerwünschte Ammoniakemission infolge eines überstöchiometrischen NH_3 / NO_x-Verhältnisses dar. Aufgrund der instationären Betriebsweise ist diese regelungstechnisch äußerst anspruchsvolle Aufgabe nur schwierig lösbar, da insbesondere bei Lastwechseln große Temperatursprünge, verbunden mit einer Desorption von NH_3, auftreten können. Um dem zu begegnen, kann ein Oxidations-Katalysator nachgeschaltet werden. Dessen Aufgabe besteht in der möglichst selektiven Oxidation nicht umgesetzten Ammoniaks zu N_2. Pt-haltige Katalysatoren sind bereits bei

Temperaturen unterhalb von 200 °C in der Lage, NH_3 vollständig zu oxidieren, so daß selbst bei temporär überstöchiometrischer Reduktionsmitteldosierung kein NH_3-Schlupf verzeichnet wird. Allerdings liefert die NH_3-Oxidation an Pt-haltigen Katalysatoren lediglich bei Temperaturen von 150 - 200 °C ausschließlich das erwünschte Produkt N_2. Zwischen 300 und 400 °C ist hingegen die Bildung von N_2O dominant und bei Temperaturen oberhalb von 450 °C wird NO zum Hauptprodukt. Da bisher keine Oxidations-Katalysatoren mit hoher N_2-Selektivität zur Verfügung stehen, wird zur Vermeidung eines NH_3-Schlupfs das Reduktionsmittel stets unterstöchiometrisch dosiert, weshalb der NO_x-Umsatz auf 60 - 70 % begrenzt ist.

2.3 SCR-Katalysatoren

Die industrielle Etablierung des SCR-Verfahrens Mitte der 70er Jahre führte zu einem sprunghaften Anstieg des wissenschaftlichen Interesses an der Erforschung dieser Methode. Neben der Aufklärung des Reaktionsmechanismus stand dabei die Entwicklung neuer Katalysatoren mit einer hohen Selektivität für die N_2-Bildung über einen weiten Temperaturbereich im Vordergrund [5].

Im Gegensatz zur 3-Wege-Technik kommen beim SCR-Verfahren keine edelmetallhaltigen Kontakte zum Einsatz, da diese die Bildung von Lachgas begünstigen [14]. Statt dessen haben sich Übergangsmetalloxide als geeignete Aktivkomponenten erwiesen. Durch breit angelegte Reihenuntersuchungen [7] zeigte V_2O_5 sowohl bezüglich der Aktivität als auch der Selektivität die günstigsten Eigenschaften. Die Aufbringung dieses Oxids auf geeignete Trägermaterialien verbessert die katalytischen Eigenschaften zusätzlich [15], wobei die Art dessen eine entscheidende Rolle spielt. Nach Shikada et al. [16] läßt sich hierbei die Aktivitätsreihe $TiO_2 > \gamma\text{-}Al_2O_3 > SiO_2$ aufstellen. Pearson et al. [17] wie auch Nogier et al. [18] zeigen auf, daß TiO_2 in der Anatas- und nicht in der Rutil-Modifikation vorliegen sollte. Als Erklärung für die Erhöhung der SCR-Aktivität wird die enge strukturelle Verwandschaft zwischen V_2O_5 und TiO_2 (Anatas) herangezogen, welche die Wechselwirkungen zwischen Trägeroxid und Aktivkomponente verstärkt. Dadurch wird die Stabilität der terminalen V=O-Bindungen (vgl. auch Kap. 4.3.7) beeinflußt [19]. Entscheidenden Anteil an einer hohen katalytischen Aktivität hat eine möglichst homogene und feine Verteilung des Vanadiumoxids auf der Anatas-Oberfläche [20]. Diese ist dann optimal, wenn maximal eine theoretische Monolage V_2O_5 auf dem Trägeroxid vorliegt (vgl. Kap. 4.3.3). Unter diesen Bedingungen bilden sich zweidimensional verknüpfte polymere Vanadate aus, welche im Vergleich zu isolierten Vanadaten eine bis zu 10-fach gesteigerte SCR-Aktivität aufweisen [21]. Nicht

vollständig geklärt ist die exakte strukturelle Anordnung der Vanadiumoxide sowie die Oxidationsstufen im Verlauf des Katalysezyklus.

Als weiterer Promotor für die SCR-Aktivität hat sich WO_3 herausgestellt, welches die Oberflächen-Acidität durch die Ausbildung sowohl von Lewis- als auch Brønsted-Säurezentren erhöht. Zudem zeigen derart modifizierte Katalysatoren eine verbesserte Resistenz gegen SO_2 [22]. Einen ähnlich positiven Einfluß üben die Metalloxide MoO_3 und ZrO_2 aus. Aufgrund von FTIR- und Laser-Raman-Untersuchungen gehen Alemany et al. [23] davon aus, daß sich analog zum Vanadat monomere oder polymere Wolframat- bzw. Molybdat-Inseln bilden, welche unter den Bedingungen der SCR-Reaktion allerdings nicht-reduzierbare Oxidzentren darstellen. Durch das Zusammenwirken von Redox- und Säurezentren resultiert schließlich eine Erhöhung der katalytischen Aktivität.

Ein weiteres wichtiges Beurteilungskriterium ist die langfristige thermische Stabilität von Katalysatoren. Werden reine TiO_2 / V_2O_5-Katalysatoren bereits bei Temperaturen unterhalb 500 °C irreversibel geschädigt, sind durch WO_3 modifizierte Systeme bis zu Temperaturen oberhalb von 650 °C belastbar. Der Grund für den Verlust an katalytischer Aktivität ist nach Nogier [18] in dem Phasenübergang des TiO_2-Trägers von der Anatas- zur Rutilmodifikation zu suchen. Zusätzlich kommt es zur Bildung kristalliner V_2O_5-Inseln, wodurch die Wechselwirkungen von TiO_2 und V_2O_5 vermindert werden. Durch Zusatz von WO_3 erfolgt die Phasenumwandlung Anatas zu Rutil erst bei höheren Temperaturen.

Wie eingangs erwähnt, wurden in der Vergangenheit noch zahlreiche weitere Katalysatoren bezüglich ihrer Eignung für das SCR-Verfahren untersucht (Zeolithe und Edelmetalle). Allerdings zeigten sich gegenüber den aus TiO_2 / WO_3 / V_2O_5 bestehenden Systemen deutliche Nachteile sowohl bezüglich Aktivität als auch Selektivität [7].

2.4 Mechanismus der SCR-Reaktion

In den vergangenen Jahren wurde eine Vielzahl von Untersuchungen zur katalysierten Umsetzung von NO mit NH_3 (Gl. 2.1 und 2.2) mit teilweise widersprüchlichen Ergebnissen veröffentlicht. Unter den zahlreichen Katalysatortypen gilt das V_2O_5-System als das am ausführlichsten charakterisierte. Die Ergebnisse sind auch auf Katalysatorsysteme bestehend aus TiO_2 / WO_3 / V_2O_5 übertragbar [24].

Während man ursprünglich von einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ausging [25], gilt es heute als gesichert, daß die SCR-Reaktion zwischen sorbiertem NH_3 und gasförmigem NO, also nach einem Eley-Rideal-Mechanismus abläuft. Dabei sind sowohl Brønsted- als

auch Redox-Zentren von Bedeutung. Durch Versuche mit isotopenmarkierten Gasen können Janssen et al. [26 / 27] beweisen, daß Stickstoff aus NH_3 und NO gebildet wird. Als Nebenreaktion kommt es insbesondere bei hohen Temperaturen (> 350 °C) zur Oxidation von NH_3 (Gl. 2-6 bis 2-8).

Basierend auf in-situ-FTIR-Messungen, TPD-, Puls-Experimenten sowie kinetischen Untersuchungen an kristallinem V_2O_5 gehen Inomata et al. [28] davon aus, daß auf der Vanadiumoxidoberfläche benachbarte V^{+5}=O- und V-OH-Gruppen vorliegen. Abb. 2-1 zeigt das vorgeschlagene Reaktionsschema.

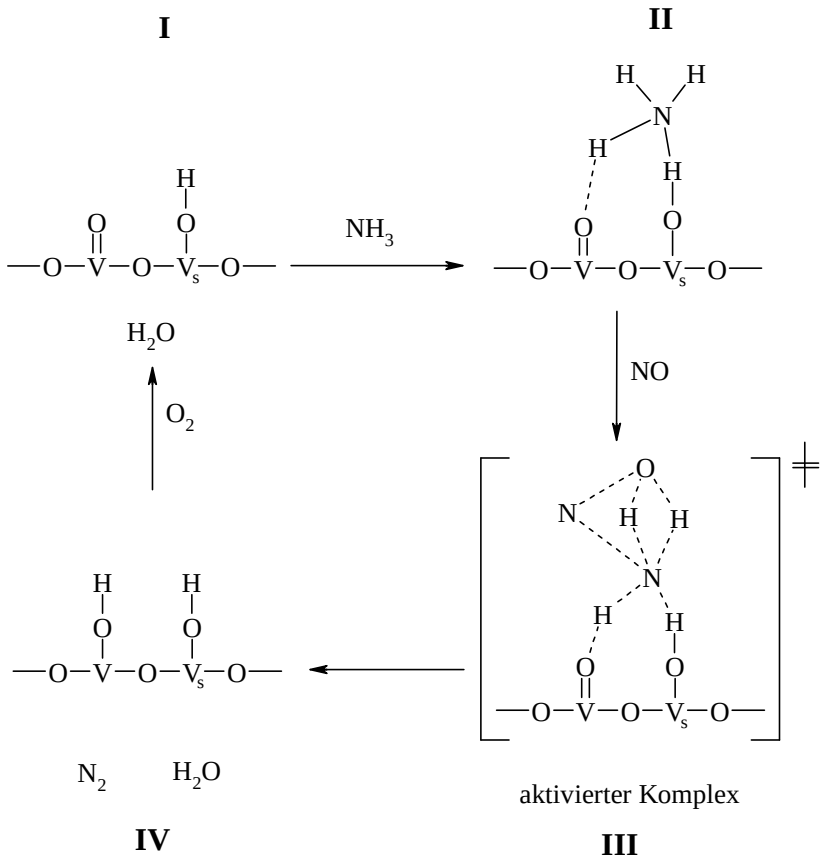


Abb. 2-1: Reaktionsschema nach Inomata [28]. (Index s = saures V-Zentrum)

NH_3 wird zunächst an einem sauren Brønsted-Zentrum (V_s-OH) als Ammoniumion chemisorbiert. Der gebildete Komplex wird von benachbarten (V=O)-Gruppen aktiviert (Stufe **II**). NO aus der Gasphase reagiert mit diesem und bildet einen aktivierten Komplex. Über die elektronische Struktur der Zwischenstufe (**III**) werden keine Aussagen getroffen. Diese zerfällt schließlich zu N_2 und H_2O. Die Reoxidation der zu (V-OH)- reduzierten (V=O)-Spezies erfolgt hauptsächlich durch O_2 aus der Gasphase oder durch Diffusion von Sauerstoff aus dem Kristallgitter. Neben der angesprochenen Schwäche des Fehlens von Informationen

über den aktivierten Komplex ist dieses Modell zudem nicht in der Lage, die Bildung von N_2O sowie das Auftreten weiterer Nebenreaktionen zu erklären.

Ozkan et al. [29 / 30] bestätigen im wesentlichen den Eley-Rideal-Mechanismus nach Inomata, unterscheiden allerdings zwischen drei verschiedenen NH_3-Adsorptionszentren **A**, **B** und **C** (Abb. 2-2). Die Bildung kurzlebiger Zentren vom Typ **A** spielt nur eine untergeordnete Rolle und führt durch Oxidation mit Gittersauerstoff O (s) zum Produkt NO. Am Zentrum **B** erfolgt durch Reaktion mit NO aus der Gasphase die Bildung von N_2O. Am Zentrum **C** entsteht dagegen das erwünschte Produkt N_2.

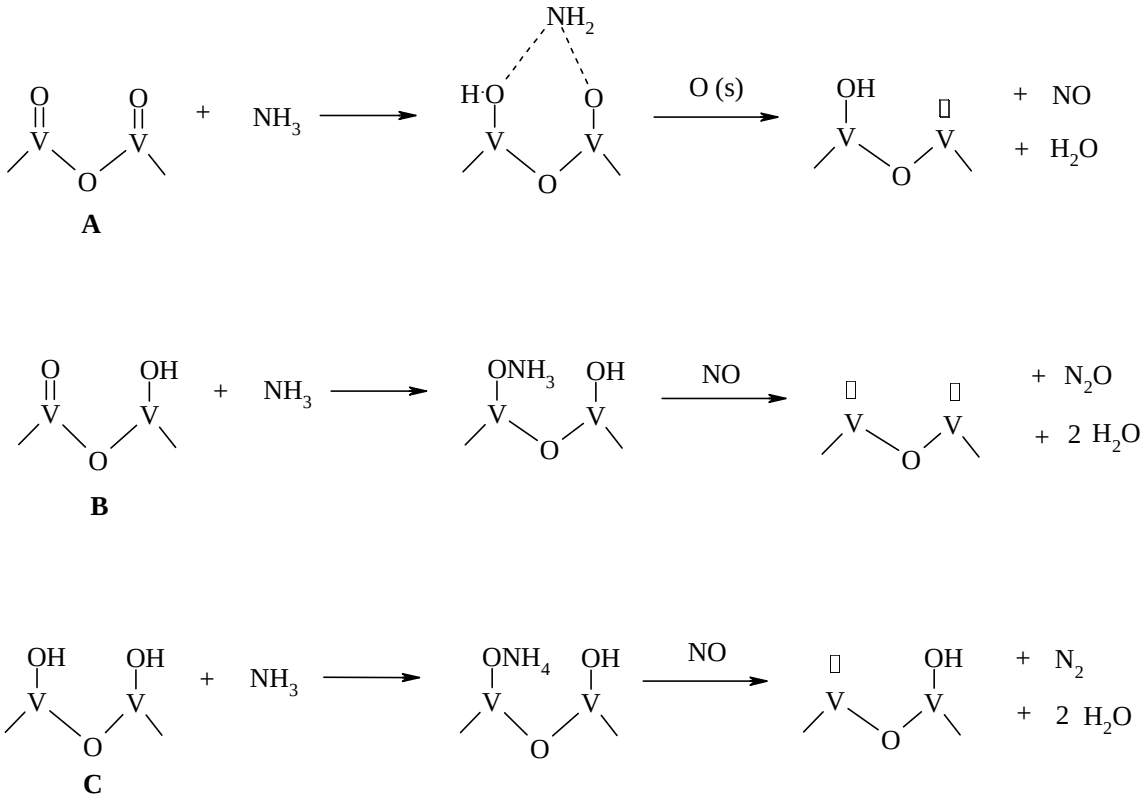


Abb. 2-2: Reaktionsschema nach Ozkan [30]

Daneben können aus der Oxidation der -ONH_3-Spezies N_2 und N_2O resultieren (Abb. 2-3).

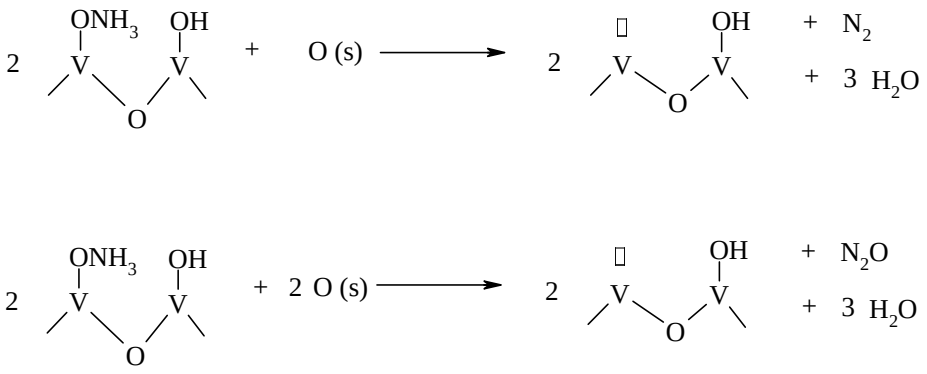


Abb. 2-3: Reaktionsschema der NH_3-Oxidation nach Ozkan [30]

Abschließend erfolgt die Reoxidation der zuvor reduzierten Redoxzentren (mit □ gekennzeichnet) durch Sauerstoff vornehmlich aus der Gasphase und in weitaus geringerem Umfang aus dem Kristallgitter von V_2O_5.

Als wesentliche Größe für die Kinetik der SCR-Reaktion wird von den Autoren übereinstimmend die Geschwindigkeit der Reoxidation dieser reduzierten Vanadium-Zentren erachtet. Bei einer O_2-Konzentration unterhalb von 1 Vol.-% steigt diese nahezu linear mit dem O_2-Gehalt an. Oberhalb dagegen ist die Reoxidationsgeschwindigkeit unabhängig von dessen Partialdruck.

Die bisher aus der Literatur bekannten Untersuchungen beschränken sich im wesentlichen auf die Reaktion zwischen NH_3 und NO [9 / 25 / 26 / 28 / 29]. Noch ungeklärt ist hingegen der Einfluß von NO_2 auf den mechanistischen Verlauf und die Kinetik der NH_3 / NO_x-Reaktion.

2.5 Schlußfolgerungen: GD-Kat-System

Zur Entfernung von Stickstoffoxiden aus Abgasen von fossil gefeuerten Maschinen hat das SCR-Verfahren seine hohe Leistungsfähigkeit bewiesen. Aufgrund der instationären Betriebsweise in Verbindung mit niedrigen Abgastemperaturen ist diese Methode in seiner herkömmlichen Form nicht für den Pkw-Betrieb geeignet. Daher wird untersucht, ob sich durch eine Aufbereitung des Rohabgases die Effizienz des Verfahrens verbessern läßt. Durch das neuartige Prinzip „Oxidation vor Reduktion“ ist eine deutliche Steigerung des Umsatzes von NO_x an SCR-Katalysatoren insbesondere bei Temperaturen unterhalb von 200 °C möglich. Somit scheint die Applikation des NH_3-SCR-Verfahren auch auf den Kfz-Sektor in greifbare Nähe zu rücken.

Ein derart modifiziertes SCR-System besteht aus maximal vier Einheiten: **V**orkatalysator, **H**arnstoff-Zersetzungskatalysator, SC**R**-Katalysator, NH_3-Sperr(**O**xi)katalysator, wobei die zweite und vierte Struktur als fakultativ zu sehen sind.

In Abb. 2-4 ist der Aufbau dieses GD-Kat-Systems (VHRO-System) schematisch dargestellt [31].

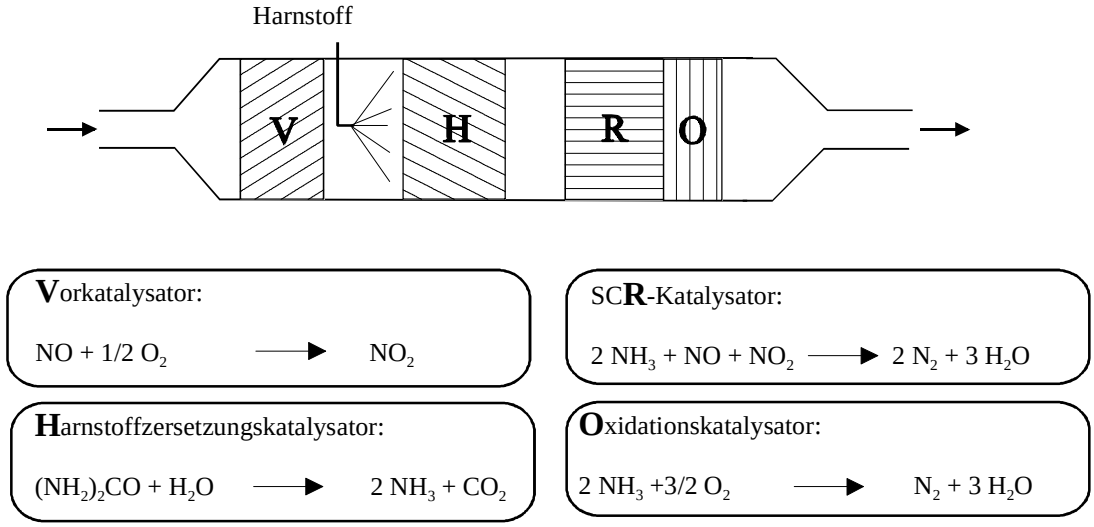


Abb. 2-4: Schematischer Aufbau eines Pkw-tauglichen SCR-Systems [31]

Die einzelnen Teilsysteme haben folgende Funktionen:

- Vorkatalysator (V): Erhöhung des NO_2-Anteils im Rohabgas zur Verbesserung der Gesamtaktivität des Systems
- H-Katalysator (H): Bereitstellung des Reduktionsmittels Ammoniak aus zudosiertem Harnstoff
- SCR-Katalysator (R): Selektive katalysierte Reduktion der Stickoxide
- NH_3-Sperrkatalysator (O): Oxidation des eventuell auftretenden Schlupfs an Ammoniak

3 Aufgabenstellung

Die Modifizierung von SCR-Katalysatorsystemen mittels eines Vorkatalysators ermöglicht eine deutliche Steigerung der NO_x-Konversion insbesondere bei Temperaturen unterhalb von 250 °C. Die Hauptaufgabe des Vorkatalysators besteht in der Generierung von NO_2 aus NO, da in den Motorenabgasen die Stickstoffoxide überwiegend als NO vorliegen. Ein erhöhter NO_2-Anteil begünstigt die Umsetzung der Stickstoffoxide mit Ammoniak.

Durch den erhöhten NO_2-Anteil ergeben sich allerdings eine ganze Reihe noch ungeklärter Fragen. Neben Reaktion 2.2 sind eine Reihe weiterer SCR-Reaktionen wahrscheinlich. In der Literatur sind diesbezüglich wenig zufriedenstellende Ergebnisse veröffentlicht, so daß der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit auf der Aufklärung dieser Reaktionsrouten liegt. Dazu sind folgende Punkte zu bearbeiten:

- Präparation von SCR-Katalysatoren nach dem Sol/Gel-Verfahren. Die Morphologie und die thermische Stabilität werden durch Röntgendiffraktometrie, Quecksilberporosimetrie und der Bestimmung der BET-Oberfäche charakterisiert.
- Aufbau einer Versuchsanlage zur Überprüfung der Aktivität und Selektivität der SCR-Katalysatoren.
- Charakterisierung grundlegender chemischer Eigenschaften der Katalysatoren: Redoxeigenschaften bzw. Anzahl der aktiven Redoxzentren durch DRIFT-, TPR- und Sprung- Experimente, Bestimmung von Sorptionszentren durch TPD-Experimente.
- Untersuchungen zu Aktivität und Selektivität der Katalysatoren unter Variierung wichtiger Einflußgrößen. Dazu gehören Temperatur, Konzentration des Sauerstoffs, Anwesenheit von Wasserdampf und besonders der NO_2-Anteil im simulierten Abgas.
- Einfluß des NO_2-Anteils und der Temperatur auf die mögliche Bildung von Ablagerungen.
- Mechanistische Untersuchungen: Aktivitätsmessungen unter Stickstoff-Bilanzierung, Experimente mit isotopenmarkierten Gasen sowie Untersuchungen zum Katalysekreislauf.

4 Theoretische Grundlagen

4.1 Thermodynamische Betrachtungen

Aufgrund von Ergebnissen des Projekts „GD-Kat“ wird vermutet, daß die Erhöhung des NO_2-Anteils im Abgas eine Steigerung der katalytischen Aktivität von SCR-Katalysatoren bewirkt [11]. Allerdings werden bei geänderter Abgaszusammensetzung eine Reihe chemischer Reaktionen ermöglicht, deren tatsächlicher Ablauf noch nicht untersucht ist. Am Ausgangspunkt der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen sollten daher thermodynamische Überlegungen stehen. Damit läßt sich prüfen, ob unter den vorliegenden Randbedingungen diese Reaktionen überhaupt möglich sind. Nach Auswertung dieser Berechnungen [32] läßt sich jedoch noch keine Aussage darüber treffen, ob die thermodynamisch erlaubten Reaktionen tatsächlich ablaufen, da kinetische Aspekte hierbei außer Acht gelassen werden. Allerdings sollten Reaktionen, die thermodynamisch ausgeschlossen sind, nicht ablaufen.

4.1.1 Gleichgewicht zwischen NO und NO_2

Zur Bilanzierung der SCR-Reaktionen sowie zur Auslegung von Katalysatorsystemen ist die Kenntnis der bei der jeweiligen Katalysatortemperatur maximal erreichbaren Ausbeute an NO_2 notwendig. Zur Berechnung der Simultangleichgewichte zwischen NO, N_2O, N_2O_3, NO_2, N_2O_4 sowie O_2 werden folgende Gleichungen herangezogen:

$$2\,NO + O_2 \rightleftharpoons 2\,NO_2 \qquad [2.11]$$

$$NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3 \qquad [4.1]$$

$$2\,NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 \qquad [4.2]$$

$$3\,NO_2 \rightleftharpoons NO + N_2O + 2\,O_2 \qquad [4.3]$$

Abb. 4-1 zeigt die Gleichgewichtskonzentrationen im Temperaturbereich von 0 bis 1000 °C bei einer für die praktische Anwendung typischen NO-Eingangskonzentration von 500 ppm und einem O_2-Anteil von 5 Vol.-%.

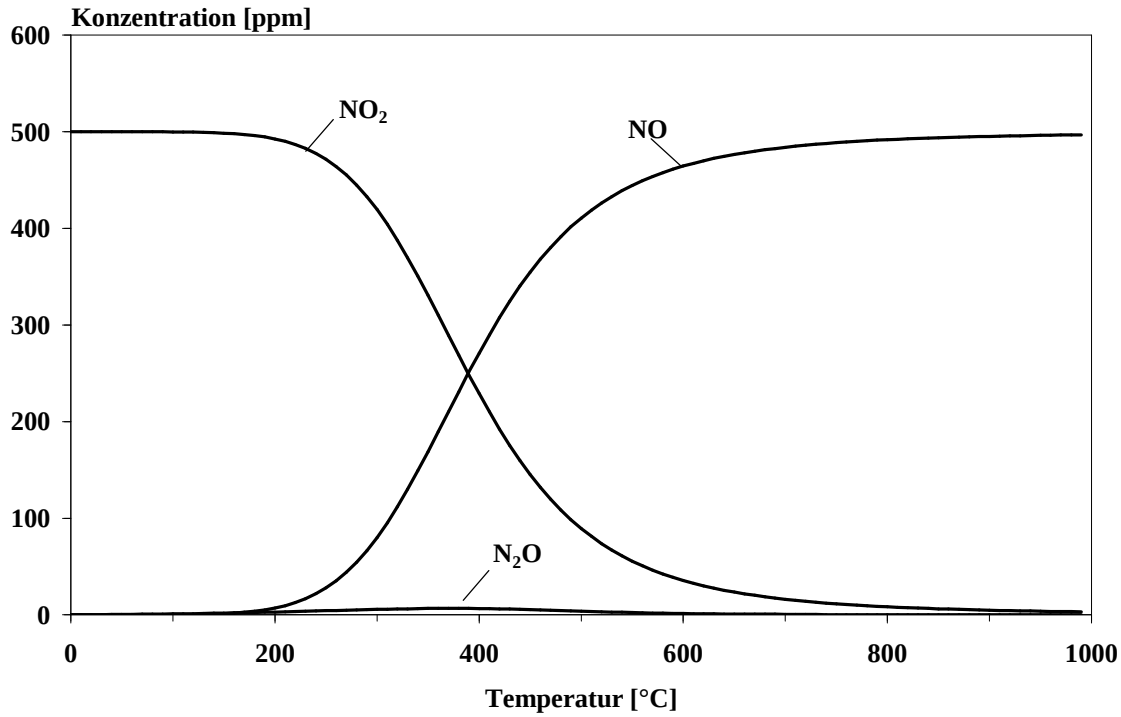


Abb. 4-1: Simultangleichgewicht zwischen NO, N_2O, NO_2 als Funktion der Temperatur

Bei Temperaturen unterhalb 200 °C liegt das Gleichgewicht von Reaktion 2.11 praktisch vollständig auf der Seite von NO_2, während oberhalb ca. 200 °C die Zerfallsreaktion zu NO und O_2 einsetzt. Mit der Bildung von N_2O gemäß Gl. 4.2 ist im Temperaturbereich zwischen 200 und 500 °C zu rechnen. Die Gleichgewichtskonzentrationen von N_2O_3 und N_2O_4 sind dagegen bei dieser Verdünnung über den gesamten Temperaturbereich so gering, daß die Reaktionen 4.1 und 4.2 vernachlässigt werden können.

4.1.2 Simultangleichgewichte im System NO, NO_2, NH_3, O_2 und N_2

Bei der Umsetzung der Stickstoffoxide mit Ammoniak sind zahlreiche Reaktionen möglich. Die nachfolgenden Gleichungen geben einen Überblick über mögliche Gasphasenreaktionen im System NO, NO_2, NH_3, O_2 und N_2.

$$6\ NO + 4\ NH_3 \rightleftharpoons 5\ N_2 + 6\ H_2O \qquad [2.1]$$

$$4\ NO + 4\ NH_3 + O_2 \rightleftharpoons 4\ N_2 + 6\ H_2O \qquad [2.2]$$

$$2\ NO + 2\ NO_2 + 4\ NH_3 \rightleftharpoons 4\ N_2 + 6\ H_2O \qquad [2.3]$$

$$3\ NO_2 + 4\ NH_3 \rightleftharpoons 7/2\ N_2 + 6\ H_2O \qquad [2.4]$$

$$4\,NO + 4\,NH_3 + 3\,O_2 \rightleftharpoons 4\,N_2O + 6\,H_2O \quad [2.5]$$

$$4\,NO_2 + 4\,NH_3 \rightleftharpoons 2\,N_2O + 2\,N_2 + 6\,H_2O \quad [4.4]$$

$$10\,NO_2 + 4\,NH_3 \rightleftharpoons 14\,NO + 6\,H_2O \quad [4.5]$$

$$4\,NH_3 + 3\,O_2 \rightleftharpoons 2\,N_2 + 6\,H_2O \quad [2.6]$$

$$4\,NH_3 + 4\,O_2 \rightleftharpoons 2\,N_2O + 6\,H_2O \quad [2.7]$$

$$4\,NH_3 + 5\,O_2 \rightleftharpoons 4\,NO + 6\,H_2O \quad [2.8]$$

Die Reaktionen 2.1 bis 2.4 führen dabei zu den gewünschten Produkt N_2. Bei den Gleichungen 2.5, 4.4 und 4.5 handelt es sich um unerwüschte Nebenreaktionen mit N_2O bzw. NO als Produkt. Weiterhin besteht die Möglichkeit der Oxidation des Reduktionsmittels durch O_2 (Gl. 2.6 bis 2.8), was neben einem Mehrverbrauch an NH_3 ebenfalls die unerwünschte Entstehung von N_2O und NO zur Folge haben kann. In Abb. 4.2 sind die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen in Form von $\ln K_p$ als Funktion der Temperatur aufgetragen. Im betrachteten Temperaturbereich sind die berechneten Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen 2.1 bis 2.4 größer als 10^{30}, d.h. es erfolgt eine vollständige Umsetzung der Edukte. Die Ergebnisse zeigen, daß aus thermodynamischer Sicht das SCR-Verfahren kein Problem darstellt. Jedoch muß über den gesamten Temperaturbereich mit Nebenreaktionen gerechnet werden.

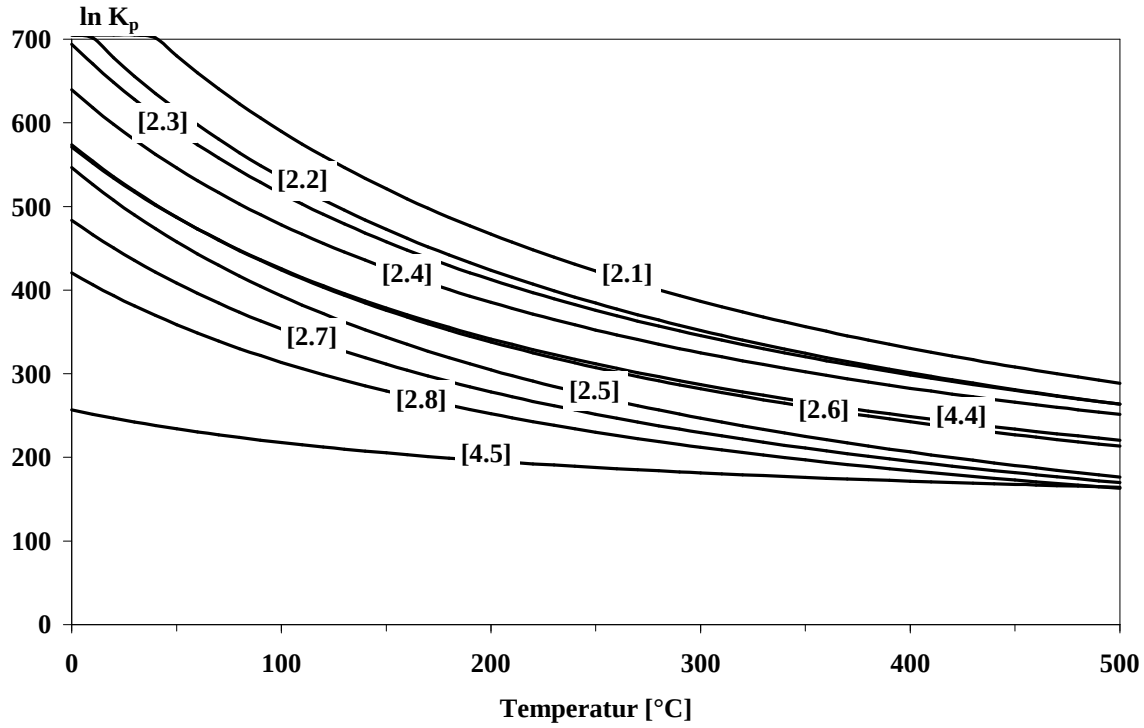


Abb. 4-2: Gleichgewichtskonstanten ln K_p möglicher Reaktionen des SCR-Prozesses

4.2 Herstellung von Trägerkatalysatoren

Wie in Kapitel 4.1 dargestellt, ist die Umsetzung der Stickstoffoxide mit Ammoniak thermodynamisch möglich. Durch den Einsatz eines Katalysators sollten kinetische Hemmungen vermindert werden.

Bei der katalysierten Reinigung von Kfz-Abgasen kommen prinzipiell zwei unterschiedliche Typen von Katalysatoren zur Anwendung, Trägerkatalysatoren und Vollkatalysatoren. Erstere besitzen gegenüber Vollkatalysatoren den Vorteil einer geringeren Speicherfähigkeit für Ammoniak, wodurch die bei Lastwechseln auftretende Gefahr des Ammoniak-Schlupfs verringert wird. Daher werden für die Untersuchungen Trägerkatalysatoren eingesetzt. Nachfolgend werden der prinzipielle Aufbau, die eingesetzten Beschichtungstechniken sowie die Präparation der Katalysatoren beschrieben.

4.2.1 Aufbau von Trägerkatalysatoren

Als Grundkörper werden in der Technik hauptsächlich monolithische Keramiken in Form von Wabenkörpern verwendet. Die am häufigsten verwendete Keramik ist Cordierit, ein Magnesium-Aluminium-Silikat der Zusammensetzung $2\,MgO \cdot 2\,Al_2O_3 \cdot 5\,SiO_2$. Neben seiner hohen mechanischen Stabilität zeichnet sich dieses Material durch eine Temperatur-

beständigkeit bis 1300 °C aus. Der Cordierit-Grundkörper wird mit einem Überzug hoher spezifischer Oberfläche zu versehen. Dies kann mit Hilfe der Sol/Gel-Technik erfolgen. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß mit dem flüssigen Sol selbst geometrisch schwer zugängliche Systeme wie Wabenkörper beschichtet werden können. Durch Variierung von Viskosität und Hydrolysegeschwindigkeit des Sols kann eine optimale Anpassung an die gestellte Aufgabe erreicht werden. Durch anschließende thermische Behandlung (Kalzinierung oder chemische Reduktion) wird der Katalysator in seine aktive Form überführt.

4.2.2 Sol/Gel-Technik

Die Sol/Gel-Technik kann allgemein als Synthesemöglichkeit eines festen Stoffes durch Hydrolyse und Kondensation flüssiger bzw. löslicher Ausgangsverbindungen beschrieben werden. Der Reaktionsweg führt dabei von einer molekulardispersen Lösung durch fortschreitende Kondensation über ein Sol schließlich zum Gel, das durch eine Temperaturbehandlung weiter verdichtet und verfestigt werden kann (Abb. 4-3).

Mittels der Sol/Gel-Technik lassen sich unter Verwendung entsprechender Metallalkoholate, den sogenannten Precursoren, TiO_2-, Al_2O_3- oder SiO_2-Gele herstellen, welche sich zum Aufbau von Überzügen hoher spezifischer Oberfläche als besonders geeignet erweisen [33].

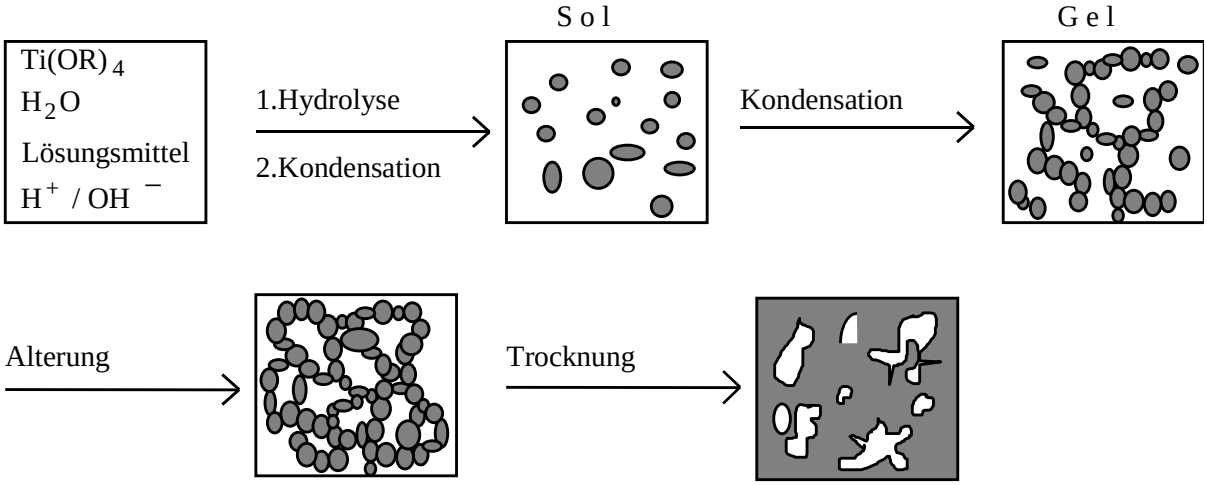
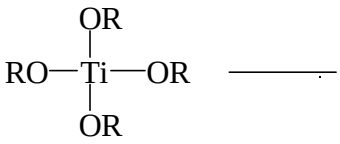


Abb. 4-3: Verschiedene Teilschritte und strukturelle Entwicklung bei der Herstellung von Festkörpern über die Sol/Gel-Technik

Die Reaktionsschritte werden am Beispiel eines Titanalkoholats exemplarisch erläutert. Der Gelierungsprozeß wird durch partielle Hydrolyse des Alkoholats ($Ti(OR)_4$) eingeleitet. Dieses kann nun weiter bis hin zu $Ti(OH)_4$ hydrolysiert werden oder kann mit anderen Alkoxygruppen (Ti-OR) bzw. Hydroxygruppen (Ti-OH) Kondensationsreaktionen eingehen (Abb. 4-4) [34].

Hydrolyse:



4.2.3 Einflüsse auf die Eigenschaften der Gele

Die wichtigsten Zielgrößen bei der Verwendung von Gelen in der Katalysatortechnik sind zum einen die Beschichtungsstruktur (hohe spezifische Oberfläche, Porenradienverteilung) und zum anderen die geeignete Handhabung (kurze Stockzeiten der Sole). Durch die Einstellung der Reaktionsbedingungen können die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Gele gezielt beeinflußt werden. Die verschiedenen Einflußparameter sind im folgenden aufgeführt:

- TiO_2-Precursor: Je nach Art des Alkoxy-Rests werden dabei Produkte mit unterschiedlichen Eigenschaften bezüglich der Stockzeit und Morphologie der Gele erhalten.

- Katalysatoren: Durch Zusatz von Säuren und Basen können die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen stark beeinflußt werden. Neben den Stockzeiten läßt sich so auch die Porenradienverteilung steuern.

- Molares Verhältnis von Wasser zu Tetraalkoxytitanat: Durch Variation dessen können ebenfalls Produkte mit unterschiedlichen Eigenschaften erhalten werden.

- Stabilisatoren: Durch Zusatz von Stabilisatoren wie z.B. Acetylaceton (acac), welche mit Tetraalkoxytitanaten unter Bildung stabiler Komplexe reagieren, wird eine zu schnelle Hydrolyse der Titan-Organyle verhindert und damit eine kontrollierte Kondensation ermöglicht [36].

- Lösemittel: Art und Menge des zugegeben Lösemittels üben einen großen Einfluß auf das entstehende Produkt aus. Durch Zugabe von organischen Lösemitteln kann die Verteilung der Porendurchmesser beeinflußt werden.

- Additive: Aus der Beimengung verschiedener Metalloxide (z.B. WO_3) bzw. deren Metalloxidvorläufer kann eine thermische Stabilisierung der TiO_2-Xerogele resultieren. Des weiteren kann auch die eigentliche Aktivkomponente (hier: V_2O_5 in Form von Vanadylacetylacetonat $V(acac)_2$) zugegeben werden. Dadurch wird eine besonders homogene Verteilung der Aktivkomponenten erreicht. Ein anschließender Tränkvorgang mit einer Metallsalzlösung wird dadurch überflüssig.

- Temperatur: Die Reaktionstemperatur besitzt einen wesentlichen Einfluß auf die Stockzeit. Mit steigender Temperatur nimmt die Stockzeit ab.

4.2.4 Aufbringung von Aktivkomponenten

Die Wabenkörper können prinzipiell nach verschiedenen Verfahren mit den Aktivkomponenten versehen werden. Am einfachsten ist es, die Aktivkomponenten bereits mit den Solen aufzubringen. Diese Methode wird auch bei der Präparation der hier verwendeten Katalysatoren verwendet (Kap. 6.1). Weit verbreitet ist auch die Tränkung der Trägermaterialien mit Salzlösungen [37].

4.2.5 Aktivierung der Katalysatorvorläufer

Nach der Tränkung werden die Katalysatoren einer Aktivierung unterzogen. Dabei wird zwischen Trocknung, Kalzinierung und Reduktion unterschieden:

- Bei der Trocknung wird lediglich intrapartikuläres Wasser und Hydratwasser entfernt. Je nach Wahl der Aufheizgeschwindigkeit und der Trocknungstemperatur kann dabei die Verteilung der Aktivkomponenten, also deren Dispersion beeinflußt werden.

- Die Kalzinierung findet im allgemeinen bei weit höherer Temperatur als die Trocknung statt. Dieser Prozeß kann zu einer Änderung der Phasenzusammensetzung im Katalysator führen, die dessen spätere Aktivität in starkem Maße beeinflussen kann.

- Bei der Reduktion werden die Metallsalze in Wasserstoff-haltiger Atmosphäre zu Metallen umgesetzt. Dieses Verfahren ist wegen der Redox-Potentiale Metall / H_2 nur bei Edelmetallen möglich.

4.3 Analytische Methoden

Zur Charakterisierung der strukturellen und chemischen Eigenschaften der Katalysatoren werden die im folgenden aufgeführten Analysenmethoden herangezogen. Diese Verfahren stellen Standarduntersuchungsmethoden dar, auf eine detaillierte Beschreibung wird daher verzichtet und auf weiterführende Literatur verwiesen.

4.3.1 Bestimmung der Kristallstruktur durch Röntgendiffraktometrie

Bei der Röntgendiffraktometrie können durch Beugung von Röntgenstrahlen kristalline Phasen in Pulvern strukturell identifiziert werden. Diese Beugung wurde von Bragg beschrieben (s. Anhang, Kap. 14.1). Die Analysen werden mit einem Diffraktometer vom Typ 501 (Fa. Siemens) durchgeführt. Die Meßparameter sind im Anhang aufgeführt.

4.3.2 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche S_g von Feststoffen bietet sich das Verfahren nach Brunauer, Emmet und Teller an. Zur Aufnahme der BET-Isotherme ist die Adsorption eines Gases bei verschiedenen relativen Drücken zu messen. Eine wesentliche Vereinfachung gegenüber dieser Mehrpunktmethode bietet das sogenannte Einpunkt-Differenzverfahren nach Haul und Dümbgen [38].

Die Meßgenauigkeit dieser modifizierten Methode wird anhand einer Aktivkohle mit bekannter BET-Oberfläche überprüft. Die hierbei erzielten Ergebnisse fallen gegenüber dem angegebenen Wert der Kalibriersubstanz um 6 % geringer aus. In der Literatur wird für das Einpunkt-Differenz-Verfahren ein Fehler von etwa 10 % relativ zu der oben erwähnten BET-Mehrpunktadsorption angegeben [39]. Systematische Schwächen zeigt die BET-Methode bei einem hohen Anteil an Mikroporen, da deren Füllung nicht mehr mit der Theorie der Mehrschichtenadsorption gemäß den Modellvorstellungen von Brunauer, Emmet und Teller beschrieben werden kann. Die Meßwerte können so mit einem Fehler bis zu 30 % behaftet sein.

Die Bestimmung der BET-Oberfläche erfolgt an einer Adsorptionsapparatur vom Typ AREA-Meter II (Fa. Ströhlein-Instruments) nach DIN 66132.

4.3.3 Abschätzung der Anzahl von Monolagen an V_2O_5

Die katalytische Aktivität von SCR-Katalysatoren aus TiO_2 / WO_3 / V_2O_5 ist wie bei binären Katalysatoren aus TiO_2 / V_2O_5 stark von der Dispersion des Vanadiumoxids abhängig. Diese ist dann optimal, wenn V_2O_5 in Form einer Monolage verteilt vorliegt [20]. Das Prinzip der Monolagen geht bereits auf Arbeiten von Russel und Stokes aus dem Jahre 1946 [40] zurück und wird erfolgreich bei Katalysatoren binärer und ternärer Metalloxid-Systeme zur Erklärung der katalytischen Reaktivität angewandt. Danach bestehen zwischen der aktiven Komponente und einem weitgehend inerten Trägeroxid (engl. support) Wechselwirkungen, wodurch die katalytische Aktivität beeinflußt wird. Liegt die Verteilung des Metalloxids in einer möglichst dünnen Schicht (Monolage) vor - analog etwa zur Dispersion bei edelmetall-haltigen Katalysatoren - so ist dieser Effekt maximal.

Dabei kommt es zunächst zur Ausbildung monomerer Vanadyl-Spezies; bei steigender Vanadium-Beladung entstehen zweidimensionale Metavanadat-Strukturen mit einer sehr hohen Dichte terminaler (V=O)-Bindungen (vgl. Abb. 4-6), die laut Literatur für die hohe Aktivität verantwortlich sind [41]. Bei Überschreiten der Monolagenkapazität bilden sich

schließlich dreidimensionale Strukturen aus, mit der Folge einer Minderung sowohl der Aktivität als auch der Selektivität.

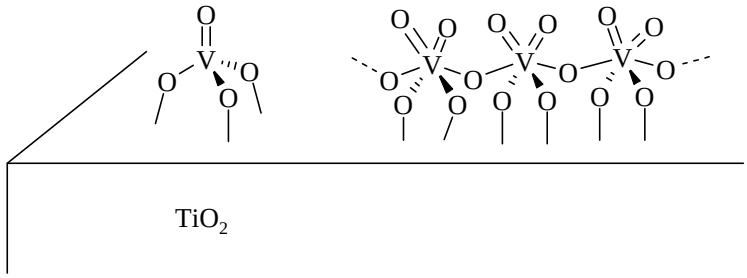


Abb. 4-6: Schematische Darstellung der Strukturen monomerer Vanadyl- und polymerer Metavanadat-Spezies in ihrer dehydrierten Form auf TiO_2 [41].

Bei Katalysatoren auf Vanadiumoxid-Basis berechnen zahlreiche Autoren die Monolagenbedeckung in einfacher Weise aus dem Platzbedarf einer Struktureinheit von V_2O_5. Nach van Hengstum et al. [42] beträgt die Konzentration von V_2O_5 0,145 g / m^2, wenn genau eine Monolage gebildet wird, so daß sich folgende Beziehung ergibt:

$$N_{mono} = \frac{V}{0{,}145 \cdot S_g} \qquad [4.6]$$

V = Vanadium-Gehalt als V_2O_5 [Ma.-%]

S_g = BET-Oberfläche [m^2/g]

Die Methode wird bei verschiedenen Katalysatoren mit Erfolg eingesetzt und erweist sich als hilfreich bei der Erklärung von Aktivität und Selektivität der Systeme [6 / 43]. Mit Hilfe der Monolagenbedeckung lassen sich auch Katalysatoren mit unterschiedlichen Vanadium-Gehalten oder BET-Oberflächen vergleichen. Es muß allerdings beachtet werden, daß die Berechnung der Anzahl von Monolagen lediglich ein theoretisches Hilfsmittel zur Abschätzung der Verteilung der Vanadiumoxide darstellt. Exakte Aussagen über Struktur bzw. Wechselwirkungen zwischen Aktivkomponente und Trägeroxid sind dagegen ohne eingehendere Untersuchungen nicht statthaft.

4.3.4 Bestimmung der Verteilung der Porendurchmesser

Mit Hilfe der Quecksilber-Penetrationsmethode kann die Verteilung der Porendurchmesser von Festkörpern bestimmt werden. Das Verfahren beruht auf den Kapillaritätseigenschaften

nicht benetzender Flüssigkeiten. Gemäß IUPAC werden drei verschiedene Arten von Feinporen klassifiziert:

- Makroporen, $d > 50$ nm
- Mesoporen, $2 \leq d \leq 50$ nm
- Mikroporen $d < 2$ nm

Zur praktischen Durchführung der Messungen wird die Probe in ein Dilatometer aus Glas gegeben. Die Apparatur wird dann bis zu einem Druck von $3 \cdot 10^4$ Pa evakuiert. Danach strömt Quecksilber bei ständig steigendem Druck in das Porenvolumen ein. Nach der Washburn-Gleichung (s. Anhang, Kap. 14.3) wird aus dem gemessenen Einpreßdruck der jeweilige Porendurchmesser berechnet. Fehlinterpretationen können dann auftreten, wenn die Wände nicht mit Quecksilber gefüllter Poren zusammenbrechen und somit die Porenstruktur zerstört wird.

Das verwendete Porosimeter des Typs Modell 200 (Fa. Carlo Erba) ermöglicht die Messung im Bereich von $3 \cdot 10^4$ bis $4 \cdot 10^8$ Pa. Nach obiger Modellvorstellung entspricht dies Porendurchmessern im Bereich von 40 µm bis 3 nm. Demnach können mit dieser Apparatur nur Makro- und Mesoporen, jedoch keine Mikroporen erfaßt werden.

4.3.5 Untersuchung adsorbierter Spezies durch in-situ DRIFT-Spektroskopie

Zur Klärung des Mechanismus heterogen katalysierter Reaktionen ist die Charakterisierung der auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten Moleküle hilfreich. Deren Identifizierung wird mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie vorgenommen. Eine besondere Variante der FTIR-Spektroskopie stellt das DRIFT-Verfahren (**D**iffuse **R**eflectance **I**nfrared **F**ourier **T**ransform) dar, bei dem nicht die durch die Probe hindurchgehende, sondern die diffus gestreute Strahlung detektiert wird. Der Vorteil dabei liegt in einer besseren Signalausbeute. Zur Anwendung kommt ein Spektrometer vom Typ 5020 (Fa. Mattson Instruments) mit einem DTGS-Detektor. Die Auflösung der Absorptionsbanden beträgt 4 cm^{-1}.

Zur Untersuchung von Oberflächenreaktionen unter Reaktionsbedingungen im Temperaturbereich zwischen 50 und 400 °C ist das Spektrometer mit einer beheizbaren in situ FTIR-Küvette (Fa. Graseby Specac) ausgerüstet. Das Fenstermaterial der Kammer besteht aus Zinkselenid.

4.3.6 Temperaturprogrammierte Untersuchungen (TPD / TPR)

Mit Hilfe temperaturprogrammierter Methoden lassen sich Informationen über die chemischen Eigenschaften von Katalysatoren gewinnen. In der vorliegenden Arbeit werden die Desorption (TP**D**) und die Reaktion (TP**R**) angewandt. Diesen Verfahren ist gemeinsam, daß die Katalysatorprobe von einer vorgegebenen Starttemperatur mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit β auf die gewünschte Zieltemperatur aufgeheizt wird. Während des Aufheizvorgangs kommt es infolge Desorption oder chemischer Reaktionen zur Freisetzung von Gasen, deren Menge kontinuierlich bestimmt wird. Durch Integration der Desorptionskurven über die Zeit läßt sich die gesamte Menge der während des Aufheizvorganges freigesetzten bzw. umgesetzten Spezies ermitteln (s. Anhang, Kap. 14.5).

4.3.6.1 Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)

Die Fähigkeit eines Katalysators, mindestens einen Reaktanden zu sorbieren, ist eine notwendige Voraussetzung für die heterogen katalysierte Reduktion von NO_x. Ob eine Probe über derartige Adsorptionsplätze verfügt, läßt sich durch TPD-Versuche überprüfen. Darüber hinaus kann mit dieser Methode das Speichervermögen eines Katalysators bestimmt werden. Das Auftreten unterschiedlicher Desorptionssignale weist auf verschiedene Adsorptionszentren hin, wobei die Lage der Signale von der jeweiligen Bindungsenergie der adsorbierten Spezies abhängt.

4.3.6.2 Temperaturprogrammierte Reaktion (TPR)

Zur Durchführung der TPR wird dem Katalysator auch während der Aufheizphase kontinuierlich ein reaktives Gasgemisch zugeführt. Ist darin ein Reduktionsmittel (z.B. H_2 oder NH_3) enthalten, erfolgt eine Reduktion der Probe. Somit lassen sich die Redox-Zentren des Katalysators charakterisieren. Dabei muß gewährleistet sein, daß sich die Probe vor der TPR in oxidiertem Zustand befindet. Die Reduktion der Katalysatoroberfläche wird anhand der Reaktionsprodukte H_2O oder N_2 nachgewiesen. Durch Auftreten unterschiedlicher Desorptionsbanden ist eine Identifizierung und Quantifizierung von Redoxzentren möglich.

4.3.7 Bestimmung von Redox-Zentren mit Sprung-Versuchen

Die quantitative Ermittlung der an der SCR-Reaktion beteiligten Redox-Zentren geht auf Arbeiten von Miyamoto und Inomata [44] an kristallinem V_2O_5 und TiO_2 / V_2O_5-Pulvern zurück. Diese Methode wird auch von Bosch et al. [45] mit Erfolg angewandt. Die Autoren finden einen direkten Zusammenhang zwischen der Anzahl aktiv an der SCR-Reaktion

beteiligter (V-O)-Bindungen und der bei Sprungexperimenten anfänglich produzierten N_2-Menge. Untersucht wird dabei die N_2-Bildung an Katalysatoren gemäß Gl. 2.1 unter Ausschluß von gasförmigem Sauerstoff.

$$6\ NO + 4\ NH_3 \rightleftharpoons 5\ N_2 + 6\ H_2O \qquad [2.1]$$

Unter Zugrundelegung des in Kap. 2.4 beschriebenen Mechanismus wird davon ausgegangen, daß für die Bildung eines N_2-Moleküls zwei benachbarte (V^{5+}=O)- und (V_s-OH)-Zentren erforderlich sind, wovon die (V^{5+}=O)-Bindung während der Reaktion zu V^{4+}-OH reduziert wird (vgl. Abb. 2-1).

Vor Aufgabe der Reaktanden liegen die Vanadium-Zentren in oxidierter Form vor. Nach Zugabe der Edukte wird der Katalysekreislauf bis zur Stufe **IV** durchlaufen, d.h. NO wird mit NH_3 unter Bildung von N_2 und H_2O umgesetzt. Die (V=O)-Bindungen werden dabei zu (V-OH)-Gruppen reduziert. Falls keine weiteren Oxidationsmittel anwesend sind, wird an dieser Stelle der Katalysekreislauf unterbrochen, da die Reoxidation nicht erfolgen kann. Durch den Verbrauch der an der Reaktion beteiligten Redox-Zentren kommt es somit zu einer starken Abnahme der Anzahl der (V=O)-Bindungen und es wird kein weiterer Stickstoff gebildet. Unter der Annahme, daß die SCR-Reaktion bis zur Katalyse-Stufe **IV** sehr schnell abläuft und keine Reoxidation zu Stufe **I** erfolgt, ähnelt der Verlauf der Konzentration des Produktes N_2 unter den oben genannten Bedingungen dem Profil eines scharfen Desorptionspeaks. Zunächst erfolgt ein starker Anstieg der N_2-Konzentration, nach Durchlaufen des Maximums fällt diese ebenfalls rapide gegen Null ab. Neben Sauerstoff vermag allerdings auch NO den Katalysator zu reoxidieren, wodurch der Kreislauf ebenfalls geschlossen werden kann. Jedoch ist die Geschwindigkeit der Reoxidation mit NO wesentlich niedriger als die mit O_2 und auch geringer als die Geschwindigkeit der Schritte von **I** bis **IV**. Die Anzahl von (V=O)-Bindungen nach Durchlaufen des Kreislaufes ist somit geringer als zu Beginn des Experiments, es stellt sich ein stationärer Grundwert der N_2-Konzentration gemäß Gl. 2.1 ein. So tritt trotz erfolgender Reoxidation durch NO ein Desorptionspeak von N_2 auf, der nach Abzug dieses Grundwerts zur Auswertung herangezogen werden kann [46]. Abb. 4-7 zeigt einen typischen Verlauf des N_2-Signals bei einem derartigen Puls-Experiment.

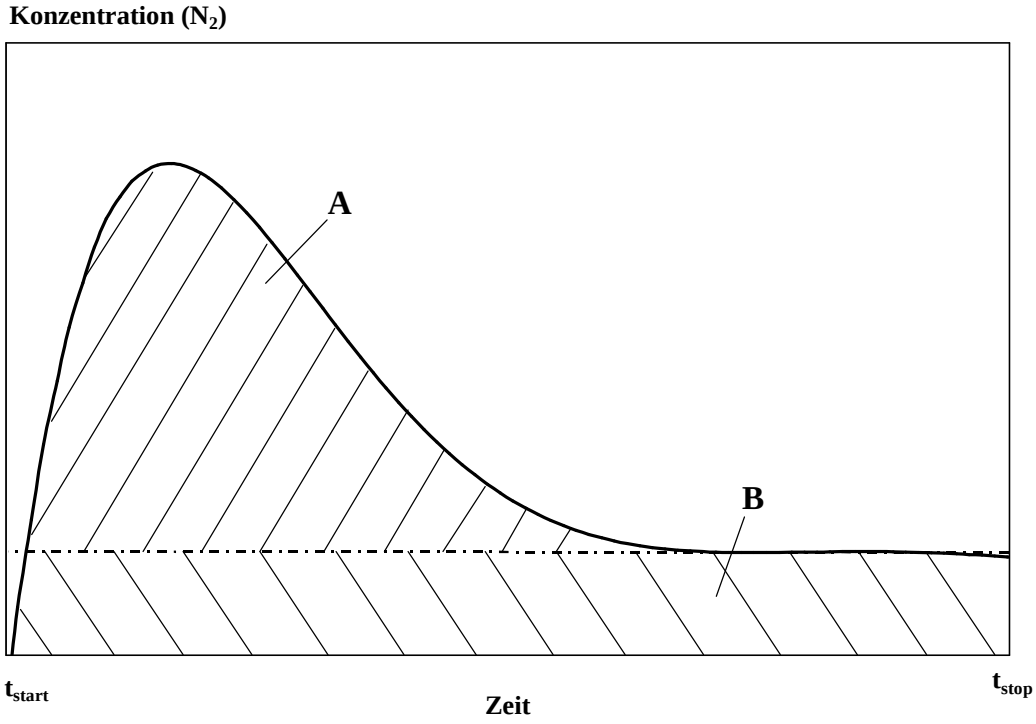


Abb. 4-7: Ermittlung der anfänglich produzierten N_2-Menge **A**

Zum Zeitpunkt t_{start} beginnt die Zudosierung der Reaktanden. Zunächst ist ein steiler Anstieg des N_2-Signals zu beobachten. Nach Durchlaufen eines Maximums fällt die Konzentration von N_2 auf einen Grundwert ab, der über dem ursprünglichen Nullwert liegt. Ist dieser stationäre Zustand bei t_{stop} erreicht, wird das Experiment beendet. Die der Fläche **B** entsprechende Menge an N_2 resultiert aus den durch NO reoxidierten (V=O)-Bindungen und nicht aus der Reduktion der anfänglich vorhandenen Redox-Zentren (s.o.). Unter Kenntnis des Volumenstroms wird durch Integration des N_2-Signals über die Zeit die N_2-Menge berechnet (s. Anhang, Kap. 14.6). Um die anfänglich produzierte Menge an N_2 (**A**) zu erhalten, muß vom gesamten Desorptionspeak der Grundwert **B** abgezogen werden. Da für die Bildung eines Moleküls N_2 eine terminale (V=O)- und eine (V_s-OH)-Gruppe beteiligt sind, läßt sich bei bekannter Katalysatormenge die an der SCR-Reaktion beteiligte Anzahl n_a an (V=O)-Gruppen quantifizieren. Hierbei wird zum einen vorausgesetzt, daß am Entstehen des Stickstoffs nur die Vanadium-Zentren beteiligt sind, zum anderen muß gewährleistet sein, daß nur Reaktion 2.1 abläuft.

Bei Monolagen-Katalysatoren sind alle terminalen (V-O)-Gruppen an der SCR-Reaktion beteiligt. Ist dagegen V_2O_5 in mehreren Lagen auf dem Katalysator verteilt, so ist nur ein Bruchteil der (V-O)-Gruppen aktiv [44]. Für eine möglichst hohe Aktivität ist folglich nicht der Vanadium-Anteil, sondern die Dispersion auf der Katalysatoroberfläche von Bedeutung.

Die Anzahl N_{mono} der Monolagen an Vanadiumoxid auf dem Trägeroxid TiO_2 kann unter Kenntnis der aktiven (V=O)-Bindungen (n_a (V=O), durch Sprungexperimente ermittelt) und der theoretisch maximal vorhandenen (V=O)-Bindungen n_t (V=O) in einfacher Weise nach Gl. 4.6 abgeschätzt werden. Die theoretisch maximale Anzahl n_t (V=O) liegt bei einer Monolagenverteilung vor:

$$N_{mono} = \frac{n_t(V=O)}{n_a(V=O)} \qquad [4.7]$$

4.3.8 Analytik der Gase

Die qualitative und quantitative Analyse aller gasförmigen Komponenten erfolgt mit Hilfe eines CIMS-Multikomponentenmeßgeräts AIRSENSE 500 (Fa. V & F). Im folgenden soll die Meßmethode kurz erläutert werden.

4.3.8.1 Meßprinzip

Mit dem CIMS-Meßgerät können gasförmige Komponenten qualitativ über deren Masse / Ladungs-Verhältnis (m/z) von 3 bis 500 amu und quantitativ über die Signalintensität erfaßt werden. CIMS steht als Akronym für **C**hemisches **I**onisations-**M**assen**s**pektrometer. Die Besonderheit des CIMS-Verfahrens liegt in der Durchführung der Ionisierung der Meßgasmoleküle, welche im Vergleich zur herkömmlichen Massenspektrometrie bei wesentlich niedrigeren Energien stattfindet. Dadurch wird eine weitgehend fragmentierungsfreie Messung der Moleküle ermöglicht. Abb. 4-8 zeigt schematisch den Aufbau des CIMS-Geräts.

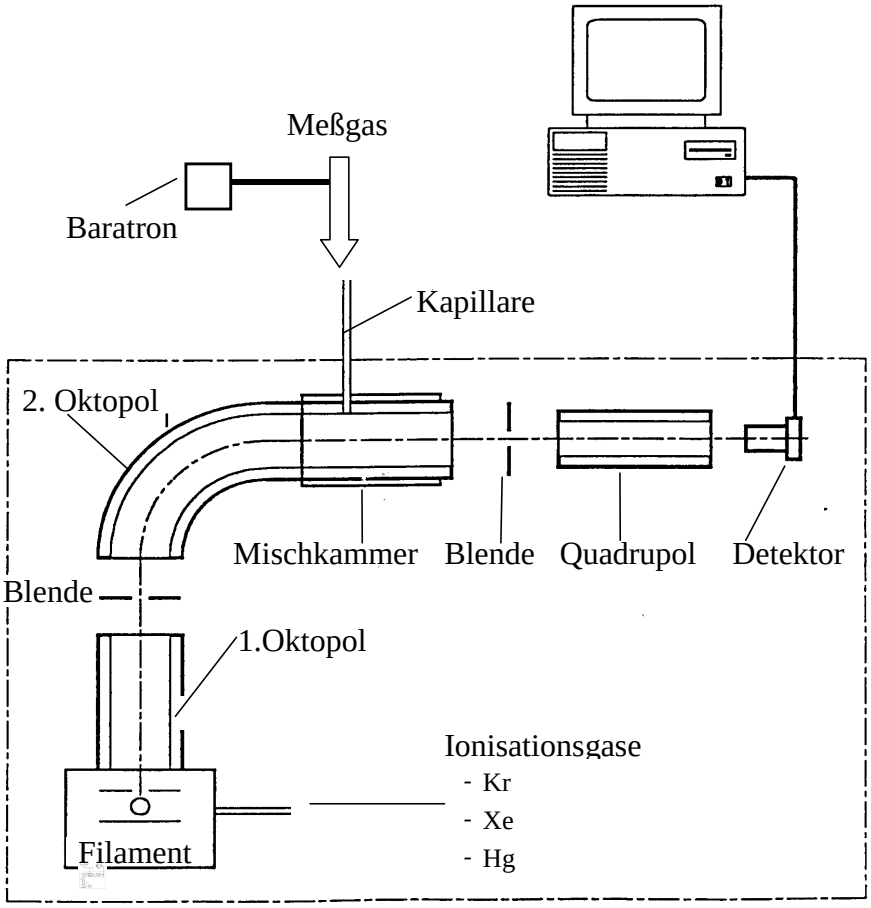


Abb. 4-8: Schematischer Aufbau eines CIMS-Gerätes

Zur Probennahme saugt eine Membranpumpe Meßgas in den auf ca. 200 °C beheizten Ventilblock. Nach Passieren eines durch das Baratron geregelten Vorvakuums tritt das Gas durch ein Laserloch und eine feine Kapillare in die Reaktionskammer. Hier findet die Ladungsübertragung zwischen den ionisierten Primärgasen (Xe^+, Kr^+ und Hg^+) und den neutralen Molekülen (Meßgas) statt. Die verwendeten Primärgas-Ionen besitzen jeweils eine Ionisierungsenergie im Bereich der Ionisierungspotentiale der zu erfassenden Meßgasmoleküle (s. Anhang, Kap. 14.4).

$$A^+ + B \xrightarrow{k} B^+ + A \qquad [4.8]$$

A^+: Primärgasion (Xe^+, Kr^+, Hg^+)

B: Meßgasmolekül

B^+: Meßgasion

A: neutrales Produktmolekül

k: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Die Erzeugung der Primärgas-Ionen erfolgt wie bei der konventionellen Massenspektroskopie durch Elektronenstoßionisation. Dazu werden vom Filament bei Temperaturen von etwa 2300 °C Elektronen emittiert, die durch Beschuß das Primärgas ionisieren. Blenden und zwei Oktopole bündeln den Ionenstrom. Durch Ziehspannungen wird dieser in die Ionisierungskammer transportiert, wo es zur oben beschriebenen chemischen Ionisierung der Meßgasmoleküle kommt. An einem weiteren Quadrupol erfolgt die Trennung der Moleküle nach ihrem Masse / Ladungsverhältnis m/z. Sobald die Ionen auf den Detektor, einen Sekundärionenvervielfacher treffen, erzeugt dieser elektrische Impulse und leitet diese als Meßsignal zur Datenverarbeitung an den Leitrechner weiter.

Neben der Unterdrückung einer Fragmentierung der Moleküle wird über die Wahl des Primärgas-Ions auch eine Trennung von Molekülen mit gleichem m/z-Verhältnis ermöglicht (Tabelle 4-1). Dies wird am Beispiel der massegleichen Moleküle N_2O und CO_2 erläutert.

Tab. 4-1: Auflösung von Masseninterferenzen durch Wahl des geeigneten Primärgases (x = Ladungsübertragung)

	Konventionelle MS	CIMS		
Meßgasmolekül	Elektronenstoß-ionisation (bis 100 eV)	Kr (14,0 eV)	Xe (13,44 eV)	Hg (10,44 eV)
N_2O (12,89 eV)	x	x	x	-
CO_2 (13,77 eV)	x	x	-	-

Klassische Massenspektrometer sind nicht in der Lage, zwischen N_2O und CO_2 zu unterscheiden, da die kinetische Energie der vom Filament emittierten Elektronen die Ionisierungspotentiale beider Moleküle um ein Mehrfaches übersteigt und diese somit simultan ionisiert werden. Mit der CIMS-Technik wird durch den Einsatz der verschiedenen Primärgase dagegen ein weitgehend interferenzfreies Messen ermöglicht. Wie aus Tabelle 4-1 ersichtlich, wird N_2O selektiv durch Xe^+ ionisiert, ohne daß es zu einer Ladungsübertragung auf das CO_2-Molekül kommt.

Ein weiterer Vorteil des CIMS liegt in der schnellen Ansprechzeit des Massenspektrometers. Dies macht sich insbesondere bei instationärer Betriebsweise der Versuchsanlage positiv bemerkbar. Durch das Umschalten zwischen den verschiedenen Ionisierungsgasen wird eine Meßzeit für alle relevanten Gaskomponenten von etwa 7 Sekunden benötigt. Wird mit nur einem Primärgas ionisiert, beträgt die Gesamtmeßzeit etwa eine Sekunde.

4.3.8.2 Messung von Stickstoff als Reaktionsprodukt

Zur Bilanzierung von SCR-Reaktionen ist die quantitative Bestimmung von N_2 notwendig. Eine N_2-Messung ist mit konventionellen Analysegeräten, wie FTIR-Spektrometern, nicht möglich. Mit der CIMS-Technologie bietet sich jedoch eine Möglichkeit hierzu. Dazu muß Hg als Quellgas in einen elektronisch hochangeregten Zustand gebracht werden (s. Anhang, Kap. 14.4), um die notwendige Ionisierungsenergie von N_2 (15,58 eV) zu erreichen.

Zur Messung von N_2 wird das CIMS speziell auf diese Meßaufgabe abgestimmt. Die Messungen an der Modellabgasanlage müssen unter Argon-Atmosphäre durchgeführt werden, um die bei der SCR-Reaktion entstehenden geringen Mengen an Produkt-Stickstoff zu quantifizieren. Da die Ausbeute an hochangeregtem Hg sehr gering ist (ca. 1 % bezogen auf Hg^+), liegt die Nachweisgrenze von N_2 mit etwa 10 ppm vergleichsweise hoch.

4.3.9 Identifizierung von Produkten unter Verwendung isotopenmarkierter Gase

Wie verschiedene Autoren zeigen [26 / 29 / 30 / 47 / 48], setzt sich der bei der SCR-Reaktion 2.2 entstehende Stickstoff aus jeweils einem N-Atom von NO und von NH_3 zusammen (im folgenden als „gekreuztes“ Produkt bezeichnet). Dagegen rührt der Stickstoff, welcher bei der Oxidation von Ammoniak gebildet wird, zu beiden Teilen aus N-Atomen von NH_3 her (im folgendes als „homogenes“ Produkt bezeichnet). Auch bei der Bildung von N_2O können infolge der SCR-Reaktion gekreuzte und aus der NH_3-Oxidation homogene Produkte entstehen. Hingegen ist die Zusammensetzung (d.h. gekreuzt oder homogen) der bei der Reaktion zwischen NO_2 und NH_3 gebildeten Produkte bislang noch nicht untersucht worden.

Durch den Einsatz isotopenmarkierter Edukte (^{15}NO oder $^{15}NH_3$) ist es möglich, die Bildung gekreuzter und homogener Reaktionsprodukte zu verfolgen. Isotopenmarkierte Gase unterscheiden sich mit Ausnahme von Wasserstoff in ihren chemischen Eigenschaften nur unwesentlich von den nicht markierten, wohl aber in ihrer Masse. Aus diesem Grund stellt die Massenspektroskopie ein ideales Analysenverfahren zur Erfassung von isotopenmarkierten Gasen dar. Zur Aufklärung der einzelnen Reaktionspfade werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit neben den $^{14}NH_3$, ^{14}NO und $^{14}NO_2$ die isotopenmarkierten Edukte $^{15}NH_3$, ^{15}NO und $^{15}NO_2$ eingesetzt. Die Vorgehensweise bei diesen Experimenten wird im folgenden erläutert.

4.3.9.1 Umsetzung von $^{15}NH_3$ mit $^{14}NO_x$

Die Dosierung von $^{15}NH_3$ in Kombination mit $^{14}NO_x$ gestattet es grundsätzlich, bei der SCR-Reaktion entstehende Produkte zu differenzieren. Die Verwendung von $^{15}NH_3$ bietet

gegenüber $^{15}NO_x$ den Vorteil, daß die $^{14}NO_2$-Konzentration auch in Abwesenheit von O_2 variiert werden kann, da sowohl $^{14}NO_2$ wie auch ^{14}NO direkt aus dem Druckbehälter entnommen werden können (s. Kap. 5).

Tabelle 4-2 gibt einen Überblick der zu erwartenden Produkte sowie den Produktverhältnissen, die aus den stöchiometrischen Koeffizienten berechnet werden.

Tab. 4-2: Produktverteilung bei Verwendung von $^{15}NH_3$

Reaktionsgleichung	m/z der N-haltigen Produkte	Produktverhältnis
2.1	N_2: 28 + 29	1 : 4
2.2	N_2: 29	
2.3	N_2: 29	
2.4	N_2: 29 + *30*	6 : *1*
2.5	N_2O: 45	
4.4	N_2: 29 N_2O: 45	1 : 1
4.5	NO: 30 + 31	5 : 2
2.6	N_2: *30*	
2.7	N_2O: *46*	
2.8	NO: 31	

kursiv: Identifikation aufgrund von Querempfindlichkeiten nicht möglich

Probleme treten auf, wenn neben der SCR-Reaktion auch die Oxidation von Ammoniak stattfindet. Die dabei möglichen Produkte $^{15}N_2$ und $^{15}N_2O$ werden über dasselbe m/z-Verhältnis wie ^{14}NO und $^{14}NO_2$ (m/z = 30 bzw. 46) detektiert. Zusätzlich müssen diese Produkte mit Energien ionisiert werden, die über der von ^{14}NO und $^{14}NO_2$ liegen und somit eine sehr starke Querempfindlichkeit aufweisen (s. Anhang, Tab. 14-1). Die Versuche liefern also nur dann zuverlässige Werte, wenn gewährleistet ist, daß die Oxidation des Reduktionsmittels zu homogem Produkt N_2 bzw. N_2O keine Rolle spielt.

4.3.9.2 Umsetzung von $^{15}NO_x$ mit $^{14}NH_3$

Als weitere Kombinationsmöglichkeit wird die Reaktion von ^{15}NO und $^{15}NO_2$ mit $^{14}NH_3$ untersucht. Dadurch ist es möglich, die SCR-Reaktion auch unter Einfluß der Ammoniak-oxidation zu studieren. Da bei den Aktivitätsmessungen im Temperaturbereich oberhalb von 350 bis 400 °C mit einer Reduktionsmitteloxidation durch Sauerstoff zu rechnen ist (Kap. 2.1), bieten hier die Untersuchungen das größte Potential.

Der Einfluß des NO_2-Gehalts auf die Produktverteilung kann allerdings nur in Anwesenheit von O_2 untersucht werden, da $^{15}NO_2$ durch die Oxidation von ^{15}NO am Vorkatalysator generiert werden muß (s. Kap. 5.2). Tab. 4-3 gibt einen Überblick über die Detektion der zu erwartenden Produkte sowie deren Mengenverhältnis zueinander.

Tab. 4-3: Produktverteilung bei Verwendung von ^{15}NO

Reaktionsgleichung	m/z der N-haltigen Produkte	Produktverhältnis
2.1	N_2: 29 + 30	1 : 4
2.2	N_2: 29	
2.3	N_2: 29	
2.4	N_2: 28 + 30	6 : 1
2.5	N_2O: 45	
4.4	N_2: 29 N_2O: 45	1 : 1
4.5	NO: 30 + 31	2 : 5
2.6	N_2: 28	
2.7	N_2O: 44	
2.8	NO: 30	

4.3.10 Beurteilung der katalytischen Aktivität

Die Messungen der Aktivität erfolgen an der in Kap. 5 beschriebenen Versuchsanlage. Mit Hilfe der CIMS-Analytik werden die Ein- und Ausgangskonzentrationen der Gaskomponenten erfaßt und ausgewertet. Die entscheidenden Größen für die Aktivität des Katalysators stellen der NH_3- und der NO_x-Umsatz dar. Der Umsatz U für eine volumenbeständige Reaktion ist dabei wie folgt definiert:

$$U(NO_x) = \frac{c(NO_x)_{ein} - c(NO_x)_{aus}}{c(NO_x)_{ein}} \qquad [4.9]$$

$$U(NH_3) = \frac{c(NH_3)_{ein} - c(NH_3)_{aus}}{c(NH_3)_{ein}} \qquad [4.10]$$

Als weiteres Kriterium zur Beurteilung von Katalysatoren wird die Produktselektivität der Reaktion herangezogen. In zahlreichen Veröffentlichungen dient die N_2O-Selektivität als Maß für die Selektivität der SCR-Reaktion. Diese Angabe erscheint deshalb wenig sinnvoll, da zwischen der N_2O-Bildung aus der SCR-Reaktion und der Ammoniak-Oxidation mit konven-

tionellen Meßmethoden nicht differenziert werden kann und beide Reaktionen mit unterschiedlichen stöchiometrischen Koeffizienten ablaufen (vgl. Gl. 2.5 und 2.7). Daher wird bei Messungen unter Standardbedingungen, d.h. unter N_2-Atmosphäre, die Absolutkonzentration an N_2O angegeben.

Um die Selektivität der Reaktion zu charakterisieren, wird die Selektivität für die Bildung von N_2 herangezogen. Da NO_x nicht nur als unverbrauchtes Edukt, sondern auch als Oxidationsprodukt von Ammoniak detektiert werden kann, wird Ammoniak als Bezugsgröße gewählt. Damit ergibt sich die Selektivität $S(N_2)$ zu:

$$S(N_2) = \frac{c(N_2)_{aus} - c(N_2)_{ein}}{c(NH_3)_{ein} - c(NH_3)_{aus}} \qquad [4.11]$$

Zur Charakterisierung der verschiedenen NO_2-Gehalte wird nachfolgend der dimensionslose Parameter Ξ eingeführt (Gl. 4.11). Dieser Parameter beschreibt den NO_2-Anteil an der gesamten Menge des zugeführten NO_x:

$$\Xi = \frac{c(NO_2)_{ein}}{c(NO)_{ein} + c(NO_2)_{ein}} \qquad [4.12]$$

Das Reduktionsmittelverhältnis α gibt das Verhältnis der Reaktanden NH_3 und NO_x zueinander an:

$$\alpha = \frac{c(NH_3)_{ein}}{c(NO)_{ein} + c(NO_2)_{ein}} \qquad [4.13]$$

Bei $\alpha = 1$ sollten der NH_3- und der NO_x-Umsatz in der gleichen Größenordnung sein, d.h. es sollte eine 1 : 1-Stöchiometrie vorliegen. Als Maß dafür dient der Quotient dieser beiden Größen, der Reduktionsmittelverbrauch ζ:

$$\zeta = \frac{U(NH_3)}{U(NO_x)} \qquad [4.14]$$

Werte von $\zeta > 1$ bedeuten also einen Mehrverbrauch an NH_3. Diese kann entweder von Oxidationsreaktionen (Gl. 2.6 bis 2.8) oder einer Reaktion nach Gl. 2.4 herrühren, bewirkt durch hohen NO_2-Anteil im Abgas.

Durch die Bilanzierung der SCR-Reaktionen unter Berücksichtigung der Produkte N_2 und H_2O ist es möglich, zwischen dem realen NO_x-Umsatz und dem „scheinbaren“ NO_x-Umsatz zu unterscheiden. Der „scheinbare“ Umsatz wird hervorgerufen durch die Einspeicherung von Edukten. Diese wird dann erkannt, wenn zwischen der Summe der aufgegebenen gasförmigen Edukte und der Summe der gasförmigen Produke eine Differenz außerhalb des Meßfehlers auftritt. Zur schnellen und übersichtlichen Beurteilung einer solchen Speicherung werden die Bilanzierungsquotionenten N_{Bq} und H_{Bq} (N- und H-Bilanz) bezüglich der N- bzw. H-haltigen Gase herangezogen. Sie geben das Verhältnis der gasförmigen Ausgangskomponenten zu den zudosierten Eingangskomponenten an:

$$N_{Bq} = \frac{\sum_{i=1}^{n} c_{aus,i}(N) \cdot \nu_i^{-1}}{\sum_{i=1}^{n} c_{ein,i}(N) \cdot \nu_i^{-1}} \qquad [4.15]$$

$$H_{Bq} = \frac{\sum_{i=1}^{n} c_{aus,i}(H) \cdot \nu_i^{-1}}{\sum_{i=1}^{n} c_{ein,i}(H) \cdot \nu_i^{-1}} \qquad [4.16]$$

$c_i(N)$: Konzentrationen der N-haltigen Komponenten i

$c_i(H)$: Konzentrationen der H-haltigen Komponenten i

ν_i: stöchiometrische Koeffizienten bezogen auf die N- bzw. H-haltige Komponente

Werte von N_{Bq} bzw. $H_{Bq} < 1$ deuten auf eine Einspeicherung hin, weil die Summe aller gasförmigen Komponenten nach Katalysator geringer ist als die der zudosierten Gase.

Die Durchführung von Experimenten mit isotopenmarkierten Gasen ermöglicht die Unterscheidung von Produkten aus der SCR-Reaktion oder aus der Oxidation des Reduktionsmittels. Dadurch lassen sich die Reaktionspfade unter den jeweiligen Bedingungen beurteilen und auch mechanistische Aussagen treffen. Zum direkten Vergleich der bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen und auch Katalysatoren bestimmten Produktkonzentrationen wird die Produktverteilung P der auf verschiedenen Reaktionswegen gebildeten gasförmigen Komponenten herangezogen. Mit der Kenntnis der jeweiligen Konzentrationen läßt sich diese wie folgt berechnen:

$$P(^{15}N_x\,^{14}N_yO_y) = \frac{c(^{15}N_x\,^{14}N_yO_z)_{aus} - c(^{15}N_x\,^{14}N_yO_z)_{ein}}{\sum c(N)} \cdot (x + y) \qquad [4.17]$$

x, y, z: 0, 1, 2

$\Sigma c(N)$: Summe aller N-haltigen Produkte, bezogen auf N_1

Die Summe aller Werte von P ergibt dabei eins:

$$\sum P(^{15}N_x\,^{14}N_yO_y) = 1 \qquad [4.18]$$

5 Apparativer Aufbau der Modellabgasanlage

Für die Beurteilung von SCR-Katalysatoren ist eine Vielzahl von Versuchen notwendig, bei denen sowohl die Materialien in Pulverform als auch die Wabenkatalysatoren untersucht werden. Hierzu bedarf es einer geeigneten Laborapparatur, die eine Variierung der relevanten Versuchsparameter, wie der Zusammensetzung des Simulatabgases, der Raumgeschwindigkeit und der Temperatur zuläßt. Die Anlage besteht im wesentlichen aus den Funktionseinheiten Gasdosierung, Reaktoren, Analytik und Rechnersteuerung. Abb. 5-1 zeigt das Fließschema der Versuchsanlage. Die Verknüpfung der einzelnen Anlagenelemente ist aus Edelstahlrohren ausgeführt. Um eine Kondensation von Wasserdampf zu verhindern, sind diese von außen mit elektrischen Widerstandsheizungen auf ca. 180 °C temperiert.

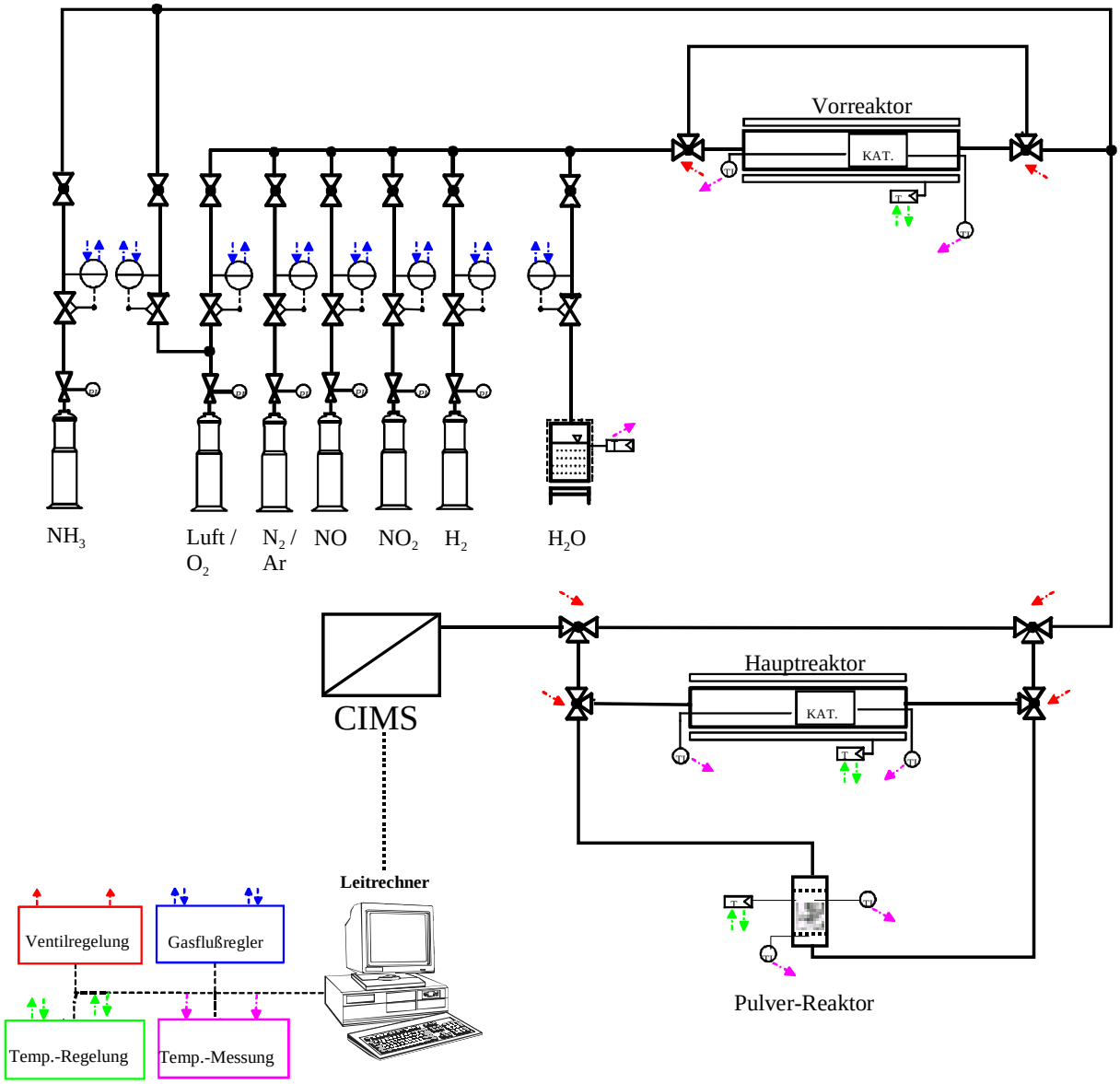


Abb. 5-1: Fließschema der Modellabgasanlage

5.1 Gasdosierung

Über die Gasdosiereinheit wird ein Gasgemisch hergestellt, dessen Zusammensetzung dem Abgas von Dieselmotoren ähnelt. Es enthält im wesentlichen die Gase N_2, O_2, NO, NO_2 und das Reduktionsmittel NH_3. Durch die modulare Bauweise besteht auch die Möglichkeit, H_2O sowie weitere Komponenten beizumischen. Die Dosierung der einzelnen Gaskomponenten erfolgt mit Hilfe thermischer Massendurchflußregler (Fa. MKS-Instruments); H_2O und NO_2 werden über beheizte Massendurchflußregler zugegeben. Soll Reaktionsstickstoff erfaßt werden, wird das Trägergas N_2 durch Argon ersetzt.

Der Dosiereinheit ist eine 1 m lange beheizte Gasmischstrecke nachgeschaltet. Vor Eintritt in das jeweilige Reaktorsystem kann das Modellabgas zur Erfassung der Eingangskonzentrationen der einzelnen Gaskomponenten wahlweise über eine Bypassleitung geführt werden.

5.2 Reaktorsysteme

5.2.1 Vorreaktor

Der Vorreaktor dient zur Einstellung des gewünschten NO_2/NO_x-Verhältnisses Ξ. In einem Strömungsrohr befindet sich ein Pt-haltiger Beschichtungskatalysator (V-09, Degussa, 90 g Pt/ft^3), an dem je nach O_2-Gehalt, Raumgeschwindigkeit und Temperatur eine mehr oder weniger vollständige Oxidation von NO zu NO_2 erfolgt. Auf diese Weise können NO_2/NO_x-Verhältnisse von 0 bis 1 eingestellt werden. Das Strömungsrohr entspricht in seiner Konzeption im wesentlichen dem Hauptreaktor; auf eine eingehende Beschreibung wird an dieser Stelle verzichtet werden. Da NO_2 bei Standarduntersuchungen durch einen separaten Massendurchflußregler zudosiert wird, ist der Vorreaktor nur bei Versuchen unter Verwendung des isotopenmarkierten Gases ^{15}NO notwendig.

5.2.2 Hauptreaktor

Das zentrale Element der Anlage bildet ein Integralreaktor, in dem hauptsächlich Aktivitätsuntersuchungen sowie TPD-Experimente an Trägerkatalysatoren unter stationären Bedingungen durchgeführt werden. Der Reaktor besteht aus einem Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 21 mm, das von einem Rohrofen (Fa. Gero) beheizt wird. Vor und nach dem Katalysator registrieren NiCr-Ni-Thermoelemente die Ein- und Austrittstemperatur des Gasstroms.

5.2.3 Pulverreaktor

Im Pulverreaktor werden Untersuchungen an den Katalysatorpulvern durchgeführt, die zur anschließenden Beschichtung der Trägerkatalysatoren verwendet werden. Der Reaktor besteht aus einem vertikal angebrachten Quarzrohr. Um einen Pulveraustrag bei Drucksprüngen zu vermeiden, sind am Ein- und am Ausgang des Systems Glasfritten mit Porendurchmessern von 16 bis 40 µm angebracht. Drucksprünge können beim Schalten der Ventile auftreten. Das Reaktorvolumen beträgt rund $1\ cm^3$ (d x h = 9 x 15 mm). Wie auch bei den anderen Reaktoren wird die Temperatur vor und nach Katalysatorschüttung mittels NiCr-Ni-Thermoelementen gemessen.

5.3 Analytik

Die Erfassung der gasförmigen Komponenten erfolgt über das CIMS-Multikomponenten-meßgerät AIRSENSE 500 (Fa. V&F). Die Funktionsweise ist in Kap. 4.3.8 erläutert. Des weiteren kann das in Kap. 4.3.5 beschriebene FTIR-Spektrometer für die Durchführung der DRIFT-Experimente adaptiert werden.

5.4 Rechnersteuerung

Die Laboranlage kann neben manueller Betriebsweise auch mit Hilfe der Software Labview (Fa. National Instruments) gesteuert werden. Dadurch können die Prozeßparameter geändert werden, welche die jeweiligen Reaktionsbedingungen während des Experiments beeinflussen. Zu diesem Zweck sind die vorhandenen Steuergeräte über RS 232-Schnittstellen mit dem Steuerrechner verbunden.

6 Herstellung und Morphologie der SCR-Katalysatoren

Im vorliegenden Kapitel wird die Vorgehensweise bei der Präparation der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Katalysatorpulver und Trägerkatalysatoren beschrieben. Die Trägerkatalysatoren werden, vergleichbar mit industriell verwendeten Kontakten, mit einem Washcoat des ternären Systems TiO_2 / WO_3 / V_2O_5 beschichtet. Anschließend wird auf deren morphologischen und strukturellen Eigenschaften sowie auf die thermische Beständigkeit eingegangen. Diese ist für die Auslegung des Versuchsraums von besonderer Bedeutung.

6.1 Präparation von Katalysatorpulvern

Die Katalysatorpulver werden ausschließlich nach der Sol/Gel-Methode hergestellt. Die Zugabe der Aktivkomponente V_2O_5 erfolgt dabei direkt während des Sol/Gel-Prozesses in Form eines Vorläufers, so daß ein anschließender Tränkprozeß entfällt.

Es gibt eine Vielzahl von Einflußgrößen, mittels derer die Eigenschaften der entstehenden Gele gesteuert werden können (vgl. Kap. 4.2). Im Hinblick eines praxisnahen Einsatzes bei der Beschichtung von Cordierit-Wabenkörpern sollten folgende Eigenschaften unbedingt erfüllt werden:

- Die Stockzeiten der Sole sollten zwischen 60 und 120 Minuten liegen. Zu kurze Stockzeiten machen eine Beschichtung von Wabenkörpern unmöglich, da es zu einer Verstopfung der Kanäle kommen kann; andererseits führen zu lange Stockzeiten zu unerwünschtem Zeitverlust.
- Es sollten Gele erhalten werden, die beim Trocknungsprozeß nur geringfügig schrumpfen und Risse bilden. Dadurch wird eine möglichst gute Haftung des Materials auf dem Wabenkörper gewährleistet.
- Die kalzinierten Xerogele sollten über eine möglichst große BET-Oberfläche verfügen, da dieses Kriterium aus reaktionstechnischen Gründen als entscheidend für die Aktivität eines Katalysators anzunehmen ist.

In einer vorangegangenen Arbeit [49] werden TiO_2-Xerogele, welche diese Kriterien erfüllen, präpariert und charakterisiert, weshalb diese Präparationsmethode auch für diese Arbeit angewandt wird. Als besonders geeignet erweist sich dabei Titan-bis(ethylacetoacetato)-diisopropoxid ($Ti(etacac)_2(OiPr)_2$) als Titanalkoholat.

Zur Präparation wird zunächst das Titanalkoholat mit der erforderlichen Menge an Acetylaceton (acac), Ethylenglycol (EG) sowie dem Vanadiumoxid-Vorläufer Vanadylacetylacetonat ($V(acac)_2$) versetzt und homogenisiert (vgl. Tab. 6-1). Dieser klaren organischen Phase wird das Hydrolysewasser mit dem darin gelösten Wolframoxid-Vorläufer Ammoniumwolframat (AW) zugegeben.

Tab. 6-1: Zusammensetzung der Sole für die Präparation von TiO_2-Xerogelen

Bezeichnung des Katalysators	$Ti(etacac)_2(OiPr)_2$ [g]	acac [g]	EG [g]	$V(acac)_2$ [g]	H_2O [g]	AW [g]
V0	4,67	0,88	4,5	-	0,8	0,41
V2	4,67	0,88	4,5	0,07	0,8	0,41
V5	4,67	0,88	4,5	0,145	0,8	0,41

Das Reaktionsgemisch wird zur Homogenisierung bei Raumtemperatur fünf Minuten lang gerührt. Die Gelbildung erfolgt durch Temperung im geschlossenen Gefäß bei 65 °C. Nach Erreichen des Stockpunktes wird das Gel im geöffneten Behälter bei dieser Temperatur bis zur vollständigen Trocknung gehalten und anschließend 24 h bei 150 °C getempert. Zum Kalzinieren wird das erhaltene Xerogel mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 2 K / min auf 500 °C erhitzt und vier Stunden bei dieser Temperatur belassen. Die auf diese Weise präparierten WO_3 / TiO_2-Pulver enthalten verschiedene Anteile an V_2O_5.

6.2 Herstellung von Trägerkatalysatoren

Wie in Kap. 4.2.1 beschrieben, werden Wabenkörper aus Cordierit (400 cpsi) als stützendes Grundgerüst der Trägerkatalysatoren verwendet. Mittels der Sol/Gel-Technik wird darauf der Washcoat in Form der nach Kap. 6.1 hergestellten TiO_2-Xerogele V0, V2 und V5 aufgebracht. In Tabelle 6.2 sind die Zusammensetzungen der Xerogele sowie deren Stockzeiten und BET-Oberflächen zusammengefaßt.

Tab. 6-2: Eigenschaften der für die Beschichtung eingesetzten Xerogele

	V0	V2	V5
n (Ti) / n (W) / n (V)	0,85 / 0,15 / 0	0,83 / 0,15 / 0,02	0,81 / 0,14 / 0,05
TiO_2 / WO_3 / V_2O_5 [Ma.-%]	66 / 34 / 0	64 / 34 / 2	64 / 32 / 4
Stockzeit [min]	95	95	110
Beschichtungszeit [min]	65	65	80

Die Beschichtung der Cordierit-Wabenkörper (Durchmesser 20 mm, Länge 30 mm) erfolgt mit noch dünnflüssigem Sol. Dies ist etwa 30 Minuten vor Erreichen des eigentlichen Stockpunkts der Fall. Beim Beschichtungsvorgang wird der Wabenkörper in das Sol eingetaucht. Nach einer Kontaktzeit von 5 Minuten werden die Kanäle der Wabenkörper mit Druckluft freigeblasen. Die Wabenkörper werden daraufhin für 24 h bei 150 °C getrocknet. Diese Beschichtung wird insgesamt viermal mit dem jeweiligen Sol durchgeführt. Abschließend werden die Katalysatoren bei 500 °C für die Dauer von 4 h kalziniert.

Die durch die Beschichtung erzielten Massenanteile des Washcoats sind in Tab. 6-3 zusammengefaßt. Weiterhin ist in der Tabelle die Vanadium-Beladung der beschichteten Wabenkörper aufgeführt. Dabei wird davon ausgegangen, daß die Vanadiumoxide in Form von V_2O_5 vorliegen.

Tab. 6-3: Beladung an Washcoat und an Vanadium (berechnet als V_2O_5) der mit WO_3 / TiO_2-Xerogelen beschichteten Wabenkörper

Katalysator	Anzahl der Beschichtungen	Washcoat-Beladung [Ma.-%]	V_2O_5-Beladung [mmol / g]
V0	4	19,8 ± 0,7	-
V2	4	20,7 ± 1,0	0,10
V5	4	20,3 ± 0,9	0,20

6.3 Kristallstruktur der Xerogele

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie wird die Struktur der Xerogele in Abhängigkeit von der Kalziniertemperatur untersucht. Hierzu werden die bei 150 °C vorgetrockneten Xerogele in Luft auf 500, 550, 600, 650 bzw. 700 °C aufgeheizt und 4 h bei der jeweiligen Temperatur belassen. Daraufhin werden die Diffraktogramme aufgenommen. In den Abb. 6-1 bis 6-3 sind die entsprechenden Diffraktogramme der Xerogele zusammengefaßt.

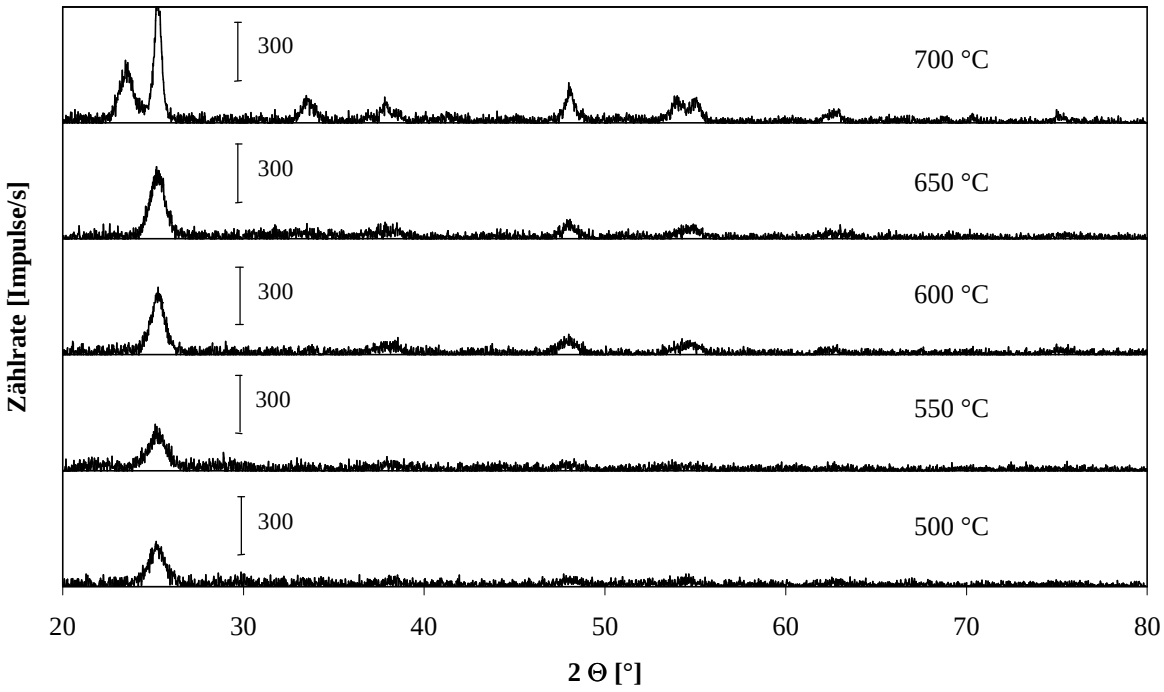


Abb. 6-1: Einfluß der Kalziniertemperatur auf die Kristallstruktur von Xerogel V0

Das Vanadium-freie Xerogel V0 liegt über den gesamten Temperaturbereich in der Anatas-Modifikation vor. Die hierfür charakteristischen Reflexe liegen übereinstimmend mit den Literaturwerten [50] bei 25,5°, 38,0° und 48,0°. Nach Kalzinierung bei 500 °C sind nur sehr breite und schwach ausgebildete Reflexe zu erkennen. Dies läßt auf eine geringe Kristallinität der Probe schließen. Mit steigender Temperatur nehmen die Intensitäten der o.g. Reflexe zu. Gleichzeitig verringert sich deren Breite, was auf eine fortschreitende Kristallisation hinweist. Die bei 23° und 33,5° auftretenden Reflexe des bei 700 °C kalzinierten Xerogels rühren von kristallinem WO_3 her. Bei dieser Temperatur kalziniertes Ammoniumwolframat weist an dieser Stelle ebenfalls Reflexe auf und kann nach Literaturdaten als WO_3 identifiziert werden (s. Anhang, Abb. 14-3).

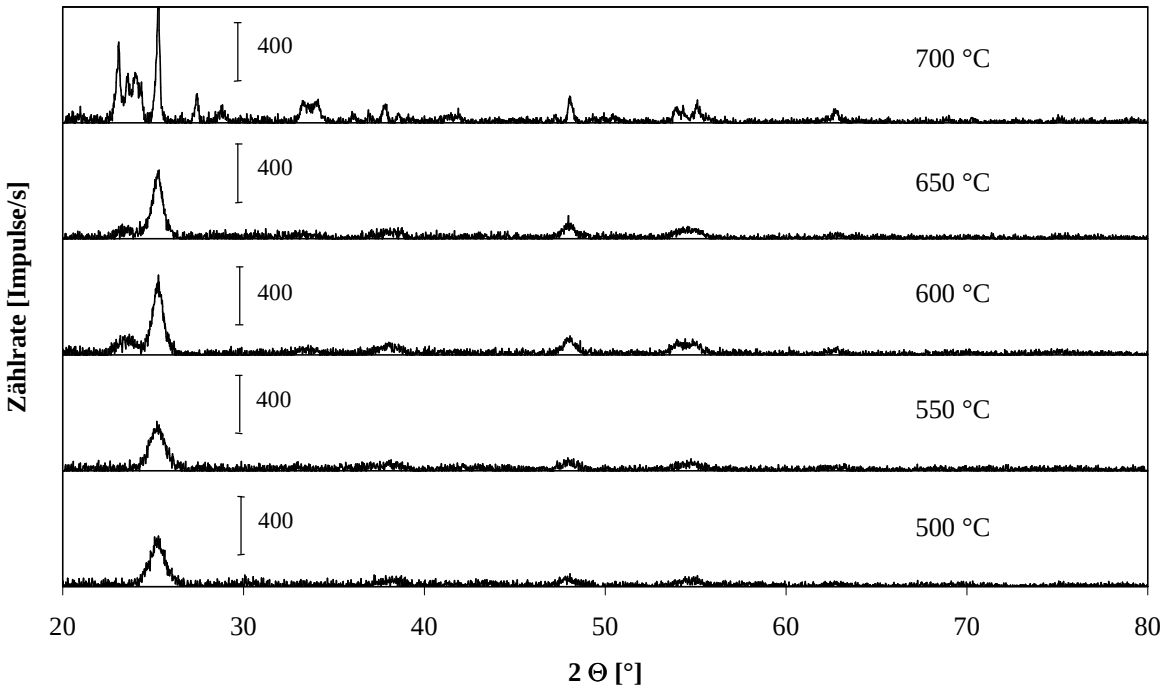


Abb. 6-2: Einfluß der Kalziniertemperatur auf die Kristallstruktur von Xerogel V2

In Abb. 6-2 sind die Diffraktogramme des Katalysators V2 wiedergegeben. In Analogie zu V0 treten auch bei V2 schwache Reflexe der Anatas-Modifikation bei 500 und 550 °C auf. Oberhalb einer Temperatur von 550 °C zeigen sich breite Reflexe bei etwa 23° und 33,5°, welche von WO_3 herrühren (s.o.). Intensive Reflexe bei 27,5°, 36,0° und 54,5° der bei 700 °C kalzinierten Probe sind eindeutig auf das Vorliegen von Rutil zurückzuführen. Allerdings ist nach dieser Behandlung die Anatas-Modifikation ebenfalls noch vorhanden. Unter Berücksichtigung der Peakflächen der Anatas- und der Rutil-Reflexe beträgt das Verhältnis dieser beiden Modifikationen etwa 5 : 1.

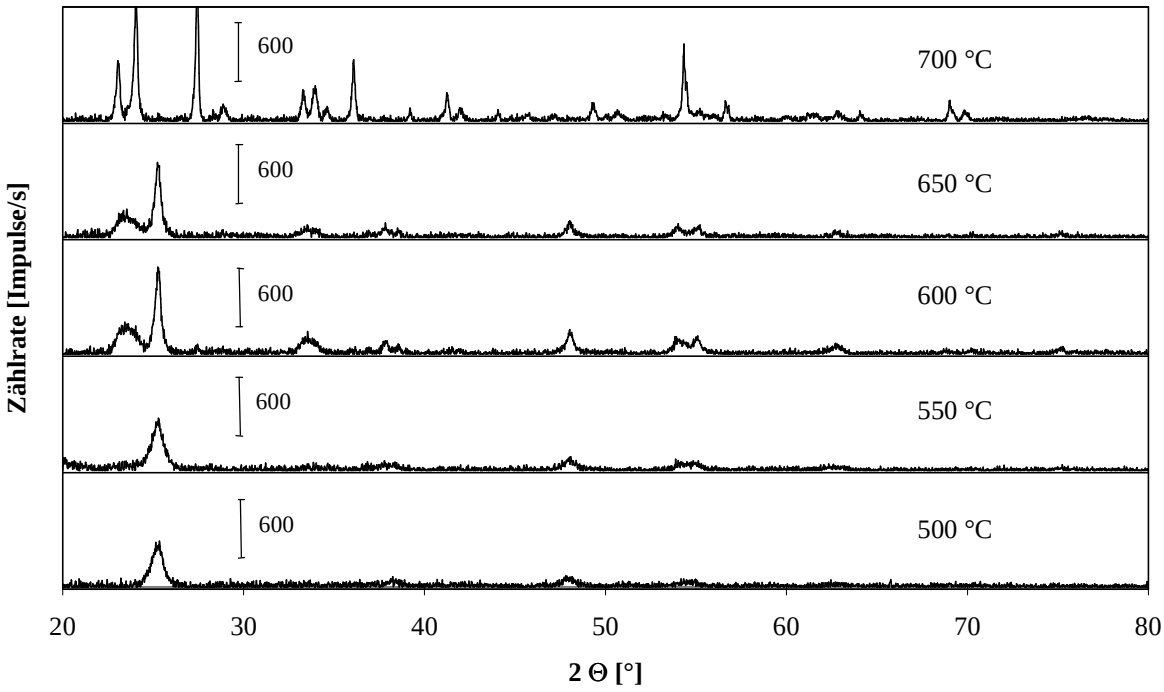


Abb. 6-3: Einfluß der Kalziniertemperatur auf die Kristallstruktur von Xerogel V5

Katalysator V5 liegt nach einer Temperaturbehandlung bis 550 °C ausschließlich in der Anatas-Modifikation vor (Abb. 6-3). Oberhalb treten dagegen die Reflexe des kristallinen Wolframoxids (23° und 33,5°) verstärkt hervor. Während das bei 650 °C kalzinierte Xerogel lediglich Reflexe der Anatas-Modifikation sowie von kristallinem WO_3 aufweist, ist die Anatas-Modifikation nach Temperung bei 700 °C nicht mehr existent. Statt dessen sind scharfe Rutil-Reflexe bei 27,5°, 36° und 54,5° zu erkennen.

Katalysator V0 zeigt bezüglich seiner Kristallmodifikation also die höchste thermische Stabilität, gefolgt von Xerogel V2, welches bis zu einer Temperatur von etwa 600 °C keine wesentliche Änderung der Kristallstruktur erkennen läßt. Oberhalb dagegen kommt es zur Ausbildung kristalliner WO_3-Strukturen. An V5 treten die Änderungen der Kristallstruktur bei um etwa 100 °C niedrigeren Temperaturen auf, oberhalb 650 °C wird zusätzlich die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil beobachtet. Hinweise auf das Vorliegen kristalliner Vanadiumoxid-Strukturen sind nicht erkennbar (vgl. Anhang, Abb. 14-4: Spektrum von kalziniertem $V(acac)_2$). Dabei muß berücksichtigt werden, daß Vanadiumoxid in nur sehr geringer Konzentration vorliegt, so daß die Existenz derartiger Strukturen nicht ausgeschlossen werden kann.

6.4 BET-Oberfläche der Xerogele

Um den Einfluß der Kalziniertemperatur auf die spezifische Oberfläche der Katalysatoren zu untersuchen, wird die BET-Oberfläche der bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten Xerogele bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 6-4 zusammengefaßt. In diesem und in allen weiteren Diagrammen sind aufeinanderfolgende Meßpunkte zur besseren Übersicht miteinander verbunden.

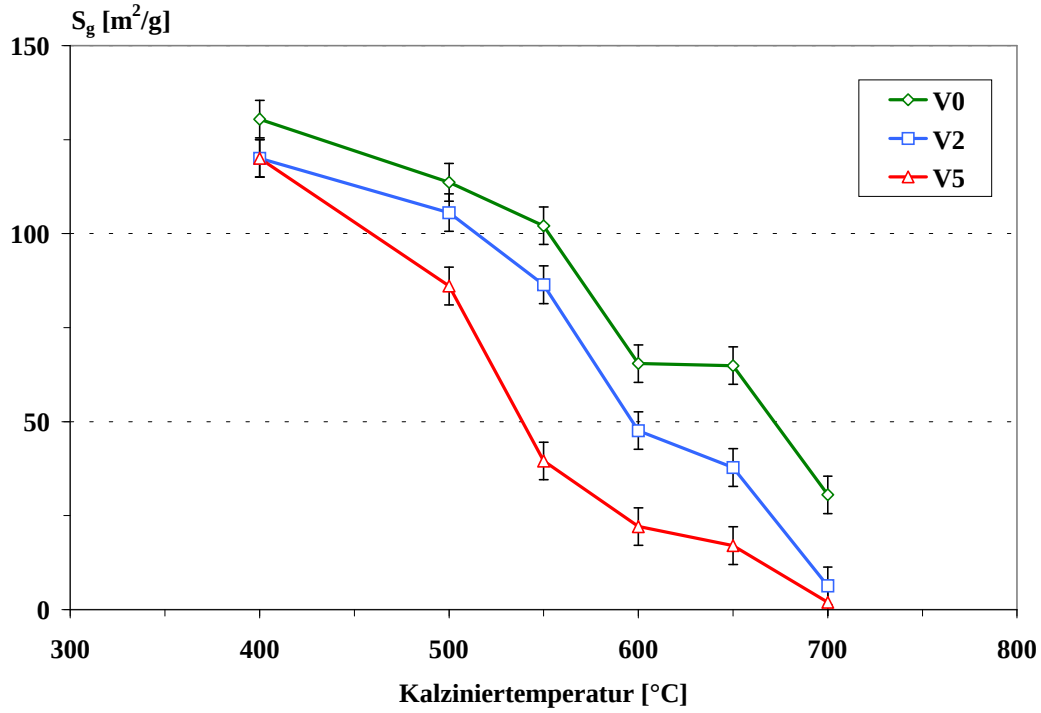


Abb. 6-4: Einfluß der Kalziniertemperatur auf die BET-Oberfläche der Katalysatoren

Nach Kalzinierung bei 400 °C besitzen die Xerogele eine BET-Oberfläche von etwa 120 - 130 m^2/g. Mit steigender Temperatur geht eine Verringerung der BET-Oberfläche einher, diese Abnahme erfolgt umso deutlicher, je höher der Anteil an Vanadiumoxid ist.

Der Rückgang der BET-Oberfläche von Xerogel V0 und V2 schreitet bis zu einer Temperatur von 550 °C geringfügig auf 100 bzw. 80 m^2/g voran. Bei 600 °C erfolgt eine deutliche Verringerung um etwa 40 % auf 65 bzw. 50 m^2/g. Werden die Proben bei noch höherer Temperatur kalziniert, geht die BET-Oberfläche auf 30 (V0) bzw. 7 m^2/g (V2 / V5) zurück. Bei Xerogel V5 ist bereits bei einer Temperatur von 550 °C ein drastischer Rückgang der BET-Oberfläche zu verzeichnen.

6.5 Berechnung der Anzahl von Monolagen an V_2O_5

Die Berechnung der theoretischen Monolagen erfolgt nach der in Abschnitt 4.3.3 vorgestellten Methode. Grundlage bildet die im vorangegangen Kapitel ermittelte BET-Oberfläche der Xerogele. In Tab. 6-4 sind Ergebnisse zusammengefaßt.

Tab. 6-4: Anzahl der theoretischen Monolagen N_{mono} an V_2O_5 der Katalysatoren V2 und V5 (berechnet als V_2O_5) in Abhängigkeit von der Kalziniertemperatur

Temperatur [°C]	500	550	600	650	700
N_{mono} V2	< 1	< 1	< 1	< 1	2,1
N_{mono} V5	< 1	< 1	1,25	1,6	9,2

Beide Katalysatoren haben bei Temperaturen unterhalb von 600 °C die Monolagenbedeckung von 1 noch nicht erreicht, d.h. V_2O_5 sollte bei Annahme der Monolagentheorie in zweidimensionalen Strukturen auf dem Trägeroxid TiO_2 vorliegen. Bei 600 °C ist die BET-Oberfläche soweit zurückgegangen, daß bei V5 die Monolagenbedeckung überschritten ist. Nach Kalzinierung bei 700 °C ergeben sich an V2 etwa zwei Monolagen, an V5 sogar neun.

6.6 Porendurchmesserverteilung der Xerogele

Die Verteilung der Porendurchmesser wird gemäß Kap. 4.3.4 mittels der Quecksilber-Penetrationsmethode durchgeführt. Auch hier wird der Einfluß des Vanadium-Anteils und der Kalziniertemperatur auf die strukturellen Eigenschaften untersucht.

Die ermittelte Verteilung der Porendurchmesser ist in den Abb. 6-5 bis 6-7 graphisch dargestellt. Veränderungen des spezifischen Porenvolumens im Bereich unterhalb von 50 nm bewirken dabei einen wesentlich deutlicheren Einfluß auf die morphologischen Eigenschaften als Veränderungen im makroporösen Bereich, da das Porenvolumen in der dritten Potenz gegenüber dem Porendurchmesser steht.

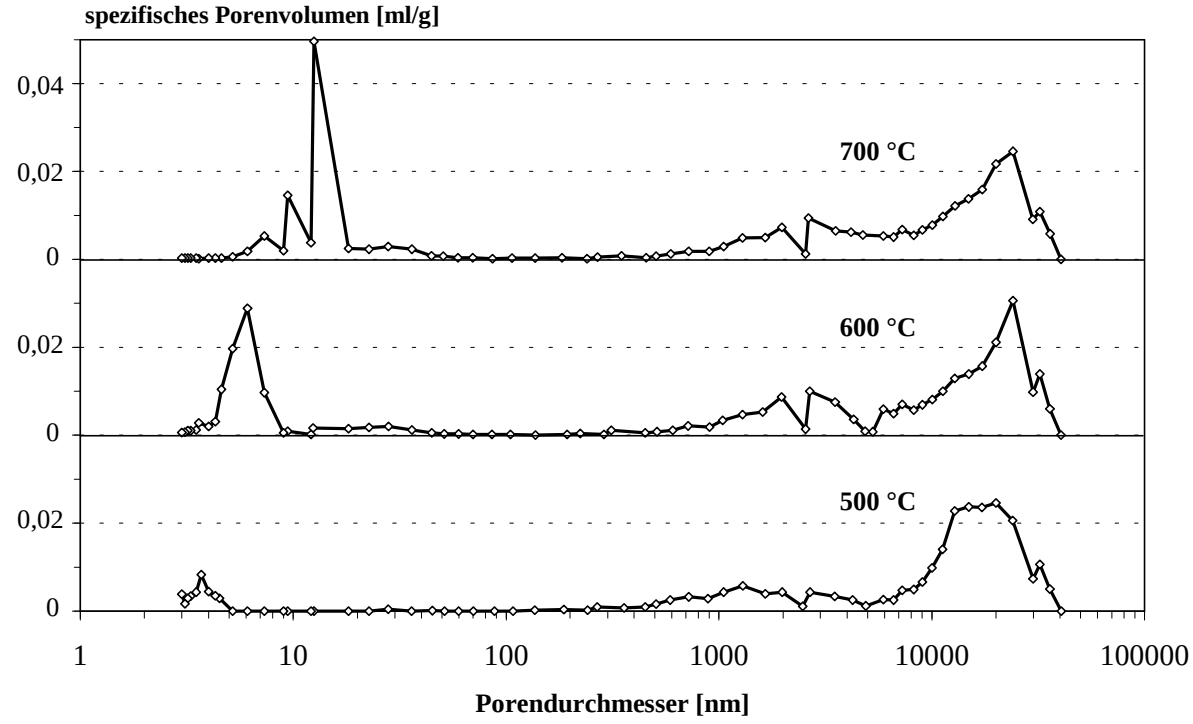


Abb. 6-5: Katalysator V 0: Einfluß der Kalziniertemperatur auf die Verteilung der Porendurchmesser

In Abb. 6-5 ist die Verteilung der Porendurchmesser des Pulvers V0 nach Kalzinierung bei 500, 600 und 700 °C aufgetragen. Neben Makroporen mit einem Durchmesser von 500 bis 40.000 nm ist auch ein erheblicher Anteil an Mesoporen vorhanden. Dieser variiert je nach Kalziniertemperatur im Bereich der unteren Erfassungsgrenze von 3 bis 12 nm mit der Tendenz zu größeren Poren hin bei höheren Temperaturen. Die Verteilung der Makroporen bleibt weitgehend unbeeinflußt von der thermischen Behandlung.

Bei Anwesenheit von Vanadiumoxid zeigt sich eine veränderte Verteilung der Porendurchmesser. Im mesoporösen Bereich ist eine Zunahme des Porenvolumens zu beobachten (Abb. 6-6 und 6-7). Die Erhöhung der Kalziniertemperatur bewirkt eine weitaus deutlichere Vergrößerung der Porendurchmesser im mesoporösen Bereich als bei Xerogel V0. Ein tendenzieller Einfluß der Kalziniertemperatur auf die Makroporen ist dagegen auch hier nicht zu erkennen.

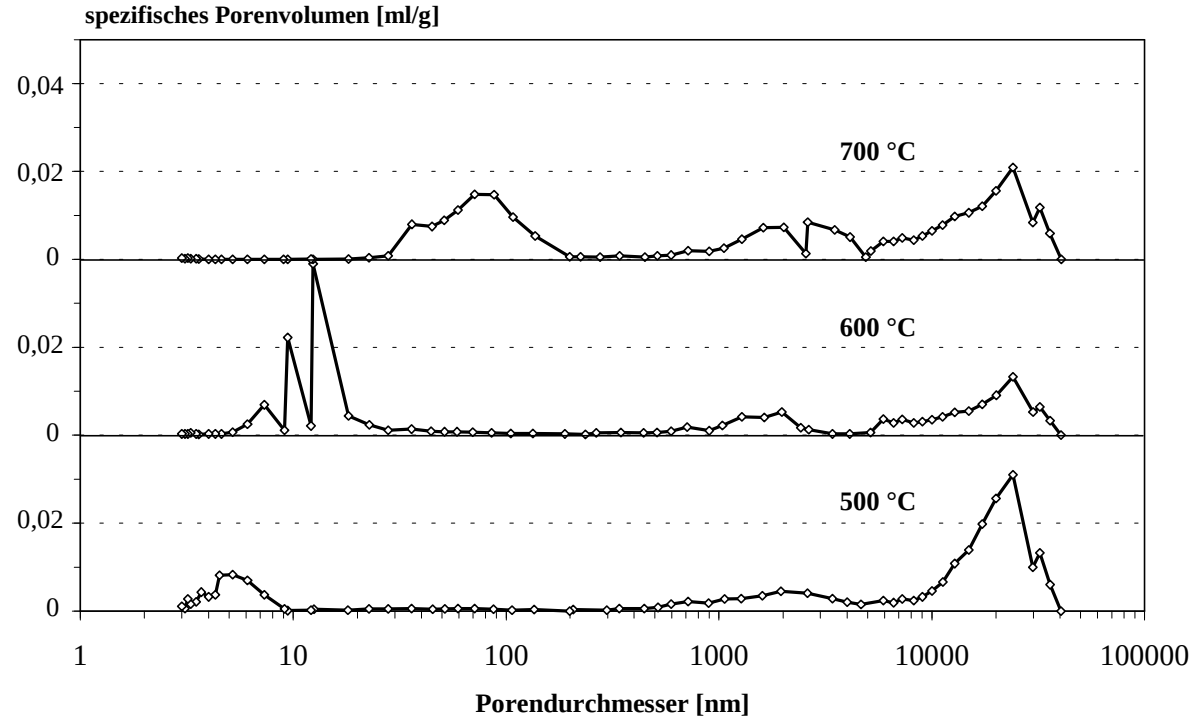


Abb. 6-6: Katalysator V2: Einfluß der Kalziniertemperatur auf die Verteilung der Porendurchmesser

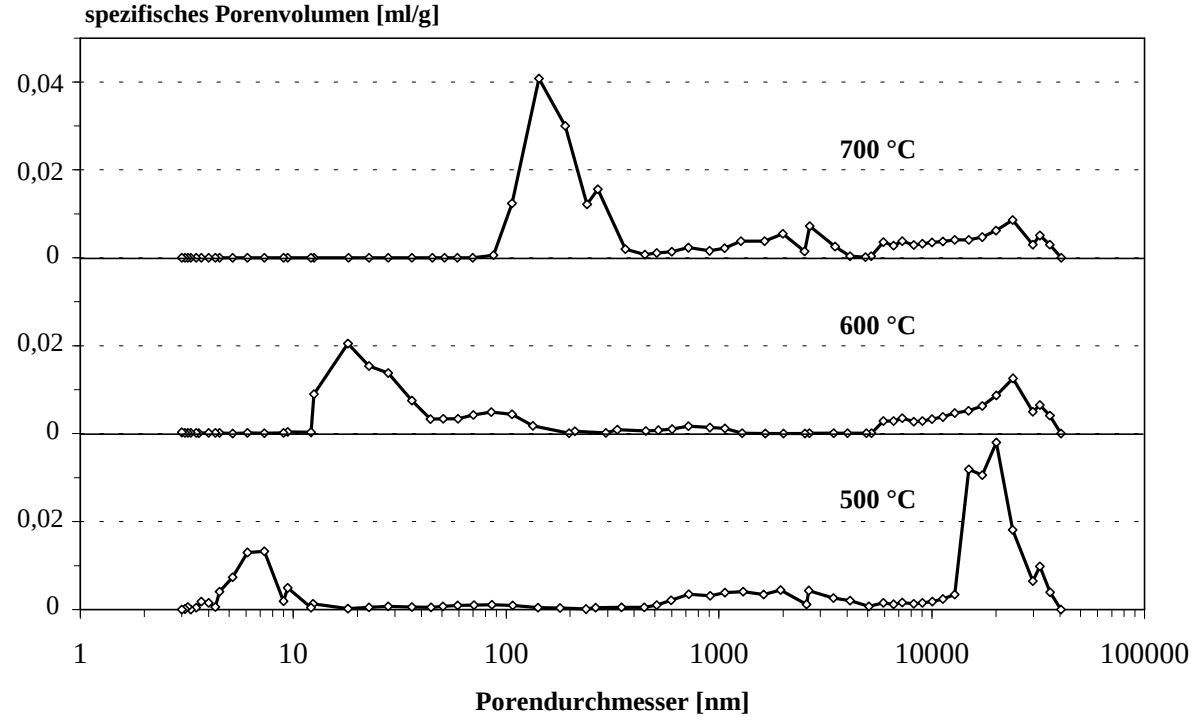


Abb. 6-7: Katalysator V5: Einfluß der Kalziniertemperatur auf die Verteilung der Porendurchmesser

Die Vergrößerung der Porendurchmesser mit steigender Temperatur ist bei Katalysator V5 (Abb. 6-7) am stärksten ausgeprägt und führt bei 700 °C zu einem nahezu vollständigen Rückgang des mesoporösen Anteils (d < 50 nm). Dagegen steigt das Porenvolumen im Bereich zwischen 100 und 500 nm auf einen Maximalwert von etwa 0,04 ml/g (700 °C) gegenüber 0,02 ml/g (Porendurchmesser 10 bis 50 nm bei 600 °C).

Tabelle 6-5 gibt einen Überblick über die ermittelten Daten Gesamtporenvolumen V_p, der mit Hg benetzten Oberfläche S_p und häufigstem Porendurchmesser d_p.

Tab. 6-5: Zusammenstellung der mittels Hg-Porosimetrie gewonnenen morphologischen Daten

T [°C]	500			600			700		
	V_p [cm^3/g]	S_p [m^2/g]	d_p [nm]	V_p [cm^3/g]	S_p [m^2/g]	d_p [nm]	V_p [cm^3/g]	S_p [m^2/g]	d_p [nm]
V 0	0,26	38	3,6	0,32	60	5,7	0,31	29	12,5
V 2	0,24	40	4,5	0,20	30	11,4	0,26	7	51,7
V 5	0,24	32	6,4	0,18	15	20,9	0,21	3	179

Eine Erhöhung der Kalziniertemperatur bewirkt eine Verringerung des Porenvolumens sowie der mittels Hg benetzten Oberfläche. Gleichzeitig erhöhen sich die Werte von d_p. Diese Tendenzen treten mit steigendem Vanadium-Gehalt des Xerogels deutlicher hervor.

6.7 Diskussion der Ergebnisse

Im vorliegenden Kapitel wird die Präparation von Katalysatoren für die selektive katalysierte Reduktion von Stickstoffoxiden beschrieben. Als Grundkörper dieses Systems werden Cordierit-Wabenkörper verwendet, die zur Erhöhung der spezifischen Oberfläche mit einer TiO_2-haltigen Schicht überzogen werden. Die Beschichtung erfolgt dabei mit Hilfe des Sol/Gel-Verfahrens.

Zunächst werden unter Verwendung der Sol/Gel-Technik Xerogele mit TiO_2 als Hauptbestandteil präpariert. Durch die Zugabe von Wolfram- und Vanadiumverbindungen bei der Synthese werden Pulver erhalten, die von der Zusammensetzung her kommerziellen Katalysatoren ähnlich sind. Diese bestehen zu etwa 80 Ma.-% aus TiO_2, 15 Ma.-% WO_3 sowie zu etwa 0, 2 bzw. 5 Ma.-% aus V_2O_5. Da derart präparierte Gele auch praktikable Stockzeiten von etwa 90 Minuten aufweisen, werden diese zur Beschichtung der Cordierit-Wabenkörper herangezogen. Die bei den Beschichtungsvorgängen erzielten Beladungen an Xerogel sind

mit nur geringen Abweichungen verbunden. Nach viermaliger Beschichtung besitzen die kalzinierten Wabenkörper einen Massenanteil von etwa 20 Ma.-% an Washcoat.

Durch die Charakterisierung der Xerogele wird der Einfluß von Temperatur und Vanadium-Gehalt auf die Morphologie untersucht. Dabei wird besonderes Augenmerk auf eine etwaige Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil gelegt. Wie in früheren Arbeiten gezeigt, ist an reinen, nicht durch die Zugabe von Wolframoxiden stabilisierten TiO_2-Pulvern der Übergang von der Anatas- zur Rutil-Modifikation bereits zwischen 500 bis 600 °C [49] abgeschlossen. Da Xerogele in der Rutil-Modifikation neben einer geringen spezifischen Oberfläche eine deutlich geringere SCR-Aktivität als Xerogele in der Anatas-Modifikation aufweisen, sollte dieser Phasenübergang vermieden werden [23 / 51].

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen ergeben, daß die Xerogele bei einer Kalziniertemperatur von 500 °C in der Anatas-Modifikation vorliegen. Die charakteristischen Reflexe bei 25,2°, 37,8° und 48° (in 2 Θ) können eindeutig identifiziert werden. Das mit WO_3 stabilisierte TiO_2-Xerogel V0 besitzt eine Temperaturbeständigkeit bis zu 700 °C, d.h. es liegt auch bei dieser Temperatur noch in der Anatas-Modifikation vor. Das mit Erhöhung der Kalziniertemperatur von 500 auf 700 °C verbundene schärfere Hervortreten der Reflexe ist hier wie auch bei den anderen Xerogelen auf die fortschreitende Ausbildung geordneter bzw. kristalliner Strukturen oder auf durch Sintervorgänge hervorgerufenes Partikelwachstum zurückzuführen. Bei etwa 23,5° und 33° auftretende Reflexe der bei 700 °C getemperten Probe sind der triklinen Modifikation von WO_3 zuzuordnen (s. Anhang, Abb. 14-3). Dies legt die Vermutung nahe, daß es zu keiner Mischoxidbildung kommt, sondern daß TiO_2 und WO_3 nebeneinander vorliegen. Wird den mit Ammoniumwolframat modifizierten Solen zusätzlich $V(acac)_2$ beigemischt, ist eine verminderte thermische Stabilität der Anatas-Modifikation nachweisbar. Nach der Kalzinierung bei 700 °C liegen im Falle von V2 neben Anatas zusätzlich Reflexe des Rutils vor. Die Reflexe des Rutils bei 27,4°, 36° und 54,2° sind eindeutig zu identifizieren. Des weiteren finden an Xerogel V2 analog zu V0 strukturelle Änderungen statt, allerdings zu etwa 50 °C niedrigeren Temperaturen hin verschoben. Die Ausbildung kristalliner Strukturen von WO_3 beginnt hier bereits oberhalb von 550 °C. V5 schließlich zeigt eine noch geringere thermische Stabilität. Die Phasenumwandlung zu Rutil ist bei 700 °C vollständig abgeschlossen. Hinweise auf etwa vorliegendes kristallines V_2O_5 sind dagegen nicht zu finden. Die hierfür charakteristischen Röntgenbeugungsmuster bei 20,3°, 26,2° und 31° werden nicht festgestellt. Dies stellt allerdings keinen Beweis für dessen Nicht-Existenz dar. Der Vanadium-Gehalt fällt mit 2 bzw. 5 Mol-% vergleichsweise niedrig aus, so daß dieser unter der Nachweisgrenze durch Röntgendiffraktometrie liegen kann.

Die Xerogele besitzen bei einer Kalziniertemperatur von 500 °C BET-Oberflächen von etwa 100 bis 120 m^2/g. Die BET-Oberflächen der Vanadium-haltigen Xerogele liegen bei dieser Kalziniertemperatur etwa in der gleichen Größenordnung wie die des Katalysators V0. Bei einer Steigerung der Temperatur tritt an allen Katalysatoren ein signifikanter Verlust der spezifischen Oberfläche auf. Je größer dabei der Anteil an Vanadium ist, desto stärker fällt dieser Rückgang aus. Die größte prozentuale Abnahme wird bei V0 im Temperaturbereich zwischen 550 und 600 °C beobachtet. Derselbe Effekt tritt an den Katalysatoren V2 und V5 bei etwa 50 °C tieferer Temperatur auf. In diesem Temperaturintervall finden die durch Röntgendiffraktometrie nachgewiesenen strukturellen Umwandlungen statt. Die Ausbildung kristalliner Strukturen ist also mit einem Verlust des größten Teils der spezifischen Oberfläche verbunden. Vor allem die Phasenumwandlung Anatas / Rutil (zwischen 650 und 700 °C) wirkt sich negativ auf die spezifische Oberfläche aus. Die Verringerung der BET-Oberfläche bei niedrigeren Temperaturen dürfte dagegen vor allem auf Sinterprozesse und Kristallisationseffekte, nicht aber auf Phasenumwandlungen zurückzuführen sein, da die Diffraktogramme hier durchweg Reflexe der Anatas-Modifikation aufweisen. Deren zunehmende Intensität bei gleichzeitig schärferem Hervortreten deutet auf diese Ausbildung der geordneten Strukturen hin.

Auch bei der Ermittlung der Porendurchmesser nach der Hg-Penetrationsmethode zeichnet sich eine Korrelation zwischen Kalziniertemperatur, Vanadium-Gehalt und den morphologischen Eigenschaften ab. Es wird deutlich, daß eine Erhöhung der Kalziniertemperatur eine Verringerung der mittels Hg benetzten Oberfläche bewirkt. Bei gleichzeitigem Anstieg des häufigsten Porendurchmessers d_p deutet dies auf eine Verringerung der Porenanzahl hin. Einen analogen Einfluß übt eine Erhöhung des Vanadium-Anteils aus. Besondere Beachtung verdienen die Werte von d_p des bei 500 °C kalzinierten Pulvers V0. Das Porenvolumen V_p und die benetzte Oberfläche S_p sind hier geringer als bei höherer Kalziniertemperatur. Der häufigste Porendurchmesser d_p ist mit 3,6 nm an der unteren Erfassungsgrenze angelangt, so daß daraus geschlossen werden kann, daß die niedrigen Werte für V_p und S_p auf Schwächen dieser Untersuchungsmethode zurückzuführen sind. Wie in Kap. 4.3.4 erwähnt, können mit der verwendeten Versuchsapparatur keine Mikroporen erfaßt werden, so daß die Ergebnisse einer kritischen Betrachtung bedürfen. Die Verteilung der Porendurchmesser zeigt, daß die bei 500 °C kalzinierten Katalysatoren neben Makroporen auch zum großen Teil Poren mit einem Durchmesser von 3 bis 10 nm, also im mesoporösen Bereich aufweisen. Der Anstieg des Porenvolumens in diesem Bereich ist wie bereits erwähnt (s.o.) nicht mit einer Erhöhung der Anzahl an Mesoporen gleichzusetzen. Bei Zunahme der Kalziniertemperatur wird eine

Vergrößerung der Porendurchmesser im mesoporösen Bereich festgestellt. Dieser Effekt nimmt mit steigendem Vanadiumoxid-Gehalt zu. Wie schon bei Messungen der BET-Oberfläche ist auch hier ein Rückgang der inneren Oberfläche zu verzeichnen, ein Vorgang, der auf die Veränderungen kristalliner Eigenschaften zurückgeführt wird. Durch die Zugabe von Wolframoxiden wird eine Stabilisierung der Anatas-Modifikation erreicht. Diese Ergebnisse werden durch zahlreiche Untersuchungen bestätigt [52 / 53]. Worin die stabilisierende Wirkung von WO_3 liegt, ist bislang nicht eindeutig geklärt. WO_3 könnte die Bildung von Diffusionsbarrieren bewirken und somit die Phasenumwandlung zu Rutil kinetisch hemmen [51]. Die Zugabe von Vanadium-Salzen vermag dagegen die Phasenumwandlung zu beschleunigen, denn diese Xerogele weisen eine noch geringere thermische Stabilität auf als reine TiO_2-Pulver [18]. Weshalb die Anwesenheit von Wolframoxiden eine thermische Stabilisierung der Anatas-Modifikation bewirkt, Vanadiumoxide dagegen nicht, ist ebenfalls noch ungeklärt. Einen Einfluß darauf könnte der Ionenradius der zugegebenen Metalle haben. Mizukami et al. [54] haben bei ähnlichen Experimenten an Al_2O_3 eine Korrelation zwischen der Größe der Ionenradien der zugegebenen Metalle und ihres stabilisierenden Einflusses auf die Morphologie beobachtet. Je größer die Ionenradien der zugegebenen Metalle sind, desto stabiler ist die spezifische Oberfläche gegenüber Temperatureinflüssen. Eine abschließende Beurteilung diesbezüglich kann nicht gegeben werden.

Über die BET-Oberfläche und den Platzbedarf von V_2O_5 läßt sich die Monolagenbedeckung an V_2O_5 abschätzen. Die somit berechnete Anzahl an theoretischen Monolagen N_{mono} liegt bis zu Temperaturen von 600 °C bei V2 und V5 unterhalb von eins. Bei höherer Temperatur steigt die Anzahl der theoretischen Monolagen auf Werte von maximal 9 an (V5 bei 700 °C). Nach Miyamoto und Haber [44 / 55] ist beim Überschreiten der Monolagenbedeckung ($N_{mono} > 1$) mit der Existenz dreidimensionaler Strukturen und einer damit verbundenen Verschlechterung der katalytischen Eigenschaften zu rechnen, da sich verstärkt kristalline Strukturen ausbilden.

Zusammenfassend läßt sich den hergestellten Katalysatoren eine ausreichende thermische Stabilität bis mindestens 550 °C zuschreiben. Bei geringer Vanadium-Beladung (≤ 2%) können die Katalysatoren auch bei höheren Temperaturen eingesetzt werden. Um bei den anschließenden Aktivitätsmessungen eine Deaktivierung durch thermische Alterung möglichst gering zu halten, wird die maximale Arbeitstemperatur auf 500 °C festgelegt. Dies ist für die Anwendung in verbrauchsoptimierten Pkw-Dieselmotoren ausreichend.

7 Charakterisierung der chemischen Eigenschaften

Entscheidend für die Aktivität eines Katalysators sind dessen chemische Eigenschaften gegenüber den Reaktanden. Eine besondere Rolle spielt hierbei die Fähigkeit, mindestens eines der Edukte sorbieren zu können. Dies kann durch TPD-Experimente mit verschiedenen Sorbentien überprüft werden. Bei Redox-Katalysatoren, wie sie beim SCR-Verfahren zum Einsatz kommen, ist zusätzlich die Art und die Anzahl der Redox-Zentren eine entscheidende Größe. Sie bestimmen Aktivität und Selektivität. Mittels verschiedener Untersuchungs- und Berechnungsmethoden wird im folgenden versucht, qualitative und quantitative Aussagen sowohl zur Struktur als auch zur Anzahl dieser aktiven Zentren zu treffen. In Verbindung mit den in Kap. 6 gewonnenen Erkenntnissen zur Morphologie können damit die wesentliche Einflußgrößen für die zu erwartenden katalytischen Eigenschaften der Katalysatoren herausgearbeitet werden.

7.1 TPD-Experimente zur Bestimmung von Sorptionszentren

Zur Durchführung der TPD-Experimente werden die nach Kap. 6.1 präparierten Katalysatorpulver V0, V2 und V5 (Masse = 0,2 g) eingesetzt. Diese werden im Pulverreaktor (Kap. 5.2.3) mit den bei der SCR-Reaktion auftretenden Edukten NH_3, NO und NO_2 beaufschlagt. Vor der Aufnahme eines TPD-Spektrums wird die zu untersuchende Substanz zur Entfernung adsorbierter Spezies (z.B. H_2O) im Luftstrom auf 500 °C erhitzt und daraufhin auf 50 °C abgekühlt. Anschließend wird die Probe mit dem jeweiligen Gas (Konzentration 500 ppm in N_2, Vol.-Strom 0,2 l/min) bis zur Sättigung beaufschlagt. Nun wird 60 Minuten mit Stickstoff gespült, um physisorbierte Spezies von der Feststoffoberfläche zu entfernen. Zur Durchführung der eigentlichen TPD wird mit einer Heizrate von 5 °C/min auf eine Temperatur von 500 °C erhitzt und dabei die Konzentrationen der desorbierten Gase gemessen.

7.1.1 Sorption von NH_3

NH_3 ist nicht nur Reaktionspartner, sondern auch Sorbensmolekül für acide Zentren. Zur Bestimmung dieser werden die Katalysatoren mit NH_3 beaufschlagt. In Abb. 7-1 sind die Desorptionsspektren zusammengefaßt.

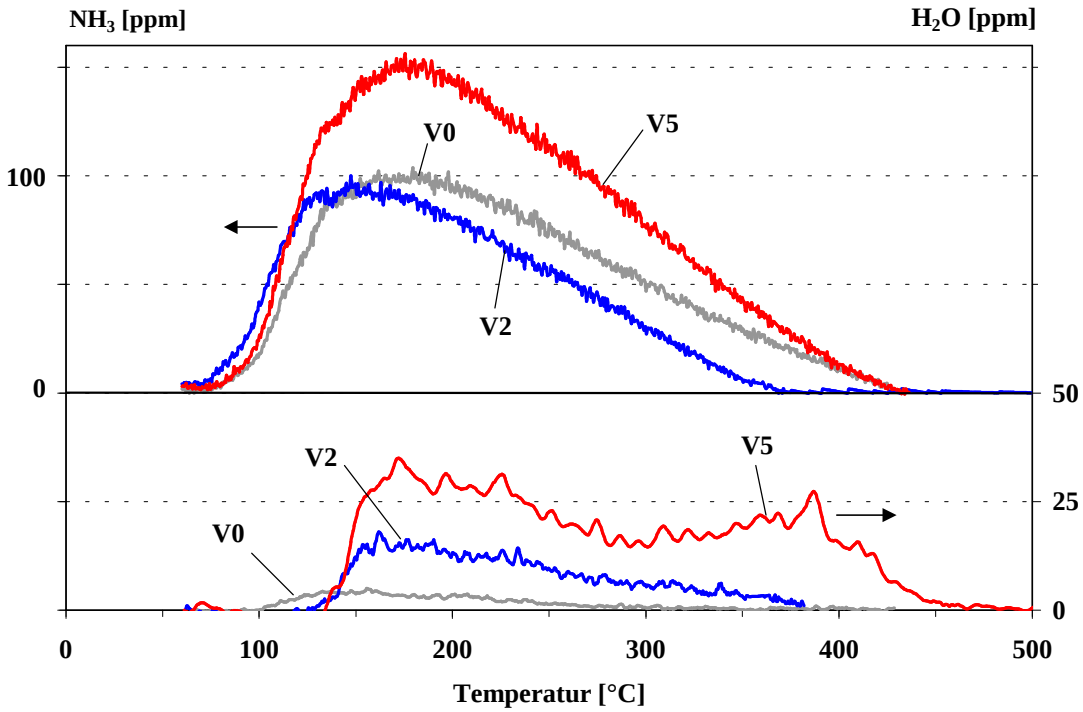


Abb. 7-1: NH_3-TPD-Experimente der Katalysatoren V0, V2 und V5, Heizrate 5 °C/min

Die Katalysatoren zeichnen sich durch die Freisetzung von NH_3 über einen weiten Temperaturbereich (ca. 80 bis 400 °C) aus. Das Desorptionsmaximum liegt an allen Katalysatoren bei einer Temperatur von etwa 160 - 175 °C. Die Fläche unter den Kurven ist proportional zur insgesamt chemisorbierten Ammoniakmenge (s. Anhang, Kap. 14.5). Während die Katalysatoren V0 und V2 über etwa das gleiche Speichervermögen verfügen, wird bei Xerogel V5 eine deutlich größere Menge an Ammoniak sorbiert. In Tab. 7-1 sind die aus den TPD-Experimenten gewonnenen Ergebnisse zusammengefaßt.

Tab. 7-1: Zusammenfassung der NH_3-TPD-Experimente

	Desorbierte NH_3-Menge [mmol/g Katalysator]	Temperaturbereich [°C]	Temperaturmaximum [°C]
V0	0,19 ± 0,01	85 – 430	180 ± 5
V2	0,18 ± 0,01	75 – 370	155 ± 5
V5	0,28 ± 0,02	80 – 430	165 ± 5

Obwohl die Proben während der Versuchsvorbereitung bei einer Temperatur von 500 °C ausgeheizt werden, kommt es bei den Experimenten zur Freisetzung von Wasser. Diese Desorption findet bei Katalysator V0 in nur sehr geringem Ausmaß statt. Im Vergleich dazu wird an den Katalysatoren V2 und V5 deutlich mehr H_2O desorbiert. Das Verhältnis der desorbierten Wassermenge an den Katalysatoren V0, V2 und V5 beträgt etwa 1 : 5 : 9.

7.1.2 Sorption von NO und NO_2

Die Versuchsvorbereitung zu den TPD-Experimenten mit NO bzw. NO_2 entspricht exakt der in Kap. 7.1 beschriebenen Vorgehensweise. Weder bei V0 noch bei V2 bzw. V5 wird eine Desorption von NO beobachtet. Es scheinen also keine oder nur sehr geringe Wechselwirkungen zwischen Katalysator und NO zu bestehen.

Im Gegensatz dazu wird NO_2 an den Katalysatoren sorbiert. In Abb. 7-2 sind die Desorptionsspektren bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 °C/min dargestellt.

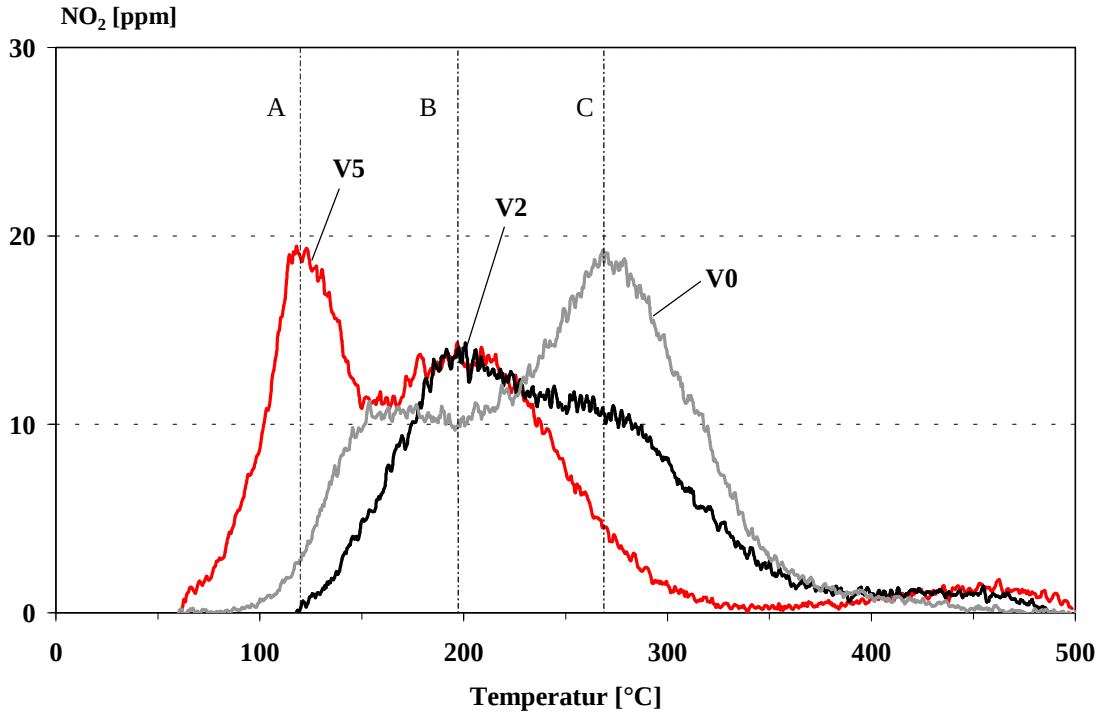


Abb. 7-2: NO_2-TPD-Experimente an den Katalysatoren V0, V2 und V5, Heizrate 5 °C/min

Die Desorption von NO_2 erfolgt an allen Katalysatoren im Temperaturbereich zwischen 70 und 400 °C, allerdings zeigen diese ein deutlich unterschiedliches Desorptionsverhalten. Es werden insgesamt drei verschiedene Desorptionsmaxima bei etwa 120, 190 und 270 °C identifiziert, welche an den Katalysatoren in unterschiedlicher Intensität auftreten. Die

Desorptionsmaxima werden im folgenden mit A, B und C bezeichnet. Katalysator V0 zeigt zwei Maxima B und C bei etwa 180 und 270 °C, wobei an C die größere Menge an NO_2 desorbiert wird. Bei Katalysator V2 treten die beiden Desorptionsmaxima ebenfalls auf, wobei Maximum B bei V2 zu einer etwa 20 °C höheren Temperatur verschoben ist. Hier ist die an Maximum B desorbierte NO_2-Menge größer als an Maximum C. Bei der TPD an Katalysator V5 ist das Desorptionsmaximum C weitestgehend verschwunden, die NO_2-Desorption ist etwa ab 350 °C beendet. Dagegen ist ein neues Maximum A bei etwa 120 °C sowie der bei den Katalysatoren V0 und V2 beobachtete Desorptionspeak B deutlich hervorgetreten.

Die im Verlauf der TPD freigesetzten Gasmengen sind in Tab. 7-2 aufgelistet. Alle Katalysatoren besitzen in etwa die gleiche NO_2-Speicherkapazität, wobei V5 die insgesamt größte Menge desorbiert.

Tab. 7-2: Zusammenfassung der NO_2-TPD-Experimente

	Desorbierte NO_2-Menge [mmol/g Katalysator]	Temperaturbereich [°C]	Desorptionsmaximum A / B / C [°C]
V0	0,024 ± 0,001	70 – 400	- / 180 / 270
V2	0,025 ± 0,002	100 – 400	- / 195 / 275
V5	0,028 ± 0,002	70 – 350	120 / 205 / -

7.2 DRIFT-spektroskopische Untersuchungen

Mittels der DRIFT-Spektroskopie können Oberflächenspezies sowie deren Bindungszustände auf dem Katalysator untersucht werden. Damit eine möglichst hohe Signalintensität erreicht wird, werden die Katalysatorpulver ohne das Cordierit-Trägermaterial eingesetzt. Um einheitliche Bedingungen auf der Katalysatoroberfläche zu gewährleisten, werden die Proben (10 Ma.-% Katalysator in 90 Ma.-% KBr) zunächst unter O_2-Atmosphäre bei 500 °C ausgeheizt, danach im N_2-Strom auf Raumtemperatur abgekühlt.

7.2.1 Spektren der reinen Katalysatoren

Zunächst werden Absorptionsspektren der reinen, bei 500 °C ausgeheizten Katalysatorpulver aufgenommen. Abb. 7-3 zeigt, daß die Substanzen diesselben charakteristischen Schwingungsbanden aufweisen.

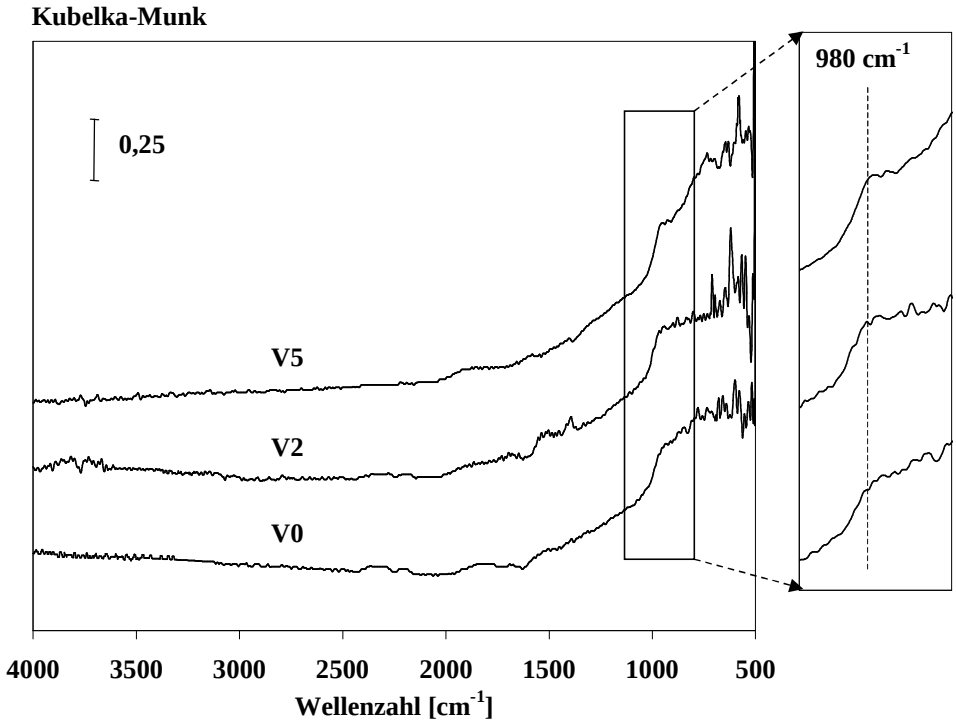


Abb. 7-3: DRIFT-Spektren der Katalysatoren V0, V2 und V5

Im Wellenzahlenbereich um 3600 cm^{-1} sind sehr schwache Absorptionsbanden zu erkennen, welche auf Streckschwingungen terminaler (OH)-Gruppen zurückzuführen sind. Der Vergleich zu einer nicht ausgeheizten Probe (s. Anhang, Abb. 14-5) ergibt, daß nur noch relativ geringe Mengen an (OH)-Gruppen vorhanden sind. Des weiteren ist bei etwa 980 cm^{-1} eine Schulter zuerkennen, welche auf eine (W=O)- bzw. (V=O)-Streckschwingung zurückgeführt wird [23 / 56 / 57]. Diese tritt bei den Katalysatoren unterschiedlich stark hervor. Während bei V0 nur eine schwach ausgeprägte Schulter auftritt, ist diese bei V2 und vor allem bei V5 deutlich stärker ausgeprägt.

7.2.2 Spektren der reduzierten Katalysatoren

Von Interesse bei den Spektren reduzierter Katalysatoren ist der Wellenzahlenbereich um 1000 cm^{-1}, da hier die Streckschwingung der (V=O)- bzw. (W=O)-Bindungen auftritt. Nach Inomata et al. [47] stellen die (V=O)-Bindungen die für die SCR-Reaktion verantwortlichen Redox-Zentren dar. Zur Reduktion werden die Proben unter N_2-Atmosphäre mit 500 ppm NH_3 bei 500 °C beaufschlagt und 60 min bei dieser Temperatur belassen. Zur Entfernung physisorbierter Spezies wird vor der Messung weitere 120 min mit N_2 gespült und dann bis auf 50 °C abgekühlt. Abb. 7-4 zeigt die Unterschiede zwischen reduzierten und oxidierten Katalysatoren.

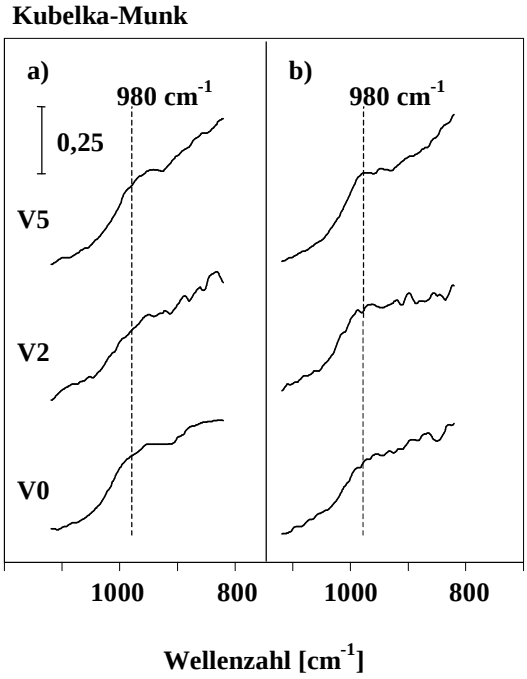


Abb. 7-4: DRIFT-Spektren der Katalysatoren V0, V2 und V5, reduziert (a), oxidiert (b)

Gegenüber den oxidierten Proben wird bei V2 und V5 eine Verringerung der Intensität der Absorptionsbande bei 980 cm^{-1} deutlich. Dagegen ist bei V0 kein Unterschied zwischen reduzierter und oxidierter Probe erkennbar.

7.2.3 Adsorption von NH_3 und NO_2

Nach 10-minütigem Beaufschlagen mit dem zu sorbierenden Gas (500 ppm in N_2, 0,1 l/min) wird die Probe für 60 min mit N_2 gespült, bevor das Spektrum aufgenommen wird. Bei der Adsorption von NH_3 und NO_2 ergeben sich sehr intensive breite Banden im Wellenzahlenbereich zwischen 1300 und 1600 cm^{-1}. Auch nach 10-stündigem Ausheizen der Probe bei 400 °C unter N_2- oder O_2-Atmosphäre bleiben diese Banden erhalten. Dieses Verhalten steht im Widerspruch zu Literaturangaben [58]. Wird dagegen das Fenster der in-situ-Küvette gereinigt, sind diese Banden verschwunden. Die Spektren werden also durch Adsorption am Fenster verfälscht, so daß keine zuverlässigen Werte erhalten werden. Auf eine Darstellung der Ergebnisse wird daher verzichtet.

7.3 Bestimmung von Redox-Zentren

Die Anzahl der Redox-Zentren spielt nach Inomata et al. [47] eine entscheidende Rolle bezüglich der Aktivität von SCR-Katalysatoren. Zur Bestimmung von Redox-Zentren

kommen zwei Verfahren zur Anwendung, zum einen TPR-Experimente (Kap. 4.3.6) und zum anderen die Sprung-Technik (Kap. 4.3.7). Während beim TPR-Verfahren prinzipiell alle Redox-Zentren reduziert werden können und somit nur eingeschränkt Aussagen zu den Bindungsverhältnissen und auch Redoxeigenschaften möglich sind, wirkt die Sprung-Technik sehr selektiv und erlaubt dadurch die Quantifizierung der unmittelbar an der SCR-Reaktion beteiligten Zentren. Voraussetzung für die Durchführung der Experimente ist, daß der Katalysator in oxidiertem Zustand frei von adsorbierten Spezies (z.B. Wasser) vorliegt. Dazu wird die Probe 1 h lang bei 500 °C unter Luft-Atmosphäre ausgeheizt. Wie DRIFT-Messungen und Blindversuche ohne Reduktionsmittel belegen, sind unter diesen Bedingungen nur noch vernachlässigbare Mengen an Wasser sorbiert. Danach wird auf die gewünschte Temperatur abgekühlt und nochmals für 1 h im Inertgasstrom gespült.

7.3.1 TPR-Experimente

Die Reduktion der Katalysatoren erfolgt mittels zweier Reduktionsmittel, zum einen mit H_2 (1 Vol.-% in N_2) und zum anderen mit NH_3 (500 ppm in N_2). Die Experimente werden mit Katalysatorpulvern im Pulverreaktor durchgeführt, die Einwaage beträgt jeweils 0,2 g, der Gesamtvolumenstrom 0,2 l/min. Als Aufheizgeschwindigkeit während der TPR werden 5 °C/min gewählt.

7.3.1.1 TPR unter Dosierung von H_2

Bei den H_2-TPR-Experimenten werden die Katalysatorproben bis zur Maximaltemperatur von 1000 °C ausgeheizt. Da H_2 selbst nicht mittels des Massenspektrometers erfaßt werden kann, wird die Reaktion von H_2 mit dem Katalysator (Gl. 7.1) an der Detektion des entstehenden Wassers verfolgt.

$$MeO_x + y\ H_2 \rightleftharpoons MeO_{x-y} + y\ H_2O \qquad [7.1]$$

In Abb. 7-5 ist der Verlauf der Wasserdesorption in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

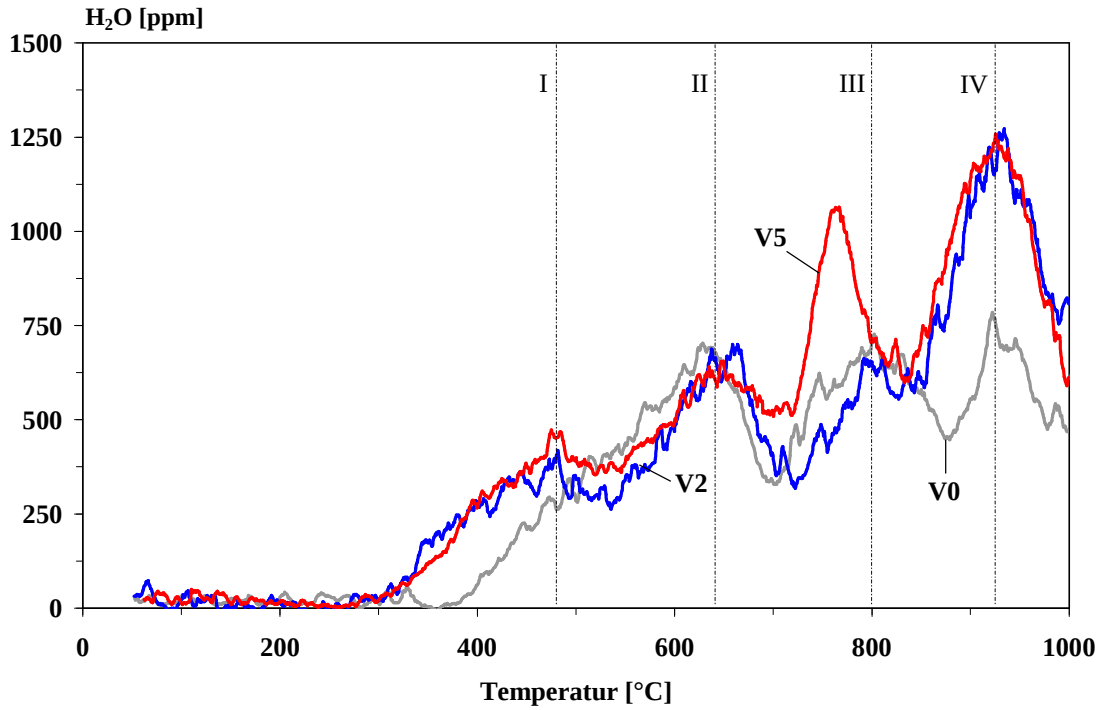


Abb. 7-5: H_2-TPR-Experimente an den Katalysatoren V0, V2 und V5, Heizrate 5 °C/min

Abb. 7-5 zeigt, daß die Desorption von H_2O und somit die Reduktionsreaktion erst bei Temperaturen oberhalb von ca. 310 °C abläuft. Die Katalysatoren zeigen ein unterschiedliches Reduktionsverhalten, wobei eine Abhängigkeit von der Vanadium-Beladung erkennbar ist. Die detektierte Wassermenge ist an V5 am größten, gefolgt von V2 und V0. Es werden insgesamt vier verschiedene Desorptionsmaxima bei etwa 480, 640, 800 und 930 °C identifiziert. Diese werden im folgenden mit I, II, III und IV bezeichnet. Bei Katalysator V0 werden nur drei, bei V2 und V5 dagegen alle Desorptionspeaks detektiert.

Das Desorptionsmaximum I, das bei 380 °C auftritt, wird also lediglich bei den Katalysatoren V2 und V5 beobachtet, die übrigen Maxima treten an allen Katalysatoren auf. Ein Unterschied im Redoxverhalten wird beim dritten Maximum deutlich. Dieses fällt bei Katalysator V5 am stärksten aus. Dabei kommt es zur Verschiebung der Desorption nach einer um 40 °C niedrigeren Temperatur (770 °C) hin.

Zur Untersuchung dieser Beobachtung wird das Desorptionsspektrum des frischen Katalysators V5 mit dem einer für die Dauer von 4 h bei 700 °C thermisch gealterten Probe verglichen (Abb. 7-6). Wie im vorigen Kapitel 6 gezeigt wird, liegt eine derartig vorbehandelte Probe in der Rutil-Modifikation vor.

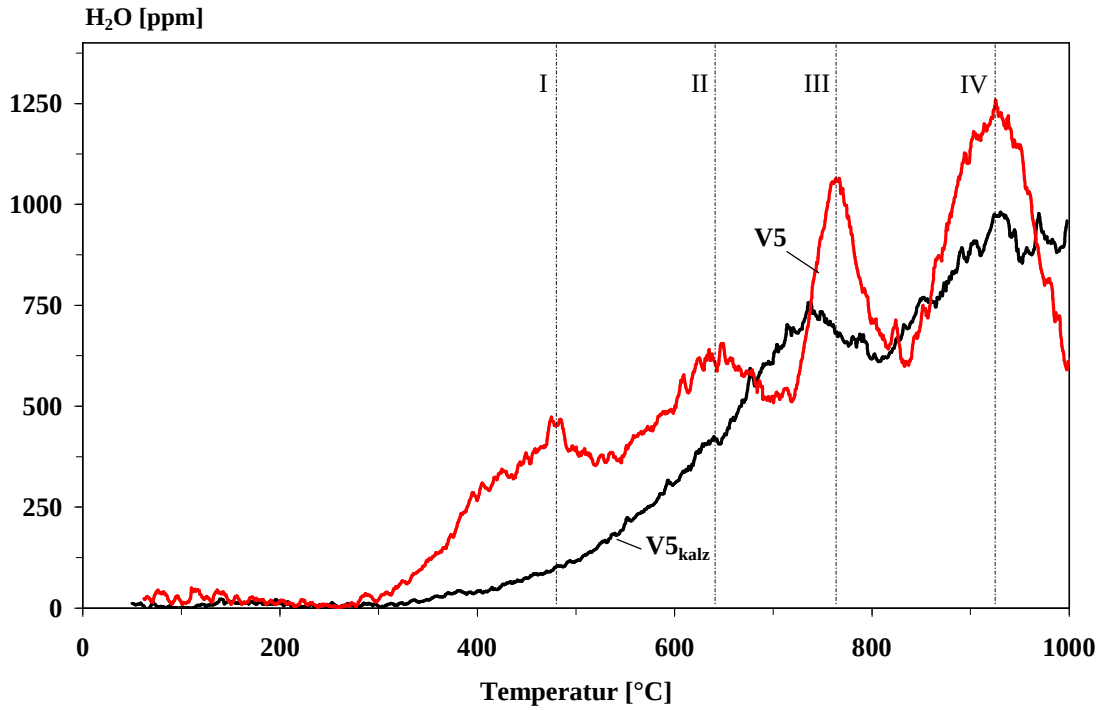


Abb. 7-6: H_2-TPR-Experimente an Katalysator V5, Heizrate 5 °C/min

Nach der Temperung von Katalysator V5 ($V5_{kalz}$) fehlen die ersten beiden Desorptionspeaks. Maximum III ist zu einer noch etwas niedrigeren Temperatur (etwa 750 °C) verschoben, während die Lage von Maximum IV unverändert bleibt.

Eine Trennung der einzelnen Desorptionsstufen und somit eine Quantifizierung der Redoxzentren durch Integration der Konzentration über die Zeit ist nicht möglich, da die Wasserkonzentration zwischen den einzelnen Stufen nicht auf den Grundwert zurückgeht. Auch am Ende des TPR-Experiments wird noch Wasserstoff verbraucht, d.h. die Reduktion der Katalysatoren ist noch nicht vollständig.

7.3.1.2 TPR unter Dosierung von NH_3

Die Reduktion des Katalysators mit NH_3 nach Gl. 7.2 wird ebenfalls am Reaktionsprodukt H_2O verfolgt (Abb. 7-7).

$$MeO_x + y\ NH_3 \rightleftharpoons MeO_{x-3/2y} + y/2\ N_2 + 3/2\ y\ H_2O \qquad [7.2]$$

Da NH_3 zu Beginn des Experiments stark an den Proben sorbiert wird (Kap. 7.1.1) und während der Aufheizphase infolge der Desorption starke Konzentrationsschwankungen auftreten, kann auch hier der Reduktionsmittelverbrauch nicht zur Analyse herangezogen werden.

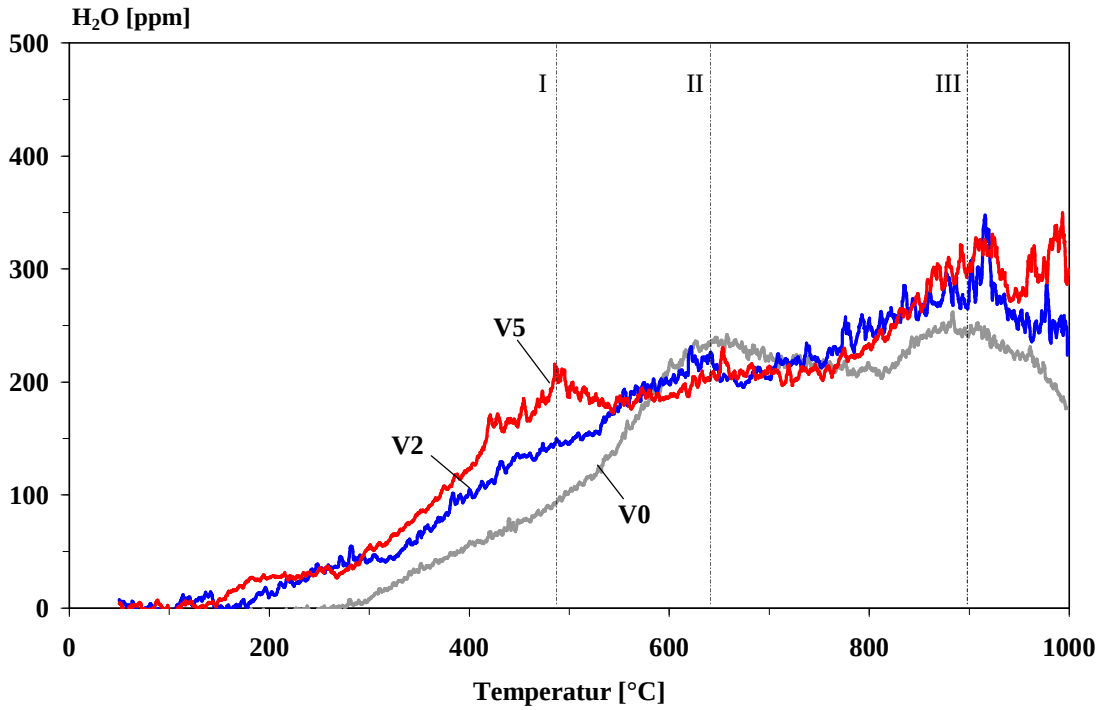


Abb. 7-7: NH_3-TPR-Experimente an den Katalysatoren V0, V2 und V5
Heizrate 5 °C/min

Wie aus Abb. 7-7 hervorgeht, treten drei Desorptionsmaxima (I, II und III) bei etwa 450, 640 und 900 °C auf. Die Reduktion der Vanadium-freien Probe beginnt ab 300 °C. Es werden hier lediglich zwei Desorptionsmaxima bei 640 und 900 °C beobachtet. Das Oxidationsprodukt Wasser tritt an den Vanadium-haltigen Katalysatoren bereits ab 160 °C auf. Neben den auch an Katalysator V0 beobachteten Desorptionsmaxima (II und III) tritt eine zusätzliche Schulter (I) bei etwa 450 °C auf. Durch qualitativen Vergleich der Spektren ergibt sich, daß die insgesamt freigesetzte Wassermenge an V5 am größten ist, gefolgt von V2 und V0. Auch am Ende der TPR ist bei keiner der Proben die Wasserkonzentration auf den Grundwert abgesunken, d.h. die Reduktion ist noch nicht abgeschlossen.

7.3.2 Sprung-Experimente

Die Versuche werden an den beschichteten Wabenkatalysatoren V0, V2 und V5 bei Temperaturen zwischen 150 und 350 °C durchgeführt. Die Probe wird in Inertgas-Atmosphäre zunächst mit NO beaufschlagt. Zu Beginn des eigentlichen Sprung-Experiments wird Ammoniak zudosiert. Der sich nach diesem Sprung gemäß Reaktion 2.1 bildende Stickstoff wird erfaßt und zur Auswertung herangezogen. Da nur geringe Mengen an Stickstoff gebildet werden, erfolgt die Zugabe von NH_3 und NO unter Ar-Atmosphäre.

Die Experimente werden sowohl an oxidierten als auch an zuvor reduzierten Proben durchgeführt. Von einem reduzierten Katalysator wird dann gesprochen, wenn bereits ein Sprungversuch durchgeführt wurde und die Probe nicht anschließend unter O_2-Atmosphäre ausgeheizt wurde. Der Startzustand für das neue Experiment entspricht somit dem Endzustand der Probe nach einem Sprungversuch. Bei Versuchen an reduziertem Katalysator werden NO und NH_3 zeitgleich zudosiert, um eine unbeabsichtigte Reoxidation des Katalysators durch NO vor dem Sprung zu vermeiden. Tab. 7-3 zeigt die Versuchsparameter im Überblick.

Tab. 7-3: Versuchsbedingungen für die Sprungversuche

Temperatur [°C]	150 / 200 / 250 / 300 /325 / 350	
RG [h^{-1}]	25.000	
Ar [l/min]	4	
Edukte vor / nach Sprung:	Oxidierter Katalysator	Reduzierter Katalysator
NH_3 [ppm]	- / 500	- / 500
NO [ppm]	500 / 500	- / 500

Die nach Durchführung des Sprungs erhaltenen Konzentrationen an Edukten und Produkten zeigen bei den Vanadium-haltigen Katalysatoren prinzipiell denselben Verlauf, wobei die produzierten N_2-Mengen bei Katalysator V5 höher ausfallen als die von V2. Abb. 7-8 zeigt ein typisches Sprungexperiment an Katalysator V5, der zum einen in oxidiertem (Experiment A) und zum anderen in reduziertem Zustand (Experiment B) vorliegt.

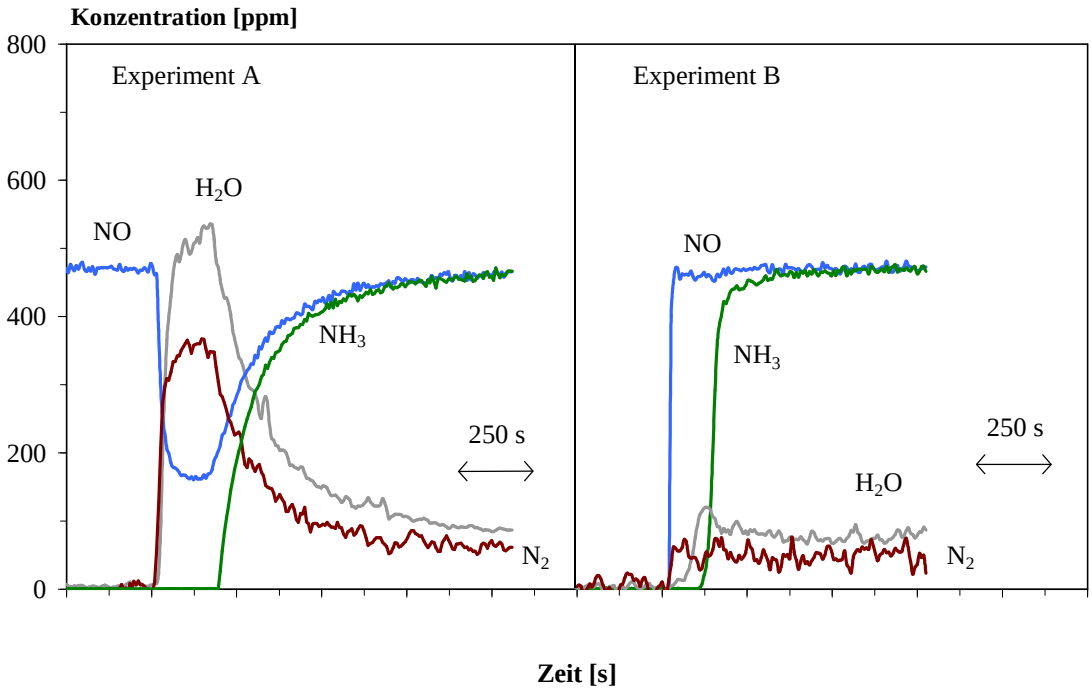


Abb. 7-8: Sprung-Versuch an Katalysator V5, Temperatur 300 °C
Experiment A: Katalysator in oxidiertem Zustand
Experiment B: Katalysator in reduziertem Zustand

Experiment A) mit oxidiertem Katalysator: Nach Zuschalten von NH_3 erfolgt zunächst ein steiler Anstieg des Stickstoff-Signals bei gleichzeitigem Abfall der NO-Konzentration. Nach Durchlaufen des Maximums von rund 350 ppm fällt die N_2-Konzentration auf einen Grundwert ab. Dieser nimmt in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur zu. Im Gegensatz zu N_2 wird das zweite Produkt H_2O etwa 15 s zeitlich versetzt erfaßt. Der Durchbruch von NH_3 tritt stark verzögert auf.

Experiment B) mit reduziertem Katalysator: Beim Einsatz des Katalysators in seiner reduzierten Form zeigt sich ein völlig anderes Verhalten. Ein N_2-Desorptionspeak ist nicht zu beobachten, statt dessen erfolgt eine rasche Einstellung der Gleichgewichtskonzentrationen. Diese entsprechen den Werten am oxidierten Katalysator (Experiment A).

Werden die Experimente am Vanadium-freien Katalysator V0 durchgeführt, wird keine anfängliche N_2-Desorption beobachtet. Unabhängig von der Vorbehandlung ähneln die Konzentrationsverläufe den Experimenten an den reduzierten Vanadium-haltigen Katalysatoren (Experiment B). Auf eine grafische Darstellung wird daher verzichtet.

Zur Beurteilung des Einflusses der Kaliziniertemperatur auf die Redox-Eigenschaften wird ein bei 700 °C getemperter Katalysator V5 untersucht. Abb. 7-9 zeigt die Konzentrations-

verläufe sowohl am oxidierten als auch am reduzierten Katalysator bei einer Temperatur von 300 °C.

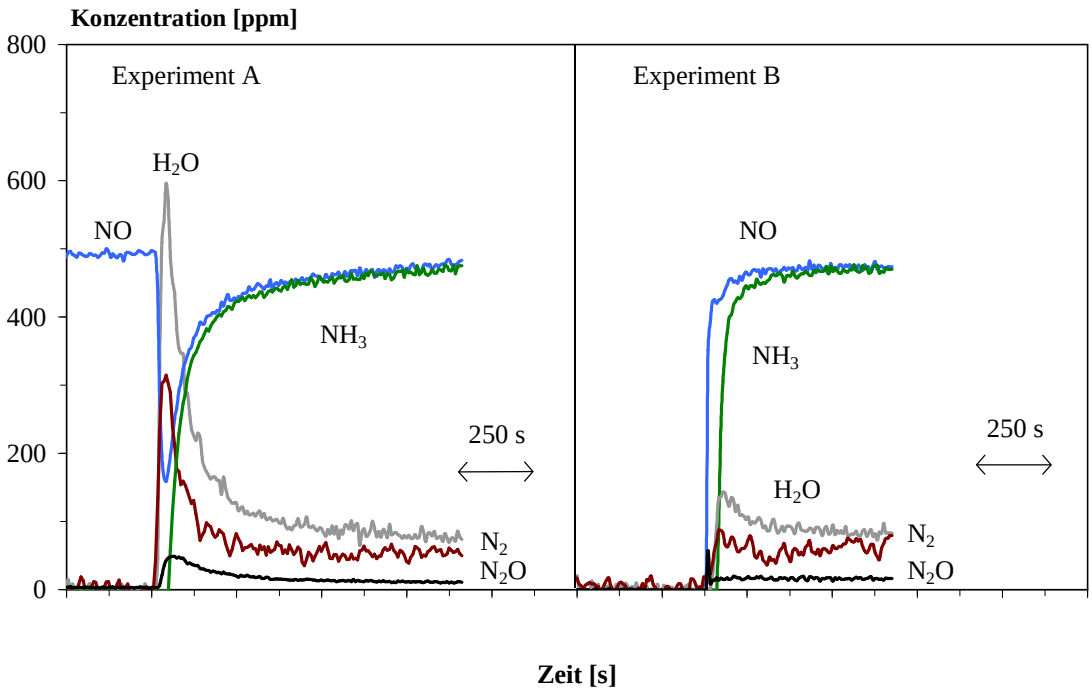


Abb. 7-9: Sprung-Versuch an getempertem Katalysator V5, Temperatur 300°C
Exp. A: Katalysator in oxidiertem Zustand
Exp. B: Katalysator in reduziertem Zustand

Wie zuvor ist auch beim getemperten Katalysator eine anfänglich verstärkte N_2-Desorption zu verzeichnen, allerdings in deutlich vermindertem Umfang. Die maximale N_2-Konzentration liegt mit 280 ppm unter dem Wert des nicht getemperten Katalysators. Der deutlichste Unterschied ist im Abklingen des N_2-Signals zu erkennen, welches hier schneller von statten geht als beim nicht kalzinierten Katalysator. Das H_2O-Signal tritt in etwa zeitgleich zum N_2-Signal auf. Als weiteres Produkt wird N_2O gebildet, das an der frischen Katalysatorprobe nicht detektiert wird. Das Signal durchläuft am oxidierten Katalysator analog zur N_2-Konzentration ein Maximum und sinkt dann auf einen Grundwert von etwa 10 ppm ab. Am reduzierten Katalysator stellt sich derselbe Grundwert unmittelbar nach dem Sprung ein.

Werden die Experimente in Anwesenheit von Sauerstoff (5 Vol.-%) durchgeführt, erfolgt ebenfalls zu Beginn des Experiments der steile Anstieg der N_2-Konzentration (o. Abb.). Es wird allerdings kein Maximum mit anschließender Konzentrationsabnahme durchlaufen. Vielmehr bleibt die N_2-Konzentration konstant auf dem Maximalwert. Ein Unterschied zwischen oxidiertem und reduziertem Katalysator ist dabei nicht erkennbar.

Mit Kenntnis der eingesetzten Katalysatormenge und des Volumenstroms läßt sich nun die anfänglich produzierte N_2-Menge berechnen (vgl. Anhang, Kap. 14.6). In Abb. 7-10 sind die Werte für die Katalysatoren V2 und V5 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

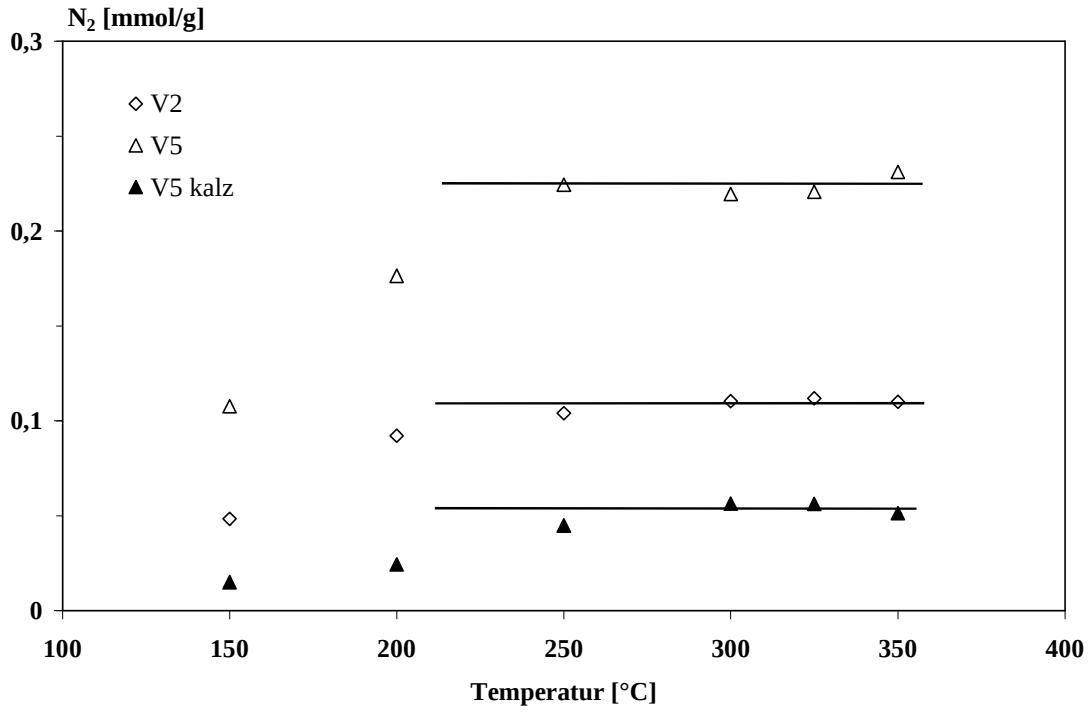


Abb. 7-10: Sprung-Versuche: Anfänglich an den Katalysatoren V2, V5 und kalziniertem V5 produzierte N_2-Menge (durchgezogene Linien: Durchschnittswerte ab T = 250 °C)

Zunächst erfolgt ein Anstieg der anfänglich produzierten Stickstoffmenge mit der Temperatur, ab etwa 250 °C wird ein konstanter Wert erreicht. Dieser ist abhängig vom Vanadium-Anteil und von der Kalziniertemperatur der Katalysatoren. An V5 wird gegenüber V2 in etwa die doppelte Menge an N_2 produziert. Die für den getemperten Katalysator V5 bestimmte N_2-Menge beträgt lediglich etwa 20 % des nicht getemperten Katalysators.

Wie in Kap. 4.3.7 beschrieben, kann nun die Anzahl $n(V{=}O)_{Sprung}$ dieser Zentren bestimmt werden, wenn angenommen wird, daß für die Bildung eines jeden Moleküls Stickstoff zwei auf der Katalysatoroberfläche befindliche benachbarte (V-O)-Zentren notwendig sind. Diese werden im folgenden als aktive (V=O)-Bindungen bezeichnet. Aus der Kenntnis dieser wird über Gl. 4.6 die Anzahl der auf dem Katalysator befindlichen theoretischen Monolagen an V_2O_5 abgeschätzt. In Tab. 7-4 sind diese Werte den V_2O_5-Mengen gegenübergestellt, welche über die Zusammensetzung der Sol/Gel-Ansätze (Kap. 6.2) bekannt sind.

Tab. 7-4: Übersicht zu den experimentell ermittelten (V=O)-Bindungen und den über die zugegebene V_2O_5-Menge ermittelten

	V2	V5	V5 kalz
$n(V=O)_{Sprung}$ [mmol/g]	0,11	0,21	0,05
$V_2O_{5\ Sol\text{-}Gel}$ [mmol/g]	0,10	0,20	0,20
Anzahl Monolagen N_{mono}	≤ 1	≤ 1	~ 4

Bei den Katalysatoren V2 und V5 zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der aus der zugegebenen Menge an V_2O_5 berechneten und der über Sprung-Experimente ermittelten Anzahl der (V=O)-Bindungen. Dagegen werden bei getempertem Katalysator V5 durch Sprung-Experimente deutlich weniger (V=O)-Bindungen ermittelt. Für die Katalysatoren V2 und V5 errechnen sich somit V_2O_5-Verteilungen im Bereich von maximal einer Monolage. Für die kalzinierte Probe V5 dagegen werden etwa 4 Monolagen ermittelt.

7.4 Diskussion der Ergebnisse

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Katalysatoren werden mittels DRIFT-Spektroskopie, thermoanalytischer Methoden und Sprung-Experimenten charakterisiert. Ziel dieser Untersuchungen ist es, die für den Ablauf der SCR-Reaktion verantwortlichen Zentren zu identifizieren, wodurch sich Rückschlüsse auf die zu erwartende katalytische Aktivität ziehen lassen. Nachfolgend werden die ermittelten Gemeinsamkeiten, aber auch die resultierenden Unterschiede diskutiert.

Wie sich durch TPD-Experimente zeigt, sind alle untersuchten Katalysatoren in der Lage, NH_3 zu sorbieren. Das breite Desorptionssignal über einen weiten Temperaturbereich von etwa 300 °C deutet zudem darauf hin, daß Ammoniak nicht nur an einem Speicherzentrum, sondern an verschiedenen Zentren gebunden vorliegt. An Katalysator V5 wird die insgesamt größte Ammoniak-Menge adsorbiert (ca. 0,3 mmol/g Kat), gefolgt von V2 und V0, welche in etwa die gleiche NH_3-Menge sorbieren (ca. 0,2 mmol/g Kat). Dieses Ergebnis spricht dafür, daß V5 eine größere Anzahl saurer Oberflächengruppen besitzt als V0 bzw. V2, wodurch eine höhere Speicherkapazität für das basische Ammoniak resultiert.

Zahlreiche Autoren beschäftigen sich mit der Adsorption von Ammoniak an Katalysatoren bestehend aus V_2O_5 [59], TiO_2 / V_2O_5 [24] und TiO_2 / WO_3 / V_2O_5 [43 / 60]. Bei TPD-Experimenten werden Desorptionskurven erhalten, welche prinzipiell mit den im Rahmen der

vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnissen übereinstimmen. Die Sorption erfolgt dabei sowohl an Lewis- als auch an Brønsted-Säurezentren, wobei die Vanadium- und Wolframoxide hauptsächlich Brønsted-Säurezentren bereitstellen. Bei TiO_2 sind dagegen die Lewis-Zentren vorhanden (Abb. 7-11). Die Existenz mehrerer unterschiedlicher Adsorptionszentren und damit verbundener Bindungszustände führt schließlich zu den beobachteten breiten Desorptionssignalen.

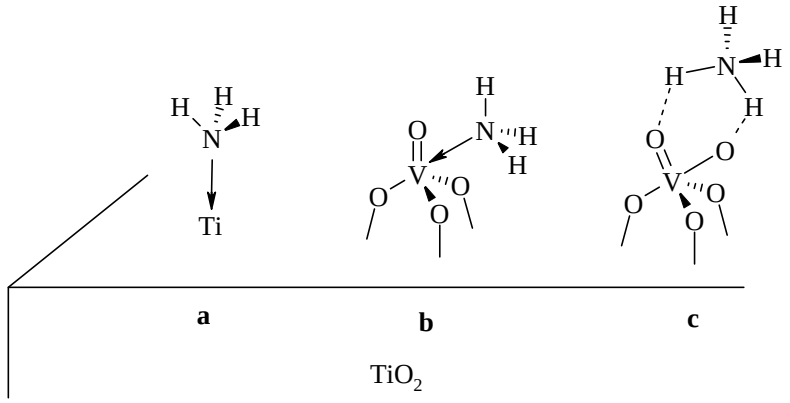


Abb. 7-11: Sorption von NH_3: a) Ti-Lewis-Säurezentrum b) V-Lewis-Säurezentrum c) V-Brønsted-Säurezentrum

Während der TPD kommt es zusätzlich auch zur Freisetzung von H_2O. Am Vanadium-freien Katalysator V0 werden nur geringe Mengen detektiert. Experimente an V2 und vor allem an V5 führen dagegen zu einer weitaus stärkeren H_2O-Desorption. Da die Proben vor den TPD-Experimenten bei 500 °C ausgeheizt werden, ist dies nicht durch das Freisetzen von zuvor physi- oder chemisorbiertem H_2O zu erklären. Die Beaufschlagung und der Aufheizvorgang erfolgen unter Inertgasatmosphäre, so daß auch eine Oxidation von NH_3 durch gasförmigen Sauerstoff auszuschließen ist. Da die Wasserdesorption zudem nur an den Vanadium-haltigen Proben auftritt, werden die Vanadiumoxide als die bei dieser Reaktion eigentlich aktive Komponente identifiziert. Ursache für diese H_2O-Freisetzung scheint also eine Oxidation chemisorbierter NH_3-Spezies durch den Sauerstoff terminaler (V-O)-Gruppen zu sein. Diese werden dabei nach Gl. 7.2 reduziert. Da weder die Bindungszustände von NH_3 noch die exakte Zusammensetzung bzw. Verteilung der Vanadiumoxide auf dem Katalysator bekannt sind, kann keine Aussage darüber getroffen werden, zu welcher Oxidationsstufe die Vanadiumoxide reduziert werden.

Neben der Sorption von NH_3 wird auch die Sorption der Stickstoffoxide auf den Katalysatoren untersucht. Es zeigt sich, daß NO an oxidierten Proben nicht sorbiert wird, denn bei der TPD wird keinerlei Desorption von NO oder NO_2 festgestellt. Diese Beobachtung steht in

Einklang mit Ergebnissen von Inomata et al. sowie weiteren Autoren [28 / 29 / 58], wonach es zu keinen oder nur sehr geringen Wechselwirkungen zwischen NO und Katalysatoren des untersuchten Systems kommt.

Eine Adsorption von NO_2 erfolgt an allen Proben im etwa gleichen Umfang, die Katalysatoren weisen allerdings unterschiedliche Adsorptionszentren auf. Es werden insgesamt drei verschiedene Desorptionsmaxima (A, B, C) identifiziert, wobei an V0 nur B und C vorhanden sind (vgl. Abb. 7.2). Maximum C ist an diesem Katalysator am stärksten ausgeprägt. Mit steigendem Vanadium-Gehalt, d.h. mit zunehmender Bedeckung der Trägerkomponente TiO_2 / WO_3 durch Vanadiumoxide (vgl. Kap. 4.3.3) werden diese Speicherzentren verdrängt, so daß es sich bei C um die Adsorption von NO_2 an TiO_2 oder WO_3 handeln könnte. In etwa gleichem Maße wie diese Zentren verschwinden, erfolgt eine Zunahme der Sorptionszentren B bei V2 und V5. Im Vergleich zu V0 findet hier die Desorption bei einer um etwa 10 °C höheren Temperatur statt. Dies legt die Vermutung nahe, daß es sich bei V0 und V2 bzw. V5 entweder um unterschiedliche Sorptionszentren handelt oder auch eine Überlagerung der Desorptionssignale verschiedener Zentren auftritt. Bei den Adsorptionszentren A und B der Vanadium-haltigen Katalysatoren scheint es sich um Wechselwirkungen von NO_2 mit den Vanadiumoxiden zu handeln. Das Signal A tritt erst bei hoher Vanadiumbedeckung auf. An V2 ist aufgrund geringer Vanadiumbeladung eine monodisperse Verteilung mit einem hohen Anteil an monomeren Vanadyl-Spezies zu erwarten, dagegen kann es an V5 in verstärktem Ausmaß zur Ausbildung von Polyvanadaten oder auch kristallinem Vanadiumoxid kommen [44 / 45]. Ob es sich bei Speicherzentrum A tatsächlich um derartige Sorptionsplätze handelt und welche Bindungsverhältnisse zwischen NO_2 und der Katalysatoroberfläche vorliegen, kann im Rahmen der Experimente nicht geklärt werden. Ramis et al. [61 / 62] beobachten bei Adsorptionsexperimenten von NO_2 an TiO_2 / V_2O_5 die Bildung von Nitraten sowohl an Titan- als auch an Vanadium-Zentren. Mittels DRIFT-Messungen werden ein- und zweizähnige Nitrat-Spezies identifiziert. Aufgrund ähnlicher Lewis-Acidität der beiden Metallkationen kann allerdings nicht unterschieden werden, welche Spezies zu welchen Anteilen vorliegen. Durch Vergleich der thermischen Stabilität dieser Nitrate mit der von Nitraten auf reinen TiO_2-Proben zeigt sich eine höhere Beständigkeit der Nitrate auf der TiO_2-Oberfläche. Kantcheva et al. [63] bestätigen durch DRIFT-Experimente ebenfalls die Bildung von Nitraten auf TiO_2 / V_2O_5-Katalysatoren, wobei bevorzugt V^{5+}-OH-Gruppen reagieren:

$$2\ V^{5+}\text{-}OH^- + 3\ NO_2 \rightleftharpoons 2\ V^{5+}\text{-}NO_3^- + H_2O + NO \qquad [7.3]$$

Festzuhalten bleibt, daß durch die Zugabe von Vanadiumoxiden neue Speicherzentren für NO_2 generiert werden. Die von diesen Zentren sorbierte NO_2-Menge nimmt mit dem Vanadium-Anteil zu, die Speicherzentren der Trägeroxide werden mit steigender Beladung an Vanadiumoxiden überdeckt.

Neben der Sorptionsfähigkeit für die an der SCR-Reaktion beteiligten Gase werden die Katalysatoren auch auf ihre Redox-Eigenschaften untersucht. Die in Kap. 7.2 vorgenommenen DRIFT-Messungen ergeben, daß die bei 500 °C kalzinierten Xerogele eine charakteristische Absorptionsbande bei 980 cm^{-1} aufweisen. Das Signal kann der Streckschwingung von terminalen (W=O)- und (V=O)-Bindungen zugeordnet werden [23 / 56 / 57]. Diese Bande ist beim Vanadium-freien Katalysator V0 nur schwach ausgeprägt. Mit steigendem Vanadium-Gehalt nimmt deren Intensität zu, so daß die Absorption an den untersuchten Katalysatoren charakteristisch für das Vorliegen terminaler (V=O)-Bindungen ist. Duffy et al. bestätigen diese Beobachtung und führen diese auf das Vorliegen von Vanadiumoxiden im Monolagenbereich zurück. Die Streckschwingung der (V=O)-Bindungen von kristallinem V_2O_5 tritt bei Wellenzahlen von 1030 cm^{-1} auf [20 / 28] und wird bei den untersuchten Katalysatoren nicht nicht beobachtet. Dies ist ein klares Indiz für die hohe Dispersion der Vanadiumoxide. Werden die Katalysatorproben vor Aufnahme des Spektrums mit NH_3 reduziert, verringert sich die Intensität der Absorptionsbande bei 980 cm^{-1}. Dies spricht für eine Reduktion der (V=O)-Bindungen. Inomata et al. [47] können durch ihre DRIFT-Untersuchungen belegen, daß die (V=O)- zu (V-OH)-Gruppen reduziert werden. In diesem Zuge müßte eine Intensitätserhöhung der Absorption im Wellenzahlenbereich um 3400 cm^{-1} zu erkennen sein, welche jedoch bei den experimentellen Bedingungen zu gering ausgeprägt ist.

Die Redox-Eigenschaften der Katalysatoren werden mit Hilfe von TPR-Experimenten charakterisiert, bei denen die Katalysatoren mit H_2 und NH_3 reduziert werden. Die Reduktion mit Wasserstoff führt zu insgesamt vier Desorptionsmaxima des Reaktionsprodukts Wasser. Nach Durchlaufen der jeweiligen Maxima kommt es nicht zu einem Rückgang der Wasserkonzentration auf den Nullwert, so daß die einzelnen Reduktionstufen nicht vollständig getrennt und eindeutig unterschieden werden können. Somit sind die Versuche der Zuordnung der Desorptionsmaxima zu Redoxzentren rein qualitativer Natur. Das erste Maximum bei etwa 480 °C wird lediglich an den Katalysatoren V2 und V5 nachgewiesen, d.h. es handelt sich hierbei um die Reduktion von Vanadiumoxiden. Reiche et al. [64] führen Untersuchungen an kommerziellen SCR-Katalysatoren ähnlicher Zusammensetzung durch. Sie können belegen, daß bei Temperaturen von etwa 380 bis 480 °C die Reduktion von Mono- und Polyvanadaten im Submonolagenbereich erfolgt. Wolframate werden dagegen bei

etwa 650 bis 750 °C reduziert, so daß das zweite Desorptionsmaximum der Reduktion dieser Zentren zugeordnet werden kann. Beim dritten Desorptionsmaximum wird ein Unterschied im Redoxverhalten zwischen V0 und V2 einerseits und V5 andererseits deutlich. Es kommt zur Verschiebung der Desorptionstemperatur von 810 °C (V0 und V2) zu einem etwa 40 °C niedrigeren Wert (V5). Die Verschiebung des Desorptionssignals kann von strukturellen Änderungen infolge von Phasenumwandlungen herrühren. Zur Untersuchung dieses Befundes wird das Desorptionsspektrum mit dem einer bei 700 °C thermisch gealterten Probe V5 verglichen. Wie in Kap. 6 gezeigt, besitzt von den verwendeten Katalysatoren V5 die geringste thermische Stabilität. Diese korreliert mit einer Phasenumwandlung von der Anatas- in die Rutil-Modifikation. Durch XRD-Untersuchungen wird hier belegt, daß damit die Ausbildung von kristallinen WO_3-Strukturen verbunden ist. Über die Abschätzung der Anzahl von V_2O_5-Monolagen ergeben sich zudem Hinweise auf das Vorliegen von dreidimensionalen, u. U. sogar kristallinen V_2O_5-Strukturen, welche aufgrund der geringen Vanadium-Beladung nicht durch XRD nachgewiesen werden. Die Desorption von Wasser setzt bei der gealterten Probe erst im höheren Temperaturbereich ein und die an den frischen Proben von V2 und V5 beobachteten Maxima I und II verschwinden. Statt dessen wird ein Desorptionsmaximum bei etwa 750 °C ermittelt sowie ein zweites bei etwa 930 °C. Unter der Annahme, daß die Desorptionsmaxima I und II von der Reduktion terminaler (V=O)- bzw. (W=O)-Bindungen monomerer bzw. polymerer Vanadate und Wolframate herrühren, erklärt sich auch der Rückgang der Maxima I und II bei TPR-Experimenten an der thermisch gealterten Probe. Durch die Phasenumwandlung Anatas zu Rutil kommt es zum Verlust der zweidimensionalen V_2O_5- und WO_3-Strukturen, statt dessen bilden sich kristalline Inseln des jeweiligen Oxids oder auch Mischkristalle aus [18 / 65]. Laut Literatur [20] verschieben sich die Reduktionstemperaturen bei Ausbildung kristalliner Vanadate bzw. Wolframate im Vergleich zu Monolagen zu höheren Werten hin. Diese Temperaturen sind stark von den experimentellen Bedingungen (z.B. H_2-Gehalt, Volumenstrom und Heizrate) abhängig und bewegen sich bei kristallinen Vanadiumoxiden zwischen 650 °C und 800 °C [64 / 66] und bei Wolframoxiden zwischen 750 und 900 °C [53 / 64].

Nach Durchlaufen des vierten Maximums sinkt die Wasserkonzentration nicht auf den Nullwert ab, die Reduktion des Katalysators ist also noch nicht vollständig. Nach Reiche et al. [64] ist bei etwa 800 °C die Reduktion der Vanadiumoxide und bei 950 °C die der Wolframoxide abgeschlossen. Dabei wird V_2O_5 bis zu V_2O_3 reduziert, WO_3 bis zu metallischem Wolfram. Die weitere Desorption von Wasser erfolgt durch die Reduktion von

TiO_2, welche bei 1000 °C noch nicht abgeschlossen ist. Somit können die Desorptionsmaxima (vgl. Abb. 7-5) qualitativ der Reduktion folgender Spezies zugeordnet werden:

- Maximum I: Reduktion von Mono- und Polyvanadaten im Monolagenbereich
- Maximum II: Reduktion von Polywolframaten im Monolagenbereich
- Maximum III: Reduktion von kristallinem V_2O_5 oder WO_3
- Maximum IV: Reduktion von kristallinem WO_3 oder TiO_2

Auch bei der Reduktion der Katalysatoren mit Ammoniak zeigen diese ein unterschiedliches Reduktionsverhalten, wobei auch hier eine Abhängigkeit von der Vanadium-Beladung erkennbar ist. Die Wasserabspaltung beginnt an V2 und V5 bereits unterhalb 200 °C, an V0 bei 300 °C, also bei deutlich tieferen Temperaturen als dies bei Zudosierung von Wasserstoff der Fall ist. An den Vanadium-haltigen Katalysatoren kann eine Desorptionsschulter (V2) bzw. ein Maximum (V5) bei etwa 450 °C identifiziert werden. V0 weist kein solches Maximum auf. Dies bedeutet, daß auch unter Verwendung des Reduktionsmittels Ammoniak zunächst die Reduktion der Vanadiumoxide erfolgt. Eine genauere Charakterisierung der TPD-Spektren erscheint aufgrund der sehr geringen Auflösung der weiteren Desorptionssignale insbesondere von V2 und V5 wenig sinnvoll.

Zur Bestimmung der an der SCR-Reaktion beteiligten Redox-Zentren dienen Sprungversuche. Unter den experimentellen Bedingungen kommt lediglich Reaktion 2.1 zum Tragen, so daß eine Reoxidation des Katalysators durch Sauerstoff gemäß des Katalysekreislaufs nach Inomata [47] ausgeschlossen ist. Die Experimente werden dabei sowohl an Katalysatoren im oxidierten als auch im reduzierten Zustand durchgeführt. Aus der anfänglich produzierten Stickstoffmenge wird die Anzahl der an der SCR-Reaktion beteiligten Redox-Zentren bestimmt. Es zeigt sich, daß diese eindeutig mit der Anwesenheit von Vanadiumoxiden gekoppelt ist. An V0 wird unabhängig vom jeweiligen Oxidationszustand keine anfängliche N_2-Desorption beobachtet. Daraus wird geschlossen, daß TiO_2 bzw. WO_3 nicht maßgeblich als Redoxzentren an der SCR-Reaktion beteiligt sind. An oxidierten Vanadium-haltigen Katalysatoren V2 und V5 werden N_2-Signale erhalten, welche vom zeitlichen Verlauf gut mit den theoretisch zu erwartenden Kurven aus Abschnitt 4.3.7 übereinstimmen. Die reduzierten Proben führen zu keinem Desorptionspeak von N_2. Da das N_2-Signal nur an den Vanadium-haltigen Katalysatoren in oxidiertem Zustand auftritt, wird gefolgert, daß die Vanadiumoxide die an der SCR-Reaktion beteiligten Redox-Zentren bereitstellen. Die N_2-Konzentration geht nicht wieder auf den anfänglichen Nullwert zurück, sondern es stellt sich ein stationärer Wert über Null ein. Da sich in der Reaktionsmischung kein Sauerstoff befindet, um den Katalyse-

kreislauf zu schließen, muß die Reoxidation des Katalysators durch das Oxidationsmittel NO erfolgen. Es zeigt sich, daß NO ist im Vergleich zu O_2 ein schwächeres Oxidationsmittel ist, da die stationär produzierte Stickstoff-Menge deutlich geringer als in Anwesenheit von Sauerstoff ist. Der Vergleich von DRIFT-Untersuchungen an oxidierten und reduzierten Katalysatoren belegt, daß an reduzierten Katalysatorproben keine oder nur noch wenige terminale (V=O)-Bindungen vorhanden sind (s.o.). Die Berücksichtigung dieser Ergebnisse führt zum Schluß, daß das Vorliegen dieser Bindungen demnach für den Ablauf der Reaktion entscheidend ist. Befinden sich die Katalysatoren im reduzierten Zustand, kann daher kein anfänglicher Desorptionspeak auftreten. Da nun die terminalen (V=O)-Bindungen als die eigentlich katalytisch aktiven Komponenten identifiziert sind, wird unter der Kenntnis der anfänglich produzierten Stickstoff-Menge die Anzahl dieser Bindungen berechnet. Während unterhalb von 250 °C eine gewisse Temperaturabhängigkeit für die anfänglich produzierte N_2-Menge festgestellt wird, sind die Werte bei höherer Temperatur konstant. Dabei wird an V5 etwa die doppelte Menge an N_2 als bei V2 detektiert, was mit der doppelten Vanadium-Beladung des Katalysators korreliert. Beim Vergleich der daraus berechneten Anzahl der an der SCR-Reaktion beteiligeten (V=O)-Bindungen mit der theoretisch maximal möglichen Anzahl zeigt sich bei den Katalysatoren V2 und V5 eine sehr gute Übereinstimmung. Bei der theoretisch maximalen Anzahl der (V=O)-Bindungen wird davon ausgegangen, daß Vanadiumoxid in Form einer Monolage auf dem Trägeroxid vorliegt. Aus der sehr guten Übereinstimmung zwischen Theorie und experimentellen Befunden wird der Schluß gezogen, daß Vanadiumoxid bei V2 und V5 in Monolagenform verteilt auf dem Trägeroxid vorliegt. Ein weiteres Indiz dafür sind die Ergebnisse der DRIFT-Untersuchungen mit Absorptionsbanden bei 980 cm^{-1} (s.o.). Die Durchführung von Sprungversuchen an einer thermisch gealterten Probe führt zu prinzipiell ähnlichen Resultaten, allerdings findet die N_2-Bildung in deutlich geringerem Umfang statt. Die bei 700 °C kalzinierte Probe V5 scheint trotz gleicher Vanadium-Beladung wie die frische Probe deutlich weniger terminale (V=O)-Bindungen aufzuweisen, da die desorbierte N_2-Menge auf etwa 20 bis 25 % des zu erwartenden Werts zurückgegangen ist. Somit berechnet sich eine Anzahl an Monolagen auf etwa 4, d.h. es haben sich dreidimensionale Strukturen ausgebildet. Die bei den Sprungversuchen an dieser Probe gemessenen N_2O-Konzentrationen deuten ebenfalls darauf hin. Ozkan et al. [29 / 30] führen eine verstärkte Tendenz zur N_2O-Bildung auf das Vorhandensein kristalliner Strukturen zurück.

8 Untersuchungen zur katalytischen Aktivität

In den Kapiteln 6 und 7 können eine Reihe von charakteristischen Merkmalen der Katalysatoren herausgearbeitet werden. Als aktive Redoxzentren werden terminale (V=O)-Gruppen erkannt. Nun wird untersucht, inwiefern diese Eigenschaften die Aktivität und Selektivität beeinflussen. Durch Messungen unter stationären Bedingungen wird zunächst das Verhalten der Katalysatoren bezüglich der Reduktionsmittel-Oxidation untersucht, darauf folgt die Bestimmung der SCR-Aktivität. Hierbei wird besonderes Augenmerk auf den Einfluß des NO_2-Anteils Ξ im Abgas gelegt. Die thermodynamischen Betrachtungen in Kap. 4.1 zeigen, daß unter realen Bedingungen NO_2-Anteile von nahezu 100 % möglich sind.

Zur Untersuchung der Aktivität der hergestellten Trägerkatalysatoren wird die in Kap. 5 beschriebene Versuchsapparatur verwendet. Hier werden NO_x und das Reduktionsmittel NH_3 einem sauerstoffreichen Modellgas beigemischt, welches die Abgaszusammensetzung eines mager betriebenen Motors simulieren soll. Der Gesamtvolumenstrom beträgt bei allen Untersuchungen 4 l/min. Dies entspricht bei einem Katalysatorvolumen von 9400 mm^3 unter Standardbedingungen einer Raumgeschwindigkeit RG von 25.000 h^{-1}. Die Experimente werden in einem Temperaturbereich von 150 bis 500 °C in Schritten von 50 °C durchgeführt. Da der Temperaturbereich unterhalb von 200 °C als besonders kritisch gilt, wird zusätzlich die Aktivität bei 175 °C bestimmt. Um Einflüsse durch Sorptionseffekte auszuschließen, werden die Temperaturen sowohl aufheizend als auch abkühlend angesteuert. In Tab. 8-1 sind die Versuchsbedingungen zusammengefaßt.

Tab. 8-1: Versuchsbedingungen und Zusammensetzung des Simulatgases

Temperaturbereich	150 – 500 °C
RG	25.000 h^{-1}
NO_x	500 ppm
Ξ	0 – 1,0
NH_3	500 ppm
H_2O	0 bzw. 2 Vol.-%
O_2	5 Vol.-%
N_2	Rest

Wie oben erwähnt, erfolgen die Messungen unter stationären Bedingungen. Diese sind dann erreicht, wenn sich die Edukt-Konzentrationen nach Katalysator innerhalb von 15 min um

weniger als 1 % des Eingangswerts, also um weniger als 5 ppm ändern. Bei der Auswertung wird nach den Gleichungen 4.8 und 4.9 der NH_3- sowie der NO_x-Umsatz bestimmt. Als weiteres Beurteilungskriterium wird die Detektion von N_2O herangezogen. In den folgenden Diagrammen sind aufeinanderfolgende Meßpunkte zur besseren Übersicht durch Linien miteinander verbunden.

8.1 Voruntersuchungen: Einfluß von Nebenreaktionen

Zur Beurteilung der SCR-Aktivität ist zu überprüfen, ob die Meßergebnisse durch Nebenreaktionen beeinflußt werden.

8.1.1 Blindreaktionen

Als Blindreaktionen werden Gasphasenreaktionen sowie Wandreaktionen bezeichnet. Diese Reaktionen können zu einer Verfälschung der Ergenisse führen, so daß zunächst dieser Einfluß untersucht wird. Hierzu werden Aktivitätsmessungen an den Reaktoren in leerem Zustand durchgeführt. Bei einem NO_2-Anteil Ξ von 0 kann über den gesamten Temperaturbereich keine Änderung der Gaszusammensetzung beobachtet werden. Auf eine Darstellung wird daher verzichtet. Im Gegensatz dazu werden bei NO_2-Anteilen Ξ von 0,5 und 1,0 oberhalb von 350 °C geringfügige NH_3- und NO_x-Umsätze von maximal 0,1 bzw. -0,1 verzeichnet (Abb. 8-1).

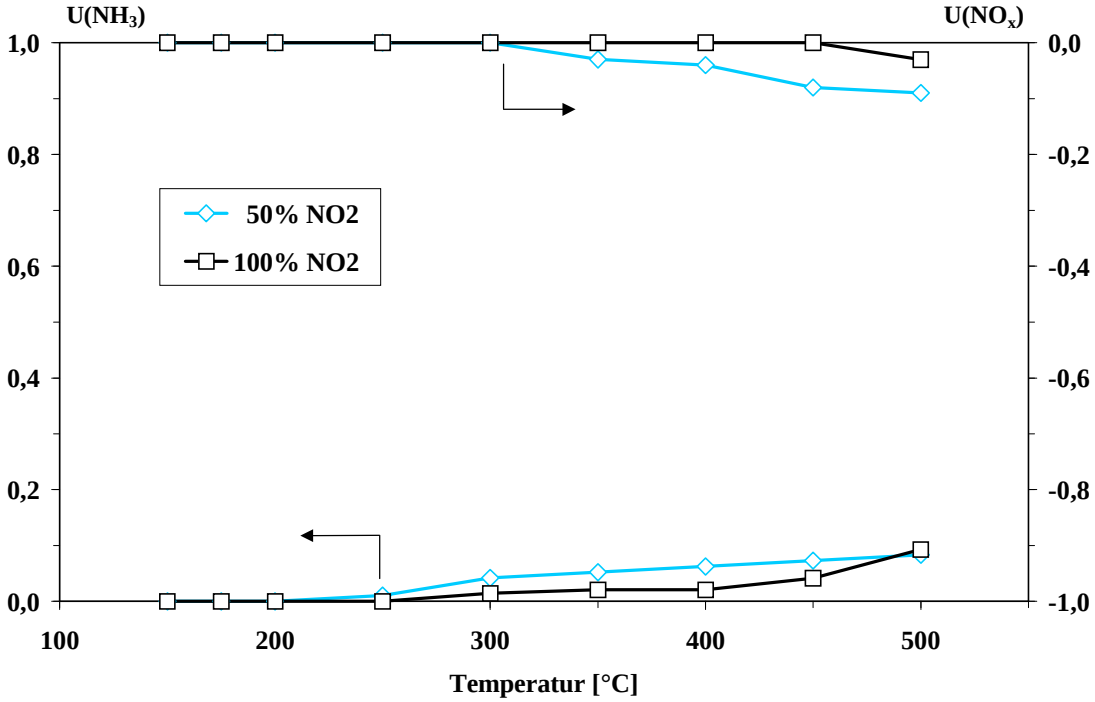


Abb. 8-1: Blindreaktionen im leeren Ströhmungsrohr

Der NO_x- bzw. NH_3-Umsatz ist bei äquimolarem NO / NO_2-Verhältnis Ξ etwas höher als bei Dosierung von NO_2. Die formal negativen NO_x-Umsätze lassen darauf schließen, daß NH_3 gemäß Gl. 2.8 zu NO_x oxidiert wird. Da die katalysierten Reaktionen bereits bei wesentlich tieferen Temperaturen ablaufen und die dabei erzielten Umsätze deutlich höher ausfallen, ist die Beeinflussung der Meßergebnisse durch Blindreaktionen vernachlässigbar.

8.1.2 NO/NO_2-Gleichgewicht

Bei den Aktivitätsmessungen an SCR-Katalysatoren wird der NO_2-Anteil Ξ von 0 bis 1 variiert. Allerdings kann dieser am SCR-Katalysator durch katalytische Effekte beeinflußt bzw. verfälscht werden, bedingt durch die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts. Zur Prüfung dieses Sachverhalts wird NO_x bei Ξ = 0 und 1 aufgegeben und die Zusammensetzung nach Reaktor in Abhängigkeit von Katalysator und der Temperatur ermittelt. Der O_2-Gehalt beträgt 5 Vol.-% (Abb 8.2). Die Messungen erfolgen ohne die Anwesenheit von H_2O.

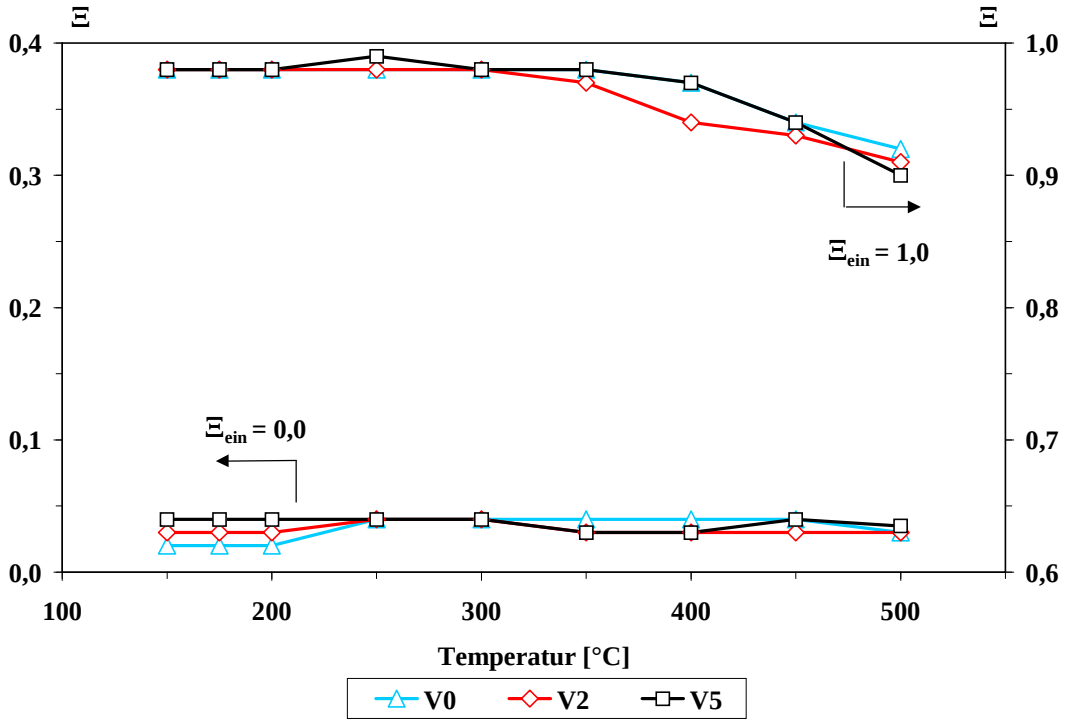


Abb. 8-2: Beeinflussung des NO / NO_2-Gleichgewichts durch die Katalysatoren V0, V2 und V5

Wird lediglich NO aufgegeben (Ξ = 0), so kommt es zu einer nur sehr geringen Beeinflussung des NO / NO_2-Verhältnisses Ξ. Die Erhöhung des ursprünglichen Wertes von 0,02 auf maximal 0,04 ist unabhängig vom jeweils verwendeten Katalysator und fällt vernachlässigbar

gering aus. Bei einem Eingangswert von Ξ = 1 kommt es bei Temperaturen oberhalb von 350 °C zu einem Zerfall von NO_2 in NO. Dieser Zerfall ist ebenfalls von geringem Ausmaß und unabhängig vom Katalysator. Die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts (vgl. Abb. 4.1) wird durch keinen der Katalysatoren ermöglicht, die Abweichung von der ursprünglich aufgegebenen Eingangskonzentration beträgt maximal 10 %.

Der Einfluß der Temperatur auf das NO / NO_2-Verhältnis wird größer, wenn die Versuche in Abwesenheit von O_2 erfolgen. Da in Kap. 10.1 der Einfluß des O_2-Gehalts auf die SCR-Reaktion untersucht wird, ist eine Berücksichtigung des NO_2-Zerfalls unter diesen Bedingungen notwendig. In Abb. 8-3 wird das Verhalten von V5 dargestellt.

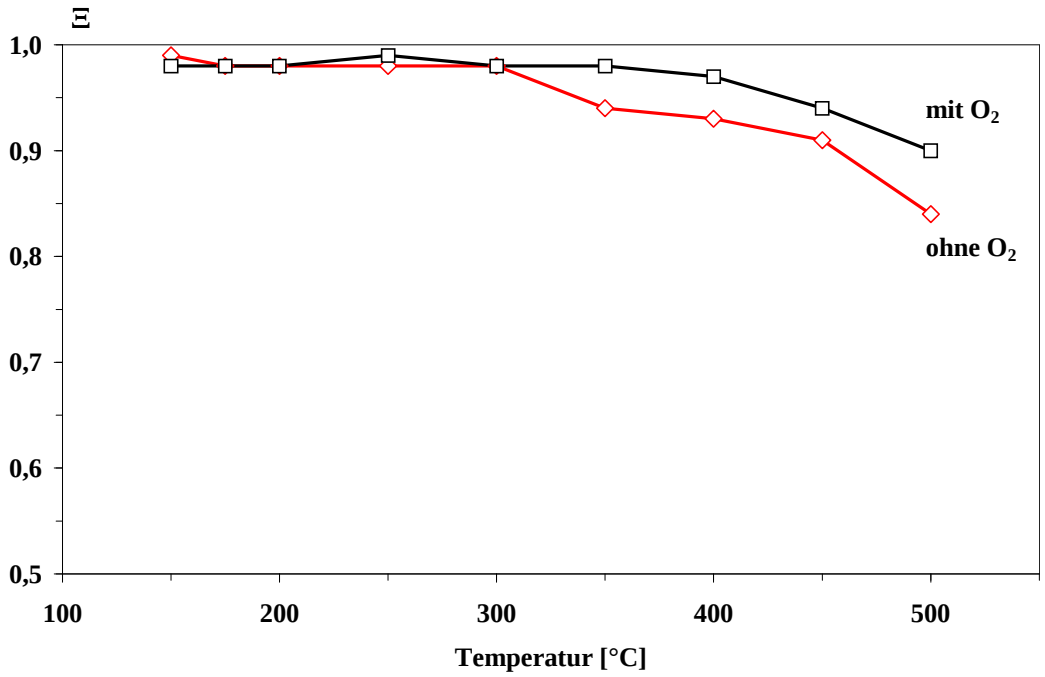


Abb. 8-3: Beeinflussung des NO / NO_2-Gleichgewichts durch Katalysator V5 durch O_2

Bei Abwesenheit von O_2 beginnt sich NO_2 bereits bei etwa 350 °C zu zersetzen. Bei höherer Temperatur erfolgt ein etwas stärkerer Abfall von Ξ, bei 500 °C liegen noch etwa 85 % der ursprünglich aufgegebenen NO_2-Menge vor.

8.1.3 Oxidation von NH_3

Die Oxidation von NH_3 stellt eine unerwünschte Nebenreaktion beim SCR-Verfahren dar, da diese zu einem überstöchiometrischen Reduktionsmittelverbrauch führt. Neben der Bildung von N_2 kann die Oxidation auch zu den Produkten N_2O und NO führen (Gl. 2.7 und 2.8). Die

Katalysatoren sollten daher neben einer möglichst hohen SCR-Aktivität über eine nur geringe NH_3-Oxidationsaktivität verfügen. Die Messungen werden in Abwesenheit von Wasser durchgeführt, da hier mit dem stärksten Einfluß zu rechnen ist [56] (Abb. 8-4 bis 8-5).

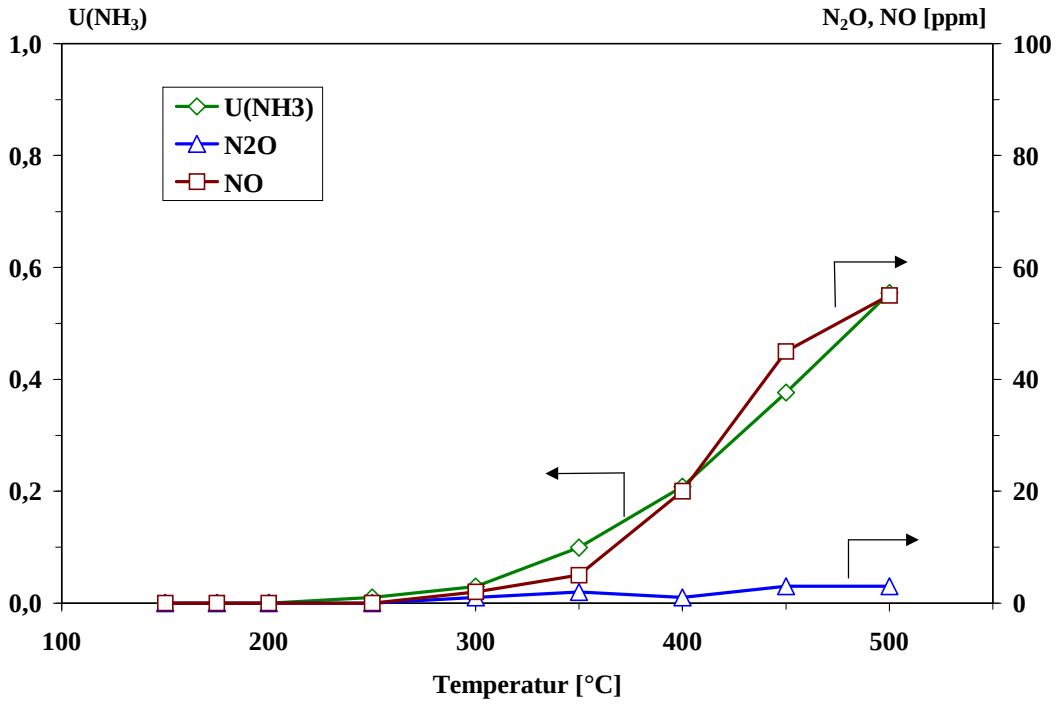


Abb. 8-4: NH_3-Oxidation an Katalysator V0

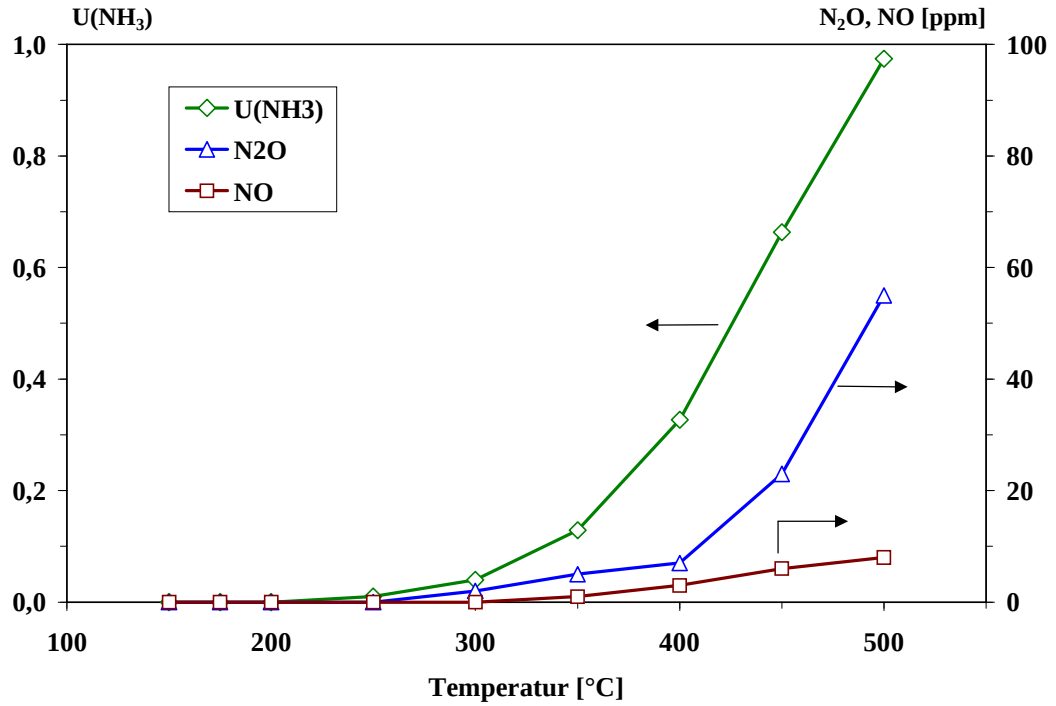


Abb. 8-5: NH_3-Oxidation an Katalysator V2

An Katalysator V0 wird NH_3 bei Temperaturen oberhalb von 300 °C umgesetzt. Dabei kommt es zur Bildung von NO. N_2O wird dagegen nur in äußerst geringem Umfang detektiert. Der maximale NH_3-Umsatz beträgt etwa 0,55 bei 500 °C. Katalysator V2 zeigt eine höhere Oxidationsaktivität. Die NH_3-Oxidation setzt bei etwas niedrigeren Temperaturen ein und die Umsätze sind im Vergleich zu V0 höher. Bei 500 °C wird das Reduktionsmittel nahezu quantitativ umgesetzt. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich in der Produktselektivität. Im Gegensatz zu V0 werden an V2 nur sehr geringe Mengen an NO gebildet, dagegen beträchtliche Mengen an N_2O (ca. 55 ppm). Katalysator V5 zeigt ein tendenziell analoges Verhalten wie V2, allerdings in einem noch stärkeren Ausmaß. Auf eine Darstellung wird an dieser Stelle verzichtet (s. Anhang, Abb. 14-6). Wie über die Produktverteilung von N_2O und NO geschlossen werden kann, werden selbst bei der höchsten Temperatur an allen Katalysatoren zu etwa 80 % N_2 gebildet

8.2 SCR-Aktivität

Eine hohe SCR-Aktivität, gekoppelt mit einer möglichst hohen N_2-Selektivität über einen weiten Temperaturbereich, gehören zu den wichtigsten Anforderungen an einen SCR-Katalysator. Im folgenden wird untersucht, welchen Einfluß der Vanadium-Gehalt sowie der Anteil von NO_2 (Ξ) auf die Umsetzung der Stickstoffoxide haben. Um eine möglichst realitätsnahe Abgaszusammensetzung zu simulieren, werden 2 Vol.-% H_2O-Dampf zudosiert.

8.2.1 Variierung des Vanadium-Gehalts

Abb. 8-6 zeigt die NO_x- und NH_3-Umsätze der Katalysatoren V0, V2 und V5 bei Ξ = 0, d.h. in Abwesenheit von NO_2.

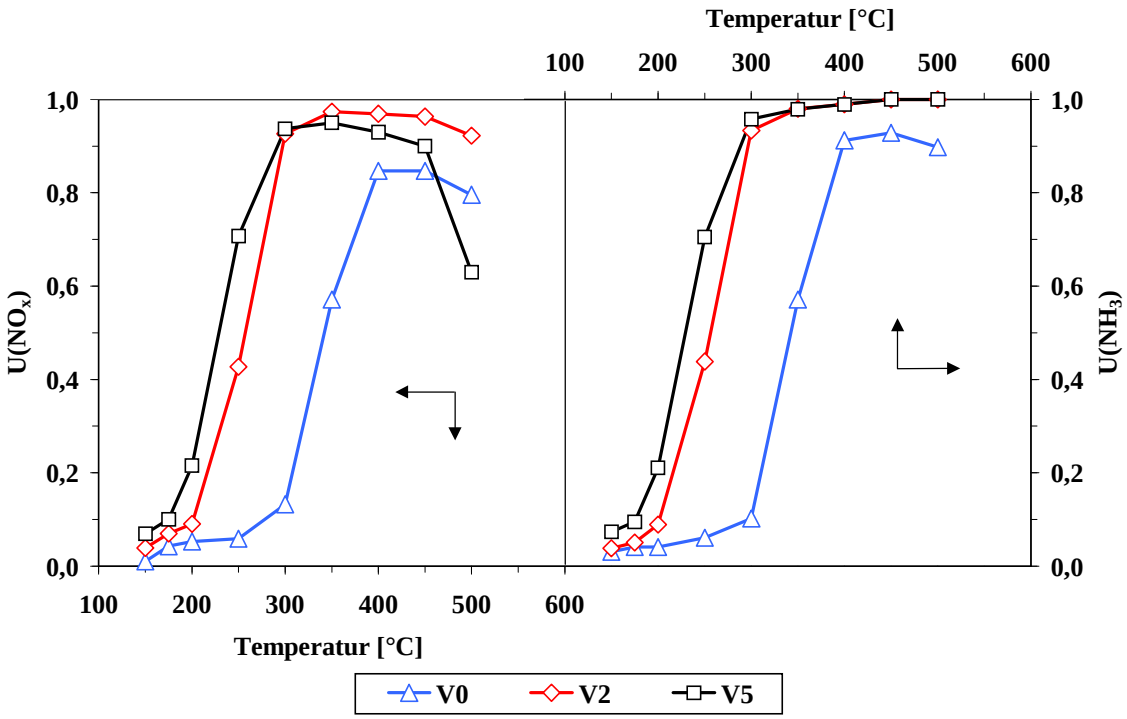


Abb. 8-6: SCR-Aktivität der Katalysatoren V0, V2 und V5, Ξ = 0

Beim Vergleich der Katalysatoren wird der Zusammenhang von Aktivität und Vanadium-Gehalt deutlich. Während bei Temperaturen unterhalb von 200 °C an allen Kontakten nur geringe Umsätze von maximal exta 0,1 beobachtet werden, erfolgt an Katalysator V5 ab 200 °C ein deutlicher Anstieg der SCR-Aktivität. Dieser Anstieg tritt an V2 ab 250 °C ein, V0 zeigt dieses Verhalten erst oberhalb von 300 °C. An den Vanadium-haltigen Katalysatoren erfolgt im Temperaturbereich zwischen 300 und 450 °C eine nahezu quantitative Umsetzung der Stickstoffoxide. Oberhalb dieser Temperatur fällt der NO_x-Umsatz ab, an V5 stärker als an V2 (V5 ca. 0,6, V2 ca. 0,9). Der NH_3-Umsatz bleibt konstant bei 1,0. Katalysator V0 zeigt über den gesamten Temperaturbereich eine deutlich geringere Aktivität, NO_x-Umsätze größer als 0,7 werden lediglich zwischen 400 und 500 °C gemessen und erreichen maximal 0,85. Auch die NH_3-Umsetzung erfolgt bei keiner der betrachteten Temperaturen quantitativ.

8.2.2 Variierung des NO_2-Gehalts

Die folgenden Untersuchungen beschäftigen sich mit dem Einfluß des NO_2-Anteils auf die SCR-Aktivität. Durch eine Vergrößerung des NO_2-Anteils auf Ξ = 0,5 ergibt sich eine deutliche Steigerung des NO_x-Umsatzes (Abb. 8-7).

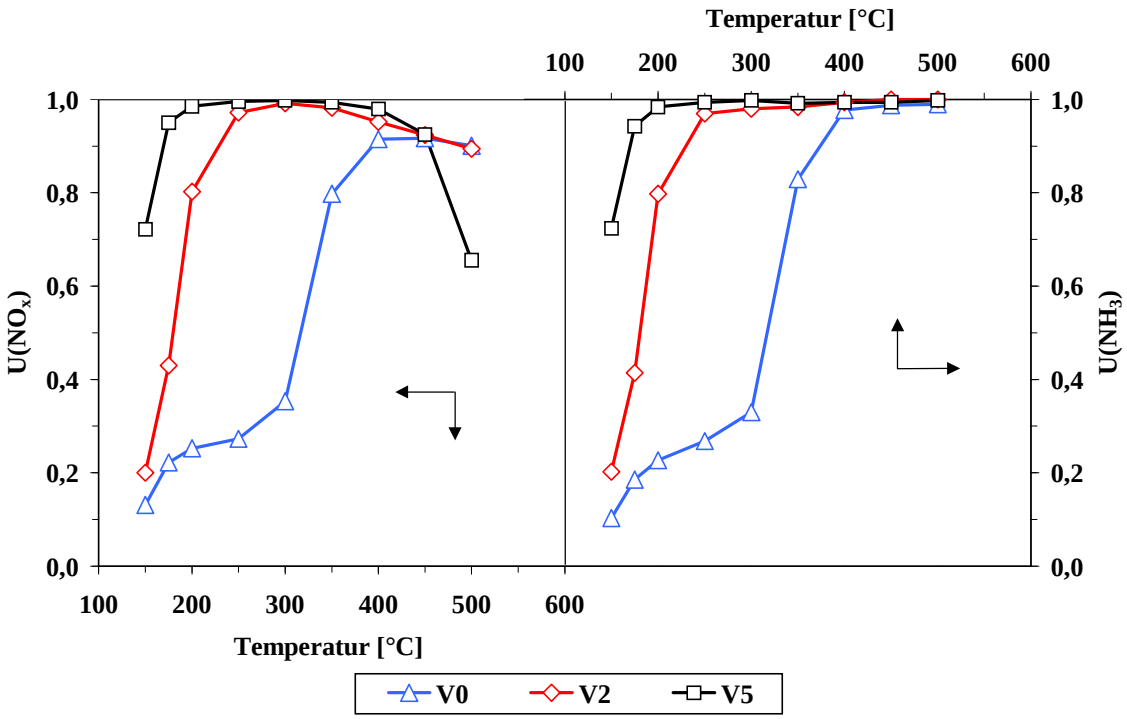


Abb. 8-7: SCR-Aktivität der Katalysatoren V0, V2 und V5, Ξ = 0,5

Der Bereich mit NO_x-Umsätzen > 0,5 verschiebt sich bei den Vanadium-haltigen Katalysatoren um etwa 100 bis 150 °C zu niedrigeren Temperaturen hin, wobei auch hier V5 eine höhere Aktivität aufweist als V2. Dagegen bewirkt die Erhöhung von Ξ eine vergleichsweise geringfügige Steigerung der Umsätze an Katalysator V0. Im Temperaturbereich oberhalb von 350 °C zeigt sich ein analoges Umsatzverhalten zu den Untersuchungen mit Ξ = 0, d.h. der erhöhte NO_2-Anteil spielt eine nur untergeordnete Rolle. Aus dem Verlauf des NO_x- und NH_3-Umsatzes wird ersichtlich, daß die Stöchiometrie der Reaktion bis zu Temperaturen von rund 400 - 450 °C etwa äquimolar ist.

Wird dagegen NO_x ausschließlich als NO_2 zudosiert (Ξ = 1), zeigt sich über den gesamten betrachteten Temperaturbereich (Abb. 8-8) eine verminderte SCR-Aktivität. Auch hier werden an den Vanadium-haltigen Katalysatoren höhere Umsätze errreicht als an V0. Die maximale NO_x-Konversion liegt aber nur noch bei etwa 0,8. NH_3 wird hier dagegen quantitativ umgesetzt. Allen Umsatzkurven gemeinsam ist das Durchlaufen eines Zwischenmaximums bei 200 °C. Bei höherer Temperatur fällt der Umsatz zunächst auf ein Minimum ab (im folgenden als Senke bezeichnet), um dann im Bereich zwischen 300 und 400 °C auf die Maximalwerte anzusteigen.

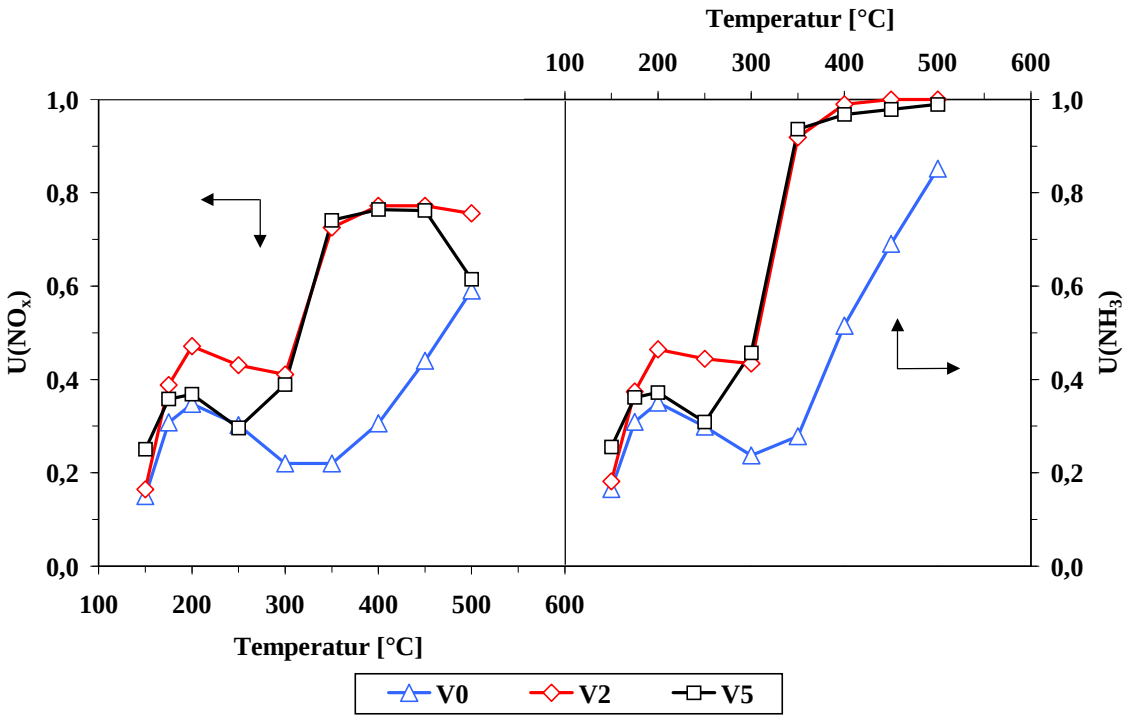


Abb. 8-8: SCR-Aktivität der Katalysatoren V0, V2 und V5, Ξ = 1,0

Somit zeigt sich ein zweigeteiltes Verhalten bezüglich der Aktivität. Bei Temperaturen unterhalb der charakteristischen Senke beträgt das NH_3/NO_x-Verhältnis etwa 1, d.h. es liegt eine 1 : 1-Stöchiometrie vor. Oberhalb davon erhöht sich der NH_3-Verbrauch überproportional und das Verhältnis $U(NH_3)$ / $U(NO_x)$ steigt auf einen Wert von etwa 1,3 an, was einer 4 : 3-Stöchiometrie gleichkommt.

Zur weiteren Untersuchung wird Ξ in 0,1-Schritten von 0 auf 1,0 im Temperaturbereich zwischen 150 und 500 °C variiert. Die in Abb. 8-9 bis 8-11 dargestellten Höhenliniendiagramme werden aus den Meßdaten dieser Aktivitätsmessungen berechnet [67]. Neben den NO_x- und NH_3-Umsätzen sind auch der Reduktionsmittelverbrauch ζ und die N_2O-Konzentrationen wiedergegeben.

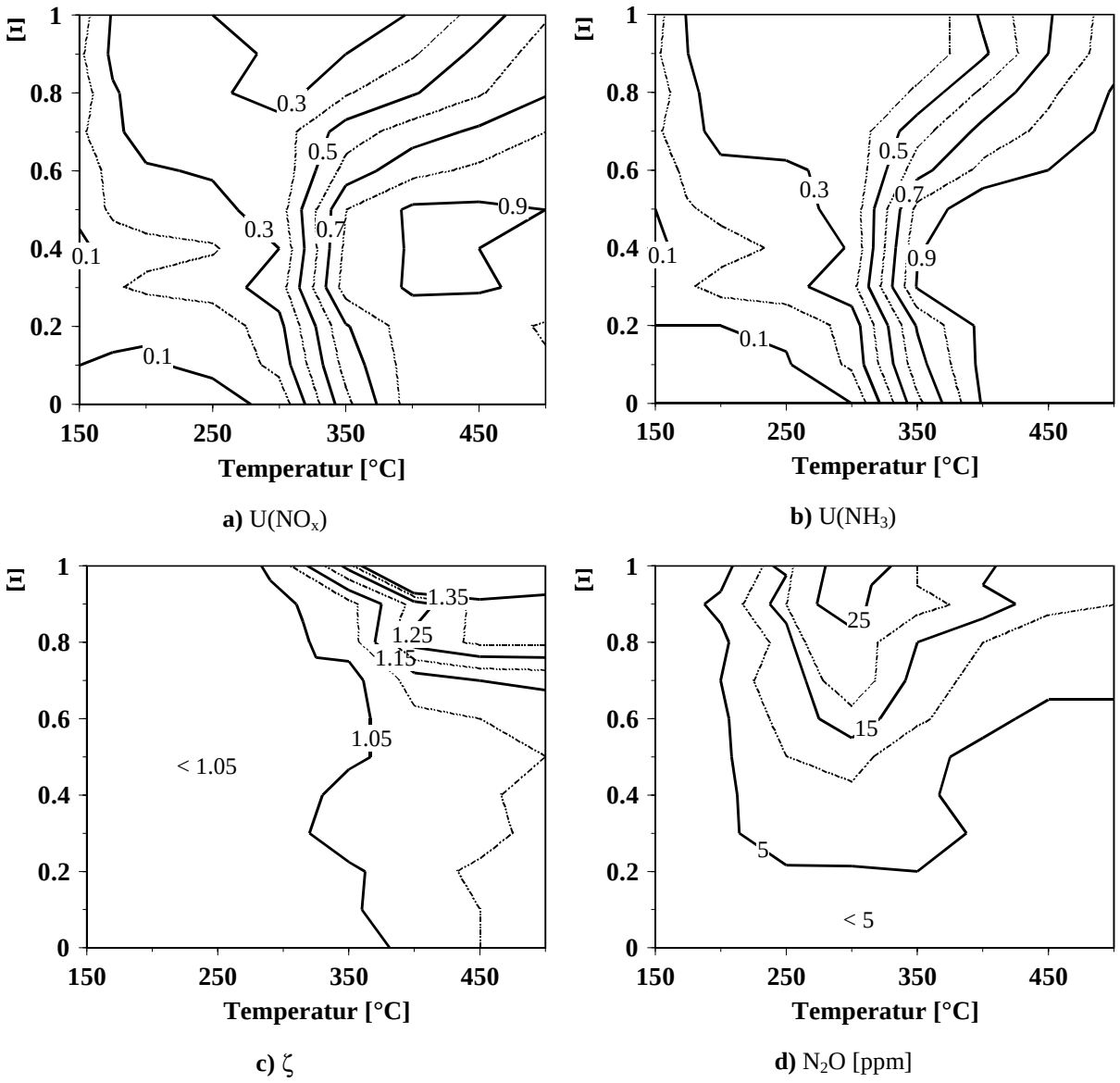


Abb. 8-9: a) NO_x-Umsatz b) NH_3-Umsatz c) Reduktionsmittelverbrauch ζ
d) N_2O-Bildung in Abhängigkeit von Ξ und der Temperatur, Katalysator V0

Abb. 8-9 a zeigt den NO_x-Umsatz unter Variierung der Temperatur und des NO_2-Anteils an Katalysator V0. Bei Temperaturen zwischen 150 und 300 °C führt die Erhöhung des NO_2-Anteils bis 0,5 zu einer geringfügigen Steigerung des Umsatzes. Höhere NO_2-Anteile bewirken dagegen eine deutliche Aktivitätssteigerung unterhalb von 300 °C. Bei Temperaturen oberhalb von 300 °C wirken sich Werte von $\Xi > 0{,}5$ negativ auf die SCR-Aktivität aus. Das NH_3-Umsatz-Diagramm ähnelt bis zu Temperaturen von etwa 300 °C dem U(NO_x)-Diagramm. Oberhalb von 350 °C werden für $\Xi > 0{,}5$ deutlich höhere Werte als die des NO_x-Umsatzes erreicht. In Abb. 8-9 c ist dies anhand des Reduktionsmittelverbrauchs ζ verdeutlicht. Während sich bei $\Xi \leq 0{,}5$ ein stöchiometrischer bzw. nur geringfügig erhöhter

Verbrauch ergibt, steigt ζ mit noch höherem NO_2-Anteil auf maximal 1,35 an, entsprechend einer 4 : 3-Stöchiometrie.

Als weiteres Kriterium für die Effektivität eines SCR-Katalysators wird eine möglichst geringe Tendenz zur N_2O-Bildung herangezogen. Im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C zeigt sich bereits bei NO_2-Gehalten von Ξ = 0,2 eine erhöhte N_2O-Konzentration (Abb. 8-9 d). Bei weiterer Erhöhung von Ξ verstärkt sich dieser Trend. Bei Temperaturen oberhalb von 400 °C wird dagegen eine stets geringe N_2O-Bildung beobachtet.

Abb. 8-10 zeigt die entsprechenden Diagramme für Katalysator V2.

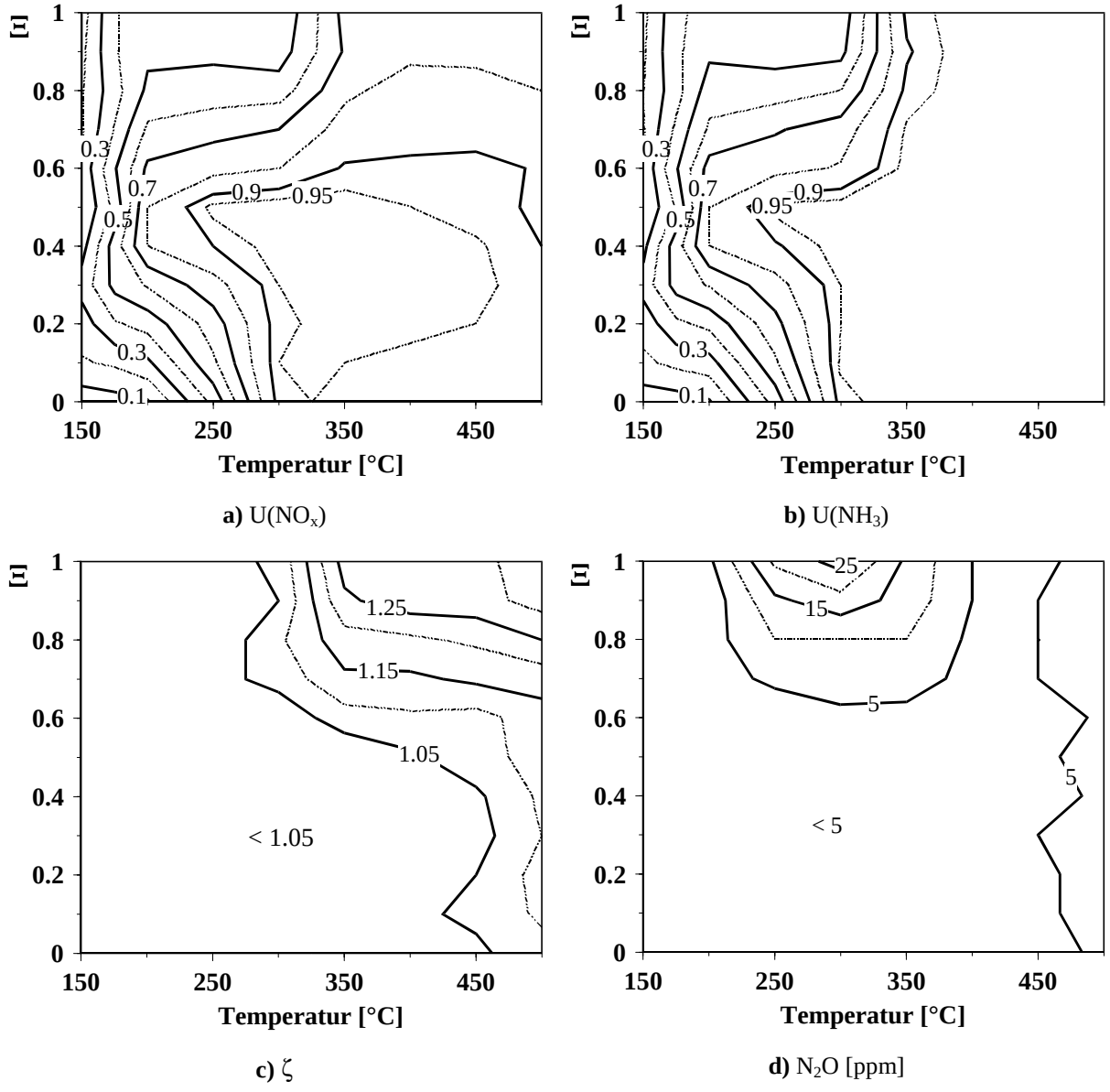
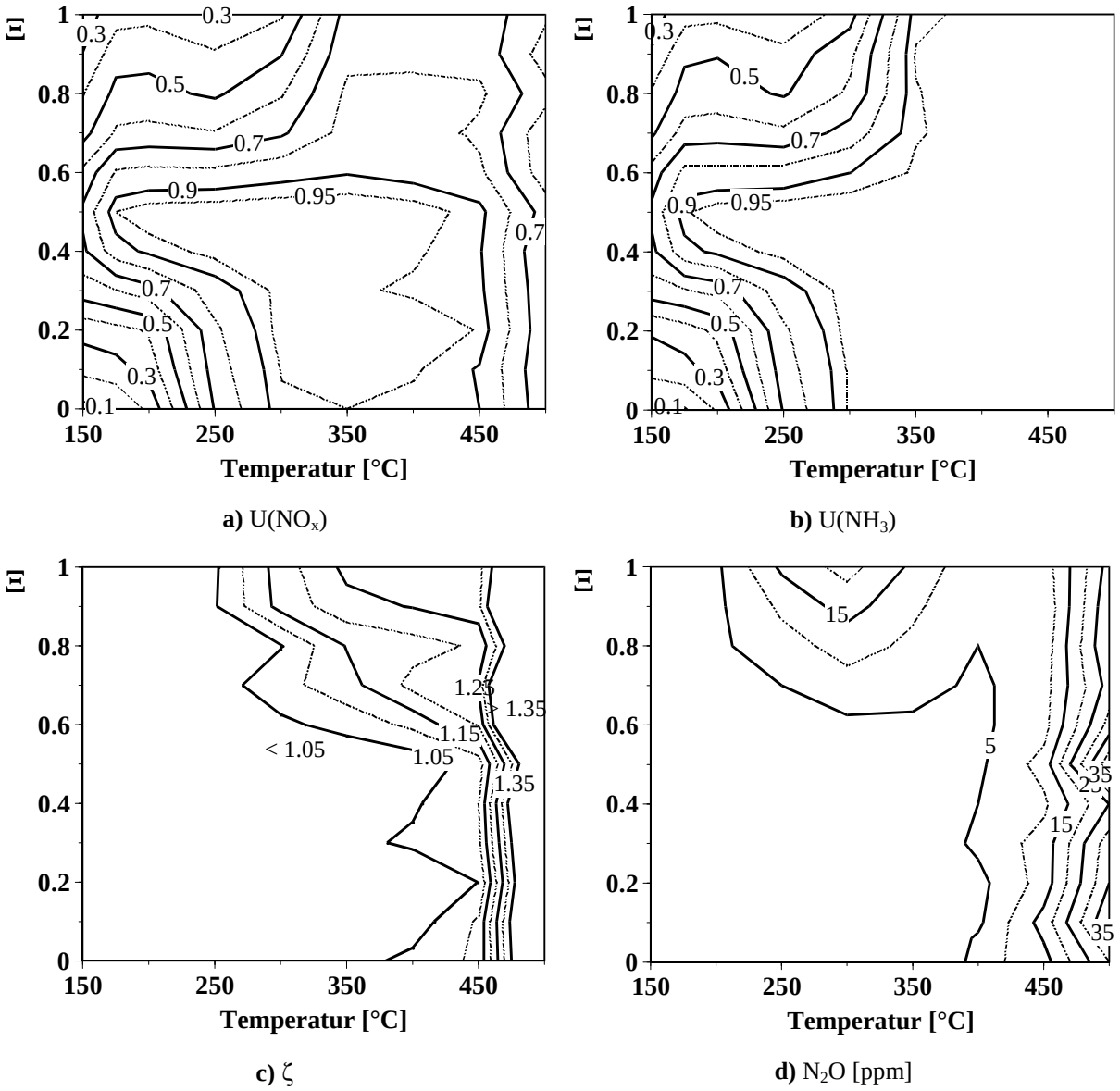


Abb. 8-10: a) NO_x-Umsatz b) NH_3-Umsatz c) Reduktionsmittelverbrauch ζ
d) N_2O-Bildung in Abhängigkeit von Ξ und der Temperatur, Katalysator V2

Dieser Katalysator weist im Vergleich zu V0 eine deutlich höhere SCR-Aktivität auf, die höchste Aktivität wird bei $\Xi = 0{,}5$ erreicht. Bei Temperaturen unterhalb von 200 °C finden sich die höchsten Aktivitäten bei $\Xi \approx 0{,}3$ bis 0,4. Auch hier wirken sich NO_2-Anteile größer 0,5 negativ auf die NO_x-Aktivität, den Reduktionsmittelverbrauch und die N_2O-Bildung aus. Oberhalb von 300 °C sinkt der nahezu quantitative NO_x-Umsatz ($\Xi = 0{,}5$) auf etwa 0,8 bei 100 %-igem NO_2-Anteil ab.

Da die Katalysatoren V2 und V5 ein prinzipiell gleiches Verhalten bezüglich der Aktivität aufweisen, wird auf die Ergebnisse von V5 nur kurz eingegangen (Abb. 8-11).



a) $U(NO_x)$ **b)** $U(NH_3)$

c) ζ **d)** N_2O [ppm]

Abb. 8-11: a) NO_x-Umsatz b) NH_3-Umsatz c) Reduktionsmittelverbrauch ζ
d) N_2O-Bildung in Abhängigkeit von Ξ und der Temperatur, Katalysator V5

Der NO_x-Umsatz ist an V5 im Vergleich zu V2 deutlich höher. Besonders bei Temperaturen unterhalb von 200 °C wird eine höhere Aktivität beobachtet. Dagegen kommt es bereits bei Temperaturen von etwa 400 °C zu einem stärkeren Rückgang des NO_x-Umsatzes. Die katalytische Aktivität ist bei $\Xi = 0{,}5$ über den gesamten Temperaturbereich am höchsten, d.h. auch unterhalb von 200 °C liegt hier das Optimum. Bei höherem Anteil zeigt sich wiederum die verminderte Aktivität sowie ein Übergang zur 4 : 3-Stöchiometrie. Die N_2O-Konzentrationen sind im Temperaturbereich zwischen 200 und 300 °C etwas niedriger als bei V2. Im Gegensatz dazu werden bei Temperaturen oberhalb 400 °C höhere Werte gemessen. Auch der Reduktionsmittelverbrauch ζ ist in diesem Temperaturbereich deutlich höher als bei den anderen beiden Katalysatoren.

8.2.3 Einfluß von H_2O auf die Aktivität

Als weitere Einflußgröße auf Aktivität und Selektivität wird der Anteil von Wasser im Simulatabgas untersucht. Die Anwesenheit von 2 Vol.-% H_2O bewirkt an allen Katalysatoren tendenziell dieselben Effekte bezüglich Aktivität und Selektivität, weshalb hier nur die Ergebnisse an Katalysator V2 bei $\Xi = 0$ diskutiert werden (Abb. 8-12).

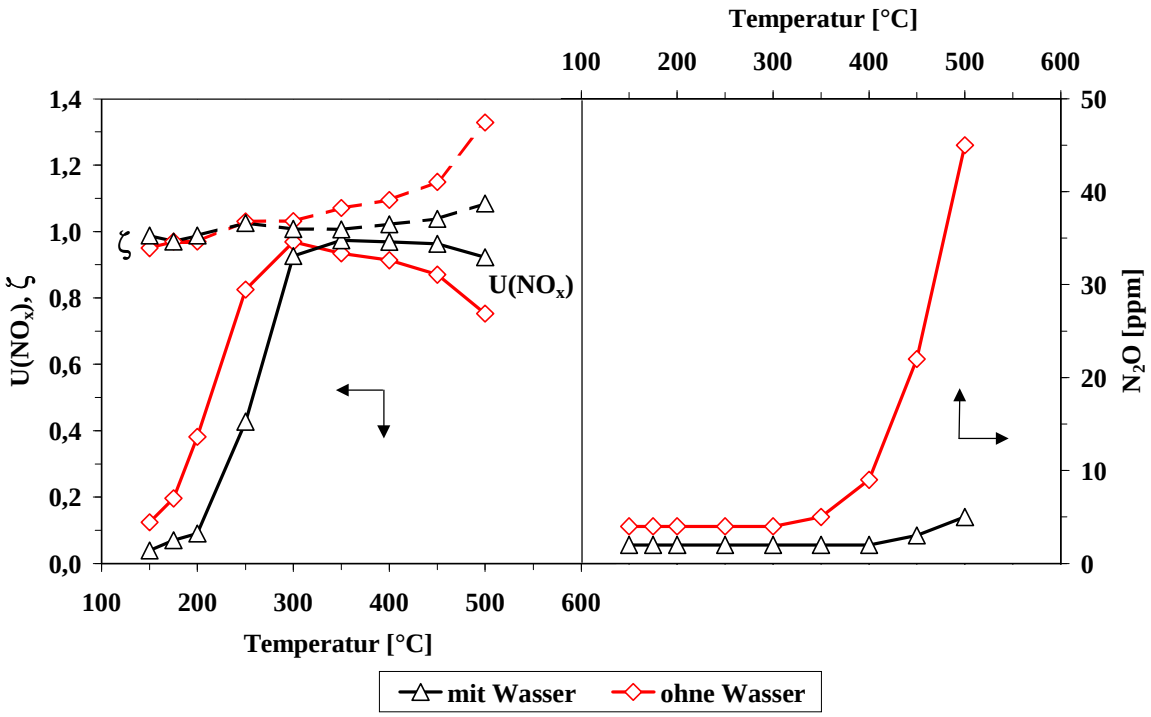


Abb. 8-12: H_2O-Einfluß auf die SCR-Aktivität von Katalysator V2, $\Xi = 0$
$U(NO_x)$ und N_2O-Konzentration (durchgezogene Linien), ζ (gestrichelte Linie)

Die Abwesenheit von Wasser bewirkt eine deutliche Aktivitätssteigerung unterhalb von 300 °C. Bei höheren Temperaturen erhöht sich dagegen der Reduktionmittelverbrauch ζ. Des weiteren erfolgt eine verstärkte N_2O-Bildung. Die N_2O-Konzentrationen liegen bei Temperaturen oberhalb von 400 °C etwa um Faktor 5 höher als bei Anwesenheit von Wasser.

8.2.4 Umsatzmessungen unter instationären Bedingungen

Wie eingangs des Kapitels beschrieben, wird bei den Umsatzmessungen dann von einem stationären Zustand des Systems ausgegangen, wenn sich die Ausgangskonzentrationen der Reaktanden innerhalb einer Zeitspanne von 15 min um weniger als 5 ppm ändern. Bei Temperaturen unterhalb von 200 °C zeigt sich dabei eine Abhängigkeit von Ξ. Die Zeit zum Erreichen dieses stationären Umsatzes wird im folgenden als $t_{stat.}$ bezeichnet.

Abb. 8-13 zeigt typische Konzentrationsverläufe vom Umschalten auf Reaktor bis zum Erreichen von $t_{stat.}$ bei Ξ = 0 und Ξ = 1 an Katalysator V2.

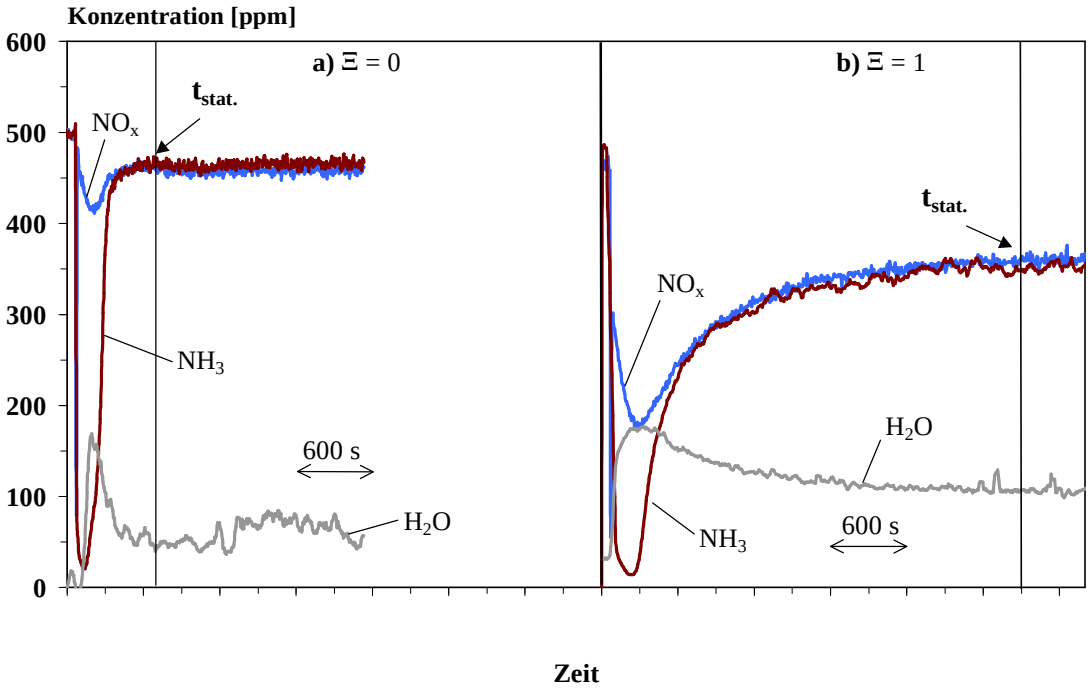


Abb. 8-13: Konzentrationsverlauf bis zum Erreichen des stationären Zeitpunktes $t_{stat.}$ Katalysator V2, T = 150 °C a) Ξ = 0 und b) Ξ = 1

Während bei Ξ = 0 bereits nach 6 min ein stationärer NO_x-Umsatz erreicht wird, wird dieser Punkt bei Ξ = 1 erst nach etwa einer Stunde erreicht[2]. Zudem wird bei Ξ = 1 eine anfänglich sehr starke Verminderung der NO_x-Konzentration beobachtet. Nach Durchlaufen eines Minimums erfolgt über eine Dauer von etwa 50 min ein Anstieg der Edukt-Konzentrationen auf den stationären Wert. Diese zeitliche Verschiebung bis zur Einstellung des stationären Umsatzes in Abhängigkeit von Ξ wird an allen Katalysatoren beobachtet. In Abb. 8-14 sind die ermittelten Werte von $t_{stat.}$ zusammengefaßt. Die Erhöhung von $t_{stat.}$ setzt bei Katalysator V0 bei kleineren Werten von Ξ ein als bei den Vanadium-haltigen Katalysatoren.

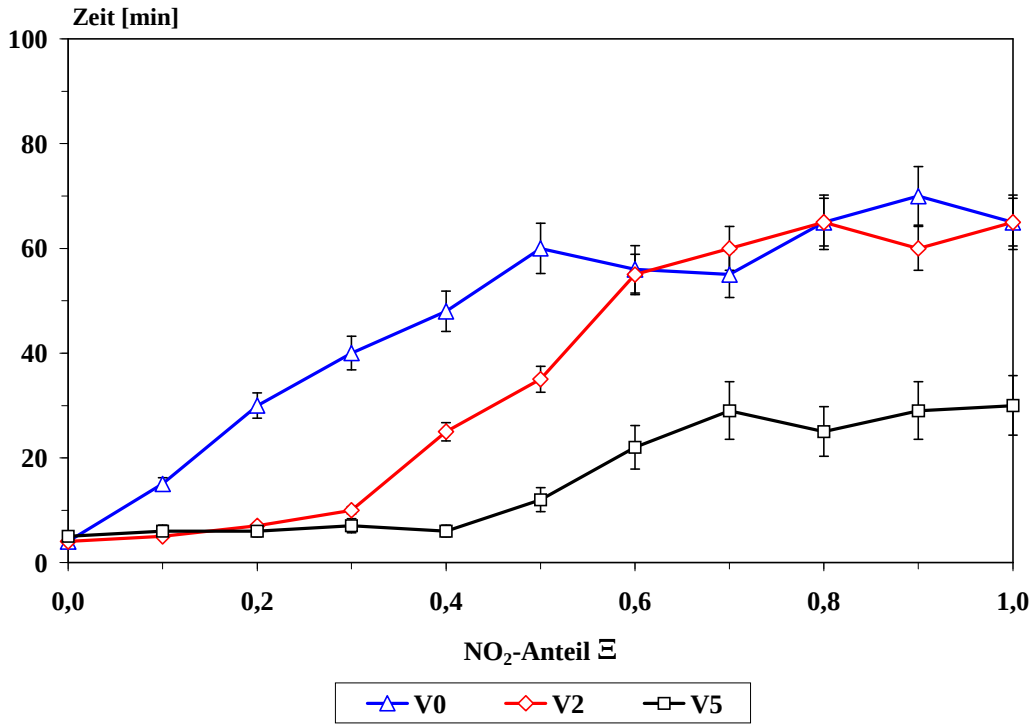


Abb. 8-14: Dauer $t_{stat.}$ bis zum Erreichen des stationären Umsatzes in Abhängigkeit von Ξ bei den Katalysatoren V0, V2 und V5, T = 150 °C

Die Dauer $t_{stat.}$ bis zum Erreichen stationärer Ausgangskonzentrationen erhöht sich bei V0 zunächst nahezu linear. Der Anstieg beginnt bereits bei Ξ = 0,1. Ab einem NO_2-Anteil von etwa 50 % verringert sich die Steigung und es werden konstante Werte für $t_{stat.}$ von etwa 60 min erreicht. Auch an V2 werden Werte von $t_{stat.} \approx 60$ min erreicht, allerdings kommt es

[2] Bei der Bestimmung von $t_{stat.}$ ist aufgrund des sehr langsamen Anstiegs bis zum stationären Punkt ein relativ hoher Fehler möglich.

zum Ansteigen von t_{stat} erst bei $\Xi > 0{,}2$. Dagegen erhöht sich $t_{stat.}$ an V5 erst bei $\Xi = 0{,}5$ auf maximal 30 min.

8.3 Diskussion der Ergebnisse

Durch die im Rahmen dieses Abschnitts durchgeführten Untersuchungen können grundlegende chemische Eigenschaften der Katalysatoren charakterisiert werden.

Tab. 8-2 gibt einen zusammenfassenden Überblick über die wichtigsten Ergebnisse der Stationäruntersuchungen bei NO_2-Anteilen Ξ von 0, 0,5 und 1. Zur Beschreibung der Aktivität wird dazu die Temperatur $T_{0,5}$ eingeführt. Diese ist dann erreicht, wenn 50 % der Stickstoffoxide umgesetzt werden. Damit läßt sich der Anspringbereich des Katalysators charakterisieren. Zur weiteren Beschreibung der Aktivität sind der NO_x-Umsatz bei der Starttemperatur 150 °C ($U(NO_x)_{150}$) sowie der maximale NH_3-Umsatz bei Oxidationsexperimenten ($U(NH_3)_{max}$) aufgeführt. Diese Werte bilden die Grundlage zur Diskussion der Einflußgrößen auf die katalytische Aktivität.

Tab. 8-2: Aktivität der Katalysatoren V0, V2 und V5

$\Xi = 0$			
Katalysator	V0	V2	V5
$T_{0,5}$ [°C]	340	260	225
$U(NO_x)_{150}$	0,01	0,04	0,07
$\Xi = 0{,}5$			
Katalysator	V0	V2	V5
$T_{0,5}$ [°C]	315	180	< 150
$U(NO_x)_{150}$	0,13	0,20	0,72
$\Xi = 1$			
Katalysator	V0	V2	V5
$T_{0,5}$ [°C]	470	310	315
$U(NO_x)_{150}$	0,15	0,16	0,25
$U(NH_3)_{max}$	0,55	0,96	0,99

Neben den SCR-Reaktionen wird vor allem auch die NH_3-Oxidation beobachtet (Kap. 8.1.3). Diese unerwünschte Nebenreaktion tritt an allen Katalysatoren ab Temperaturen von etwa 300 °C auf. Das Ausmaß der Reaktion ist allerdings stark vom Vanadium-Gehalt der Katalysatoren abhängig. Der Vanadium-freie Katalysator V0 zeigt die geringste Oxidations-

aktivität, gefolgt von V2 und schließlich V5. Aus der Bilanzierung ergibt sich, daß an allen Katalysatoren N_2 als Hauptprodukt gebildet wird. Allerdings zeigen sich in der Selektivität der Nebenprodukte N_2O und NO Unterschiede zwischen V0 und den Vanadium-haltigen Katalysatoren. Die Reaktion an V0 führt hauptsächlich zur Bildung von NO. Hingegen entsteht N_2O nur in geringen Mengen. Bei den Katalysatoren V2 und V5 liegen die Verhältnisse umgekehrt, es bildet sich hier N_2O, während die Konzentration an NO dagegen vernachlässigbar ist.

Eine Erklärung dieses Verhaltens könnte in der vergleichsweise geringen SCR-Aktivität von V0 liegen. Während V2 und V5 eine hohe Aktivität aufweisen (s.u.) und somit entstehendes NO mit dem Edukt NH_3 gemäß der SCR-Reaktion 2.2 umsetzen können, ist dies bei V0 in weitaus geringerem Ausmaß möglich. Wie gezeigt wird (Abb. 8-12), führt die SCR-Reaktion bei Temperaturen oberhalb von 400 °C an allen Katalysatoren neben N_2 verstärkt zum Reaktionsprodukt N_2O, welches auch bei den Experimenten zur NH_3-Oxidation an den Katalysatoren V2 und V5 nachgewiesen wird. Eine sichere Klärung dieses Verhaltens ist dadurch allerdings nicht möglich. König et al. [68] bestätigen allerdings diese Vermutungen. Sie ermitteln ein analoges Verhalten bei Aktivitätsmessungen an SCR-Katalysatoren vergleichbarer Zusammensetzung.

Die Untersuchungen zur SCR-Aktivität zeigen, daß die präparierten Trägerkatalysatoren in der Lage sind, eine effektive NO_x-Minderung in sauerstoffreichen Abgasen zu gewährleisten. Der günstigste Arbeitsbereich liegt bei Temperaturen zwischen 250 und 500 °C. In diesem Bereich sind nahezu quantitative NO_x-Umsätze mit sehr hoher N_2-Selektivität gewährleistet. Dabei ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Vanadium-Beladung und der katalytischen Aktivität der Katalysatoren festzustellen. Bei ansonsten ähnlichen morphologischen Eigenschaften (BET-Oberfläche, Porenradienverteilung, vgl. Kap. 6.3 und 6.4) und auch der Fähigkeit, NH_3 und NO_2 (Kap. 7.1) zu sorbieren, zeigt der Vanadium-freie Katalysator eine weitaus geringere Aktivität als die mit Vanadium-haltigen Xerogelen beschichteten Träger V2 und V5. Im Temperaturbereich unterhalb von 300 °C werden an V0 nur geringe NO_x-Umsätze verzeichnet und auch bei höheren Temperaturen bleibt dessen Aktivität weit hinter der von Vanadium-haltigen Katalysatoren zurück. Katalysator V2 zeigt eine Aktivität, die zwischen der von V0 und V5 liegt.

Durch einen hohen Vanadium-Gehalt (Katalysator V5) werden NO_x-Umsätze größer 0,2 bereits bei Temperaturen von etwa 200 °C erreicht. Dagegen kommt es bei diesem Katalysator zu einer Abnahme der NO_x-Konversion bei Temperaturen oberhalb von 400 °C. Eine mögliche Erklärung dieses Verhaltens ist, daß bei höheren Temperaturen das zudosierte

NH_3 nicht wie gewünscht mit NO_x zu N_2 und H_2O umgesetzt wird, sondern gemäß Gl. 2.6 zu N_2 oder zu NO_x (Gl. 2.8) oxidiert wird. Nach Koebel et al. [69] treten diese Nebenreaktionen besonders bei Temperaturen oberhalb von 450 °C in Erscheinung. Die bei diesen Temperaturen nachgewiesene hohe N_2O-Bildung, welche ebenfalls abhängig vom Vanadium-Gehalt ist, bekräftigt diese Vermutung. Diese kann aber nicht nur aus der Oxidation vom Ammoniak resultieren, sondern auch durch SCR-Reaktion 2.5 herrühren.

Wie bereits in Kapitel 7 vermutet, zeigt sich, daß die Existenz terminaler (V=O)-Bindungen, sprich Redoxzentren, für das Ablaufen der SCR-Reaktion unbedingt erforderlich ist. Daher zeigt V5 die höchste Aktivität, gefolgt von V2. Eine hohe Konzentration an (V=O)-Bindungen begünstigt bei hohen Temperaturen allerdings auch unerwünschte Nebenreaktionen. Diese Beobachtungen werden durch Alemany [23] bestätigt und sind auch in Übereinstimmung mit den postulierten Mechanismen von Inomata und Janssen [28 / 26].

Als zweite entscheidende Einflußgröße für die katalytische Aktivität erweist sich der NO_2-Anteil im Abgas. Es lassen sich grob drei Bereiche unterscheiden, in denen unterschiedliche Reaktionen abzulaufen scheinen.

- $\Xi = 0$
- $0 < \Xi \leq 0{,}5$
- $\Xi > 0{,}5$

Werte von $\Xi = 0$ wurden bereits diskutiert, das Umsatzverhalten läßt sich im wesentlichen durch Gl. 2.2 nach dem in Kap. 2.4 erläuterten Mechanismus beschreiben. Eine Anhebung von Ξ bewirkt an den Vanadium-haltigen Katalysatoren V2 und V5 im Temperaturbereich unterhalb von 250 °C eine deutlich gesteigerte SCR-Aktivität. So zeigt sich, daß maximale Umsätze bei einem NO_2-Anteil Ξ von etwa 0,5 erreicht werden. An V5 sind dabei bereits bei 150 °C NO_x-Konversionsraten von mehr als 0,6 möglich. Der Vanadium-freie Katalysator V0 zeigt dagegen eine in nur geringem Ausmaß gesteigerte SCR-Aktivität. Daraus kann geschlossen werden, daß auch bei erhöhtem NO_2-Anteil die Vanadium-Zentren die eigentlich katalytisch aktive Komponente darstellen. Bis zu Temperaturen von etwa 400 - 450 °C erfolgt die Umsetzung der Stickstoffoxide mit Ammoniak äquimolar. Die Brutto-Reaktion bei $\Xi = 0{,}5$ wird nach Kato [70] gemäß Gl. 2.3 formuliert.

$$2\,NO + 2\,NO_2 + 4\,NH_3 \rightleftharpoons 4\,N_2 + 6\,H_2O \qquad [2.3]$$

Bei hohen NO_2-Eingangskonzentrationen mit $\Xi > 0{,}5$ lassen sich die Reaktionen nicht mit nur einer Reaktionsgleichung beschreiben, vielmehr scheinen mehrere Reaktionswege vorzuliegen. Unterhalb von 300 °C liegt stets eine 1 : 1-Stöchiometrie vor. Allen Katalysatoren gemeinsam ist der bei Temperaturen oberhalb von 300 °C beobachtete schrittweise Übergang zu einer 4 : 3-Stöchiometrie. Der Reduktionsmittelverbrauch strebt also einen Wert von 1,3 an. Wie anhand der NH_3-Oxidation gezeigt wird, ist dieser Befund nicht darauf zurückzuführen, daß NH_3 durch Sauerstoff oxidiert wird. Diese kommt unter den Bedingungen der SCR-Reaktion erst bei Temperaturen oberhalb von 400 °C zum Tragen [69]. Vielmehr scheint die SCR-Reaktion gemäß Gl. 2.4 abzulaufen.

$$6\ NO_2 + 8\ NH_3 \rightleftharpoons 7\ N_2 + 12\ H_2O \qquad [2.4]$$

Diese Reaktionen mit einem für bisherige Anwendungsgebiete unüblich hohen NO_2-Anteil werden von Kato et al. [70] nach Untersuchungen an einem Eisenoxid / Titanoxid-Katalysator formuliert. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch Odenbrand et al. [13] an Mordenit-Katalysatoren. Wie schon Kato stellen die Autoren eine deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit bei äquimolarem NO / NO_2-Gemisch fest. Es wird folgende Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeiten ermittelt: $r_{NO\text{-}NO2} >> r_{NO} > r_{NO2}$.

Auffallend sind die bei hoher NO_2-Eingangskonzentration beträchtlichen N_2O-Konzentrationen im Temperaturbereich von 250 bis 300 °C. Auch hier ist ein Einfluß des Vanadium-Gehalts festzustellen, und zwar wird die N_2O-Bildung bei den Vanadium-haltigen Katalysatoren, d.h. Katalysatoren mit hoher SCR-Aktivität, erst bei höheren Werten von Ξ beobachtet. Bei $\Xi > 0{,}5$ tritt dieser Effekt an allen Katalysatoren auf. Die an der SCR-Reaktion 2.1 beteiligten Redox-Zentren scheinen also hier nicht die entscheidende Rolle zu spielen. Als wahrscheinlicher gilt, daß die Bildung von N_2O an diesen Punkten über einen anderen Reaktionsmechanismus abläuft. Hinweise dafür ergeben sich aus den Untersuchungen zur Einstellung stationärer Betriebspunkte (Kap. 8.2.4). Bei Temperaturen unterhalb von 200 °C wird eine Abhängigkeit der Zeit $t_{stat.}$ von Ξ festgestellt. Ein über einen Zeitraum bis zu 60 min dauernder Anstieg der NO_x-Konzentration deutet auf eine allmähliche Deaktivierung der Katalysatoroberfläche hin. Der Anstieg von $t_{stat.}$ erfolgt etwa ab den Werten von Ξ, bei denen bei 250 °C eine N_2O-Bildung beobachtet wird. Diese Vermutungen sollen nachfolgend eingehend untersucht werden.

9 Einspeicherung von Ammoniumnitrat

Wie in Kap. 8 festgestellt wird, bewirkt die Erhöhung des NO_2-Anteils Ξ im Simulatabgas bis auf Werte von maximal 0,5 eine deutliche Steigerung der SCR-Aktivität der Vanadium-haltigen SCR-Katalysatoren. Mit einer weiteren Erhöhung von Ξ geht ein Rückgang der SCR-Aktivität einher, zusätzlich wird bei Temperaturen oberhalb von 250 °C ein NH_3-Mehrverbrauch festgestellt. Bei tieferen Temperaturen haben sich dagegen Hinweise auf Speichereffekte und einer damit verbundenen Deaktivierung des Katalysators ergeben. Zur näheren Beleuchtung dieser Befunde werden Umsatz-Messungen in Ar-Atmosphäre unter Bilanzierung des Reaktionsstickstoffs, TPD-Experimente, DRIFT-Untersuchungen sowie die Bestimmung der BET-Oberfläche nach Dauerversuchen durchgeführt.

9.1 N- und H-Bilanzierung

Die bisherigen Messungen erfolgten unter Detektion der Konzentrationen NH_3, NO_x und N_2O, während die Reaktionsprodukte N_2 und H_2O bislang nicht berücksichtigt wurden. Die Quantifizierung dieser Gase ermöglicht das Erstellen von Stickstoff- und Wasserstoff-Bilanzen, wodurch Einspeicherungseffekte nachgewiesen werden sollen.

9.1.1 Stationärmessungen

Die Durchführung der Messungen erfolgt an Wabenkatalysatoren unter Ar-Atmosphäre ohne die Zudosierung von Wasser. Somit ist die Erfassung aller gasförmigen Produkte möglich, auch von Reaktionsstickstoff und Wasser. Der NO_2-Anteil Ξ wird von 0 bis 1,0 mit einer Schrittweite von 0,25 variiert; die übrigen Parameter sind Tab. 9.1 zu entnehmen.

Tab. 9-1: Versuchsbedingungen und Zusammensetzung des Simulatgases bei Bilanzierung aller gasförmigen Produkte

Temperaturbereich	150 – 500 °C
RG	25.000 h^{-1}
NO_x	500 ppm
Ξ	0, 0,25, 0,5, 0,75, 1,0
NH_3	500 ppm
H_2O	0 Vol.-%
O_2	5 Vol.-%
Ar	Rest

Die Aufnahme der Meßpunkte wird auch hier nach Einstellung des stationären Umsatzes vorgenommen (vgl. Kap. 8). Da alle Katalysatoren im wesentlichen ein analoges Verhalten zeigen, wird im folgenden hauptsächlich auf die mit Katalysator V2 erzielten Ergebnisse eingegangen.

In Abb. 9-1 sind zunächst die Ausgangskonzentrationen bei $\Xi = 0$ aufgetragen. Des weiteren sind die Bilanzierungsquotienten N_{Bq} und H_{Bq} (vgl. Kap. 4.3.10) angegeben.

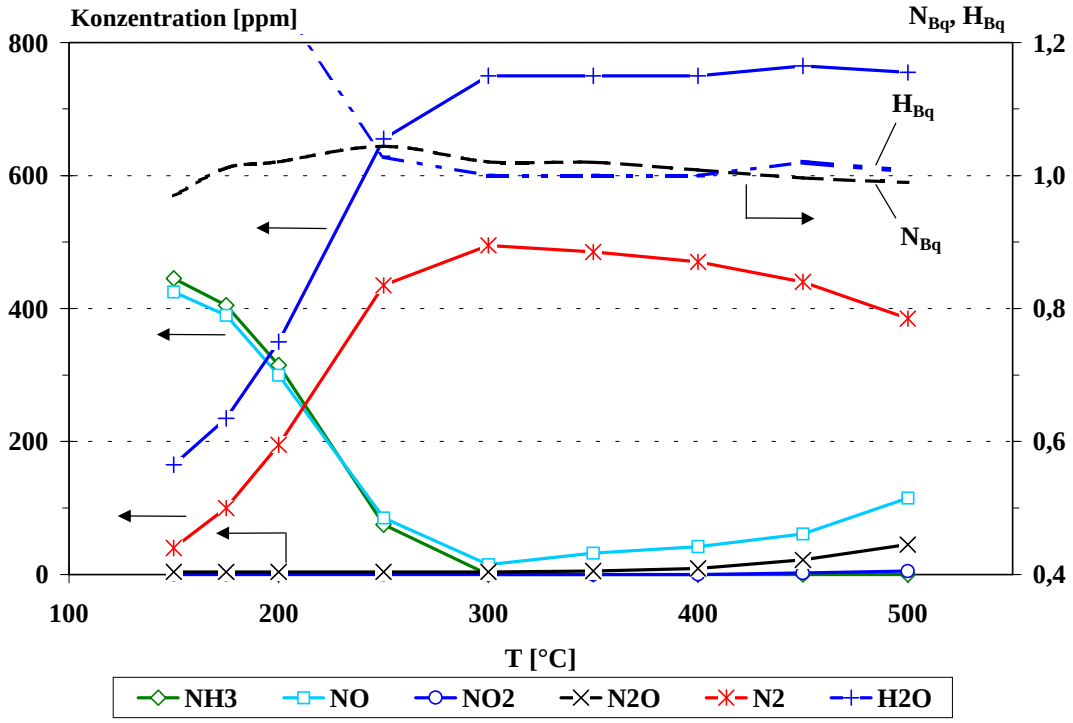


Abb. 9-1: Ausgangskonzentrationen und N-Bilanz an Katalysator V2 in Abhängigkeit von der Temperatur, $c(O_2) = 5$ Vol.-%, $\Xi = 0$

Es zeigt sich das bereits in Kap. 8.2 (vgl. Abb.8-10) beschriebene Verhalten bezüglich des NO_x- bzw. NH_3-Umsatzes. Bis zu einer Temperatur von etwa 300 °C sind Stickstoff und Wasser die beiden Hauptprodukte. Bei höheren Temperaturen wird ein Rückgang der N_2-Konzentration verbunden mit steigenden Konzentrationen an NO und N_2O nachgewiesen. Im Vergleich zu Experimenten unter Zudosierung von 2 Vol.-% H_2O (Kap. 8.2.3) fällt bei diesen Ergebnissen eine um etwa den Faktor 5 verstärkte Bildung von N_2O auf (insbesondere bei Temperaturen oberhalb von 400 °C). Das Verhältnis zwischen zudosierten Stickstoff-Edukten und nach Katalysator detektierten Produkten liegt über den gesamten Temperaturbereich bei $N_{Bq} = 1{,}0$. Die bei Temperaturen unterhalb 250 °C berechnete Abweichung bei der H-Bilanz ist auf den Meßfehler bei der Bestimmung der Wasserkonzentration zurückzuführen. Da bei

diesen Temperaturen nur geringe H_2O-Mengen entstehen, kommt es hier automatisch zu einer hohen Unsicherheit bei der Bestimmung von H_{Bq}.

Die Erhöhung von Ξ auf 0,25 bewirkt die bereits bekannte Umsatzsteigerung, vor allem im Temperaturbereich unterhalb von 250 °C. Aus den Bilanzierungquotienten ergeben sich auch hier keinerlei Hinweise auf eine Einspeicherung von Edukten. Auf eine grafische Darstellung wird hier daher verzichtet (s. Anhang, Abb. 14-7).

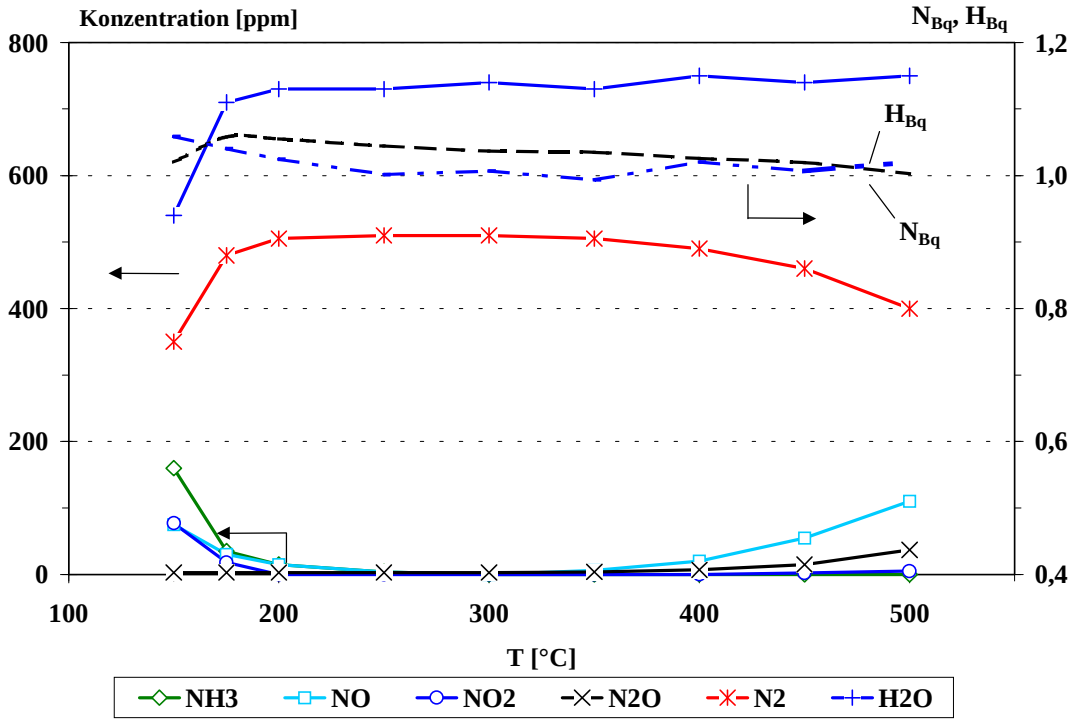


Abb. 9-2: Ausgangskonzentrationen und N-Bilanz an Katalysator V2 in Abhängigkeit von der Temperatur, c(O_2) = 5 Vol.-%, Ξ = 0,5

Bei einem NO_2-Anteil Ξ von 0,5 werden zwischen 175 und 400 °C nahezu quantitative NO_x- und NH_3-Umsätze erziehlt. NO und NO_2 werden zu etwa gleichen Teilen verbraucht. Als Hauptprodukte werden N_2 und H_2O gebildet. N_2 erreicht in diesem Temperaturintervall annähernd die maximal mögliche Konzentration von 500 ppm. Erst bei höheren Temperaturen erfolgt ein Anstieg der NO_x-Konzentration sowie die Bildung von N_2O. Weder bei der N-Bilanz noch bei der H-Bilanz kommt es zu Minderbefunden.

Der Übergang zu Ξ = 0,75 führt (nicht abgebildet), wie schon durch vorangegangene Versuche gezeigt, zu einer Verringerung der katalytischen Aktivität (vgl. Kap. 8-2). Im Temperaturbereich unterhalb von 200 °C kommt es zusätzlich sowohl in der N- als auch in der H-Bilanz zu Minderbefunden. Noch deutlicher wird dieses Verhalten bei Ξ = 1 (Abb. 9-3).

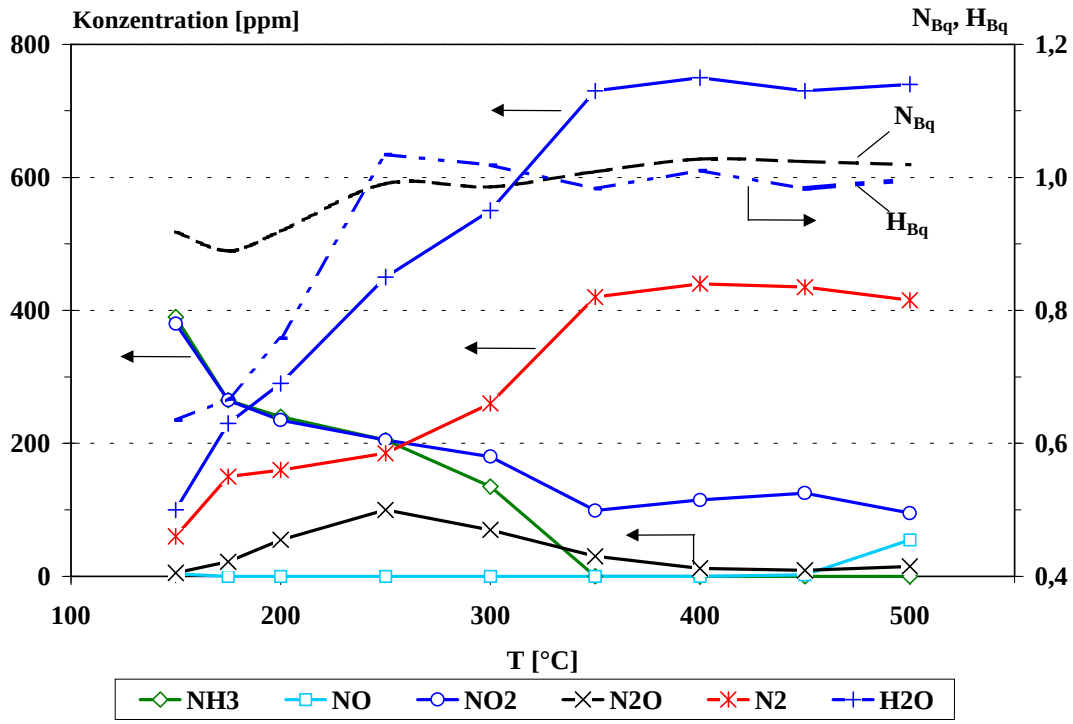


Abb. 9-3: Ausgangskonzentrationen und N-Bilanz an Katalysator V2 in Abhängigkeit von der Temperatur, c(O_2) = 5 Vol.-%, Ξ = 1

Bei Temperaturen zwischen 200 und 300 °C ist eine deutliche N_2O-Bildung mit maximalen Konzentrationen bis etwa 100 ppm zu verzeichnen. In diesem Bereich fällt auch der Anstieg der N_2-Produktion sehr gering aus; die NO_x- und NH_3-Umsätze nehmen hier ebenfalls nur geringfügig zu. Die Untersuchungen bei Anwesenheit von Wasser (Kap. 8-2) ergeben hier sogar einen rückläufigen Umsatz. Oberhalb von 250 °C erhöht sich der Ammoniakverbrauch, der maximale NO_x-Umsatz beträgt lediglich noch etwa 0,8. Besondere Beachtung verdient die N- und H-Bilanzierung. Während beide Bilanzen bei Temperaturen oberhalb von 250 °C auf dem Wert von eins liegen, werden bei niedrigeren Temperaturen zu geringe Werte ermittelt. Der Bilanzierungsquotient N_{Bq} wird zu etwa 0,9 berechnet, d.h. es werden etwa 50 ppm N_2 zu wenig gemessen. Dieser Minderbefund kann als Hinweis auf eine Einspeicherung gewertet werden.

9.1.2 Einflußgrößen auf die N_2-Selektivität

Durch die Erfassung aller gasförmigen Produkte der SCR-Reaktion ist es möglich, die Produktselektivität bezüglich N_2 zu berechnen. Neben dem Umsatz gilt die N_2-Selektivität als das wichtigste Kriterium zur Beurteilung der katalytischen Eigenschaften von SCR-Katalysatoren. Im folgenden wird der Einfluß von Ξ, der Temperatur sowie des Vanadium-

Gehalts untersucht. Die Berechnung der Selektivität erfolgt nach Gl. 4.10 (Abb. 9-4 bis 9-6). Dabei gilt zu beachten, daß die Angabe der N_2-Selektivität bei geringen NH_3-Umsätzen mit einem hohen Fehler behaftet ist, insbesondere wenn nur eine geringe N_2-Selektivität berechnet wird (s. Fehlerrechnung, Kap. 14.4). Daher wird bei NH_3-Umsätzen unterhalb von 0,1 auf die Angabe der Selektivität verzichtet.

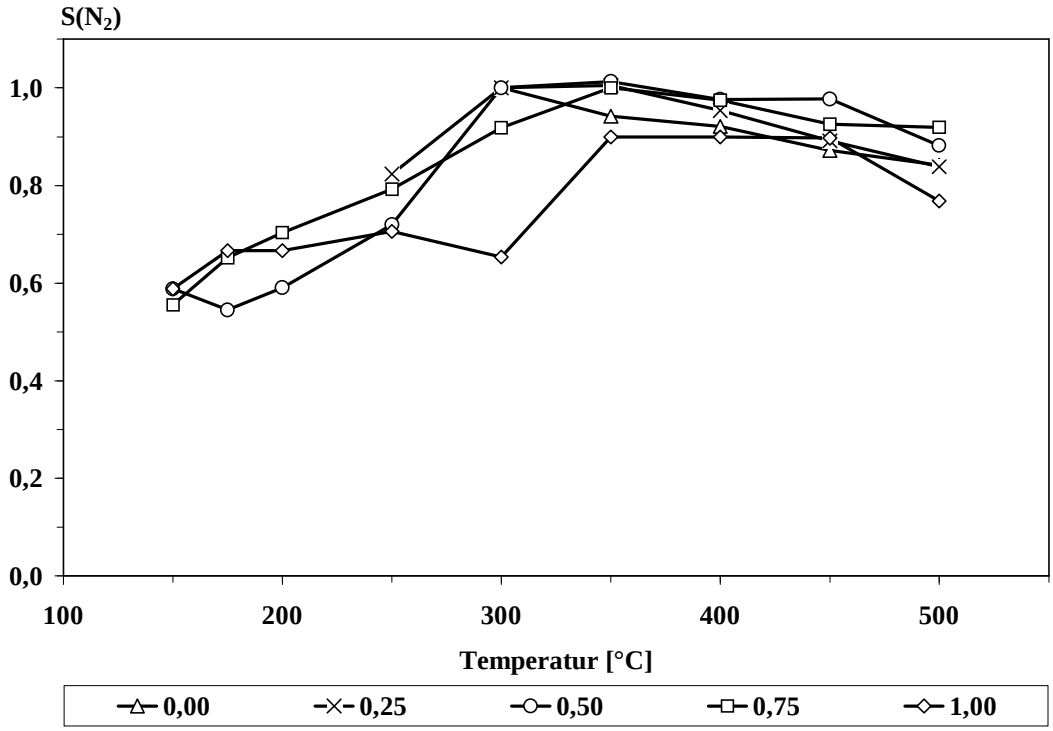


Abb. 9-4: N_2-Selektivität an Katalysator V0 unter Variierung von Ξ

Aus den Kurvenverläufen wird der Einfluß von Ξ auf die N_2-Selektivität des Katalysators bei Temperaturen unterhalb von 450 °C deutlich.

An V0 liegt die Selektivität bei Ξ > 0,25 im Temperaturbereich zwischen 150 und 300 °C bei Werten deutlich kleiner eins. Unterhalb von 200 °C ist dies auf Minderbefunde in der N-Bilanz zurückzuführen, im Temperaturbereich zwischen 200 und 300 °C auf eine starke N_2O-Bildung (Abb. 8-9d). Bei höherer Temperatur findet ein Anstieg der Selektivität von etwa 0,6 auf 1,0 statt, d.h. es wird praktisch ausschließlich N_2 gebildet. Oberhalb von 450 °C erfolgt ein erneuter Abfall der Selektivität. Hier wird wiederum eine erhöhte N_2O-Konzentration sowie ein Rückgang des NO_x-Umsatzes gemessen (Kap. 8.2).

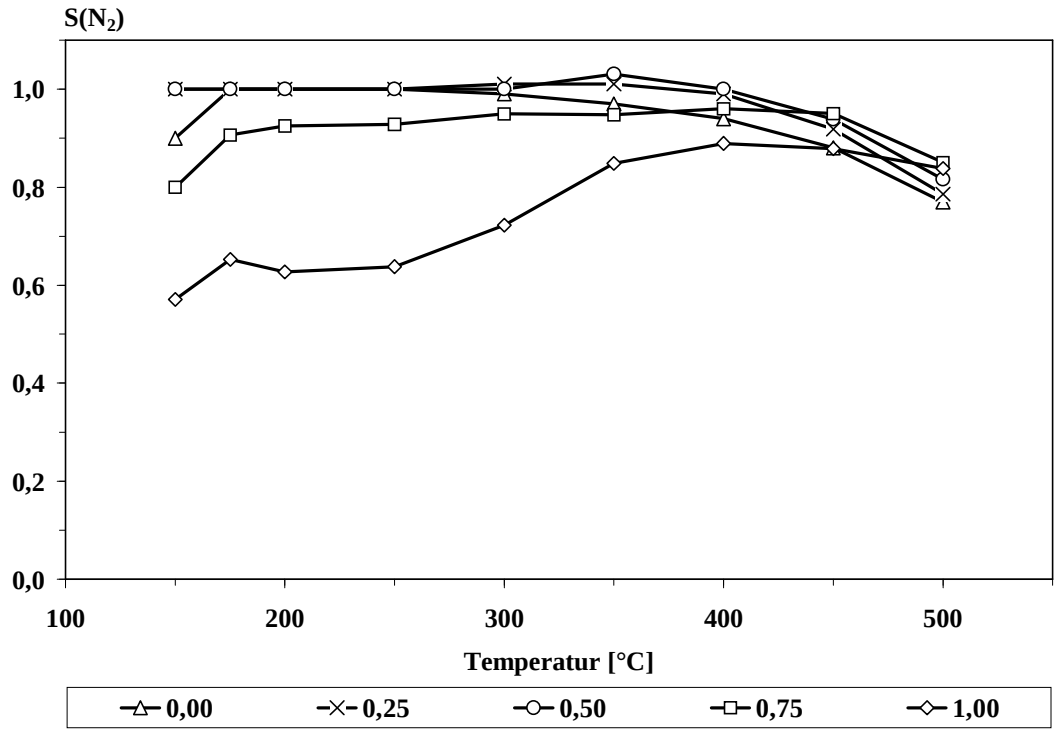


Abb. 9-5: N_2-Selektivität an Katalysator V2 unter Variierung von Ξ

Die N_2-Selektivität liegt an Katalysator V2 bei Werten von Ξ bis 0,5 nahe bei eins, d.h. es wird fast ausschließlich N_2 als Produkt gebildet. Wird NO_x mit einem höherem NO_2-Anteil zudosiert, so errechnet sich eine geringere N_2-Selektivität, insbesondere im Temperaturbereich unterhalb von 400 °C. Diese kann wie schon an V0 bei Temperaturen zwischen 150 und 200 °C mit Einspeicherungseffekten korreliert werden, oberhalb davon mit einer verstärkten N_2O-Bildung (vgl. Kap. 9.1.1). Auch bei Temperaturen über 400 °C geht die N_2-Selektivität zurück, was mit der beobachteten N_2O-Bildung erklärbar ist (Abb. 8-10d).

V5 zeigt ein ähnliches Verhalten (Abb. 9-6), wobei allerdings die Selektivität bereits ab 350 °C infolge der N_2O-Bildung absinkt. Auch hier wird bei $\Xi > 0{,}5$ im Temperaturbereich zwischen 150 und 300 °C eine verminderte N_2-Selektivität berechnet.

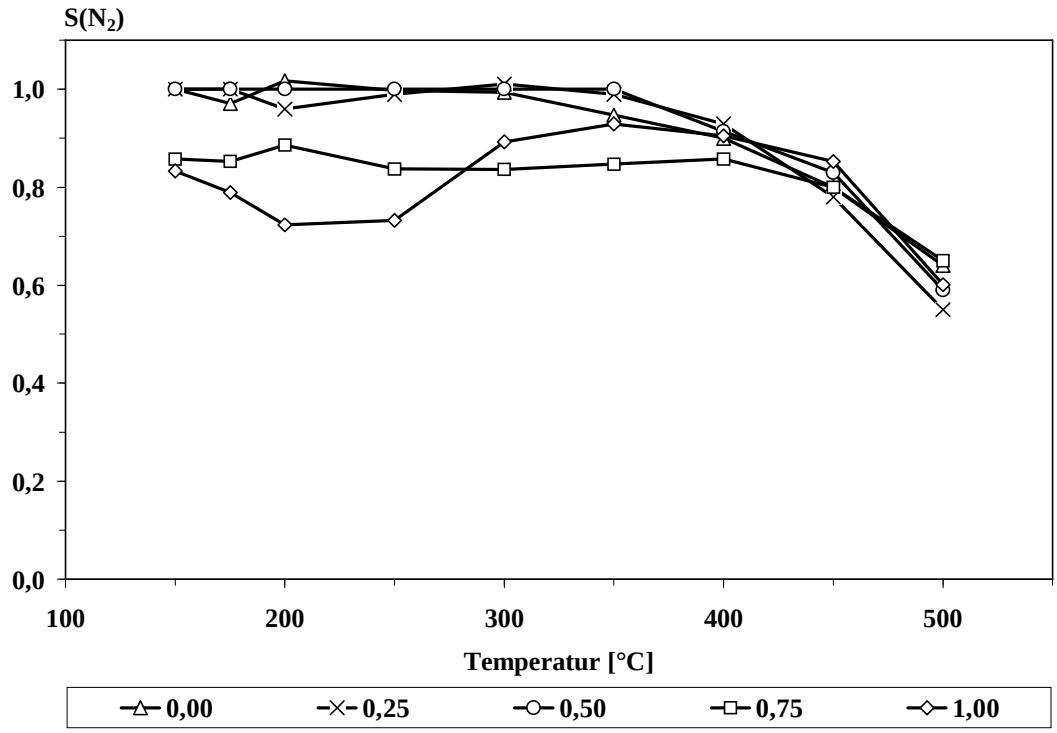


Abb. 9-6: N_2-Selektivität an Katalysator V5 unter Variierung von Ξ

Beim Vergleich der Katalysatoren zeigt sich demnach eine Abhängigkeit der N_2-Selektivitäten vom Vanadium-Gehalt. So ist an Katalysator V0 bei Temperaturen unterhalb von 250 °C bereits bei Ξ = 0,25 eine verminderte N_2-Selektivität erkennbar, mit steigendem NO_2-Anteil verstärkt sich dieser Effekt. An V2 und V5 tritt dieser erst ab Ξ = 0,75 auf, hier an V2 stärker als an V5. Diese verminderte Selektivität kann auf im Vergleich zur SCR-Aktivität stärkere Minderbefunde bei der N-Bilanz zurückgeführt werden. An den Vanadium-haltigen Katalysatoren kommt es bei Temperaturen oberhalb von 400 °C zu einer deutlichen Abnahme der Selektivität. Diese Tendenz ist wiederum an V5 am deutlichsten, die Selektivität nimmt an diesem Katalysator bis auf etwa 0,7 ab.

9.1.3 Verhalten unter instationären Bedingungen

Zur weiteren Untersuchung des in Kap. 8.2.4 beobachteten allmählichen NO_x-Umsatzrückgangs wird der zeitliche Verlauf der N_2-Produktion verfolgt. Somit lassen sich Querverbindungen zu dem im vorigen Abschnitt festgestellten Minderbefund in der N-Bilanz herstellen. Die zunächst ausgeheizten Katalysatoren werden mit einer Gasmischung von jeweils 500 ppm NH_3 und NO_2 in Anwesenheit von 5 Vol.-% O_2 für die Dauer bis zum Erreichen des stationären Umsatzes beaufschlagt. Abb. 9-7 zeigt den typischen

Konzentrationsverlauf während der Beaufschlagungsphase an Katalysator V2 bei einer Temperatur von 150 °C.

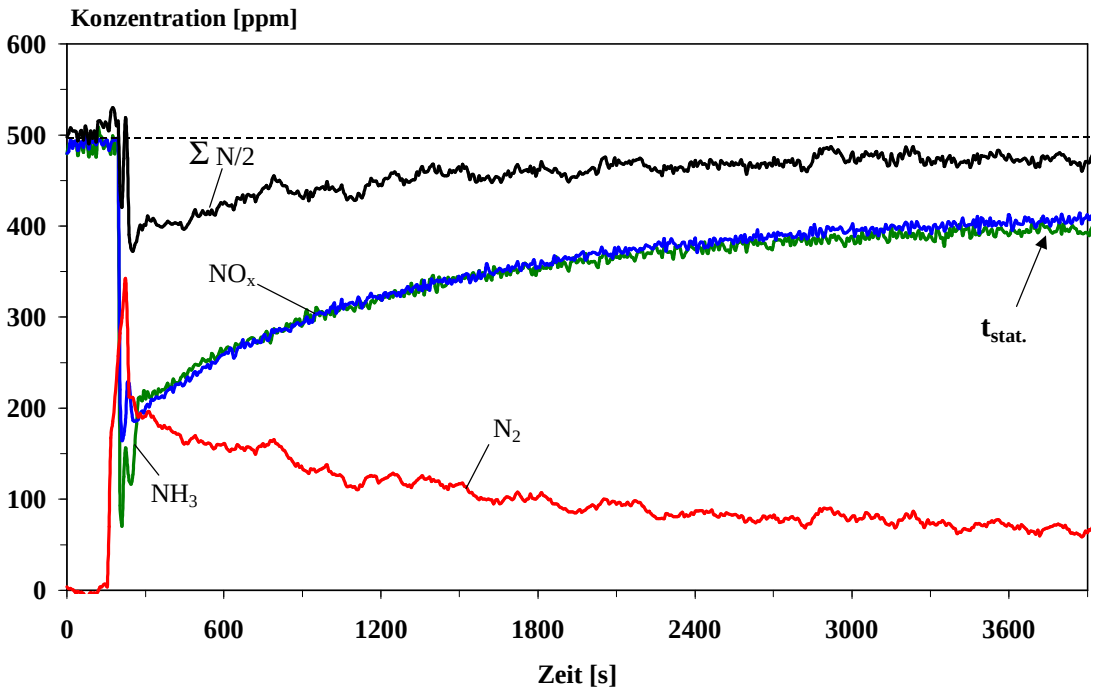


Abb. 9-7: Ausgangskonzentrationen und N-Bilanz an Katalysator V2 in Abhängigkeit von der Beaufschlagungsdauer, T = 150 °C, Ξ = 1

Auffällig ist, daß die Entstehung des Reaktionsprodukts Stickstoff nach Durchlaufen eines anfänglichen Maximums nur langsam auf einen stationären Endwert abfällt, der etwa nach 60 Minuten ($t_{stat.}$) erreicht ist. Anhand der N-Bilanz (Σ N/2: Summe aller gasförmigen N-haltigen Moleküle nach verlassen des Reaktors) wird zudem deutlich, daß trotz der höheren Stickstoffproduktion zu Beginn des Experiments auch eine größere Stickstoff-Menge eingespeichert wird als nach Erreichen stationären Zustands. Wie bereits in Kap. 9.1 festgestellt, ist auch nach Erreichen des stationären Punkts ein geringer Minderbefund in der N-Bilanz festzustellen; der theoretische Wert von 500 ppm wird nicht erreicht. Ein derartiges Verhalten wird an allen Katalysatoren bei Beaufschlagungstemperaturen von 150 und 175 °C beobachtet.

9.2 TPD-Experimente

Bei erhöhten NO_2-Gehalten in Verbindung mit Temperaturen unterhalb von 200 °C ergibt sich ein Minderbefund bei der Bilanzierung des Reaktionsstickstoffs. Zudem erfolgt ein allmählicher Rückgang der katalytischen Aktivität. Mögliche Ursache können Einspei-

cherungseffekte oder die Bildung von Ablagerungen auf dem Katalysator sein. In den folgenden Untersuchungen soll verifiziert werden, ob und welche Spezies gespeichert werden. Falls eine Speicherung vorliegt, wird untersucht, ob sie reversibel ist bzw. welche Reaktionsprodukte bei der Zersetzung etwaiger Ablagerungen entstehen. Unter Variierung der Katalysatorbelastung werden zudem die Randbedingungen der Einspeicherung herausgearbeitet.

Dazu werden die Katalysatoren zunächst mit Modellabgas unterschiedlicher Zusammensetzung (Tab. 9-2) beaufschlagt. Um physisorbierte Spezies zu desorbieren, wird die Probe anschließend eine Stunde im Ar-Strom gespült. Danach erfolgt die eigentliche TPD mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 °C/min bis zu einer Endtemperatur von 400 °C. Hier erfolgt die Desorption bzw. der Zerfall sorbierter Spezies.

Tab. 9-2: Zusammensetzung des Simulatgases bei den Untersuchungen zur Ammoniumnitratbildung

Temperatur	150 °C
Raumgeschwindigkeit	25.000 h^{-1}
Beaufschlagen	120 min
Komponente	Konzentration
NO_x	250 / 500 / 1000 ppm
Ξ	0 / 0,25 / 0,5 / 0,75 / 1,0
α	1
O_2	5 Vol.-%
Ar	Rest
Spülen (Argon)	60 min

Abb. 9-8 zeigt ein solches Desorptionsspektrum am Beispiel des Katalysators V2.

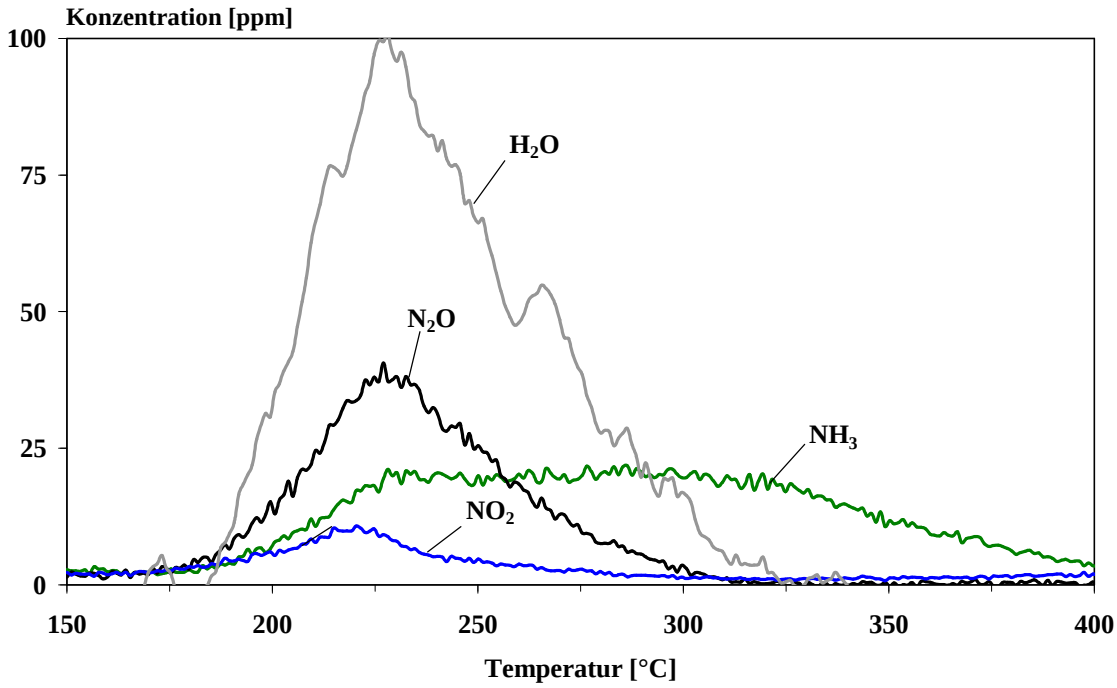


Abb. 9-8: Desorptionsspektrum bei einem TPD-Experiment an Katalysator V2, Ξ = 1

Im Temperaturbereich von 160 bis 300 °C kommt es zu einer starken N_2O-Desorption. Das Maximum liegt bei etwa 230 °C. Chemisorbiertes NH_3 wird von 180 bis 400 °C freigesetzt, NO_2 wird nur in geringen Mengen desorbiert. Wasser wird ebenfalls gebildet, Stickstoff und NO werden dagegen nicht nachgewiesen. Nach Durchführung der TPD ist die ursprüngliche Aktivität der Katalysatoren wieder hergestellt, d.h. die während der Beaufschlagungsphase beobachtete Deaktivierung (s. Kap. 9.1.3) ist also reversibel.

Beim Vergleich der Desorptionsspektren aller Katalysatoren zeigt sich eine Abhängigkeit der desorbierten N_2O-Menge sowohl vom verwendeten Katalysator als auch vom NO_2-Gehalt und der absoluten NO_x-Menge. Das Ausmaß der während der Beaufschlagungsphase erfolgten Einspeicherung wird anhand der desorbierten N_2O-Menge beurteilt (Tab. 9-3).

Tab. 9-3: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den TPD-Experimenten an den Katalysatoren V0, V2 und V5: Desorbierte N_2O-Menge [mmol / g Washcoat]

Ξ	**0,25**			**0,5**			**0,75**			**1,0**		
Konz. [ppm]	250	500	1000	250	500	1000	250	500	1000	250	500	1000
V0: N_2O_{des}	x	0,051	x	x	0,065	x	x	0,068	x	x	0,075	x
V2: N_2O_{des}	0	0,020	0,052	0,032	0,040	x	x	0,045	x	x	0,061	x
V5: N_2O_{des}	0	0	0,024	0,022	0,028	x	x	0,064	x	x	0,13	x

x: nicht untersucht

NO_x-Eingangskonzentration 500 ppm:

Bei Ξ = 0 wird an keinem der Katalysatoren eine N_2O-Desorption festgestellt; bei einem NO_2-Anteil von 0,25 kann an V0 und V2 eine N_2O-Bildung nachgewiesen werden. An V5 führen erst NO_2-Anteile ab 0,5 zur N_2O-Bildung. Die insgesamt höchsten Werte werden an V0 ermittelt. Besonders auffällig ist der Befund, daß an Katalysator V5 trotz höherer SCR-Aktivität in Verbindung mit hohen NO_2-Anteilen (Ξ > 0,5) deutlich mehr N_2O gebildet wird als an V2.

NO_x-Eingangskonzentrationen 250 und 1000 ppm:

Für die Fälle, bei denen anhand der N_2O-Desorption eine nur geringe Einspeicherung festgestellt wird, erfolgt zusätzlich eine Variierung der Katalysatorbelastung durch unterschiedliche NO_x-Eingangskonzentrationen. Dadurch soll geklärt werden, ob die Speicherung entweder von der absolut aufgegebenen NO_2-Menge oder aber lediglich vom NO / NO_2-Verhältnis abhängig ist. Dabei zeigt sich bei konstantem Ξ durch eine Erhöhung auf 1000 ppm NO_x eine verstärkte, bei geringerer Belastung (250 ppm NO_x) dagegen eine verringerte N_2O-Desorption. Besonders auffällig sind dabei die Werte an V2 und V5 bei Ξ = 0,25. Bei 250 ppm wird an keinem der beiden Katalysatoren N_2O gebildet, wohl aber an V2 unter Dosierung von 500 ppm NO_x. Schließlich wird auch an V5 bei hoher Katalysatorbelastung von 1000 ppm eine deutliche N_2O-Desorption beobachtet.

9.3 DRIFT-Experimente

Zur Identifizierung der eingespeicherten Spezies mittels DRIFT-Spektroskopie werden die Katalysatorpulver für die Dauer von 120 min mit Simulatgas entsprechend der Zusammensetzung nach Tabelle 9-1 bei 150 °C beaufschlagt. Zur Entfernung physisorbierter Spezies wird anschließend mit Inertgas (Argon) für 60 min gespült. Um Verfälschungen der Ergebnisse zu vermeiden, wird vor Aufname des Spektrums das Fenster der Küvette gereinigt (vgl. Kap. 7.2). Die Experimente ergeben, daß die Spektren unabhängig vom untersuchten Katalysator die gleichen charakteristischen Banden aufweisen. Aus diesem Grund wird im folgenden exemplarisch das Spektrum von Katalysator V2 wiedergegeben. Als Referenz dient das Spektrum eines unbehandelten Katalysators. Abb. 9-9 zeigt das Spektrum von beaufschlagtem Katalysator V2 (a) sowie das Differenzspektrum dieser Probe von einem frischen Katalysator (b) im Vergleich zum Spektrum von reinem Ammoniumnitrat (c).

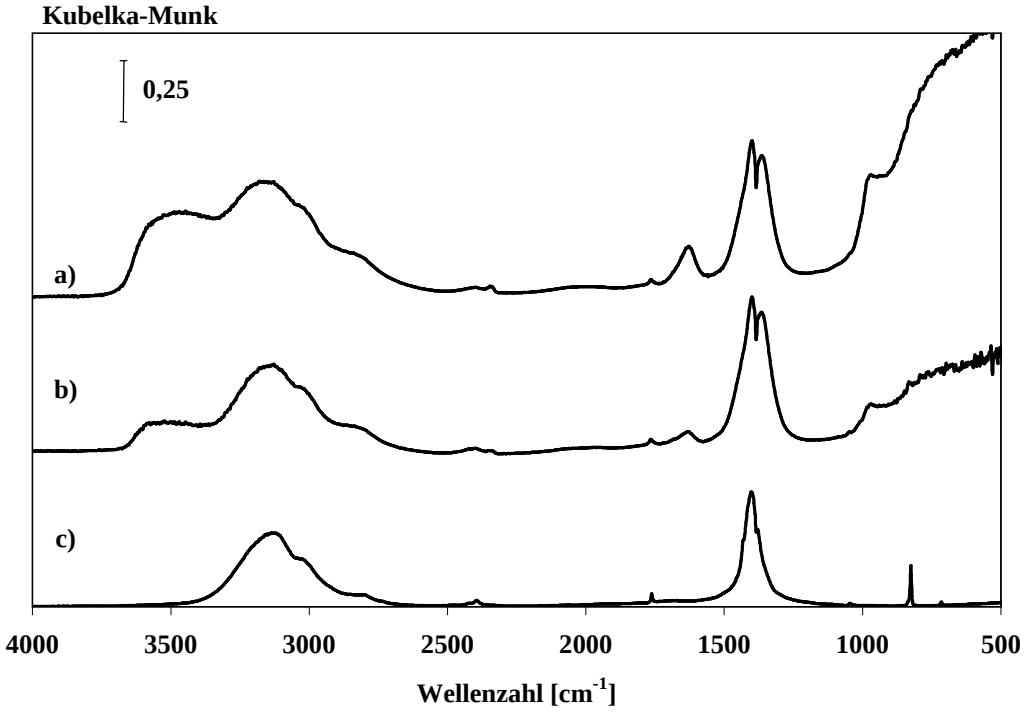


Abb. 9-9: DRIFT-Spektren: a) nach Beaufschlagen mit Simulatgas an V2, Ξ = 1
b) Differenzspektrum von a) und unbehandelter Probe
c) Ammoniumnitrat

Ein Vergleich mit den für NH_4NO_3 typischen Schwingungsbanden zeigt, daß es sich bei den Ablagerungen auf den Katalysatoren um NH_4NO_3 handelt. Die Zuordnung der Banden wird anhand von Literaturwerten [71 / 72] durchgeführt.

Man erkennt in allen Spektren bei den Wellenzahlen von 3270, 3060, 1750 und 1430 cm^{-1} charakteristische Absorptionsbanden, welche den ν_3-, ν_1-, ν_2- und ν_4-Schwingungen des Ammoniumions zugeordnet werden. Bei der Bande um 2850 cm^{-1} handelt es sich um den ersten Oberton der ν_4-Schwingung des Ammoniumions. Eine weitere starke Absorptionsbande bei etwa 1350 cm^{-1} resultiert aus der Anregung der ν_3-Schwingung des Nitrations.

9.4 Einfluß der Einspeicherung auf die Morphologie der Katalysatoren

Mit zunehmender Beaufschlagungsdauer und hohem NO_2-Anteil zeigt sich eine Verminderung der N_2-Produktion. Gleichzeitig wird durch Minderbefunde in der N-Bilanz unter stationären Bedingungen (Kap. 9.1), durch TPD- (Kap. 9.2) und auch durch DRIFT-Experimente (Kap. 9.3) das Vorliegen einer Einspeicherung von Ammoniumnitrat auf der Katalysatoroberfläche nachgewiesen.

Die Auswirkungen solcher Ablagerungen auf die Morphologie der Katalysatoren werden durch Bestimmung der BET-Oberfläche und der Verteilung der Porendurchmesser im meso- und makroporösen Bereich weiter untersucht. Dazu werden die Proben gemäß der Versuchsparameter in Tab. 9-2 beaufschlagt. Die Ergebnisse bezüglich des Einflusses der Einspeicherung von Ammoniumnitrat auf die BET-Oberfläche sind in Abb. 9-10 gezeigt.

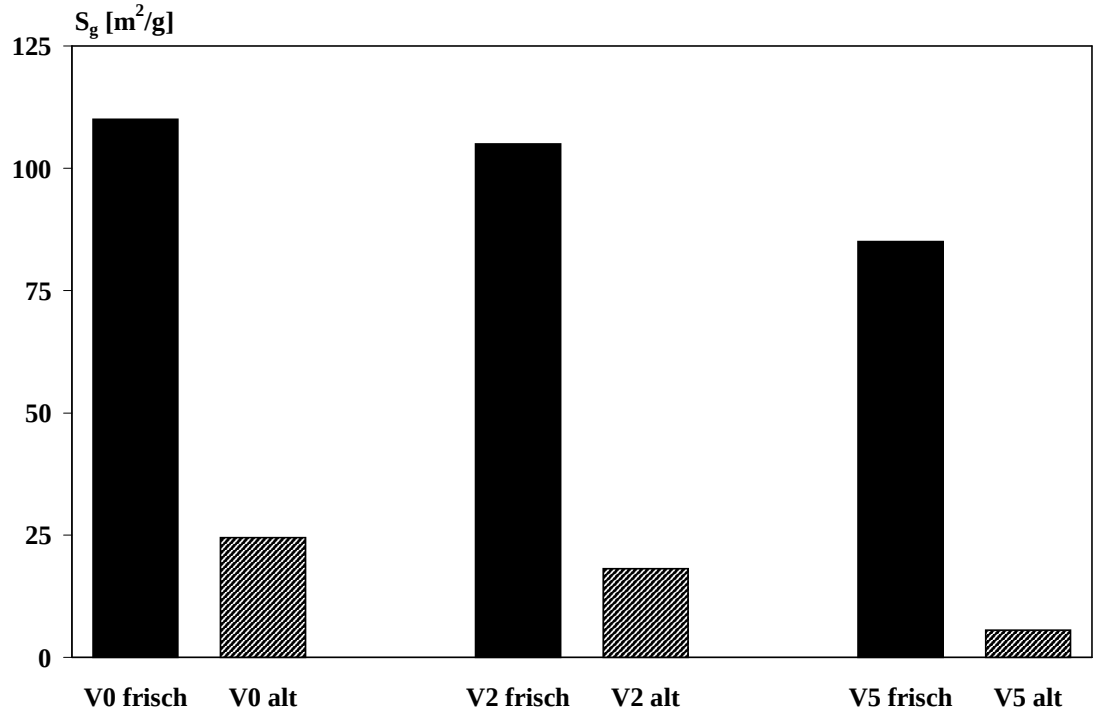


Abb. 9-10: Einfluß der Ammoniumnitratablagerung auf die BET-Oberfläche
Beaufschlagungsdauer 5 h, T = 150 °C

Als frische Proben werden die unbeaufschlagten Proben gezeichnet, bei den alten Proben handelt es sich um die beaufschlagten Katalysatorpulver. An allen Katalysatorproben geht mit der Beaufschlagung eine deutliche Verminderung der BET-Oberfläche einher. Der Rückgang beträgt nach 5 stündiger Beaufschlagung an allen Katalysatoren rund 90 %. Dieser Rückgang der spezifischen Oberfläche ist reversibel, nach Ausheizen der Proben auf 300 °C wird wieder die ursprüngliche BET-Oberfläche erreicht.

In Abb. 9-11 wird der Einfluß der Ammoniumnitrateinspeicherung auf die Verteilung der Porendurchmesser verdeutlicht. Dazu ist die Verteilung einer für 5 h beaufschlagten Probe der Verteilung einer frischen Probe gegenübergestellt. Als Beispiel dient Katalysator V5, analoges Verhalten wird auch an V0 und V2 beobachtet, weshalb auf eine Darstellung verzichtet wird.

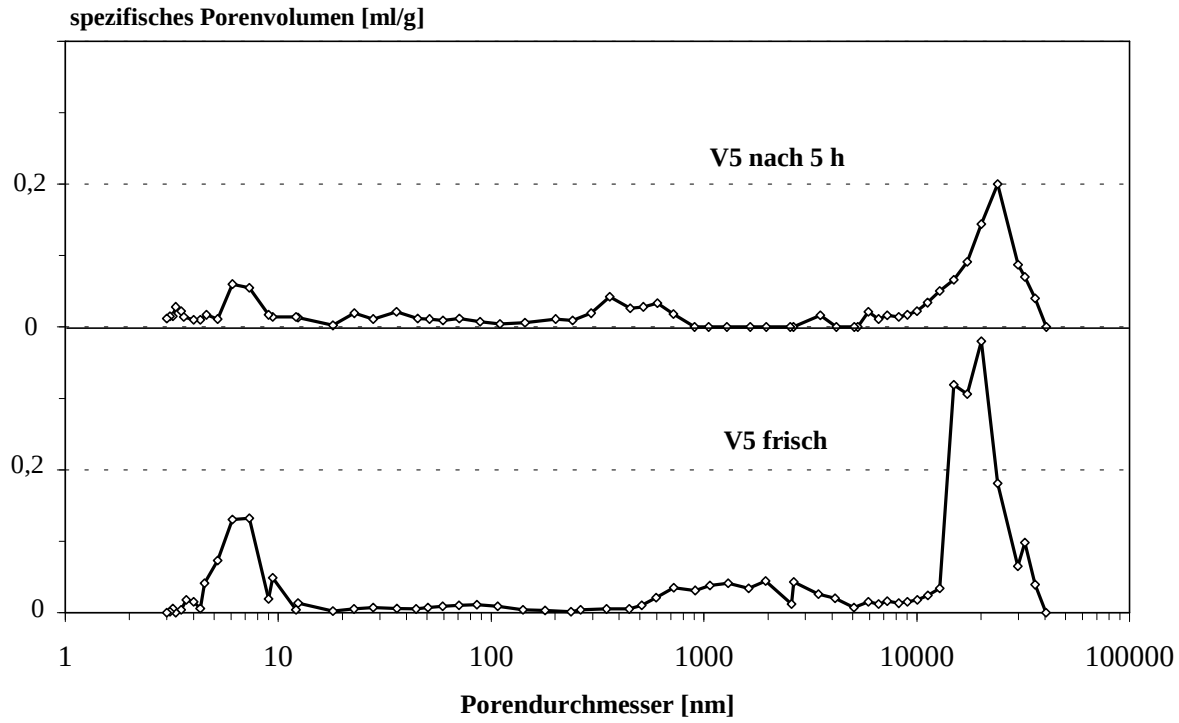


Abb. 9-11: Einfluß von NH_4NO_3-Ablagerungen auf die Verteilung der Porendurchmesser: Vergleich der frischen Probe V5 mit Probe V5 nach 5-stündiger Beaufschlagung bei T = 150 °C

Es zeigt sich eine signifikante Verringerung des Porenvolumens sowohl im mesoporösen Bereich als auch bei den Makroporen.

9.5 Verbrauch der Stickstoffoxide NO und NO_2

Prinzipiell können die Stickstoffoxide durch die SCR-Reaktion oder, wie in den vorigen Kapiteln 9.1 und 9.2 beschrieben, durch die Bildung von Ammoniumnitrat verbraucht werden. Die in Kap. 9.1.1 an Katalysator V2 beschriebenen Konzentrationsverläufe zeigen bei $\Xi = 0{,}5$ im Temperaturbereich bis zu 200 °C einen etwa äquimolaren Rückgang der NO- und NO_2-Konzentration. Dies wird auch an Katalysator V5 beobachtet, der NO_x-Verbrauch findet allerdings in höherem Ausmaß statt. An Katalysator V0 (s. Anhang, Abb. 14-8) setzt dagegen bereits bei $\Xi = 0{,}25$ ein im Verhältnis zu NO erhöhter NO_2-Verbrauch ein.

Es zeigt sich also, daß bei Katalysatoren hoher SCR-Aktivität und vergleichsweise geringer Tendenz zur Ammoniumnitratbildung der NO / NO_2-Verbrauch vorzugsweise äquimolar erfolgt. Der Vanadium-freie Katalysator mit nur geringer SCR-Aktivität scheint in Verbindung mit einer stärkeren Einspeicherung zu einem Mehrverbrauch an NO_2 zu neigen, d.h. durch die Einspeicherung scheint ein erhöhter NO_2-Verbrauch aufzutreten. Ziel der nachfolgenden Untersuchungen ist es daher, den Beitrag von NO bzw. NO_2 zur Bildung von Ammoniumnitratablagerungen herauszuarbeiten.

Im folgenden (Abb. 9-12 bis 9-14) werden die NO- und der NO_2-Umsätze der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Temperatur und vom NO_2-Anteil Ξ beurteilt. Zur Auswertung werden dabei die Experimente aus Kap. 9.1.1 herangezogen. Dabei ist zu beachten, daß es sich bei dem Umsatz um prozentuale Größen handelt, so daß die Werte bei unterschiedlichen NO_2-Gehalten nicht direkt verglichen werden dürfen. Dazu ist die Änderung der absoluten Konzentrationen besser geeignet.

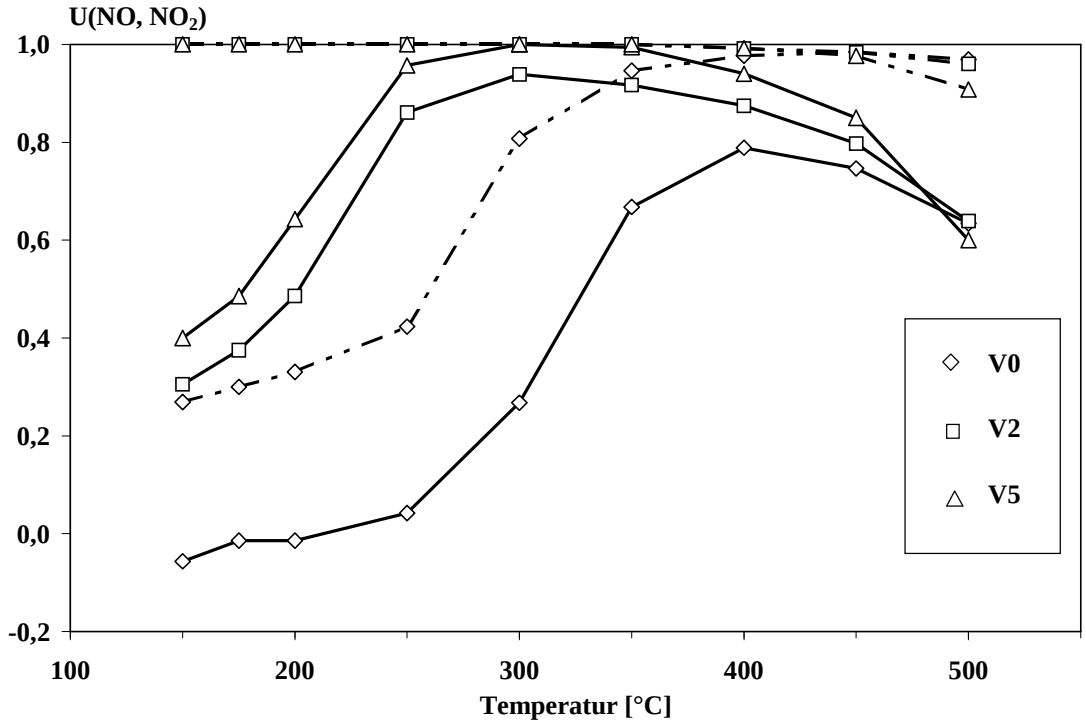


Abb. 9-12: NO- und NO_2-Umsatz an V0, V2 und V5, Ξ = 0,25
durchgezogene Linie: U(NO) gestrichelte Linie: U(NO_2)

Bei Ξ = 0,25 ist an allen Katalysatoren der NO-Umsatz geringer als der NO_2-Umsatz, was in den stark unterschiedlichen Eingangskonzentrationen begründet wird. An V0 wird bei Temperaturen unterhalb von 250 °C ein formal negativer NO-Umsatz berechnet, d.h. NO_2 wird gemäß Gl. 4.5 zu NO reduziert. Der NO_2-Umsatz liegt in diesem Bereich ebenfalls bei geringen Werten von maximal 0,4. Erst oberhalb von 250 °C erfolgt ein Anstieg beider Umsätze. Im Gegensatz dazu wird an beiden Vanadium-haltigen Katalysatoren NO_2 über den gesamten Temperaturbereich hinweg nahezu quantitativ umgesetzt. Der NO-Umsatz durchläuft an den Katalysatoren bei 300 bis 350 °C ein Maximum, wobei V5 unterhalb von 300 °C eine höhere Aktivität zeigt, V2 dagegen bei höherer Temperatur.

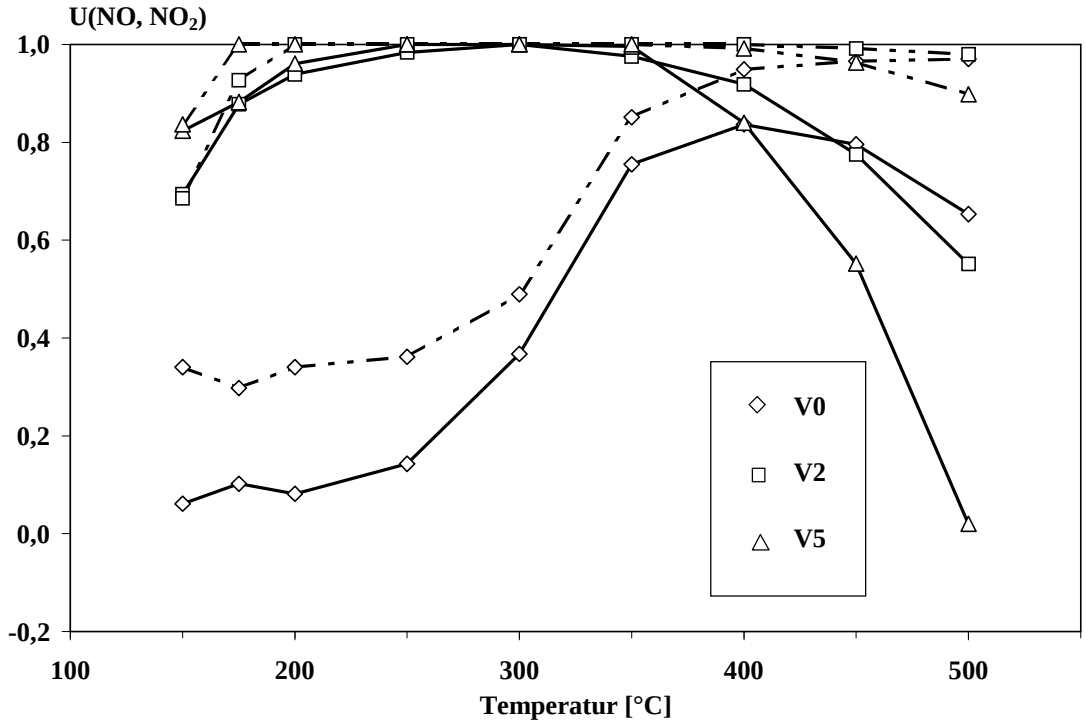


Abb. 9-13: NO- und NO_2-Umsatz an V0, V2 und V5, $\Xi = 0{,}5$
durchgezogene Linie: U(NO) gestrichelte Linie: U(NO_2)

Wird NO und NO_2 zu gleichen Anteilen zudosiert, so werden an V0 ebenfalls geringere NO- als NO_2-Umsätze gemessen. An V2 und V5 erfolgt im Temperaturbereich unterhalb von 200 °C eine nahezu äquimolare Umsetzung. Auch hier zeigt sich die vergleichsweise höhere Aktivität von V2 und V5 unterhalb von 200 °C im Vergleich zu V0.

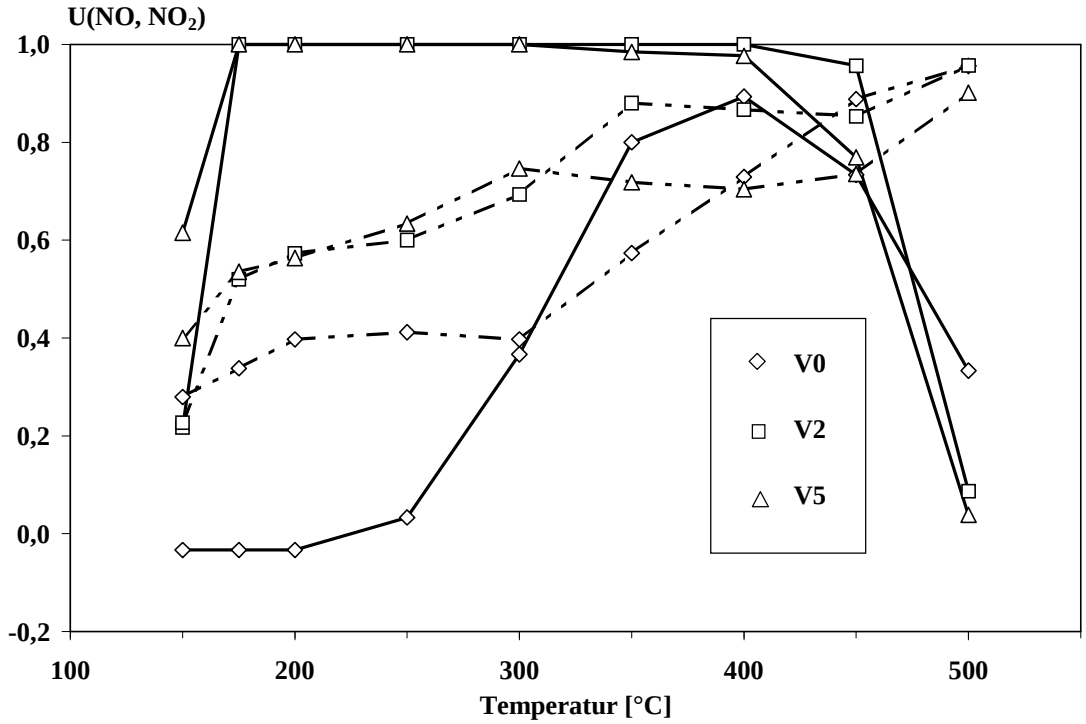


Abb. 9-14: NO- und NO_2-Umsatz an V0, V2 und V5, Ξ = 0,75
durchgezogene Linie: U(NO) gestrichelte Linie: U(NO_2)

Durch die Erhöhung von Ξ auf 0,75 sinkt an allen Katalysatoren der NO_2-Umsatz, hierbei spielt sicherlich dessen höhere Eingangskonzentration im Vergleich zu Ξ = 0,25 bzw. 0,5 eine Rolle. Bei T = 150 °C werden Werte von etwa 0,3 berechnet. Dieser steigt wie auch der NO-Umsatz an den Vanadium-haltigen Katalysatoren oberhalb dieser Temperatur deutlich an. Auch hier zeigt sich die höchste Aktivität von Katalysator V5 im Temperaturbereich unterhalb von 200 °C. Im Fall von V0 wird bis zu einer Temperatur von 250 °C nur eine geringe Aktivität verzeichnet. An allen Katalysatoren geht oberhalb von 400 °C die NO-Konversion deutlich zurück, während der NO_2-Umsatz auf etwa 0,9 ansteigt.

Um die NO- und NO_2-Umsetzung bei unterschiedlichem Ξ zu vergleichen, wird die absolute Stickstoffoxidminderung Δ NO bzw. Δ NO_2 betrachtet. Zur Beurteilung des NO_x-Verbrauchs im Hinblick auf eine Ammoniumnitratspeicherung wird die Temperatur von 150 °C betrachtet (Abb. 9-15).

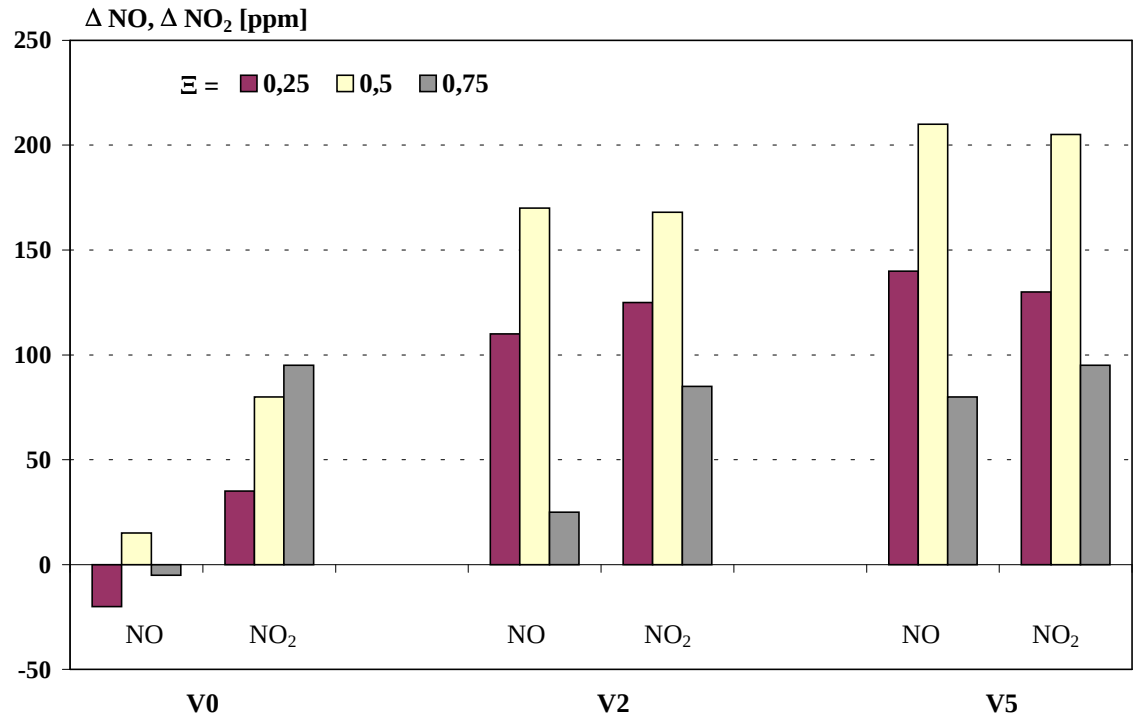


Abb. 9-15: NO- und NO_2-Minderung an V0, V2 und V5 in Abhängigkeit von Ξ, T = 150 °C

Katalysator V0 bewirkt keine bzw. eine nur sehr geringe NO-Minderung, dagegen wird NO_2 mit ansteigendem Ξ in zunehmendem Ausmaß verbraucht. An den Vanadium-haltigen Proben werden bei Ξ = 0,25 und 0,5 in etwa gleiche Mengen der beiden Stickstoffoxide umgesetzt. Die Erhöhung des NO_2-Anteils auf 0,75 führt zu einem Rückgang des NO- und NO_2-Verbrauchs an beiden Katalysatoren, wobei der NO-Verbrauch an V2 stärker zurückgeht als an V5. Die Absenkung der NO_2-Konzentration beträgt unter diesen Bedingungen an allen Kontakten unabhängig von der katalytischen Aktivität etwa 80 bis 90 ppm. Der NO-Umsatz ist hier also abhängig von der SCR-Aktivität; der NO_2-Verbrauch scheint dagegen nahezu konstant zu sein.

9.6 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel wird der Einfluß des NO_2-Gehalts auf die SCR-Reaktion insbesondere im Temperaturbereich unterhalb von 200 °C untersucht. Durch die Erfassung der Reaktionsprodukte N_2 und H_2O ist es möglich, die sich in Kap. 8 ergebenden Hinweise auf Einspeicherungseffekte zu untermauern.

So zeigen sich bei erhöhtem NO_2-Anteil in Verbindung mit Temperaturen unterhalb von 200 °C teilweise beträchtliche Minderbefunde sowohl in der N- als auch in der H-Bilanz,

welche auf eine Einspeicherung zurückgeführt werden. Durch DRIFT-Untersuchungen an beaufschlagten Katalysatorproben können die eingespeicherten Spezies als Ammoniumnitrat charakterisiert werden. Die Bildung von Ammoniumnitrat ist hauptsächlich von drei Einflußgrößen abhängig:

- NO_2-Gehalt: Bei NO_2-Anteilen Ξ oberhalb von 0,5 erfolgt an allen verwendeten Katalysatoren eine Einspeicherung, welche mit zunehmendem NO_2-Anteil ansteigt.

- Temperatur: Minderbefunde in der Bilanzierung werden lediglich bei Temperaturen unterhalb von 200 °C festgestellt. Die N_2-Konzentration steigt in diesem Temperaturbereich nur geringfügig an. Bei höherer Temperatur (200 bis 300 °C) erfolgt dagegen auch unter stationären Bedingungen eine verstärkte N_2O-Bildung.

- SCR-Aktivität des Katalysators: Als entscheidend für die Einspeicherung erweist sich der Vanadium-Anteil und somit die Aktivität der Katalysatoren. Katalysatoren mit nur geringer Aktivität neigen bereits bei $\Xi = 0{,}1$ zur Bildung von Ammoniumnitrat.

Findet eine Einspeicherung statt, so erfolgt während der Beaufschlagungsphase nach Durchlaufen eines anfänglichen Maximums eine allmähliche Abnahme des Stickstoffsignals bis zu einem Endwert, der bei hohem NO_2-Anteil erst nach etwa einer Stunde erreicht wird. Die Befunde stehen in Einklang mit den Ergebnissen aus Kap. 8.2.4, so daß das Auftreten eines zeitlich verzögerten stationären Zustands mit Einspeicherungseffekten korreliert werden kann. Dies deutet darauf hin, daß eine teilweise Deaktivierung der Katalysatoroberfläche durch die Bildung von Ammoniumnitrat erfolgt. Anhand der N-Bilanz (Σ N/2) wird deutlich, daß trotz der höheren Stickstoffproduktion zu Beginn des Experiments auch größere Mengen an Gasen eingespeichert werden als nach Erreichen stationärer Bedingungen. BET-Messungen belegen eine Verringerung der spezifischen Oberfläche durch die eingespeicherten Spezies um etwa 90 %, anhand der Verteilung der Porendurchmesser ergeben sich zudem Hinweise auf eine Verringerung der Poren im mesoporösen Bereich. Diese Befunde können durch eine Porenkondensation [5] erklärt werden. Demnach werden die Poren des Katalysators durch Kondensationsprozesse der eingespeicherten Spezies belegt und verstopft, was neben der verringerten SCR-Aktivität auch den anfänglich höheren Minderbefund bei der N-Bilanz erklärt. Nach erfolgter Desorption durch Ausheizen auf etwa 300 °C zeigen die Katalysatoren wieder ihre ursprüngliche Aktivität und BET-Oberfläche, d.h. die Deaktivierung durch die Bildung von Ammoniumnitrat ist reversibel. Ein ähnliches Verhalten bezüglich der Deaktivierung durch derartige Kondensationsprozesse wird bei der Anwesenheit von SO_2 bzw. SO_3 im Abgas von Kraftwerken nachgewiesen [5]. Hier kommt es zur Bildung von

Ammoniumsulfatablagerungen auf der Katalysatoroberfläche, wodurch eine allmähliche Verminderung der SCR-Aktivität resultiert. Die Deaktivitierung durch Ammoniumsulfate ist ebenfalls reversibel und kann durch die thermische Regenerierung des Katalysators beseitigt werden.

Wie in Kap. 9.1.3 festgestellt, ist auch nach Erreichen des stationären Zustands ein Minderbefund in der N-Bilanz nachweisbar, es kommt also zu einer weiteren Bildung von Ammoniumnitrat. Wie lange diese anhält, wird im Rahmen der Versuche nicht aufgeklärt. Lediglich im Falle einer geringen Einspeicherung kann diese durch Stationärmessungen nicht festgestellt werden, wie die TPD-Experimente an Vanadium-haltigen Katalysatoren bei einem NO_2-Anteil von 0,5 belegen. Dabei gilt zu beachten, daß die N-Bilanzierung nach Erreichen des stationären Umsatzes erfolgt und somit eine im Vorfeld erfolgende Bildung von Ammoniumnitrat unberücksichtigt bleibt.

Die eingespeicherten Spezies zerfallen bei Temperaturen von etwa 230 °C zu N_2O und H_2O, eine Desorption von N_2 wird auch an den Vanadium-haltigen Katalysatoren nicht beobachtet. Daher wird das bei den TPD-Experimenten detektierte N_2O-Signal mit der zuvor gebildeten Menge an Ammoniumnitrat korreliert. Die bei den TPD-Experimenten beobachtete N_2O-Desorption steht tendenziell in Einklang mit den Minderbefunden der N-Bilanz unter stationären Bedingungen (s. Kap. 9.1), besonders was den NO_2-Anteil und den Katalysatortyp anbelangt. Auch hier zeigt sich wie schon bei der N-Bilanz eine gegenläufige Abhängigkeit der eingespeicherten Ammoniumnitrat-Menge zur SCR-Aktivität des Katalysators. Die Temperatur der maximalen Zerfallsgeschwindigkeit (entspricht der Temperatur des Peakmaximums [73]) von Ammoniumnitrat liegt unabhängig vom Katalysatortyp bei etwa 230 °C. Auch beim Zersetzungsmuster, d.h. der Form des N_2O-Signals und der Produktverteilung zeigen sich keinerlei Unterschiede. Dies deutet darauf hin, daß diese Zersetzung im Gegensatz zur SCR-Reaktion nicht durch die Vanadium-Zentren beschleunigt wird sondern vielmehr unkatalysiert abläuft, d.h. es findet eine rein thermische Zersetzung statt.

Gemäß Literturangaben [74] erfolgt die thermische Zersetzung von Ammoniumnitrat bei geringer Aufheizgeschwindigkeit im Temperaturbereich zwischen 180 und 250 °C zu N_2O und H_2O gemäß Gl. 9.1. Nur bei schlagartiger Erhitzung oder einer Initialzündung kann ein explosionsartiger Zerfall erfolgen. Als Reaktionsprodukte werden dabei N_2, O_2 und H_2O genannt (Gl. 9.2). Dies ist bei den hier durchgeführten Experimenten mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 °C/min nicht der Fall.

$$NH_4NO_3 \rightleftharpoons N_2O + 2\,H_2O \qquad [9.1]$$

$$NH_4NO_3 \rightleftharpoons N_2 + 1/2\ O_2 + 2\ H_2O \qquad [9.2]$$

Der thermische Zerfall von Ammoniumnitrat nach Gl. 9.1 wird durch die Dissoziation in NH_3 und HNO_3 eingeleitet (Gl. 9.3). Daran schließt sich die Autoprotolyse von HNO_3 unter Bildung von NO_2^+ an, welches mit NH_3 zu N_2O reagiert [75].

$$NH_4NO_3 \rightleftharpoons NH_3 + HNO_3 \qquad [9.3]$$

$$2\ HNO_3 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_2O + NO_3^- \qquad [9.4]$$

$$NH_3 + NO_2^+ \rightleftharpoons N_2O + H_3O^+ \qquad [9.5]$$

Die Bildung und der Zerfall von Ammoniumnitrat beeinflußt auch die N_2-Selektivität. Diese liegt bei den Vanadium-haltigen Katalysatoren bis zu $\Xi = 0{,}5$ im Temperaturbereich zwischen 150 und 350 °C etwa bei eins. Unter stationären Verhältnissen ergeben sich keine Minderbefunde in der N-Bilanz (s.o.). Bei Temperaturen unterhalb von 200 °C und $\Xi > 0{,}5$ ergibt sich ein Minderbefund in der N-Bilanz, hier errechnet sich eine N_2-Selektivität, die unterhalb von eins liegt. Bis zu einer Erhöhung der Temperatur auf etwa 300 °C ergeben sich ebenfalls diese geringen Werte der Selektivität, obwohl hier keine Einspeicherung mehr erfolgt. Die Stöchiometrie der Reaktion zwischen NH_3 und NO_2 beträgt etwa 1 : 1. Als Hauptprodukt wird neben N_2 auch N_2O gebildet. Bei einer Temperatur von etwa 250 °C erreicht das Ausmaß der N_2O-Bildung das Maximum. Unter der Annahme, daß neben N_2 und N_2O keine weiteren N-haltigen Produkte entstehen, werden bei der Umsetzung zwischen 30 und 40 % N_2O gebildet. An V0 wird die größte Menge an N_2O gebildet, an den Vanadium-haltigen Katalysatoren liegt das Produktverhältnis weiter auf der Seite von Stickstoff.

Wird die Temperatur noch weiter erhöht, erfolgt ein allmählicher Übergang von der ursprünglich beobachteten 1 : 1 hin zu einer 4 : 3-Stöchiometrie, d.h. die SCR-Reaktion läuft hier im wesentlichen nach Brutto-Reaktionsgleichung 4.4 ab:

$$8\ NH_3 + 6\ NO_2 \rightleftharpoons 7\ N_2 + 12\ H_2O \qquad [4.4]$$

Die im Temperaturbereich bis zu etwa 300 °C berechnete äquimolare Umsetzung ist allerdings nicht mit dieser Gleichung in Einklang zu bringen, ebensowenig wie die Bildung von N_2O. Eine Bildung von Ammoniumnitrat und Stickstoff gemäß Gl. 9.6 stellt dagegen eine zufriedenstellende Erklärung sowohl bezüglich der Stöchiometrie als auch der weiteren experimentellen Ergebnisse dar. Dabei reagieren zunächst äquimolare Mengen an NH_3 und NO_2. Wie in Kap. 9.5 belegt wird, liegt im Falle einer Speicherung von Ammoniumnitrat der

NO_2-Verbrauch höher als der NO-Verbrauch, was diese Annahme bestätigt. Ammoniumnitrat kann wie bereits gezeigt weiter zu N_2O und H_2O zerfallen.

$$2\ NH_3 + 2\ NO_2 \rightleftharpoons NH_4NO_3 + N_2 \qquad [9.6]$$

Diese Reaktion wird bereits 1954 von Falk und Pease [76] beschrieben, wobei sich die Untersuchungen auf die Reaktion aus homogener Gasphase bei Raumtemperatur beziehen. Als Zwischenstufe wird Ammoniumnitrit nachgewiesen (Gl. 9.7). Dieses kann in einem weiteren Schritt mit NO_2 zu Ammoniumnitrat reagieren (Gl. 9.8).

$$2\ NH_3 + 2\ NO_2 + H_2O \rightleftharpoons NH_4NO_3 + NH_4NO_2 \qquad [9.7]$$

$$NH_4NO_2 + NO_2 \rightleftharpoons NH_4NO_3 + NO \qquad [9.8]$$

Da Ammoniumnitrit nur bis zu einer Temperatur von etwa 70 °C stabil ist, liegt statt dessen die Vermutung nahe, daß dieses unter den gewählten Versuchsbedingungen irreversibel zu N_2 und H_2O zerfällt (Gl. 9.9).

$$NH_4NO_2 \rightleftharpoons N_2 + 2\ H_2O \qquad [9.9]$$

Auch bei den hier vorliegenden experimentellen Bedingungen scheint die Bildung von Ammoniumnitrat nicht durch Redoxzentren katalysiert stattzufinden, da die Reaktion bei hohen Werten von Ξ an allen Katalysatoren in etwa gleichem Ausmaß beobachtet wird. Durch TPD-Experimente (Kap. 9.2) wird nachgewiesen, daß sowohl NH_3 als auch NO_2 auf der Oberfläche der Katalysatoren sorbiert werden, so daß eine Bildung von Ammoniumnitrat leicht möglich erscheint.

Sind nur vernachlässigbare Mengen an NO_2 im Abgas vorhanden ($\Xi = 0$), kommt es an keinem der Katalysatoren zu Minderbefunden in der N-Bilanz. Aber bereits bei $\Xi = 0{,}1$ findet an Katalysator V0 die Bildung von Ammoniumnitrat statt. Vanadium-freie Katalysatoren neigen also in wesentlich höherem Ausmaß, d.h. schon bei geringen NO_2-Konzentrationen, zur Bildung von Ammoniumnitrat als dies für die Vanadium-haltigen Proben der Fall ist. Letztere zeigen dafür eine höhere SCR-Aktivität, wie anhand der Detektion des Produkts Stickstoff bewiesen wird.

Der Anteil der jeweiligen Reaktionsroute an der Gesamtumsetzung hängt also durchaus vom Katalysatortyp ab, und zwar läuft die Ammoniumnitrat-Reaktion bevorzugt an Katalysatoren geringer SCR-Aktivität ab. An Katalysatoren hoher Aktivität tritt dagegen die als Konkurrenz

zur SCR-Reaktion (Gl. 2.2 und 2.3) zu betrachtende Einspeicherung in geringerem Ausmaß auf. Durch Bilanzierung des NO- und des NO_2-Umsatzes unter Variierung von Ξ kann belegt werden, daß bei der SCR-Reaktion die äquimolare NO / NO_2-Umsetzung nach Gl. 2.3 bevorzugt abläuft (vgl. Abb. 9-13), so daß an den Vanadium-haltigen Katalysatoren mit hoher SCR-Aktivität weniger NO_2 für die Bildung von Ammoniumnitrat zur Verfügung steht. Die NO_2-Konzentration auf der Katalysatoroberfläche ist in diesen Fällen infolge des Verbrauchs durch die SCR-Reaktion vergleichsweise gering, so daß die Bildung von Ammoniumnitrat erst bei hohen NO_2-Eingangskonzentrationen auftritt. Darauf deutet der an diesen Katalysatoren geringere Minderbefund in der N-Bilanz hin, ebenso wie der bezüglich Ξ kleinere Existenzbereich der N_2O-Bildung im Temperaturbereich zwischen 200 und 300 °C. Durch die Variierung der Katalysatorbelastung bei TPD-Experimenten ergeben sich weitere Hinweise darauf, daß für die Einspeicherung ein Überschuß an NO_2 auf der Katalysatoroberfläche vorhanden sein muß. Bei geringer Katalysatorbelastung mit Ξ = 0,25 und 0,5 werden an den Katalysatoren V2 und V5 während der TPD keine oder nur geringe N_2O-Konzentrationen detektiert. Bei gleichem Ξ und einer Erhöhung der Katalysatorbelastung erfolgt dagegen eine verstärkte Desorption an N_2O. Die durch das N_2O-Signal erkennbare Einspeicherung von Ammoniumnitrat findet also bei hoher Katalysatorbeastung bereits bei vergleichsweise geringem NO_2-Anteil statt, da hier durch die SCR-Reaktion nicht genug NO_2 verbraucht wird. Somit zeigt sich eine Abhängigkeit der Ammoniumnitratbildung nicht nur vom NO_2-Anteil, sondern auch von der absoluten Menge an NO_2 im Gasstrom. Zusammenfassend können mit Hilfe der SCR-Reaktion 2.4 sowie der Bildung und Zersetzung von Ammoniumnitrat die experimentellen Befunde bei erhöhten NO_2-Anteilen erklärt werden (Abb. 9-16).

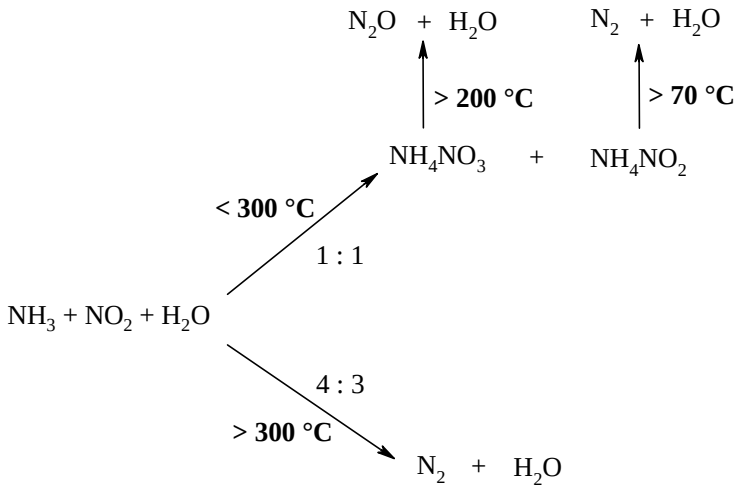


Abb. 9-16: Mögliche Reaktionen an SCR-Katalysatoren bei hohem NO_2-Anteil (ohne Berücksichtigung der Stöchiometrie): Ammoniumnitrat-Speicherung und Zerfall (T < 300°C), SCR-Reaktion (T > 300°C)

Bei Temperaturen unterhalb von 200 °C kommt es nach Abb. 9-16 zur Bildung von Ammoniumnitrat und Stickstoff, laut Literatur [76] über die Zwischenstufe Ammoniumnitrit. Die Einspeicherung führt zu einer Deaktivierung des Katalysators durch eine reversible Kondensation von Ammoniumnitrat im Porensystem. Im Temperaturbereich zwischen 200 und 300 °C wird Ammoniumnitrat nicht mehr eingespeichert, sondern zerfällt in einer Folgereaktion (Gl. 9.1) zu N_2O und H_2O. Es bildet sich also ein Gleichgewichtszustand zwischen Bildung und Zerfall von Ammoniumnitrat auf der Katalysatoroberfläche aus. Diese Reaktionen lassen sich somit zur Bruttoreaktion 4.4 zusammenfassen:

$$2\ NH_3 + 2\ NO_2 \rightleftharpoons N_2 + N_2O + 3\ H_2O \qquad [4.4]$$

Erst bei höherer Temperatur ($T \approx 250$ °C) erfolgt der schrittweise Übergang zur SCR-Reaktion 2.4 mit der beobachteten 4 : 3-Stöchiometrie und die Reaktionsroute über die Ammoniumnitrat-Stufe verliert mehr und mehr an Bedeutung.

In der Literatur finden sich nur wenige Untersuchungen zur Bildung von Ammoniumnitrat unter den Bedingungen der SCR-Reaktion. Lediglich Odenbrand [13] und Kantcheva [63] weisen in ihren Veröffentlichungen auf die Möglichkeit dieser Reaktion hin. Nach Ansicht der Autoren tritt Gl. 9.1 allerdings nur als Nebenreaktion auf. Eine Erklärung für diese bislang nur wenig beachtete Reaktion liegt darin, daß unter den üblichen Reaktionsbedingungen der NO_2-Anteil maximal etwa 5 % beträgt. Da die Vorkonditionierung des Rohabgases nach dem Prinzip der „Oxidation vor Reduktion“ ein neuartiges Konzept darstellt, sind Untersuchungen bezüglich der SCR-Reaktion mit erhöhtem NO_2-Gehalt sehr selten. Kantcheva et al. [63] postulieren die Bildung von Nitraten auf der Katalysatoroberfläche an Ti^{4+} und V^{4+}-Zentren. Ebenfalls adsorbierte NH_3-Spezies reagieren mit diesen unter der Bildung von N_2 bzw. N_2O. Diese Reaktion wird allerdings nur bei Raumtemperatur untersucht. Dabei werden Ammoniumnitrit und -nitrat als Zwischenstufen FTIR-spektroskopisch nachgewiesen.

10 Untersuchungen zum Mechanismus der SCR-Reaktion

Im Gegensatz zu Reaktion 2.1, deren Reaktionsmechanismus seit etwa Mitte der 80er Jahre als aufgeklärt gilt (Kap. 2.4), gibt es nur wenige Publikationen über die Ursachen der gesteigerten SCR-Reaktivität unter Beisein von NO_2 [13 / 69]. Verläßliche mechanistische Untersuchungen sind in diesem Zusammenhang nicht bekannt. Nachfolgend soll mit Hilfe von Aktivitätsuntersuchungen unter Abwesenheit von O_2, mit TPR-Experimenten unter Verwendung der isotopenmarkierten Gase $^{15}NH_3$ und ^{15}NO, Sprungversuchen sowie anhand FTIR-spektroskopischer Analysen dieser SCR-Mechanismus näher untersucht werden.

10.1 Einfluß des Sauerstoffgehalts auf die SCR-Reaktion

Bei der Umsetzung von NH_3 mit NO spielt der O_2-Gehalt im Abgas eine entscheidende Rolle für die Reaktionsgeschwindigkeit, da die Reoxidation des Katalysators den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt [26 / 28]. Dies gilt bis zu O_2-Gehalten von etwa 1 Vol.-%, bei höherem O_2-Anteil ist die Geschwindigkeit der Reoxidation konstant (s. Kap. 2.4). So läuft die Umsetzung von NO in Abwesenheit von Sauerstoff mit deutlich geringerer Geschwindigkeit ab als unter O_2-reicher Atmosphäre. Ziel dieses Abschnitts ist daher, zu untersuchen, ob dieser Einfluß auch unter den Bedingungen des erhöhten NO_2-Anteils besteht. Da diese Versuche der Klärung prinzipieller mechanistischer Fragen dienen, werden diese nicht an allen Katalysatoren dargestellt, sondern exemplarisch an Wabenkatalysator V2.

10.1.1 Aktivitätsmessungen ohne Dosierung von O_2

Die Messungen werden analog den Untersuchungen in Kap. 9.1 durchgeführt, allerdings ohne die Zugabe von Sauerstoff. Durch Vergleich dieser Ergebnisse mit denen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre sollen Aussagen über den Einfluß von NO_2 auf die Umsetzung der Stickstoffoxide getroffen werden. Abb. 10-1 zeigt die Edukt- und Produkt-Konzentrationen nach Katalysator bei einem NO_2-Gehalt von null ($\Xi = 0$). Aufgrund der sehr geringen Mengen an gebildetem Wasser wird auf eine H-Bilanzierung verzichtet.

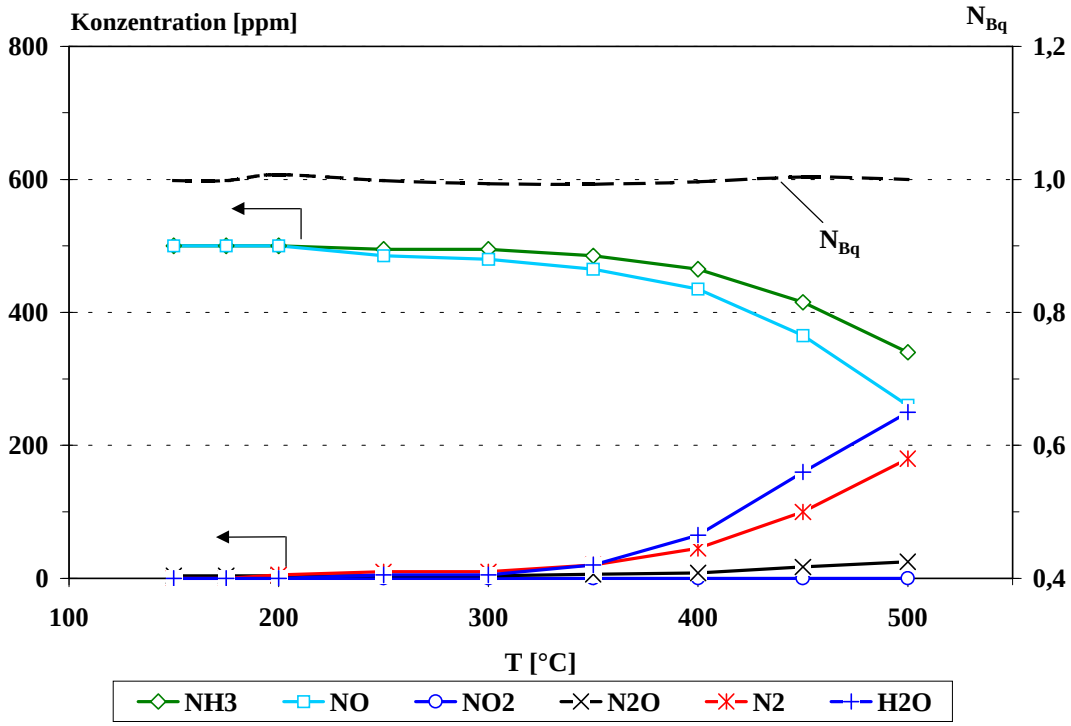


Abb. 10-1: Reaktorausgangskonzentrationen und N-Bilanz an Katalysator V2 in Abhängigkeit von der Temperatur, $c(O_2)$ = 0 Vol.-%, Ξ = 0

Erst oberhalb von 300 °C erfolgt eine Abnahme der NO- und NH_3-Konzentrationen unter gleichzeitigem Anstieg der N_2-Konzentration auf maximal 200 ppm. Die Stöchiometrie der verbrauchten Edukte entspricht einem Verhältnis NH_3 : NO von 2 : 3. Die Bildung von N_2O setzt ab etwa 400 °C ein und erreicht bei 500 °C eine Konzentration von rund 20 ppm.

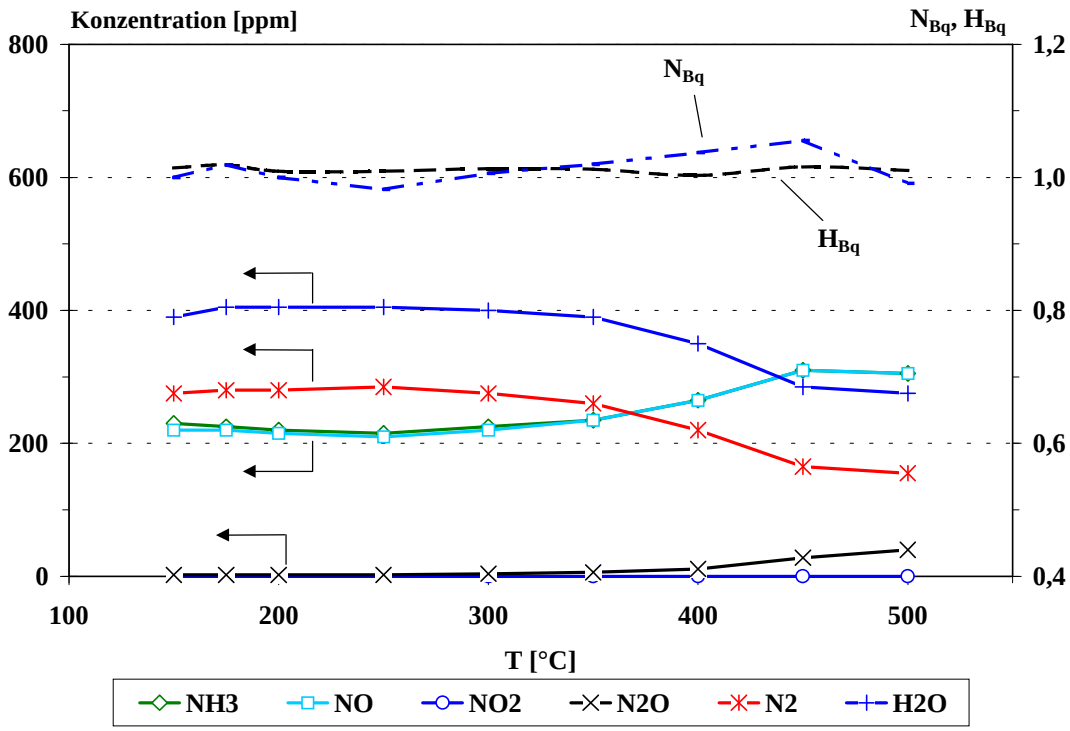


Abb. 10-2: Reaktorausgangskonzentrationen, N- und H-Bilanz an Katalysator V2 in Abhängigkeit von der Temperatur, $c(O_2)$ = 0 Vol.-%, Ξ = 0,25

Eine Erhöhung von Ξ auf 0,25 bewirkt eine Steigerung der SCR-Aktivität im gesamten Temperaturbereich. Der NO_x-Umsatz beträgt bereits bei 150 °C etwa 0,5, wobei NO_2 quantitativ umgesetzt wird. Die Konzentrationen der Edukte und Produkte ändern sich im Temperaturbereich zwischen 150 und 350 °C nur unwesentlich. Oberhalb von 350 °C wird ein Rückgang sowohl der NO- und NH_3- als auch der N_2-Konzentration beobachtet. N_2O entsteht ab etwa 350 °C (maximal 40 ppm bei 500 °C).

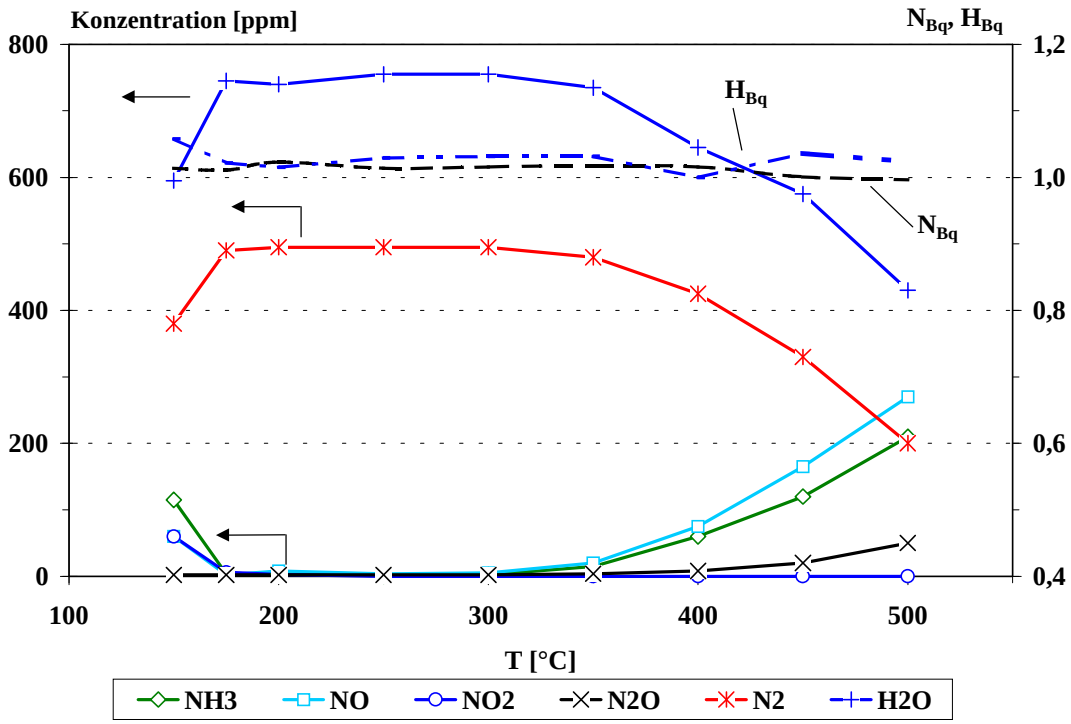


Abb. 10-3: Reaktorausgangskonzentrationen, N- und H-Bilanz an Katalysator V2 in Abhängigkeit von der Temperatur, c(O_2) = 0 Vol.-%, Ξ = 0,5

Wird Ξ = 0,5 gewählt (Abb. 10-3), so ergibt sich eine weitere Steigerung der Aktivität. Bis zu einer Temperatur von etwa 350 °C werden nahezu identische Konzentrationen wie im Beisein von O_2 beobachtet (vgl. Abb. 9-2). Der NO_x- und NH_3-Umsatz ist ab 175 °C nahezu quantitativ, die N_2-Konzentration beträgt dabei rund 500 ppm. Oberhalb von 350 °C erfolgt eine Konzentrationszunahme sowohl von NO als auch von NH_3; NO_2 wird weiterhin quantitativ umgesetzt. Die N_2O-Bildung setzt ab einer Temperatur von ca. 400 °C ein.

In Abb. 10-4 sind die Konzentrationsverläufe bei Ξ = 0,75 dargestellt. Es wird eine geringere Aktivität als bei Ξ = 0,5 festgestellt. Bis zu einer Temperatur von 450 °C zeigen sich nur unwesentliche Unterschiede im Vergleich zur Untersuchung mit Sauerstoff. Bei 500 °C verringert sich die Umsetzung von NH_3 und NO_x. Der Rückgang des NO_x-Umsatzes wird als Zunahme der NO-Konzentration detektiert, der Umsatz von NO_2 ist dagegen quantitativ.

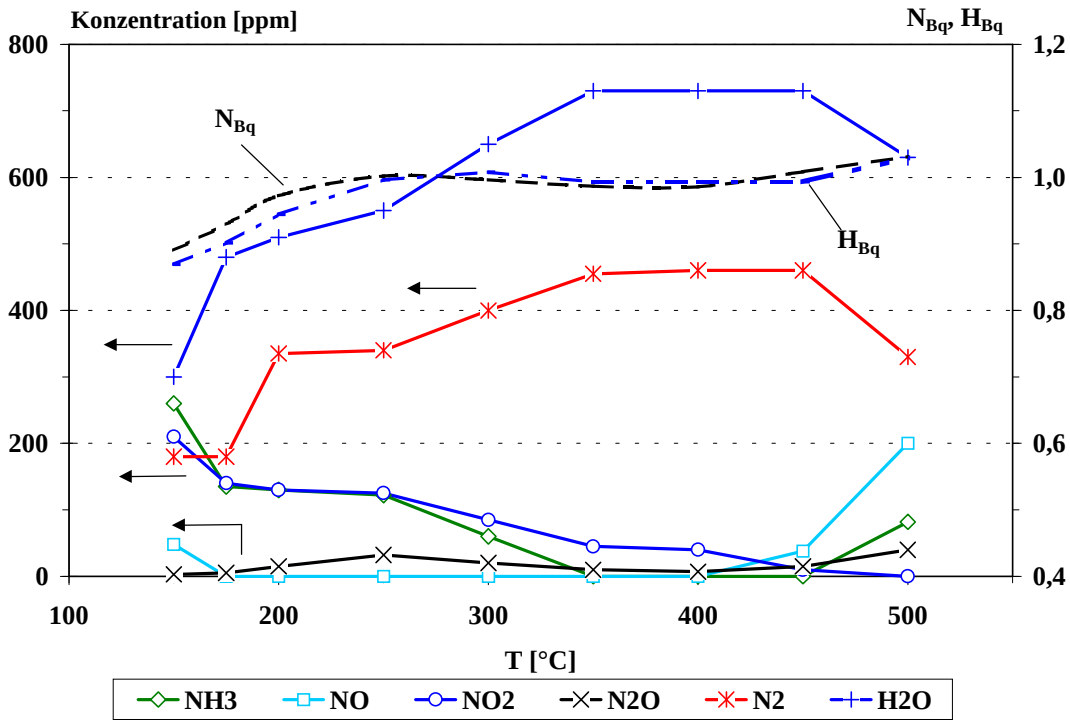


Abb. 10-4: Reaktorausgangskonzentrationen, N- und H-Bilanz an Katalysator V2 in Abhängigkeit von der Temperatur, c(O_2) = 0 Vol.-%, Ξ = 0,75.

Eine weitere Erhöhung des NO_2-Anteils auf Ξ = 1 führt zu einer nochmals geringeren SCR-Aktivität. Im Temperaturbereich zwischen 200 und 300 °C ist eine deutliche N_2O-Bildung auf maximal etwa 130 ppm zu verzeichnen. Der maximale NO_x-Umsatz beträgt lediglich noch etwa 0,8 (T > 350 °C). Auch bei 500 °C wird NO_x hauptsächlich in Form von NO_2 am Reaktorausgang detektiert. Unter diesen Versuchsbedingungen werden keinerlei Unterschiede zwischen den Konzentrationverläufen der Messungen mit und ohne O_2 festgestellt, weshalb an dieser Stelle auf eine Darstellung verzichtet wird (s. Anhang, Abb. 14-9).

Besondere Beachtung verdienen die N- und H-Bilanzierung. Bei Ξ ≤ 0,5 zeigen sich keinerlei Hinweise auf eine Bildung von NH_4NO_3-Ablagerungen. Dagegen liegen beide Bilanzen bei Ξ = 0,75 und 1,0 unterhalb von 200 °C bei Werten kleiner eins.

10.1.2 Variierung des O_2-Anteils: Direkter Vergleich der katalytischen Aktivität

Zur genaueren Betrachtung des Einflusses von Sauerstoff auf die katalytische Aktivität werden die relevanten Größen, nämlich der NH_3- und NO_x-Umsatz, die N_2O-Bildung sowie der Reduktionsmittelverbrauch ζ der Messungen mit (Kap. 9.1.1) und ohne Sauerstoff (Kap. 10.1.1) verglichen.

Dazu werden die Quotienten aus den jeweiligen Größen gebildet (z.B. $U(NO_x)_{0\% O2} / U(NO_x)_{5\% O2}$). Anhand dieser Quotienten läßt sich der Einfluß des Sauerstoff-Anteils auf die Umsetzung in einfacher Weise beurteilen. Werte kleiner eins bedeuten dabei eine geringere Umsetzung in Abwesenheit von Sauerstoff, d.h. der O_2-Anteil hat hier einen beschleunigenden Einfluß auf die SCR-Reaktion. Werden dagegen Werte von eins erreicht, ist der O_2-Gehalt nicht entscheidend.

Im folgenden werden die Quotienten an V2 bei $\Xi = 0$, 0,25, 0,5 und 1,0 dargestellt. Die Ergebnisse bei $\Xi = 0{,}75$ sind analog zu den Werten von $\Xi = 1{,}0$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird daher auf eine Darstellung verzichtet. Abb. 10-5 zeigt die Quotienten bezüglich des NO_x- und NH_3-Umsatzes.

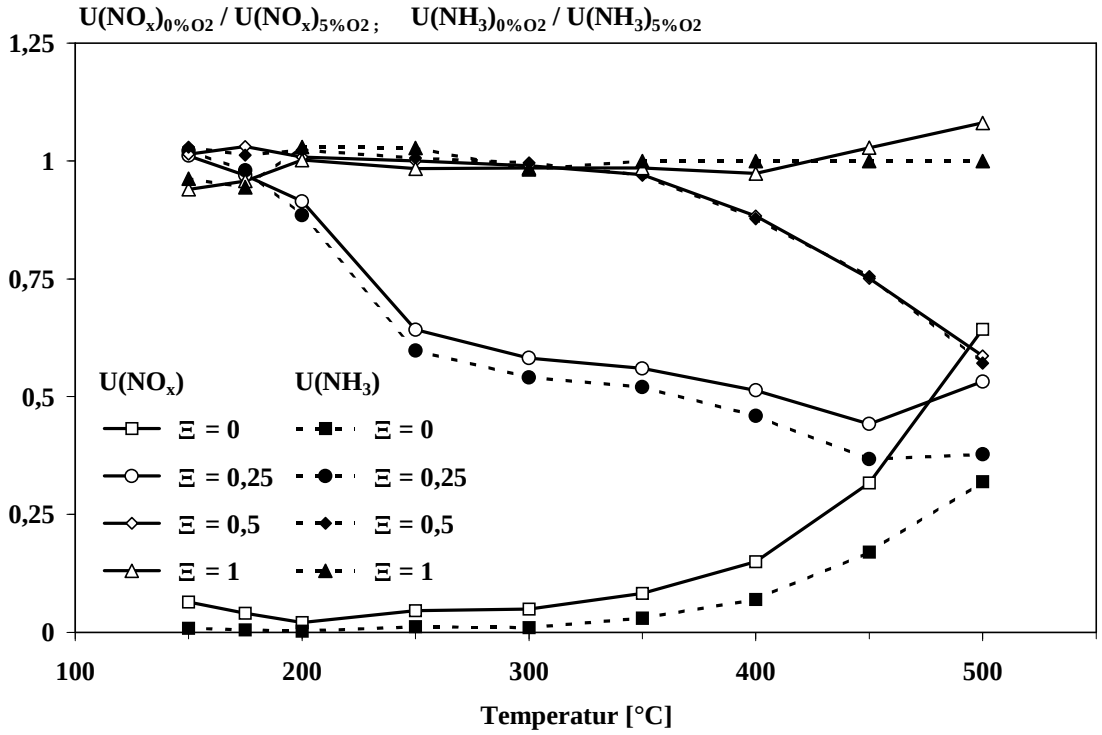


Abb. 10-5: Vergleich der Messungen mit 0 % Vol.-% O_2 und 5 % Vol.-% O_2 im Abgas: Einfluß von O_2 auf den NO_x- und NH_3-Umsatz bei Variierung des NO_2-Anteils Ξ von 0 bis 1

Im Temperaturbereich unterhalb von 350 °C zeigt sich lediglich bei geringem NO_2-Anteil ein Einfluß des O_2-Gehalts. Die Werte der Quotienten sind bei $\Xi = 0$ stets kleiner eins, was bedeutet, daß in Abwesenheit von Sauerstoff deutlich geringere Umsätze zu verzeichnen sind. Bei $\Xi = 0{,}25$ liegen die Quotienten für den NO_x- und NH_3-Umsatz bei T = 150 °C bei eins. Hier werden unabhängig vom O_2-Anteil etwa 50 % der Stickstoffoxide umgesetzt (vgl. Abb. 14-7 und 10-2). Ein Anstieg der Temperatur führt zu einem Rückgang der Quotienten, da

ohne Sauerstoff kein weiterer Anstieg des Umsatzes erfolgt. Der Quotient des NO_x-Umsatzes liegt in diesem Bereich etwas höher als der des NH_3-Umsatzes, ähnlich wie bei Messungen mit $\Xi = 0$.

Bei $\Xi = 0{,}5$ und 1,0 (50 bzw. 100 % NO_2-Anteil) liegen die Werte auch bis zu Temperaturen von etwa 350 °C etwa bei eins. Während bei $\Xi = 0{,}5$ oberhalb von 350 °C die Quotienten für den NO_x- den NH_3-Umsatz zurückgehen, sind diese unter Zudosierung von 500 ppm NO_2 ($\Xi = 1$) über den gesamten Temperaturbereich bei eins.

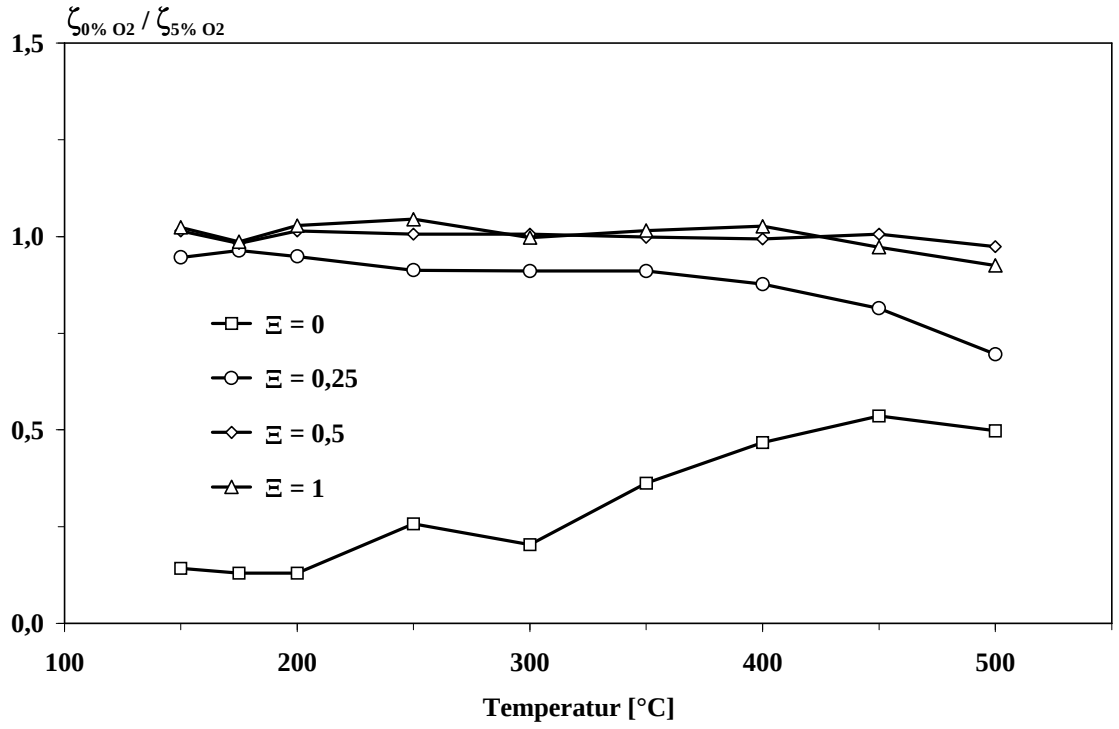


Abb. 10-6: Vergleich der Messungen mit 0 % Vol.-% O_2 und 5 % Vol.-% O_2: Einfluß von O_2 auf den Reduktionsmittelverbrauch ζ bei Variierung des NO_2-Anteils Ξ von 0 bis 1

Abb. 10-6 zeigt den Einfluß von O_2 auf den Reduktionsmittelverbrauch ζ (vgl. Kap. 4.3.10). Der Quotient von ζ aus Experimenten mit und ohne Sauerstoff ist bei $\Xi = 0$ deutlich geringer als eins. Beträgt der NO_2-Anteil 0,25, so liegt der Wert bis zu einer Temperatur von 175 °C bei eins. Bei höheren Temperaturen erfolgt ein allmählicher Abfall, d.h. der NO_x-Umsatz ist größer als der NH_3-Umsatz. Der Reduktionsmittelverbrauch scheint bei $\Xi = 0{,}5$ und 1,0 unabhängig vom O_2-Anteil zu sein, da der Quotient über den gesamten Temperaturbereich bei eins liegt.

Der Verlauf des Quotienten bezüglich der N_2O-Selektivitäten zeigt eine analoge Tendenz wie schon beim Umsatzverhalten. Es wird nur bei $\Xi = 0$ weniger Lachgas gebildet, falls kein Sauerstoff zugegen ist. Bei erhöhtem NO_2-Anteil werden Werte von eins berechnet, d.h. es entstehen unabhängig vom Sauerstoff-Anteil gleiche Mengen an N_2O. Auf eine Abbildung wird daher verzichtet.

10.2 TPR-Experimente mit isotopenmarkierten Gasen

Zur weiteren Klärung der verschiedenen Reaktionsrouten werden Experimente mit isotopenmarkierten Edukten durchgeführt. Durch die Verwendung von $^{15}NH_3$ bzw. ^{15}NO wird im folgenden untersucht, welchen Ursprungs die Reaktionsprodukte N_2, N_2O und NO sind (vgl. Kap. 4.3.9). Diese können zum einen von den SCR-Reaktionen (Gl. 2.1 bis 2.4), zum anderen aber von einer unerwünschten Oxidation des Ammoniaks herrühren (Gl. 2.6 bis 2.8). Durch die SCR-Reaktion werden gekreuzte N-Produkte (z.B. $^{14}N^{15}N$) gebildet. Liegt dagegen eine Oxidationsreaktion vor, entstehen homogene Produkte (z.B. $^{14}N_2$).

Die Meßdaten werden nicht wie bislang in Form stationärer Meßpunkte, sondern aus TPR-Experimenten ermittelt. Der Temperaturbereich wird von 150 bis 500 °C mit einer Aufheizgeschwindigkeit β von 10 °C/min durchlaufen. Untersucht werden die Katalysatoren V0, V2 und V5. Um einheitliche Startbedingungen zu gewährleisten, wird der Katalysator vor Beginn des TPR-Experiments unter Sauerstoff-Atmosphäre bei 500 °C ausgeheizt. Bevor die eigentliche TPR gestartet wird, werden für eine Dauer von 5 min die Edukte bei der Anfangstemperatur zudosiert. Die weiteren Versuchsbedingungen sind wiederum aus Tabelle 9-1 zu entnehmen.

10.2.1 TPR-Experimente unter Verwendung von $^{15}NH_3$

Die Verwendung von $^{15}NH_3$ als Reduktionsmittel bietet den Vorteil, den NO_2-Gehalt auch in Abwesenheit von O_2 variieren zu können, da die nichtmarkierten Edukte ^{14}NO und $^{14}NO_2$ direkt als Gase dosiert werden. Allerdings treten Probleme bei der Identifizierung von Produkten auf, die bei der Oxidation von Ammoniak entstehen ($^{15}N_2$, $^{15}N_2O$), da eine starke Querempfindlichkeit zu ^{14}NO und $^{14}NO_2$ besteht (vgl. Kap. 4.3.9).

10.2.1.1 Experimente in Anwesenheit von Sauerstoff

In den folgenden Diagrammen wird die Umsetzung von $^{15}NH_3$ mit $^{14}NO_x$ in Anwesenheit von 5 Vol.-% O_2 dargestellt. Neben den jeweiligen Reaktorausgangskonzentrationen wird die Summe aller N-haltigen Gaskomponenten (Σ N/2) bestimmt. Diese sollte bei einer NO_x-

Eingangskonzentration von 500 ppm und $\alpha = 1$ bei einem Wert Σ N/2 = 500 ppm liegen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Ergebnisse exemplarisch für Katalysator V2 dargestellt (Abb. 10-7 bis 10-9). Die Konzentrationsverläufe der Edukte stimmen im wesentlichen mit den ermittelten Werten der Stationärmessungen (Kap. 9.1.1) überein, auf eine detaillierte Beschreibung wird daher verzichtet. Im Blickpunkt des Interesses steht statt dessen die Produktverteilung.

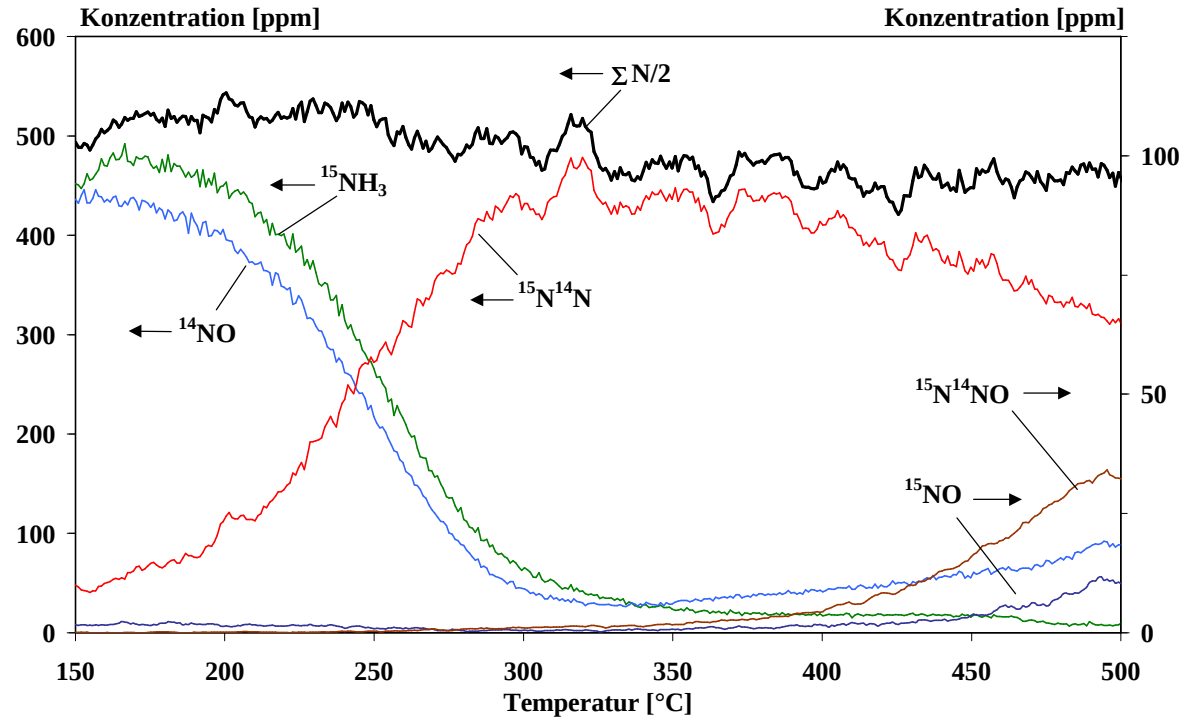


Abb. 10-7: TPR-Experiment unter Verwendung von $^{15}NH_3$ an Katalysator V2, $c(O_2)$ = 5 Vol.-%, $\Xi = 0$

Abb. 10-7 zeigt die Reaktorausgangskonzentrationen bei $\Xi = 0$. Die $^{15}NH_3$-Konzentration liegt bei Temperaturen unterhalb von 320 °C geringfügig über der NO-Konzentration, was auf eine Desorption von sorbiertem Ammoniak zurückgeführt wird. Als Hauptprodukt entsteht Stickstoff in Form von $^{15}N^{14}N$. Oberhalb von etwa 350 °C geht diese Konzentration zurück, statt dessen wird in verstärktem Maß $^{15}N^{14}NO$ detektiert. Außerdem kommt es bei diesen Temperaturen zu einem Anstieg der NO-Konzentration als ^{14}NO. Erst oberhalb von 400 °C wird eine geringfügige Bildung von ^{15}NO (max. 10 ppm) beobachtet, dem Oxidationsprodukt von $^{15}NH_3$.

Bei Temperaturen ab etwa 350 °C errechnet sich zudem ein leichter Rückgang der N-Summe Σ N/2. Dies kann durch eine Oxidation des Reduktionsmittels entweder zu $^{15}N_2$ oder $^{15}N_2O$ erfolgen. Da diese beiden Komponenten im Rahmen der Versuche mit $^{15}NH_3$ nicht

quantifiziert werden können, gehen diese auch nicht in die N-Bilanz ein, wodurch sich dieser Minderbefund erklärt. Bei Ξ = 0,25 wird ebenfalls $^{15}N^{14}N$ als Hauptprodukt gebildet, auf eine Darstellung wird verzichtet.

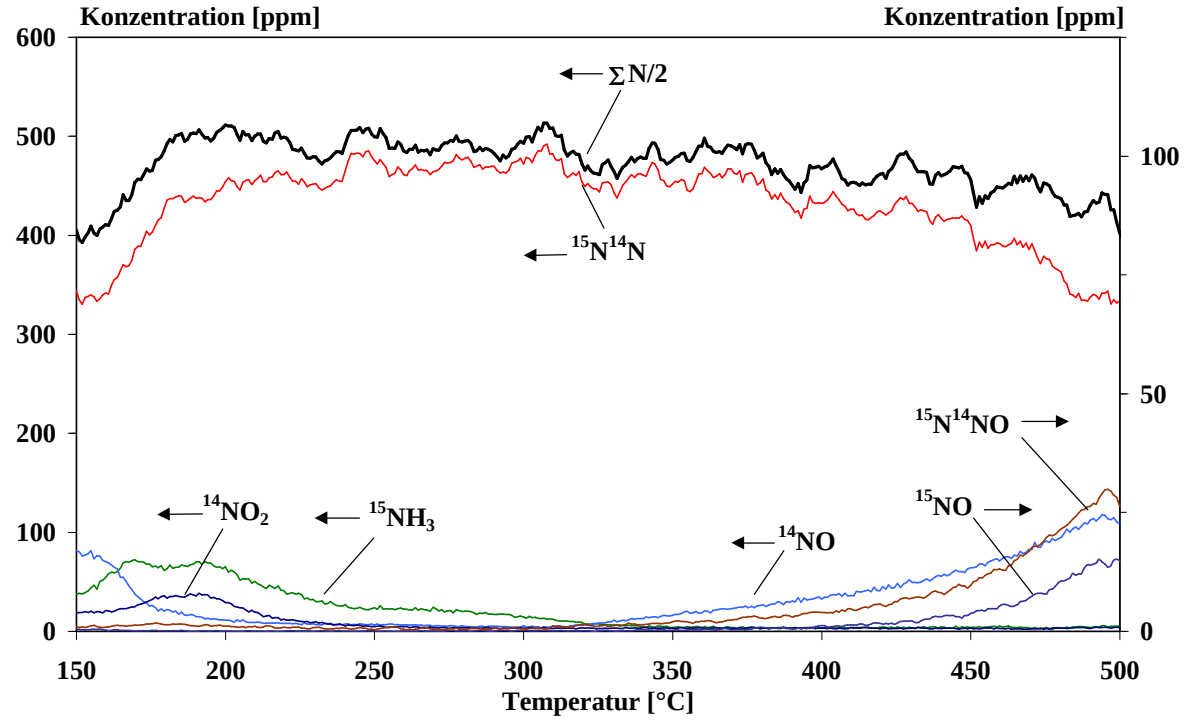


Abb. 10-8: TPR-Experiment unter Verwendung von $^{15}NH_3$ an Katalysator V2, c(O_2) = 5 Vol.-%, Ξ = 0,5

Auch bei Ξ = 0,5 (Abb. 10-8) wird Stickstoff als gekreuztes Produkt $^{15}N^{14}N$ gebildet. Lachgas entsteht ebenfalls als Produkt der SCR-Reaktion, d.h. in Form von $^{15}N^{14}NO$. Der Anstieg der Stickstoffoxid-Konzentration ab 320 °C vollzieht sich wie schon bei Ξ = 0 in Form des unverbrauchten Eduktes ^{14}NO. ^{15}NO entsteht in geringem Ausmaß erst oberhalb von 400 °C. Bis zu einer Temperatur von etwa 320 °C stimmt die berechnete N-Summe mit dem Sollwert überein.

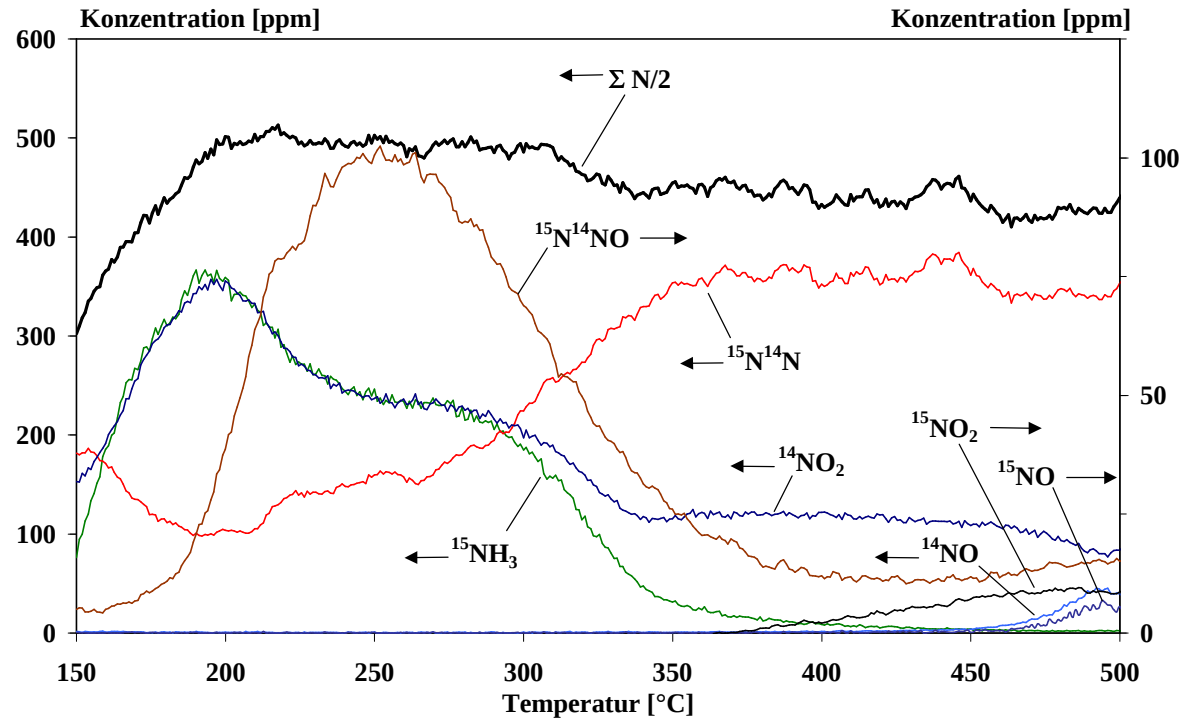


Abb. 10-9: TPR-Experiment unter Verwendung von $^{15}NH_3$ an Katalysator V2, c(O_2) = 5 Vol.-%, Ξ = 1,0

Bei der Erhöhung des NO_2-Anteils auf Ξ = 1 (Abb. 10-9) wird ebenso wie bei Ξ = 0,75 (nicht abgebildet) die bereits in den vorangegangenen Abschnitten beschriebene Verminderung der SCR-Aktivität beobachtet. Unterhalb von etwa 300 °C entsteht Stickstoff in Form des gekreuzten Produkts $^{15}N^{14}N$. Anhand des Verlaufs der $^{15}NH_3$ und $^{14}NO_2$-Konzentrationen ist zudem erkennbar, daß die Umsetzung gemäß einer 1 : 1-Stöchiometrie verläuft. Die zwischen 180 und 360 °C detektierten hohen Konzentrationen an Lachgas werden als $^{15}N^{14}NO$ identifiziert (ca. 100 ppm), d.h. es handelt sich hierbei um ein Produkt aus $^{15}NH_3$ und $^{14}NO_2$. Oberhalb von 450 °C erfolgt ein erneuter, wenn auch geringfügiger Anstieg von $^{15}N^{14}NO$. Zudem wird ^{15}NO detektiert, das Oxidationsprodukt von Ammoniak. Wie schon in Kap. 9.1.1 gezeigt wurde, ergeben sich im Temperaturbereich unterhalb von 220 °C Minderbefunde in der N-Bilanz. Mit steigender Temperatur erreicht diese das Soll von 500 ppm, um oberhalb von etwa 320 °C wieder auf Werte unterhalb des Solls abzusinken. Bei dieser Temperatur wird auch der starke Rückgang der $^{15}N^{14}NO$-Konzentration beobachtet.

10.2.1.2 Experimente in Abwesenheit von Sauerstoff

Ziel dieser Untersuchungen ist die Ermittlung des Einflusses der Oxidationsreaktion auf die Produktverteilung. Die TPR-Experimente in Abwesenheit von Sauerstoff werden ebenfalls unter Variierung des NO_2-Anteils Ξ gemäß Tabelle 9-1 durchgeführt.

Bei der Umsetzung von $^{15}NH_3$ mit ^{14}NO (Ξ = 0) zeigt sich eine vergleichsweise geringe Aktivität, erst ab etwa 350 °C beginnt die Umsetzung der Edukte (Abb. 10-10).

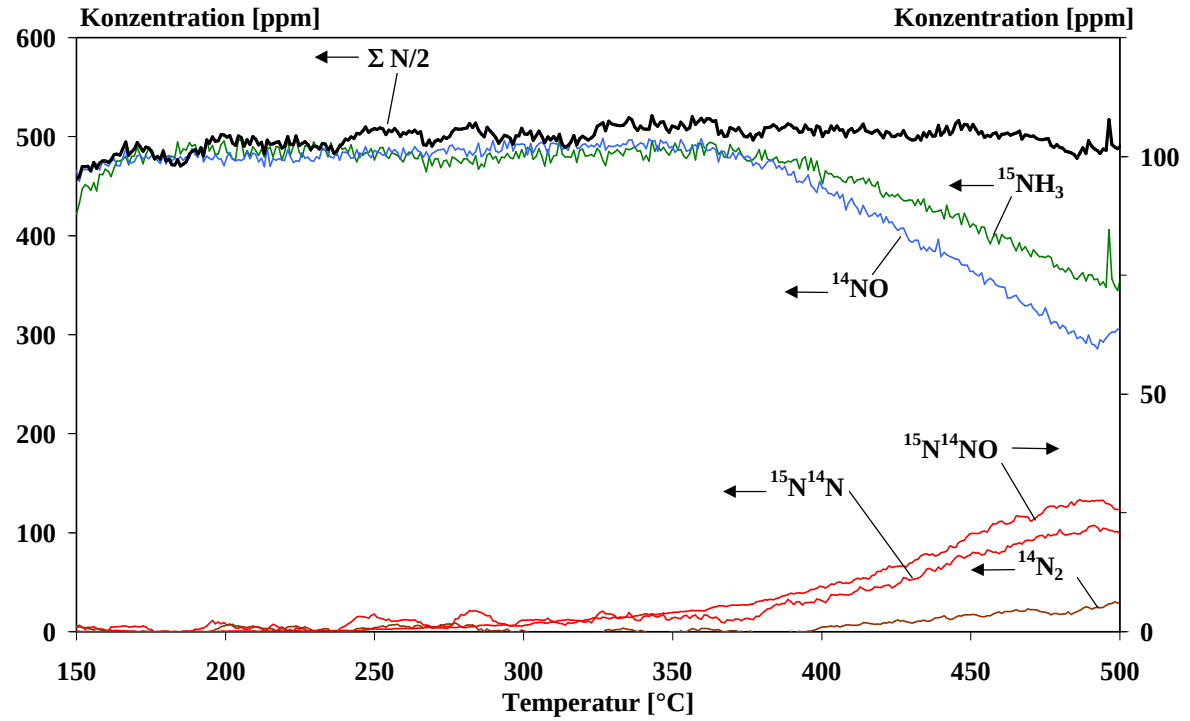


Abb. 10-10: TPR-Experiment unter Verwendung von $^{15}NH_3$ an Katalysator V2, c(O_2) = 0 Vol.-%, Ξ = 0

Die Stöchiometrie der Reaktion beträgt 2 : 3, dabei werden sowohl das gekreuzte Produkt $^{15}N^{14}N$ als auch Stickstoff in Form von $^{14}N_2$ nachgewiesen. Die Stoffmengenanteile von $^{15}N^{14}N$ zu $^{14}N_2$ betragen etwa 3,5 : 1. Ab einer Temperatur von 320 °C wird zusätzlich $^{15}N^{14}NO$ detektiert. Im Vergleich zu den Experimenten mit O_2 werden allerdings geringere Konzentrationen gemessen. Die N-Summe stimmt über den gesamten betrachteten Temperaturbereich mit dem Sollwert überein.

Die Erhöhung des NO_2-Anteils auf Ξ = 0,5 führt zu deutlich höheren Umsätzen, auch in Abwesenheit von O_2 (Abb. 10-11).

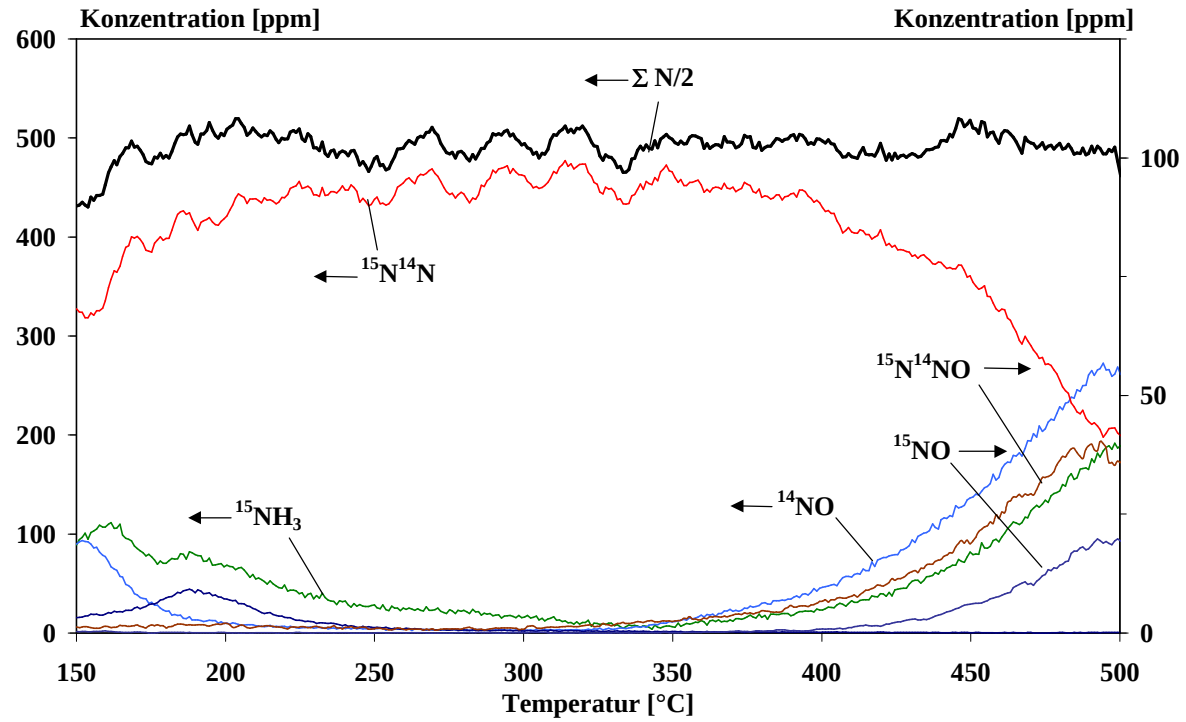


Abb. 10-11: TPR-Experiment unter Verwendung von $^{15}NH_3$ an Katalysator V2, c(O_2) = 0 Vol.-%, Ξ = 0,5

Unterhalb von 350 °C liegen die Konzentrationen aller Komponenten in etwa derselben Größenordnung wie bei Anwesenheit von Sauerstoff, oberhalb dagegen steigen sowohl die ^{14}NO als auch die $^{15}NH_3$-Konzentration wieder an (vgl. Kap. 10.1.1). $^{15}N^{14}NO$ wird oberhalb von 350 °C mit maximal 40 ppm detektiert.

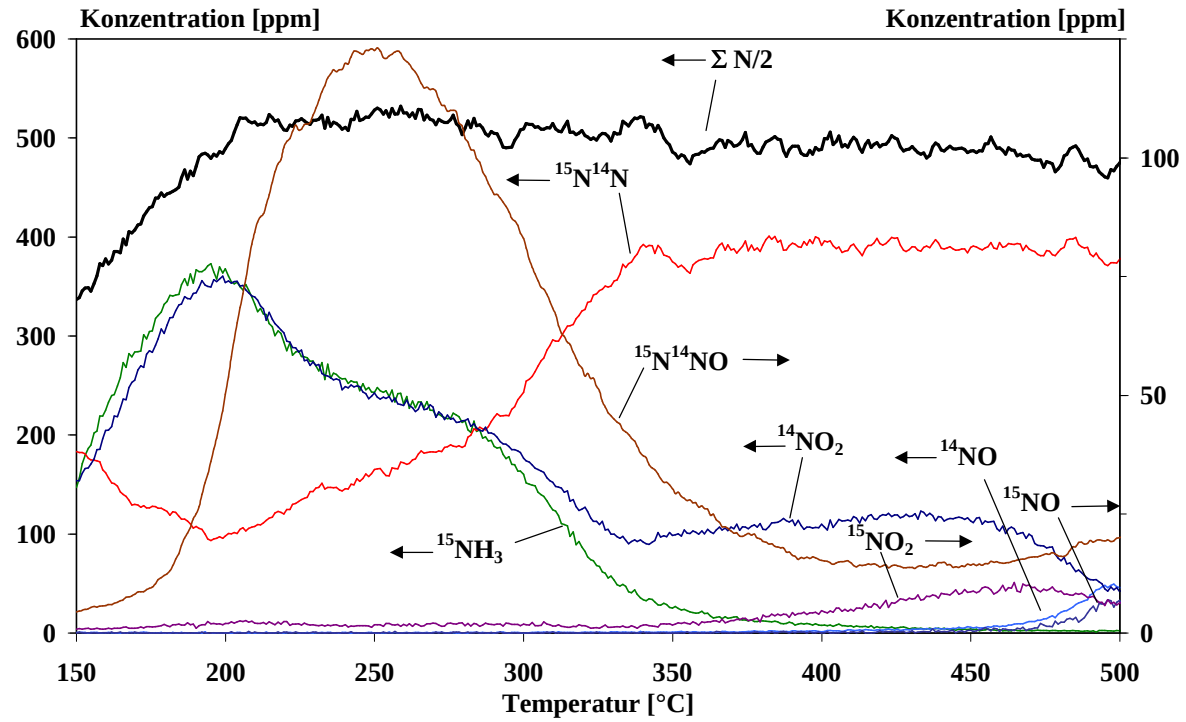


Abb. 10-12: TPR-Experiment unter Verwendung von $^{15}NH_3$ an Katalysator V2, c(O_2) = 0 Vol.-%, Ξ = 1,0

Bei einer weiteren Erhöhung des NO_2-Anteils auf Ξ = 1 (Abb. 10-12) zeigen sich über den gesamten Temperaturbereich im Vergleich zur Messung mit O_2 nur geringfügige Unterschiede, sowohl was die Produktverteilung als auch die Höhe der detektierten Konzentrationen betrifft. Im Temperaturbereich zwischen 180 und 350 °C werden ebenfalls große Mengen an Lachgas in Form von $^{15}N^{14}NO$ gemessen. Oberhalb dieses Temperaturbereichs liegt die N_2-Konzentration in Form des Produkts $^{15}N^{14}N$ geringfügig über den Werten der Messungen mit O_2. Die N-Bilanz sinkt ab einer Temperatur von etwa 300 °C auf Werte unter eins ab.

10.2.2 TPR-Experimente unter Verwendung von ^{15}NO

Die Experimente unter Verwendung von ^{15}NO mit $^{14}NH_3$ dienen zur Ergänzung der Ergebnisse aus Kap. 10.2.1, da es dadurch möglich ist, auch die Oxidationsprodukte von Ammoniak zu erfassen. Die TPR-Experimente werden mit 5 Vol.-% O_2 gemäß den Parametern aus Tab. 9-1 durchgeführt. Abb. 10.13 zeigt einen typischen Versuch an Katalysator V2 mit einem NO_2-Anteil von Ξ = 0.

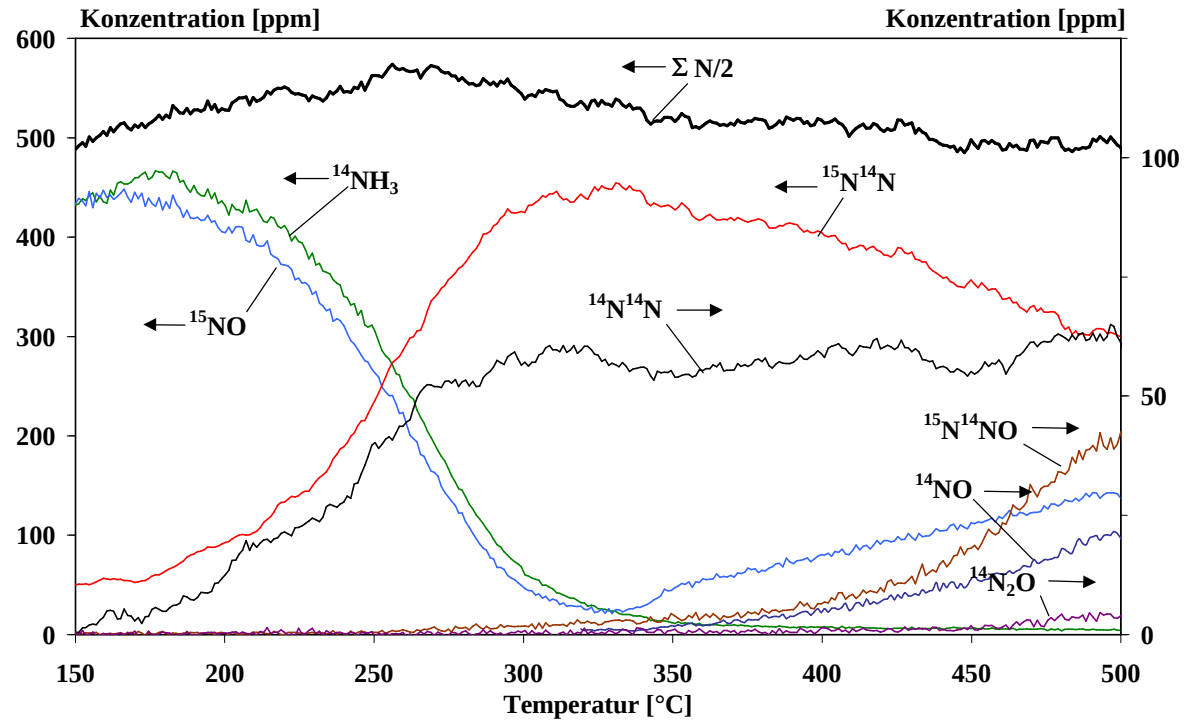


Abb. 10-13: TPR-Experiment unter Verwendung von ^{15}NO an Katalysator V2, $c(O_2)$ = 5 Vol.-%, $\Xi = 0$

Die Konzentrationsverläufe der Komponenten aus der SCR-Reaktion sind quasi identisch mit denen aus Kap. 10.2.1.1. Zusätzlich werden jedoch $^{14}N_2$ und $^{14}N_2O$ detektiert, die Oxidationsprodukte von $^{14}NH_3$. Aufgrund der ähnlichen Konzentrationsverläufe im Vergleich zu den Experimenten mit $^{15}NH_3$ wird auf eine Darstellung weiterer TPR-Experimente verzichtet. Die Ergebnisse fließen aber in die Berechnung der Produktverteilungen (Kap. 10.2.3) ein.

10.2.3 Einflußgrößen auf die Produktverteilung

Aus den Konzentrationsverläufen der mit den isotopenmarkierten Gasen durchgeführten Versuche lassen sich nun die Produktverteilungen P der gasförmigen Komponenten nach Gl. 4.16 berechnen. Somit ist es möglich, die wesentlichen Einflußgrößen auf Aktivität und Selektivität der Katalysatoren zu erfassen. Zunächst wird die Produktverteilung an Katalysator V2 bei $\Xi = 0$ wiedergegeben (Abb. 10-14).

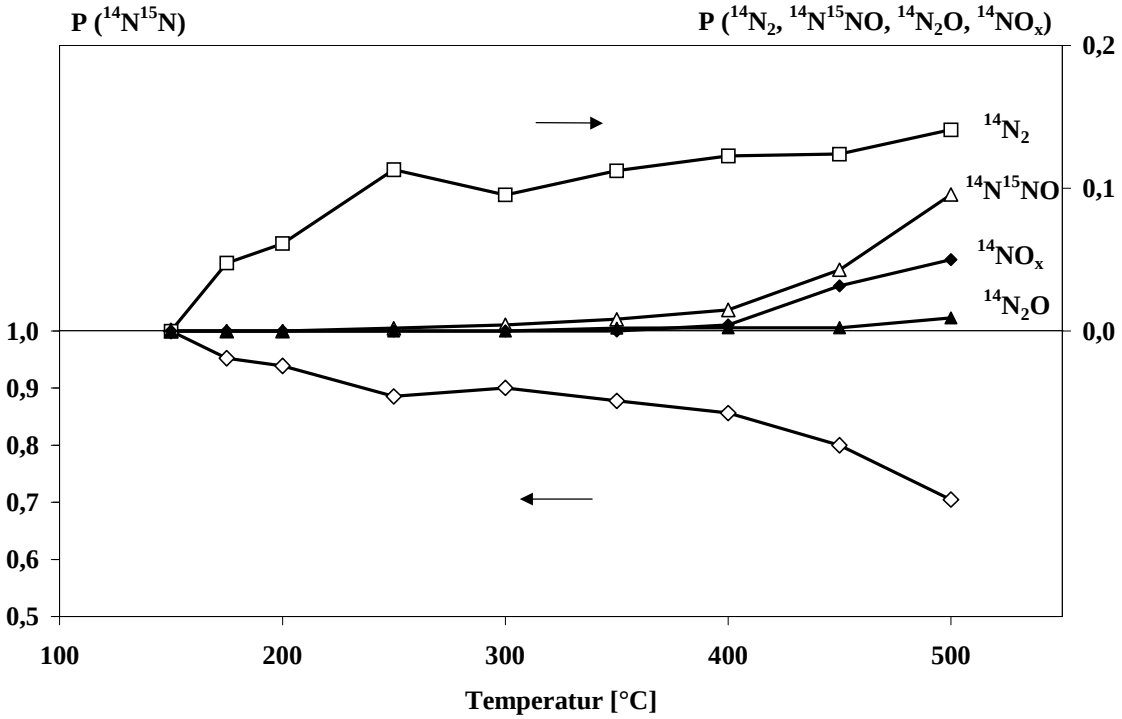


Abb. 10-14: Produktverteilung P an Katalysator V2, c(O_2) = 5 Vol.-% , Ξ = 0

Bis zu einer Temperatur von 200 °C wird Stickstoff praktisch ausschließlich als gekreuztes Produkt ($^{14}N^{15}N$) aus der SCR-Reaktion gebildet. Bei höherer Temperatur wird auch $^{14}N_2$, das Oxidationsprodukt von $^{14}NH_3$, detektiert. Der maximale Wert P($^{14}N_2$) beträgt 0,15 bei 500 °C. Lachgas als Produkt der SCR-Reaktion ($^{14}N^{15}NO$) entsteht erst bei Temperaturen oberhalb von 350 °C. Die Oxidationsprodukte $^{14}N_2O$ und $^{14}NO_x$ werden ab 400 °C in geringem Ausmaß gebildet.

Im folgenden wird die Auswirkung des Vanadium-Gehalts auf das Verhältnis der SCR-Reaktion zur NH_3-Oxidation untersucht. Dazu wird die Produktverteilung P der Hauptreaktionsprodukte $^{14}N^{15}N$ und $^{14}N_2$ an V0, V2 und V5 verglichen. Abb. 10-15 zeigt die Ergebnisse bei Ξ = 0. Unter diesen Bedingungen ist die Geschwindigkeit der SCR-Reaktion am geringsten und die Ammoniakoxidation erreicht das höchste Ausmaß (vgl. Kap. 9.1). Dadurch läßt sich der Einfluß des Vanadium-Gehalts auf die Produktverteilung am deutlichsten abschätzten.

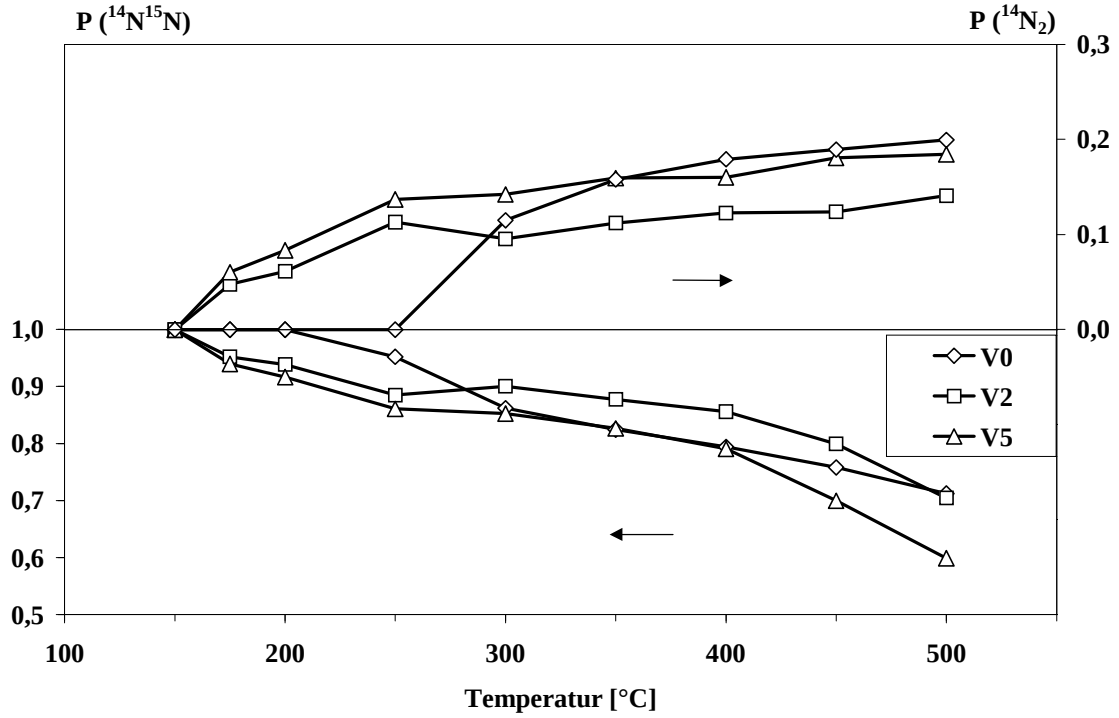


Abb. 10-15: N_2-Produktverteilung an den Katalysatoren V0, V2 und V5, c(O_2) = 5 Vol.-% $\Xi = 0$

Während an V0 erst bei Temperaturen oberhalb von 250 °C das Reduktionsmittel oxidiert wird, ist dies an V2 ab 200 °C und an V5 bereits ab 175 °C der Fall. Dies ist am Rückgang von P($^{15}N^{14}N$) erkennbar. Die Werte von P der Oxidation erreichen bei Katalysator V5 über den gesamten Temperaturbereich die höchsten Werte, dementsprechend ist die N_2-Bildung aus der SCR-Reaktion an diesem Katalysator am geringsten. Bei der Bewertung der vergleichsweise hohen Produktverteilung zum Oxidationsprodukt $^{14}N_2$ an V0 in Verbindung mit Temperaturen oberhalb von 300 °C gilt es zu beachten, daß an diesem Katalysator im Gegensatz zu den Katalysatoren V2 und V5 das Reduktionsmittel nicht vollständig umgesetzt wird (vgl. Kap. 8.2).

Da bei erhöhten NO_2-Anteilen die Ammoniakoxidation von der SCR-Reaktion dominiert wird, ist hier die Stickstoff-Bildung hauptsächlich auf die SCR-Reaktion zurückzuführen. Auf eine Darstellung wird daher verzichtet.

Im folgenden wird die Produktverteilung bezüglich der SCR-Reaktion verglichen, d.h. die Werte der $^{15}N^{14}N$- und der $^{15}N^{14}NO$-Bildung. In Abb. 10-16 sind die Ergebnisse bei $\Xi = 0$ zusammengefaßt.

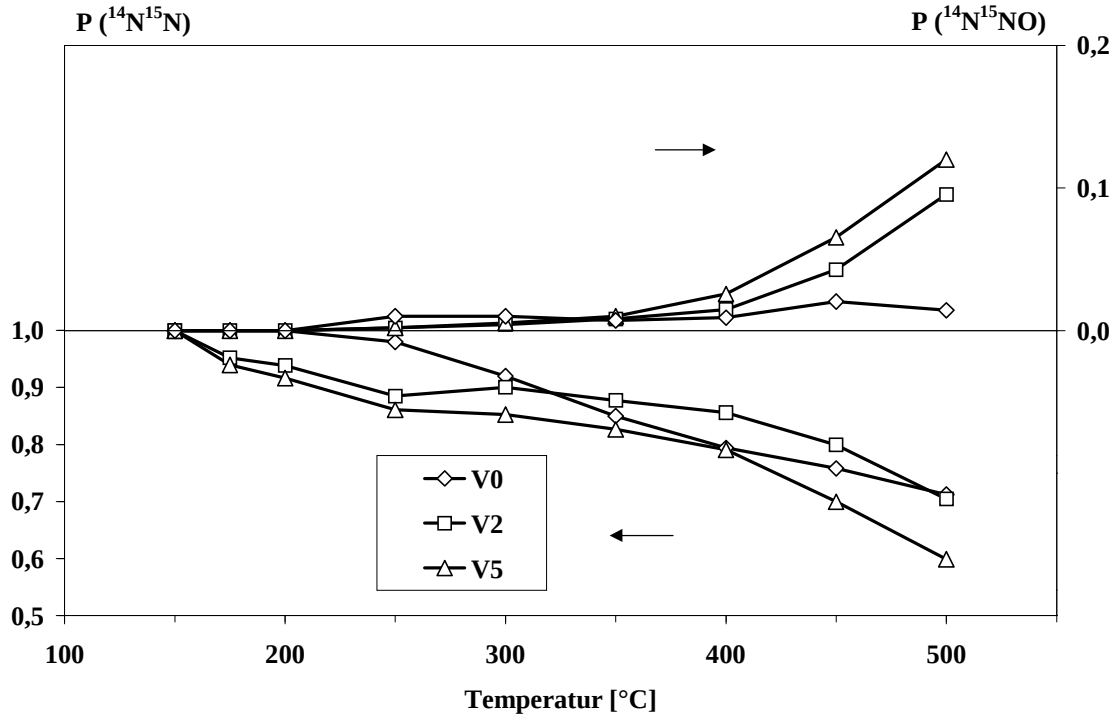


Abb. 10-16: N_2- und N_2O-Produktverteilung der SCR-Reaktion an den Katalysatoren V0, V2, V5, c(O_2) = 5 Vol.-%, Ξ = 0

Auch hier zeigt sich wiederum die stärkste Tendenz zur N_2O-Bildung an Katalysator V5, welche oberhalb von 350 °C einsetzt. Die Reaktion an Katalysator V0 führt dagegen in sehr geringem Ausmaß zu $^{14}N^{15}NO$. Katalysator V2 zeigt eine Produktverteilung, die zwischen der von V0 und V5 liegt.

Im folgenden wird die bereits in Kap. 9 untersuchte Reaktionsroute nach Gl. 4.4 mit NH_4NO_3 als Zwischenstufe nochmals aufgegriffen. Von Interesse ist dabei vor allem, ob das Verhältnis der N_2- zur N_2O-Bildung vom Vanadium-Anteil abhängig ist. Wie durch Messungen sowohl mit $^{15}NH_3$ (Kap. 10.2.1) als auch mit ^{15}NO (Kap. 10.2.2) gezeigt wird, stammt bei hohem NO_2-Anteil Ξ die N_2O-Bildung ebenfalls aus der Umsetzung von NH_3 und NO_x (vgl. Abb. 10-9, 10-12). Bei Ξ = 1 ist die Tendenz zur N_2O-Bildung am deutlichsten, daher beschränkt sich die Darstellung der Produktverteilung P von $^{14}N^{15}N$ und $^{14}N^{15}NO$ auf diese Bedingungen (Abb. 10-17).

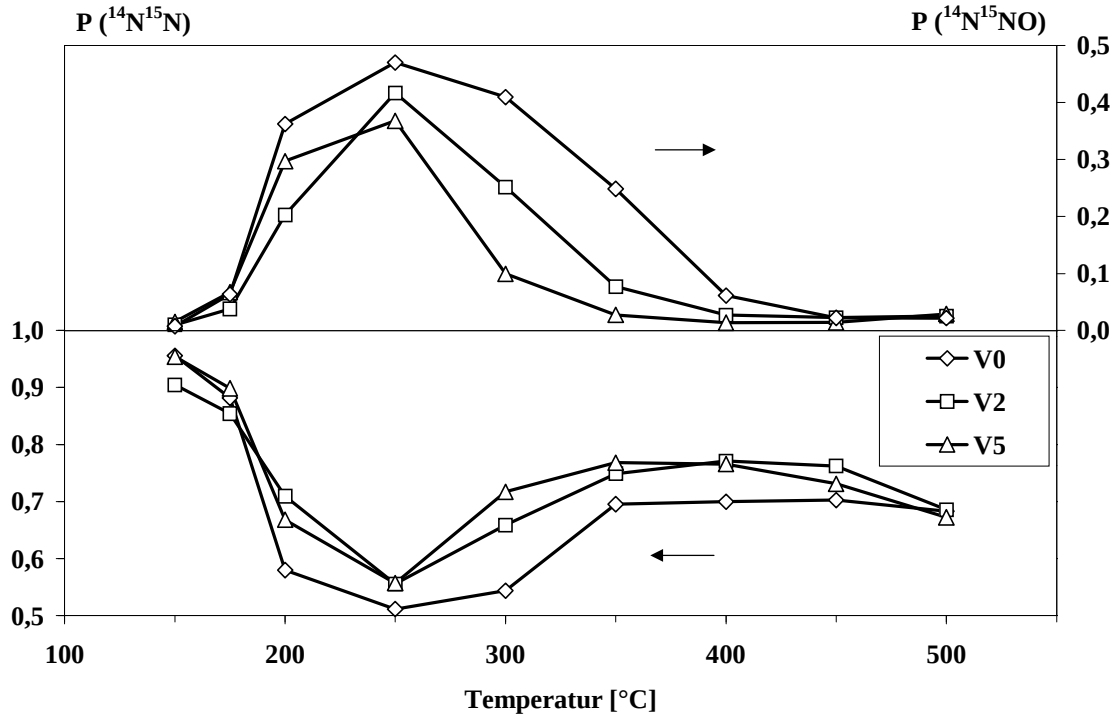


Abb. 10-17: N_2- und N_2O-Produktverteilung an den Katalysatoren V0, V2 und V5, $c(O_2)$ = 5 Vol.-%, Ξ = 1

Der qualitative Verlauf der Produktverteilung ist an allen Katalysatoren ähnlich, wobei die Werte von P($^{15}N^{14}NO$) an V0 am höchsten, die an V5 am niedrigsten ausfallen. Es wird jeweils ein Maximum bei einer Temperatur von etwa 250 °C durchlaufen. Hier wird an Katalysator V0 etwa zur Hälfte $^{14}N^{15}N$ und zur anderen Hälfte $^{15}N^{14}NO$ gebildet. An den Vanadium-haltigen Katalysatoren liegt das Stickstoff / Lachgas-Verhältnis weiter auf der Seite des Stickstoffs.

Oberhalb von 400 °C erreicht P des gekreuzten N_2-Produkts an allen Katalysatoren einen Wert von 0,7 - 0,75, die Werte von P($^{14}N^{15}NO$) gehen unabhängig vom Vanadium-Anteil der Katalysatoren auf etwa 0,03 zurück. Die Differenz zwischen dem Sollwert eins aller dargestellten Produktverteilungen und der beiden dargestellten Verteilungen liegt bei etwa 0,2. Dabei handelt es sich hauptsächlich um $^{14}N_2$, die Werte für $^{14}N_2O$ und ^{14}NO sind vernachlässigbar.

Die Angabe der Produktverteilung allein ist noch zu wenig aussagekräftig, um die katalytische Aktivität der Katalysatoren beurteilen zu können. Daher werden die Absolutwerte der Produktkonzentrationen an denjenigen Meßpunkten verglichen, an denen eine verstärkte N_2O-Bildung auftritt (Abb. 10-18). Das Maximum der N_2O-Produktion liegt bei 250 °C.

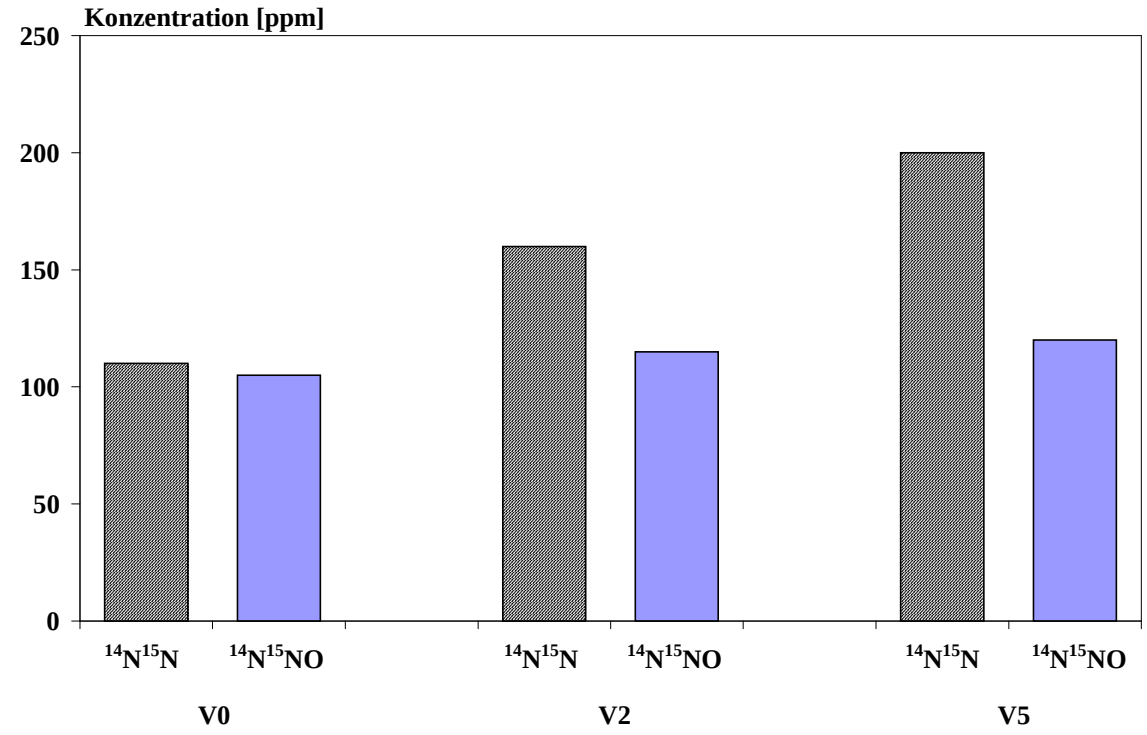


Abb. 10-18: $^{14}N^{15}N$- und $^{14}N^{15}NO$-Konzentrationen an den Katalysatoren V0, V2 und V5 bei T = 250 °C, c(O_2) = 5 Vol.-%, Ξ = 1

An den Katalysatoren werden $^{14}N^{15}NO$-Konzentrationen zwischen 100 und 120 ppm gemessen, wobei an V0 der niedrigste, an V5 der höchste Wert ermittelt wird. Die Werte sind allerdings in einer vergleichbaren Größenordnung. Im Unterschied dazu ist die $^{14}N^{15}N$-Produktion durchaus vom Katalysatortyp abhängig. Während an V0 eine nur geringfügig größere N_2- als N_2O-Menge gebildet wird, produzieren die Vanadium-haltigen Katalysatoren deutlich mehr Stickstoff als Lachgas. V5 zeigt hier die höchste Aktivität.

10.3 Identifizierung von N_2O mittels FTIR-Spektroskopie

Als ein wichtiges Ergebnis der bisherigen Untersuchungen kann festgehalten werden, daß auch bei Temperaturen oberhalb von 400 °C die Bildung von N_2O durch die Oxidation des Reduktionsmittels eine untergeordnete Rolle spielt. Statt dessen wird N_2O als Produkt der SCR-Reaktion gebildet.

Bislang konnte jedoch nicht geklärt werden, ob dessen (N-O)-Bindung von der ursprünglichen Bindung des Stickstoffoxids herrührt oder ob eine neue Bindung über das N-Atoms des Ammoniaks geknüpft wird. Durch FTIR-spektroskopische Untersuchungen besteht die Möglichkeit, den Ursprung der Bindung zu ermitteln, da zwischen $^{15}N^{14}NO$ und $^{14}N^{15}NO$ unterschieden werden kann.

Dazu werden die bei der Durchführung der Experimente in Kap. 10.2.1 und 10.2.2 entstehenden Reaktionsprodukte durch die Gasküvette des Spektrometers geführt. In Abb. 10-19 ist das Absorptionsspektrum von unmarkiertem Produkt (a) und dem Produkt aus der Reaktion von $^{14}NH_3$ und ^{15}NO (b) an Katalysator V2 (Ξ = 0, T = 500 °C) wiedergegeben.

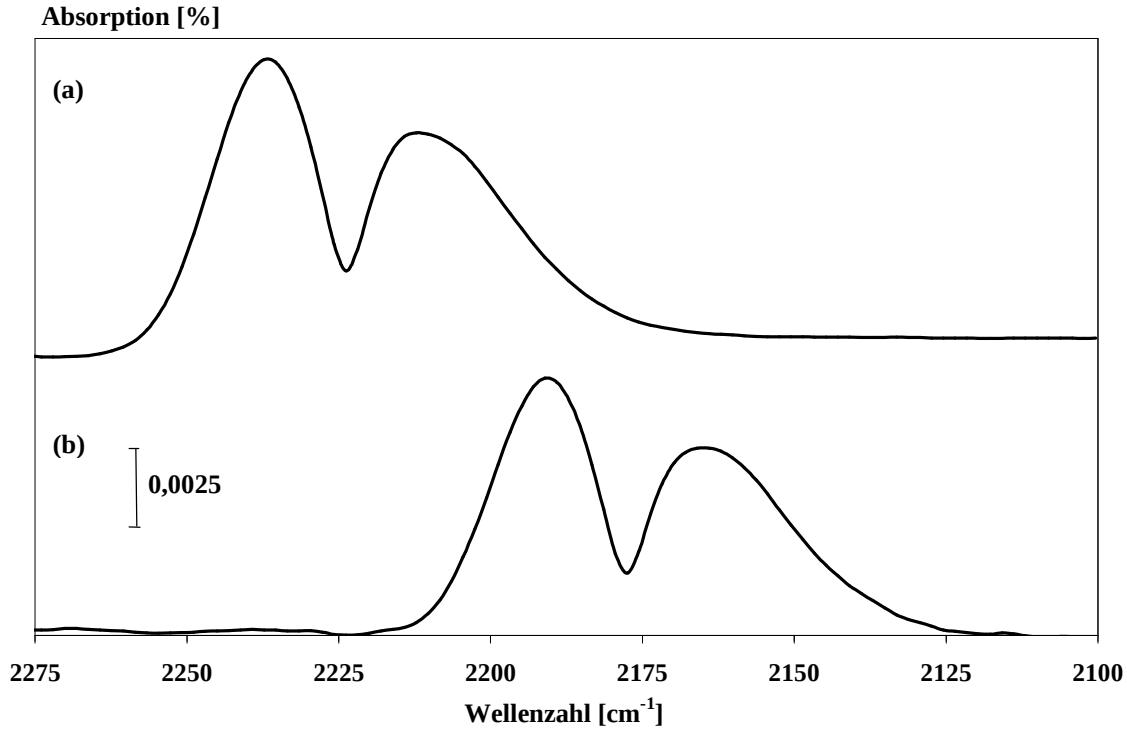


Abb. 10-19: FTIR-Spektren von $^{14}N_2O$ (a) und $^{14}N^{15}NO$ (b) aus der SCR-Reaktion

Bei Spektrum (a) sind zwei Absorptionsbanden bei 2237 und 2212 cm^{-1} zu erkennen. Diese werden durch Rotationsübergänge verursacht. Die reine Schwingungsbande (ν_1-Schwingung) wird als Minimum zwischen den beiden Rotationsanregungen bei 2224 cm^{-1} bestimmt. Des weiteren wird eine schwächere Absorptionsbande (nicht abgebildet) bei 1286 cm^{-1} (ν_3-Übergang) detektiert. Die Schwingungsbanden stimmen mit den Literaturwerten überein [77].

Abb. 10-19 (b) zeigt das FTIR-Spektrum des gekreuzten Produkts. Eine Schwingungsbande bei 2178 cm^{-1} kann als ν_1-Übergang identifiziert werden. Eine weitere schwache Bande (nicht abgebildet) bei 1281 cm^{-1} wird ebenfalls beobachtet. Diese Banden sind aufgrund der höheren Masse des markierten Stickstoff-Atoms zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Ein Vergleich der Banden mit Literaturangaben [77] zeigt, daß es sich bei diesem Produkt um $^{14}N^{15}NO$ handelt. Diese Spezies ist das einzige beobachtete N_2O-Produkt und wird bei Temperaturen oberhalb 400 °C an allen Katalysatoren gebildet. Auch die Untersuchung der bei hohen NO_2-Eingangskonzentrationen im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C

entstehenden N_2O-Spezies (s. Abb. 10-9) führt zum gleichen Ergebnis, auch hier wird als einziges N_2O-Produkt $^{14}N^{15}NO$ gebildet. In Abwesenheit von Sauerstoff entsteht N_2O ebenfalls in Form von $^{14}N^{15}NO$.

Die Verwendung von $^{15}NH_3$ und ^{14}NO führt dagegen zur Bildung von $^{15}N^{14}NO$. Die charakteristischen Schwingungsbanden bei 2203 und 1271 cm^{-1} stimmen ebenfalls mit den Literaturwerten überein. Auf eine Darstellung dieses FTIR-Spektrums wird verzichtet.

10.4 Diskussion der Ergebnisse

Nachdem in den Kapiteln 8 und 9 die Erhöhung der SCR-Aktivität der Vanadium-haltigen Katalysatoren bei Anwesenheit von NO_2 bis $\Xi = 0{,}5$ demonstriert wird, beinhaltet das vorliegende Kapitel Untersuchungen zum Einfluß des NO_2-Anteils auf die verschiedenen Reaktionsrouten. Dabei ist eine Formulierung der unter den jeweiligen Bedingungen stattfindenden Reaktionen von besonderem Interesse. Zunächst wird geklärt, welchen Einfluß Sauerstoff auf die SCR-Reaktion auch bei erhöhtem NO_2-Anteil hat. Weiterhin wird durch die Verwendung isotopenmarkierter Gase ($^{15}NH_3$, ^{15}NO) zwischen den Produkten der SCR-Reaktion und der Reduktionsmitteloxidation unterschieden. Somit können in Abhängigkeit von der Temperatur und des NO_2-Anteils die einzelnen Brutto-Umsetzungen formuliert werden.

10.4.1 Einfluß des Sauerstoffs auf die SCR-Reaktion

Zur Beurteilung des Einflusses von Sauerstoff auf den NO_x-Umsatz bei erhöhtem NO_2-Anteil erfolgt ein Vergleich der Experimente mit und ohne Sauerstoff (Kap. 9.1.1. und Kap. 10.1.1.)

- **Experimente bei $\Xi = 0$:**

Ist kein NO_2 im Abgas enthalten (Abb. 10-1), so findet ohne Sauerstoff eine nur geringe Umsetzung von NO statt. Die Umsetzung läuft entsprechend einer 2 : 3-Stöchiometrie ab und kann durch Gleichung 2.1 beschrieben werden:

$$3\ NO + 2\ NH_3 \rightleftharpoons 5/2\ N_2 + 3\ H_2O \qquad [2.1]$$

Neben dem Hauptprodukt Stickstoff wird bei Temperaturen oberhalb von 400 °C auch N_2O gebildet. Laut Literatur [29] wird das Entstehen von N_2O unter den Bedingungen der SCR-Reaktion mit Brutto-Gleichung 2.5 erklärt. Da bei den Experimenten kein Sauerstoff zugegen ist, kann diese Umsetzung hier nicht stattfinden. Unter den vorliegenden Bedingungen gilt eine Reaktion gemäß Gl. 10.1 als wahrscheinlicher:

$$4\ NO + NH_3 \rightleftharpoons 2{,}5\ N_2O + 1{,}5\ H_2O \qquad [10.1]$$

Nach Katona et al. wird diese Umsetzung unter ähnlichen Versuchsbedingungen an Pt-haltigen Katalysatoren beobachtet [78 / 79]. Die Stöchiometrie der Reaktion würde wie schon Gl. 2.1 den Reduktionsmittelverbrauch ζ verringern. Aufgrund der vergleichsweise geringen Mengen an gebildetem N_2O ist eine Aussage, ob diese Reaktion tatsächlich abläuft, anhand der Konzentrationsverläufe nicht möglich.

Auch Inomata et al. [28] und Weidner [80] stellen bei ihren Untersuchungen eine sehr starke Abhängigkeit der NO_x-Umsetzung vom O_2-Gehalt im Abgas fest. So erfolgt bis zu einem O_2-Anteil von etwa 1 Vol.-% ein linearer Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei höherem O_2-Gehalt bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit konstant. Der Grund für die Beschleunigung der Reaktion wird in der höheren Reoxidationsgeschwindigkeit durch Sauerstoff im Vergleich zu NO gesehen. Dadurch stellt sich eine durchschnittlich höhere Oxidationsstufe auf der Katalysatoroberfläche ein, so daß für die SCR-Reaktion mehr aktive Redox-Zentren zur Verfügung stehen (vgl. Abschnitt 2.4).

- **Experimente bei $\Xi > 0$**

Die Erhöhung des NO_2-Anteils bewirkt auch in Abwesenheit von Sauerstoff eine Steigerung des NO_x-Umsatzes. Die Umsetzung von NO und NO_2 erfolgt dabei bevorzugt äquimolar. Besonders deutlich wird dies bei einem NO_2-Anteil von 0,25 (Abb. 10-2). Im Temperaturbereich zwischen 150 und 250 °C reagiert NO_2 quantitativ mit NH_3. Von NO wird in etwa dieselbe Menge umgesetzt. Eine weitere nennenswerte Umsetzung von NO mit NH_3 findet nicht statt, da unter den gewählten Bedingungen nur noch die Umsetzung nach Gl. 2.1 ablaufen kann. Deren Reaktionsgeschwindigkeit ist, wie bereits gezeigt, nur sehr gering. Eine Erhöhung von Ξ auf 0,5 führt bis zu etwa 350 °C zu Konzentrationsverläufen (Abb. 10-3), die sich nur unwesentlich von denen bei Anwesenheit von Sauerstoff unterscheiden (Abb. 9-2). Wie an den hohen Umsätzen bereits bei Temperaturen unterhalb von 200 °C zu erkennen ist, läuft die Reaktion auch ohne Sauerstoff mit hoher Geschwindigkeit ab. Daraus kann geschlossen werden, daß die Anwesenheit von NO_2 die NO_x-Umsetzung beschleunigt.

Bei Temperaturen oberhalb von 350 °C kommt es bei Abwesenheit von O_2 zu einem Rückgang des NO_x-Umsatzes. Es erfolgt ein Anstieg der NO-Konzentration, NO_2 wird dagegen weiterhin quantitativ umgesetzt. Gleichzeitig steigt auch die Konzentration von NH_3 an, so daß der NO_x-Umsatzrückgang nicht durch eine Reduktionsmittelrestriktion infolge von Oxidationsreaktionen (Gl. 2.6 bis 2.8) erklärt werden kann, wie es bei Anwesenheit von

Sauerstoff der Fall ist (s.u.). Einen Ansatz liefert der in Kap. 8.1.2 festgestellte NO_2-Zerfall bei Temperaturen oberhalb von etwa 350 °C gemäß der Rückreaktion von Gl. 2.11.

$$2\ NO + O_2 \rightleftharpoons 2\ NO_2 \qquad [2.11]$$

Der Zerfall findet in Abwesenheit von Sauerstoff verstärkt statt (Abb. 8-3). Es ist also möglich, daß die für die Umsetzung der Stickstoffoxide erforderlichen hohen NO_2-Gehalte oberhalb von 350 °C nicht mehr vorliegen. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß der Umsatzrückgang bei $\Xi = 0{,}75$ erst mit höherer Temperatur erfolgt als bei $\Xi = 0{,}5$. Beträgt der NO_2-Anteil 1,0, ist schließlich keine Verringerung der Umsetzung in Abwesenheit von Sauerstoff zu beobachten. Hier scheint also auch bei hohen Temperaturen eine noch ausreichende Menge an NO_2 vorhanden zu sein, um eine effektive Umsetzung der Reaktanden zu gewährleisten. Ob der thermische Zerfall von NO_2 die alleinige Ursache für den Umsatzrückgang bei $\Xi < 1$ ist, kann im Rahmen der Untersuchungen nicht geklärt werden. Dieser Gedanke wird nochmals aufgegriffen (s.u.).

Die Bildung des Quotienten wichtiger Kenngrößen aus Messungen mit und ohne Sauerstoff ermöglicht den einfachen und übersichtlichen Vergleich beider Meßreihen. Bestehen zwischen beiden Meßreihen keine Unterschiede, berechnet sich der jeweilige Quotient zu eins. So wird durch die direkte Gegenüberstellung von $U(NO_x)$, $U(NH_3)$ sowie dem Reduktionsmittelverbrauch ζ zwischen Messungen mit und ohne Sauerstoff (Abb. 10-5 und 10-6) deutlich, daß bei den Reaktionen der Einfluß des O_2-Gehalts mit zunehmendem NO_2-Anteil immer stärker in den Hintergrund rückt. Es zeigt sich, daß bei $\Xi > 0{,}5$ praktisch kein Einfluß von O_2 auf die Umsetzung der Reaktanden besteht. Hier liegen die Quotienten von $U(NO_x)$ und $U(NH_3)$ etwa bei eins. Unter Berücksichtigung der in den Kapiteln 9 und 10.1 festgestellten Stöchiometrien läuft die Umsetzung also ohne die Beteiligung von Sauerstoff, je nach NO_2-Anteil nach den Reaktionen 2.3 oder 2.4 ab:

$$2\ NO + 2\ NO_2 + 4\ NH_3 \rightleftharpoons 4\ N_2 + 6\ H_2O \qquad [2.3]$$

$$6\ NO_2 + 8\ NH_3 \rightleftharpoons 7\ N_2 + 12\ H_2O \qquad [2.4]$$

Bei $\Xi = 0{,}5$ ist dies nur bis zu einer Temperatur von etwa 350 °C der Fall, darüber fallen die Werte der Quotienten des NH_3- und des NO_x-Umsatzes ab. Dies kann, wie bereits diskutiert, durch den thermischen Zerfall von NO_2 oder auch durch dessen Reduktion nach den Gl. 10.2 und 4.5 begründet werden (s.u.). Bei $\Xi < 0{,}5$ errechnen sich bereits bei niedrigeren

Temperaturen Werte unterhalb von 1, d.h. in Gegenwart von Sauerstoff werden größere Mengen der Stickstoffoxide umgesetzt. Bei diesen geringen NO_2-Anteilen wird NO_2 über den gesamten Temperaturbereich quantitativ verbraucht (Abb. 9-12). In sauerstofffreier Atmosphäre erfolgt dabei die äquimolare Umsetzung von NO und NO_2. Im sauerstoffhaltigen Abgas wird NO zusätzlich gemäß Gl. 2.2 verbraucht, so daß unter diesen Bedingungen durch diese zusätzlich stattfindende Reaktion ein höherer Umsatz als bei Abwesenheit von Sauerstoff erreicht wird.

Besondere Beachtung verdient der Verlauf des Quotienten des Reduktionsmittelverbrauchs ζ (Abb. 10-6). Ist kein NO_2 im Abgas enthalten, so ist der Quotient stets kleiner als eins, da die Reaktion ohne Sauerstoff gemäß einer 2 : 3-Stöchiometrie (Gl. 2.1), in Anwesenheit von Sauerstoff dagegen nach einer 1 : 1-Stöchiometrie abläuft (Gl. 2.2). Bei Ξ = 0,25 liegt der Quotient bis zum vollständigen Verbrauch von NO_2 (T = 175 °C) bei eins. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt ein Absinken des Quotienten, d.h. der Reduktionsmittelverbrauch ζ ist ohne Sauerstoff geringer als mit Sauerstoff. Dies deutet darauf hin, daß bis zu einer Temperatur von 175 °C zunächst NH_3 durch NO_x gemäß Gl. 2.3 im Verhältnis 1 : 1 verbraucht wird. Bei höheren Temperaturen wird im sauerstofffreien Abgas das Reduktionsmittel zusätzlich nach der 2 : 3-Stöchiometrie durch Gl. 2.1 umgesetzt, in sauerstoffhaltiger Atmosphäre dagegen nach Gl. 2.2, was zum Absinken des Quotienten führt. Bei $\Xi \geq 0{,}5$ nimmt der Quotient von ζ über den gesamten Temperaturbereich einen Wert von etwa eins ein, d.h. er scheint bei hohen Werten von Ξ unabhängig vom O_2-Anteil zu sein. Wie in Kap. 8.2 gezeigt wird, erhöht sich der Reduktionsmittelverbrauch bei Messungen unter O_2-haltiger Atmosphäre oberhalb von etwa 350 °C. Wahrscheinlich findet hier eine Oxidation von NH_3 gemäß den Gl. 2.6 bis 2.8 statt [38]:

$$4\,NH_3 + 3\,O_2 \rightleftharpoons 2\,N_2 + 6\,H_2O \qquad [2.6]$$

$$2\,NH_3 + 2\,O_2 \rightleftharpoons N_2O + 3\,H_2O \qquad [2.7]$$

$$4\,NH_3 + 5\,O_2 \rightleftharpoons 4\,NO + 6\,H_2O \qquad [2.8]$$

Aber auch ohne Sauerstoff wird ein erhöhter Reduktionsmittelverbrauch festgestellt. Dies bedeutet, daß es auch in Abwesenheit von Sauerstoff zu einer Oxidation des Reduktionsmittels kommt. Die Brutto-Reaktionen könnten gemäß Gl. 10.2 bzw. 4.5 ablaufen:

$$3\,NO_2 + 2\,NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3\,NO + 3\,H_2O \qquad [10.2]$$

$$5\ NO_2 + 2\ NH_3 \rightleftharpoons 7\ NO + 3\ H_2O \qquad [4.5]$$

Es erfolgt also eine Oxidation von NH_3 durch NO_2. NO_2 wird dabei zu NO reduziert, was einerseits den Anstieg des Reduktionsmittelverbrauchs erklärt, andererseits aber auch den bei hohen Temperaturen beobachteten Umsatzrückgang infolge des vermuteten NO_2-Zerfalls (s.o.) begründet.

Weitere Gemeinsamkeiten zwischen Experimenten mit und ohne Sauerstoff in Verbindung mit einem erhöhten NO_2-Anteil bestehen in der gebildeten N_2O-Menge sowie bei den Minderbefunden in der N-Bilanzierung. Im Temperaturbereich unterhalb von 300 °C können diese mit der Bildung bzw. dem Zerfall von Ammoniumnitrat korreliert werden. Auch hier werden wieder die bereits in Kap. 9.1 ermittelten Minderbefunde in der N-Bilanz sowie die erhöhte N_2O-Bildung festgestellt. Aber auch bei Temperaturen oberhalb von 350 °C entstehen in etwa gleiche Mengen an N_2O. Die NH_3-Oxidation nach Gl. 2.7 ist bei Experimenten ohne Sauerstoff für die Bildung von N_2O nicht relevant, wahrscheinlicher ist die Bildung von N_2O als Produkt aus Brutto-Reaktion 10.3:

$$8\ NO_2 + 6\ NH_3 \rightleftharpoons 7\ N_2O + 9\ H_2O \qquad [10.3]$$

Kernaussage dieser Untersuchungen ist, daß die SCR-Reaktion bei erhöhtem NO_2-Anteil ($\Xi \geq 0{,}5$) nicht vom Sauerstoffgehalt im Gasstrom abhängig ist. Sauerstoff scheint also unter diesen Reaktionsbedingungen nicht an der Umsetzung beteiligt zu sein, weder bei der Bildung von Stickstoff noch von Lachgas. Diese Beobachtungen werden von Kato et al. [69] und auch Tuenther et al. [81] bestätigt, eine Erklärung für dieses Verhalten wird von den Autoren allerdings nicht angegeben.

10.4.2 Experimente mit isotopenmarkierten Gasen

Zur weiteren Untersuchung der Umsetzung der Stickstoffoxide mit Ammoniak werden TPR-Experimente unter Verwendung der isotopenmarkierten Edukte $^{15}NH_3$ bzw. ^{15}NO durchgeführt. Damit lassen sich die entstehenden Produkte den SCR- bzw. den Oxidations-reaktionen zuordnen. Zur besseren Übersicht wird die Diskussion der Ergebnisse nach den jeweiligen Reaktionsbedingungen gegliedert. Im folgenden wird bei N-haltigen Produkten das von NH_3 stammende N-Atom mit *N gekennzeichnet.

- **Sauerstoffhaltiges Abgas, $\Xi = 0$:**

Zunächst werden die Ergenisse unter den bislang üblichen Reaktionsbedingungen diskutiert, d.h. ohne erhöhten NO_2-Anteil ($\Xi = 0$) in sauerstoffhaltiger Atmosphäre (vgl. Abb. 10-7 und

10-13). Es zeigt sich, daß bei SCR-Reaktion 2.2 Stickstoff stets als gekreuztes Produkt *NN, d.h. aus der Kombination von NH_3 mit NO gebildet wird.

Der bei Temperaturen oberhalb von 400 °C festgestellte Anstieg der N_2O-Konzentration kann eindeutig auf das Vorliegen von Reaktion 2.5 zurückgeführt werden, da überwiegend das gekreuzte Produkt gebildet wird. Die FTIR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß unter Verwendung von $*NH_3$ und NO das Produkt *NNO entsteht. Die (N-O)-Bindung des Produkts rührt also von NO her und wird nicht neu geknüpft. Duffy et al. [48 / 56] untersuchen ebenfalls die N_2O-Bildung mit isotopenmarkierten Gasen und kommen zum gleichen Ergebnis. Die Bildung findet danach durch Reaktion adsorbierter $*NH_2$-Spezies mit NO an V=O-Zentren statt:

$$^{14}NH_2\,(a) + {}^{15}NO\,(a) + 2\ V{=}O \rightleftharpoons {}^{14}N^{15}NO + 2\ V\text{-}OH \qquad [10.4]$$

Die Oxidation von NH_3 zu $*N_2O$ nach Gl. 2.7 wird nur in sehr geringem Umfang beobachtet. Selbst an Katalysator V5, der die höchste Oxidationsaktivität aufweist, spielt diese Umsetzung eine untergeordnete Rolle. Dagegen läuft die Oxidation des Reduktionsmittels zu $*N_2$ (Gl. 2.6) bereits bei Temperaturen oberhalb von etwa 250 °C ab. Dabei zeigt sich auch hier wieder die höchste Oxidationsaktivität an Katalysator V5. Die Oxidation von NH_3 zu $*N_2$ ist demnach für den in Kap. 8.2 festgestellten Ammoniakmehrverbrauch verantwortlich. Der an V2 und V5 oberhalb von etwa 350 °C erfolgende Rückgang des NO_x-Umsatzes kann also auf eine Reduktionsmittelrestriktion zurückgeführt werden. Die ansteigenden NO-Konzentrationen können eindeutig als nicht umgesetztes Edukt NO identifiziert werden. *NO als Oxidationsprodukt von NH_3 entsteht erst oberhalb von etwa 450 °C. Die Konzentrationen liegen etwa um Faktor 10 unterhalb denen des nicht umgesetzten Edukts. Somit ist Gl. 2.8 ebenfalls nur wenig relevant.

Die Umsetzung der Stickstoffoxide mit Ammoniak unter den oben genannten Reaktionsbedingungen gilt als eingehend untersucht [82]. Zahlreiche Autoren kommen dabei zu dem Ergebnis, daß der Ablauf nach einem Eley-Rideal Mechanismus erfolgt (s. Kap. 2.4). Allerdings werden die Resultate und der daraus postulierte Mechanismus von Odriziola [83] in der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt. Nach diesem Mechanismus wird der Katalysator zunächst durch NH_3 reduziert (Gl. 10.5). Dabei entsteht $*N_2O$, welches den Katalysator unter der Bildung von $*N_2$ zu reoxidieren vermag (Gl. 10.6). Des weiteren können auch O_2 und NO den reduzierten Katalysator oxidieren, wobei durch die Oxidation durch NO Stickstoff als N_2 entsteht (Gl. 10.7 und 10.8).

$$V_2O_5 + x/2\ NH_3 \rightleftharpoons V_2O_{5-x} + x/4\ N_2O + 3x/4\ H_2O \quad [10.5]$$

$$V_2O_{5-x} + x\ N_2O \rightleftharpoons V_2O_5 + x\ N_2 \quad [10.6]$$

$$V_2O_{5-x} + x\ NO \rightleftharpoons V_2O_5 + x/2\ N_2 \quad [10.7]$$

$$V_2O_{5-x} + x/2\ O_2 \rightleftharpoons V_2O_5 \quad [10.8]$$

Mit diesem Ansatz können zwar die Stöchiometrie sowie auch der beschleunigende Einfluß von O_2 auf die Umsetzung nach Gl. 2.2. erklärt werden, allerdings müßten als Produkte zu gleichen Anteilen $*N_2$ und N_2 entstehen. Dies wird durch die Ergebnisse mit den isotopenmarkierten Gasen definitiv ausgeschlossen. Des weiteren müßte auch Lachgas in Form von $*N_2O$ detektiert werden, was ebenfalls nicht der Fall ist.

– **Sauerstofffreies Abgas, Ξ = 0:**

Bei der Durchführung der TPR-Experimente in Abwesenheit von O_2 entsteht neben dem gekreuzten Reaktionsprodukt *NN auch N_2 aus der Bildung zweier NO-Moleküle (Abb. 10-10). Das Verhältnis von gekreuztem zu homogenem Produkt beträgt etwa 3,5 : 1, was eine gute Übereinstimmung mit dem theoretisch zu erwartenden Verhältnis von 4 : 1 darstellt. Die Umsetzung läuft nach Gl. 2.1a ab:

$$3\ NO + 2\ *NH_3 \rightleftharpoons 2\ *NN + 1/2\ N_2 + 3\ H_2O \quad [2.1a]$$

Das aus der Kombination zweier NO-Moleküle entstehende homogene Produkt N_2 wird nach Janssen et al. [26] bei der Reoxidation des reduzierten Katalysators durch NO gebildet (vgl. Kap. 4.3.7). Dies steht in Einklang mit den in Kap. 7.3.2 beschriebenen Sprungversuchen, bei denen die N_2-Konzentration nach Durchlaufen des Maximums einen stationären Wert erreicht, der deutlich über dem Ausgangspunkt liegt.

Neben Stickstoff entsteht oberhalb von etwa 350 °C auch Lachgas in Form des gekreuzten Produkts. Als mögliche Quelle für die Bildung von *NNO wird in der Literatur eine Umsetzung gemäß Gl. 2.5 genannt (vgl. Kap. 10.4.1), welche, wie bereits diskutiert wurde, unter diesen Reaktionsbedingungen aber nicht möglich ist. Die Ergebnisse mit den isotopenmarkierten Gasen zeigen zudem, daß sich die in Kap. 10.4.1 diskutierte Gleichung 10.1 als nicht zutreffend erweist, da Lachgas nur als gekreuztes Produkt *NNO entsteht. Nach obiger Formulierung müßte N_2O hauptsächlich als homogenes Produkt gebildet werden, das Produkt-Verhältnis N_2O : *NNO würde 4 : 1 betragen:

$$4\ NO + {}^*NH_3 \rightleftharpoons 2\ N_2O + 1/2\ {}^*NNO + 1{,}5\ H_2O \qquad [10.1a]$$

Da homogenes N_2O nicht detektiert wird, vermag diese Umsetzung die experimentellen Befunde nicht zu beschreiben. Statt dessen liefert Brutto-Reaktion 10.9 eine schlüssige Erklärung der experimentellen Befunde:

$$4\ NO + 2\ {}^*NH_3 \rightleftharpoons N_2 + {}^*NN + {}^*NNO + 3\ H_2O \qquad [10.9]$$

Dabei wird N_2O als gekreuztes Produkt gebildet, N_2 zu gleichen Anteilen in homogener und in gekreuzter Form.

– **Sauerstoffhaltiges Abgas, $\Xi > 0$:**

Eine Erhöhung des NO_2-Anteils Ξ führt zur deutlichen Zunahme der katalytischen Aktivität der Katalysatoren. Dabei stellt Stickstoff das Hauptprodukt dar (vgl. Kap. 9.1.1 und 10.1.1). In der Literatur sind bislang keine Untersuchungen mit isotopenmarkierten Gasen bei erhöhtem NO_2-Anteil bekannt.

Bis zu einem NO_2-Anteil von etwa $\Xi = 0{,}5$ wird der bei der SCR-Reaktion entstehende Stickstoff lediglich als gekreuztes Produkt *NN gebildet (Abb. 10-8). Die Kombination zweier NO-Moleküle unter Bildung von N_2 wird hier ebenfalls nicht beobachtet, so daß der Reaktionsablauf nach Odriozola [83] auch unter diesen Bedingungen auszuschließen ist. Erst bei Temperaturen ab etwa 400 °C wird neben *NN zudem isotopengleiches Produkt $*N_2$ detektiert (s. Anhang, Abb. 14-10), welches durch die Oxidation von NH_3 entsteht. Aufgrund der erhöhten SCR-Aktivität sind dessen Konzentrationen deutlich geringer als bei der Umsetzung von NH_3 mit NO.

Bei $\Xi > 0{,}5$ sollte nach der Brutto-Umsetzung gemäß Gl. 2.4 neben *NN auch homogenes Produkt $*N_2$ gebildet werden:

$$6\ NO_2 + 8\ {}^*NH_3 \rightleftharpoons 6\ {}^*NN + {}^*N_2 + 12\ H_2O \qquad [2.4a]$$

Diese Experimente werden unter Verwendung von isotopenmarkiertem NO_x unter Quantifizierung aller Reaktionsprodukte durchgeführt. Dabei zeigt sich, daß $*N_2$ bereits bei Temperaturen unterhalb von 300 °C in Konzentrationen detektiert wird, die nicht durch die Oxidationsreaktion (Gl. 2.6) zu erwarten sind (s. Anhang, Abb. 14-11). Das Verhältnis *NN / $*N_2$ beträgt etwa 5 : 1. Das bedeutet, daß etwas mehr $*N_2$ entsteht, als nach der Stöchiometrie von Reaktion 2.4 möglich ist. Eine Erklärung für die verstärkte Detektion dieses Produkts bietet die dazu parallel laufende Oxidationsreaktion gemäß Gl. 2.6.

Die Bildung von N_2O erfolgt auch bei erhöhtem NO_2-Anteil über den gesamten betrachteten Temperaturbereich hauptsächlich als gekreuztes Produkt *NNO, d.h. aus der SCR-Reaktion. Als Produkt der NH_3-Oxidation wird $*N_2O$ in geringerem Umfang erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 450 °C nachgewiesen. Zudem wird es in verminderten Konzentrationen als bei den Experimenten mit einem NO_2-Anteil von $\Xi = 0$ detektiert, da durch die höhere SCR-Aktivität die dazu konkurrierende Reduktionsmitteloxidation an Einfluß verliert. Selbst an V5 werden nur geringe Mengen an $*N_2O$ gebildet, so daß als Hauptursache für das Entstehen von Lachgas bei hohen Temperaturen Reaktion 2.7 wahrscheinlich ist.

Auch beim Zerfall von an der Katalysatoroberfläche gebildetem Ammoniumnitrat unter den Bedingungen von $\Xi = 1$ bei 250 °C entsteht Lachgas ausschließlich in Form des gekreuzten Produkts. FTIR-Untersuchungen belegen auch hier den Erhalt der ursprünglichen (N-O)-Bindung. Unabhängig von den experimentellen Rahmenbedingungen wird lediglich das Produkt *NNO nachgewiesen. Literaturangaben [75] bestätigen, daß der thermische Zerfall von $*NH_4NO_3$ ausschließlich zum Produkt *NNO führt.

Der bei hohen Temperaturen beobachtete NO_x-Umsatzrückgang wird auch unter den Reaktionsbedingungen des erhöhten NO_2-Anteils durch den Konzentrationsanstieg unverbrauchten Edukts bewirkt. Die Oxidation von NH_3 bis hin zu *NO läuft in nur geringem Ausmaß ab. Statt dessen wird NH_3 wiederum zu $*N_2$ oxidiert, so daß für eine vollständige Umsetzung der Stickstoffoxide nicht mehr genügend Reduktionsmittel zur Verfügung steht.

- **Sauerstofffreies Abgas, $\Xi > 0$:**

Da bei den Experimenten sowohl die Reoxidation des Katalysators als auch die Reduktionsmitteloxidation durch O_2 auszuschließen ist, können hier gezielt die Umsetzungen gemäß der Gleichungen 2.3, 2.4, 4.4 und 4.5 untersucht werden. Wie bereits in Kapitel 4.3.9 beschrieben, kommt für diese Untersuchungen ausschließlich $^{15}NH_3$ zur Anwendung, wodurch die Detektion der Produkte $*N_2$ und $*N_2O$ nicht möglich ist.

Bei NO_2-Anteilen von $\Xi = 0{,}5$ (Abb. 10-11) werden bis zu einer Temperatur von etwa 350 °C ähnliche Konzentrationen und Produktverteilungen gefunden wie unter Anwesenheit von Sauerstoff. Die Reaktion ist also, sowohl was die Umsetzung der Reaktanden als auch was die Bildung der Produkte anbelangt, unabhängig vom O_2-Gehalt des Abgases. Bei höherer Temperatur erfolgt ein Anstieg der unverbrauchten Edukte NO und NH_3, während NO_2 weiterhin umgesetzt wird. Dabei steigt die NO-Konzentration schneller als die von NH_3 an, d.h. NH_3 wird, wie in Kap. 10.1.2 beobachtet, in größerem Ausmaß verbraucht als NO_x. Oberhalb von etwa 450 °C wird zudem auch *NO in geringen Mengen bis zu 10 ppm

detektiert. Wie bereits diskutiert, kann dieses Produkt nicht gemäß Gl. 2.8 entstehen, wohl aber nach Gl. 4.5 oder 10.2, was die in diesem Kapitel angestellten Vermutungen bezüglich einer solchen Reaktion bestätigt. Da unter den experimentellen Bedingungen die Identifizierung der Oxidationsprodukte $*N_2$ und $*N_2O$ nicht möglich ist (s. Kap. 4.3.9), kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob weitere Oxidationsreaktionen stattfinden. Die N-Bilanz liegt aber auch bei Temperaturen oberhalb von 350 °C in etwa beim Sollwert, so daß der Anteil der $*N_2$- und $*N_2O$-Bildung nach diesen Bruttoreaktionsgleichungen als gering erachtet werden kann.

In Übereinstimmung mit den Experimenten unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre (5 Vol.-% O_2) ergeben Versuche bei $\Xi = 1$ analoge Konzentrationsverläufe über den gesamten Temperaturbereich hinweg. Die Umsetzung nach Gl. 2.4, die bei NO_2-Anteilen größer 0,5 an Bedeutung gewinnt, muß auch in sauerstofffreier Atmosphäre zu zwei Produkten, nämlich zu *NN und $*N_2$ führen. Da unter den vorliegenden Gegebenheiten $*N_2$ nicht meßbar ist, kann kein direkter Beweis für das Entstehen dieses Produkts erbracht werden. Allerdings ergeben sich bei Temperaturen oberhalb von etwa 300 °C Minderbefunde in der N-Bilanz. Aus diesen kann geschlossen werden, daß es sich hierbei um das nicht nachzuweisende Produkt $*N_2$ oder aber um ebenfalls hier nicht nachzuweisendes $*N_2O$ handelt. Letzteres Produkt wird aber nur in geringen Mengen gebildet, wie ein Vergleich mit den Ergebnissen der Messungen unter stationären Bedingungen (Kap. 10.1.1) ergibt. Dort werden Lachgas-Konzentrationen in etwa der gleichen Größenordnung wie diejenigen des gekreuzten Produkts *NNO detektiert. Dies läßt die Vermutung zu, daß die Bildung von Lachgas hauptsächlich als *NNO erfolgt und nicht als $*N_2O$. Eine Formulierung der Brutto-Umsetzung ohne die Anwesenheit von Sauerstoff ist somit gemäß folgender Gleichung möglich:

$$8\ NO_2 + 6\ *NH_3 \rightleftharpoons 6\ *N_2O + N_2O + 9\ H_2O \qquad [10.3a]$$

Nach dieser Bruttoreaktion müßte auch N_2O durch Kombination zweier NO_2-Moleküle entstehen. Aufgrund der nur geringen Mengen an Lachgas (ca. 7-10 ppm) bei 500 °C wären etwa 1-2 ppm an unmarkiertem N_2O nachzuweisen, was mit der verwendeten Analytik die untere Nachweisgrenze für dieses Molekül darstellt.

10.4.3 Ermittlung der Produktverteilungen

Aus den Experimenten mit isotopenmarkierten Gasen werden schließlich die Produktverteilungen P (Kap. 4.3.10) berechnet. Durch die Unterscheidung zwischen den Reaktionsprodukten N_2 und N_2O und der zusätzlichen Differenzierung zwischen SCR- und Oxidations-

reaktion wird der Einfluß der Vanadiumbeladung des Katalysators auf die jeweilige Reaktionsroute beurteilt. Es kann als Fazit gezogen werden, daß bei $\Xi = 0$ die Produktverteilung der SCR-Reaktion an allen Katalysatoren über den gesamten Temperaturbereich hauptsächlich auf der Seite vom SCR-Produkt Stickstoff (*NN) liegt. Die Oxidation von Ammoniak setzt ab etwa 200 °C ein, auch hier entsteht hauptsächlich Stickstoff ($*N_2$). Katalysator V5 zeigt die höchste Tendenz sowohl zu der unerwünschten Ammoniakoxidation als auch zur N_2O-Bildung. Diese erfolgt hauptsächlich gemäß Reaktion 2.5, wie bereits oben diskutiert wird.

Die Erhöhung des NO_2-Anteils Ξ auf Werte von bis zu 0,5 steigert infolge der hohen SCR-Aktivität an den Vanadium-haltigen Katalysatoren die Produktverteilung zugunsten von Stickstoff aus der SCR-Reaktion. $*N_2$ als Produkt der Ammoniakoxidation (Gl. 2.6) entsteht unter diesen Bedingungen in geringerem Ausmaß. Infolge der Ammoniumnitrat-Bildung bzw. dessen Zerfalls sind an V0 verminderte Werte von P(*NN) festzustellen.

Bei $\Xi = 1$ führt die Ammoniumnitratbildung im Temperaturbereich zwischen 150 und 300 °C an allen Katalysatoren zu einer Verringerung von P(*NN) der SCR-Reaktion. Statt dessen erreicht bei T = 250 °C der Wert des gekreuzten *NNO-Produkts ein Maximum. Oberhalb von 250 °C erfolgt ein erneuter Anstieg von P**(***NN). Dessen Anstieg fällt dabei stärker aus als der gleichzeitige Rückgang von P(*NNO). Dies wird durch den gleichzeitigen Anstieg der Produktverteilung des homogenen Produkts N_2 kompensiert. Die Bildung von N_2 erfolgt entsprechend der 4 : 3-Stöchiometrie aus Gl. 2.4.

Die nähere Untersuchung der Produktverteilung am Punkt der maximalen N_2O-Bildung, d.h. bei T = 250 °C und $\Xi = 1$ ergibt Werte von P(*NNO) von 0,4 - 0,5. Dabei ist diese an den Vanadium-haltigen Katalysatoren geringer als an V0, P(*NN) ist im Gegenzug höher als an V0. Unter Berücksichtigung der absoluten detektierten Produktkonzentrationen bleibt festzuhalten, daß die an diesem Betriebspunkt gebildete Lachgasmenge nahezu unabhängig von der katalytischen Aktivität der Katalysatoren ist (Abb. 10-8). Das Verhältnis der beiden Produkte *NNO und *NN beträgt an V0 etwa 1 : 1, die *NNO-Konzentrationen sind mit denen an V2 bzw. V5 in etwa vergleichbar. Dagegen wird an den Katalysatoren hoher SCR-Aktivität eine größere Menge an Stickstoff gebildet. Dies läßt darauf schließen, daß zum einen die N_2- und N_2O-Bildung nicht durch Redoxzentren katalysiert gemäß Reaktion 4.4 abläuft. Vielmehr sind für die Bildung lediglich Sorptionszentren für NH_3 und NO_2 notwendig. Die Reaktion läuft über die Zwischenstufe von Ammoniumnitrat ab, was bereits in Abschnitt 9 diskutiert wird:

$$2\ NO_2 + 2\ *NH_3 \rightleftharpoons *NN + *NNO + 3\ H_2O \qquad [4.4a]$$

An den Vanadium-haltigen Katalysatoren wird zusätzlich *NN aus der SCR-Reaktion 2.4 gebildet, wodurch sich der größere Anteil von Stickstoff gegenüber Lachgas an diesen Katalysatoren erklärt.

In erster Linie sind also die Vanadiumoxide sowohl für die SCR-Reaktionen als auch die Oxidationsreaktionen verantwortlich. Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse können die bei den jeweiligen Bedingungen ablaufenden Bruttoreaktionsgleichungen benannt werden. Tabelle 10-1 gibt einen Überblick über die in sauerstoffreichem Abgas hauptsächlich auftretenden Umsetzungen.

Tab. 10-1: Hauptreaktionen und Temperaturbereiche bei der Umsetzung von NO_x mit NH_3 in sauerstoffreichem Abgas

	Reaktion			Temperaturbereich [°C]
		Ξ = 0		
[2.2]	$4\ NO + 4\ NH_3 + O_2$	$\rightleftharpoons$	$4\ N_2 + 6\ H_2O$	150 – 500
[2.5]	$4\ NO + 4\ NH_3 + 3\ O_2$	$\rightleftharpoons$	$4\ N_2O + 6\ H_2O$	> 350
[2.6]	$4\ NH_3 + 3\ O_2$	$\rightleftharpoons$	$2\ N_2 + 6\ H_2O$	> 250
		Ξ = 0,5		
[2.3]	$2\ NO + 2\ NO_2 + 4\ NH_3$	$\rightleftharpoons$	$4\ N_2 + 6\ H_2O$	150 – 500
[2.2]	$4\ NO + 4\ NH_3 + O_2$	$\rightleftharpoons$	$4\ N_2 + 6\ H_2O$	150 – 500
[2.5]	$4\ NO + 4\ NH_3 + 3\ O_2$	$\rightleftharpoons$	$4\ N_2O + 6\ H_2O$	> 400
[10.3]	$8\ NO_2 + 6\ NH_3$	$\rightleftharpoons$	$7\ N_2O + 9\ H_2O$	> 400
[2.6]	$4\ NH_3 + 3\ O_2$	$\rightleftharpoons$	$2\ N_2 + 6\ H_2O$	> 250
		Ξ > 0,5		
[4.4]	$2\ NO_2 + 2\ NH_3$	$\rightleftharpoons$	$N_2O + N_2 + 3\ H_2O$	150 – 250
[2.4]	$6\ NO_2 + 8\ NH_3$	$\rightleftharpoons$	$7\ N_2 + 12\ H_2O$	>250
[2.3]	$2\ NO + 2\ NO_2 + 4\ NH_3$	$\rightleftharpoons$	$4\ N_2 + 6\ H_2O$	150 – 500
[2.2]	$4\ NO + 4\ NH_3 + O_2$	$\rightleftharpoons$	$4\ N_2 + 6\ H_2O$	150 – 500
[2.5]	$4\ NO + 4\ NH_3 + 3\ O_2$	$\rightleftharpoons$	$4\ N_2O + 6\ H_2O$	> 400
[10.3]	$8\ NO_2 + 6\ NH_3$	$\rightleftharpoons$	$7\ N_2O + 9\ H_2O$	> 400

Es zeigt sich also, daß die Bildung der unerwünschten Nebenprodukte wie N_2O und NO durch die Ammoniakoxidation eine nur untergeordnete Rolle spielt. Selbst bei Temperaturen oberhalb von 450 °C in Verbindung mit dem Einsatz von Katalysatoren hoher Vanadium-Beladung stellt Stickstoff das Hauptprodukt der NH_3-Oxidation dar.

11 Untersuchungen zum Reaktionsablauf

Durch die Verwendung der isotopenmarkierten Gase $^{15}NH_3$ bzw. ^{15}NO können die wichtigsten Bruttoreaktionsgleichungen der SCR-Reaktion aufgestellt werden:

$$3\ NO + 2\ *NH_3 \rightleftharpoons 2\ N\mathbf{*}N + 1/2\ N_2 + 3\ H_2O \qquad [2.1a]$$

$$4\ NO + 4\ *NH_3 + O_2 \rightleftharpoons 4\ N\mathbf{*}N + 6\ H_2O \qquad [2.2a]$$

$$2\ NO + 2\ NO_2 + 4\ *NH_3 \rightleftharpoons 4\ N*N + 6\ H_2O \qquad [2.3a]$$

$$6\ NO_2 + 8\ *NH_3 \rightleftharpoons 6\ N*N + *N_2 + 12\ H_2O \qquad [2.4a]$$

Nach Kato et al. [69] ergibt sich folgende Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeiten:

$$r_{NO/NO2} > r_{NO/O2} > r_{NO2}$$

Für die Reaktionen nach den Gl. 2.3 und 2.4 ist die Anwesenheit von Sauerstoff nicht erforderlich. Die Umsetzung von NO mit NH_3 läuft auch ohne Sauerstoff, aber in stark vermindertem Umfang ab (Gl. 2.1). Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit den bisher ermittelten Ergebnissen. Nicht geklärt ist bislang, ob die erhöhte Reaktivität bei der Umsetzung äquimolarer NO / NO_2-Mengen durch Wechselwirkungen von NO mit NO_2 eventuell über N_2O_3 als Zwischenstufe hervorgerufen wird oder ob NO_2 unabhängig von NO in den Mechanismus eingreift. Ziel der Untersuchungen dieses Kapitels ist es zu klären, worin der Grund für die hohe Reaktivität des äquimolaren NO / NO_2-Gemisches liegt.

Zunächst wird durch Sprung-Experimente mit $^{15}NH_3$ und ^{14}NO der katalytische Kreislauf nach Inomata (vgl. Kap. 4.3.7) überprüft. Da bei der SCR-Reaktion 2.2 die Reoxidation den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, wird im weiteren untersucht, ob NO_2 den reduzierten Katalysator schneller zu reoxidieren vermag als Sauerstoff. Durch den Vergleich des O-Austauschs von NO mit O_2 bzw. NO_2 erfolgt eine rein qualitative Beurteilung der Oxidationsstärke von NO_2. Schließlich wird die Oxidation reduzierter Katalysatoren mit NO_2 verfolgt. Besonderes Augenmerk wird darauf gelegt, zu welchen Produkten NO_2 dabei reduziert wird.

11.1 Sprung-Experimente unter Verwendung isotopenmarkierter Gase

Wie in Kap. 7.3.2 beschrieben, kann mit Hilfe von Sprung-Versuchen die Anzahl der (V=O)-Bindungen der Katalysatoren ermittelt werden. Grundlage dieser Methode stellt der Katalysezyklus nach Inomata dar (s. Kap. 2.4). Im folgenden soll durch die Anwendung der Sprung-Technik in Verbindung mit isotopenmarkiertem Ammoniak die Validität dieser Theorie überprüft werden. Dazu werden die Experimente analog Kap. 7.3.2 an den oxidierten Katalysatoren V0, V2 und V5 wiederholt, als Reduktionsmittel wird $^{15}NH_3$ eingesetzt. Abb. 11-1 zeigt einen typischen Versuch an Katalysator V2 bei einer Temperatur von 300 °C.

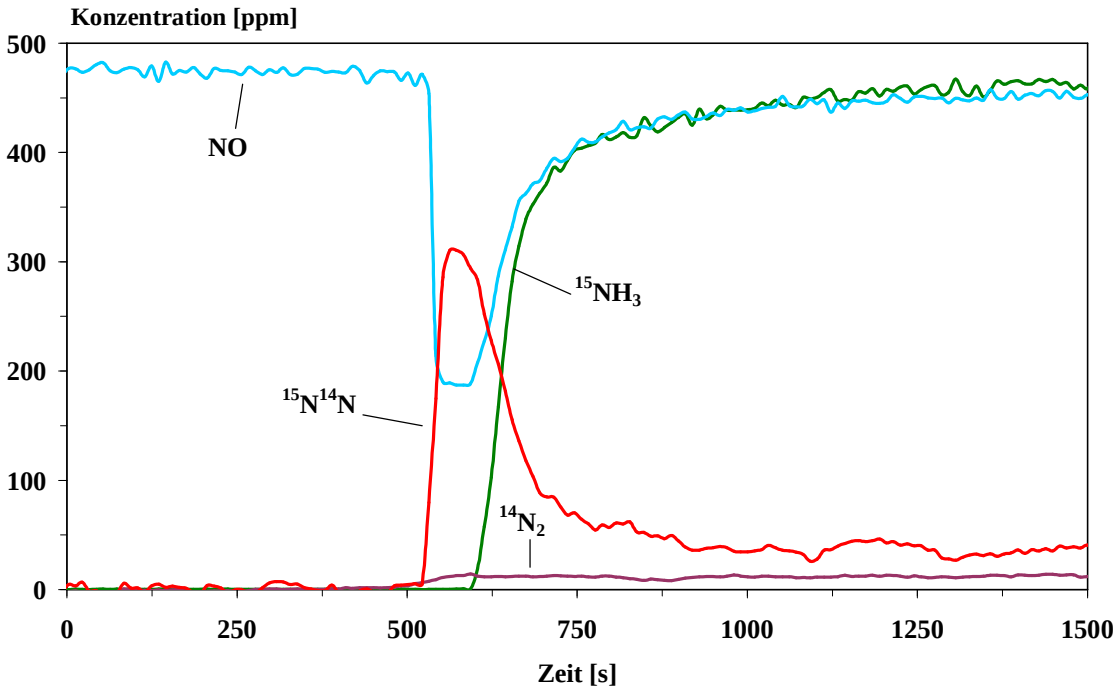


Abb. 11-1: Sprung-Experiment mit $^{15}NH_3$ am oxidierten Katalysator V2, T = 300 °C

Im Vergleich zu Abb. 7-8 zeigen sich analoge Konzentrationsverläufe von NO und NH_3. Reaktionsstickstoff wird in Form des gekreuzten Produkts $^{15}N^{14}N$ aus der Reaktion von $^{15}NH_3$ und ^{14}NO sowie als $^{14}N_2$ durch Kombination zweier ^{14}NO-Moleküle gebildet. Während bei $^{15}N^{14}N$ ein starker Peak von etwa 300 ppm in Analogie zu Abschnitt 7.3.2 beobachtet wird, erfolgt bei $^{14}N_2$ ein kontinuierlicher Anstieg auf die Gleichgewichtskonzentration. Nach Erreichen des stationären Zustandes beträgt das Konzentrationsverhältnis der Produkte $^{15}N^{14}N$ zu $^{14}N_2$ etwa 4 : 1.

11.2 Rolle von NO_2 bei der SCR-Reaktion

11.2.1 Qualitative Einordnung der Oxidationsstärke: Vergleich des O-Austauschs bei NO_2 und O_2

Die Durchführung der Experimente dient zur Beurteilung der Oxidationsstärke von NO_2 im Vergleich zu O_2. Dazu werden ^{15}NO und $^{14}NO_2$ (Gl. 11.1) (NO_x 500 ppm, Ξ = 0,15, 0,25 und 0,5 in Ar) sowie 250 ppm ^{14}NO und 5 Vol.-% O_2 (in Ar, Gl. 2.11a) in einem Strömungsrohr mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Länge von 2 m gemischt.

$$^{15}NO + {}^{14}NO_2 \rightleftharpoons {}^{15}NO_2 + {}^{14}NO \qquad [11.1]$$

$$2\ {}^{14}NO + O_2 \rightleftharpoons 2\ {}^{14}NO_2 \qquad [2.11a]$$

Das Rohr ist auf eine Temperatur von 150 °C beheizt, als Trägergas dient Argon. Bei einem Gasdurchfluß von 4 l/min ergibt sich eine Verweilzeit von etwa 0,4 s. Erfolgt keine Änderung der Konzentrationen, so findet kein Austausch der O-Atome gemäß Gl. 11.1 bzw. 2.11a statt. Abb. 11-2 zeigt die sich einstellenden Konzentrationen nach Durchlaufen der Mischstrecke.

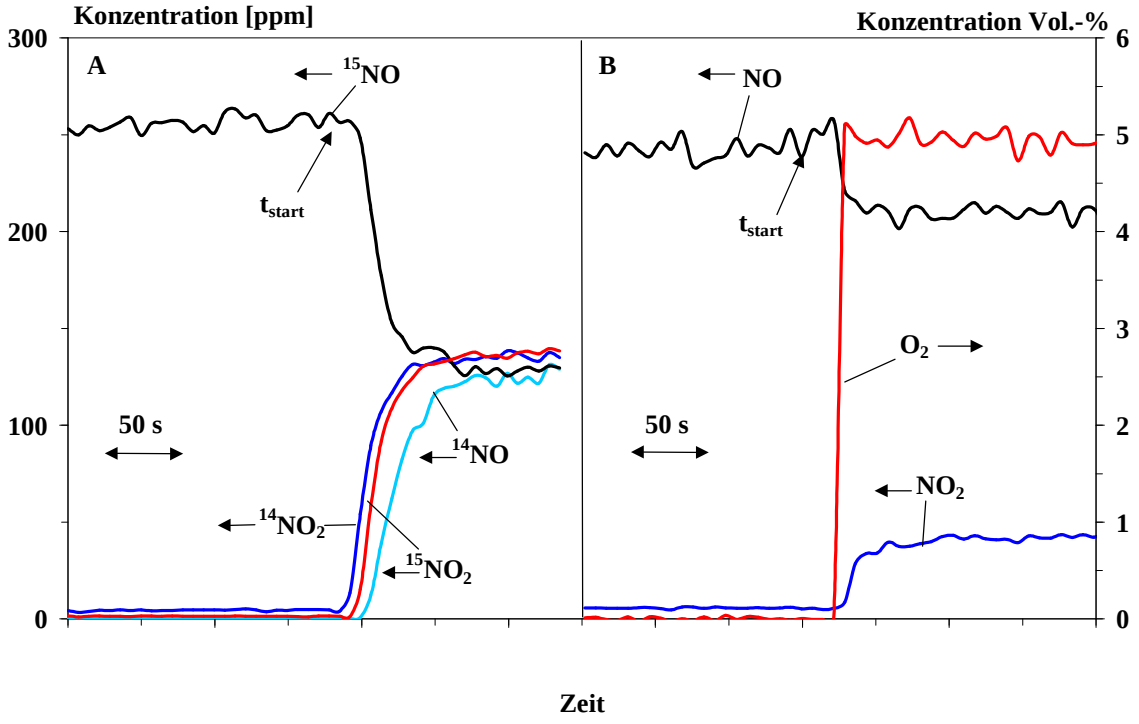


Abb. 11-2: Ausgangskonzentrationen nach Durchlaufen des Strömungsrohres, Verweilzeit 0,4 s. a) 250 ppm ^{15}NO und 250 ppm $^{14}NO_2$, Ξ = 0,5 b) 250 ppm ^{14}NO und 5 Vol.-%O_2

Bei Experiment A werden etwa 50 s nach Zuschalten (t_{start}) von $^{14}NO_2$ etwa gleiche Konzentrationen an ^{15}NO, $^{15}NO_2$, ^{14}NO und $^{14}NO_2$ detektiert, d.h. es erfolgt die Einstellung des Gleichgewichts unter vollständigem Austausch der O-Atome. Auch bei niedrigeren NO_2-Gehalten erfolgt ein vollständiger Austausch der O-Atome, wie die geringen Abweichungen beim Vergleich zwischen gemessenen Konzentrationen und den berechneten Konzentrationen nach Einstellung des Gleichgewichts zeigt (Tab. 11-1).

Tab. 11-1: Konzentrationen nach Durchlaufen der Mischstrecke

		$c_{dosiert}$ [ppm]	c_{Rohr} [ppm]	$c_{ber.}$ [ppm]	Ξ
Ξ = 0,15	^{14}NO	0	68	65	0,15
	$^{14}NO_2$	75	12	12	
	^{15}NO	420	345	350	0,16
	$^{15}NO_2$	0	68	65	
Ξ = 0,25	^{14}NO	0	97	93	0,24
	$^{14}NO_2$	123	30	32	
	^{15}NO	365	273	277	0,26
	$^{15}NO_2$	0	96	93	

Die NO- und NO_2-Konzentrationen ändern sich bei Experiment B in deutlich geringerem Ausmaß. Es werden nach Durchmischung etwa 210 ppm NO und 40 ppm NO_2 detektiert. Nach Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts müßte die vollständige Oxidation von NO zu NO_2 erfolgen (vgl. Kap. 4.1.1.), da Sauerstoff in großem Überschuß vorhanden ist.

11.2.2 Sprung-Experimente zur Oxidation reduzierter Katalysatoren

Eine Erklärung für die Erhöhung der SCR-Aktivität bei Anwesenheit von NO_2 könnte in der im Vergleich zu O_2 deutlich gesteigerten Oxidationsaktivität von NO_2 liegen. Im vorigen Abschnitt wird gezeigt, daß zwischen NO und NO_2 ein sehr schneller Austausch der O-Atome stattfindet. Im Gegensatz dazu findet dieser zwischen NO und O_2 in geringerem Ausmaß statt. Daraus kann geschlossen werden, daß durch NO_2 eine schnellere Reoxidation des Katalysators als durch O_2 erfolgt. Dadurch würde ein insgesamt höherer Oxidationszustand der Katalysatoroberfläche bei der SCR-Reaktion resultieren. Somit stünden mehr aktive Redox-Zentren zur Verfügung.

Durch die folgenden Versuche soll geklärt werden, zu welchen Produkten NO_2 bei der Oxidation eines zuvor reduzierten Katalysators reagiert. Es kommen prinzipiell zwei Möglichkeiten in Betracht, zum einen die Reduktion zu NO, zum anderen die Reduktion bis

hin zu Stickstoff. Untersucht werden die Trägerkatalysatoren V0, V2 und V5. Dabei wird auch die Raumgeschwindigkeit unter Ändererung des Volumenstroms variiert, um einen Einfluß der Verweilzeit auf die Produktverteilung zu erkennen. Somit kann abgeschätzt werden, inwieweit primär entstandenes NO weiter zu N_2 reduziert wird. Durch Messungen mit leerem Reaktor wird sichergestellt, daß sowohl die Höhe als auch die zeitliche Abfolge der Edukt- und Produkt-Signale nicht durch Blindreaktionen beeinträchtigt werden. Zur Realisierung einer möglichst hohen zeitlichen Auflösung der Meßwerte von etwa einer Sekunde werden alle relevanten Produkte mit dem Ionisierungsgas Hg** angeregt. Damit wird eine Meßzeit der Komponenten von 0,9 Sekunden gewährleistet.

Die Reduktion der Proben erfolgt bei T = 400 °C durch Beaufschlagen mit 500 ppm $^{15}NH_3$ bis zur Sättigung. Um sicherzustellen, daß sich während der NO_2-Zugabe kein chemisorbiertes Ammoniak auf der Katalysatoroberfläche befindet, wird anschließend unter Ar-Atmosphäre auf 500 °C ausgeheizt und 120 Minuten gespült. Nach Abkühlen auf eine Temperatur von 150 °C wird NO_2 in Form einer Sprungfunktion aufgegeben. Aufgrund von Totvolumina im Leitungssystem der NO_2-Dosierung wird zu Beginn des Experiments ein starker Puls von etwa 5000 ppm NO_2 zudosiert, bis dieser auf den stationären Wert von 500 ppm abfällt.

Durch die Verwendung des isotopenmarkierten Edukts kann überprüft werden, ob Reduktionsmittel auf der Katalysatoroberfläche sorbiert ist. Befinden sich diese Spezies auf dem Katalysator, reagieren diese nach Gl. 2.4 mit $^{14}NO_2$ unter Bildung des gekreuzten Produkts $^{15}N^{14}N$. Im Gegensatz dazu besteht Stickstoff, welcher durch die Reoxidation des Katalysators entsteht, aus $^{14}N_2$. Durch die Unterscheidung dieser beiden möglichen Stickstoffprodukte wird ausgeschlossen, daß eine Verfälschung der Produktverteilung durch die Reaktion mit sorbiertem Reduktionsmittel stattfindet. Abb. 11-3 zeigt ein typisches Antwortsignal des NO_2-Pulses in Abhängigkeit von der Zeit.

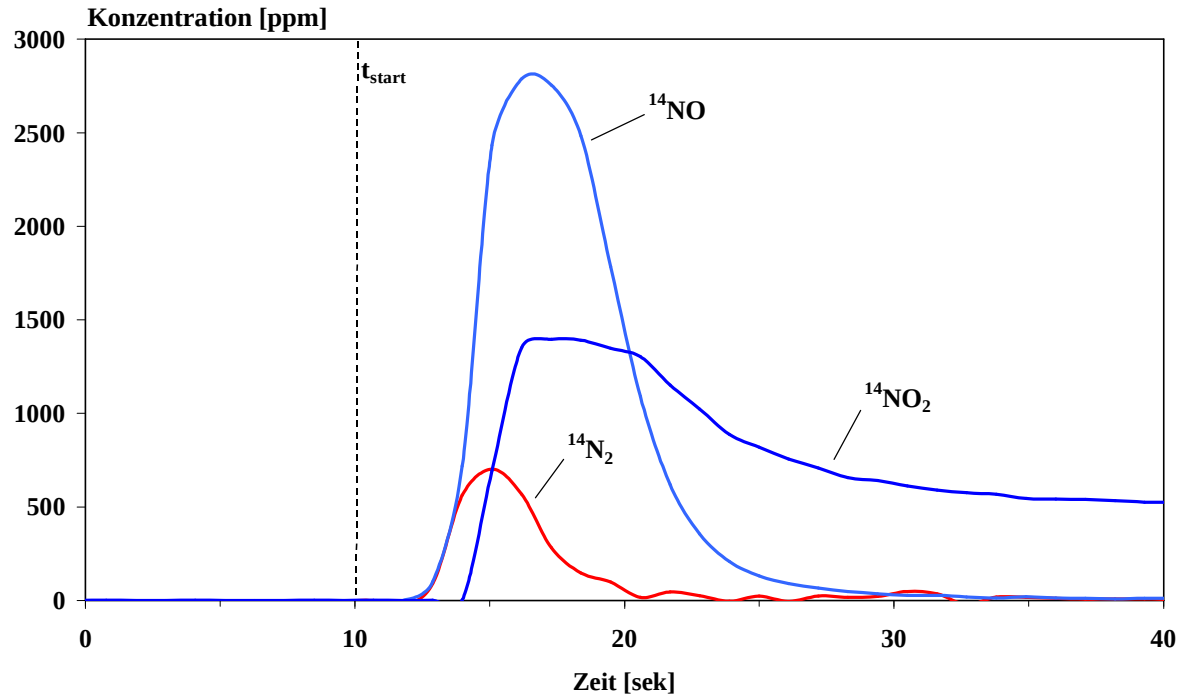


Abb. 11-3: Sprung-Experiment: Antwortsignal bei der Oxidation des zuvor reduzierten Katalysators V2 mit NO_2

Nach Aufgabe von $^{14}NO_2$ verstreicht eine Zeit von 2-3 Sekunden, bis das Antwortsignal in Form von ^{14}NO und $^{14}N_2$ detektiert wird. ^{14}NO entsteht dabei in deutlich höherer Menge als $^{14}N_2$. Das $^{14}NO_2$-Signal wird erst nach etwa 4 Sekunden erfaßt. ^{15}NO und $^{15}NO_2$ werden nicht nachgewiesen. $^{15}N^{14}N$ entsteht in vernachlässigbaren Mengen, auf eine Darstellung wird daher verzichtet. Tabelle 11-2 faßt die Versuchsergebnisse zusammen.

Tab. 11-2: Produktverteilungen der Reoxidationsversuche mit NO_2

RG	V0		V2		V5	
	$N_{des.}$ # [mmol/g Washcoat]	^{14}NO : $^{14}N_2$ #	$N_{des.}$ # [mmol/g Washcoat]	^{14}NO : $^{14}N_2$ #	$N_{des.}$ # [mmol/g Washcoat]	^{14}NO : $^{14}N_2$ #
25.000	0,028	2 : 1	0,044	2,4 : 1	0,060	3,5 : 1
40.000	x	x	x	x	0,063	6,5 : 1

bezogen auf N_1 x = nicht untersucht

Die beim Puls produzierten Mengen an Stickstoff-Komponenten NO und N_2 sind dabei vom Katalysator abhängig und steigen mit zunehmendem Vanadium-Gehalt an. An Katalysator V0 werden 0,028 mmol N/g Washcoat gebildet, an Katalysator V5 etwa die doppelte Menge. Das Verhältnis NO : N_2 (bei der Berechnung dessen geht N_2 als N ein) liegt bei einer Raumgeschwindigkeit von 25.000 h^{-1} zwischen Werten von 2 bis 3,5 zu 1. Durch eine Herabsetzung

der Verweilzeit durch Erhöhung des Volumenstroms ändert sich das Produktverhältnis NO : N_2 weiter zugunsten von NO.

11.3 Diskussion der Ergebnisse

In den vorangegangenen Abschnitten (Kap. 10) wird gezeigt, daß an den untersuchten Katalysatoren die Umsetzung der Stickstoffoxide mit NH_3 bevorzugt bei einem äquimolaren Verhältnis von NO / NO_2 nach Gl. 2.3 abläuft. Unter diesen Bedingungen oder bei noch höherem NO_2-Anteil ist für den Ablauf der SCR-Reaktion die Anwesenheit von Sauerstoff nicht notwendig. Der Vanadium-Anteil des Katalysators spielt eine entscheidende Rolle, so daß als eigentliche Reaktionszentren monomere und polymere Vanadate genannt werden können (vgl. Kap. 7.3). In diesem Abschnitt wird nun die Funktion von NO_2 im Katalysekreislauf diskutiert. Die Experimente stützen sich dabei auf das Verhalten der an der SCR-Reaktion beteiligten gasförmigen Komponenten unter instationären Bedingungen. Durch die hierbei gewonnenen Erkenntnisse ergeben sich Hinweise zum mechanistischen Ablauf der Reaktion. Unter Berücksichtigung der in den vorigen Kapiteln aufgestellten Bruttoreaktionsgleichungen wird abschließend ein mechanistisches Modell aufgestellt und im Vergleich mit Literaturangaben diskutiert.

Als Grundlage für die Überlegungen dient der Reaktionsmechanismus nach Inomata. Dieser recht einfache Ansatz ist in der Lage, den Ablauf der Reaktionen 2.1 und 2.2 sowie auch die Rolle der Vanadiumoxide als Redox-Zentren zufriedenstellend zu erklären. Zunächst wird durch Sprung-Experimente mit isotopenmarkierten Gasen dessen Validität überprüft. Es handelt sich hierbei prinzipiell um eine Wiederholung der in Kapitel 7.3.2 durchgeführten Versuche. Durch die zusätzliche Verwendung isotopenmarkierter Gase werden aber weitere Informationen zum Reaktionsablauf gewonnen. Die Durchführung der Experimente mit $^{15}NH_3$ und ^{14}NO an oxidierten Katalysatoren führt zu zwei Stickstoff-Produkten, gekreuztem $^{15}N^{14}N$ und homogenem $^{14}N_2$. Dabei ist besonders auffällig, daß das anfängliche Signal von Stickstoff lediglich durch das gekreuzte Produkt $^{15}N^{14}N$ hervorgerufen wird. Dessen Konzentration durchläuft analog zu den Experimenten in Kap. 7.3.2 nach steilem Anstieg ein Maximum und fällt daraufhin allmählich auf den stationären Endwert ab. Bei der Bildung des homogenen Produkts wird dagegen ein Anstieg auf die Endkonzentration beobachtet, ein Maximum wird nicht durchlaufen. Das Produktverhältnis $^{15}N^{14}N$: $^{14}N_2$ liegt nach Erreichen stationärer Bedingungen bei etwa 4 : 1.

Abb. 11-4 zeigt ein modifiziertes Modell zum Reaktionsablauf nach Inomata, das die Reaktion isotopenmarkierter Edukte berücksichtigt. Damit ist es möglich, sowohl den zeitlichen Verlauf als auch die Produktverteilung des Reaktionsstickstoffs zu erklären.

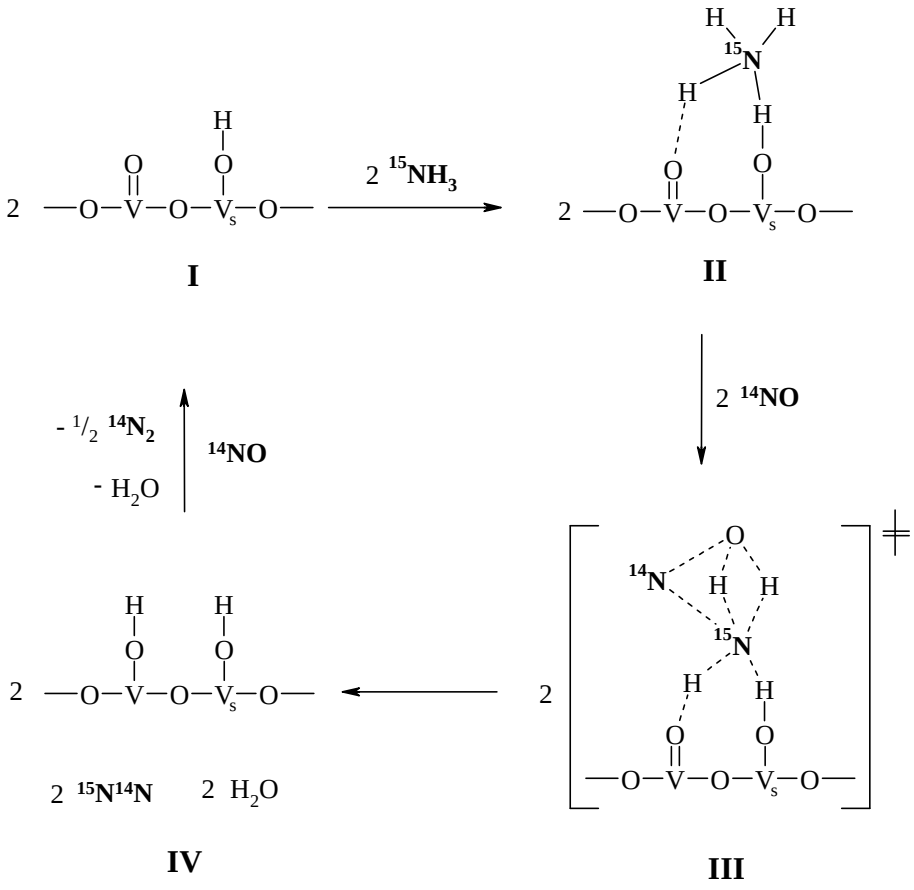


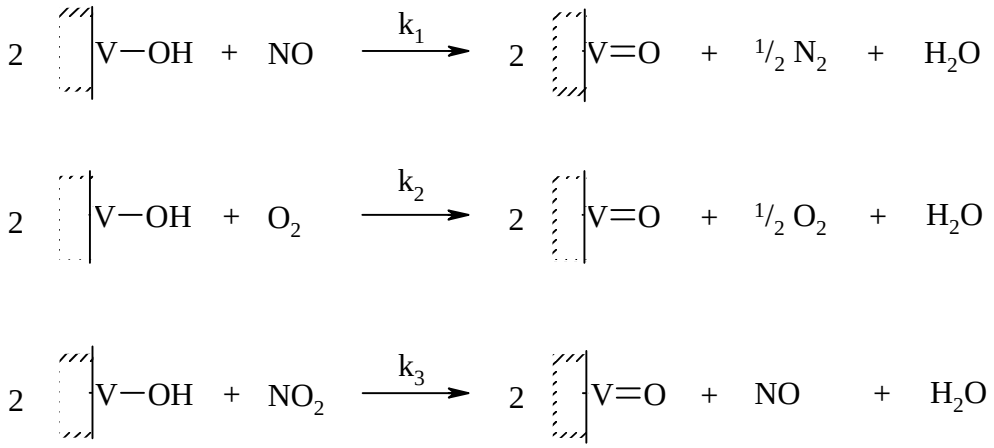
Abb. 11-4: Modifiziertes Reaktionsschema von Inomata bei Berücksichtigung isotopenmarkierter Reaktanden

Zunächst wird $^{15}NH_3$ an einem Brønsted-Zentrum (V_s) sorbiert. ^{14}NO reagiert mit diesem direkt aus der Gasphase und bildet einen aktivierten Komplex (Stufe **II**). Dieser zerfällt schließlich zum gekreuzten Produkt $^{15}N^{14}N$ und H_2O (Stufe **III** nach **IV**). Bis zu dieser Stufe läuft die Reaktion schnell ab. Da im Abgas kein O_2 enthalten ist, erfolgt die Reoxidation der zu (V-OH) reduzierten (V=O)-Spezies durch ^{14}NO. Dieses wird zum homogenen Produkt $^{14}N_2$ reduziert. Der Katalysezyklus ist somit geschlossen.

Vor dem erstmaligen Durchlaufen des Katalysekreislaufs ist eine hohe Anzahl an (V=O)-Zentren vorhanden. Die Reaktion bis zu Stufe **IV** führt zur Reduktion dieser Redoxzentren unter Bildung von $^{15}N^{14}N$ in Form des schnellen Anstiegs der N_2-Desorption. Der darauf folgende Reoxidationsschritt durch ^{14}NO erfolgt mit geringerer Geschwindigkeit, so daß danach die ursprüngliche Anzahl der aktiven (V=O)-Zentren weit unterschritten wird.

Demzufolge steht für das weitere Durchlaufen des Kreislaufs eine deutlich geringere Menge an Redoxzentren zur Verfügung. Es kommt also zu einem Abfall der Konzentration an gekreuztem Produkt auf den stationären Wert, der von der Reoxidationsgeschwindigkeit durch NO abhängig ist. $^{14}N_2$ wird erst bei der Reaktion von Stufe IV nach Stufe I gebildet, d.h. nachdem die (V=O)-Bindungen reduziert wurden. Demnach bleibt die Anzahl der gebildeten $^{14}N_2$-Moleküle bereits von Anfang an auf niedrigem Niveau und konstant, da sich die Konzentration der anfänglich zu reoxidierenden (V-OH)-Bindungen nicht von der unterscheidet, wenn der Katalysezyklus vollständig durchlaufen ist. Das Signal des Produkts $^{14}N_2$ durchläuft also kein Maximum.

Nachdem dieses Modell in der Lage ist, die experimentellen Befunde der Reaktion zwischen NO und NH_3 zu erklären, wird untersucht, inwiefern NO_2 den Ablauf der Reaktion beeinflussen kann. Einen Ansatz liefert die Tatsache, daß die NO_x-Umsetzung sehr stark von der Reoxidationsgeschwindigkeit des Katalysators abhängig ist. Diese ist, wie durch die Sprungexperimente gezeigt, bei NO geringer als bei O_2 (Kap. 7.3.2). Die bei äquimolarem NO / NO_2-Verhältnis gesteigerte Aktivität könnte also dadurch erklärt werden, daß die Reoxidation des Katalysators mit NO_2 noch schneller abläuft als mit O_2. Dies ist im folgenden stark vereinfacht wiedergegeben (Abb. 11-5):



$$k_3 > k_2 >> k_1$$

Abb. 11-5: Reoxidation des reduzierten Katalysators durch verschiedene Oxidationsmittel, k_x = Geschwindigkeitskonstante der Reoxidation (x = 1,2,3)

Durch den Vergleich der Oxidationsstärke von O_2 und NO_2 wird untersucht, ob über diesen Ansatz eine zufriedenstellende Erklärung der experimentellen Ergebnisse gefunden wird. Versuche zum Sauerstoffaustausch in einem Strömungsrohr ergeben beim Mischen von ^{15}NO

mit $^{14}NO_2$ eine vollständige Einstellung des berechneten Gleichgewichts. Zwischen NO und NO_2 findet also ein sehr schneller Austausch der O-Atome statt. Dagegen stellt sich bei der Durchmischung von NO mit einem großen Überschuß an O_2 das thermodynamische Gleichgewicht nur unvollständig ein, zwischen NO und O_2 kommt es also in weitaus geringerem Ausmaß zu dieser Wechselwirkung. Dies ist ein Hinweis auf eine schwächere O-Bindung von NO_2 im Vergleich zu O_2, d.h. die Übertragung eines O-Atoms kann durch NO_2 schneller erfolgen. Dabei gilt es aber zu berücksichtigen, daß der O-Austausch durch Reaktion 11.1 auch über die Bildung von N_2O_3 als Zwischenstufe laufen kann [75]. Dieses zerfällt wiederum in NO und NO_2, so daß der rasche O-Austausch nicht unbedingt auf der (N-O)-Bindungsschwäche von NO_2 beruht, sondern auf der Bildung bzw. dem Zerfall von N_2O_3.

$$NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3 \qquad [4.1]$$

Ein weiterer Hinweis für die sehr wahrscheinlich höhere Oxidationsgeschwindigkeit durch NO_2 ergibt sich aus dem Vergleich der Bindungsdissoziationsenergien D^0_{298} zur Abspaltung eines Sauerstoffatoms (Berechnung s. Anhang, Kap. 14.7):

$$NO \rightleftharpoons N + O \qquad D^0_{298} = 631{,}6 \text{ kJ/mol} \qquad [11.2]$$

$$O_2 \rightleftharpoons 2\,O \qquad D^0_{298} = 498{,}4 \text{ kJ/mol} \qquad [11.3]$$

$$NO_2 \rightleftharpoons NO + O \qquad D^0_{298} = 306{,}4 \text{ kJ/mol} \qquad [11.4]$$

NO_2 besitzt also die geringste Dissoziationsenergie, gefolgt von Sauerstoff und schließlich von NO. Unter der Annahme, daß zur Reoxidation des Katalysators zunächst diese Bindung gebrochen werden muß, erklärt sich die höhere Oxidationsstärke von NO_2.

Zur weiteren Klärung des Reaktionsablaufs werden Sprungversuche unter Zugabe von NO_2 an reduzierten Katalysatoren durchgeführt. Dadurch wird der Reoxidationsschritt (vgl. Abb. 2-1, Schritt IV nach I) durch NO_2 simuliert. Es wird untersucht, zu welchen Produkten NO_2 bei der Reoxidation reagiert (NO oder N_2). Somit wird auch die Validität von Gl. 11.4 überprüft. Die Reduktion der Katalysatoren erfolgt durch $^{15}NH_3$ bei 500 °C.

Während der Reoxidation werden zwei N-Produkte detektiert, ^{14}NO und $^{14}N_2$. Gekreuztes Produkt $^{15}N^{14}N$ wird dagegen nur in vernachlässigbaren Mengen nachgewiesen. Dies bedeutet, daß sich zum Zeitpunkt des Pulses praktisch kein sorbiertes Reduktionsmittel auf der Katalysatoroberfläche befindet. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der TPD-Experimente aus Kap. 7.1.1, wonach die Desorption von NH_3 bei etwa 450 °C abgeschlossen

ist. Somit rührt der entstandene Stickstoff allein von der Reduktion des Oxidationsmittels $^{14}NO_2$ her. Bei der Reoxidation wird ^{14}NO im Überschuß gebildet, $^{14}N_2$ entsteht in deutlich geringeren Mengen. Bei einer Erhöhung der Raumgeschwindigkeit verschiebt sich das Produktverhältnis weiter zu Gunsten von ^{14}NO, so daß die Vermutung nahe liegt, daß $^{14}NO_2$ zunächst zu ^{14}NO reduziert wird. Dieses kann dann ebenfalls noch reduzierte Redoxzentren oxidieren (Abb. 11-6). Da die Reoxidation durch NO_2 zunächst zum Reaktionsprodukt NO führt und zwischen diesem und der Katalysatoroberfläche nur schwache Wechselwirkungen bestehen, verschiebt sich bei einer Verkürzung der Verweilzeit das Produktverhältnis NO / N_2 weiter zugunsten des ersten Reduktionsprodukts NO.

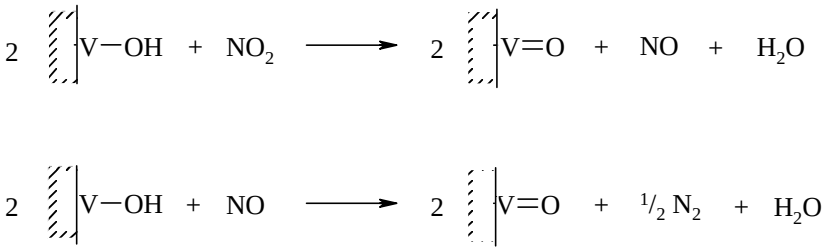


Abb. 11-6: Reoxidation des reduzierten Katalysators durch NO_2

Beim Vergleich der bei den Sprungversuchen umgesetzten NO_2-Menge in Abhängigkeit vom Katalysator ergibt sich auch hier wieder der größte Anteil an V5, gefolgt von V2. Dies ist ein weiterer Beweis, daß die Vanadiumoxide die Redoxzentren während der SCR-Reaktion darstellen. Aber auch an V0 wird NO_2 umgesetzt, wenn auch in deutlich geringerem Ausmaß als an den Vanadium-haltigen Katalysatoren. Auch hier ist zuvor eine Reduktion des Katalysators durch NH_3 erfolgt, was in Einklang mit den TPR-Experimenten (Kap. 7.3.1) steht. Danach setzt eine Reduktion der Katalysatoren bereits ab einer Temperatur von etwa 300 °C (V0) bzw. 200 °C (V2 und V5) ein, reduziert werden nach den Vanadaten auch Wolframate. Die bei den Reoxidationsversuchen freigesetzte Menge an N-haltigen Komponenten ist deutlich geringer als die nach den Sprungexperimenten gemäß Kap. 7.3.2 ermittelte Anzahl an Redoxzentren vermuten läßt. Durch die vor den Reoxidationsversuchen durchgeführte Reduktion des Katalysators werden also nicht alle Redoxzentren reduziert. Dies offenbart zugleich die Schwächen dieser Untersuchungsmethode, da keine exakte Aussage möglich ist, welche Zentren reduziert werden und in welcher Form diese anschließend vorliegen. Im Gegensatz zu den Sprungversuchen sind diese Experimente also nicht selektiv in Bezug auf die (V=O)-Zentren, so daß die bei den Reoxidationsversuchen vorliegenden Verhältnisse nur bedingt mit denen der SCR-Reaktion verglichen werden dürfen. Die Katalysatoroberfläche liegt in reduziertem Zustand vor und zusätzlich frei von

sorbierten NH_3-Spezies, es muß also ein prinzipiell ähnlicher Schritt wie die Reoxidationsstufe IV nach I während der SCR-Reaktion für die Bildung der Produkte verantwortlich sein. Die Versuchsergebnisse können also durchaus in die mechanistischen Betrachtungen einfließen, wenn auch nur in qualitativem Maßstab.

Die bisherigen Ergebnisse des Kapitels belegen die im Vergleich zu Sauerstoff höhere Oxidationsstärke von NO_2. Die Reoxidationsversuche lassen vermuten, daß NO_2 während des geschwindigkeitsbestimmenden Reoxidationsschritts bevorzugt zu NO reduziert wird, die Reaktion zu N_2 erfolgt erst in einer zweiten Stufe. Unter der Annahme, daß wie bereits erwähnt das Reaktionsschema nach Inomata prinzipiell auch unter den Bedingungen eines erhöhten NO_2-Anteils Gültigkeit besitzt, könnte die Erhöhung der Reoxidationsgeschwindigkeit folgendermaßen zu erklären sein: Die SCR-Reaktion läuft bis zu einem NO_2-Anteil von $\Xi = 0{,}5$ nach einem Eley-Rideal-Mechanismus ab. Der entscheidende Schritt stellt die Reoxidation des Katalysators (Stufe IV nach I) dar. Dieser erfolgt durch NO_2 schneller als durch Sauerstoff, das Produkt dieses Reoxidationsschritts ist NO. NO und NO_2 reagieren also nicht simultan in einem Schritt, sondern nacheinander. Der einzige Unterschied zu den bisherigen Reaktionsbedingungen ($\Xi = 0$) läge darin, daß die Reoxidation statt durch Sauerstoff durch NO_2 erfolgt. Den Beweis dieser Hypothese könnte die Untersuchung mit isotopenmarkierten Edukten erbringen. Unter gleichzeitiger Dosierung der Edukte ^{15}NO und $^{14}NO_2$ müßte sich prüfen lassen, ob sich Hinweise für diese Annahme ergeben. Reagieren beide Edukte in einem Schritt mit Ammoniak unter Bildung von N_2, so ergäbe sich keinerlei Veränderung des ^{15}NO / $^{14}NO_2$-Verhältnisses vor und nach der Reaktion. Fungiert NO_2 dagegen wie vermutet lediglich als Überträger eines O-Atoms, müßte sich das ^{15}NO / $^{14}NO_2$-Verhältnis nach Katalysator zugunsten von ^{14}NO ändern:

$$4\ {}^{14}NH_3 + 4\ {}^{15}NO + 2\ {}^{14}NO_2 \quad \rightleftharpoons \quad 4\ {}^{15}N{}^{14}N + 2\ {}^{14}NO + 6\ H_2O \qquad [2.3b]$$

Wie in Kap. 11.2.1 gezeigt wird, erfolgt an der Versuchsanlage ein vollständiger Austausch der O-Atome der Stickstoffoxide nach Gl. 11.1. Somit liegen markiertes und nicht markiertes NO bzw. NO_2 in gleichen Konzentrationen vor. Da eine definierte Eduktdosierung in Form von ^{15}NO und $^{14}NO_2$ also nicht möglich ist, kann ein Beweis der oben angestellten Überlegungen nicht erbracht werden. Im Rahmen der Untersuchungen kann nicht geklärt werden, ob der vollständige Austausch der O-Atome auf anlagenspezifische Schwächen (z.B. eine zu lange Verweilzeit des Reaktionsgemisches) zurückzuführen ist oder ob dieser ein prinzipielles Problem darstellt.

Während die im Rahmen dieses Kapitels gewonnenen Erkenntnisse im Stande sind, den Ablauf der SCR-Reaktion bis zu $\Xi = 0{,}5$ zu erklären, stößt dieser Ansatz bei NO_2-Anteilen $\Xi > 0{,}5$ auf seine Grenzen. Unter der Annahme des ursprünglichen Eley-Rideal-Mechanismus wäre in beiden Fällen die Geschwindigkeit der Reoxidation des Katalysators gleich. Dennoch läuft die Umsetzung nach Gl. 2.4 in geringerem Umfang ab als Reaktion 2.3, so daß sich nach den obigen Annahmen keine Verschlechterung des Umsatzverhaltens ergeben würde.

Eine Erklärung wäre, daß Reaktion 2.4 nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus abläuft. Hinweise darauf ergeben sich durch die mittels TPD-Experimenten in Kap. 7.1.2 festgestellten starken Wechselwirkungen zwischen NO_2 und den Katalysatoren. Somit ist es also durchaus wahrscheinlich, daß NO_2 zunächst auf der Katalysatoroberfläche sorbiert wird und erst dann mit sorbiertem NH_3 reagiert. Die unterhalb von 200 °C festgestellte Einspeicherung von NH_4NO_3 sowie auch die bei etwa 250 °C detektierten hohen N_2O-Konzentrationen infolge der Bildungs-/Zerfallsreaktion dieser Spezies belegt zusätzlich die Sorption beider Edukte. Das Vorliegen eines anderen Mechanismus im Vergleich zu den Reaktionsbedingungen des äquimolaren NO / NO_2-Verhältnisses wäre in der Lage, die durch Kato festgestellte geringere Reaktionsgeschwindigkeit bei $\Xi = 1$ zu erklären. Mechanistische Untersuchungen speziell unter diesen Reaktionsbedingungen sind aus der Literatur nicht bekannt. Allerdings ermittelten Takagi et al. [25] bei früheren Untersuchungen zur Umsetzung zwischen NH_3 und NO in sauerstoffreichen Abgasen nach Reaktion 2.2 einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. Nach deren Vorstellung wird NO zunächst durch anwesenden Sauerstoff oxidiert und anschließend als NO_2 adsorbiert. Dieses reagiert mit an Brønstedt-Zentren adsorbiertem NH_3 (als NH_4^+ sorbiert) unter Bildung von N_2 und H_2O (Abb. 11-7).

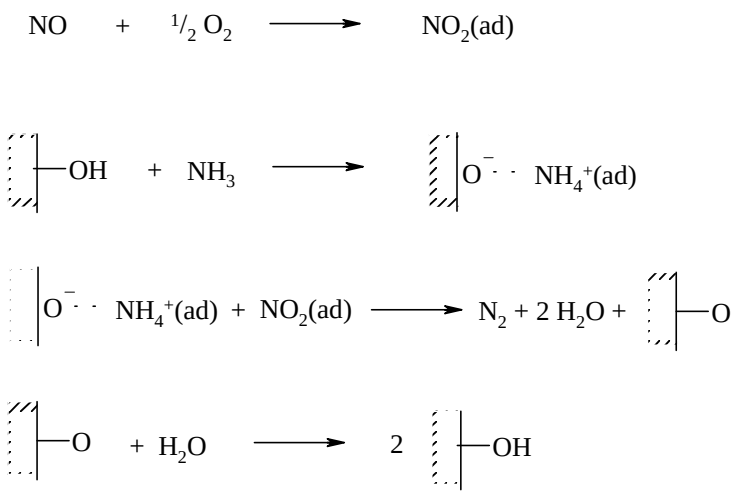


Abb. 11-7: Reaktionsschema der SCR-Reaktion nach Takagi [25]

Die Untersuchungen erfolgten dabei in einem Reaktorsystem mit sehr hoher Verweilzeit der Reaktionsmischung, die Eduktkonzentrationen waren mit rund 10.000 ppm NH_3 und NO für den praxisnahen Einsatz sehr hoch gewählt. Aufgrund dieser experimentellen Schwächen ist es wahrscheinlich, daß NO vor der eigentlichen Umsetzung mit NH_3 bereits zu NO_2 oxidiert wurde. Somit wurde nicht die damals gewünschte Reaktion 2.2, sondern quasi unfreiwillig Reaktion 2.4 untersucht. Die von den Autoren festgestellten Befunde und der daraus gefolgerte Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus wurden demzufolge unter falschen Voraussetzungen getroffen. Unter den Reaktionsbedingungen des erhöhten NO_2-Anteils ist dieser Ansatz nicht uninteressant und könnte eine Erklärung für die verminderte Aktivität für NO_2-Anteile > 0,5 bieten. Durch kinetische Messungen ließe sich dieser Ansatz näher beleuchten, ebenso wie durch Untersuchungen der Katalysatoroberfläche während der SCR-Reaktion. Aufgrund der aufgetretenen experimentellen Schwächen bei DRIFT-Messungen unter Reaktionsbedingungen können diese tiefergehenden Untersuchungen nicht durchgeführt werden, so daß die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse nicht ausreichend sind, um eine genauere Beurteilung zuzulassen.

12 Ausblick

Mit den Laboruntersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wird die prinzipielle Eignung des NH_3-SCR-Verfahrens für den Einsatz instationär betriebener Diesel-Motoren untersucht. Dabei liefert das neuartige Verfahren „Oxidation vor Reduktion“ einen vielversprechenden Lösungsansatz zur Einhaltung zukünftiger Abgasgrenzwerte. Durch Umsetzung dieses Prinzips in die Praxis dürfte es möglich sein, insbesondere für den im MVEG-Testzyklus relevanten Temperaturbereich unterhalb von 250 °C eine erhebliche Steigerung des NO_x-Umsatzes zu erreichen. Dadurch wäre der Problematik einer erhöhten Schadstoffemission in der Kaltstartphase Abhilfe geschaffen, welche mit den bisher bekannten Katalysatorsystemen nur schwerlich zu lösen ist. Die eingesetzten SCR-Katalysatoren zeigen unter den Bedingungen des erhöhten NO_2-Anteils sehr gute Resultate. Das GD-Kat-System hat sich somit trotz des zusätzlich mitzuführenden Reduktionsmittelvorrats als ein ernstzunehmendes Verfahren zur NO_x-Minderung bei mager betriebenen Motoren entwickelt. Auf dem Fahrzeug-Sektor von mittelschweren und schweren Nutzfahrzeugmotoren konnte die MAN-Nutzfahrzeuge AG mit diesem System erstmals die für das Jahr 2008 zu erwartende EURO-V Norm unterbieten [84].

Dennoch können bislang insbesondere auf dem Grundlagensektor einige wichtige Fragen noch nicht zufriedenstellend beantwortet werden. Insbesondere bei der Rolle des Schlüsselmoleküls NO_2 im Hinblick auf den Mechanismus der SCR-Reaktionen besteht weiterhin Forschungsbedarf. Es ergeben sich Hinweise, daß bei Erhöhung von Ξ auf 0,5 die Umsetzung nach dem prinzipiell gleichen Reaktionmechanismus abläuft wie die Umsetzung bei $\Xi = 0$. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch NO_2 beruht vermutlich auf einer schnelleren Reoxidation der Redoxzentren, ein endgültiger Beweis wird allerdings nicht erbracht. Insbesondere der Lösungsansatz unter der simultanen Verwendung von ^{15}NO und $^{14}NO_2$ erscheint vielversprechend zu sein und sollte weiterverfolgt werden. Ebenfalls nicht geklärt wird die Ursache für die Verschlechterung des Umsatzverhaltens bei zu hohen NO_2-Anteilen. Weitere Untersuchungen mit isotopenmarkierten Gasen zum Sauerstoffaustausch (u. U. mit $N^{18}O_2$) von NO_2 und der Katalysatoroberfläche wären hier hilfreich. Ferner sollten FTIR-spektroskopische Messungen unter Reaktionsbedingungen durchgeführt werden, hierdurch lassen sich wertvolle Informationen über reaktive Zwischenstufen und den Reaktionsablauf gewinnen. Durch kinetische Messungen unter Bestimmung der jeweiligen Reaktionsordnungen schließlich müßte sich letztendlich die Art des Reaktionsmechanismus (Eley-Rideal oder Langmuir-Hinshelwood) ermitteln lassen.

Um das GD-Kat-System im Hinblick auf eine Applikation auf den Fahrzeugsektor beurteilen zu können, sind zusätzlich Untersuchungen unter instationären Bedingungen erforderlich. Diese konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Hier ist insbesondere der Einfluß von Lastsprüngen auf den NH_3-Schlupf und die Emission von Lachgas bei erhöhtem NO_2-Gehalt von Interesse. Nicht geklärt werden konnte, ob die N_2O-Bildung lediglich bei stationären Bedingungen unter $\alpha = 1$ auftritt oder auch unter dynamischen Bedingungen, wo die Ablagerung von Ammoniumnitrat keine Rolle spielen dürfte. Unter Kenntnis dieser Rahmenbedingungen könnten die N_2O-Emissionen durch geeignetes Motormanagement minimiert werden. In Bezug auf die praktische Anwendung erweist sich als Hauptproblem die bislang ungenügende Generierung des geforderten hohen NO_2-Anteils von etwa 0,5. Als limitierende Größe ist also nicht die Aktivität des SCR-Katalysators zu sehen, sondern die mangelhafte Oxidationsaktivität der eingesetzten Vorkatalysatoren. Daher kann die angestrebte NO_x-Minderung nicht erreicht werden. Durch weitere Untersuchungen sollte eine Modifizierung dieser Katalysatorsysteme erfolgen, um vor allem im Temperaturbereich unterhalb von 300 °C die notwendige Steigerung der NO_2-Ausbeute zu erzielen. Zur Erhöhung des NO_2-Anteils sind neben einer Optimierung des Vorkatalysators weitere Möglichkeiten denkbar: eine Vergrößerung des Katalysatorvolumens, die Erhöhung der Zelligkeit des Vorkatalysators, der Einsatz von Turboladerkatalysatoren oder eine motorseitige Anhebung der Abgastemperatur. Diese Maßnahmen führen allerdings mit Ausnahme des Turboladerkatalysators zu einem gesteigerten Energieverbrauch.

13 Literatur

[1] Kurze, S.; Katalysiertes Cracken von n-Dodecan sowie Dieselkraftstoff zur Bereitstellung eines geeigneten Reduktionsmittels für die katalysierte NO_x-Minderung in sauerstoffreichen Abgasen; Dissertation Universität Karlsruhe **(1998)**

[2] Wahl, Th.; Katalysierte NO_x-Entfernung mittels organischer Reduktionsmittel; Dissertation Universität Karlsruhe **(1995)**

[3] Miyoshi, N. et. al.; SAE Technical Paper Series **(1995)** 950809

[4] Lörch, H.; Katalysierte NO_x-Entfernung aus Abgasen von Diesel- und Otto-DI-Motoren mittels HC-SCR und NO_x-Speicher-Reduktions-Katalysatoren; Dissertation Universität Karlsruhe **(1998)**

[5] Köser, H.; SCR-De-NOx-Katalysatoren; Vulkan-Verlag, Essen **(1992)**

[6] Alemany, L.J. et al.; Appl. Catal. B: Environmental 10 **(1996)** 299

[7] Bosch, H., Janssen, F.; Catal. Today 2 **(1988)** 369

[8] Gund, G.; Thermische Zersetzung von Ammoniumcarbamat sowie von Ammonium-Carbonat und Hydrogencarbonat; Arbeitsbericht an Daimler- Benz AG **(1994)**

[9] Maurer, B., Jacob, E., Weisweiler, W.; Motortech. Zeitschrift 60 **(1999)** 398

[10] Fränkle, G. et al.; SINOx - Ein Abgasreinigungssystem für Nutzfahrzeuge; Wiener Motorensymposium **(1997)**

[11] Müller, W. et al.; Weisweiler, W. et al.; Stickoxidminimierung am Pkw-Dieselmotor bei optimalem Energieverbrauch – GD-Kat. FVV-Forschungsbericht zum Forschungsvorhaben 19 K 9728 0 an das BMBF, Frankfurt **(2000)**

[12] Hüthwohl, G.; Der Dieselmotor - Ein gleichzeitig wirtschaftliches und umweltfreundliches Antriebsaggregat durch Abgasreinigung; 2. Nahverkehrsforum Paderborn **(1998)**

[13] Brandin, J.G.M., Anderson, L.A.H., Odenbrand, C.U.I., Catal. Today 4 **(1989)** 187

[14] Acke, F., Skoglundh, M.; Appl. Catal. B: Environmental 20 **(1999)** 133

[15] Arena, F., Frusteri, F., Parmaliana, A.; Appl. Catal. A: General 176 **(1999)** 189

[16] Shikada, T. et al.; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20 **(1981)** 91

[17] Pearson, I. M.; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 22 **(1983)** 446

[18] Nogier, J. Ph., De Kersabiec, A. M., Fraissard, J.; Appl. Catal. A: General 185 **(1999)** 109

[19] Bond, G. C., Zurita, J. P., Flamerz, S.; Appl. Catal. 22 **(1986)** 361

[20] Bond, G. C., Tahir, S. F.; Appl. Catal. 71 **(1991)** 1

[21] Lietti, L.; Appl. Catal. B 3 **(1993)** 13

[22] Forzatti, P., Nova, I., Beretta, A.; Catal. Today 56 **(2000)** 431

[23] Alemany, L.J. et al.; J. Catal. 155 **(1995)** 117

[24] Lietti, L., Forzatti. P.; J. Catal. 147 **(1994)** 241

[25] Takagi, M. et al.; J. Catal. 50 **(1977)** 441

[26] Janssen, F. J. J. G. et al.; J. Phys. Chem. 91 **(1987)** 5921

[27] Janssen, F. J. J. G. et al.; J. Phys. Chem. 91 **(1987)** 6633

[28] Inomata, M., Miyamoto, A., Murakami, Y.; J. Catal. 62 **(1980)** 140

[29] Ozkan, U. S., Cai, Y., Kumthekar, M. W; J. Catal. 149 **(1994)** 375

[30] Ozkan, U. S., Cai, Y., Kumthekar, M. W.; J. Catal. 149 **(1994)** 390

[31] Jacob, E. et al.; NO_x-Verminderung für Nutzfahrzeugmotoren mit Harnstoff-SCR-Kompaktsystemen (Gesteuerter Diesel-Katalysator, GD-KAT); 19. Internationales Wiener Motorensymposium **(1998)**

[32] HSC Chemistry Vers. 2.03; Outokumpu Research Oy **(1993)**

[33] Gonzalez, R. D., Lopez, T., Gomez, R.; Catal. Today, 35 **(1997)** 293

[34] Scherer, G. W.; Yagyo Kyokai Shi 95 (1) **(1987)** 21

[35] CD Römpp Chemie Lexikon, Version 1.0; Georg Thieme Verlag, Stuttgart – New York **(1995)**

[36] Bradley, D. C., Mehrotra, R. C., Gaur, D. P.; Metal Alkoxides; Academic Press, London – New York - San Francisco **(1978)**

[37] Hagen, J.; Technische Katalyse; VCH Verlag, Weinheim **(1996)**

[38] Haul, R., Dümbgen, G.; Chemie-Ingenieur-Technik 35 **(1963)** 586

[39] Meffert, A., Langenfeld, A.; Zeitschrift für Analytische Chemie 238 **(1968)** 187

[40] Russel, A. S., Stokes, J. J.; Ind. Eng. Chem. 38 **(1946)** 1071

[41] Went, G.T., Leu, L.-J., Bell, A. T.; J. Catal. 134 **(1992)** 479

[42] van Hengstum, A. J. et al.; Appl. Catal. 5 **(1983)** 207

[43] Lietti, L.; Appl. Catal. B: Environmental 10 **(1996)** 281

[44] Miyamoto, A. et al.; J. Phys. Chem. 85 **(1981)** 2366

[45] Inomata, M. et al.; J. Phys. Chem. 87 **(1983)** 754

[46] Bosch, H. et al.; Appl. Catal. 25 **(1986)** 239

[47] Inomata, M., Miyamoto, A., Murakami, Y.; J. Catal. 62 **(1980)** 140

[48] Duffy, B.L. et al.; J. Catal. 149 **(1994)** 11

[49] Walz, C.; Präparation von thermisch stabilisierten TiO_2-Xerogelen zur Herstellung von Trägerkatalysatoren für die Stickoxidminderung in sauerstoffreichen Abgasen; Diplomarbeit Universität Karlsruhe **(1997)**

[50] Smith, J. V.; Powder Diffraction File; American Society for Testing and Materials Philadelphia **(1963)**

[51] Lietti, L. et al.; Catal. Today 29 **(1996**) 143

[52] Amiridis, M. A., Duevel, R. V., Wachs, I. E.; Appl. Catal. B: Environmental 20 **(1999)** 111

[53] Vermaire, D. C., van Berge, P. C.; J. Catal. 116 **(1989)** 309

[54] Mizukami, F. et al.; Catalysis and Automotive Pollution Control II: Studies in Surface Science and Catalysis 71 **(1991)** 557

[55] Haber, J., Kozlowska, A., Kozlowski, R.; J. Catal. 102 **(1986)** 52

[56] Duffy, B.L. et al.; J. Phys. Chem. 98 **(1994)** 7153

[57] Busca, G., Martra, G., Zecchina, A.; Catal. Today 56 **(2000)** 361

[58] Topsoe, N.-Y., Topsoe, H., Dumesic, J.A.; J. Catal. 151 **(1995)** 226

[59] Ozkan, U.S. et al.; J. Catal. 142 **(1993)** 182

[60] Lietti, L., Forzatti, P., Bregani, F.; Ing. Eng. Chem. Res. 35 **(1996)** 3884

[61] Ramis, G. et al.; Appl. Catal. 64 **(1990)** 243

[62] Ramis, G. et al.; Appl. Catal. 64 **(1990)** 259

[63] Kantcheva, M., Bushev, V., Klissurski, D.; J. Catal. 145 **(1994)** 96

[64] Reiche, M.A., Maciejewski, M., Baiker, A.; Catal. Today 56 **(2000)** 347

[65] Saleh, R.Y. et al.; J. Catal. 98 **(1986)** 102

[66] Baiker, A., Dollenmeier, P., Glinski, M.; Appl. Catal. 35 **(1987)** 351

[67] Stanford Graphics Vers. 3.0; VNI Software **(1994)**

[68] König, A. et al.; Katalytische Stickoxidminderung bei Dieselmotoren; VDI-Berichte 714 **(1988)** 309

[69] Koebel, M., Elsener, M., Kleemann M.; Catal. Today 59 **(2000)** 335

[70] Kato, A. et al.; J. Phys. Chem. 85 **(1981)** 4099

[71] Ross, S. D.; Inorganic Infrared and Raman Spectra; Mc Graw Hill, London

[72] Siebert, H.; Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie; Springer Verlag, Berlin – Heidelberg – New York **(1966)**

[73] Kissinger, H. E.; Anal. Chem. 29 **(1957)** 1702

[74] Meyer, R. J., Pietsch, E.; Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Ammonium, 8. Aufl.; Verlag Chemie, Berlin **(1936)**

[75] Greenwood, N. N., Earnshaw, A.; Chemie der Elemente; VCH-Verlag, Weinheim **(1988)** 1. Aufl.

[76] Falk, F., Pease, R. N.; JACS 76 **(1954)** 4746

[77] Nakamoto, N.; Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds; Wiley Interscience, New-York - London - Sydney - Toronto **(1963)**

[78] Katona, T., Guczi, L., Somorjai, G.A.; J. Catal. 132 **(1991)** 440

[79] Katona, T., Guczi, L., Somorjai, G.A.; J. Catal. 135 **(1992)** 434

[80] Weidner, B.; Kinetik der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden; Dissertation Universität Erlangen **(1989)**

[81] Tuenter, G., van Leeuwen, W.F., Snepvangers, L.J.M.; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 25 **(1986)** 633

[82] Busca, G. et al.; Appl. Catal. B: Environmental 18 **(1998)** 1

[83] Odriozola, J. A. et al.; J. Phys. Chem. 95 **(1991)** 240

[84] Jacob, E., Döring, A.; GD-KAT:Abgasnachbehandlungssystem zur simultanen Kohlenstoffpartikel-Oxidation und NO_x-Reduktion für EURO 4/5-Nfz-Diesel-motoren; 21. Internationales Wiener Motorensymposium **(2000)**

[85] Moore, C. E.; Atomic Energy Levels, Vol. III; U.S. Government Printing Office, Washington D. C. **(1958)**

[86] Doerffel, K.; Statistik in der analytischen Chemie, 5. Aufl.; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffchemie, Leipzig **(1990)**

[87] Lide, D. R.; CRC Handbook of Chemistry and Physics, 74. Aufl.; CRC Press, Boca Raton – Ann Arbor – London – Tokyo **(1994)**

14 Anhang

14.1 Röntgendiffraktometrie

Bragg'sche Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta \qquad [14.1]$$

mit	λ	= Wellenlänge	[nm]
	d	= Netzebenenabstand	[nm]
	Θ	= Beugungswinkel (Bragg-Winkel)	[°]
	n	= 1, 2,...	

Technische Daten des Röntgendiffraktometers:

Verwendete Röntgenstrahlung:	Cu-K_α
Wellenlänge:	1,5405 nm
Röhrenspannung:	40 kV
Röhrenstrom:	30 mA
Anfangswinkel (in 2 Θ):	20 °
Endwinkel (in 2 Θ):	80 °
Schrittweite (in 2 Θ):	0,05 °
Meßzeit pro Schritt:	1 s

14.2 Berechnung der BET-Oberfläche nach Haul und Dümbgen

$$p = C_1 \cdot p_B - C_2 \cdot \Delta h \qquad [14.2]$$

$$S_g = 0{,}021 \cdot \frac{(785 - p) \cdot \Delta h}{m} \cdot (K_1 + K_2 \cdot p) \qquad [14.3]$$

mit	p	= Gleichgewichtsdruck	[Torr]
	m	= Probemenge	[g]
	Δh	= Höhendifferenz am Manometer	[mm]
	p_B	= Einfülldruck = Atmosphärendruck	[Torr]
	S_g	= BET-Oberfläche	[m^2/g]
	C_1, C_2, K_1, K_2	= Apparatekonstanten	

14.3 Berechnung der Porendurchmesserverteilung

$$d = 4 \sigma \cos \Theta / p \qquad [14.4]$$

mit
- d = Porendurchmesser [m]
- σ = Oberfächenspannung von Quecksilber [N/m]
- Θ = Benetzungswinkel [°]
- p = Intrusionsdruck [Pa]

14.4 CIMS-Gasanalytik

14.4.1 Auflistung der mit dem CIMS detektierten Gaskomponenten

Mittels der CIMS-Analytik werden die gasförmigen Komponenten detektiert. In Tabelle 14-1 sind alle während der Versuche quantifizierten Moleküle sowie deren Meßparameter, Erfassungsgrenzen und Genauigkeiten[3] aufgelistet. Bei Hg** handelt es sich um einen hochangeregten Zustand [3] von Hg^+, der mit einer Energie von 18,75 eV [84] in der Lage ist, auch N_2 zu ionisieren.

Tab. 14-1: Detektierte Moleküle und deren Meßparameter

Molekül	m/z	Ionisierungs-gas	Meßbereich [ppm]	Genauigkeit ± [ppm]	Bemerkungen
NH_3	17	Hg	2 – 1.000	2	
NH_3	17	Hg**	1 – 750	5	Schnelle Messung mit N_2^+
$^{15}NH_3$	18	Hg	2 – 1.000	2	
$^{15}NH_3$	18	Hg**	1 – 750	5	Schnelle Messung mit N_2^+
H_2O	18	Xe	20 – 5.000	5	Querempfindlichkeit zu $^{15}NH_3$
H_2O	19	Xe	1.000 – 100.000	1.000	
N_2	28	Hg**	20 – 10.000	10	
$^{15}N^{14}N$	29	Hg**	20 – 10.000	10	
$^{15}N_2$	30	Hg**	20 – 10.000	10	Querempfindlichkeit zu NO
NO	30	Hg	1 – 3.000	2	
NO	30	Hg**	1 – 1.000	5	Schnelle Messung mit N_2^+
^{15}NO	31	Hg	1 – 3.000	2	

[3] Herstellerangaben

^{15}NO	31	Hg**	1 – 1.000	5	Schnelle Messung mit N_2^+
O_2	32	Xe	20 – 25.000	10	
O_2	33	Xe	5.000 – 400.000	1.000	
N_2O	44	Xe	1 – 2.000	2	
$^{15}N^{14}NO$	45	Xe	1 – 2.000	2	
$^{15}N_2O$	46	Xe	1 – 2.000	2	Querempfindlichkeit zu NO_2
NO_2	46	Hg	2 – 2.000	2	
NO_2	46	Hg**	1 - 1.000	2	Schnelle Messung mit N_2^+
$^{15}NO_2$	47	Hg	2 – 2.000	2	
$^{15}NO_2$	47	Hg**	1 – 1.000	2	Schnelle Messung mit N_2^+

$^+$ vgl. Kap. 4.3.8

14.4.2 Fehlerbetrachtung zur Gasanalytik

Die in der vorliegenden Arbeit angegebenen Werte für die Konzentration der Komponenten unterliegen einer gewissen Unsicherheit. Bei der Betrachtung der Fehlerquellen muß grundsätzlich zwischen zufälligen und systematischen Fehlern unterschieden werden. Zu den zufälligen Fehlern zählt die Reproduzierbarkeit des CIMS-Analysengeräts $\Delta c_{Analytik}$, die laut Herstellerangaben bei 0,5 % liegt. Weiterhin können auch die Genauigkeit der Massendurchflußregler zufällige Fehlerquellen sein. Da diese Geräte während eines Meßzyklus stationär arbeiten, ist die Gasdosierung als Fehlerquelle auszuschließen. Als systematischer Fehler ist die Genauigkeit der Kalibriergaskonzentration $\Delta c_{Kalib.}$ von 2 % zu nennen. Die Beiträge der einzelnen Fehlerquellen setzen sich additiv zusammen (14.5):

$$\Delta c_{gesamt} = \Delta c_{Analytik} + \Delta c_{Kalib.} \qquad [14.5]$$

Somit ergibt sich für die Abweichung ein maximaler Fehler von 2,5 %.

Für die direkte Beurteilung der SCR-Katalysatoren wird der NO_x- und der NH_3-Umsatz als Kriterium herangezogen. Die Unsicherheiten bei der Bestimmung des Umsatzes ($U(NO_x)$, $U(NH_3)$) beruhen auf der begrenzten Reproduzierbarkeit des Analysengeräts. Abweichungen, die auf einer fehlerhaften Kalibrierung beruhen, kürzen sich heraus.

Der prozentuale Fehler bei der Umsatzberechnung wird mit Hilfe des Gauß‘schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes ermittelt [85].

$$\left|\sigma_y^2\right| = \sum_{i=1}^{i=n} \left|\sigma_{x_n}^2\right| \left|\frac{\partial f(x_n)}{\partial x_n}\right| \qquad [14.6]$$

σ_y^2 = absolute Abweichung von $y = f(x_{i=1,\ldots,\, i=n})$

$\sigma_{x_n}^2$ = absolute Abweichung der Variablen x_n

Für den absoluten maximalen Fehler des NO_x-Umsatzes gilt:

$$\sigma_{U(NO_x)}^2 = \left|\sigma_{c(NO_x)_{ein}}^2\right| \cdot \left|\frac{c(NO_x)_{aus}}{(c(NO_x)_{ein})^2}\right| + \left|\sigma_{c(NO_x)_{aus}}^2\right| \cdot \left|\frac{-1}{c(NO_x)_{ein}}\right| \qquad [14.7]$$

Für den Fehler der N_2-Selektivität ergibt sich:

$$\begin{aligned}\sigma_{S(N_2)}^2 = {} & \left|\sigma_{c(N_2)_{ein}}^2\right| \cdot \left|\frac{-1}{c(NH_3)_{ein} - c(NH_3)_{aus}}\right| + \left|\sigma_{c(N_2)_{aus}}^2\right| \cdot \left|\frac{1}{c(NH_3)_{ein} - c(NH_3)_{aus}}\right| \\ & + \left|\sigma_{c(NH_3)_{ein}}^2\right| \cdot \left|-\frac{c(N_2)_{aus} - c(N_2)_{ein}}{(c(NH_3)_{ein} - c(NH_3)_{aus})^2}\right| + \left|\sigma_{c(NH_3)_{aus}}^2\right| \cdot \left|\frac{c(N_2)_{aus} - c(N_2)_{ein}}{(c(NH_3)_{ein} - c(NH_3)_{aus})^2}\right|\end{aligned} \qquad [14.8]$$

Die Fehler $\sigma^2_{c(NOx)ein}$, $\sigma^2_{c(NOx)aus}$, $\sigma^2_{c(NH3)ein}$, und $\sigma^2_{c(NH3)aus}$, $\sigma^2_{c(N2)ein}$ und $\sigma^2_{c(N2)aus}$ können von Ungenauigkeiten des Analysengeräts resultieren. Dieser liegt bei NH_3 und NO_x im angewendeten Meßbereich < ± 5 ppm, für N_2 bei ± 10 ppm. In Abb. 14-1 und 14-2 ist der jeweilige prozentuale Fehler aufgetragen, der sich über folgende Beziehung ergibt:

$$\sigma_R = \frac{\sigma_y^2}{y} \qquad [14.9]$$

Daraus ergibt sich, daß der Fehler für den NO_x-Umsatz kleiner als 10 % ausfällt, solange der Umsatz an NO_x mehr als 0,16 beträgt. Für den Fehler des NH_3-Umsatzes gilt dasselbe unter Berücksichtigung der NH_3-Konzentrationen (nicht abgebildet). Der Fehler der N_2-Selektivität liegt bei kleinen Umsätzen nur dann im akzeptablen Bereich, wenn hohe N_2-Selektivitäten erreicht werden.

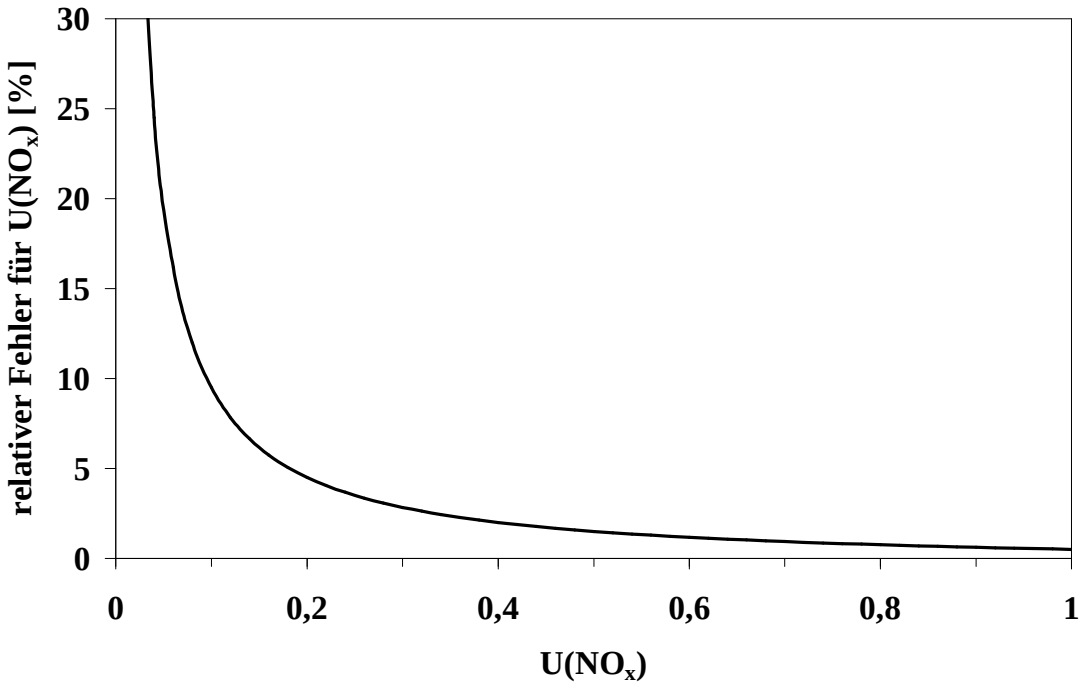


Abb. 14-1: relativer Fehler bei der Berechnung des NO_x-Umsatzes in Abhängigkeit vom NO_x-Umsatz

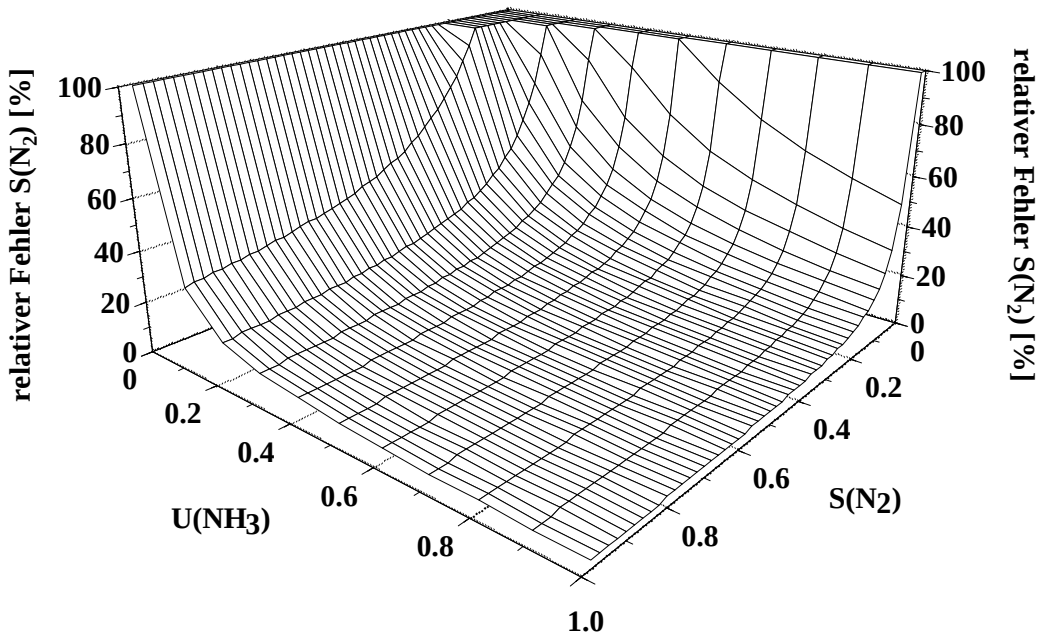


Abb. 14-2: relativer Fehler bei der Selektivitätrechnung in Abhängigkeit vom NO_x-Umsatz und der N_2-Selektivität

14.5 TPD-Experimente: Berechnung der desorbierten Menge an Gasen

Der Volumenanteil einer Komponente i am Gesamtvolumenstrom χ_i berechnet sich nach Gl.

14.10 durch Integration der Konzentration über den gesamten Temperaturbereich von T_{Anfang} bis T_{Ende}, dividiert durch die Temperaturdifferenz ($\Delta T = T_E - T_A$):

$$\chi_i = \frac{\int_{T_A}^{T_E} c_{i,aus}\,dT}{\Delta T} \qquad [14.10]$$

V_{ges} ist das Volumen des Gasgemisches, das während der gesamten Versuchsdauer t den Katalysator passiert:

$$V_{ges} = \frac{\Delta T \cdot \dot{V}}{\beta} \qquad [14.11]$$

$\dot{V}$ = Gesamvolumenstrom [l/min]

β = Aufheizgeschwindigkeit [°C/min]

Das Volumen der desorbierten Komponente i (V_i) wird entsprechend Gl. 14.12 berechnet:

$$V_i = V_{ges} \cdot \chi_i \cdot 10^{-6} \qquad [14.12]$$

Daraus erhält man die Stoffmenge der desorbierten Komponente i:

$$n_i = \frac{10^{-6} \cdot p \cdot \dot{V}}{R \cdot T \cdot \beta} \cdot \int_{T_A}^{T_E} c_{i,aus}\,dT \qquad [14.13]$$

Die so erhaltene Stoffmenge der Komponente i kann anschließend auf die Katalysatormasse bezogen werden.

14.6 Sprung-Experimente: Berechnung der desorbierten N_2-Menge

Die Berechnung des freigesetzten Volumens an N_2 erfolgt durch die Integration der detektierten Konzentration über die Versuchsdauer ($\Delta t = t_E - t_A$).

$$V_{N_2} = \frac{10^{-6} \cdot V_{ges}}{\Delta t} \cdot \int_{t_A}^{t_E} c_{i,aus}\,dt \qquad [14.14]$$

V_{ges} ist das Volumen des Gasgemisches, das während der gesamten Versuchsdauer t den Katalysator passiert:

$$V_{ges} = \Delta t \cdot \dot{V} \qquad [14.15]$$

Die Berechnung der desorbierten Stoffmenge an N_2 erfolgt bei Verwendung des idealen Gasgesetzes:

$$n_{N_2} = \frac{10^{-6} \cdot V_{ges} \cdot p}{R \cdot T \cdot \Delta t} \cdot \int_{t_A}^{t_E} c_{i,aus}\, dt \qquad [14.16]$$

Die so erhaltene Stoffmenge der Komponente i kann anschließend auf die Katalysatormasse bezogen werden.

14.7 Berechnung von Bindungsdissoziationsenergien

Die Bindungsdissotiationsenergie $D^\circ_{298}(R\text{-}X)$, d.h. die Stärke einer chemischen Bindung, ist definiert als die Änderung der Standard-Enthalpie der Reaktion, bei der die Bindung gebrochen wird:

$$RX = R + X \qquad [14.17]$$

Diese kann aus den Standard-Bildungsenthalpien nach Gl x berechnet werden:

$$D^\circ_{298}(R\text{-}X) = \Delta_f H^\circ_{298}(R) + \Delta_f H^\circ_{298}(X) - \Delta_f H^\circ_{298}(RX) \qquad [14.18]$$

Die entsprechenden thermodynamischen Dateien sind der Literatur entnommen [87].

14.8 Liste der verwendeten Abkürzungen

BET	Brunauer, Emmett, Teller
CIMS	Chemisch ionisierendes Massenspektrometer
DRIFT	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot
ppm	Parts per million
RG	Raumgeschwindigkeit
SCR	Selective Catalytic Reduction (Selektive katalysierte Reduktion)
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion / Reaktion

14.9 Formelzeichen

c	Konzentration	[ppm]
H_{Bq}	Bilanzierungsquotient für H-haltige Komponenten	
k	Geschwindigkeitskonstante	
l	Länge	[m]
m	Masse	[g]
n	Stoffmenge	[mol]
N_{Bq}	Bilanzierungsquotient für N-haltige Komponenten	
N_{mono}	Anzahl an theoretischen Monolagen	
p	Druck	[Pa]
P	Produktverteilung	[-]
S	Selektivität	[-]
S_g	BET-Oberfläche	[m^2/g]
t	Zeit	[s]
T	Temperatur	[°C]
U	Umsatz	[-]
α	Reduktionsmittelverhältnis	[-]
β	Aufheizgeschwindigkeit	[°C / min]
Δ	Differenz	[-]
Ξ	NO_2-Anteil	[-]
ς	Reduktionsmittelverbrauch	[-]
Θ	Beugungswinkel	[°]

14.10 Abbildungen

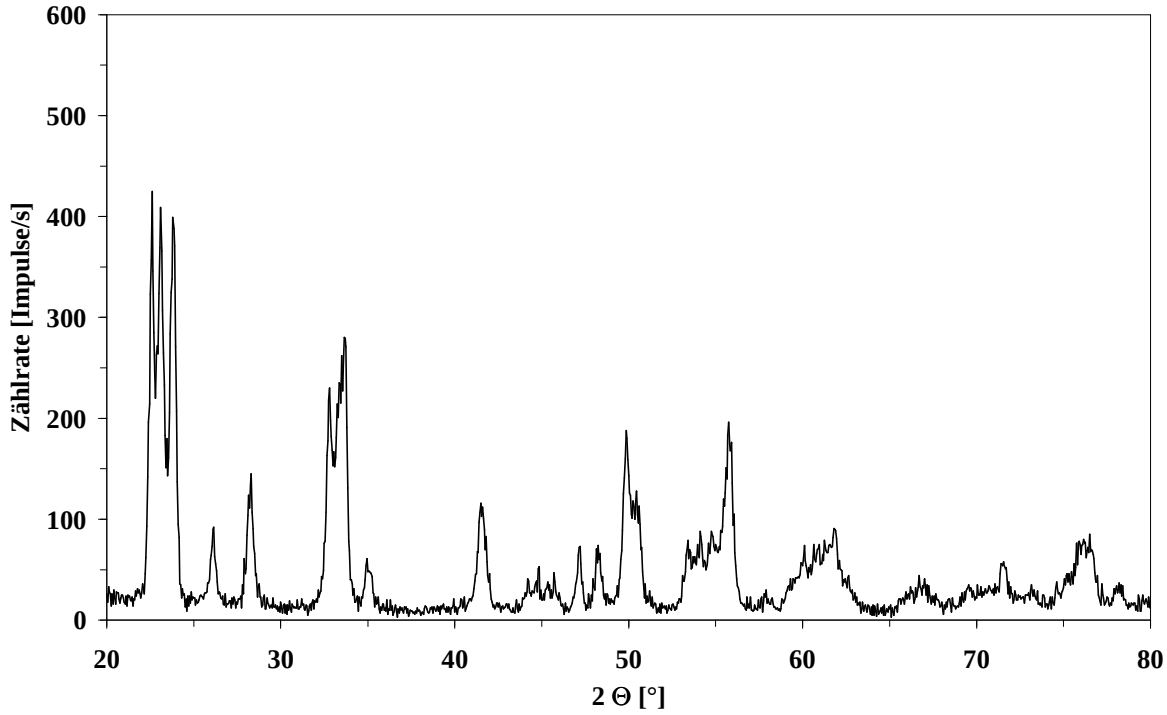


Abb. 14-3: Röntgendiffraktogramm von kalziniertem Ammoniumwolframt (T = 600 °C)

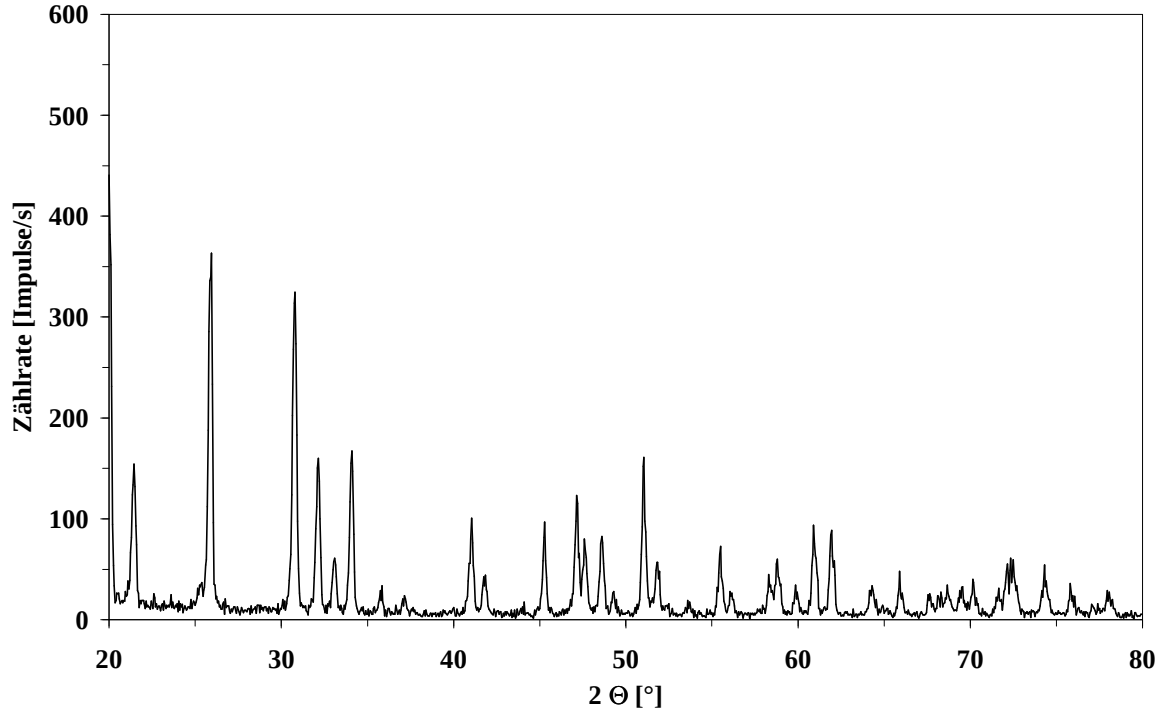


Abb. 14-4: Röntgendiffraktogramm von kalziniertem Vanadylacetylacetonat (T = 600 °C)

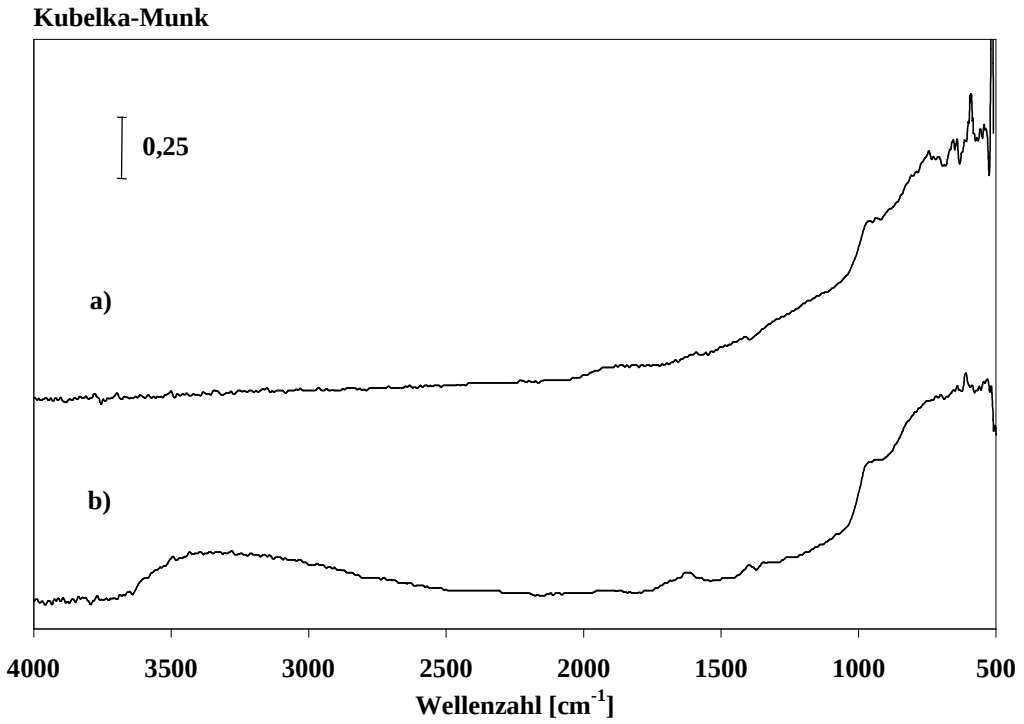


Abb. 14-5: DRIFT-Spektrum von V5, a) bei 500 °C ausgeheizt, b) frische Probe bei RT

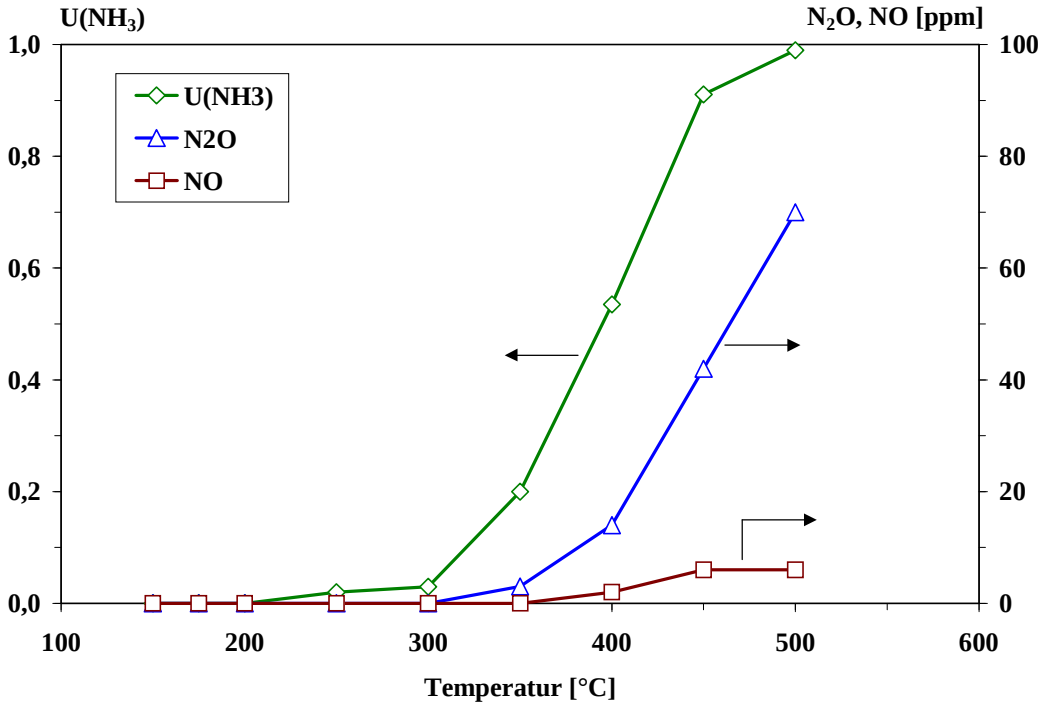


Abb. 14-6: NH_3-Oxidation an Katalysator V5

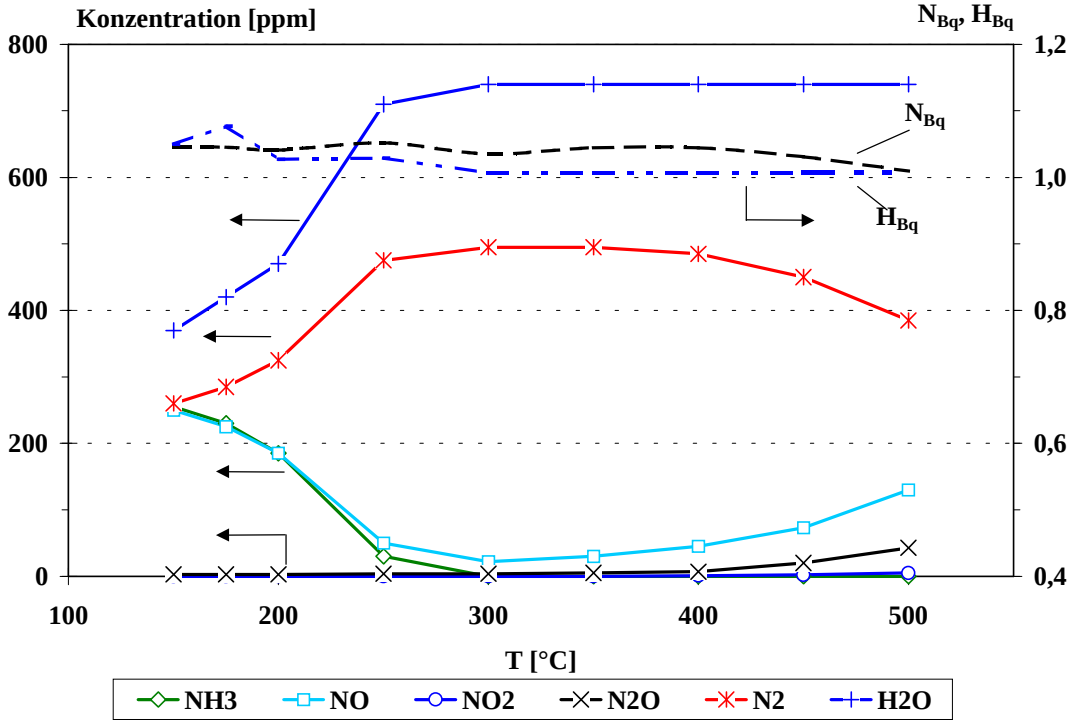


Abb. 14-7: Reaktorausgangskonzentrationen, N- und H-Bilanz an Katalysator V2 in Abhängigkeit von der Temperatur, $c(O_2)$ = 5 Vol.-%, Ξ = 0,25.

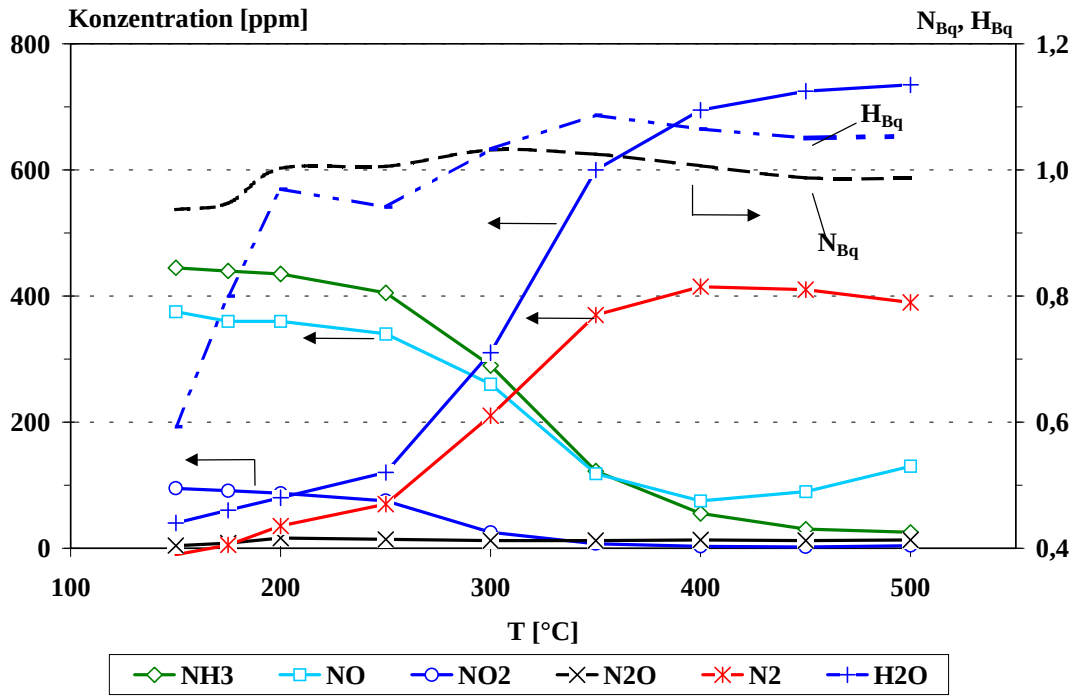


Abb. 14-8: Ausgangskonzentrationen und N-Bilanz an Katalysator V0 in Abhängigkeit von der Temperatur, $c(O_2)$ = 5 Vol.-%, Ξ = 0,25

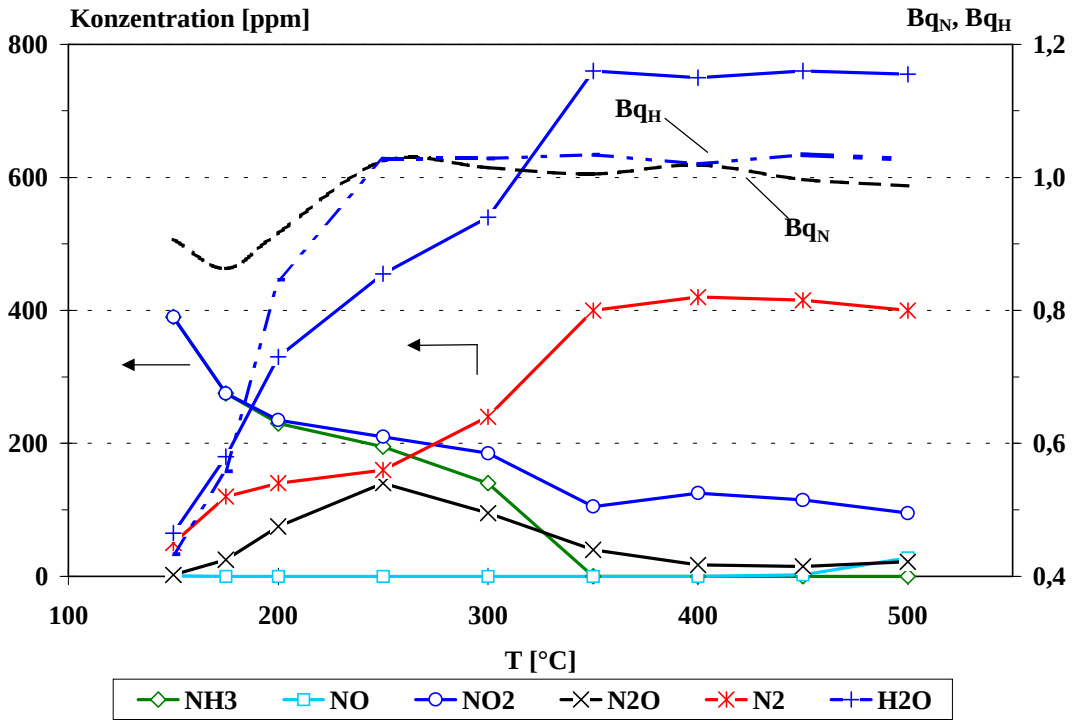


Abb. 14-9: Reaktorausgangskonzentrationen, N- und H-Bilanz an Katalysator V2 in Abhängigkeit von der Temperatur, c(O_2) = 0 Vol.-%, Ξ = 1.

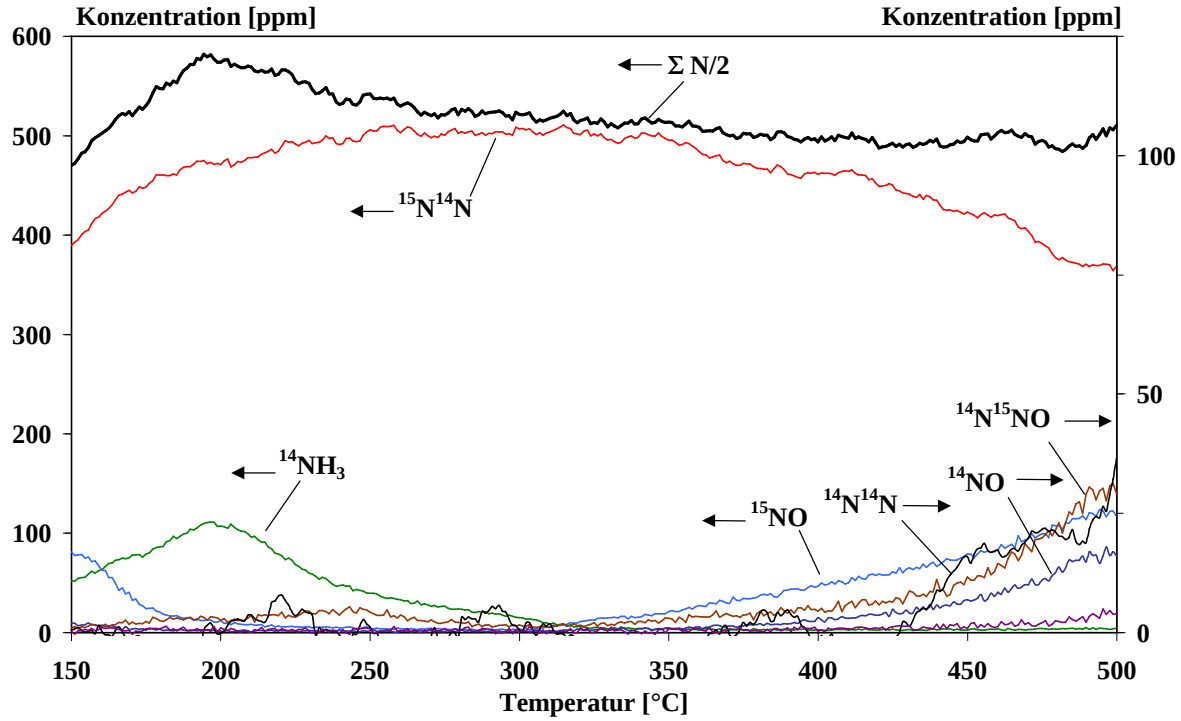


Abb. 14-10: TPR-Experiment unter Verwendung von ^{15}NO an Katalysator V2, c(O_2) = 5 Vol.-%, Ξ = 0,5.

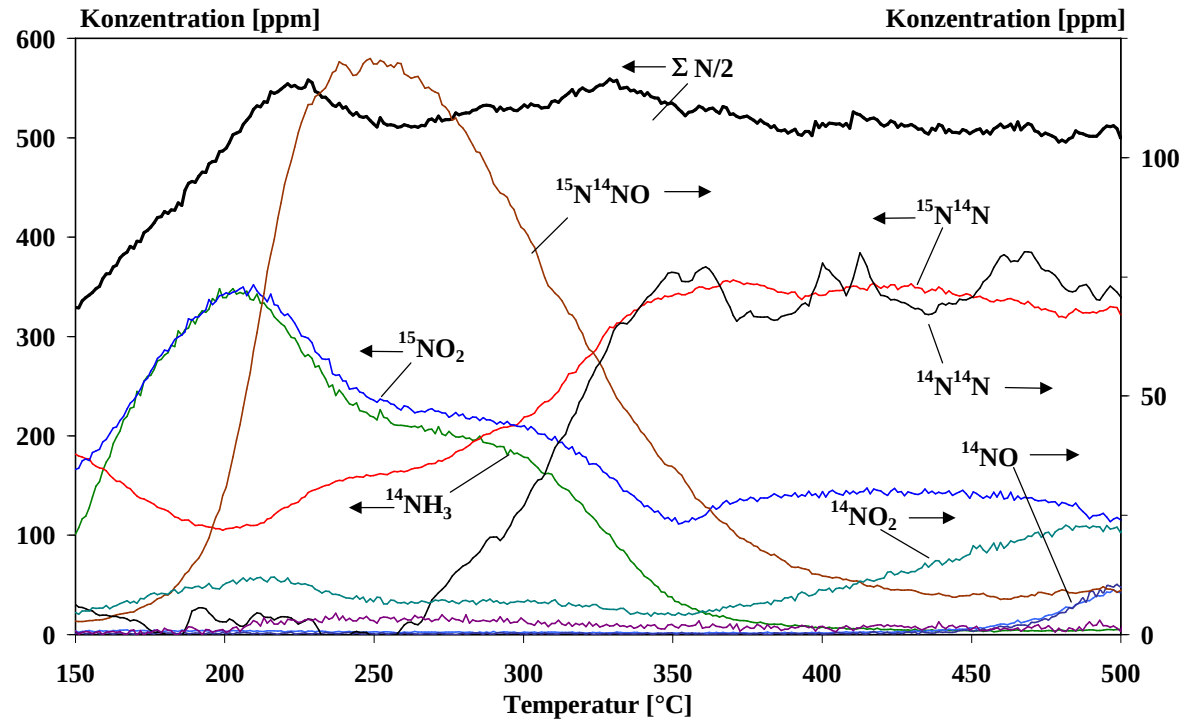


Abb. 14-11: TPR-Experiment unter Verwendung von ^{15}NO an Katalysator V2, $c(O_2)$ = 5 Vol.-%, Ξ = 1.