

PETER BALLE

Selektive katalysierte Reduktion von
 NO_x mittels NH_3 an Fe-modifizierten
BEA-Zeolithen



Scientific
Publishing

Peter Balle

**Selektive katalysierte Reduktion von NO_x mittels NH_3 an
Fe-modifizierten BEA-Zeolithen**

Selektive katalysierte Reduktion von NO_x mittels NH_3 an Fe-modifizierten BEA-Zeolithen

von
Peter Balle

Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie
Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juli 2011

Impressum

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe
www.ksp.kit.edu

KIT – Universität des Landes Baden-Württemberg und nationales
Forschungszentrum in der Helmholtz-Gemeinschaft



Diese Veröffentlichung ist im Internet unter folgender Creative Commons-Lizenz
publiziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

KIT Scientific Publishing 2011
Print on Demand

ISBN 978-3-86644-706-6

**Selektive katalysierte Reduktion von NO_x
mittels NH₃ an Fe-modifizierten BEA-Zeolithen**

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Peter Balle
aus Lustenau (Österreich)

Referent: Prof. Dr.-Ing. Henning Bockhorn

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Georg Schaub

Tag der mündlichen Prüfung: 27.07.2011

„Die Tapferen sterben vielleicht etwas früher,
sie haben das Leben jedoch bewegt und erlebt.“

„Wie müßig sind doch wissenschaftliche Betrachtungen.“

Leo (Lew) Nikolajewitsch Graf Tolstoi, (1828 - 1910), russischer Romanautor

„Googlen ist keine Recherche“

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von Oktober 2004 bis Dezember 2008 am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Bockhorn für die Übernahme des Referats und der Möglichkeit der Promotion. Ebenfalls danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Georg Schaub für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Sven Kureti für die interessante Aufgabenstellung, die ständige Hilfsbereitschaft, Diskussion, Motivation und die kritische Durchsicht des Manuskriptes und die zahlreichen Einladungen auch nach meinem Ausscheiden aus dem öffentlichen Dienst.

Mein Dank gilt ferner den vielen Kollegen, die mich während meiner Zeit am Institut begleiteten und zu einer kollegialen Atmosphäre beitrugen: Dr. Dirk Reichert, Dr. Florian Schott, Dr.-Ing. Jan Koop, Dr. Marco Hartmann, Bastian Geiger, Thorsten Kaltschmitt, Dr. Thomas Finke, Hans Weickenmeier, Sven Lichtenberg, Margarthe Cariboni.

Auszubildende: Jochen Schütz, Catherine Notar, Stefan Wohnrau, Kathrin Schäfer, Angela Beilmann; Diplomanden: Thomas Schöne, Christoph Seidler, Dirk Klukowski, Orkun Nalcaci sowie den Gästen: Dr. Souad Djerad (Algerien), Daniel Leon-Soranzo (Kolumbien), Najda Atanassova, Galya Ivanova (Bulgarien). Ein Gruß allen Teilnehmern der spätabendlichen Seminare.

Ein großes Dankeschön auch an die Mitarbeiter der Mechanischen Werkstatt, die stets alle Zeichnungen akzeptierten und in die Tat umsetzten.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	7
3	Grundlagen	9
3.1	Innermotorische Verfahren zur Schadstoffminderung	9
3.2	Verfahren der Abgasnachbehandlung im Diesel-Kfz	11
3.3	Katalysatoren und Mechanismus der NH ₃ -SCR-Reaktion	19
4	Verwendete Analysemethoden	29
4.1	Methoden der Katalysatorcharakterisierung	29
4.2	Methoden der Gasphasenanalyse	36
5	Experimenteller Teil	39
5.1	Präparation und Charakterisierung der Katalysatoren	39
5.2	Durchführung der Untersuchungen zur SCR-Aktivität	44
5.2.1	SCR-Messungen von Pulver- und Wabenkörper-Katalysatoren	46
5.2.2	Auswertung und Beurteilung der Messdaten	48
5.2.3	Untersuchungen am Motorprüfstand	51
5.3	Hydrothermale- und SO ₂ -Alterung	53
5.4	SSITKA-Experimente	54
5.5	TPD-Untersuchungen	55
6	Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen	57
6.1	Aktivität der Referenzsysteme	57
6.2	Fe/H-BEA-Katalysatoren	59
6.2.1	Charakterisierung der verwendeten Fe/H-BEA-Träger	60
6.2.2	NH ₃ - und NO-Oxidationsaktivität der Fe/H-BEA-Katalysatoren	76
6.2.3	SCR-Aktivität der Fe/H-BEA-Katalysatoren	79
6.3	Evaluierung des 0,25Fe/H-BEA-Katalysators	83
6.3.1	Variierung des NH ₃ /NO _x -Verhältnisses	83

6.3.2	Variierung des NO ₂ /NO _x -Verhältnisses	85
6.3.3	Variierung der CO ₂ -, CO-, O ₂ - und H ₂ O-Konzentration	89
6.3.4	Hydrothermale Alterung	92
6.3.5	Einsatz von Sinterbarrieren zur Verbesserung der hydrothermalen Stabilität der 0,25Fe/H-BEA-Katalysatoren	95
6.3.6	Variierung des Si/Al-Verhältnisses	97
6.4	Mechanistische Untersuchungen am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator	98
6.4.1	NH ₃ -TPD-Studie am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator	99
6.4.2	SSITKA-Experimente am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator	100
6.4.3	NO ₂ -SCR-Reaktion am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator	102
6.4.4	XANES-Untersuchungen am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator	104
6.5	Transfer des Fe/H-BEA-Katalysators auf ein reales System	107
6.5.1	Erstellen eines Fe/H-BEA-Waben-Beschichtungssystems	107
6.5.2	Untersuchungen im Realabgas	113
7	Diskussion der experimentellen Ergebnisse	115
7.1	Fe-Spezies der Fe/H-BEA-Katalysatoren	115
7.2	SCR-Aktivität der Fe/H-BEA-Katalysatoren und Korrelation mit den vorhandenen Fe-Spezies	129
7.2.1	Vergleich der Katalysatoren 0,25Fe/H-BEA, Fe-BEA und V ₂ O ₅ /WO ₃ /TiO ₂	149
7.2.2	Technische Relevanz der Fe/H-BEA-Katalysatoren	154
8	Zusammenfassung und Ausblick	159
9	Literaturverzeichnis	165
10	Anhang	173

1 Einleitung

In den letzten 25 Jahren hat der Energiebedarf weltweit drastisch zugenommen. Prognosen zufolge wird dieser Trend auch weiterhin anhalten, nicht zuletzt wegen des zu erwartenden Wirtschaftswachstums in den Entwicklungs- und Schwellenländern. Als wichtigste Energiequelle decken heute die fossilen Brennstoffe 90 % des Energiebedarfs [1]. Bei der Verbrennung von Öl, Kohle und Erdgas entstehen hauptsächlich Kohlendioxid (CO_2) und Wasser (H_2O), je nach Verbrennungsbedingungen kommt es jedoch immer auch zur Bildung spezifischer Mengen an unerwünschten Nebenprodukten. Diese sind zumeist als Schadstoffe zu klassifizieren; zu diesen zählen insbesondere die Stickstoffoxide (NO , NO_2 und N_2O), das Kohlenmonoxid (CO), unverbrannte bzw. teiloxidierte Kohlenwasserstoffe (HC , engl. hydrocarbons) und Ruß (PM , engl. particulate matter) (Abbildung 1-1).

Durch die in fossilen Brennstoffen vorhandenen organischen Schwefelverbindungen entstehen darüber hinaus Schwefeloxide (SO_x) als Umweltgift [2]. Die Auswirkungen der genannten Schadstoffe auf Mensch und Umwelt sind ausgesprochen vielfältig. So sind beispielsweise Stickstoffoxide (NO_x) in der Stratosphäre am Abbau der Ozonschicht beteiligt, die vor der energiereichen UV-B-Strahlung (280 – 320 nm) schützt. Die Zunahme von krankhaften Hautveränderungen – insbesondere im australischen Raum – werden mit dem Rückgang der Ozonschicht in Verbindung gebracht [2]. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass Meeresalgen, die zu den wichtigsten Sauerstofflieferanten zu zählen sind, durch diese erhöhte UV-B-Strahlung geschädigt werden. Des Weiteren bewirken die aus der unvollständigen Verbrennung emittierten

Kohlenwasserstoffe in Verbindung mit Stickstoffoxiden und UV-B-Strahlung die Bildung von bodennahem Photo Smog. Die Wirkung des Photo Smogs beruht im Wesentlichen auf der Bildung von Schleimhaut reizendem Ozon in der Atemluft. Ebenso tragen NO_x und SO_x zur Entstehung von „saurem Regen“ bei, dessen Einfluss auf das Waldsterben seit Jahren bekannt ist [3].

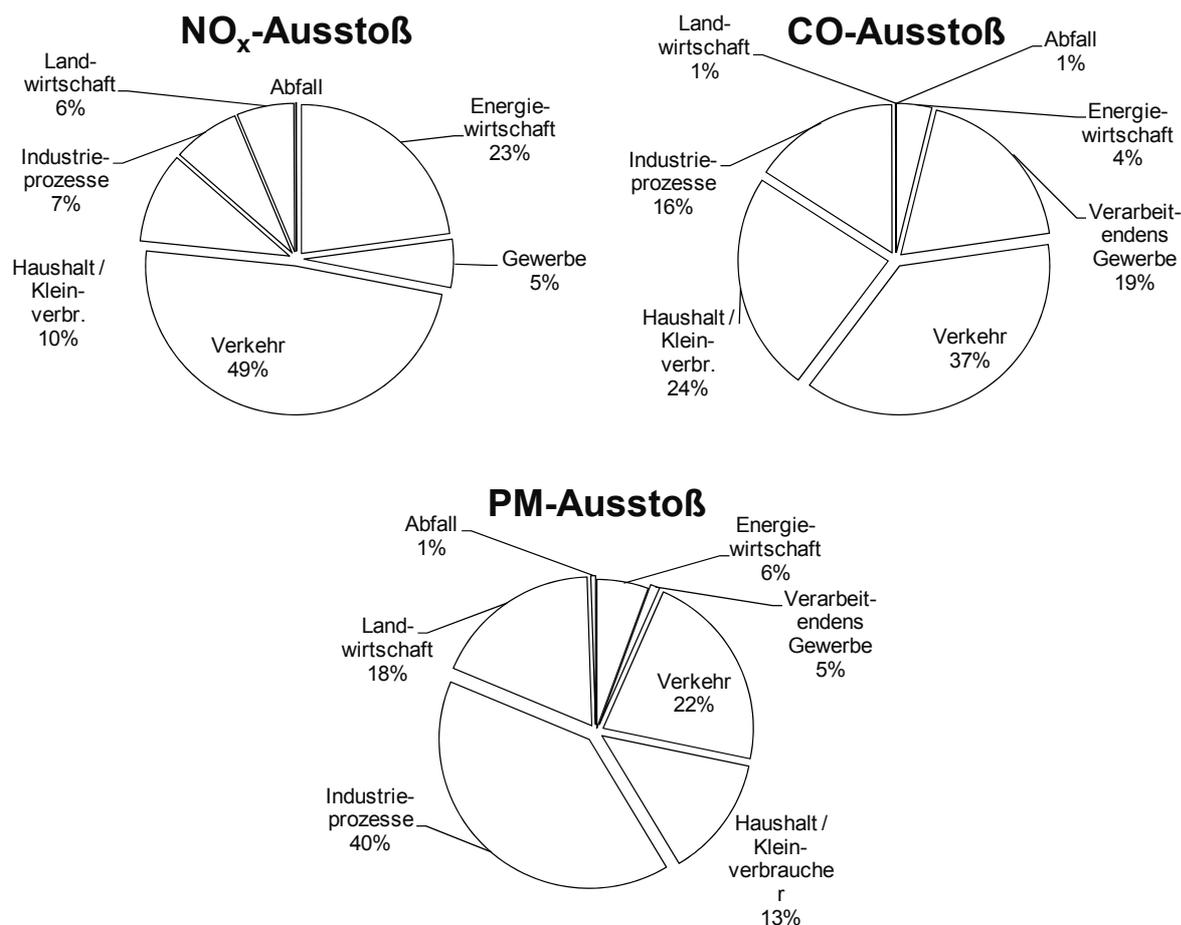


Abbildung 1-1: Verursacher verschiedener Schadstoffemissionen in Deutschland 2007 [4].

In Bezug auf den Ausstoß von CO ist zu erwähnen, dass dieses Schadgas auf Mensch und Tier eine unmittelbar toxische Wirkung besitzt. Dies ist auf die Verdrängung des reversibel gebundenen Sauerstoffs an Hämoglobin durch Kohlenmonoxid zurückzuführen. Dem gegenüber basiert der gesundheitsgefährdende Aspekt von Rußpartikeln und den an ihnen adsorbierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (engl. PAH, polycyclic

aromatic hydrocarbons), auf ihrer vermutlich mutagenen bzw. karzinogenen Wirkungsweise [2].

Die negativen Auswirkungen dieser Schadstoffe auf Mensch und Umwelt stehen seit Jahren im öffentlichen sowie politischen Fokus. Vor diesem Hintergrund ist verständlich, dass besonders in den Industrienationen neben der Sicherung der Verfügbarkeit zukünftiger Energieträger die Frage der ökologischen Auswirkungen des Energiebedarfs eine wichtige Rolle spielt. Dieser Trend spiegelt sich auch in den Vorschriften zur Emissionsbegrenzung wider. In Deutschland z.B. regeln die 16. und die 17. Bundesimmissionsschutzverordnung (BImSchV) die aktuellen NO_x-Grenzwerte für Kraftwerke und Müllverbrennungsanlagen. Aber auch an die Automobilindustrie, mit dem Personenkraftwagen (Pkw) und den Nutzfahrzeugen (Nfz) als Hauptemittenten dieser Schadstoffe (Abbildung 1-1), richtet sich die Forderung nach einer Reduktion der Schadstoffemissionen.

Im Kraftfahrzeugsektor existieren seit längerer Zeit Richtlinien für den Ausstoß von CO- und Kohlenwasserstoff-Emissionen. Aktuell gelten für Diesel-Pkw die Euro-4 und für Nfz die Euro-5-Norm [5, 6]. Diese neueren Stufen beinhalten neben Grenzwerten für CO und HC auch Maßgaben für NO_x und Ruß. Eine noch stärkere Reglementierung in Bezug auf den Ausstoß an Stickstoffoxiden (80 mg/km) wird beim Diesel-Pkw mit Einführung der Euro-6-Norm im Jahr 2014 erwartet [7] (Tabelle 1-1).

Tabelle 1-1: Geltende und kommende Grenzwerte für Pkw mit Dieselmotoren a [8]

Bezeichnung	CO [g/km]	HC/NO_x [g/km]	NO_x [g/km]	PM [g/km]
Euro-4-Norm	0.5	0.3	0.25	0.25
Euro-5-Norm	0.5	0.23	0.18	0.005
Euro-6-Norm	0.5	0.17	0.08	0.005

a.) Erfasste Emissionen aus dem „neuen Europäischen-Fahrzyklus (NEFZ) nach Verordnung 715/2007/EG

Der von der Weltgesundheitsorganisation (engl.: WHO) 2006 veröffentlichte Bericht zur Luftreinhaltung verdeutlicht den Trend hin zu niedrigeren Grenzwerten [9]. Diese Studie beschäftigt sich mit der Höhe der aktuellen und zukünftigen Schadstoffgrenzwerte, kommt allerdings zu dem Schluss, dass diese als unzureichend eingestuft werden können und fordert eine noch strengere Reglementierung.

Da schon seit den 1970er Jahren sowohl beim Otto- als auch beim Dieselmotor weltweit Oxidationskatalysatoren eingesetzt werden, ist die technische Realisierung der Reduktion der Emissionen von Kohlenwasserstoffen und CO unproblematisch. Anfang der 1980er Jahre etablierte sich der Drei-Wege-Katalysator (TWC, engl.: Three Way Catalyst) zur Abgasreinigung von Ottomotoren. Dieser erlaubt die gleichzeitige Minderung von Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen und Stickstoffoxiden an Edelmetallen (Pt/Rh bzw. Pd/Rh) [10]. Um die optimale Wirkungsweise des TWC-Systems zu erreichen, ist es nötig, ein stöchiometrisches Verhältnis (λ_{O_2}) von angesaugter und zur Verbrennung notwendiger Luftmenge einzustellen. Die zur Regelung benötigte Sonde (λ_{O_2} -Sonde) wird im Abgasstrom vor dem Katalysator platziert. Bedingt durch den Luftüberschuss ($\lambda_{O_2} > 1$) im Abgas mager betriebener Otto- bzw. Dieselmotoren ist die NO_x -Reduktion allerdings erschwert und der Einsatz des Drei-Wegekatalysators nicht möglich. Daher sind Verfahren zur Abgasreinigung notwendig, die auch im sauerstoffreichen Abgas wirkungsvoll Stickstoffoxide reduzieren.

Neben innermotorischen Maßnahmen zur Senkung der Stickstoffoxidemissionen werden derzeit in der Automobilindustrie zwei alternative Abgasnachbehandlungsverfahren verwendet. Diese sind die NO_x -Speicher-Katalysator-Technik (NSK) [11] und die Selektive Katalytische Reduktion durch ein Reduktionsmittel (SCR, engl.: Selective Catalytic Reduction) [12]. Die diskontinuierliche NSK-Technik wurde ursprünglich für den mager

betriebenen Ottomotor entwickelt und wird nun auf Dieselmotoren übertragen. Im mageren Betriebszustand wird zunächst NO an Edelmetallen (z.B. Pt) zu NO₂ oxidiert, welches dann an basischen Speicherkomponenten (z.B. BaCO₃) chemisorbiert. In kurzen Fett-Phasen wird NO_x desorbiert und durch die im Abgas vorhandenen Reduktionsmittel (HC, CO, H₂) an der Rh-Komponente des Katalysators reduziert. Durch diese sogenannten „Fett-Sprünge“ wird der Katalysator regeneriert. Ein erheblicher Nachteil der NSK-Technologie besteht allerdings in der hohen Vergiftungsanfälligkeit der NO_x-Speichermedien gegenüber dem im Abgas vorhandenen SO_x [8]. Bei der SCR-Technik werden sowohl NO als auch NO₂ kontinuierlich durch Ammoniak (NH₃) an einem Katalysator zu Stickstoff reduziert [13, 14]. Dieses Verfahren wird bereits seit den 1980er Jahren zur Entstickung von Abgasen aus stationär betriebenen Kraftwerksanlagen eingesetzt, wobei hauptsächlich gasförmiges Ammoniak zum Einsatz kommt. Im Kraftfahrzeugbereich dagegen wird die Freisetzung des Reduktionsmittels aus NH₃-Vorläufersubstanzen, wie etwa Harnstoff, favorisiert. Neben generellen verfahrenstechnischen Herausforderungen, z.B. im Hinblick auf die Dosierung des Harnstoffs, besteht ein erheblicher Nachteil des Verfahrens in der chemischen Zusammensetzung des bislang verwendeten Vanadiumoxid basierten Katalysatorsystems. Zum Einen ist noch nicht eindeutig geklärt, wie Vanadium auf die Gesundheit des Menschen wirkt, zum Anderen verflüchtigt sich Vanadiumpentaoxid bei Temperaturen oberhalb von 680 °C und vermindert so die Aktivität der Katalysatoren. In Japan und den USA, insbesondere in Kalifornien, sind deshalb seit Anfang 2007 Vanadium beinhaltende Systeme nicht mehr erwünscht [15]. Aufgrund der kontroversen Diskussionen über die Verwendung der Aktivkomponenten V₂O₅ setzen sich auch auf dem europäischen Markt vermehrt Vanadium-freie Systeme im Serieneinsatz durch.

2 Aufgabenstellung

Vor dem Hintergrund, des hohen Stellenwertes den die Reduktion von Stickstoffoxiden in motorischen Abgasen besitzt und der Notwendigkeit Alternativen zum bisherigen Katalysatorsystem zu finden, beschäftigen sich Forschungs- und Entwicklungsarbeiten im Bereich der Diesel-Abgasnachbehandlung mit der Bewertung Vanadium-freier Katalysatoren [16-19]. Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher die Entwicklung und systematische Untersuchung eines toxikologisch unbedenklichen und effizienten SCR-Katalysators auf der Basis von Eisenoxid für die Anwendung im sauerstoffreichen Diesel-Abgas. Als Trägermaterial kommt hierzu ein BEA-Zeolith zum Einsatz. Dieser besitzt neben einer für die heterogene Katalyse wichtigen großen äußeren Oberfläche auch eine die SCR-Reaktion begünstigende hohe Ammoniak-Speicherfähigkeit. Da die Abgastemperaturen moderner Pkw-Dieselmotoren bei Vollast bis zu 600 °C erreichen können und diese bei einer unkontrollierten Regeneration eines vorgeschalteten Dieselpartikelfilters (DPF) sogar noch höher liegen können, sollte der zu entwickelnde Katalysator bis 800 °C hydrothermal stabil sein. Des Weiteren machen es die immer tiefer werdenden Abgastemperaturen bei modernen Dieselmotoren erforderlich, dass die Katalysatoren schon bei Temperaturen unterhalb 300 °C eine hohe Aktivität aufweisen. So liegen beispielsweise beim PKW die Temperaturen der Abgasanlage im vorderen Unterbodenbereich im sogenannten Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ) zumeist zwischen 150 °C und 250 °C. Diese Kriterien sollen hauptsächlich im Labor unter definierten Bedingungen mit Hilfe eines Modellabgases untersucht werden. Die

Beurteilung des aussichtsreichsten Fe/BEA-Katalysators erfolgt durch die systematische Variierung der Fe-Beladung, des Si/Al-Verhältnisses und der Kombination der Ergebnisse der SCR-Aktivitätsuntersuchungen mit denen einer eingehenden Materialcharakterisierung. Insbesondere kommen hierfür die UV/VIS-Spektroskopie, die N₂-Physisorption und die Mößbauer-Spektroskopie zum Einsatz. Zudem werden erste mechanistische Untersuchungen (XAS, SSITKA) unternommen. Ferner wird die Übertragbarkeit des Aktivitätsverhaltens des besten Katalysators auf reale Wabenkörpersysteme untersucht und unter realen Bedingungen am Motorprüfstand bewertet.

3 Grundlagen

Die Minderung der Konzentration von Schadstoffen wie Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und NO_x in Abgasen kann sowohl durch innermotorische (primäre) als auch Abgasnachbehandlungs- (sekundäre) Techniken erreicht werden. In modernen Fahrzeugen kommt in den meisten Fällen eine Kombination aus primären und sekundären Maßnahmen zum Einsatz.

3.1 Innermotorische Verfahren zur Schadstoffminderung

Durch eine Vielzahl von Verstellgrößen, wie z.B. Einspritzdruck, Kolbenmuldengeometrie, Aufladung der Ansaugluft, Abgasrückführung und Wärmetauscher, kann innermotorisch Einfluss auf die Schadstoffbildung genommen werden. Tabelle 3-1 zeigt gängige Parameter sowie ihren Einfluss auf die Entstehung der Schadstoffe NO_x , HC, CO, Ruß und den Verbrauch bei Dieselmotoren.

Stickstoffmonoxid besitzt den größten Anteil an dem im Abgas von Verbrennungsmotoren enthaltenen Stickstoffoxiden. Die Bildung von NO bei Verbrennungsprozessen wird in drei Mechanismen unterteilt. Der Hauptanteil entfällt auf das thermische NO (ca. 95 %). Es entsteht primär durch die Oxidation des in der Ansaugluft enthaltenen Stickstoffes bei hohen Verbrennungstemperaturen ($T > 1000 \text{ °C}$). Das Brennstoff-NO spielt hingegen eine untergeordnete Rolle, da der Stickstoffanteil im Dieselkraftstoff sehr gering ist. Ebenfalls einen unbedeutenden Beitrag ($< 5 \%$) zur gebildeten NO-

Gesamtmenge steuert das prompte NO bei [20]. Dieses entsteht ausschließlich in der Flammenfront, in dem CH-Radikale mit Luftstickstoff reagieren, wobei Blausäure gebildet wird, welche im Anschluss mit Sauerstoff zu NO weiterreagiert [21].

Tabelle 3-1: Innermotorische Maßnahmen bei Dieselmotoren und deren Einfluss auf die Emissionen (+ positiver Effekt, – negativer Effekt, ○ ausgeglichen) [8].

Parameter	NO _x	HC / CO	Ruß	Verbrauch
später Spritzbeginn (Haupteinspritzung)	+	–	–	–
Abgasrückführung (ungekühlt)	+	–	–	–
Abgasrückführung (gekühlt)	+	–	+	+
Aufladung	–	+	+	+
Ladeluftkühlung	+	–	+	+
Piloteinspritzung (Voreinspritzung)	○	+	–	○
Angelagerte Nacheinspritzung	+	○	+	–
Einspritzdruckerhöhung	○	+	+	+
Abgesenktes Verdichtungsverhältnis	+	–	+	○

Die verschiedenen innermotorischen Maßnahmen zur Reduktion der Stickstoffoxidemission im dieselmotorischen Abgas zielen vor allem darauf ab, die thermische NO-Bildung abzusenken. Durch Senkung der Verbrennungstemperatur kann der Anteil an entstehendem NO stark reduziert werden. Die Vermeidung von Luftzahlen (λ) größer 1,1 senkt die O₂-Konzentration im Brennraum und damit die NO-Bildung; dies ist beim Dieselmotor aber schwer zu realisieren, da dieser Prinzip bedingt mit Luftüberschuss arbeitet. Als weitere Maßnahme führt die Verlangsamung des Verbrennungsprozesses zu einem besseren Wärmetransport aus dem System und damit zur Absenkung der Temperaturen im Brennraum. Durch den Einsatz der innermotorischen Maßnahmen, besonders durch die späte Einspritzung und Abgasrückführung,

sind z.B. die für Nutzfahrzeuge ab 2008 geltenden Euro-5-NO_x-Grenzwerte von 2 g/kWh bereits ohne NO_x-Nachbehandlungssysteme zu erreichen.

Durch optimierte Abgasrückführung, mehrstufige Aufladung und höhere Einspritzdrücke sind auch Werte bis etwa 1 g/kWh NO_x möglich [22].

Spätestens jedoch mit Inkrafttreten der Euro-6-Norm für Nfz im Jahr 2014 sind zur Einhaltung der NO_x-Grenzwerte nach dem heutigen Stand der Technik Nachbehandlungsverfahren nötig. Zur Einhaltung der Grenzwerte für Rußpartikel, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe sind jetzt schon Nachbehandlungsverfahren erforderlich und teilweise, z.B. in Form des Diesel-Oxidationskatalysators, schon seit Jahren in der Anwendung.

3.2 Verfahren der Abgasnachbehandlung im Diesel-Kfz

Der Diesel-Oxidationskatalysator (DOC, engl. diesel oxidation catalyst) ist der erste Katalysatortyp, der serienmäßig in Dieselfahrzeugen eingesetzt wird. Seine primäre Funktion ist es, die motorischen Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoff-Emissionen mit dem Restsauerstoff des Abgases zu den Gasen CO₂ und H₂O zu oxidieren. Hierfür werden edelmetallhaltige Beschichtungen eingesetzt, deren Edelmetallgehalt im Bereich von 50-90 g/ft³ (1,8 – 3,2 g/l) liegt. Die Katalysatoren bestehen meist aus keramischen oder metallischen Wabenstrukturen, in welchen das Abgas durch dünne, etwa 1 mm breite Kanäle geleitet wird. In modernen Abgasanlagen übernimmt das DOC-System noch weitere Funktionen, wie die Optimierung des Verhältnisses von NO zu NO₂. Dieser Schritt ist insbesondere wichtig für die nachgeschaltete DeNO_x-Einheit. Die Freisetzung von Wärme für die DPF-Regeneration durch bewusst zugeführte Kohlenwasserstoffe gehört ebenso dazu wie die Oxidation flüchtiger

Bestandteile der Partikel (adsorbierte Kohlenwasserstoffe). Hierdurch kann die emittierte Partikelmasse um bis zu 30 % vermindert werden [8].

Die Aufgabe des Partikelfilters ist es, einen sehr hohen Anteil der Partikel aus dem Abgasstrom abzutrennen. Auf Grund der geringen Partikelgröße ($d < 100 \text{ nm}$) bietet nur die Filtration einen hinreichend großen Abscheidegrad. Als direkte Folge der Partikelabscheidung im Betrieb steigen der Abgasgegen- druck und hiermit auch der Kraftstoffverbrauch. Es ist deshalb dringend erforderlich, den Filter in gewissen Zeiträumen zu regenerieren. Diese Regeneration kann passiv durch Spezies im Abgas, insbesondere z.B. NO_2 , erreicht werden, oder aber aktiv durch die Erhöhung der Abgastemperatur, so dass die Rußpartikel durch O_2 oxidiert werden. Bei der von Johnson Matthey im Jahre 1989 patentierten passiven Regeneration (CRT-Effekt, engl. continuously regenerating trap [23, 24]) wird durch einen vorgeschalteten DOC-Katalysator der NO_2 -Anteil im Abgas stark angehoben. Die NO_2 -Moleküle reagieren mit auf dem Filter befindlichem Kohlenstoff „C“ schon bei Temperaturen unterhalb $550 \text{ }^\circ\text{C}$ nach der Bruttoreaktionsgleichung (3-1) zu NO und CO_2 .



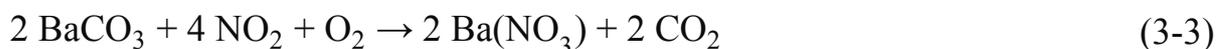
Die aktive Regeneration wird in den meisten Fällen durch das Einbringen von unverbrannten Kohlenwasserstoffen im Abgas erreicht, die am Oxidations- katalysator stark exotherm reagieren und so die Abgastemperatur erhöhen. Ab Temperaturen von $550 \text{ }^\circ\text{C}$ reagieren der auf dem Filter abgelagerte Kohlenstoff „C“ mit dem bei der Verbrennung nicht benötigten Sauerstoff nach Gl. (3-2) ebenfalls zu CO_2 , die Rußbelastung verringert sich.



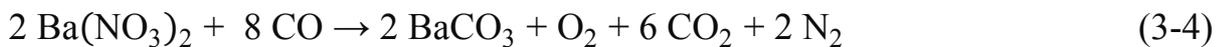
Eine weitere Möglichkeit ist ein zusätzlich im Abgasstrang installiertes Brennersystem, das durch Verbrennen von Kraftstoff die Abgastemperatur

anhebt. Eine dritte Möglichkeit ergibt sich durch die Zugabe von katalytisch aktiven Additiven in den Kraftstoff (FBC, engl. fuel borne catalyst); diese lagern sich im Partikelfilter an und ermöglichen eine Katalysator aktivierte Regenerierung bei niedrigeren Temperaturen [8]. Die hierfür am DOC-Katalysator herzustellende Exothermie ist im Vergleich zur reinen aktiven Regeneration geringer. Derzeit befinden sich vier Filtertypen in der Anwendung: keramische Extrudate aus Cordierit oder Siliziumcarbid (SiC), Sintermetallfilter und Partikelabscheider mit offenen Strukturen. Die Anforderungen an moderne Partikelfilter sind ein hoher Abscheidegrad auch für sehr kleine Partikel, ein geringer Strömungswiderstand, thermische Beständigkeit und strukturelle wie strömungstechnische Toleranz gegenüber nicht oxidierbaren Partikelbestandteilen (Asche).

Zur Minderung der Stickstoffoxide in sauerstoffreichem Abgas werden derzeit die NO_x-Speicher-Katalysator-Technik (NSK) oder die selektive katalytische Reduktion mittels Ammoniak [25] eingesetzt. An Stelle des Reduktionsmittels Ammoniak können prinzipiell aber auch Kohlenwasserstoffe oder Wasserstoff, die direkt aus dem Kraftstoff gewonnen werden, zum Einsatz kommen [26, 27]. Der NO_x-Speicher-Katalysator wurde ursprünglich für den mager betriebenen Ottomotor entwickelt und wird seit einigen Jahren auf Dieselmotoren übertragen. Dabei werden die Stickstoffoxide im mageren Betriebszustand des Motors ($\lambda \gg 1$) zunächst an basischen Zentren als Nitrate gespeichert. Hierzu wird NO an in der Trägerbeschichtung vorhandenem Platin, Palladium oder Rhodium zu NO₂ oxidiert, um dann an den Speicherkomponenten (CeO₂, Al₂O₃ und Ba(OH)₂/BaCO₃) in Form von Nitraten zu chemisorbieren, dargestellt in der Bruttoreaktion Gl.(3-3) [28-30]. Parallel zur Speicherung werden CO und HC an den Platin-Zentren zu CO₂ und H₂O oxidiert.



Ist die Sättigung der NO_x-Speichermedien erreicht, werden diese durch kurzzeitiges Anfetten des Abgases ($\lambda < 1$) über einen Zeitraum von 2 – 5 s regeneriert. Dabei werden die als Nitrate gespeicherten Stickstoffoxide desorbiert und durch die im Überschuss vorhandenen Reduktionsmittel H₂, CO und HC zu Stickstoff und je nach Reaktionsbedingung auch zu Ammoniak umgesetzt. Die Brutto-Reaktionsgleichung ist exemplarisch für das Reduktionsmittel CO in Gl. (3-4) dargestellt.



Der wesentliche Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass das erforderliche Reduktionsmittel aus dem Kraftstoff generiert wird. Allerdings besteht die Gefahr einer Vergiftung der Speichermaterialien. Die Schwefelverbindungen im Kraftstoff und Schmieröl werden während der Verbrennung zu Schwefeldioxid (SO₂) und -trioxid (SO₃) oxidiert, die dann als Sulfate chemisorbiert werden können. Da die Bindung der Sulfate an die im NSK-System eingesetzten NO_x-Speicherkomponenten thermodynamisch stabiler sind als die Bindung des Nitrats, gelingt es nicht diese durch die normale Regeneration, das kurzfristige anfetten des Abgases ($\lambda < 1$), zu entfernen. Dadurch steigt die Menge des gespeicherten Sulfats während der Betriebsdauer allmählich an, wodurch wiederum die Anzahl an NO_x-Speicherplätzen sinkt und der NO_x-Umsatz abnimmt. Die partielle Entschwefelung der Katalysatoren ist erst bei hohen Temperaturen ($T > 600 \text{ °C}$), z.B. durch Kraftstoffnacheinspritzung, möglich [31]. Auftretende Probleme sind hier die hohen Temperaturen (thermische Alterung) und die nicht vollständige Regeneration der Speicherzentren. Der Katalysator bleibt nachhaltig durch SO_x vergiftet bzw. verliert durch Sintervorgänge an Aktivität.

Bei der selektiven katalytischen Reduktion wird der Gehalt an Stickstoffoxiden durch ein Reduktionsmittel gemindert, ohne dass dieses durch den im Überschuss vorhandenen Sauerstoff umgesetzt wird [32, 33]. Bei stationär betriebenen Anlagen (z.B. Kohlekraftwerken) hat sich gasförmiges NH_3 als effizientes Reduktionsmittel von NO_x bewährt. Die Übertragung dieser Technik auf den Automobilbereich ist aber nicht ohne Weiteres möglich, da aus sicherheitstechnischen Gründen auf den direkten Einsatz des gesundheitsschädlichen Gases NH_3 verzichtet werden soll. Eine grundsätzliche Möglichkeit, NH_3 auf indirektem Wege für die katalytische Reduktion verfügbar zu machen, besteht darin, solche Verbindungen einzusetzen, die z.B. erst beim Erhitzen NH_3 freisetzen. Die Automobilindustrie hat sich deshalb darauf verständigt, eine wässrige Harnstoff-Lösung („AdBlue“, DIN 70700) als Reduktionsmittel einzusetzen. „AdBlue“ ist gemäß den Richtlinien der Europäischen Union ungefährlich für Mensch, Tier und Umwelt [34].

Die 32,5 Ma.-% Harnstoff $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ enthaltende wässrige Lösung wird über eine Pumpe-Düse-Einheit aus einem separaten Tank in den heißen Abgasstrom eingesprüht. Das enthaltene Wasser verdampft und der Harnstoff zersetzt sich an einem Hydrolyse-Katalysator in die gasförmigen Komponenten NH_3 und CO_2 . Dieser Zersetzungsmechanismus gliedert sich in zwei Schritte. In der Thermolyse entstehen zunächst ein Molekül NH_3 und Isocyanäure (HNCO) [35, 36].



In der anschließenden Hydrolyse reagiert die HNCO weiter zu CO_2 und NH_3 .



Das entstandene Ammoniak reduziert im Anschluss am Katalysator die im Abgas enthaltenen Stickstoffoxide zu Stickstoff unter Bildung von Wasser [37, 38]. Die dem Prozess zugrunde liegende Brutto-Reaktionsgleichung zeigt Gl. (3-7). Da moderne Dieselmotoren hauptsächlich Stickstoffoxide in Form von NO emittieren, wird dieser Schritt allgemein als die Standard-SCR-Reaktion bezeichnet.



Wird der SCR-Einheit ein Oxidationskatalysator (DOC) vorgeschaltet, liegt ein Teil des NO_x als NO_2 vor. Bei einem größeren NO_2/NO -Verhältnis ist die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich höher als die der Standard-SCR-Reaktion (Gl.(3-7)). Der Reaktionspfad nach Gleichung (3-8) wird in Anlehnung an die englische Schreibweise (engl.: fast-SCR [39-41]) als „schnelle SCR-Reaktion“ bezeichnet.



Enthält das Abgas dagegen überwiegend NO_2 ($c(\text{NO}_2)/c(\text{NO}_x) > 0,5$), läuft die Reaktion nach folgender Gleichung („ NO_2 -SCR-Reaktion“) ab.



Dieser Reaktionspfad ist aber wegen des höheren Ammoniakverbrauchs nicht vorteilhaft.

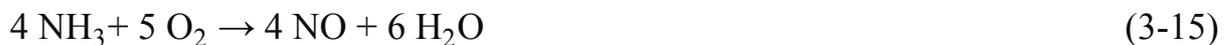
In Abwesenheit von O_2 oder bei sehr geringen Sauerstoff-Konzentrationen verläuft die Reaktion dagegen nach Gleichung (3-10), wobei diese aufgrund des Luftüberschusses im mageren Abgas und ihrer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit kaum zur NO-Reduktion beiträgt.



Ferner sind weitere Reaktionspfade (Gl.(3-11)-(3-14)) bekannt, die aber von untergeordneter Bedeutung sind und auf Grund der Bildung des Treibhausgases N_2O am Katalysator unerwünscht sind.



Als weitere unerwünschte Nebenreaktion kann das Reduktionsmittel NH_3 bei Temperaturen oberhalb 350°C am Katalysator durch den im Überschuss vorhandenen Sauerstoff zu NO , N_2O oder auch N_2 oxidiert werden (Gleichungen (3-15)-(3-17)).



Es wird aber darauf hingewiesen, dass die Reaktionen nach den Gleichungen (3-12) bis (3-14) an mit Metallionen ausgetauschten Zeolithen noch nicht beobachtet wurden [42]. Des Weiteren kann das gebildete N_2O bei höheren Temperaturen nach Gl. (3-18) an Zeolith-Katalysatoren in die Moleküle N_2 und O_2 gespalten werden [43].



Neben NH_3 können zudem auch Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel (HC-SCR) verwendet werden. Held et al. [44] und Iwamoto et al. [12] zeigten, dass auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Ethen, Propen und Buten als Reduktionsmittel in oxidierender Atmosphäre zur NO_x -Reduktion eingesetzt werden können. Dieses Verfahren ist für den mobilen Einsatz prinzipiell attraktiv, da im Fahrzeug kurzkettige Kohlenwasserstoffe durch Aufbereitung (Cracken, Destillation) von Dieselkraftstoff verfügbar sind. Die Bruttogleichung der sogenannten HC-SCR-Reaktion ist in Gleichung (3-19) vereinfacht mit Propen als Modellkohlenwasserstoff beschrieben.



Als Katalysator eignet sich z.B. mit Pt oder Pd dotiertes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ein Nachteil der HC-SCR-Reaktion ist die hohe Selektivität an N_2O [45] sowie der große Bedarf an Kohlenwasserstoffen für die NO-Reduktion, da das Reduktionsmittel am Katalysator hauptsächlich durch den im Überschuss vorhandenen Sauerstoff oxidiert wird. Neuere Untersuchungen von Burch et al. [46, 47] zeigen, dass die HC-SCR-Reaktion an $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und Ag/MFI -Zeolith-Katalysatoren schon ab 150°C anspringt und im Bereich von $225 - 470^\circ\text{C}$ eine NO_x -Konversion von über 80 % aufweist. Des Weiteren besitzen diese Katalysatoren eine N_2 -Selektivität von ca. 100 %, sie sind allerdings im Tieftemperaturbereich noch anfällig für die Vergiftung durch SO_x . Die Entfernung dieser Vergiftungen gelingt erst bei hohen Temperaturen ($> 700^\circ\text{C}$).

Die Reduktion von NO_x in sauerstoffreichen Abgasen ist auch mittels Wasserstoff (H_2 -SCR) möglich und läuft an mit Platin dotiertem Al_2O_3 oder ZrO_2 bereits bei Temperaturen oberhalb von 60°C ab [48, 27]. Das Verfahren eignet sich zur Minderung von Stickstoffoxiden bei tiefen Temperaturen und ist somit als Ergänzung zu den bereits erwähnten Abgasreinigungsverfahren einsetzbar, da diese erst bei Abgastemperaturen oberhalb 150°C effektiv sind.

Die Selektivität platinhaltiger Katalysatoren ist aber problematisch, da überwiegend hohe Mengen des Treibhausgases N_2O an Stelle des gewünschten N_2 gebildet werden. Neuere Entwicklungen erlauben durch Modifikationen am Träger einen breiten Arbeitsbereich von etwa 60-500 °C; bei deutlich verbesserter N_2 -Selektivität [49, 50]. Diese neuartigen Trägermaterialien enthalten neben Al_2O_3 bzw. ZrO_2 auch Wolframoxid (WO_3) oder Perowskitverwandte Substanzen. Die verbesserten Eigenschaften der Pt/ WO_3 / ZrO_2 -Materialien resultieren aus der elektronischen Wechselwirkung zwischen WO_3 und Pt. Die Bereitstellung von Wasserstoff im Kraftfahrzeug ist prinzipiell durch katalytisches Cracken von Dieselkraftstoff, Reformierung von Methanol oder durch Elektrolyse von H_2O möglich [51, 52].

3.3 Katalysatoren und Mechanismus der NH_3 -SCR-Reaktion

Die typischen kommerziellen SCR-Katalysatoren sind $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ bzw. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ [53]. Dabei bildet TiO_2 in der Anatasmodifikation das Trägermaterial. V_2O_5 und WO_3 (bzw. MoO_3) werden entweder als „Monolage“ durch Imprägnierung aufgebracht, oder sie werden mit TiO_2 vermennt in Form eines Vollextrudates hergestellt. Die derzeit auf dem Markt befindlichen SCR-Katalysatoren weisen eine Zusammensetzung von 0,5-3 Ma.-% Vanadiumoxid als Aktivkomponente und 5-10 Ma.-% Molybdän- bzw. Wolframoxid als Promotor auf. Die Oberfläche dieser Katalysatoren liegt zwischen 50-100 m^2/g . Obwohl Vanadiumoxid einen hervorragenden Katalysator darstellt, wird im Hinblick auf die Problematik der möglichen mutagenen Wirkungsweise, versucht, dieses durch alternative Katalysatoren zu ersetzen. Vanadium-pentaoxid beginnt, sich schon bei ca. 660 °C zu verflüchtigen. So kann es z.B.

bei hohen Temperaturen (800 °C), wie sie etwa bei der unkontrollierten Regeneration eines dem SCR-System vorgeschalteten Partikelfilters auftreten können, zum Austrag des V_2O_5 und in Folge zur Desaktivierung des Katalysators kommen.

Kato et al. [54] berichteten 1981 erstmals über die Verwendung eines Eisenoxid-Titanoxid-Systems als Alternative zu V_2O_5 -haltigen SCR-Katalysatoren [55, 56]. Darauf hin wurde eine große Anzahl an Metallen wie z.B. Cer, Eisen, Titan, Cobalt, Kupfer, Nickel, Mangan, Zinn, Silber und Lanthan [57, 58, 18, 59-62] im Hinblick auf ihre SCR-Aktivität untersucht. Die geringste Aktivität wurde bei Mangan gefunden, aber auch Cobalt, Nickel und Lanthan zeigten nur moderate Umsätze [63]. Ein interessanter Bereich an SCR-Katalysatoren eröffnet sich mit der Gruppe der Cu, Fe, Ce und Ag-haltigen Zeolithe. Entsprechend den Metalloxiden werden auch verschiedene ionengetauschte Zeolith-Träger eingesetzt, wie z.B. MCM [64], USY [65], MOR [66], MFI [19], BEA [67, 68]. Hierbei zeigte sich, dass Zeolithe mit kleineren Porendurchmessern (BEA, MFI, MOR) aktiver sind als solche mit größeren Radien (MCM, USY) [17, 69].

Zeolithe sind Alumosilikate, die mit der Gruppe der Tecto- oder Gerüstsilikate verwandt sind. Die dreidimensionalen Raumstrukturen der Silikate sind aus eckenverknüpften SiO_2^{2-} -Tetraedern aufgebaut, wobei ein Teil der SiO_2^{2-} -Tetraeder durch $(AlO_2)^-$ -Tetraeder ersetzt ist [70-72]. Im Gegensatz zum Silizium-Kation ist das Aluminium-Kation nur dreifach positiv geladen, so dass jeder Tetraeder mit Aluminium als zentrales Kation formal eine negative Ladung in das System einbringt. Die Strukturformel für eine Zeolith-einheitszelle, die neben Aluminium, Silicium und einem zusätzlichen Kationen für den Ladungsausgleich auch Kristallwasser enthält, lässt sich allgemein durch folgende Formel angeben:



Dabei stellt M ein Kation der Oxidationsstufe n, x die Anzahl der Wassermoleküle und y bzw. z die Anzahl der AlO_2^- bzw. der SiO_2 -Tetraeder pro Einheitszelle dar. Eine wichtige Kennzahl zur Charakterisierung von Zeolithen ist das molare Verhältnis von Silizium zu Aluminium, es kann Werte zwischen 1 und ∞ annehmen.

Das Alumosilikat stellt somit ein anionisches Makromolekül dar. Die negative Gerüstladung kann durch Kationen (z.B. H^+ , Na^+ , NH_4^+) ausgeglichen werden, die sich in den Hohlräumen und Kanälen des Gerüsts befinden. Diese Kationen sind im Kristallgitter beweglich und können ausgetauscht werden. Durch einen solchen Ionenaustausch können Zeolithe chemisch modifiziert werden. Die am häufigsten verwendete Technik zum Austausch der im Zeolith befindlichen Kationen ist der Flüssig-Ionenaustausch (LIE, engl. liquid ion exchange) [73, 74]. Hierbei findet in wässriger Lösung der Austausch von H^+ -, Na^+ - oder NH_4^+ -Kationen aus der Zeolithmatrix durch z.B. Fe^{3+} - oder Cu^{2+} -Ionen statt. Eine weitere Methode ist die Gasphasenabscheidung von Metallen in die Poren der Zeolithmatrix (CVD, engl. chemical vapor deposition). Der Ionenaustausch mittels Gasphasenabscheidung von Eisen(III)chlorid (FeCl_3) wurde erstmals von der Gruppe um Sachtler et al. [75, 76] beschrieben. Hierbei wird FeCl_3 in einem Vorratsbehälter sublimiert und mit Hilfe eines Inertgasstroms auf den Zeolith geleitet. Durch die Abkühlung des Gasstromes scheidet sich Eisenchlorid aus der Gasphase ab und reagiert mit dem Wasserstoffionen im Zeolith (kurz: H-Zeo, Gl. (3-21)-(3-22)) [76].



Der Festkörper-Ionenaustausch (SSIE, engl. solid state ion exchange) verläuft ähnlich der CVD-Methode; der benötigte Versuchsaufbau gestaltet sich aber deutlich einfacher. Diese Technik beruht auf dem mechanischen Mischen von Zeolith und Eisenchlorid ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Die Mischung wird unter Inertgas (N_2 oder Ar) über die Sublimationstemperatur der Eisenquelle erhitzt und im Anschluss mit Wasser gewaschen [77].

Im Hinblick auf die NO_x -Konversion zeigen zwar die mit Kupferkationen ausgetauschten Zeolithe bereits im Tieftemperaturbereich eine höhere SCR-Aktivität als der Eisen beschichtete Zeolith [63], aber diese Katalysatoren besitzen häufig noch eine hohe N_2O -Selektivität [78]. Dzwigaj et al. [79] berichteten am Cu-Si-BEA-Zeolith im Bereich von 350-450 °C von einer N_2O -Selektivität von über 25 %. Eine neuere Studie von Olsson et al. [80] an einem Cu-ZSM-5-Katalysator zeigte hingegen N_2O -Selektivitäten von 10 % bei der Standard-SCR- bzw. Werte von etwa 25 % bei der schnellen-SCR-Reaktion.

Von weitaus größerer Umweltrelevanz ist die Eigenschaft, dass sich an Metallen (z.B. Cu, Zn, Fe, Ni) in Anwesenheit von Chlor und organischem Kohlenstoff Dioxine bilden können. Gullett et al. [81] zeigten, dass die Dioxin-Bildung an Cu, Cu(I) und Cu(II) bevorzugt abläuft. Das zur Bildung der sehr giftigen Dioxine benötigte Chlor kann hierbei aus biogenen Kraftstoffen oder in Küstenregionen über die Ansaugluft an den Katalysator gelangen. Aus diesem Grund weicht man auf eisenbasierte Katalysatoren aus, da diese nur eine geringfügig schlechtere Aktivität bei deutlich verbesserter N_2 -Selektivität aufweisen. Long und Yang [77, 66] präparierten mittels wässrigem Ionenaustausch eine Reihe von Fe-getauschten Zeolithen (Fe-ZSM-5, Fe-MOR, Fe-FER, Fe-BEA, Fe-Y, Fe-MCM-41) und überprüften ihre Aktivität hinsichtlich der NH_3 -SCR-Reaktion, sowohl in Ab- als auch in Anwesenheit von Wasser. Der Fe-ZSM-5-Katalysator mit einem Zeolith-Austauschgrad von 58 %, entsprechend einem Eisengehalt von 1,6 Ma.-%, zeigt im Temperaturbereich

von 400 bis 550 °C einen nahezu vollständigen NO_x-Umsatz. Des Weiteren wurden am Fe-ZSM-5-Zeolith die Einflüsse der Präparationsmethode auf die SCR-Reaktion mittels NH₃ aufgezeigt. Die nach der SSIE-Methode präparierten Proben sind deutlich aktiver als diejenigen, die durch das CVD-Verfahren hergestellt wurden. Grünert et al. [74] untersuchten ebenfalls den Einfluss der Präparationsmethode auf die katalytische Aktivität und berichteten von gegensätzlichen Erkenntnissen. Nach Grünert et al. liegt die Aktivität der durch CVD hergestellten Muster deutlich über denen mittels Flüssig-Ionenaustausch hergestellten Proben. Eine Vielzahl von Veröffentlichungen beschäftigt sich im Gegensatz zu den Eisen-ausgetauschten Mordenit-, Ferrierit-, Y- und BEA-Zeolithen mit Zeolithen vom Typ ZSM-5 [75, 76, 60, 19]. Nur sehr wenige Arbeiten beziehen sich aktuell auf die Präparation und Aktivität von BEA-Zeolithen bei der SCR-Reaktion [82]. In Bezug auf den Mechanismus der NH₃-SCR-Reaktion an Vanadiumpentaoxid wird angenommen, dass die NO_x-Reduktion nach dem Eley-Rideal-Modell verläuft. In einem ersten Schritt adsorbiert NH₃ an die Bronsted-Zentren (V⁵⁺-OH) unter Bildung von NH₄⁺. Dieses reduziert benachbarte Redox-Zentren (V⁵⁺=O) zu (V⁴⁺-OH)-Zentren. Der so aktivierte NH₃-Komplex (V⁵⁺-O---[NH₃]⁺-V⁴⁺-OH) kann unter Bildung von N₂ und H₂O mit aus der Gasphase stammendem bzw. schwach adsorbiertem NO reagieren. Der Redox-Zyklus schließt sich durch die Reoxidation der (V⁴⁺-OH)-Spezies unter Bildung von H₂O zu (V⁵⁺=O) [83, 84]. Detaillierte Angaben zur Adsorption von Ammoniak an V₂O₇H₄-Clustern liefern z.B. Kobayashi et al. [85]. Jug et al. [86] vertieften das Verständnis über den Mechanismus möglicher Intermediate mittels theoretischer Betrachtungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT). Koebel et al. [40] unterteilen die schnelle-SCR-Reaktion in mehrere Einzelschritte unter Berücksichtigung der Zwischenprodukte HNO₂ und NH₄NO₂. In Abbildung 3-1 ist der am Vanadiumpentaoxid ablaufende Redox-Mechanismus schematisch dargestellt.

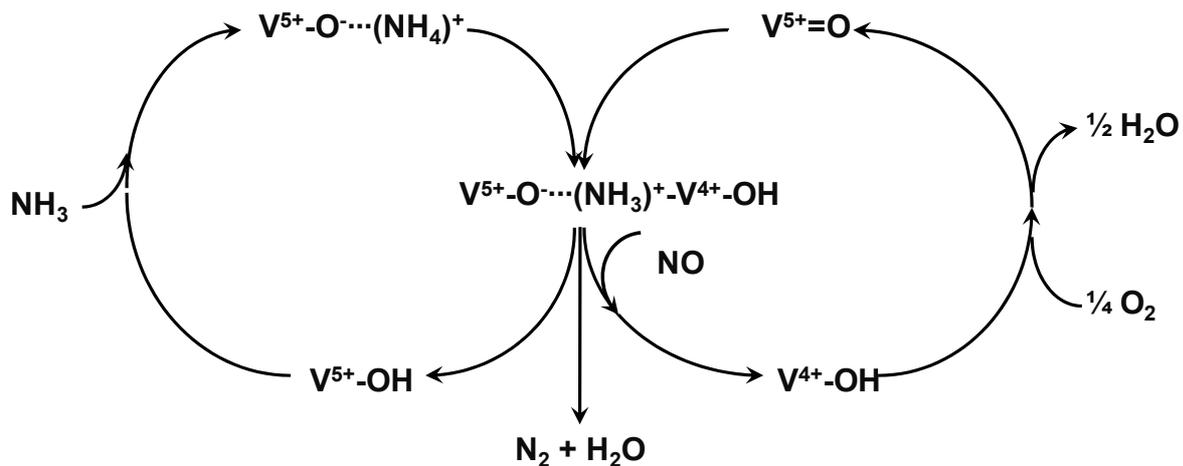


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des Mechanismus der NH₃-SCR-Reaktion am V₂O₅/TiO₂/WO₃-System [87].

Im Gegensatz zum Vanadium-System gibt es für die Zeolith-Katalysatoren noch keine schlüssigen Vorstellungen über den genauen Ablauf der Standard-SCR-Reaktion. Huang et al. [88] verwenden zur Beschreibung einen formal-kinetischen Potenzansatz, sie finden eine Reaktionsordnung von 1 in Bezug auf die NO-Konzentration, nullte Ordnung für NH₃ und 0,5-te Ordnung für O₂. Die Autoren erklären den bei ihren Experimenten betrachteten verminderten NO_x-Umsatz bei höheren Temperaturen mit der parallel ablaufenden NH₃-Oxidation. Als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt schlagen sie die Oxidation von NO zu NO₂ an den katalytisch aktiven Spezies vor. Eng und Bartholomew [17, 69] ermitteln am H-ZSM-5 Katalysator Reaktionsordnungen von 0,7 - 0,6 und 1,0 für NO, NH₃ und O₂. Sun et al. [89] weisen Salpetrige Säure (HNO₂) und Ammoniumnitrit (NH₄NO₂) als Zwischenprodukte der schnellen SCR-Reaktion an einem Fe-ZSM-5 Katalysator nach. Chatterjee et al. [90] und Tronconi et al. [91] modifizieren einen bereits vorhandenen schnellen SCR-Mechanismus auf Basis der oben genannten Erkenntnisse von Sun et al., und übertragen die Reaktionspfade am V₂O₅-Katalysator auf das Zeolith-System [92]. Durch Erweiterung des Reaktionssystems um die Oxidation des Stickstoffmonoxids an

Eisen und Berücksichtigung der NO₂-SCR-Reaktion (Gl. (3-9)) gelingt eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und modellierten Ergebnissen an einem nicht genauer definierten Fe-Zeolith [93]. Analog zum Vanadium-System wird als erster Schritt die Adsorption bzw. Desorption von Ammoniak angenommen. Hierbei bildet NH₃ eine Bindung über das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms (Lewis-Zentrum) bzw. über das Wasserstoffatom (Bronsted-Zentrum) an das Substrat ([*], Gl. (3-23)). Die zuletzt genannte Bindung ist auch oberhalb 200 °C thermisch stabil [94].



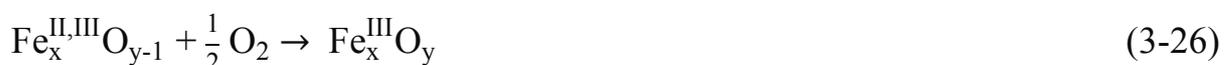
Ähnlich dem Eley-Rideal-Mechanismus am Vanadiumoxid (Abbildung 3-1) läuft die Standard-SCR-Reaktion mit dem aus der Gasphase stammenden Stickstoffoxid und Sauerstoff nach Gl. (3-24) ab; NO wird dabei an Fe³⁺-Zentren zu NO₂ oxidiert [93] :



In einem weiteren Schritt reagieren das aus der Gasphase stammende NO und NO₂ mit adsorbiertem NH₃ nach der „schnellen SCR-Reaktion“ zu N₂ und H₂O:



Sauerstoff dient der Reoxidation der Eisenzentren:

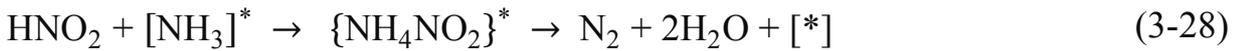


Hierbei wird die NO₂-Bildung bzw. die Reoxidation der Fe³⁺-Zentren wie von Huang et al. [88] beschrieben als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen. Im Fall eines molaren Verhältnisses von c(NO)/c(NO₂) = 1 erfolgt die Reoxidation an der Katalysator-Oberfläche um ein Vielfaches schneller durch die aus der Salpetrigen Säure (HNO₂) und Salpetersäure (HNO₃) gebildeten NO²⁻- bzw. NO³⁻-Spezies als durch den Gasphasen-Sauerstoff.

Es wird angenommen, dass 2 Moleküle NO₂ zu N₂O₄ dimerisieren und mit Wasser die Salpetrige- und Salpetersäure bilden (Gl. (3-27)).



Letztere reagiert mit an der Oberfläche adsorbiertem Ammoniak über das instabile Intermediat Ammoniumnitrit zu den Produkten N₂ und H₂O:



Dabei ergibt sich die „schnelle SCR-Reaktion“ (Gl. (3-8)) als Bruttogleichung mehrerer Teilreaktionen (Gl. (3-27)-(3-30)). Dieser Mechanismus ist in Abbildung 3-2 schematisch dargestellt [95-97].

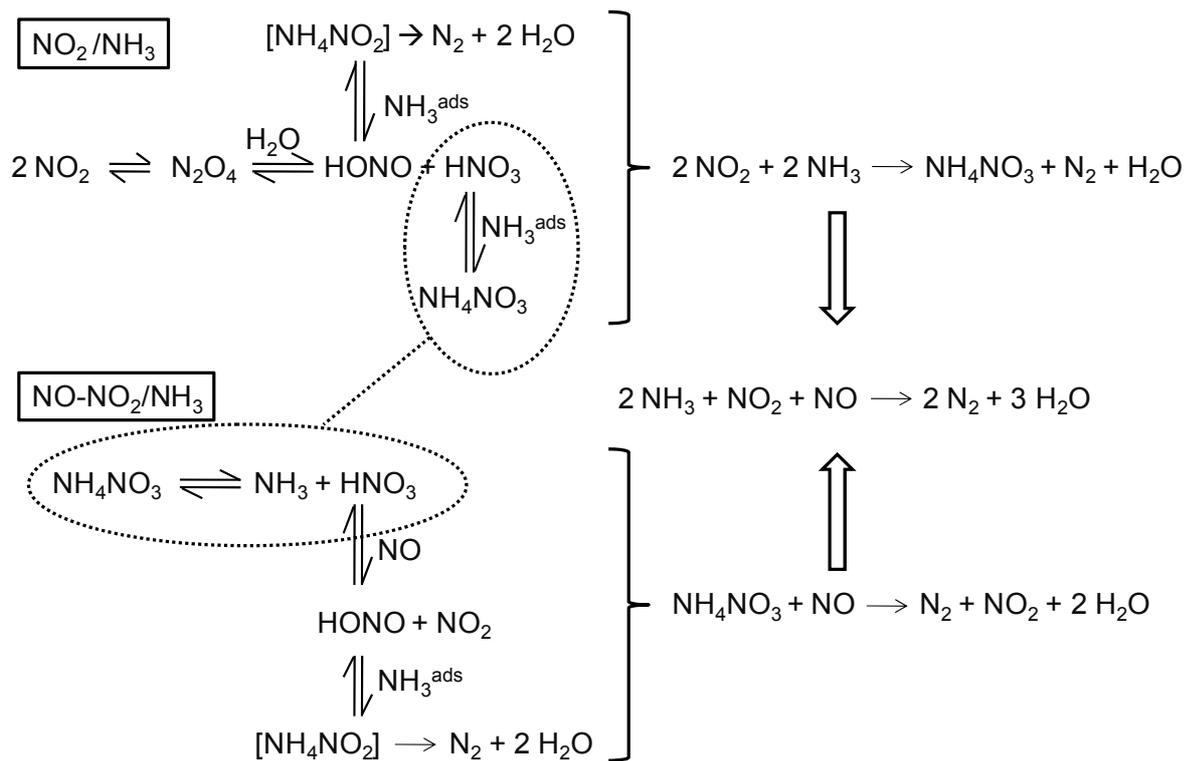
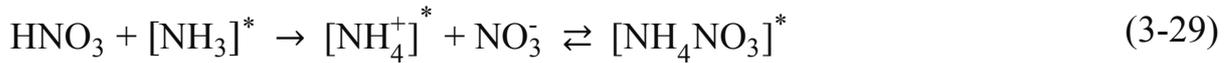


Abbildung 3-2: Schema der schnellen SCR-Reaktion als Summe der verschiedenen Teilreaktionen [96].

Falls nur NO_2 und kein NO im Gasstrom vorhanden ist, kommt die DeNO_x -Reaktion rasch unter Bildung von Ammoniumnitrat zum Erliegen (Gl. (3-29)). Dabei reagiert die Salpetersäure mit an der Oberfläche adsorbiertem Ammoniak.



Die Bereitstellung von NO aus der Gasphase ermöglicht den Abbau des Ammoniumnitrats bzw. der im Gleichgewicht stehenden Salpetersäure zur Salpetrigen Säure (HNO_2).



Diese kann über Gl. (3-28) mit adsorbiertem NH_3 zu den Endprodukten H_2O und N_2 weiterreagieren. Das gebildete NO_2 kann über Gl. (3-27) wieder in die SCR-Reaktion integriert werden. Abbildung 3-2 verdeutlicht, dass eine übermäßige Erhöhung des NO_2 -Anteils einen negativen Einfluss auf die Geschwindigkeit der SCR-Reaktion hat. Die SCR-Reaktion läuft in Anwesenheit von NO_2 zwar schneller ab, jedoch ist für den Schritt des Salpetersäureabbaus NO notwendig [42, 98].

4 Verwendete Analysemethoden

Im Folgenden werden die zur Charakterisierung der Katalysatoren verwendeten Verfahren, wie zum Beispiel Methoden zur Strukturermittlung, zur Oberflächenbestimmung und zur Bestimmung der Massenanteile [99] beschrieben. Des Weiteren wird auf die Methoden der bei den Aktivitätsmessungen verwendeten Gasphasenanalysengeräte eingegangen.

4.1 Methoden der Katalysatorcharakterisierung

Die Verfahren der Materialcharakterisierung werden hauptsächlich an kommerziell verfügbaren Apparaturen durchgeführt. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche durch N₂-Physisorption erfolgt nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller (BET, DIN 66131) [100-102]. Die Messungen werden an einem Gerät vom Typ Sorptomatic 1990 (Porotec) durchgeführt. Die Abweichung zwischen den Messungen bei den verwendeten Zeolithmaterialien beträgt ca. $\pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ und beruht auf geringen Unterschieden in der Auswahl der zur Berechnung der Mehrpunkt-Isothermen herangezogenen Daten. Es ist stets darauf zu achten, dass die verwendeten Daten im selben Druckbereich liegen.

Die Röntgenbeugung (engl. XRD, X-ray diffraction) [103-106] zur Bestimmung der kristallinen Strukturen wird mit Hilfe eines Diffraktometers D 501 (Siemens) durchgeführt. Das Diffraktometer verwendet eine Cu-K α -Strahlung mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einer Stromstärke von 20 mA.

Die quantitative Bestimmungen der Element-Massengehalte der Aktivkomponente Eisen, der Promotoren sowie der Trägerzeolithe erfolgen durch die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) [107, 108]. Hierfür werden die pulverförmigen Proben bei 105 °C 24 h lang getrocknet und anschließend in einem Autoklaven aufgeschlossen. Eisen wird durch einen Aufschluss aus konzentrierter Salpetersäure und etwas Wasserstoffperoxid gelöst. Die Elemente Silicium und Aluminium werden mittels einer Natrium/Kaliumcarbonat-Schmelze aufgeschlossen. Die verwendeten Promotoren (Ca, Mo, Mg, La, W, Y, Zr) werden nach der Methode von Tölg [109] (konzentrierte Flusssäure & Salpetersäure) gelöst. Die AAS-Analyse erfolgt nach dem Standard-Kalibrationsverfahren. Die Messungen werden an einem Atomabsorptionsspektrometer AAS 4100 (Perkin-Elmer/Überlingen) durchgeführt. Hierbei werden die zu untersuchenden Lösungen in einem Turbulenzbrenner in einer Acetylen/Sauerstoff-Flamme verdampft. Im Falle der Elemente Si, Al und Ca kommt eine Lachgas/Acetylen-Flamme zum Einsatz. Der Fehler des Standard-Kalibrationsverfahrens mit Hilfe von zuvor erstellten definierten Lösungen beträgt ca. 2 %.

Detaillierte Informationen über den Oxidationszustand der Fe-Spezies des zu untersuchenden Katalysators werden mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie erlangt. Jedes Atom emittiert unter Röntgenbestrahlung bei einer spezifischen Energie Photoelektronen. Im Röntgenabsorptionsspektrum erscheinen diese emittierten Photoelektronen (e^-) dann als sprunghafte Erhöhung (Kante). Hierbei wird der Bereich ± 10 eV um die untersuchte Kante als Nahbereich (XANES, engl. X-ray absorption near edge structure) und der Bereich bis 100 eV hinter der Kante als erweiterter Bereich (EXAFS, engl. extended X-ray absorption fine structure) bezeichnet [71, 110, 104]. Im Falle des Eisens gibt der XANES-Bereich Informationen über das niedrigste, nicht besetzte Orbital ($1s \rightarrow 3d$), über die Elektronenkonfiguration und die

Koordination des absorbierenden Atoms. EXAFS beschäftigt sich mit dem Signal, welches sich ergibt, wenn die ausgeschlagenen Photoelektronen, die sowohl Wellen- als auch Teilchencharakter besitzen, an benachbarten Atomen zurückstreuen. Diese Streuung der ausgehenden und von den Nachbaratomen reflektierten Welle, wird durch Interferenzen im Röntgenabsorptionsspektrum sichtbar. Die XANES-Untersuchungen werden an der Angströmquelle Karlsruhe (kurz: ANKA) durchgeführt. Die Synchrotronstrahlenquelle des ANKA ist mit einem 2,5 GeV Speicherring und einem Injektionsstrom von 85 - 180 mA ausgestattet. Als Monochromatoren dienen zwei parallel angebrachte Si(111)- und Si(311)-Kristalle. Die ein- und ausgehende Strahlung wird mittels Ionenkammern (Oxford) detektiert [111]. Die Untersuchung der Katalysator-Probe wird im Bereich von 7063 – 7213 eV durchgeführt, da das Spektrum der Fe- K_{α} -Kante etwa um 7112 eV erwartet wird [112]. Die Signale werden in Fluoreszenz orthogonal zum Röntgenstrahl mit einem 5-Element-Germanium-Detektor (Canberra LeG) aufgenommen. Die Probe befindet sich in einem Mikroreaktor mit einem Innendurchmesser von ca. 1 mm, der im Winkel von 45° zum Fluoreszenzdetektor und Röntgenstrahl steht. Der Mikroreaktor enthält etwa 10 mg Katalysator in Pelletform (Korngröße: 125-250 μm), was einer Bettlänge von 15 mm und einer Raumgeschwindigkeit von ca. 150.000 h^{-1} entspricht. Ein direkt unter dem Reaktor positionierter Heißluftofen ermöglicht das Einstellen der Versuchstemperatur. Die Temperatur wird über ein Ni/CrNi-Thermoelement an der Außenseite des Mikroreaktors aufgenommen. Die dosierten Gasmischungen werden über eine Druckminderungsstufe jeweils direkt aus Gasflaschen (AirLiquide) entnommen; der Volumenstrom im Mikroreaktor wird auf 30 ml/min eingestellt. Zur Entfernung möglicher adsorbierter Spezies (Konditionierung) wird die Probe im Stickstoffstrom bei 500 °C 30 min lang ausgeheizt und im Anschluss auf die Reaktionstemperatur von 250 °C abgekühlt. Die Proben werden einerseits unter Standard-SCR-

Bedingungen (500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 5 Vol.-% O₂, Balance N₂), und andererseits in oxidierender (O₂/N₂, NO/N₂) und in reduzierender (NH₃/N₂) Gasmatrix untersucht.

Die Spektroskopie in diffuser Reflexion im ultravioletten und sichtbaren Bereich des Lichts (engl. DR-UV/VIS, diffuse reflection in ultraviolet and visible light) erlaubt es, Fe³⁺-Spezies zu detektieren und die Größe der Fe-Oxo-Strukturen abzuschätzen. Die erhaltenen Absorptionsbanden entsprechen elektronischen Übergängen, die anhand der Molekülorbitaltheorie erklärt werden können. Diese sind (1) Liganden-Feldübergänge die zwischen den Metall-d-Orbitalen der Fe³⁺-Kristalle entstehen, oder (2) ein Elektronenübergang vom Liganden zum Metall. Dieser findet statt, wenn ein Elektron von einem reinen (nichtbindenden) Ligand-Orbital (hier: O(2p)) in ein unbesetztes, reines d-Orbital (Fe(3d)) angeregt wird, und wird als Liganden-Metall-Ladungswechseln (LMCT, engl.: ligand to metal charge transfer) bezeichnet [113, 114]. Für oktaedrische Fe-Oxo-Strukturen entsprechen die Banden einem Ladungsübergang vom ²t_{1u}- in das ²t_{2g}- und ²e_g-Niveau. Für die tetraedrische Symmetrie findet der Übergang vom ¹t₁- und ⁴t₂- bzw. dem ²e-Niveau statt. Die d-d-Übergänge des Fe³⁺-Ions aus dem Grundzustand ⁶A₁ in die vorhandenen Ligandenfelder sind spinverboten. Daher besitzen diese Banden eine um den Faktor 1000 geringere Intensität als die LMCT-Übergänge, so dass sie häufig zu vernachlässigen sind [113, 115].

Die DR-UV/VIS-Experimente werden im diffusen Reflexionsmodus an einem Zwei-Kanal-Spektrometer Cary Scan 100 (DRA-CA-301, Varian) durchgeführt. Die Scangeschwindigkeit beträgt 200 nm/min, wobei der Bereich von 200-800 nm mit einer Auflösung von 1 nm abgetastet wird. Zu Beginn wird mit Hilfe eines kalibrierten Standards (Spectralon SRS-99-010, Varian) eine Basislinie aufgenommen. An die Basis-Bestimmung schließen sich die Messungen der Proben an. Hierzu werden je 100 mg Pulver in einen runden PE-

Probenträger (Tiefe: 2 mm, Radius: 6 mm) eingebracht und mit einer Quarzglasscheibe fixiert. Zur Differenzierung der Fe-Spezies wird der reine H-BEA als Referenz verwendet. Die DR-UV/VIS-Spektren werden in der gängigen Transformation nach Kubelka und Munk als Funktion $F(R)$ (Gl.(4-1)) dargestellt [116]. R ergibt sich als Quotient des Reflexionsvermögens der Probe (Fe/H-BEA) zu dem der Referenz (H-BEA).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2 \cdot R} \quad (4-1)$$

Die Auswertung der Spektren wird durch die Tatsache erschwert, dass sich sehr breite Banden ergeben, die sich in den meisten Fällen stark überlappen. In Folge dessen wird durch Dekonvolution der Spektren mittels Gausskurven versucht, eine geeignete Unterteilung der erhaltenen Banden zu erreichen. Die Dekonvolution wird mit der Software Origin 7.5 (OriginLab) durchgeführt. Hierbei wird ein Minimum an Sub-Banden verwendet und stets ein Bestimmtheitsmaß $R^2 > 0,99$ erreicht. Die Interpretation der Spektren erfolgt über den Vergleich der durch die Dekonvolution erhaltenen Positionen der Sub-Banden mit Literaturangaben. So finden Priutko et al. [117] bei Untersuchungen an verschiedenen oxidischen Matrizen die Banden für isolierte Fe^{3+} -Zentren unterhalb $\lambda < 300$ nm (187-234 nm tetraedrisch- und 244-305 nm oktaedrisch-koordiniert). Samanta et al. [118] detektieren die Elektronenübergänge am O^{2-} -Anion bei 219 und 255 nm für tetra- bzw. oktaedrische Fe-Einheiten. Bei Alk et al. [119] werden die Maxima für in dünnen Schichten aufgetragenes amorphes Fe_2O_3 bei 477 nm gefunden.

Zur weiteren unabhängigen Untersuchung ausgewählter Proben wird die Mößbauer-Spektroskopie herangezogen. Damit wird die Struktur und Art der Fe-Katalysator-Zentren unter Verwendung einer intensiven, monochromatischen γ -Strahlung als Energiequelle untersucht. Die γ -Strahlung wird durch den natürlichen Zerfall des radioaktiven Isotops ^{57}Co mit einer Energie

von 14,4 keV emittiert. Die Untersuchungen werden bei 78 K (-196 °C) und 295 K (20 °C) durchgeführt. Hierfür werden ein Spektrometer WissEl der Firma Electronics und ein CM-2201-Spektrometer vom Institut für Analytische Instrumente St. Petersburg verwendet. Zur Realisierung der benötigten geringen Energieunterschiede wird der Dopplereffekt genutzt; dieser wird erreicht, indem die emittierende Quelle mit einer definierten Geschwindigkeit von der Probe weg bzw. auf sie zu verschoben wird [120, 121]. Bei Proben mit magnetischer Feinaufspaltung beträgt diese Verschiebungsgeschwindigkeit ± 12 mm/s, während bei den Proben ohne magnetische Feinaufspaltung die Quelle in den Grenzen von $-3,6$ bis $+3,6$ mm/s verschoben wird. Die erhaltenen Mößbauerspektren werden üblicherweise durch die Verwendung von Dupletts und/oder Sextetts über eine Lorentz-Funktion mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,9-1,1$ angefitet. Für jede der gefitteten Absorptionsbanden lässt sich dann ein Parametersatz mit den drei Größen Isomerieverschiebung δ , Quadropolaufspaltung ΔE_Q und magnetische Abspaltung H bestimmen. Die Isomerieverschiebung äußert sich im Spektrum als Verschiebung des Mittelpunkts gegenüber der Lage $v = 0$ mm/s. Wobei hier als Referenz die Werte einer α -Fe-Folie verwendet werden. Diese Verschiebung resultiert aus elektrischen Wechselwirkungen in der s-Elektronenschale und erlaubt es, Aussagen über den Oxidationszustand und die Bindungseigenschaften zu treffen. Bei Spektren mit zwei Maxima („Dublett“) ist der Abstand der beiden Linien auf die Quadropolaufspaltung zurückzuführen. Die Aufspaltung lässt sich aus dem Abstand der beiden äußeren Peaks ermitteln und liefert Informationen über die Verzerrung der Fe-Spezies. Liegt eine magnetische Aufspaltung vor, erhält man ein Spektrum mit sechs Linien („Sextett“), z.B. typisch für Hämatit. Bei den untersuchten Proben wird ausschließlich natürlich vorkommendes Fe bei der Präparation verwendet, wodurch die benötigte Messzeit deutlich über der bei Verwendung des Isotopes ^{57}Fe liegt.

Als komplementäre Methode zur DR-UV/VIS- und Mößbauer-Spektroskopie wird zur Identifizierung der Art der Fe-Spezies und ihres Oxidationszustandes die Temperaturprogrammierte Reduktion mittels H₂ (HTPR) angewendet. Das erhaltene Reduktionsprofil stellt den Wasserstoffverbrauch als Funktion der Temperatur bzw. der Zeit dar und kann quantitativ ausgewertet werden. Dabei werden drei charakteristische Größen betrachtet. Die Anzahl von Signalen und deren Temperatur repräsentieren die Art und Anzahl der in der Probe enthaltenen Spezies. Weiterhin ist es möglich zu ermitteln, ob die Reduktion in einem oder mehreren Schritten verläuft. Der Wasserstoffverbrauch ergibt sich aus der Fläche unter der Kurve und wird als verbrauchtes Mol Wasserstoff pro Mol Metallatome (H₂/M) angegeben. Dabei wird die totale Reduktion gemäß $MO_n + n \cdot H_2 \rightarrow M + n \cdot H_2O$ angestrebt. Aus der Zusammensetzung der Probe und dem Wasserstoffverbrauch wird der Oxidationszustand bestimmt. Ist das Verhältnis kleiner als es sich aus der Berechnung der eingewogenen Probenmenge ergibt, so enthält das System einen nicht reduzierbaren Anteil. Mit einem Vergleich von Referenzproben, z.B. reine Phasen bzw. Oxide, mit den Katalysatorsystemen geben Veränderungen in der Lage und Form der Signale entsprechende Hinweise. Die zur HTPR-Analyse verwendeten Proben werden zur Entfernung adsorbierter Spezies konditioniert (30 min, 300 °C in Argon) und im Anschluss in einem reduktiven H₂/Ar-Gasgemisch in einem Reaktor von Raumtemperatur auf 900 °C mit einer konstanten Heizrate von 600 K/h aufgeheizt. Die dabei verwendete Gasmischung besteht aus 5 Vol.-% H₂ und 95 Vol.-% Ar. Der Gesamtfluss beträgt 100 ml/min. Die Detektion des H₂ erfolgt mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD, Shimazu). Die Temperaturen werden durch Ni/CrNi-Thermoelemente zentral vor und hinter der Probe aufgezeichnet. Bei der Reduktion entstehendes Wasser wird in einer Kühlfalle ausgefroren, diese wird von außen mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Einwaage richtet sich nach dem Eisengehalt der Probe, wobei 7 mg Fe-

Äquivalente für reines Fe_2O_3 eingesetzt werden. Da eine große Probenbettlänge bei niedrigen Fe-Gehalten zu einem hohen Gegendruck führen würde, werden bei den Materialien mit geringem Eisengehalt 0,5 bis 1 Ma.-% bzw. 0,25 Ma.-% Einwaagen von 5 mg bzw. 3,5 mg bezogen auf den reinen Fe-Anteil verwendet.

4.2 Methoden der Gasphasenanalyse

Die quantitative Gasanalyse erfolgt mittels standardisierter Verfahren bzw. kommerzieller Analysengeräte.

Die Gase CO , CO_2 , N_2O und NH_3 werden mit Hilfe der Nicht-Dispersiven-Infrarotspektroskopie (NDIR) [122] gemessen. Ammoniak wird durch ein Analysengerät vom Typ Binos 1.1 (Leybold-Heraeus) erfasst. Der Messbereich reicht von 0-500 bzw. 0-5000 ppm. Fehler in der Analyse ergeben sich durch die Kalibration (Spezifikation Kalibriergas $\pm 2\%$) und Temperaturschwankungen an der Messküvette (1 % pro 5 K). Letztere Abweichung kann auf Grund des klimatisierten Labors ausgeschlossen werden. Die Komponenten CO , CO_2 und N_2O werden durch einen Uras 10E-Analysator (Hartmann & Braun) mit unterschiedlichen Messbereichen detektiert. Die erfassbaren Volumenanteile liegen für CO bei 0 - 5000 ppm bzw. 0 - 2 Vol.-%, für N_2O bei 0 - 100 bzw. 0 - 500 ppm und für CO_2 bei 0 - 10 Vol.-%. Bei der NDIR-Analyse von N_2O zeigt sich eine Querempfindlichkeit durch CO_2 ; 5 Vol.-% CO_2 bewirken eine N_2O -Signal-Verschiebung um 40 ppm. Dieser lineare Fehler muss bei der Auswertung des N_2O -Signales berücksichtigt werden.

Zur Erfassung des O_2 -Gehalts wird dessen paramagnetische Eigenschaft genutzt und die Sauerstoff-Volumenanteile mit Hilfe einer Magnetomechanik-Einheit Oxynos (Leybold-Heraeus) registriert, der Messbereich reicht von 0–25 Vol.-%.

Die NO- und NO₂-Konzentration wird mit Hilfe eines Chemilumineszenz-Detektors CLD 700 EL-ht (EcoPhysics) erfasst, der NO und NO₂ in Anteilen von 0 - 1000 ppm messen kann [123]. Querempfindlichkeiten des NO- bzw. NO₂-Signals treten nur mit NH₃ auf, zu diesem Zweck wird die Gasmatrix durch eine Waschflasche mit konzentrierter Phosphorsäure geleitet und das enthaltene Ammoniak adsorbiert.

Als weitere Technik zur quantitativen Analyse der Gasspezies wird die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) verwendet. Während bei dispersiven IR-Geräten jeder einzelne Messwert dem Transmissionswert zwischen Proben- und Referenzgaskammer (N₂) bei der zugehörigen Wellenlänge entspricht, enthält das Messsignal bei der FTIR-Technik (MULTIGAS-ANALYZER, MKS Instruments) zu jedem Zeitpunkt Informationen über das gesamte IR-Spektrum und ermöglicht dadurch die Detektion aller verwendeten IR-aktiven Gase (NH₃, NO, NO₂, N₂O, CO, CO₂, H₂O). Querempfindlichkeiten bestehen praktisch keine, da für jedes Gas, auf Grund unterschiedlicher Rotationsschwingungsspektren, eine spezifische Wellenzahl der sogenannte „Fingerprint“ zur Analyse verwendet wird.

Zur Durchführung von SSITKA-Experimenten (engl. steady-state-isotopic-transient-kinetic-analysis), bei denen Isotopen-markierte Gase (z.B. ¹⁵NH₃, ¹⁵N¹⁴N, ¹⁵NO) dosiert bzw. analysiert werden, wird ein Chemisch Ionisierendes Massenspektrometer (CIMS, Airsense 500, V & F) eingesetzt. Bei der chemischen Ionisation werden die Probenmoleküle im Gegensatz zur energie-reichen Elektronenstoß-Ionisation auf schonende Weise mit sogenannten Quellgasionen (Hg⁺, Kr⁺ und Xe⁺) ionisiert [124] (Anhang, Tabelle 10-1). Als Trennfeld kommt ein Quadrupol-System zum Einsatz. Zur Detektion wird ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) verwendet. Mögliche Fehler ergeben sich durch ein Drift-Verhalten, welches mehrere Ursachen haben kann, z.B. zeitlich veränderbare Emission von Elektronen aus dem Filament und eine sich

damit zeitlich ändernde Ionenausbeute. Weitere Gründe für eine Signaldrift werden durch Verdampfen oder Korrosion des Filament-Materials hervorgerufen. Querempfindlichkeiten ergeben sich bei gleichen Massen z.B. CO_2 (44 m/z) und N_2O (44 m/z). Des Weiteren können Signal-Verfälschungen bei hohen Konzentrationen und sehr geringen Massendifferenzen z.B. $^{14}\text{N}_2$ (28 m/z) und $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ (29 m/z) auftreten.

5 Experimenteller Teil

5.1 Präparation und Charakterisierung der Katalysatoren

Zur Herstellung der Katalysatoren wird ein kommerzielles BEA-Zeolith-Pulver (SüdChemie AG, München) in der H-Form als Träger verwendet. Die Struktur und das Kanalsystem des BEA-Zeolith sind im Anhang Abbildung 10-1 am Beispiel einer Einheitszelle dargestellt. Die H-Form eignet sich besonders, da hier nur geringste Verunreinigungen, z.B. an Natrium oder Ammoniumnitrat, aus dem Herstellungsprozess enthalten sind. Diese Verunreinigungen könnten zu ungewollten Nebenreaktionen bei den Experimenten führen.

Die Beschichtung mit der Aktivkomponente Eisenoxid erfolgt nach der sogenannten Incipient-Wetness-Methode (IW-Methode), d.h. einer Tränkung ohne Lösungsmittel-Überschuss. Vor der eigentlichen Imprägnierung wird in Versuchen die H₂O-Aufnahmefähigkeit der H-BEA-Zeolithe bestimmt. Hierfür wird 1 g Pulver mit destilliertem Wasser beträufelt, bis der Zeolith sichtbar kein Wasser mehr aufnimmt. Aus der verbrauchten Menge an Wasser und der Probeneinwaage an H-BEA ergibt sich die Wasseraufnahmefähigkeit in [g Wasser/g Zeolith] (Tabelle 5-1).

Des Weiteren sollten die eingesetzten Salze bei Raumtemperatur thermodynamisch stabil, ungiftig und nicht explosiv sein. Zudem sollten die Vorstufen bei einer Temperatur unterhalb 500 °C in das katalytisch aktive Oxid überführt werden können, um thermische Alterung des Trägermaterials zu verhindern. Nachdem mit Hilfe entsprechender Stoffdaten sechs Salze

Experimenteller Teil

ausgewählt wurden, werden alle Salze mittels Thermogravimetrie analysiert, um den Kristallwassergehalt zu bestimmen und die Zersetzungstemperatur zu ermitteln (Anhang, Tabelle 10-2).

Tabelle 5-1: Wasseraufnahmekapazität der verwendeten Zeolithträger.

Bezeichnung	Molares Si/Al-Verhältnis	Wasseraufnahmefähigkeit (g H₂O/g Zeolith)
H-BEA-25 (SüdChemie)	12,5	1,30
H-BEA-50 (SüdChemie)	25	1,25
H-BEA-150 (SüdChemie)	75	1,10

Die genaue Kenntnis des Wassergehaltes ist wichtig, da bei der gewählten Herstellungsmethode die Menge des in den Katalysator eingebrachten Eisens durch die Einwaage der Fe-Vorstufe bestimmt und somit beispielsweise durch Kristallwasser verfälscht wird. Ziel ist es, die Trägermaterialien mit dem Katalysator zu imprägnieren und keinen Ionenaustausch durchzuführen, dieses Verfahren würde einen Überschuss an Lösungsmittel benötigen [77]. Im nächsten Schritt wird die Eisensalzlösung angesetzt, um im Anschluss mit dem Zeolith-Pulver vermengt zu werden. Eisen(III)nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) zeigte sich in einer Untersuchung an mit Eisen imprägnierten H-BEA-Katalysatoren bezüglich der Umsetzung an NO_x als eine vielversprechende Eisenvorstufe [125]. Der im Katalysator einzustellende Eisengehalt wird über die gelöste Menge an Eisensalz bestimmt.

Zur Herstellung einer Katalysatorcharge werden 5 g Zeolith und die benötigte Wassermenge nach Tabelle 5-1 eingesetzt, hierbei ist das im Eisennitrat vorhandene Wasser zu berücksichtigen. Nach der Tränkung der Zeolithe werden diese bei 105 °C 12 h lang getrocknet und anschließend 3 h bei 450 °C an Luft kalziniert. Dieser Prozess dient dem Überführen der Nitrate (Zersetzungstemperatur $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: 360 °C) in das für die Anwendung aktive

Oxid (Fe_xO_y). Die Nomenklatur der Katalysatoren erfolgt nach ihrem Trägersystem (H-BEA), dem der jeweilige Eisengehalt in Fe-Gewichtsprozent vorangestellt wird, z.B. 1Fe/H-BEA (Tabelle 5-2). Zur Kennzeichnung der Imprägnierung mit der $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung werde die beiden Komponenten Eisen und H-BEA durch den Schrägstrich getrennt, im Gegensatz zum ionenausgetauschten Katalysator hier erfolgt die Kennzeichnung durch den Bindestrich. Der zumeist eingesetzte BEA-Träger verfügt über ein molares Si/Al-Verhältnis von 12,5 welches im Probencode nicht explizit aufgezeigt wird. Davon abweichende Änderungen des Si/Al-Verhältnisses werden aber der Trägerbezeichnung nachgestellt, z.B. Fe/H-BEA-25 oder Fe/H-BEA-75.

Tabelle 5-2: Präparierte Katalysatoren, die verwendete Eisennitrat- und Wassermenge für 5 g Zeolith sowie die ermittelten Fe-Massengehalte.

Bezeichnung	m ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ / mg	m (H_2O) / mg	m (H-BEA) / mg
0,1Fe/H-BEA	36	6485	5000
0,25Fe/H-BEA	97	6460	5000
0,5Fe/H-BEA	180	6427	5000
0,75Fe/H-BEA	271	6391	5000
1Fe/H-BEA	361	6354	5000
1,5Fe/H-BEA	542	6282	5000
2Fe/H-BEA	722	6209	5000
10Fe/H-BEA	3614	5049	5000

Die zur Minderung auftretender Aktivitätsverluste in Folge hydrothermalen Alterung einsetzbaren Promotoren werden ebenfalls mit Hilfe von Salzlösungen durch die zuvor beschriebene Incipient-Wetness-Methode auf die Trägermaterialien aufgebracht. Hierbei werden zwei Variationen erprobt, nämlich das schrittweise Imprägnieren und die simultane Imprägnierung. Beim ersten Verfahren wird in einem ersten Schritt das Fe-Salz aufgebracht, der

Katalysator getrocknet, kalziniert, und im zweiten Schritt werden die Promotorsalze aufgetragen und erneut konditioniert. Bei der alternativen Vorgehensweise werden das Fe- und Promotorsalz gleichzeitig in der erforderlichen Wassermenge gelöst und simultan auf den H-BEA-Träger aufgebracht. Eine Auflistung der verwendeten Promotoren-Salze kann im Anhang Tabelle 10-3 entnommen werden, die Promotorgehalte werden von 0 - 10 Ma.-% variiert.

Mit Hinblick auf eine Anwendung in der Praxis werden die Katalysatoren bezüglich ihrer Übertragbarkeit auf ein kommerziell erhältliches Wabenkörpersysteme hin untersucht. Zur Analyse der Aktivität an keramischen Trägern im Labor kommen Bohrkerne aus Cordierit-Wabenkörpern (Zelldichte 300 cpsi, ohne Al_2O_3 -Grundierung) zum Einsatz. Um den Einfluss einer zumeist auf den Trägern vorhandenen Grundierung zu validieren, werden Substrate ohne und mit Al_2O_3 -Beschichtung verwendet. Die Wabenkörper werden 12 h lang bei 105 °C getrocknet und ihre Masse ohne Restfeuchtigkeit bestimmt. Zum Beschichten der monolithischen Wabenkörper wird die benötigte Menge an reinem Zeolith durch Mahlen in einer Kugelmühle auf eine Korngröße von $d_{50} = 5,4 \mu\text{m}$ zerkleinert. Die Größenverteilung wird mit Hilfe eines Partikelgrößenmessgerätes (Beckman Coulter LS 13-320) bestimmt, typische Partikelgrößenverteilungen für das H-BEA-Pulver und den gemahlene H-BEA zeigt Abbildung 6-37 im Abschnitt 6.5. Im Anschluss an die mechanische Bearbeitung erfolgt die Imprägnierung mittels IW-Methode, hierfür werden 10 g des gemahlene Pulvers verwendet. Nach dem Trocknen und Kalzinieren werden Pulver und destilliertes Wasser ($m_{\text{Zeolith}}/m_{\text{Wasser}} = 0,1$) unter ständigem Rühren in einem Becherglas (250 ml) zu einer Suspension vermischt. Die Bohrkerne werden durch mehrmaliges Eintauchen in die Suspension und Trocknen bei 105 °C beladen (ca. 15-mal). Durch Ausblasen der Kanäle mit Druckluft im Anschluss an die Tränkung wird das Verstopfen der Kanäle

verhindert. Die Beladung errechnet sich als Quotient aus der Massenzunahme (Masse – Trockenmasse) und dem Katalysatorvolumen; hierfür werden die Bohrkerne vereinfacht als Zylinder der Länge l und des Durchmessers d betrachtet. Die resultierenden Katalysatorsysteme werden analog den zuvor beschriebenen Pulverbeschichtungen als Fe/H-BEA bezeichnet, wobei der jeweilige Katalysator Fe-Massengehalt vorangestellt ist, gefolgt von der aufgetragenen Beladungsmengen in g/l in Klammern. In Tabelle 5-3 sind die unterschiedlichen Beschichtungssysteme, ihre Beladung und Zelldichte aufgelistet.

Tabelle 5-3: Präparierte Wabenkörpersysteme ($d = 22$ mm, $l = 28,5$ mm) und ihre Katalysatorbeladung.

Bezeichnung	Grundierung	Beladung/ g_{Fe}/Kat	Fe-Masse/ mg	Zelldichte/ cpsi
1Fe(87)/H-BEA	----	87	46	400
1Fe(97)/H-BEA a	----	97	1455	300
1Fe(82)/H-BEA	Al ₂ O ₃ (100g/l)	82	43	400
1Fe(120)/H-BEA	Al ₂ O ₃ (100g/l)	120	65	400

Maße und Zelldichte geändert für Motorenprüfstand (51 x 76,2 mm)

Als Referenzmaterialien dienen kommerziell verfügbare Katalysatorsysteme. Zum Einen wird ein V₂O₅/TiO₂/WO₃-Vollkatalysator mit einem Gehalt von 16 Ma.-% Titan, 7,7 Ma.-% Wolfram und 0,6 Ma.-% Vanadium verwendet, zum Anderen kommt ein gekaufter mit Eisen-Ionen ausgetauschter BEA-Zeolith (ZeochemPB, Zeochem AG) zum Einsatz. Der Zeolith wird in der Grundform Natrium-BEA (Na-BEA) hergestellt und einem Ionenaustausch unterzogen. Der Fe-BEA-Zeolith besitzt einen Fe-Massengehalt von 1,6 Ma.-% Eisen, was bei einem molaren Si/Al-Verhältnis von 14 etwa einem Ionenaustauschgrad von 100 % entspricht. Zur Untersuchung von Pulverproben werden dem Vanadiumoxidhaltigen Vollextrudat Stücke entnommen. Diese werden gemahlen,

granuliert (Pressagglomeration, 40 MPa, 2 min) und auf die Körnung 125-250 μm fraktioniert. Als Referenz für die beschichteten Wabenkörpersysteme werden dem Vanadiumoxidhaltigen Vollkeramikkatalysator (Zelldichte 300 cpsi) passende Bohrkerne ($d = 22 \text{ mm}$, $l = 28,5 \text{ mm}$) entnommen. Die auf Zeolith basierende Referenz wird als Pulver erworben und ebenfalls gepresst, granuliert und fraktioniert.

5.2 Durchführung der Untersuchungen zur SCR-Aktivität

Zur Bewertung der SCR-Aktivität der Katalysatoren werden diese an einer Laborapparatur in synthetischem Diesel-Modellabgas untersucht. Die Anlage besteht im Wesentlichen aus den vier Funktionsbereichen Eduktdosierung, Reaktoreinheit, Analytik und Anlagensteuerung (Abbildung 5-1). Durch den Austausch der Reaktoreinheit lassen sich sowohl Pulver- als auch Wabenkörper-Systeme analysieren.

Als Reaktionsgasmischung wird ein synthetisches Abgas verwendet, welches durch Mischen der einzelnen Komponenten aus Vorratsbehältern (AirLiquide) bereitgestellt wird. Zur unabhängigen Regelung der Gasströme dienen thermische Massendurchflussregler (MKS Instruments). Über zwei auf 150 °C beheizte und ca. 1 m lange Edelstahlleitungen, Innendurchmesser $d_i = 4 \text{ mm}$, werden die einzelnen Gasmischungen zum Reaktor geführt und erst unmittelbar vor dem Reaktoreingang zusammengeführt. Die erste Leitung dient der Dosierung von N_2 , NH_3 , NO , CO und CO_2 . Durch die zweite Leitung erfolgt die Bereitstellung von O_2 und N_2 . Diese Art der Gasführung verhindert für den Fall der Standard-SCR-Reaktion im Zuleitungssystem die Oxidation von NO durch O_2 . Der Anteil an gebildetem NO_2 liegt unter 5 Vol.-% bzgl. der dosierten Gesamtstoffmenge an Stickstoffoxiden. Optional kann Wasserdampf durch die

katalytische Umsetzung von H_2 und O_2 an einem in der zweiten Leitung platzierten mit Platin beschichteten Waben-Katalysator (Pt-Beladung 90 g/ft^3 , Zelldichte 300 cpsi , $d = 22 \text{ mm}$, $l = 50 \text{ mm}$) erzeugt werden.

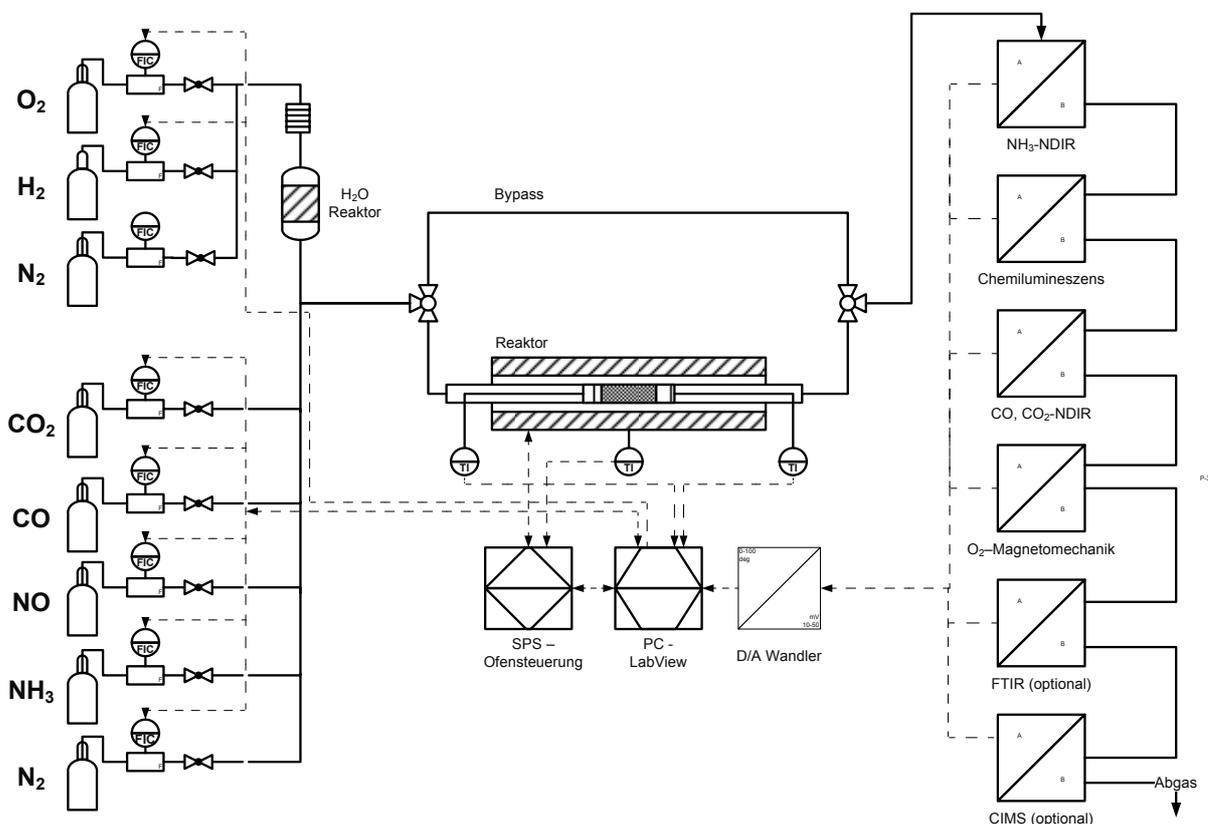


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung der Laborapparatur für die SCR-Untersuchungen.

Zur Variation des NO_2 -Anteils („schnelle-SCR-Reaktion“) kann der NO -Gasstrom vor Eintritt in die erste Gasleitung entkoppelt werden und ebenfalls über die zweite Gasleitung geführt werden, um am vorhandenen mit Platin beschichteten Wabenkörper oxidiert zu werden. Das gewünschte molare NO/NO_2 -Verhältnis wird über die Temperatur des Pt-Katalysators eingestellt (Abbildung 10-2, Anhang). Hinter der Reaktoreinheit befinden sich die in Reihe geschalteten Analysengeräte. Alle Analysengeräte sowie die Bypass-Ventile und die Reaktortemperatursteuerung werden über die Software LabView 7.1 (National Instruments, Nashville) angesteuert und ausgelesen.

5.2.1 SCR-Messungen von Pulver- und Wabenkörper-Katalysatoren

Die Messungen an Katalysatorpulvern werden in einem Quarzglasreaktor ($d_i = 8 \text{ mm}$, $l = 700 \text{ mm}$) durchgeführt, in den das katalytisch aktive Material als Granulat mittig eingebracht wird. Aktivitätsmessungen an Wabenkörpern werden in einem Quarzglasreaktor mit dem Durchmesser $d_i = 24 \text{ mm}$ und einer Länge $l = 750 \text{ mm}$ durchgeführt. Bei den monolithischen Mustern wird auf Grund der höheren Strömungsgeschwindigkeit eine etwas längere Vorheizstrecke benötigt, so dass die Katalysatoren etwa im zweiten Drittel des Reaktors stromabwärts platziert werden. Bei beiden Versuchsaufbauten wird darauf geachtet, dass die Differenz zwischen der Katalysator-Eingangs- und Ausgangstemperatur (T_{ein} , T_{aus}) unterhalb von 10 K liegt. Dabei ist zumindest bei den Pulver-Experimenten die Annahme des idealen Strömungsrohres sowohl für das Leerrohr als auch die Festbettschüttung, wie durch die Berechnung der Bodenstein-Zahl Bo im Anhang Tabelle 10-2 gezeigt werden kann, gerechtfertigt ($Bo > 100$). Im Falle des größeren Reaktorquerschnittes für die Untersuchungen an den Wabenkatalysatoren ergeben sich für die Bo -Zahl Werte von 15-25. Hier ist die Annahme des idealen Strömungsrohres nicht mehr treffend. Die Beheizung der Reaktoren erfolgt über einen Ofen mit Widerstandsheizung (Horst, Lorsch). Der Bypass erlaubt es, die Gasmischung direkt in die Analytik zu leiten, um die Anfangsstoffmengen der zu dosierenden Gase einzustellen. Über Ni/CrNi-Thermoelemente werden die Temperaturen jeweils mittig im Reaktor etwa 2 mm vor und hinter dem Katalysator ermittelt. Alle Gasleitungen bestehen aus Edelstahl ($d_i = 4 \text{ mm}$) und werden ebenfalls auf 150 °C beheizt. Hierdurch wird die Bildung von Ammoniumnitrat bzw. die Kondensation von Wasserdampf verhindert.

Um bei den Pulver-Untersuchungen einen Austrag an Katalysatormaterial zu vermeiden und einen möglichst geringen Gegendruck zu realisieren, werden die

Katalysator-Pulver zu Beginn der Experimente granuliert. Dabei wird das Pulver in einer Standpresse zwei Minuten lang einem Druck von 40 MPa ausgesetzt und anschließend mit entsprechenden Sieben auf die Größe 125 bis 250 μm fraktioniert. Eine Änderung in der Struktur bzw. der BET-Oberfläche kann nicht festgestellt werden. Das Granulat wird in Form einer Festbett-schüttung in den oben beschriebenen Quarzglasreaktor eingebracht und mittels Quarzwolle vor und hinter der Schüttung gegen Austrag gesichert.

Da die zeolithischen Materialien in Voruntersuchungen eine hohe NH_3 -Speicherfähigkeit zeigen, 100 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ Zeolith bei 250 $^\circ\text{C}$, werden für die SCR-Messungen lediglich 200 mg Katalysator eingesetzt. Hierdurch wird zum Einen die NH_3 -Speicherfähigkeit herabgesetzt, und zum Anderen die Zeitspanne zum Erreichen des für die Auswertung jeweils herangezogenen stationären Zustands verringert.

Die Wabenkörper-Untersuchungen werden an Monolithen ($d = 22$ mm und $l = 28,5$ mm, Cordierit, 300 cpsi) durchgeführt. Die Referenzmuster werden kommerziell verfügbaren Keramik-Extrudaten ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$) entnommen (siehe Abschnitt 5.1).

Zu Beginn jeder Untersuchung werden die Katalysatoren zur Desorption eventuell auf der Oberfläche befindlicher Spezies auf 500 $^\circ\text{C}$ erhitzt und 30 min lang mit Stickstoff überströmt. Im Anschluss an diese Konditionierung, durch die reproduzierbare Versuchsbedingungen garantiert werden, wird ein zuvor eingestelltes Gasgemisch in den Reaktor geleitet. Die SCR-Untersuchungen werden bei 500 $^\circ\text{C}$ begonnen, und anschließend wird in Schritten von 50 K bis auf 150 $^\circ\text{C}$ abgekühlt. Die nachfolgende Temperaturstufe wird etwa 15 min nach Erreichen eines stationären Betriebspunktes eingestellt. Die Durchführung der Versuche zur Oxidationsfähigkeit der Katalysatoren bezüglich der Gas-komponenten NO und NH_3 verläuft analog den oben genannten SCR-

Untersuchungen. Die Zusammensetzung der Gasmischungen für die unterschiedlichen Messbedingungen sind in Tabelle 5-4 aufgeführt.

Tabelle 5-4: Bezeichnung und Volumenanteile der Gasspezies für die SCR- und Oxidations-Untersuchungen.

Experiment	(NO) / ppm	(NO ₂) / ppm	(NH ₃) / ppm	(CO) / ppm	(O ₂) / Vol.-%	(CO ₂) / Vol.-%	(H ₂ O) / Vol.-%	Balance
Standard-SCR	500	—	500	—	5	—	—	N ₂
“Schnelle”- SCR	250	250	500	—	5	—	—	N ₂
“Reale”-SCR	500	—	500	1000	5	5	5	N ₂
SSITKA-SCR	500	—	500	—	5	—	—	Ar
NO _x -Oxidation	500	—	—	—	5	—	—	N ₂
NH ₃ -Oxidation	—	500	—	—	5	—	—	N ₂

Die Raumgeschwindigkeit (RG) bezogen auf Standardbedingungen bezüglich Temperatur und Druck (STP) beträgt sowohl bei den Pulver- als auch bei den Wabenkörperuntersuchungen etwa 50.000 h⁻¹, entsprechend einem Gesamtvolumenstrom von 500 ml/min für die Pulver-Katalysatoren bzw. 6000 ml/min bei den Wabenkörper-Proben.

5.2.2 Auswertung und Beurteilung der Messdaten

Zur Beurteilung der Ergebnisse der SCR-Messungen werden der Umsatz an NO_x (U(NO_x)) und NH₃ (U(NH₃)) sowie die Selektivität an N₂O (S(N₂O)) herangezogen, die gemäß folgender Gleichungen definiert sind:

$$U(i) = \frac{c(i)_{\text{ein}} - c(i)_{\text{aus}}}{c(i)_{\text{ein}}} \quad i = \text{NO}_x; \text{NH}_3 \quad (5-1)$$

$$S(\text{N}_2\text{O}) = \frac{2 \cdot c(\text{N}_2\text{O})_{\text{aus}}}{c(\text{NO}_x)_{\text{ein}} - c(\text{NO}_x)_{\text{aus}}} \quad (5-2)$$

Als weiteres Kriterium zur Charakterisierung der jeweiligen Katalysator-Aktivität dient das Zulaufverhältnis α , welches definiert ist als die eingesetzte Konzentration an NH_3 bezogen auf die zu reduzierende Konzentration an NO_x , Gleichung (5-3).

$$\alpha = \frac{c_{\text{NH}_3, \text{ein}}}{c_{\text{NO}_x, \text{ein}}} \quad (5-3)$$

Als Maß für die Kontaktzeit der Volumenelemente mit dem Katalysator dient die Raumgeschwindigkeit. Sie ist definiert als das Verhältnis von Abgasvolumenstrom zu Katalysatorvolumen, Gleichung (5-4). Der Abgasvolumenstrom wird auf Standardbedingungen (STP) bezogen.

$$\text{RG} = \frac{\dot{V}_{\text{Abgas, STP}}}{V_{\text{Katalysator}}} \quad [\text{h}^{-1}] \quad (5-4)$$

Eine weitere Größe, die die Beurteilung der Effektivität der insgesamt vorliegenden aktiven Zentren der Katalysatoren erlaubt, ist die scheinbare „Turnover Frequency“ (TOF). Sie gibt die Menge an umgesetzter Spezies in Bezug auf die aktive Katalysator-Komponente an und setzt voraus, dass alle Zentren für das Gas zugänglich sind. Der TOF-Wert berechnet sich aus der umgesetzten Stoffmenge an NO_x , dem Gesamtvolumenstrom \dot{V} , dem Molvolumen (STP), der Katalysatormasse m_{ges} , dem Massenanteil der Aktivkomponente m_{akt} (Fe oder V) und der Molmasse M des Eisens bzw. Vanadiums gemäß Gleichung (5-5).

$$\text{TOF} = \frac{\text{Volumenanteil}_{\text{Spezie } i} (\text{ppm}) \cdot \dot{V}_{\text{ges}} \left(\frac{\text{ml}}{\text{s}} \right)}{24000 \left(\frac{\text{ml}}{\text{mol}} \right) \cdot \frac{m_{\text{ges}} (\text{g}) \cdot \frac{m_{\text{akt}} (\%) }{100}}{M_{\text{Fe, V}} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)}} \quad [\text{s}^{-1}] \quad (5-5)$$

Das Kriterium von Monti und Baiker [126] erlaubt es, die Wahl der verwendeten Versuchsparameter bei der temperaturprogrammierten Reduktion zu überprüfen (Abschnitt 4.1). Das Kriterium beruht auf Messungen zur temperaturprogrammierten Reduktion von NiO. Die Autoren definieren eine Kennzahl KMB (Gleichung (5-6)) mit deren Hilfe die Wahl der experimentellen Parameter in Hinblick auf die Aussagekraft (Tabelle 5-5) überprüft werden kann:

$$KMB = \frac{S_0}{V \cdot c_0} \quad (5-6)$$

Tabelle 5-5 : Monti-Baiker-Kriterium und Bedingungen für die HTPR-Experimente.

Katalysator	Monti-Baiker Kriterium	Einwaage Fe mg	Volumenstrom ml/min	H ₂ Vol.-%
0,25Fe/H-BEA	34	3,5	100	5
0,5Fe/H-BEA	25	2,6	100	5
1Fe/H-BEA	49	5,0	100	5
2Fe/H-BEA	67	6,9	100	5
10Fe/H-BEA	86	8,9	100	5
Fe-BEA	95	9,9	100	5
α -Fe ₂ O ₃	68	7	100	5

Hierbei ist S_0 die Menge an reduzierbarer Substanz in mol, V der Gesamtvolumenstrom in ml/s und c_0 die anfängliche Wasserstoffkonzentration. Für Heizraten zwischen 0,1 und 0,3 K/s sollte KMB zwischen 55 und 140 s liegen. Dann ist gewährleistet, dass der H₂-Verbrauch einerseits hoch genug ist, um detektierbar zu sein, andererseits aber stets ein ausreichender H₂-Partialdruck als Triebkraft der Reaktion erhalten bleibt.

5.2.3 Untersuchungen am Motorprüfstand

Zur praxisnahen Einschätzung der SCR-Aktivität eines ausgewählten Fe/H-BEA-Katalysators werden Untersuchungen an einem Motorenprüfstand durchgeführt. Bei den Tests kommt ein Motor der Firma Liebherr (Typ 934s, Leistung 115 kW) zum Einsatz, der mit einem dem SCR-Katalysator vorgeschalteten Diesel-Oxidationskatalysator ausgestattet ist. Im Anschluss an die DOC-Einheit befindet sich eine Dosiereinheit für die wässrige Harnstoff-Lösung (HWL, „AdBlue“). Diese besteht aus einem Steuergerät (Johnson-Matthey/HJS), einer Pumpe (UDS 2.5, Grundfos), einer Dosierdüse (Fleetguard) und einem NO_x-Sensor (Smart-Sensor, Siemens/NGK).

Als Katalysator kommt ein nach der in Abschnitt 5.1 beschriebenen Vorgehensweise beschichteter 1Fe(97)/H-BEA-Wabenkörper zum Einsatz. Der aus Cordierit bestehende Wabenkörper mit einer Zelldichte von 300 cpsi und einem Volumen von 0,15 l besitzt eine Katalysatorbeladung von 97 g/l Fe. Parallel zu diesem Forschungsmuster, wird im selben Abgasstrang ein Wabenkörper aus Cordierit ohne Al₂O₃-Grundierung (Volumen 2,5 l) mit einer Zelldichte von 400 cpsi, auf den eine kommerzielle V₂O₅/WO₃/TiO₂-Beschichtung aufgebracht ist, implementiert. Zur Beschichtung selbst sind keine weiteren Angaben bekannt.

Die Raumgeschwindigkeiten bei diesem Experiment liegen je nach Versuchsbedingungen zwischen 50.000 h⁻¹ bei 200 °C und 75.000 h⁻¹ bei 450 °C, die genauen Angaben bezüglich Temperatur, Raumgeschwindigkeit und NO_x-Konzentration finden sich in Tabelle 5-6.

Der in eigener Herstellung präparierte Katalysator ein deutlich kleineres Volumen aufweist, wird dem Abgasvolumenstrom über ein angeflanshtes T-Stück ein definierter Teilstrom in der Art abgezweigt, dass die Raumgeschwindigkeit an beiden SCR-Katalysatoren gleich groß ist. Zur Analyse von

Experimenteller Teil

NO_x wird ein Chemilumineszenzdetektor (MEXA 1170 NX, Horiba) verwendet, außerdem kommt ein Multikomponentengerät (AMA 2000, Pierburg) für die Komponenten CO, CO₂ und HC (NDIR-Technik bzw. Flammenionisations-detektion, FID) zum Einsatz.

Tabelle 5-6: Gemessene Parameter aus dem Prüfstandsversuch mit realem Motor.

T / °C	RG / h⁻¹	Vol.-Anteil (NO_x)^a / ppm	NO_x-Verhältnis c(NO₂)/c(NO_x)^b
200	53.500	410	0.13
250	55.000	565	0.28
275	56.000	645	0.35
300	58.000	690	0.44
325	60.000	675	0.53
350	62.500	700	0.55
375	63.500	715	0.51
400	66.000	740	0.39
425	67.500	750	0.38
450	70.500	825	0.30

a.)NO_x-Rohemissionen des Motors

b.)NO₂/NO_x-Verhältnis hängt von der DOC-Aktivität ab, die Raumgeschwindigkeit am DOC variiert von 100.000 bis 150.000 h⁻¹

Die relevanten Parameter für Emission, Temperatur und Druck werden an definierten Stellen (M₁ bis M₅, Abbildung 5-2) gemessen. Hierbei entsprechen die Werte an Position M₁ den Motorrohmissionen, M₂ und M₄ den Emissionen vor und M₃ bzw. M₅ denen nach den SCR-Katalysatoren. Die jeweiligen Temperaturen werden über Ni/CrNi-Thermoelemente ermittelt und durch Änderung der Motorbetriebspunkte eingestellt.

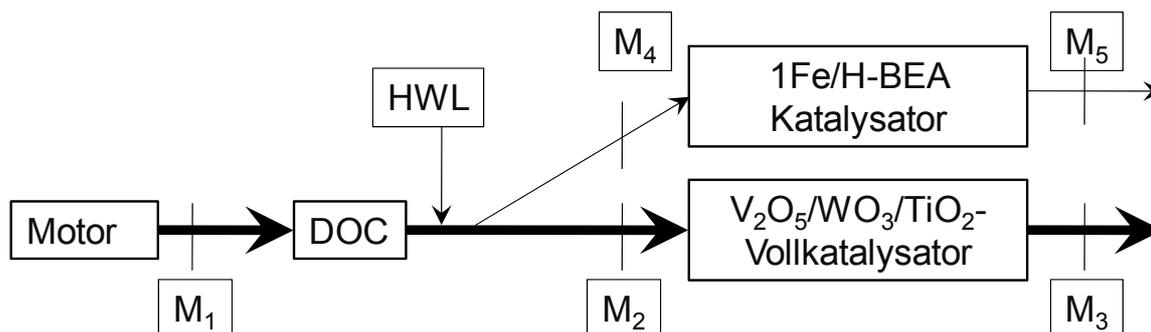


Abbildung 5-2: Schematischer Aufbau des Motorprüfstandversuchs.

5.3 Hydrothermale- und SO₂-Alterung

Um Alterungseinflüsse möglichst realistisch nachzustellen, durchlaufen die effektivsten Katalysator-Pulver eine hydrothermale Alterung und im Falle des für den Motorprüfstand ausgewählten Katalysators zusätzlich eine SO₂-Alterung. Die Alterung wird an einer speziellen Anlage, bestehend aus Dosiereinheit und einem Ofen (Heraeus), durchgeführt. Bei der hydrothermalen Alterung werden die Katalysatorpulver vor dem Granulieren in einem Keramik-Schiffchen (Einwaage: 5 g) mittig im Quarzglas-Reaktor platziert. Der Reaktor (l = 750 mm, di = 22 mm) wird während der 24 h andauernden hydrothermalen Alterung kontinuierlich mit einer Luft/Wasserdampf-Atmosphäre (78 Vol.-% N₂, 12 Vol.-% O₂ und 10 Vol.-% H₂O) durchströmt; der Gesamtvolumenstrom beträgt 1000 ml/min (STP). Als Alterungs-temperaturen werden 550 °C als die zulässige Spezifikation für Vanadiumhaltige Katalysatoren bzw. 800 °C als mögliche Abgastemperatur bei einer unkontrollierten DPF-Regeneration, bei der ein SCR-Katalysator der DPF-Einheit nachgeschaltet wäre, eingestellt. Wasserdampf wird analog des Prüfaufbaus zur Untersuchung an Pulverkatalysatoren durch Oxidation von H₂ mit O₂ an einem auf 250 °C temperierten Platinkatalysator (400 cpsi, 90 g/ft³) erzeugt (siehe Abschnitt 5.2.1).

Die SO₂-Alterung wird bei 300 °C in einer Gasmatrix bestehend aus 10 ppm SO₂ und 10 Vol.-% O₂ in Stickstoff durchgeführt. Das zu alternde Katalysatorpulver wird hierbei im Gegensatz zur hydrothermalen Alterung als Festbettschüttung im Reaktor platziert. Bei der über 48 h andauernden Alterung dient N₂ als Trägergas, und der Volumenstrom beläuft sich auf 1000 ml/min (STP). Die Temperatur wird über Ni/CrNi-Thermoelemente, die mittig im Reaktor platziert sind, geregelt. Die Gase werden mittels thermischem Durchflussregler (MKS Instruments, München) dosiert.

5.4 SSITKA-Experimente

Die SSITKA-Versuche (engl., steady state isotopic transient kinetic analysis) werden in Abschnitt. 5.2.1 in der oben beschriebenen Laborapparatur im Reaktor für Pulverexperimente durchgeführt. Im Gegensatz zu den Aktivitätsmessungen dient hier Argon als Trägergas (500 ml/min) und ermöglicht so die N₂-Analyse. Das chemisch-ionisierende Massenspektrometer dient zur Identifizierung und Quantifizierung der erwarteten Spezies ¹⁴N¹⁴N, ¹⁴N¹⁵N, ¹⁴N¹⁴NO und ¹⁵N¹⁴NO. Hierbei wird zur Kalibrierung die Annahme getroffen, dass die isotopen-markierten Spezies (E_{ion} = ¹⁴N¹⁵N, ¹⁴N¹⁵NO) sich wohl in ihrer Masse aber nicht in ihren chemischen Eigenschaften von den Spezies ¹⁴N¹⁴N und ¹⁴N¹⁴NO unterscheiden und somit die Ionisierungsenergie in der gleichen Größenordnung liegt. Des Weiteren wird durch den Einsatz von 3 Ionisierungsgasen ein breites Spektrum von etwa 10 bis ca. 18 eV abgedeckt. Nach der Konditionierung (500 °C, 30 min) wird die Temperatur auf 250 °C abgekühlt und das Reaktionsgemisch (500 ppm NH₃, 500 ppm NO, 5 Vol.-% O₂, Ar-Balance) aufgegeben. Durch ein Dreiwegeventil direkt vor dem NH₃-Massendurchflussregler wird bei gleichbleibender Dosierung ein Umschalten

zwischen $^{14}\text{NH}_3$ (Reinheit 2.5) und isotopenmarkiertem Ammoniak ($^{15}\text{NH}_3$, Linde, Reinheit 2.5) ermöglicht.

5.5 TPD-Untersuchungen

Durch die Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) der Komponenten NO und NH_3 werden sowohl Anzahl als auch Stärke der Bindung adsorbierter Spezies an aktiven Zentren ermittelt. Diese Größen sind für das bessere Verständnis der auf der Oberfläche ablaufenden SCR-Reaktionsschritte bedeutsam. Hierbei lässt sich die Anzahl der chemisorbierten Teilchen durch Integration des erhaltenen Konzentrationsverlaufs über die Temperatur berechnen.

$$n_{\text{des}} = \frac{\dot{V}}{V_m} \cdot 10^{-6} \cdot \int_{T_a}^{T_e} c_i^{\text{aus}} dT \quad (5-7)$$

Die desorbierte Stoffmenge n_{des} ergibt sich aus V_m und \dot{V} für das molare Volumen bzw. dem Gesamtvolumenstrom, so wie den Größen $c_{i,\text{aus}}$, T_e und T_a die der gemessenen Konzentration an Spezies i bzw. der Anfangs- und Endtemperatur der Desorption entsprechen.

Das Auftreten verschiedener Desorptionssignale weist auf die Anwesenheit verschiedener Adsorptionszentren bzw. auf unterschiedliche Bindungsordnungen hin, wobei die Lage der Banden von der jeweiligen Aktivierungsenergie der Desorption und Frequenz der Schwingung des adsorbierten Teilchens kurz vor dem Ablösen vom Adsorbens abhängt.

Zu Beginn der Desorptionsexperimente werden die Proben, um eventuell adsorbierte Spezies zu entfernen, im Stickstoffstrom bei 500 °C (30 min) ausgeheizt und im Anschluss auf die Sorptionstemperatur von 50 °C abgekühlt.

Experimenteller Teil

Nach dem Konditionieren werden die Proben mit der zu untersuchenden gasförmigen Spezies gesättigt (Tabelle 5-7) und im Anschluss im N₂-Strom gespült. Daraufhin wird mit einer konstanten Heizrate (10 K/h) auf 600 °C geheizt, wobei die desorbierten Spezies kontinuierlich gasanalytisch erfasst werden.

Tabelle 5-7: Bezeichnung und Volumenanteile der Gasspezies für die NO- und NH₃-TPD-Untersuchungen.

Bezeichnung	Versuchsbedingungen	Volumenstrom
NO-TPD	1000 ppm NO, Balance N ₂	500 ml/min
NH ₃ -TPD	1000 ppm NH ₃ , Balance N ₂	500 ml/min

6 Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

6.1 Aktivität der Referenzsysteme

Das derzeit im SCR-Bereich am häufigsten eingesetzte Katalysatorsystem $V_2O_5/TiO_2/WO_3$ wird in dieser Arbeit als Referenzmaterial verwendet. Des Weiteren kommt für eine vergleichende Gegenüberstellung mit dem in der vorliegenden Studie imprägnierten BEA-Träger ein kommerzieller ionenausgetauschter Fe-BEA-Zeolith (ZeochemPB-Fe, Zeochem AG, Ütikon) zum Einsatz. Weitere Angaben zu den verwendeten Referenzen finden sich in Abschnitt 5.1. Alle Katalysatorsysteme werden nach der in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Methode in einem Integralreaktor unter Standard-SCR-Bedingungen (Tabelle 5-4) untersucht. Die Standardabweichung bei den Messungen beträgt bis zu 5 % ausgehend von den Anfangsvolumenanteilen. Die für die Referenzen $V_2O_5/TiO_2/WO_3$ und Fe-BEA erhaltenen NO_x - und NH_3 -Umsätze sowie die N_2O -Volumenanteile sind in Abbildung 6-1 bzw. Abbildung 6-2 dargestellt. Beim Fe-BEA-System (Abbildung 6-2) ergeben sich bei 200 bzw. 250 °C NO_x -Umsätze von 40 und 65%. Im Bereich oberhalb 300 °C zeigt der Fe-BEA-Katalysator NO_x -Umsätze, die konstant bei etwa 85 % liegen, was gegenüber dem Vanadium-Katalysator einen um 10 % verminderten Umsatz bedeutet. Im Gegensatz hierzu liegt seine SCR-Aktivität im Temperaturbereich unterhalb 350 °C aber deutlich über der des Vanadiumoxid-Systems.

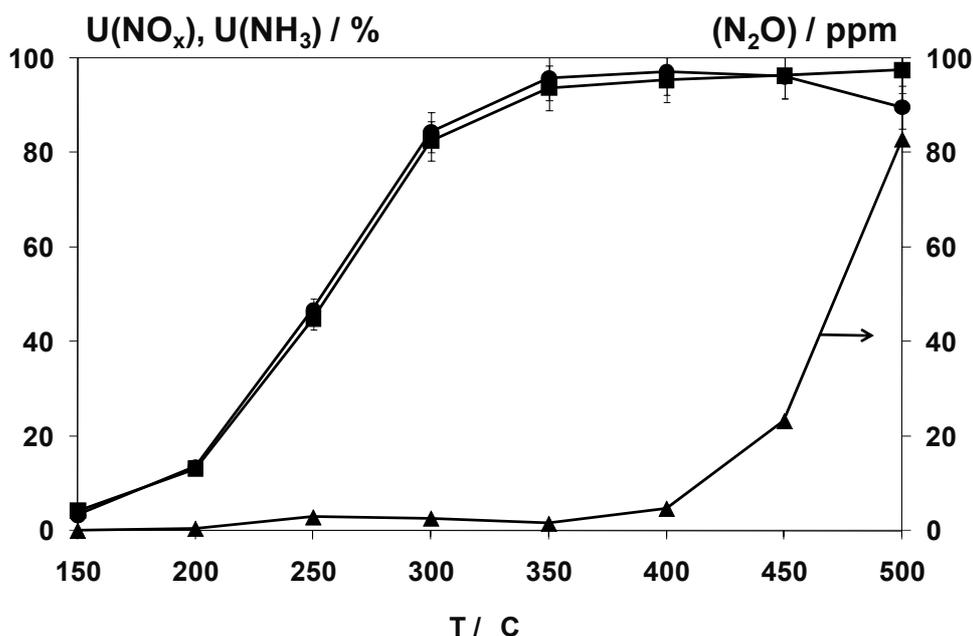


Abbildung 6-1: Umsatz an NO_x und NH₃ sowie Volumenanteile an N₂O bei der Standard-SCR-Reaktion am V₂O₅/TiO₂/WO₃-Katalysator (U(NO_x) (●), U(NH₃) (■), (N₂O) (▲)). Standard-SCR-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 500$ ml/min, $RG = 50.000$ h⁻¹, $m_{Kat} = 200$ mg.

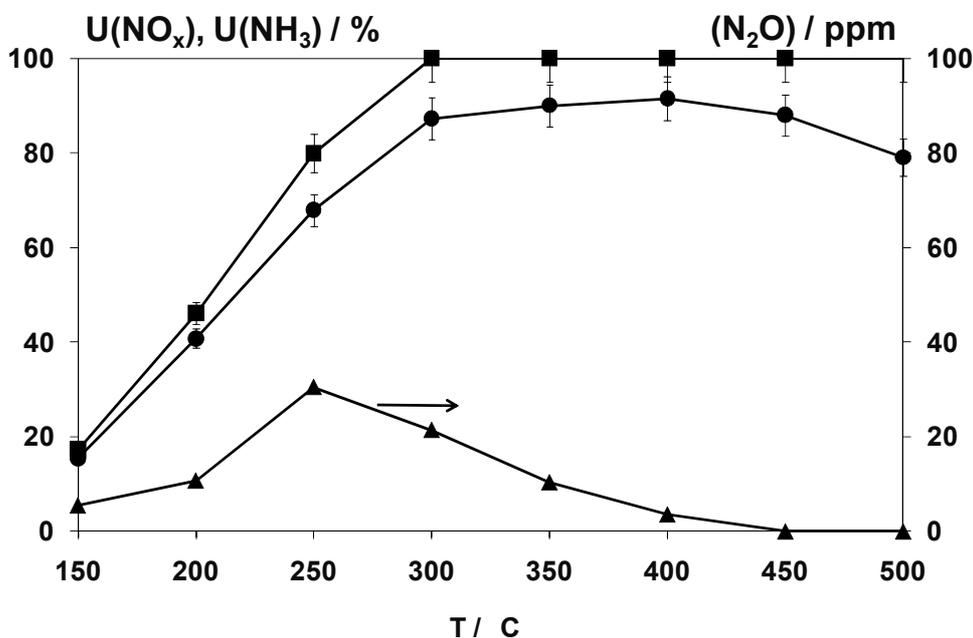


Abbildung 6-2: Umsatz an NO_x und NH₃ sowie Volumenanteile an N₂O bei der Standard-SCR-Reaktion am Fe-BEA-Katalysator (U(NO_x) (●), U(NH₃) (■), (N₂O) (▲)). Standard-SCR-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 500$ ml/min, $RG = 50.000$ h⁻¹, $m_{Kat} = 200$ mg.

Als wesentlicher Unterschied zwischen dem Vanadiumoxid-haltigen Katalysator und der Zeolith-Referenz ist der höhere Umsatz des Reduktionsmittels Ammoniak zu nennen, weshalb an der Zeolith-Probe auch bei hohen Temperaturen nicht die NO_x -Konversionen des Vanadium-Systems erreicht werden. Ursachen für diesen Mehrverbrauch können in der NH_3 -Oxidation sowie anderen Reaktionspfaden der SCR-Reaktion liegen. Der beim $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ -Katalysator bei allen Temperaturen im Verhältnis von 1:1 stattfindende stöchiometrische Verbrauch an NO_x und NH_3 kann beim Fe-BEA-Zeolith anfangs noch beobachtet werden, bei Temperaturen oberhalb $250\text{ }^\circ\text{C}$ weicht der Fe-BEA-Katalysator aber von der äquimolaren Umsetzung ab.

6.2 Fe/H-BEA-Katalysatoren

Frühere Untersuchungen [127] zeigten, dass der Zeolith H-BEA einen sehr effektiven Träger für Katalysatoren in Bezug auf eine heterogen katalysierte Reaktion darstellt. Zudem hat sich herausgestellt, dass die Imprägnierung des Zeoliths unter Verwendung einer wässrigen Lösung von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ zu vielversprechenden Aktivitäten bei der SCR-Reaktion führt [125].

Neben den in Abschnitt 4.1 aufgezeigten Charakterisierungsmethoden werden zur Untersuchung des optimalen Katalysatoranteils unterschiedliche Eisengehalte eingestellt (Abschnitt 5.1, Tabelle 5-2), die Menge an Eisen wird hierbei über 2 Größenordnungen variiert (0 - 10 Ma.- %). Alle Katalysatoren werden durch Tränkung ohne Wasserüberschuss präpariert und bei $450\text{ }^\circ\text{C}$ 3 h kalziniert. Des Weiteren werden die NH_3 - und NO_x -Oxidationseigenschaften der Katalysatoren untersucht. Diese Informationen werden für die Auswahl des Katalysators benötigt, da z.B. die NH_3 -Oxidation zur Verringerung des zur Verfügung stehenden Reduktionsmittels führt und somit unerwünscht ist.

Hingegen handelt es sich bei der NO-Oxidation, sofern das molare Verhältnis von NO_2 zu NO_x den Wert 0,5 nicht überschreitet, um eine wünschenswerte Eigenschaft der Katalysatoren.

6.2.1 Charakterisierung der verwendeten Fe/H-BEA-Träger

In Abbildung 6-3 sind die durch Stickstoff-Physisorption (Abschnitt 4.1) ermittelten BET-Oberflächen des reinen H-BEA-Pulvers und der Fe/H-BEA-Katalysatoren dargestellt. Zur Vervollständigung sind in Tabelle 6-1 die BET-Oberflächen sowie die durch Atomabsorptionsspektroskopie ermittelten Fe-Massengehalte der Proben tabelliert.

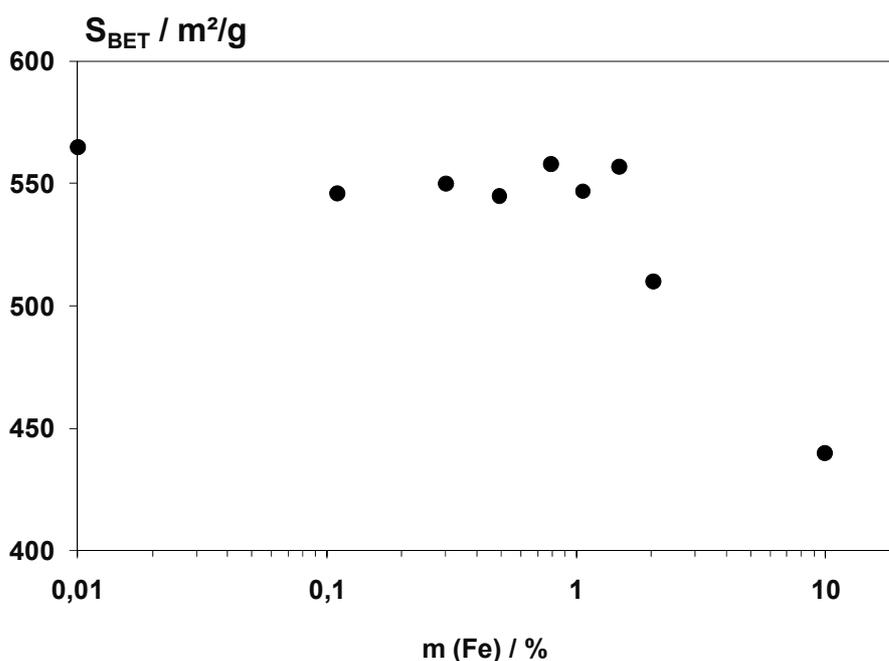


Abbildung 6-3: BET-Oberfläche der präparierten Fe/H-BEA-Katalysatoren.

Aus Abbildung 6-3 geht hervor, dass die BET-Oberflächen der Katalysator-Proben sich bis zu einem Anteil von 1,5 Ma-% Fe kaum ändern. Die Werte liegen auf dem Niveau des reinen H-BEA-Zeoliths ($560 \text{ m}^2/\text{g}$), bei einer Streuung von $\pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$. Erst bei Fe-Gehalten oberhalb 2 Ma.-% sinkt die

Oberfläche leicht um 40 m²/g auf 510 m²/g und bei der Probe mit 10 Ma.-% Fe deutlich um ca. 100 m²/g auf 450 m²/g ab. Diese Beobachtung lässt die Annahme zu, dass bei größeren Fe-Massengehalten Eisenoxideinheiten, die sich an der Oberfläche ausbilden, teilweise die Poren des Zeolith blockieren.

Tabelle 6-1: Übersicht über die präparierten Fe/H-BEA-Katalysatoren sowie deren BET-Oberfläche und der Fe-Massengehalt (mit AAS).

Probe	S _{BET} / m ² /g	Fe-Gehalt / Ma.-%
0,1Fe/H-BEA	546	0,11
0,25Fe/H-BEA	561	0,25
0,5Fe/H-BEA	546	0,49
0,75Fe/H-BEA	558	0,76
1Fe/H-BEA	547	1,01
1,5Fe/H-BEA	557	1,48
2Fe/H-BEA	510	2,03
10Fe/H-BEA	440	8,90

Ergänzend zur BET-Analyse werden die Proben mit Hilfe der Röntgenbeugung auf ihre Struktur hin untersucht. Die XRD-Untersuchung ermöglicht es unter anderem, kristalline, aber auch amorphe Eisenoxid-Strukturen in der Probe zu ermitteln. In Abbildung 6-4 sind die Diffraktogramme des Referenzmaterials α -Fe₂O₃ sowie Proben der Katalysatoren H-BEA, 1Fe/H-BEA, 2Fe/H-BEA und 10Fe/H-BEA dargestellt.

An diesen fünf Proben werden beispielhaft die Beobachtungen erläutert. Dies ist möglich, da sich die Diffraktogramme für die Katalysatoren mit Fe-Gehalten zwischen 0 und 1 Ma.-% nicht unterscheiden. Bei der Referenz α -Fe₂O₃ sind die zu den Gitterebenen gehörenden Reflexe durch die entsprechenden Millerschen Indizes (hkl) beschriftet. Da die Untersuchung den Fe-Spezies gilt, wurde auf die Indizierung der Reflexe des reinen Zeoliths bei ca. 8 und 22,5° (2 Θ) verzichtet. Bei den röntgendiffraktographische Analysen zeigen ausschließlich die Katalysatoren mit Eisengehalten von 2 und 10 Ma.-% Fe erkennbare

Reflexe bei ca. 33 und 36° (2 Θ). Diese sind sehr wahrscheinlich der (104)- bzw. der (110)-Ebene von α -Fe₂O₃ zuzuordnen. Berücksichtigt man die typischen Reflexe des Zeoliths nicht, so wird es bei weiter abnehmenden Eisenbeladungen zunehmend schwieriger, klare Reflexe im Diffraktogramm zu erkennen. Unterhalb von 2 Ma.-% Eisen können die beschichteten Proben, z.B. der 1Fe/H-BEA-Katalysator nicht von denen des unbeschichteten H-BEA-Pulver unterschieden werden.

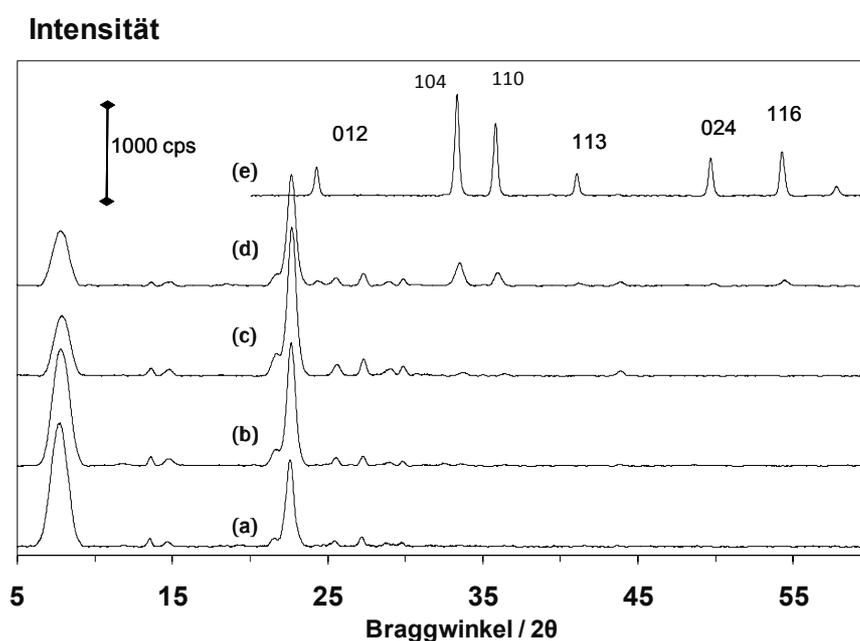


Abbildung 6-4: Röntgendiffraktogramme der Katalysatoren (a) H-BEA, (b) 1Fe/H-BEA, (c) 2Fe/H-BEA, (d) 10Fe/H-BEA und (e) α -Fe₂O₃.

Als weitere Technik zur Charakterisierung der Eisen-Oxo-Einheiten wurde die HRTEM-Analyse (Abschnitt 4.1) herangezogen. Dies ist eine Möglichkeit, die bei der Röntgenbeugung erfassten Reflexe, die auf Eisenoxiddomänen zurückgeführt werden können, nachzuweisen. Abbildung 6-5 stellt exemplarisch die HRTEM-Aufnahmen der Katalysatoren H-BEA, 0,25Fe/H-BEA, 0,5Fe/H-BEA, 1Fe/H-BEA, 2Fe/H-BEA und 10Fe/H-BEA dar.

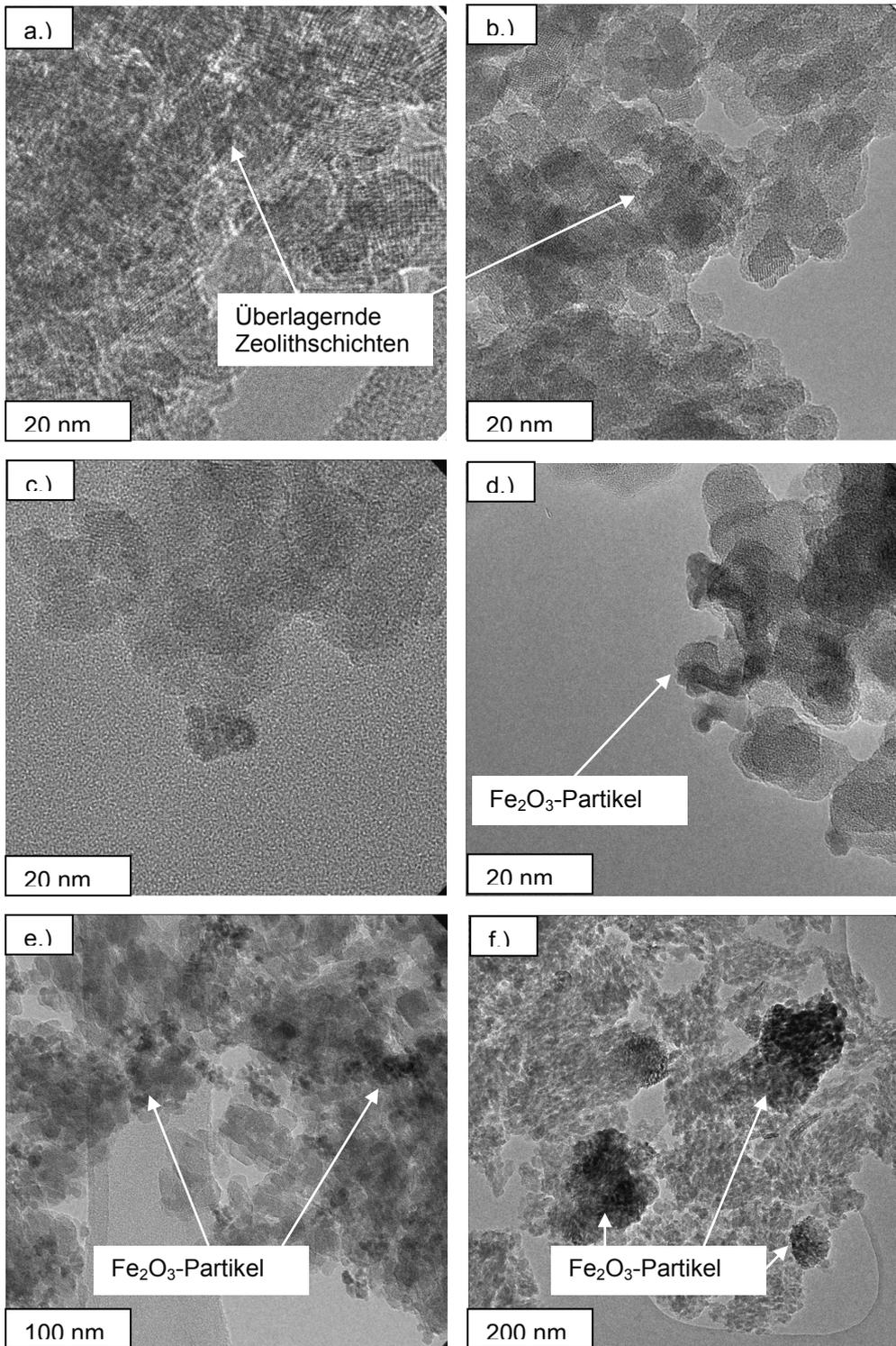
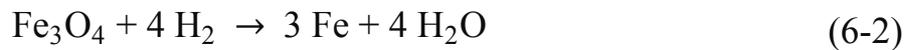
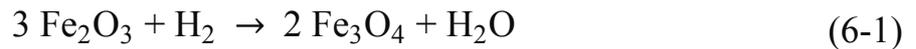


Abbildung 6-5: HRTEM-Aufnahmen der Katalysatoren (a) H-BEA, (b) 0,25Fe/H-BEA, (c) 0,5Fe/H-BEA, (d) 1Fe/H-BEA, (e) 2Fe/H-BEA und (f) 10Fe/H-BEA.

Die Zuordnung der in den Abbildungen sichtbaren bzw. hervorgehobenen Stellen erfolgte durch einen dem HRTEM-Gerät angeflanschten EDX-Detektor, der die Erfassung von Eisen ermöglicht. Die Aufnahme des reinen H-BEA-Zeoliths (Abbildung 6-5 (a)) zeigt ausschließlich die Kanäle bzw. ihre Struktur, aber auch eine Schwächung der Transmission durch überlagernde Zeolithschichten. Die Aufnahme des 10Fe/H-BEA-Katalysators (Abbildung 6-5(f)) zeigt Eisenoxidpartikel in der Größenordnung von 100-200 nm. Beim 2Fe/H-BEA-Katalysator (Abbildung 6-5 (e)) ist die Größe dieser Agglomerate schon geringer (10-40 nm), aber noch deutlich erkennbar. Bei Fe-Gehalten kleiner 2 Ma.-% wird es zunehmend schwieriger, Fe-Agglomerate zu erkennen, da sowohl Eisenspezies als auch sich überlagernde Zeolithschichten die Transmission des Elektronenstrahls beeinflussen. Hier zeigt aber der EDX-Detektor eindeutige dem Fe zuordbare Signale. Eine Verbesserung der Auflösung auf Werte unterhalb 10 nm wie z.B. in Abbildung 6-5 (a) ist nicht Ziel führend, da der hochenergetische Elektronenstrahl auf Grund der zunehmenden Beschleunigungsspannung die Zeolithstruktur zerstört. Die Aufnahmen beschränken sich somit auf die Ausschnitte > 10 nm. Eine detaillierte Darstellung eines einzelnen Kanals (< 1 nm) und eventuell enthaltene Fe-Oxo-Spezies ist nicht möglich. Ergänzend sind in Abbildung 10-6 im Anhang eine Zeolithprobe bei einer Auflösung unterhalb 10 nm und eine mechanisch hergestellte Mischung (Kugelmühle) aus Zeolith und nanoskaligen α -Fe₂O₃-Partikeln dargestellt.

Als weitere Methode, Informationen zu den vorliegenden Eisenoxidspezies zu erhalten, dient die HTPR-Technik (Abschnitt 4.1). Obwohl der Abbau des α -Fe₂O₃ als auch des γ -Fe₂O₃ über Magnetit hin zum Fe₀ stattfindet (Gleichung (6-1) und (6-2)), gelingt es über unterschiedliche H₂-Verbrauchssignale und die Temperaturen bei denen diese auftreten, eine Differenzierung bezüglich der vorliegenden Fe-Oxo-Einheiten zu erstellen.



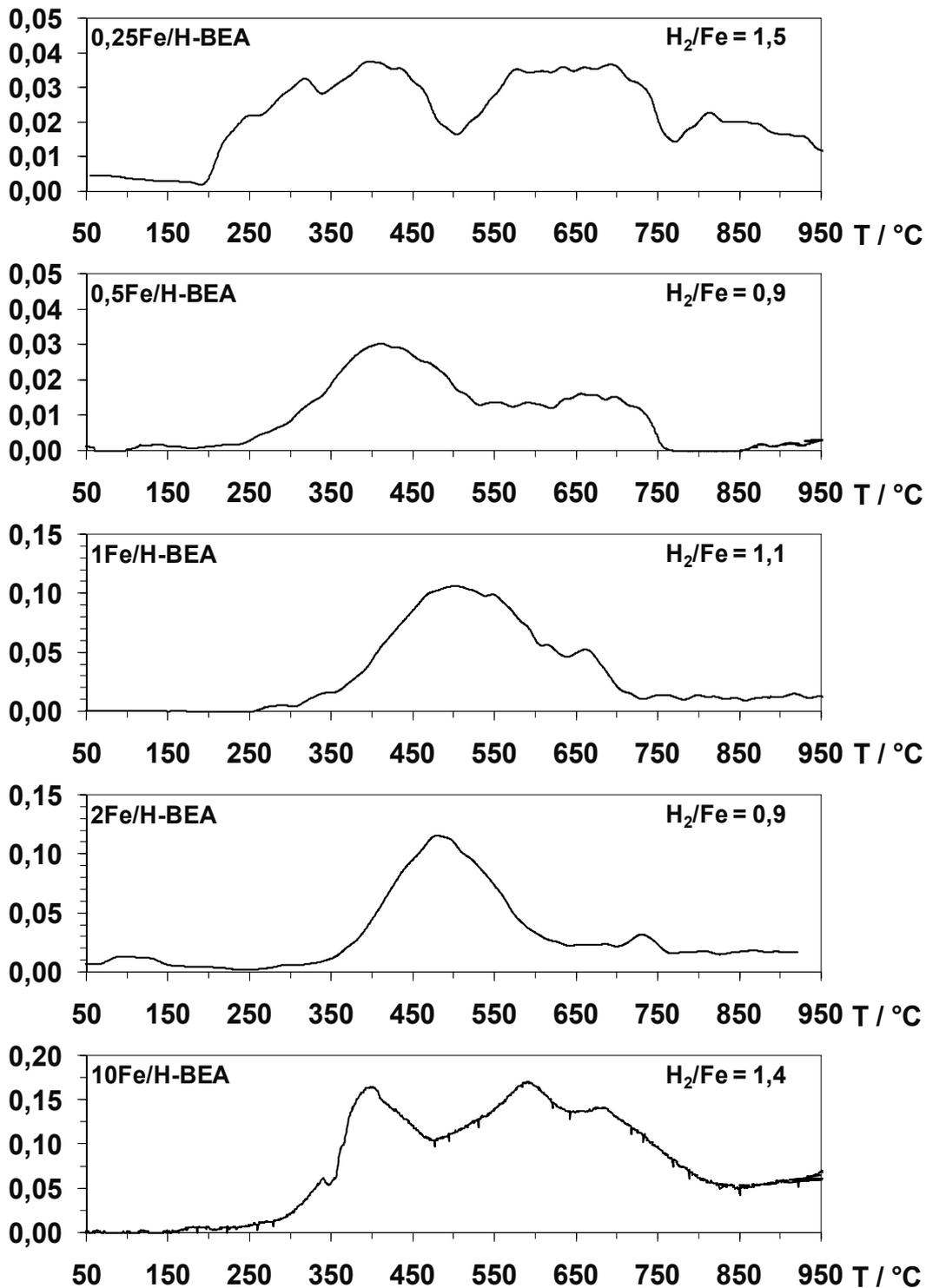
Ausgehend von einer vollständigen Reduktion von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zu Fe^0 werden im detektierten H_2 -Verbrauchssignal zwei Signale erwartet, deren Flächen im Verhältnis von 1:8 stehen sollten (Gleichung (6-1)-(6-2)). Die Integration der Kurven führt zum molaren H_2/Fe -Verhältnis welches den Reduktionsgrad beschreibt, eine vollständige Reduktion des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bis zum reinen Metall ergibt ein Verhältnis von 1,5.

Bei den durchgeführten Experimenten an den Referenzen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und Fe-BEA-Zeolith sowie bei den Katalysatoren 10Fe/H-BEA, 2Fe/H-BEA, 1Fe/HBEA, 0,5Fe/H-BEA und 0,25Fe/H-BEA, dargestellt in Abbildung 6-6, sind größtenteils nur breite H_2 -Verbrauchssignale zu erkennen. Hierdurch wird die klare Interpretation der Signale erheblich erschwert.

Bis auf wenige Ausnahmen (1Fe/H-BEA- und 2Fe/HBEA-Probe) verfügen alle Katalysatoren über ein Tieftemperatursignal bei ca. 355 – 410 °C und ein Hochtemperatursignal bei etwa 500 – 630 °C. Einzelne Proben zeigen auch im Temperaturbereich oberhalb 650 °C diverse Signale. Die Integration des Verbrauchssignales der Referenz $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ergibt für das Tieftemperatursignal einen Wert von 7,7 $\mu\text{mol H}_2$ bzw. 54 $\mu\text{mol H}_2$ für das Signal bei höherer Temperatur. Dies entspricht der erwarteten Relation von 1:8. Das molare H_2 zu Fe Verbrauchsverhältnis ergibt sich somit zu 1,5. Der ionengetauschte Fe-BEA-Zeolith zeigt bei identischer Eiseneinwaage, mit einem H_2 -Verbrauch von 30 μmol beim Tieftemperatur- bzw. 36 $\mu\text{mol H}_2$ beim Hochtemperatursignal, ein anderes Verhältnis. Das ermittelte H_2/Fe -Verhältnis liegt hier bei 0,5. Mit Ausnahme der Katalysatoren 2Fe/H-BEA und 0,5Fe/H-BEA bei denen sich die molaren H_2/Fe -Verhältnisse im Bereich des für die Referenz $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

theoretisch berechneten Wertes von 1,5 befinden, werden relativ klare Signale nur bei den Proben 1Fe/H-BEA und 2Fe/H-BEA erhalten. Während sich bei höheren Fe-Gehalten (10Fe/H-BEA) keine aufgelösten Signale ergeben.



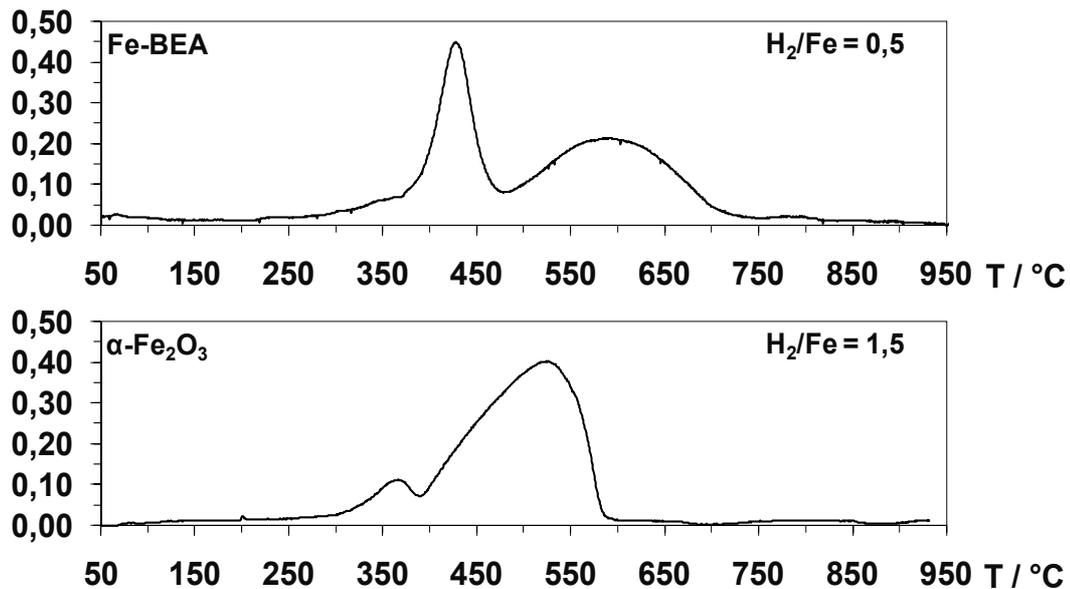


Abbildung 6-6: H₂-Verbrauchssignale und molare Verbrauchsverhältnisse (H₂/Fe) bei den HTPR-Untersuchungen der Katalysatoren 0,25Fe/H-BEA, 0,5Fe/H-BEA, 1Fe/H-BEA, 2Fe/H-BEA und 10Fe/H-BEA sowie der Referenzen Fe-BEA und α-Fe₂O₃.

Die ⁵⁷Fe-Mößbauer-Analysen stellen eine weitere Methode dar, um Informationen über die in den Katalysatoren vorhandenen Fe-Oxo-Spezies zu erlangen. Da für die Beschichtung der verwendeten Katalysatoren kein Isotopen angereichertes ⁵⁷Fe verwendet wurde, nehmen die Experimente einen sehr großen Zeitrahmen in Anspruch. Es werden daher exemplarisch lediglich 3 Proben vermessen. Der für die Mößbauerspektroskopie ausgewählte Fe/H-BEA-Katalysator sollte (a) mehrere Arten an Fe-Spezies enthalten und (b) den Aufwand für die Messungen in einem vernünftigen Rahmen halten.

Die für den Katalysator 1Fe/H-BEA bei 78 K und 295 K erhaltenen Signale sind in Abbildung 6-7 und Abbildung 6-8 aufgezeigt. Die Abbildung 6-9 und Abbildung 6-10 zeigen die Mößbauerspektren des ionengetauschten Fe-BEA-Zeolith bei 78 und 295 K. Die Messergebnisse der Referenz α-Fe₂O₃ sind in Abbildung 6-11 und Abbildung 6-12 dargestellt.

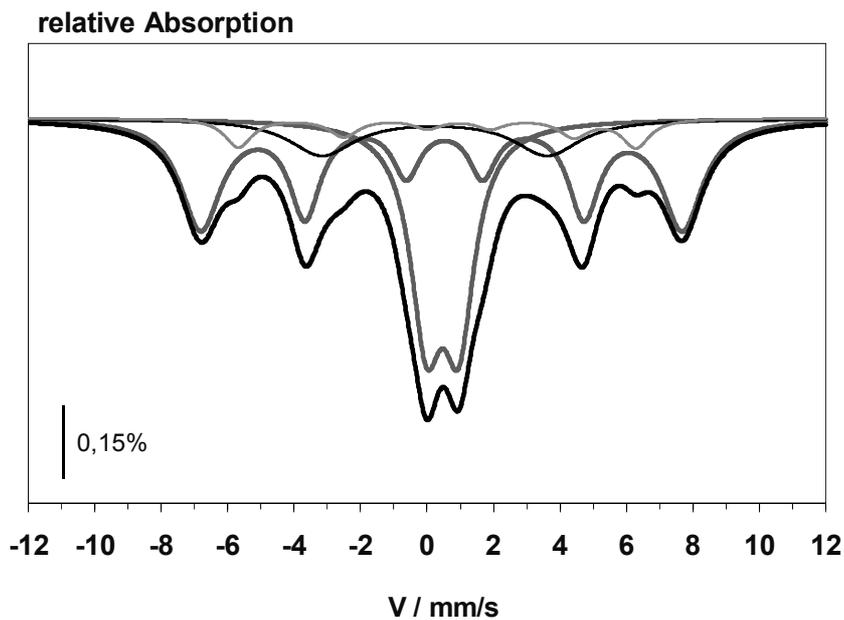


Abbildung 6-7: Mößbauerspektrum (—) des 1Fe/H-BEA-Katalysators bei 78 K mit Sextett 2 (—), Sextett 3 (—), Dublett 1 (—) und Dublett 2 (—). Sextett 1 kann vernachlässigt werden, da der Flächenanteil $< 1\%$ liegt.

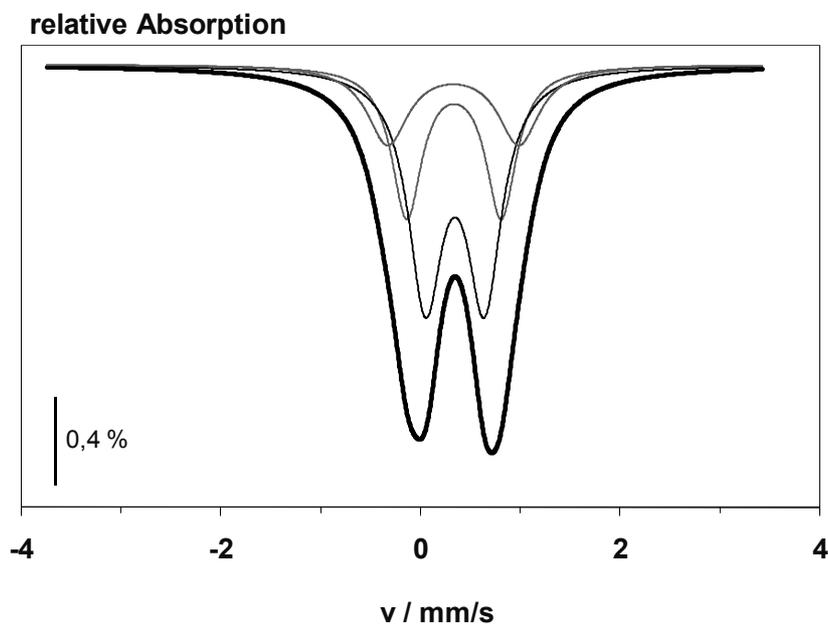


Abbildung 6-8: Mößbauerspektrum (—) des 1Fe/H-BEA-Katalysators bei 295 K mit Duplett 1 (—), Dublett 2 (—), Dublett 3 (—).

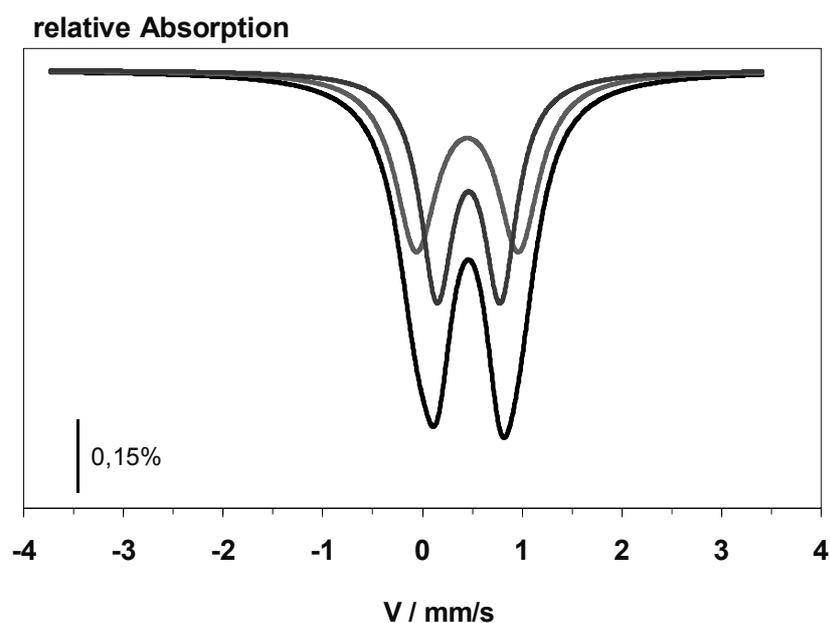


Abbildung 6-9: Mößbauerspektrum (—) des ionengetauschten Fe-BEA-Katalysators mit Dublett 1 (—) und Dublett 2 (—) bei 78 K.

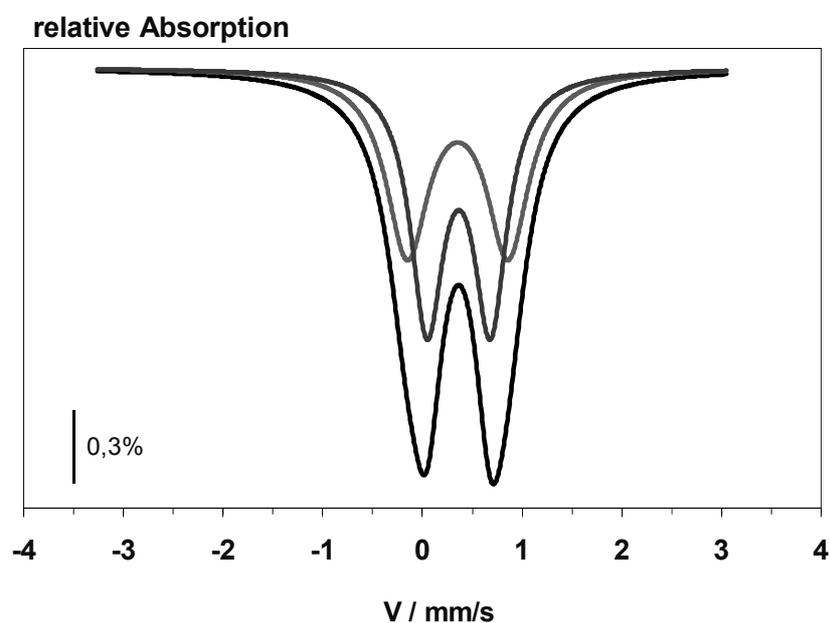


Abbildung 6-10: Mößbauerspektrum (—) des ionengetauschten Fe-BEA-Katalysators mit Dublett 1 (—) und Dublett 2 (—) bei 295 K.

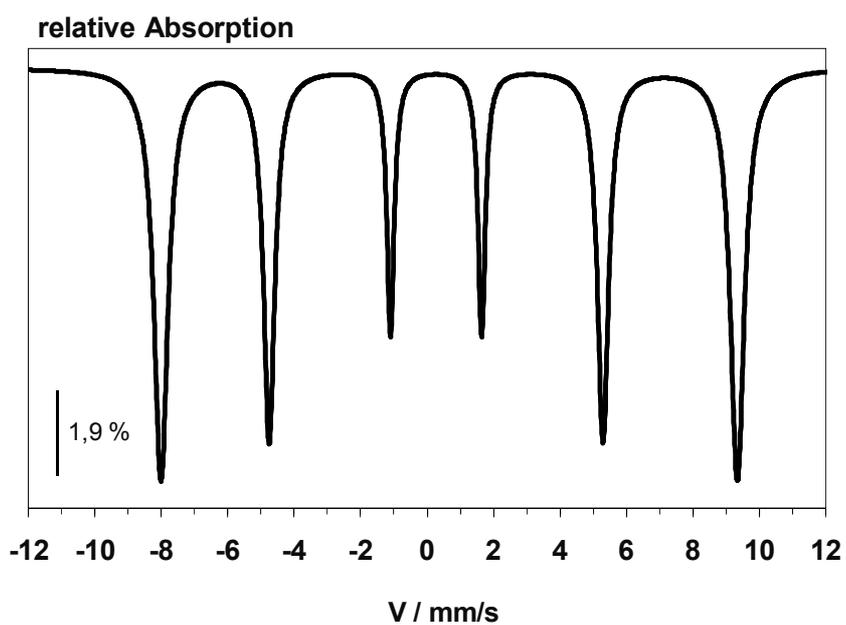


Abbildung 6-11: Mößbauerspektrum (—) der Referenz α -Fe₂O₃ bei 78 K.

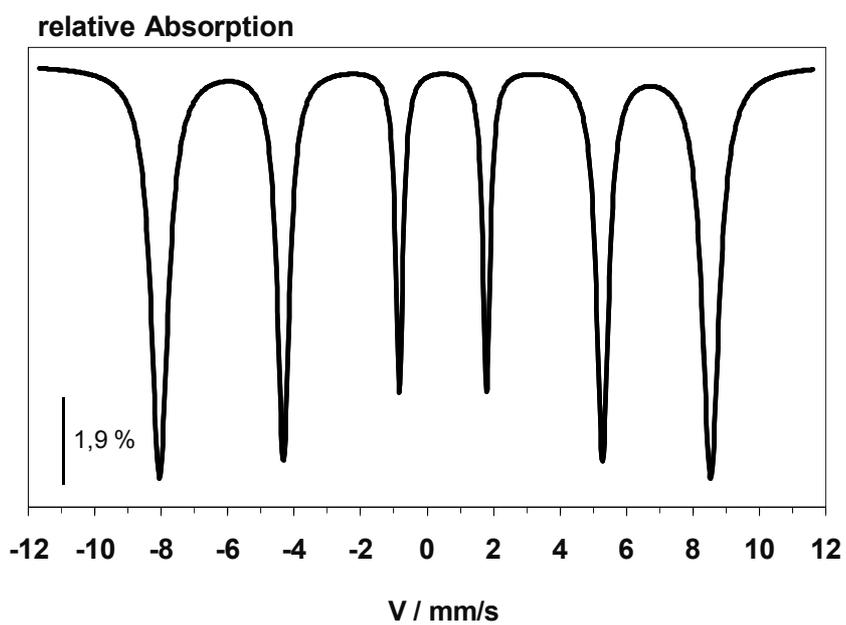


Abbildung 6-12: Mößbauerspektrum (—) der Referenz α -Fe₂O₃ bei 295 K.

Allein der 1Fe/H-BEA-Katalysator zeigt eine hohe Heterogenität der Fe-Spezies auf, was sich in den komplexen Spektren und der Vielzahl der zur Beschreibung der Signale erforderlichen Multipletts (Dubletts und Sextetts) äußert. Das Spektrum des 1Fe/H-BEA-Katalysators (Abbildung 6-7) zeigt vom Signaltyp ein Sextett; dieses wird durch Dekonvolution mit einer minimalen Anzahl an Lorenzkurven in verschiedene Unterbanden unterteilt. Das bei der Dekonvolution erhaltene Bestimmtheitsmaß R^2 , eine Größe zur Kennzeichnung des Ausmaßes, mit welchem die Messdaten durch die verwendeten Lorenzkurven erklärt werden, beträgt hierbei 1,06. Eine Übereinstimmung von 100 % entspricht einer Bestimmtheit $R^2 = 1$.

Die bei 78 K erhaltenen Unterbanden repräsentieren zwei Duplett- und drei Sextett-Signale, deren genaue Aufteilung Tabelle 6-2 entnommen werden kann. Es wird darauf hingewiesen, dass die Sextett-Unterbande mit einer Isomerieverschiebung von + 0,54 mm/s nur geringfügig (1 %) zum Spektrum beiträgt, während die beiden Sextett-Signale mit einer Isomerieverschiebung (IS) von + 0,47 und + 0,44 mm/s eine Überlagerung der inneren Banden zeigen. Diese werden aufgrund der geringen Quadropolaufspaltung (QS), aber der dennoch vorhandenen Hyperfeinaufspaltung (HF), kleinen magnetisch geordneten Eisenoxidpartikeln in der Größenordnung um 15 nm und darunter zugeordnet [128]. Die Isomerieverschiebung aller Banden liegt zwischen + 0,44 und + 0,57 mm/s, was auf Fe^{3+} -Kationen mit einer „high-spin“-Konfiguration (häufig oktaedrisch) hinweist. Bei Raumtemperatur zeigt der 1Fe/H-BEA-Katalysator ausschließlich oktaedrische Fe^{3+} -Zentren. Die ermittelten Isomerieverschiebungen liegen im Bereich größer 0,33 mm/s und kleiner 1,1 mm/s, daher ist davon auszugehen, dass keine Fe^{2+} -Spezies in der Probe vorhanden sind (Anhang, Abbildung 10-7).

Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

Tabelle 6-2: Flächenanteile, Zuordnung und Parameter der Mößbauer-Spektroskopie am 1Fe/H-BEA-Katalysator bei 78 und 295 K.

	IS	QS	HF	Fläche	Zuordnung [128, 104]
	mm/s	mm/s	Tesla	%	
78 K (1Fe/H-BEA)					
Dublett 1	0,47	0,79	---	19,2	Fe ³⁺ oktaedrisch
Dublett 2	0,57	1,88	---	15,2	Fe ⁺ oktaedrisch
Sextett 1	0,54	-0,20	48,8	1,0	Fe ₂ O ₃ < 15 nm
Sextett 2	0,47	-0,04	45,4	32,3	Fe(OH) ₃ ~ 15 nm
Sextett 3	0,44	-0,16	30,0	32,3	FeO(OH) < 15 nm
295 K (1Fe/H-BEA)					
Dublett 1	0,33	1,31	---	20,7	Fe ³⁺ oktaedrisch
Dublett 2	0,34	0,94	---	29,0	Fe ³⁺ oktaedrisch
Dublett 3	0,35	0,59	---	50,3	Fe(OH) ₃

Im Gegensatz zur 1Fe/HBEA-Probe treten beim ionenausgetauschten Fe-BEA-Zeolith, siehe Abbildung 6-8 (78 K) und Abbildung 6-10 (295 K), ausschließlich Dubletts auf, die als Fe³⁺-Spezies interpretiert werden können. Die für den Fe-BEA-Katalysator erhaltenen Parameter sind in Tabelle 6-3 dargestellt.

Tabelle 6-3: Flächenanteile, Zuordnung und Parameter der Mößbauer-Spektroskopie am Fe-BEA-Zeolith bei 78 und 295 K.

Probe	V	QS	HF	Fläche	Zuordnung [128, 104]
	mm/s	mm/s	Tesla	%	
78 K (Fe-BEA)					
Dublett 1	0,35	1,01	---	48,2	Fe ³⁺ oktaedrisch
Dublett 2	0,36	0,64	---	51,8	Fe ³⁺ oktaedrisch
295 K (Fe-BEA)					
Dublett 1	0,45	1,03	---	50,6	Fe ³⁺ oktaedrisch
Dublett 2	0,47	0,64	---	49,4	Fe ³⁺ oktaedrisch

Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

Bei der α -Fe₂O₃-Referenz zeigen die Spektren sowohl bei 78 K (Abbildung 6-11) als auch bei 295 K (Abbildung 6-12) das aus der Literatur bekannte typische Sextett. Die erhaltenen Werte der Isomerieverschiebung, der Quadropolaufspaltung und der magnetischen Aufspaltung stimmen mit Literaturangaben überein [129, 130, 104].

Tabelle 6-4: Flächenanteile, Zuordnung und Parameter der Mößbauer-Spektroskopie am Katalysator α -Fe₂O₃ bei 78 und 295 K.

	IS	QS	HF	Fläche	Zuordnung [128, 130, 104]
	mm/s	mm/s	Tesla	%	
78 K (Fe ₂ O ₃)					
Sextett	0,47	0,39	54	100	α -Fe ₂ O ₃
295 K (Fe ₂ O ₃)					
Sextett	0,36	-024	51,6	100	α -Fe ₂ O ₃

Eine weitere komplementäre Bestimmung der Art der Fe-Oxo-Spezies wird durch die DR-UV/VIS-Spektroskopie erhalten. Die erfassten Signale ergeben sich aus den Ladungswechseln zwischen Fe³⁺-Spezies bzw. aus den elektronischen Übergängen zwischen den nicht bindenden 2p-Orbital des Sauerstoffs und dem 3d-Orbital des Eisens. Daher werden am reinen H-BEA-Zeolith keine Signale erhalten, die steigende Reflexion unterhalb 230 nm kann auf die Absorption des UV-Lichtes durch das Quarzglas zurückgeführt werden (Abbildung 10-9, Anhang). Die in Abbildung 6-13 dargestellten Spektren repräsentieren die Banden beim 0,02Fe/H-BEA-, 0,1Fe/H-BEA-, 0,25Fe/H-BEA-, 0,5Fe/H-BEA-, 1Fe/H-BEA- und 10Fe/H-BEA-Katalysator.

Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

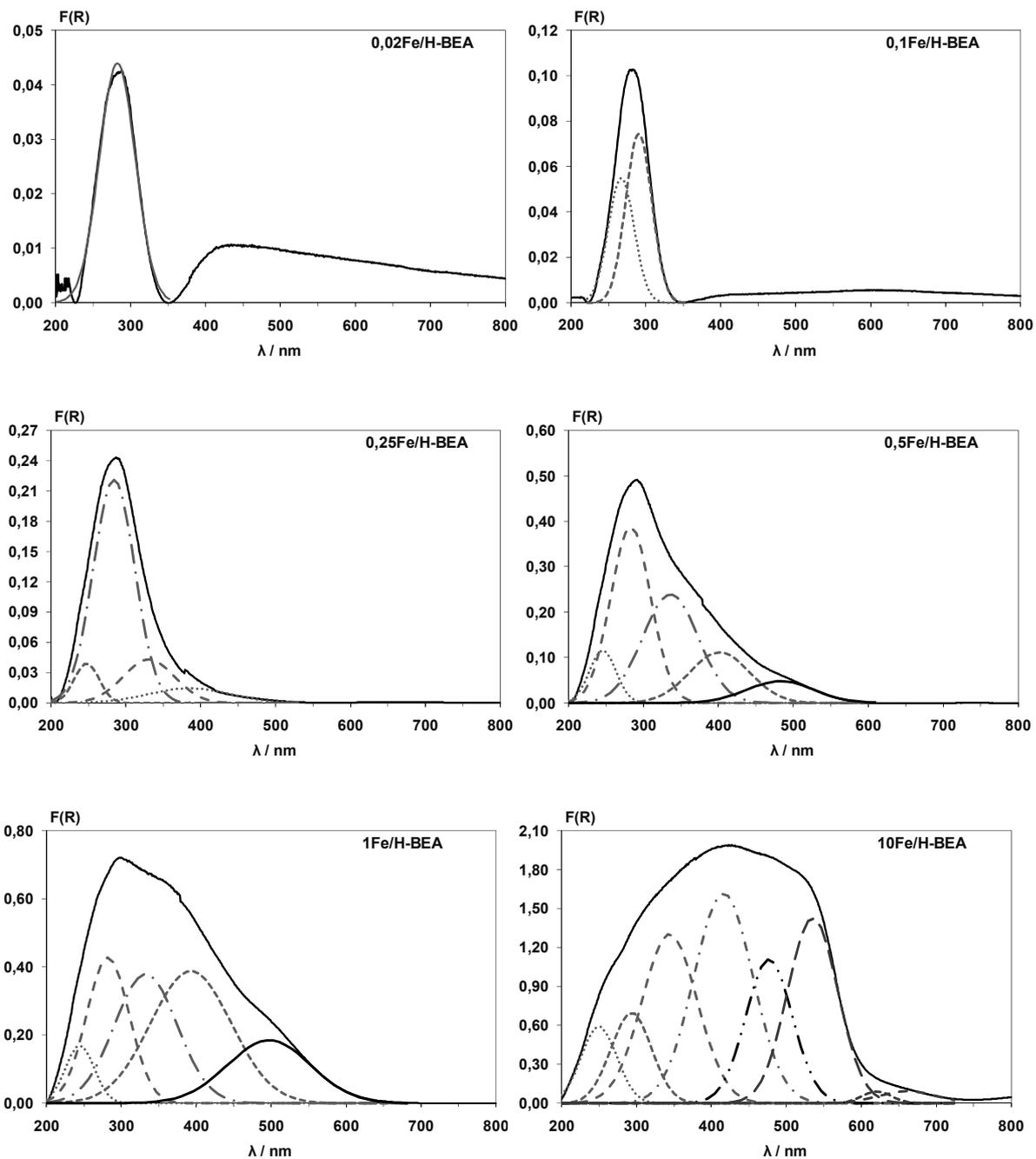


Abbildung 6-13: DR-UV/VIS-Spektren als Kubelka-Munk-Funktion (—) und die durch Dekonvolution erhaltene Subbanden (•••, — —, — • —) der Katalysatoren 0,02Fe/H-BEA, 0,1Fe/H-BEA, 0,25Fe/H-BEA, 0,5Fe/H-BEA, 2Fe/H-BEA und 10Fe/H-BEA.

Zur qualitativen Erfassung der Anteile der jeweiligen Fe-Zentren werden die gezeigten Signale mit Hilfe der Dekonvolution in eine minimale Anzahl von Gaußkurven unterteilt. Die erhaltenen Subbanden werden integriert und anhand

der Peakmaxima nach der von Perez-Ramirez et al. [131] vorgeschlagenen Klassifizierung den Fe-Einheiten zugeordnet. Tabelle 10-7 im Anhang zeigt die für die Fe/H-BEA-Katalysatoren berechneten Bandenmaxima der Dekonvolutionskurven. Diese Gruppierung ist rein empirisch und basiert auf keinem genaueren physikalisch-chemischen Modell. Dabei sind die Übergänge in drei wesentliche Bereiche von Fe-Oxo-Einheiten zu gliedern: (a) isolierte bzw. sehr kleine Zentren ($\lambda < 300$ nm, Feiso), (b) oligomere Strukturen ($\lambda = 300-400$ nm, Feoligo) und (c) agglomerierte Einheiten ($\lambda > 400$ nm, Fepart) [132].

In Tabelle 6-5 sind die durch Integration der Subbanden erhaltenen Anteile der verschiedenen Fe-Spezies für die Proben 0,02 - 10Fe/H-BEA aufgelistet. Ergänzend ist das bei der Dekonvolution jeweils resultierende Bestimmtheitsmaße R^2 gezeigt (Eine Übereinstimmung von 100 % entspricht einer Bestimmtheit $R^2 = 1$).

Tabelle 6-5: Durch Dekonvolution ermittelte Flächenanteile der Subbanden der Fe/H-BEA Proben.

Probe	Fe (iso) %	Fe (oligo) %	Fe (part) %	R^2 / Dekonvolution
0,1 Fe/H-BEA	100	---	---	0,9993
0,25 Fe/H-BEA	75,1	24,9	---	0,9997
0,5 Fe/H-BEA	44,6	47,8	7,6	0,9991
1 Fe/H-BEA	24,8	58,8	16,4	0,9995
2 Fe/H-BEA	18,7	31,5	49,8	0,9996
10 Fe/H-BEA	14,1	20,8	65,1	0,9996

Katalysatoren mit geringen Fe-Gehalten, z.B. die Probe 0,1Fe/H-BEA, besitzen ausschließlich isolierte Fe-Oxo-Zentren, mit steigendem Fe-Gehalt nehmen zuerst der Anteil an oligomeren Spezies und anschließend auch der Anteil an partikulären Einheiten zu. Ab einem Eisengehalt von 0,25 Ma.-% weisen die Proben erstmals auch oligomere Cluster auf; deren Anteil entspricht ca. 25 %

des gesamten Reflexionssignals. Beim 10Fe/H-BEA-Katalysator wird mit 65 % das Maximum an partikulären Spezies erreicht. Tabelle 10-7 im Anhang zeigt die für die Fe/H-BEA-Katalysatoren berechnete Wellenlänge am Maximum der jeweiligen Subbande.

6.2.2 NH₃- und NO-Oxidationsaktivität der Fe/H-BEA-Katalysatoren

In Anwesenheit von Sauerstoff im Abgas von Dieselmotoren kann es zur unerwünschten Ammoniak-Oxidation kommen, was gemäß den Gleichungen (3-15) -(3-17) zu einem Mehrverbrauch an Reduktionsmittel sowie zur Bildung des Treibhausgases N₂O führen kann. Die Kenntnis über das NH₃-Oxidationsvermögen der Katalysatoren ist somit unbedingt erforderlich. Die in diesem Experiment verwendete Gasmischung beinhaltet 500 ppm NH₃, 5 Vol.-% O₂ und N₂ als Balance (Tabelle 5-4). In Abbildung 6-14 sind die erhaltenen NH₃-Umsätze an den Fe/H-BEA-Katalysatoren dargestellt.

Daraus geht hervor, dass mit Ausnahme des Katalysators 0,25Fe/H-BEA das NH₃-Oxidationsvermögen mit dem Fe-Gehalt ansteigt, was wahrscheinlich auf die zunehmende Anzahl an partikulären Fe-Oxo-Einheiten zurückzuführen ist. Diese Zunahme konnte durch die DR-UV/VIS-Spektren bestätigt werden (Abschnitt 5.1). Die NH₃-Oxidationsaktivität nimmt in folgender Reihenfolge zu: H-BEA < 0,5Fe/H-BEA < 1, Fe/H-BEA < 2, Fe/H-BEA < 10Fe/H-BEA. Im Bereich unterhalb 300 °C liegt der Anteil der NH₃-Oxidation als Nebenreaktion unter 5 %. Ein signifikanter Mehrverbrauch an Ammoniak bei der SCR-Reaktion ist hingegen erst ab 350 °C zu beobachten. Die oberhalb 350 °C ermittelten NH₃-Umsätze liegen bei allen Proben über 15 %, und es wird sogar ein Maximum von 80 - 100 % bei den Katalysatoren 0,25Fe/H-BEA und

10Fe/H-BEA erreicht. Des Weiteren ist hervorzuheben, dass schon im Bereich von 250 – 350 °C Umsätze von 5 bis 20 % erreicht werden.

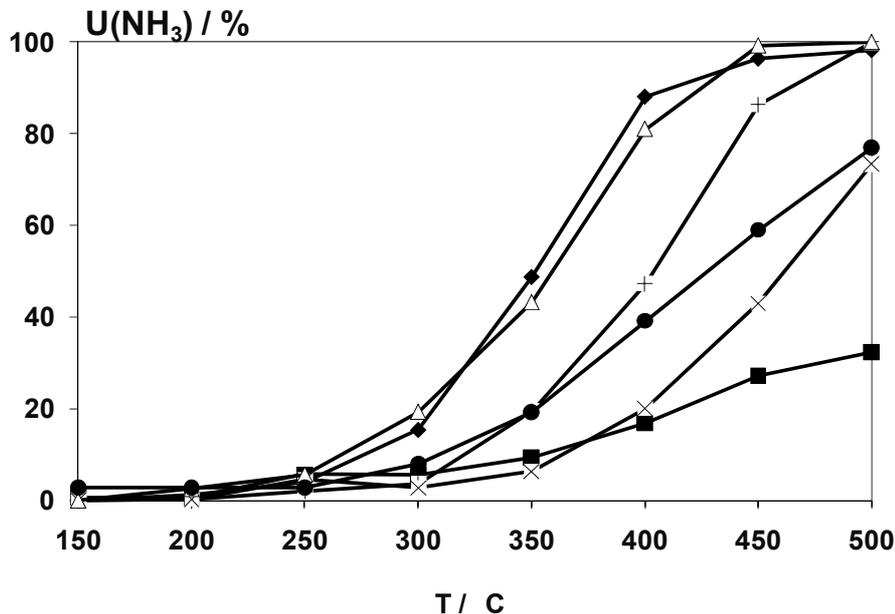


Abbildung 6-14: Umsatz an NH₃ bei der Oxidation an den Katalysatoren H-BEA (■), 0,25Fe/H-BEA (◆), 0,5Fe/H-BEA (x), 1 Fe/H-BEA (●), 2Fe/H-BEA (+) und 10Fe/H-BEA (△). NH₃-Oxidations-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $RG = 50.000 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$.

Neben der unerwünschten Ammoniak-Oxidation kann es an den Katalysatoren auch zur NO-Oxidation kommen. Da NO₂ zur Beschleunigung der Reaktion (schnelle SCR-Reaktion, Gl. (3-8)) führen kann, ist die NO-Oxidation, sofern das molare NO₂/NO_x-Verhältnis den Wert 0,5 nicht übersteigt, eine wünschenswerte Eigenschaft der Katalysatoren. Die ermittelten NO_x-Umsätze sind in Abbildung 6-15 gezeigt, wobei als Ergänzung der berechnete thermodynamisch mögliche NO_x-Umsatz aus dem Gleichgewicht NO_x-O₂ wiedergegeben ist.

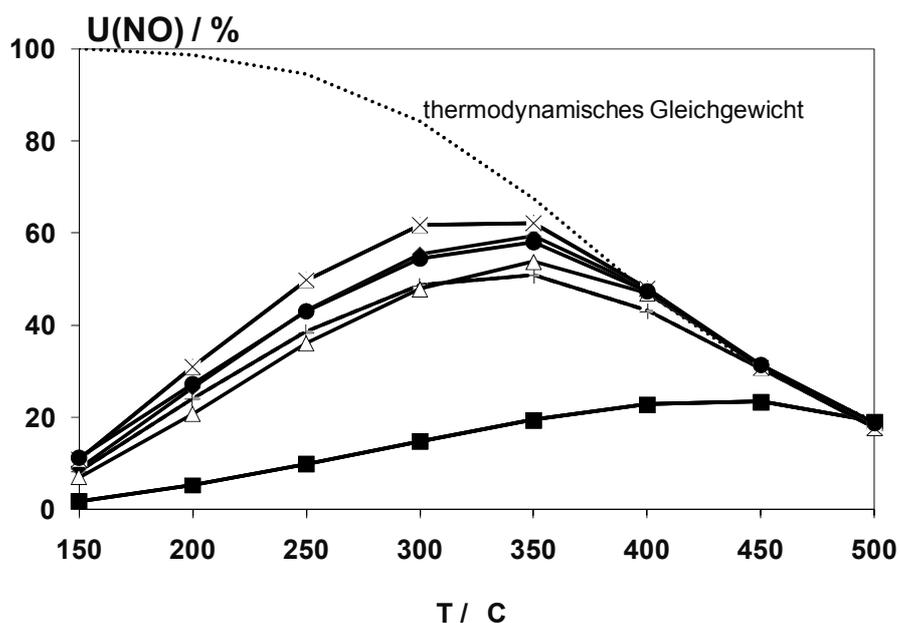


Abbildung 6-15: Umsatz an NO_x bei der Oxidation an den Katalysatoren H-BEA (■), 0,25Fe/H-BEA (◆), 0,5Fe/H-BEA (x), 1 Fe/H-BEA (●), 2Fe/H-BEA (+) und 10Fe/H-BEA (△). NO_x -Oxidations-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $\text{RG} = 50.000 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$.

Im Gegensatz zur NH_3 -Oxidation ergibt sich im Falle der NO-Oxidation keine systematische Reihenfolge in Bezug auf den Fe-Gehalt der Proben. Alle Katalysatoren besitzen ihr Umsatzmaximum zwischen 300 und 350 °C mit einer Konversion von 50 bis 60 %. Die Fe/H-BEA-Katalysatoren unterscheiden sich jedoch deutlich in ihrer Aktivität vom reinen Zeolith, der selbst bei 400 °C nur einen Umsatz von 20 % liefert. Alle Fe/H-BEA-Katalysatoren zeigen eine beachtliche NO-Oxidationsaktivität, die allerdings deutlich hinter den klassischen Oxidationskatalysatoren (z.B. Platin [133]) zurückbleibt. Bei Temperaturen oberhalb 350 °C sind die an den Katalysatoren erreichbaren NO_x -Umsätze durch das thermodynamische Gleichgewicht limitiert.

6.2.3 SCR-Aktivität der Fe/H-BEA-Katalysatoren

Während die in Abschnitt 6.2.2 diskutierten Oxidationsreaktionen lediglich Nebenpfade zu der eigentlich gewünschten Reduktion von Stickoxiden im Dieselaabgas sind, wird im Folgenden das Potenzial der Fe/H-BEA-Katalysatoren bezüglich der SCR-Reaktion untersucht (Standard-SCR-Bedingungen, Tabelle 5-4). In Abbildung 6-16 sind die NO_x -Umsätze der untersuchten Fe/H-BEA Katalysatoren dargestellt.

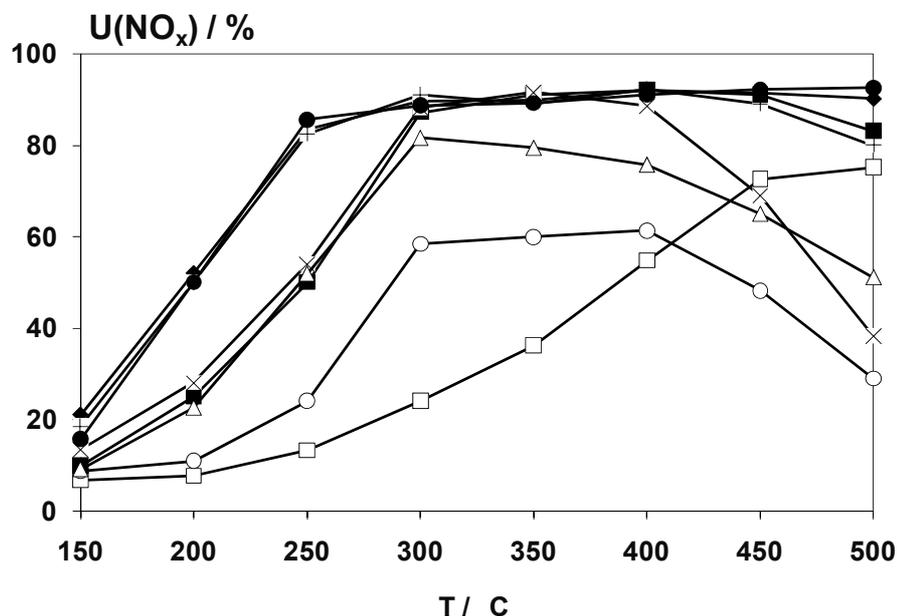


Abbildung 6-16: Umsatz an NO_x am Katalysator H-BEA (□), 0,02Fe/H-BEA (○), 0,1Fe/H-BEA (△), 0,25Fe/H-BEA (●), 0,5Fe/H-BEA (+), 1Fe/H-BEA (◆), 2Fe/H-BEA (■), 10Fe/H-BEA (x). Standard-SCR-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $\text{RG} = 50.000 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$.

Im Bereich tiefer Temperaturen (150 – 250 °C) werden hohe Umsätze an den Katalysatoren 0,25Fe/H-BEA, 0,5Fe/H-BEA und 1Fe/H-BEA beobachtet. Die Konversionen liegen hier bei 50 bzw. 80 % für 200 und 250 °C. Für die Katalysatoren mit einer Fe-Beladung größer 1 Ma.-% liegen die Umsätze deutlich darunter, z.B. 25 % bei 200 °C für die Katalysatoren 2Fe/H-BEA und

10Fe/H-BEA. Oberhalb 300 °C werden bei den meisten Proben Umsätze größer 90 % erreicht. Die Umsätze an NH₃ und die detektierten Anteile an N₂O können Abbildung 6-17 entnommen werden

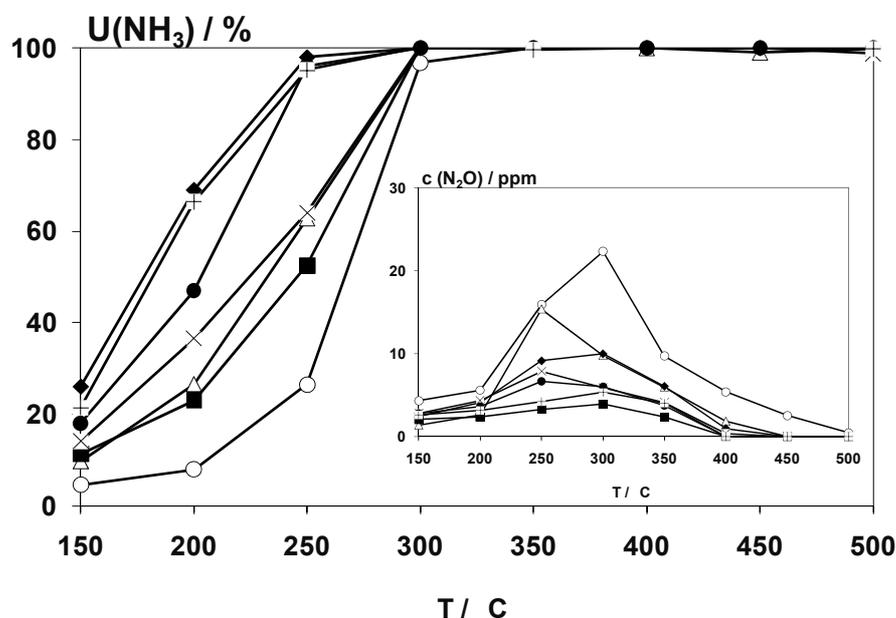


Abbildung 6-17: Umsatz an NH₃ und Volumenanteil an N₂O (Inlet) an den Katalysatoren 0,02Fe/H-BEA (○), 0,1Fe/H-BEA (△), 0,25Fe/H-BEA (●), 0,5Fe/H-BEA (+), 1Fe/H-BEA (◆), 2Fe/H-BEA (■), 10Fe/H-BEA (x). Standard-SCR-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $RG = 50.000 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$.

Im Gegensatz zu NO_x wird NH₃ bei allen Fe/H-BEA-Katalysatoren, mit Ausnahme des reinen H-BEA, oberhalb 300 °C komplett umgesetzt. Bei den Proben 10Fe/H-BEA, 0,02Fe/H-BEA und 0,1Fe/H-BEA beruht der Rückgang des NO_x-Umsatzes oberhalb 400 °C überwiegend auf der NH₃-Oxidation nach Gleichung (3-16) bzw. Gleichung (3-17). Ferner zeigt sich bei allen Katalysatoren bezüglich des Umsatzes an NH₃ und NO_x eine Abweichung der nach Gleichung (3-7) postulierten Standard-SCR-Reaktion. Dieser Sachverhalt kann sowohl an der NH₃-Oxidation als auch an einer veränderten Reaktionsstöchiometrie parallel ablaufender Reaktionen liegen, hier sei beispielhaft die NO₂-SCR-Reaktion (Gleichung (3-9)) genannt.

Sowohl die Fe/H-BEA-Systeme als auch der reine H-BEA-Zeolith bilden keine signifikanten N₂O-Mengen. Die N₂O-Volumenanteile liegen unter 10 ppm bzw. in der Größenordnung der Nachweisgrenze. Eine Ausnahme bilden die Systeme 0,02Fe/H-BEA und 0,1Fe/H-BEA hier entstehen zwischen 250 und 300 °C mehr als 10 ppm N₂O (Abbildung 6-17).

Zur Ermittlung des aktivsten Katalysatormaterials wird die nach Gleichung (5-5) definierte scheinbare „Turnover Frequency“, kurz TOF, ermittelt (Tabelle 10-5 ,Anhang) und mit den Fe-Gehalten der Fe/H-BEA-Katalysator korreliert. Die Betrachtung der TOF-Werte wird in Abbildung 6-18 exemplarisch für die Temperaturen 150, 200 und 250 °C durchgeführt.

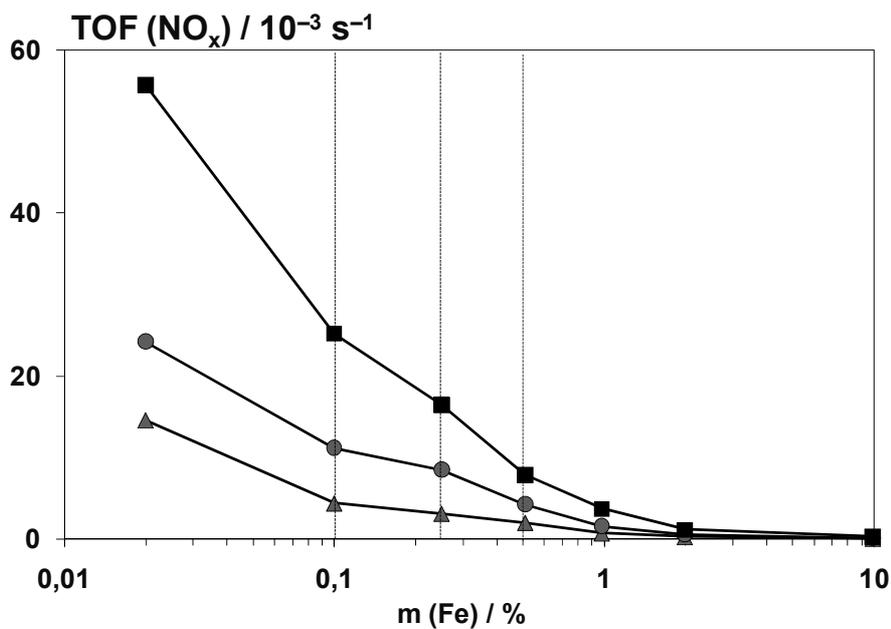


Abbildung 6-18: Korrelogramm zwischen den TOF-Werte bei 150 (▲) 200 (●) und 250 °C (■) und den Fe-Massengehalt der Katalysatoren. Standard-SCR-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $\text{RG} = 50.000 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$.

Zur Ergänzung sind die bei 150, 200 und 250 °C und den jeweiligen Fe-Gehalten ermittelten NO_x-Umsätze in Abbildung 6-19 aufgetragen. Im Bereich oberhalb 250 °C ist die Aussagekraft des TOF-Wertes nicht uneingeschränkt gegeben, da hier der bei allen Katalysatoren beobachtete vollständige NH₃-Umsatz (Abbildung 6-17) die NO_x-Konversion limitiert. Die Betrachtung der TOF-Werte, z.B. bei 200 °C ergibt, dass die Katalysatoren 0,02Fe/H-BEA mit $24 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und 0,1Fe/H-BEA mit $11 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ die aktivsten Muster in Bezug auf den Fe-Gehalt darstellen, während die Katalysatoren mit 0,25 und 0,5 Ma.-% Fe im Vergleich den größten NO_x-Umsatz bei 200 °C erreichen. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 6-19 aufgezeigt.

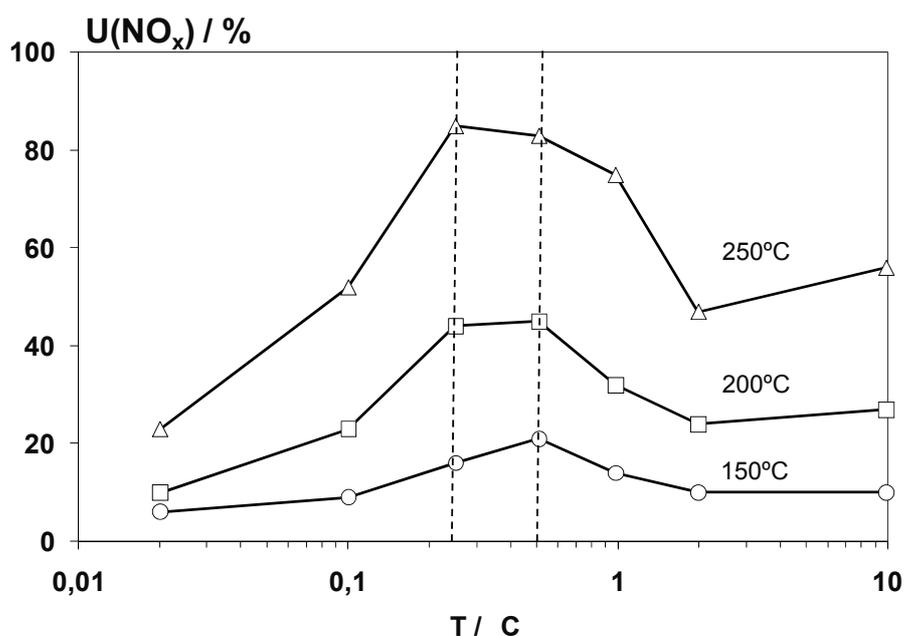


Abbildung 6-19: Korrelogramm zwischen dem Umsatz an NO_x bei 150 (○), 200 (□) und 250 °C (△) und dem Fe-Massengehalt der Katalysatoren. Standard-SCR-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $\text{RG} = 50.000 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$.

Dabei wird der 0,25Fe/H-BEA-Katalysator als das effizienteste Material erkannt, da es hohe NO_x-Umsätze und hohe TOF-Raten vereint. Im Vergleich zum 0,5Fe/H-BEA-Katalysator besitzt das 0,25Fe/H-BEA-System bei gleicher

Temperatur (200°C) und Umsatz (44 %) einen um den Faktor zwei größeren TOF-Wert ($8,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Hingegen besitzt der 0,1Fe/H-BEA-Katalysator im Vergleich zum 0,25Fe/H-BEA-Katalysator bei einem um 50 % größeren TOF-Wert lediglich die Hälfte der Aktivität.

6.3 Evaluierung des 0,25Fe/H-BEA-Katalysators

Im vorliegenden Abschnitt werden wichtige Versuchsparameter für einen möglichen späteren Einsatz des Katalysators in der Abgasnachbehandlung von Dieselfahrzeugen evaluiert. Hierfür werden neben der Variation der Konzentrationsverhältnisse von $c(\text{NH}_3)/c(\text{NO}_x)$ und $c(\text{NO}_2)/c(\text{NO}_x)$ auch der Einfluss der Gase CO , CO_2 und H_2O , die z.B. im Abgas von Dieselmotoren vorhanden sein können, untersucht. Durch das Verfahren der hydrothermalen Alterung wird des Weiteren versucht, mögliche Rückschlüsse auf das Alterungsverhalten des Katalysators im realen Betrieb zu erlangen. Die Untersuchungen konzentrieren sich auf das im vorherigen Abschnitt 6.2.3 als das beste identifizierte Katalysatorsystem, den 0,25Fe/H-BEA-Zeolith, da dieser im gesamten Temperaturbereich hohe Umsätze bei ebenfalls hohen TOF-Werten (im Bereich von 200 und 250 °C) zeigt.

6.3.1 Variierung des NH_3/NO_x -Verhältnisses

Ein wichtiger Parameter bei der SCR-Reaktion ist das zur Verfügung stehende molare NH_3/NO_x -Verhältnis. Zum Einen kann ein Überschuss an Ammoniak den eventuellen Verlust an Reduktionsmittel durch die NH_3 -Oxidation kompensieren, zum Anderen besteht aber das Risiko eines NH_3 -Durchbruchs. Dieses überschüssige Ammoniak muss dann im Anschluss an die SCR-Einheit

durch einen zusätzlichen kostenintensiven mit Platin beschichteten NH_3 -Sperrkatalysator (ASC, engl. Anti Slip Catalyst) zu N_2 oder NO und H_2O oxidiert werden. Zur Untersuchung wird das molare Verhältnis α ($c(\text{NH}_3)$ zu $c(\text{NO}_x)$) zwischen 0,8 (unterstöchiometrisch) und 1,2 (überstöchiometrisch) variiert, wobei sich die übrigen Bedingungen an die vorherigen Untersuchungen anlehnen, Abschnitt 6.2.3. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-20 dargestellt.

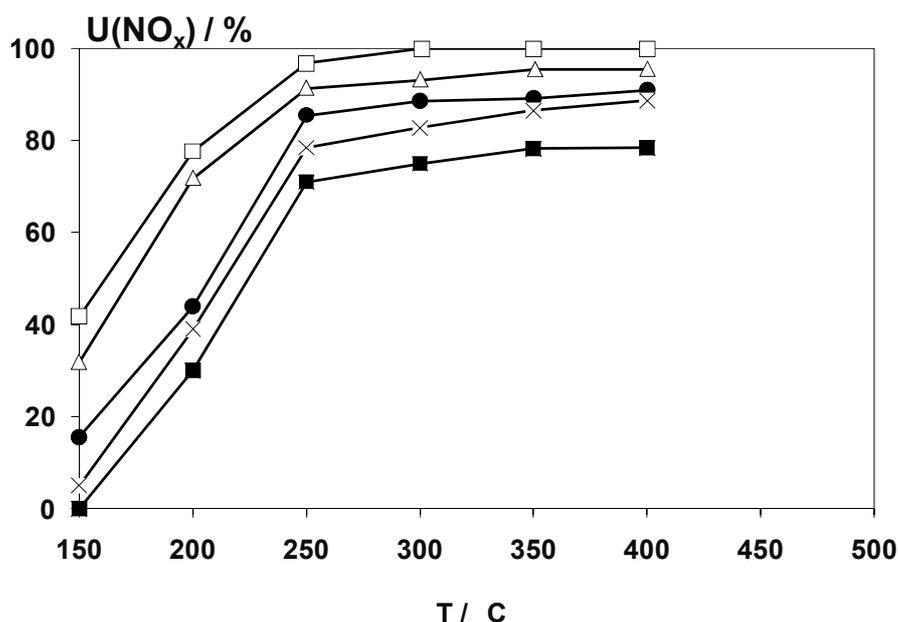


Abbildung 6-20: Umsatz an NO_x am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator bei $c(\text{NH}_3)/c(\text{NO}_x)$ -Verhältnissen (α) von $\alpha = 1,2$ (□), $\alpha = 1,1$ (△), $\alpha = 1,0$ (●), $\alpha = 0,9$ (x), $\alpha = 0,8$ (■). Bedingungen: Volumenanteile (NO_x) = 500 ppm, (NH_3) = $\alpha \cdot c(\text{NO}_x)$, (O_2) = 5 Vol.-%, Balance N_2 , $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $\text{RG} = 50.000 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$.

Ausgehend von der Stöchiometrie der Standard-SCR-Reaktion, die ein molares NH_3/NO -Verhältnis von 1 beinhaltet, bewirkt eine Verringerung des zur Verfügung stehenden Ammoniaks (gegenüber dem Verhältnis $\alpha = 1$) einen Einbruch der Aktivität über den gesamten Temperaturbereich. Im Bereich oberhalb 250 °C ist die Minderung des Umsatzes nahezu linear mit der Reduktion des Dosierverhältnis α ($\alpha - 10 \% = U(\text{NO}_x) - 10 \%$). Im Gegenzug

bewirkt das Ansteigen des α -Verhältnis auf Werte von 1,1 bzw. 1,2 vor allem im Tieftemperaturbereich eine deutliche Aktivitätssteigerung.

Im Bereich oberhalb 300 °C bewirkt nur eine Erhöhung auf den Wert $\alpha = 1,2$ eine Verbesserung des NO_x -Umsatzes. Hingegen hat die Anhebung von α auf den NH_3 -Umsatz oberhalb 300 °C kaum Einfluss (Abbildung 6-21).

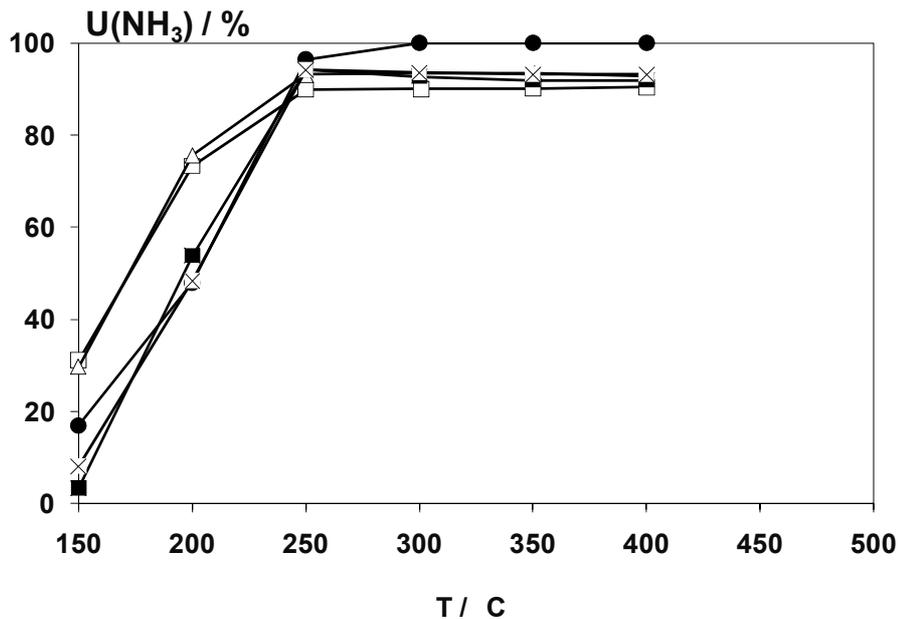


Abbildung 6-21 : Umsatz an NH_3 am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator bei $c(\text{NH}_3)/c(\text{NO}_x)$ -Verhältnissen (α) von $\alpha = 1,2$ (□), $\alpha = 1,1$ (△), $c = 1,0$ (●), $\alpha = 0,9$ (x), $\alpha = 0,8$ (■). Bedingungen: Volumenanteile $(\text{NO}_x) = 500$ ppm, $(\text{NH}_3) = \alpha \cdot c(\text{NO}_x)$, $(\text{O}_2) = 5$ Vol.-%, Balance N_2 , $\dot{V} = 500$ ml/min, $\text{RG} = 50.000$ h⁻¹, $m_{\text{Kat}} = 200$ mg.

6.3.2 Variierung des NO_2/NO_x -Verhältnisses

Aus der Literatur ist bekannt, dass NO_2 über den Reaktionspfad der schnellen-SCR-Reaktion die NO_x -Umsetzung beschleunigen kann, wenn es bei einem NO_2/NO_x -Verhältnis $< 0,5$ bleibt [90, 96, 97, 134]. Aus diesem Grund wird der NO_2 -Einfluss auf die Aktivität am verwendeten 0,25Fe/H-BEA-System durch Variation des NO_2/NO_x -Konzentrationsverhältnisses von 0,25 und 0,5

untersucht. Das gewünschte NO_2/NO_x -Verhältnis wird analog zur Praxis im Automobil über die NO/O_2 -Reaktion (Anhang, Abbildung 10-2) an einem in der Gasleitung platzierten DOC-Katalysator (Cordierit, Zelldichte 300 cpsi, Beladung $90 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt}$) eingestellt, wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben. Abbildung 6-22 und Abbildung 6-23 stellen die Umsätze an NO_x und NH_3 wie auch die jeweilige N_2O -Selektivität bei $c(\text{NO}_2)/c(\text{NO}_x) = 0,25$ und $0,5$ dar. Als Referenz ist zudem das Aktivitäts-/Selektivitätsverhalten für den reinen H-BEA im Modellabgas mit $c(\text{NO}_2)/c(\text{NO}_x) = 0,5$ in Abbildung 6-24 aufgezeigt.

Weitere Versuche mit Konzentrationsverhältnissen von $c(\text{NO}_2)/c(\text{NO}_x) = 0,1, 0,4, 0,5$ und $0,8$ sind in Abbildung 6-25 dargestellt. Es zeigt sich die erwartete Erhöhung des Umsatzes bis zu einem Verhältnis von $c(\text{NO}_2)/c(\text{NO}_x) = 0,5$, bei Überschreitung dieses Verhältnisses ($c(\text{NO}_2)/c(\text{NO}_x) = 0,8$) ergibt sich im gesamten Temperaturbereich ein Rückgang der NO_x -Umsätze.

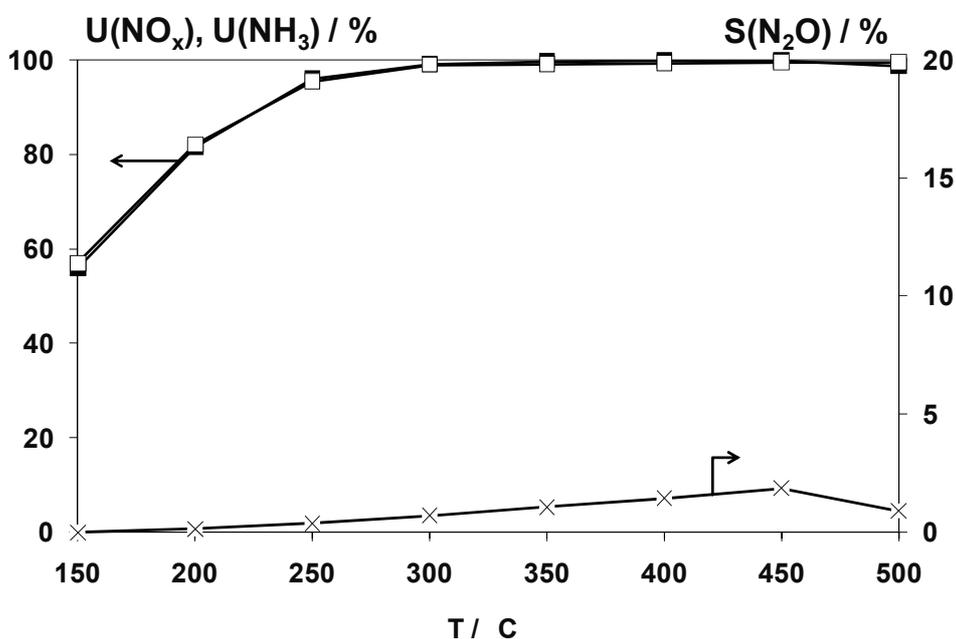


Abbildung 6-22: Umsatz an NO_x (■) und NH_3 (□) und Selektivität an N_2O (x) am $0,25\text{Fe}/\text{H-BEA}$ -Katalysator mit $c(\text{NO}_2)/c(\text{NO}_x) = 0,25$. „Schnelle“ SCR-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $\text{RG} = 50.000 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$.

Sowohl für $c(\text{NO}_2)/c(\text{NO}_x) = 0,25$ als auch $0,5$ werden im Bereich oberhalb $300\text{ }^\circ\text{C}$ NO_x -Konversionen von annähernd 100% erreicht; bei der Standard-SCR-Mischung liegt der NO_x -Umsatz hier nur bei etwa 90% (Abbildung 6-16). Im Tieftemperaturbereich erhöhen sich die NO_x -Umsätze bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ von 44% bei der Standard-SCR-Reaktion auf über 80% und erreichen bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ Werte größer 90% . Versuche mit dem Katalysator H-BEA und einem NO_2/NO_x -Konzentrationsverhältnis von $0,5$ zeigen ebenfalls signifikante Steigerungen der Aktivität. Alle Proben zeigen im gesamten Temperaturbereich ein Verbrauchsverhältnis von $1:1$ an NH_3 und NO_x .

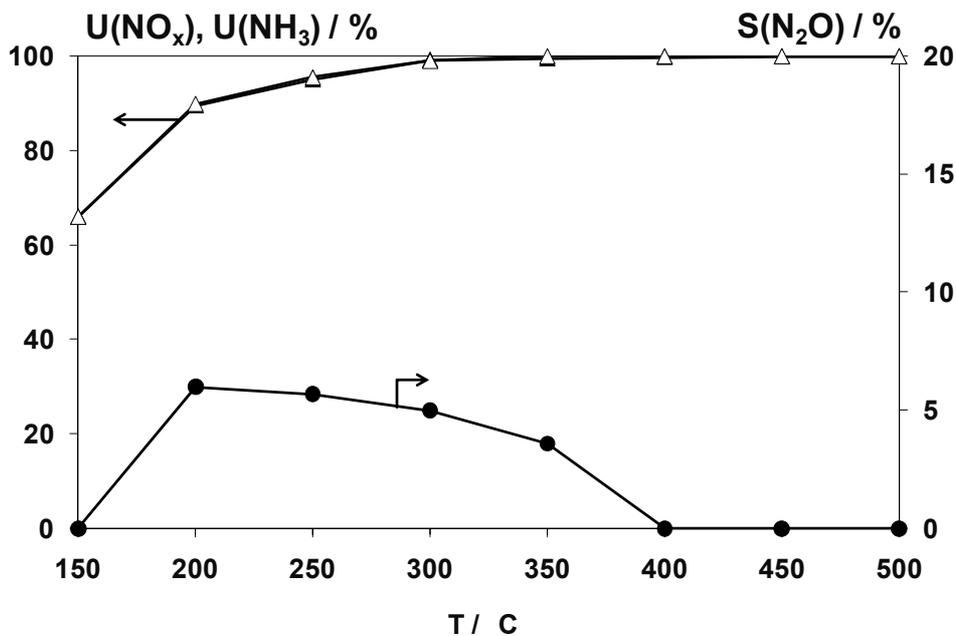


Abbildung 6-23: Umsatz an NO_x (Δ) und NH_3 (\blacktriangle) und Selektivität an N_2O (\bullet) am $0,25\text{Fe}/\text{H-BEA}$ -Katalysator mit $c(\text{NO}_2)/c(\text{NO}_x) = 0,5$. „Schnelle“ SCR-Bedingungen Tabelle 5-4, $\dot{V} = 500\text{ ml/min}$, $\text{RG} = 50.000\text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200\text{ mg}$.

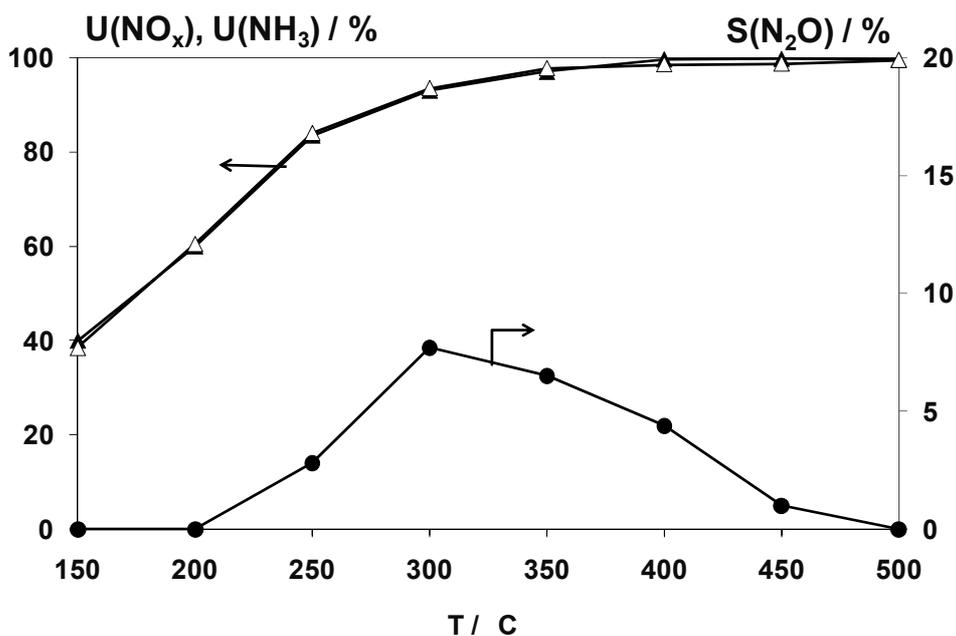


Abbildung 6-24: Umsatz an NO_x und NH₃ am H-BEA-Katalysator mit $c(\text{NO}_2)/c(\text{NO}_x) = 0,5$ (NO_x (△), NH₃ (▲), N₂O-Selektivität (●)). „Schnelle“ SCR-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $\text{RG} = 50.000 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$.

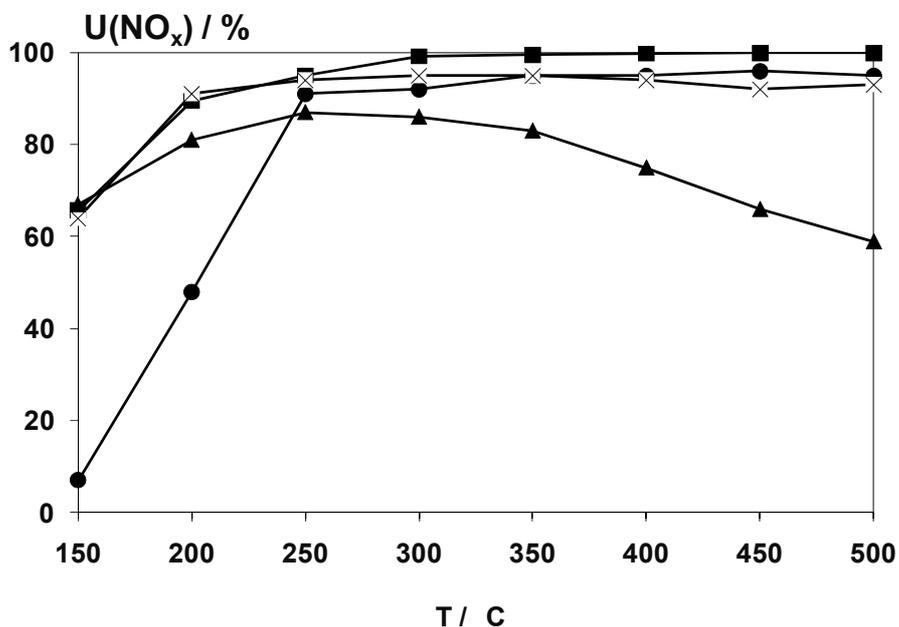


Abbildung 6-25: Umsatz an NO_x am 0,25Fe/H-BEA mit einem Verhältnis von $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,1$ (●), $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,4$ (■), $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,5$ (x) und $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,8$ (▲). Bedingungen: Volumenanteile (NO_x) = (NH₃) = 500 ppm, (O₂) = 5 Vol.-%, Balance N₂, $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $\text{RG} = 50.000 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$.

6.3.3 Variierung der CO₂-, CO-, O₂- und H₂O-Konzentration

Die bisher an den Fe/H-BEA-Proben gezeigten Ergebnisse beziehen sich auf ein einfaches Modellabgas, welches ausschließlich NH₃, NO_x, O₂ und N₂ enthält. Darüber hinaus enthält Diesellabgas aber noch weitere gasförmige Komponenten, deren Einfluss auf die Standard-SCR-Reaktion hier am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator untersucht wird.

Beginnend mit CO und CO₂ werden die Experimente in der Art durchgeführt, dass in einer Standard-SCR-Mischung die Komponenten CO oder CO₂ zudosiert werden, wobei der Volumenstrom konstant gehalten wird („Reale“ SCR-Bedingungen, Tabelle 5-4). Die CO-Volumenanteile werden zu 0, 500 und 1500 ppm gewählt, die von CO₂ zu 0, 5 und 10 Vol.-%. Bei beiden Komponenten ergeben sich keine erkennbaren Einflüsse auf die SCR-Reaktion. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf die Darstellung der Ergebnisse verzichtet, diese sind aber im Anhang in Abbildung 10-8 gezeigt.

Neben den genannten Komponenten CO und CO₂ enthalten reale Diesellabgase nicht unerhebliche Mengen an Wasserdampf, dieser Anteil kann 7 bis 12 Vol.-% erreichen. Zur Validierung des Einflusses der H₂O-Anteils auf die SCR-Reaktion werden Gasmischungen mit 0, 5 und 10 Vol.-% Wasser über den Katalysator geleitet.

Aus Abbildung 6-26 geht hervor, dass die Anwesenheit von Wasserdampf vor allem im Bereich von 200 bis 300 °C eine starke Desaktivierung bewirkt. So verschieben sich die NO_x-Umsätze, die ohne Wasserdampf-Dosierung erhalten werden, bei seiner Anwesenheit um etwa 50 °C zu höheren Temperaturen. So werden Umsätze um die 50 % erst bei 250 °C erreicht, im trockenen Modellabgas aber schon bei etwa 200 °C.

Im Bereich oberhalb 300 °C wird allerdings nur eine kaum merkliche Verringerung der SCR-Aktivität in Anwesenheit von H₂O beobachtet. Offensichtlich ist die Kinetik der SCR-Reaktion bei diesen Temperaturen so schnell, dass keine nennenswerte Störung durch das Wasser stattfindet.

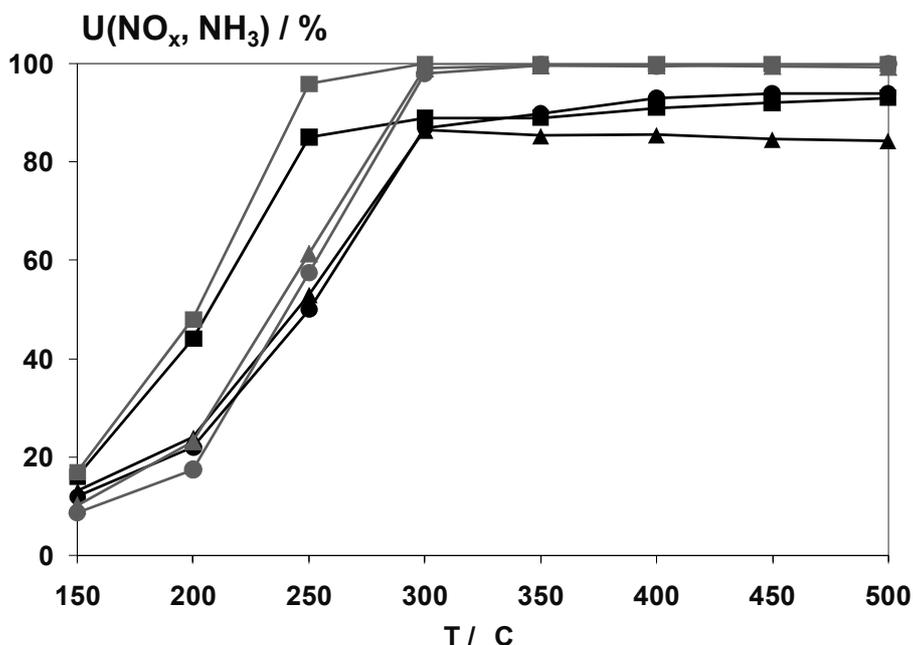


Abbildung 6-26: Umsatz an NO_x (—■) und NH₃ (—■) in einfacher Gasmischung (■) mit 500 ppm NO_x, 500 ppm NH₃, 5 Vol.-% O₂, sowie zusätzlich 5 Vol.-% H₂O (▲) und 10 Vol.-% H₂O (●). Balance N₂, $\dot{V} = 500$ ml/min, RG = 50.000 h⁻¹, m_{Kat} = 200 mg.

Nach dem in Abschnitt 3.3 beschriebenen Mechanismus der Standard-SCR-Reaktion kommt dem Sauerstoff die Aufgabe der Reoxidation der reduzierten Fe-Zentren zu [135]. Eine schnelle NO_x-Reduktion ist daher nur gewährleistet, wenn Sauerstoff in ausreichender Menge zur Verfügung steht. Bei Dieselmotoren kann der O₂-Gehalt in Abhängigkeit des Betriebspunktes zwischen $\lambda_{O_2} = 1,1$ und 4 liegen, womit die Sauerstoffanteil von 5 Vol.-% im Volllast- bis 15 Vol.-% im Teillastbetrieb schwanken kann. In Abbildung 6-27 ist der Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die SCR-Reaktion dargestellt, wobei die Volumenanteile an O₂ zwischen 5, 10 und 15 Vol.-% variiert wird.

Bei einem O₂-Gehalt von 10 und 15 Vol.-% ergibt sich unterhalb 250 °C eine deutliche Erhöhung der Aktivität im Vergleich zur Standard-Gasmischung (5 Vol.-% O₂), d.h. der Umsatz steigt von 48 % bei 5 Vol.-% O₂ auf 80 % bei 15 Vol.-% O₂. Oberhalb 250 °C ergibt selbst eine Verdreifachung des Sauerstoffgehalts von 5 auf 15 Vol.-% O₂ über den gesamten Temperaturbereich nur eine geringe Erhöhung des NO_x-Umsatzes. Allgemein kann festgehalten werden, dass eine Erhöhung der Sauerstoffanteils bei der Standard-SCR-Reaktion einen positiven Einfluss auf den NO_x-Umsatz hat, vor allem im Bereich tiefer Temperaturen.

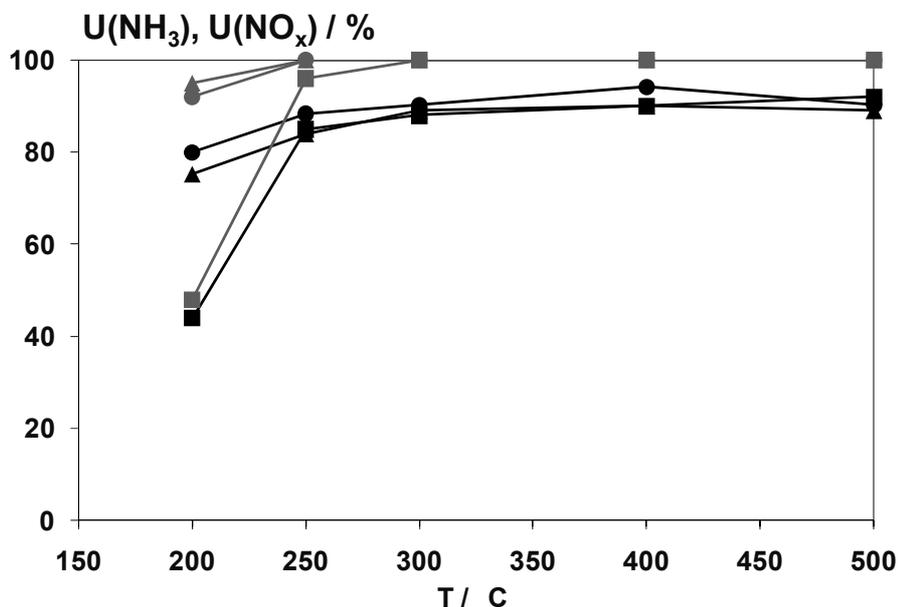


Abbildung 6-27: Umsatz an NO_x (—) und NH₃ (—) am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator mit 5 Vol.-% O₂ (■), 10 Vol.-% O₂ (▲) und 15 Vol.-% O₂ (●). Standard-SCR-Bedingungen Tabelle 5-4, $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $RG = 50.000 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$.

6.3.4 Hydrothermale Alterung

Durch hydrothermale Alterung bei 550 und 800 °C wird die Langzeitstabilität der Katalysatoren überprüft. Hierbei ist neben der hohen Temperatur (Sintereffekte), wie sie im Fahrbetrieb vorkommen kann, auch die Anwesenheit von Wasserdampf ($c(\text{H}_2\text{O}) = 5 \text{ Vol.-%}$) bedeutend. Wasserdampf kann die Dealuminierung des Zeoliths und somit die Veränderung des Zeolithgrundgerüsts bewirken. Sowohl die Sintereffekte als auch Dealuminierung können die Aktivität bei der SCR-Reaktion mindern [136, 137]. In Abbildung 6-28 sind die Umsätze an NO_x und NH_3 des unbehandelten als auch des bei 550 und 800 °C gealterten Katalysators 0,25Fe/H-BEA aufgezeigt.

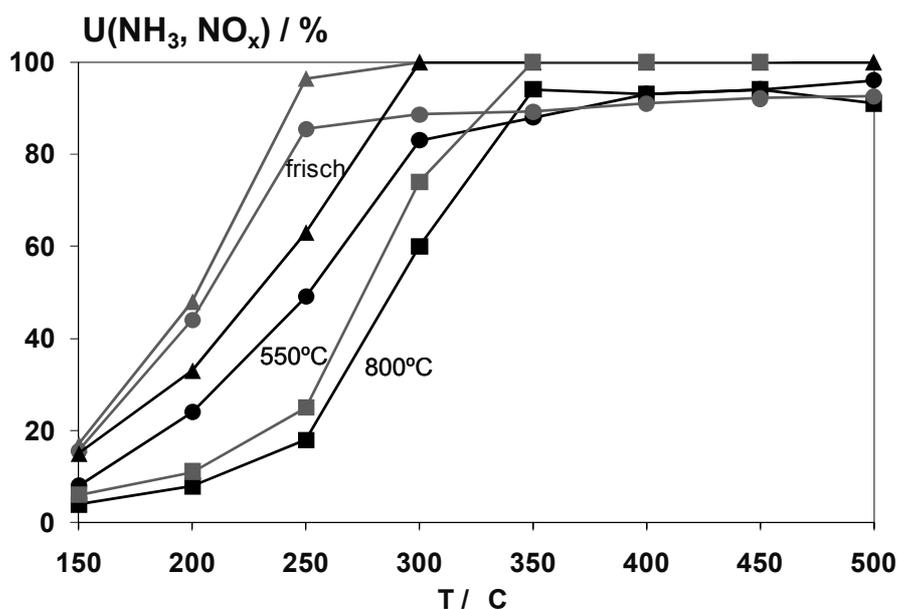


Abbildung 6-28: Umsatz an NO_x (—) und NH_3 (—) am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator (▲), mit Alterung bei 550 °C (●) und Alterung bei 800 °C (■). Standard-SCR-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $\text{RG} = 50.000 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$. Alterung: 10 Vol.-% H_2O , N_2 Balance, $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die hydrothermale Behandlung zumindest im Bereich unterhalb 350 °C mit steigender Alterungstemperatur die Aktivität des 0,25Fe/H-BEA-Katalysators mindert. So verringert sich z.B. der Umsatz an NO_x bei 250 °C vom unbehandelten 0,25Fe/H-BEA-Katalysator zum bei 550 °C gealterten System von 80 auf 50 %. Der bei 800 °C gealterte 0,25Fe/H-BEA-Katalysator erreicht bei der gleichen Temperatur noch einen Umsatz von etwa 20 %. Eine ähnliche Verringerung der SCR-Aktivität beobachtet man bei 200 °C. Eine positive Auswirkung ist im Bereich oberhalb 350 °C zu erkennen. Dort scheint die Kinetik der Standard-SCR-Reaktion so rasch abzulaufen, dass Alterungseinflüsse keine Rolle spielen. Die erreichten Umsätze sind analog denen des unbehandelten Katalysators.

Im „realen“ Gasgemisch, das neben NO_x und NH₃ zudem CO, CO₂ und H₂O enthält, fällt hingegen der Unterschied in der SCR-Aktivität im Bereich tiefer Temperaturen zwischen unbehandelter und bei 550 °C gealterter Probe deutlich geringer aus, dargestellt in Abbildung 6-29. Allerdings muss darauf hingewiesen werden, dass in Anwesenheit von H₂O die SCR-Aktivitäten beider Proben deutlich geringer ausfallen, d.h. zu höheren Temperaturen hin verschoben sind. Ein signifikanter Unterschied ergibt sich beim 0,25Fe/H-BEA-Katalysator der bei 800 °C hydrothermal behandelt wurde; hier werden oberhalb 350 °C NO_x-Umsätze von lediglich 80 % erreicht. Dies bedeutet gegenüber dem unbehandelten und dem bei 550 °C gealterten 0,25Fe/H-BEA-Katalysator eine Minderung des Umsatzes um etwa 15 %. Generell fällt der Deaktivierungseffekt der Alterung oberhalb 350 °C moderat aus, mit der Ausnahme des bei 800 °C gealterten und in Anwesenheit von Wasser untersuchten Katalysators.

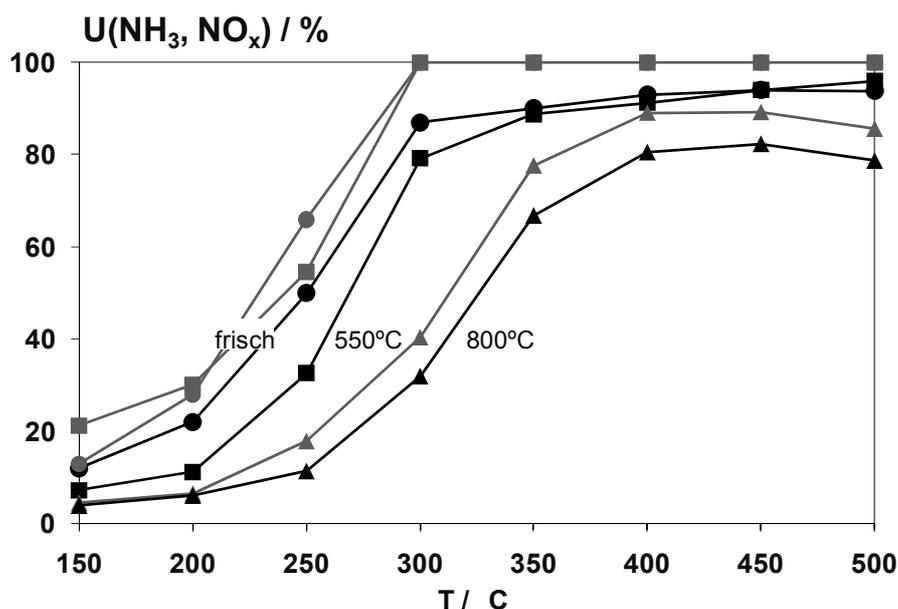


Abbildung 6-29: Umsatz an NO_x (—) und NH₃ (—) am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator ohne Alterung (●), bei 550 °C (■) und bei 800 °C (▲). „Reale“ SCR-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $RG = 50.000 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$. Alterung: 10 Vol.-% H₂O, N₂ Balance, $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$.

Des Weiteren hat die Alterung Einfluss auf die BET-Oberfläche. Die bei 550 °C gealterten Proben weisen im Vergleich zum nicht gealterten 0,25Fe/H-BEA-Material eine um 40 m²/g geringere BET-Oberflächen auf. Die hydrothermale Behandlung des Katalysators bei 800 °C vermindert die BET-Oberfläche um etwa 100 m²/g, zusammengefasst dargestellt in Tabelle 6-6. Dieses Verhalten kann wahrscheinlich auf Sintereffekte und Veränderung der Zeolithstruktur durch Dealuminierung zurückgeführt werden.

Tabelle 6-6: BET-Oberfläche des nicht gealterten, bei 550 und 800 °C hydrothermal gealterten 0,25Fe/H-BEA-Katalysators.

Kat.-Bezeichnung	BET-Oberfläche m ² /gZeolith	Behandlung
0,25Fe/H-BEA	561	nicht gealtert
0,25Fe/H-BEA-550	520	hydrothermal gealtert bei 550 °C
0,25Fe/HBEA-800	455	hydrothermal gealtert bei 800 °C

6.3.5 Einsatz von Sinterbarrieren zur Verbesserung der hydrothermalen Stabilität der 0,25Fe/H-BEA-Katalysatoren

Von einigen Elementen ist bekannt, dass ihre Oxide sich auf festen Katalysatoren als thermische Stabilisatoren bzw. als Sinterbarrieren eignen. In den meisten Fällen verhalten sich diese Sinterbarrieren aber nicht inert, es ist also darauf zu achten, dass die gewählten Materialien nur geringe negative Auswirkungen auf die ablaufende Reaktion haben. Mit Hilfe bekannter Metalloxide die zum Teil auch als Beschichtungsmaterialien eingesetzt werden, hier WO_3 , MoO_3 , ZrO_2 , CaO , MgO , La_2O_3 und Y_2O_3 , wird versucht, die in Abschnitt 6.3.4 beschriebene Aktivitätsminderung durch hydrothermale Alterung einzuschränken. Die entsprechenden wasserlöslichen Metallsalze (Tabelle 10-3, Anhang) werden zusammen mit dem Eisennitrat in Wasser gelöst und nach der Incipient-Wetness-Methode auf den Zeolith aufgebracht. In Vorversuchen wird der bestmögliche Promotorgehalt bezogen auf das Metall zu 0,1 Ma.-% bestimmt. Experimente mit 10, 1 und 0,5 Ma.-% ergaben deutlich geringere Umsatzraten, teils durch starke NH_3 -Oxidation an den vermehrt vorhandenen oxidischen Komponenten wie z.B. MoO_3 , aber auch durch eine stark verringerte BET-Oberfläche bei zu großen Metallgehalten. In Abbildung 6-30 sind die NO_x -Umsätze für die mit einem Promotormetallgehalt von 0,1 Ma.-% imprägnierten und bei 550 °C hydrothermal gealterten Proben dargestellt. Ergänzend abgebildet sind die SCR-Aktivität des unbehandelten und des bei 550 °C hydrothermal gealterten 0,25Fe/H-BEA-Katalysators, beide ohne Promotor.

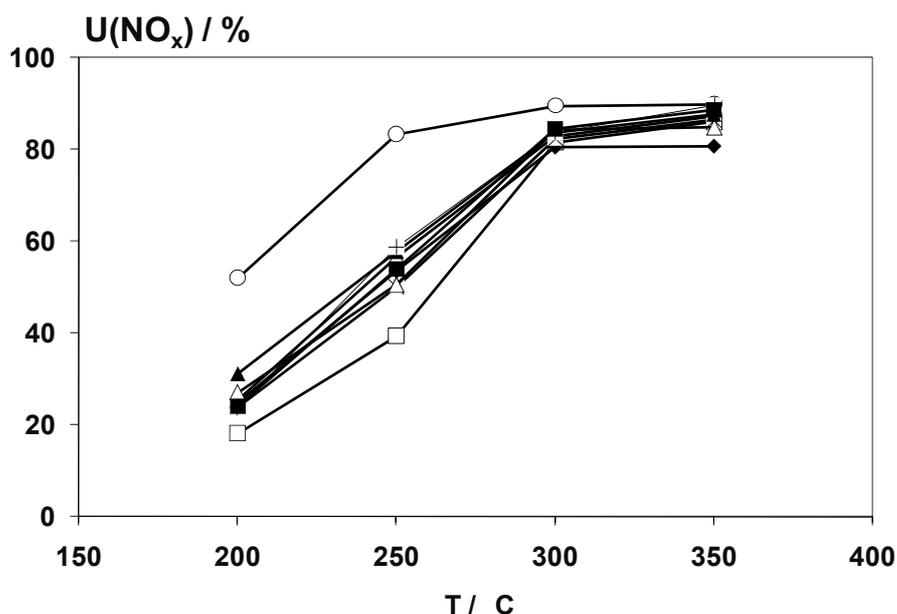


Abbildung 6-30: Umsatz an NO_x an 550 °C hydrothermal gealterten $0,25\text{Fe}/\text{H-BEA}$ -Proben mit $0,1\text{ Ma.-%}$: Zirkon (■), Kalzium (▲), Magnesium (△), Yttrium (◆), Wolfram (□), Lanthan (●), Molybdän (+). Referenzen ohne Promotor $0,25\text{Fe}/\text{H-BEA}$ (○) und $0,25\text{Fe}(550)/\text{H-BEA}$ (X). Standard-SCR-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 500\text{ ml/min}$, $\text{RG} = 50.000\text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200\text{ mg}$.

Im Rahmen der Untersuchungen lässt sich feststellen, dass der Einsatz von mit Promotoren imprägnierten Katalysatoren die SCR-Aktivität im Vergleich zur bei 550 °C gealterten $0,25\text{Fe}/\text{H-BEA}$ -Proben ohne Sinterbarriere nur sehr geringfügig bzw. gar nicht verbessert. Eine Ausnahme ergibt sich bei der mit Wolframoxid imprägnierten Probe, hier werden im Vergleich zu den anderen Katalysatoren im Bereich von $200 - 250\text{ °C}$ um etwa 15% verminderte NO_x -Umsätze gemessen. Der Einsatz von Promotoren zeigt weder eine Verbesserung noch eine Minderung der Alterungsbeständigkeit.

6.3.6 Variierung des Si/Al-Verhältnisses

Die im Abschnitt 6.3.4 genannte Dealuminierung der Zeolithe durch Wasserdampf bei der hydrothermalen Alterung und die damit verbundene Minderung der NO_x -Umsätze sollte bei Katalysatoren mit höherem Si/Al-Verhältnis deutlich geringer ausfallen. Diese gelten allgemein auf Grund ihres höheren Silicat-Anteils als beständiger [136, 138].

Die Erhöhung der Stabilität gegenüber Alterungseffekten wäre eine wünschenswerte Eigenschaft der Katalysatoren. Aus diesem Grund werden im Folgenden Katalysatoren mit einem Fe-Gehalt von 0,25 Ma.-% und den Trägermaterialien H-BEA-25 (molares Si/Al-Verhältnis = 12,5), H-BEA-50 (molares Si/Al-Verhältnis = 25) und H-BEA-150 (molares Si/Al-Verhältnis = 75) der Firma SüdChemie AG, in Bezug auf ihre Aktivität bei der Standard-SCR-Reaktion hin verglichen. Abbildung 6-31 zeigt die NO_x - und NH_3 -Umsätze für die 0,25Fe/H-BEA-Katalysatoren mit unterschiedlichen molaren Si/Al-Verhältnissen. Bei der Präparation der 0,25Fe/H-BEA-Katalysatoren sind die unterschiedlichen Wasseraufnahmekapazitäten (Tabelle 5-1) der Trägermaterialien zu berücksichtigen. Beim direkten Vergleich der gemessenen SCR-Aktivitäten wird der Einfluss des molaren Si/Al-Verhältnisses deutlich, so nimmt im Bereich unterhalb 350 °C die SCR-Aktivität mit steigendem Si/Al-Verhältnis ab. Erreicht der 0,25Fe/H-BEA-50-Katalysator bei Temperaturen oberhalb 300 °C mit einem NO_x -Umsatz von 90 % noch die Werte der 0,25Fe/H-BEA-25-Probe so liegt der 0,25Fe/H-BEA-150 mit einem Umsatz von 60 % schon deutlich darunter. Dieser erreicht mit etwa 80 % erst bei 450 °C seinen maximalen Umsatz. Für die Umsätze an NH_3 zeigt sich, dass diese auf einen konstanten Mehrverbrauch an NH_3 hinweisen. Sind die Unterschiede zwischen den Umsätzen an NO_x und NH_3 bei tiefen Temperaturen noch gering, so wird die Differenz mit steigender Temperatur größer. Oberhalb 300 °C wird das NH_3

vollständig umgesetzt, was zu einer Limitierung der SCR-Kinetik führt. Da während der Experimente nur sehr geringe Mengen N_2O detektiert werden, ist davon auszugehen, dass das NH_3 welches nicht an der SCR-Reaktion teilnimmt nahezu vollständig zu NO bzw. N_2 und H_2O oxidiert wird.

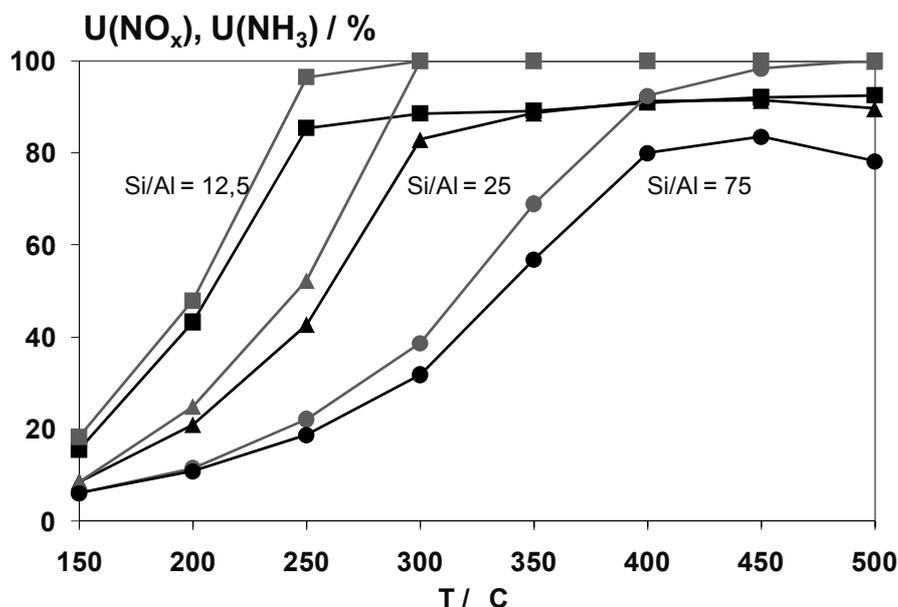


Abbildung 6-31: Umsatz an NO_x (—) und NH_3 (—) am $0,25\text{Fe}/\text{H-BEA}$ -Katalysator mit molaren Verhältnissen an $\text{Si}/\text{Al} = 12,5$ (■), $\text{Si}/\text{Al} = 25$ (▲) und $\text{Si}/\text{Al} = 75$ (●). Standard-SCR-Bedingungen Tabelle 5-4, $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $\text{RG} = 50.000 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$.

6.4 Mechanistische Untersuchungen am $0,25\text{Fe}/\text{H-BEA}$ -Katalysator

Die folgenden Untersuchungen werden am $0,25\text{Fe}/\text{H-BEA}$ -Katalysator durchgeführt, da dieser, wie in Abschnitt 6.2.3 gezeigt, mit hohen NO_x -Umsätzen und guten TOF-Werten als das vielversprechendste System gilt.

6.4.1 NH₃-TPD-Studie am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator

Das Desorptionsspektrum von Ammoniak am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator ist in Abbildung 6-32 dargestellt. Zu erkennen sind eine intensive Bande mit einem Desorptionsmaximum bei 140 °C und ein weiteres Signal mit einem Maximum bei 300 °C. Die Schulter bei ca. 100 °C kann durch eine Abweichung der Linearität in der Temperaturrampe erklärt werden und rührt nicht von einer weiteren Oberflächenspezies her.

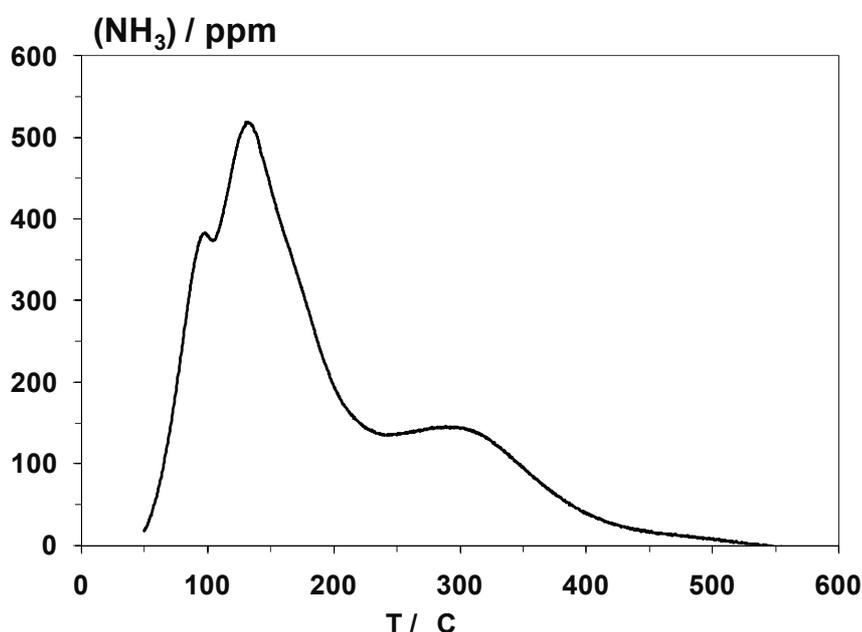


Abbildung 6-32: NH₃-Desorbtionsmessung am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator. TPD-Bedingungen (Tabelle 5-7), $\dot{V} = 500$ ml/min, $m_{\text{Kat}} = 200$ mg, Heizrate = 10 K/min.

Die Ergebnisse der NH₃-TPD bestätigen somit das Vorkommen zweier Ammoniakspezies an der Katalysatoroberfläche. Dabei handelt es sich bei der Bande mit dem Maximum bei 140 °C um die Ammoniumspezies (NH₄⁺) und bei der Bande bei 300 °C um die molekular gebundene Ammoniakspezies (NH₃). Da es an der Oberfläche des Katalysators quantitativ mehr Bronsted-Zentren als Lewis-Zentren gibt, kann damit der Unterschied der Banden-

intensität erklärt werden. Zudem ist bekannt, dass die Ammoniumspezies schwächer an die Oberfläche gebunden sind als die molekular gebundenen Spezies, das heißt es ist weniger Energie von Nöten, um die Ammoniumspezies zu desorbieren. Nach Gleichung (5-7) ergibt sich insgesamt eine desorbierte NH_3 -Stoffmenge am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator von 738 $\mu\text{mol/g}$.

6.4.2 SSITKA-Experimente am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator

Im folgenden Abschnitt soll ein tieferes Verständnis für die ablaufenden Reaktionen am 0,25Fe/H-BEA-System erlangt werden. Nach Gleichung (3-7) liefern die Edukte NH_3 und NO je ein N-Atom für das Produkt N_2 . Auf Grundlage dieser Gleichung sollten Experimente mit isotonenmarkiertem Ammoniak ($^{15}\text{NH}_3$) ausschließlich das Produkt $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ liefern. Hierzu wird eine 0,25Fe/H-BEA-Masse von 200 mg abwechselnd mit 470 ppm $^{14}\text{NH}_3$ bzw. $^{15}\text{NH}_3$ beaufschlagt. Ferner beinhaltet die Gasmischung (500 ml/min) noch 470 ppm ^{14}NO und 5 Vol.-% O_2 in N_2 als Balance. Abbildung 6-33 zeigt den zeitlichen Verlauf der Volumenanteile an $^{14}\text{NH}_3$, $^{15}\text{NH}_3$, NO , $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ und $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ während eines SSITKA-Experimentes.

Die Reaktionstemperatur wird auf 250 °C eingestellt, da hier (siehe Abschnitt 6.2.3) aufgrund des hohen Umsatzes ausreichend N_2 produziert wird, aber keine Limitierung der Reaktanden durch einen vollständigen Verbrauch an NH_3 stattfindet. Mittels CIMS-Analytik (Abschnitt 4.2) werden die Gase $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{NH}_3$, ^{14}NO , $^{14}\text{NO}_2$ und $^{14}\text{N}_2\text{O}$ und die möglichen Isotopen $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$, $^{15}\text{NH}_3$, ^{15}NO und $^{15}\text{NO}_2$ gemessen. In Übereinstimmung zu den Experimenten in Abschnitt 6.2.3 liegt der Umsatz des 0,25Fe/H-BEA-Katalysators bei 250 °C, sowohl in der $^{15}\text{NH}_3$ - als auch $^{14}\text{NH}_3$ -Dosierphase, bei etwa 90 %.

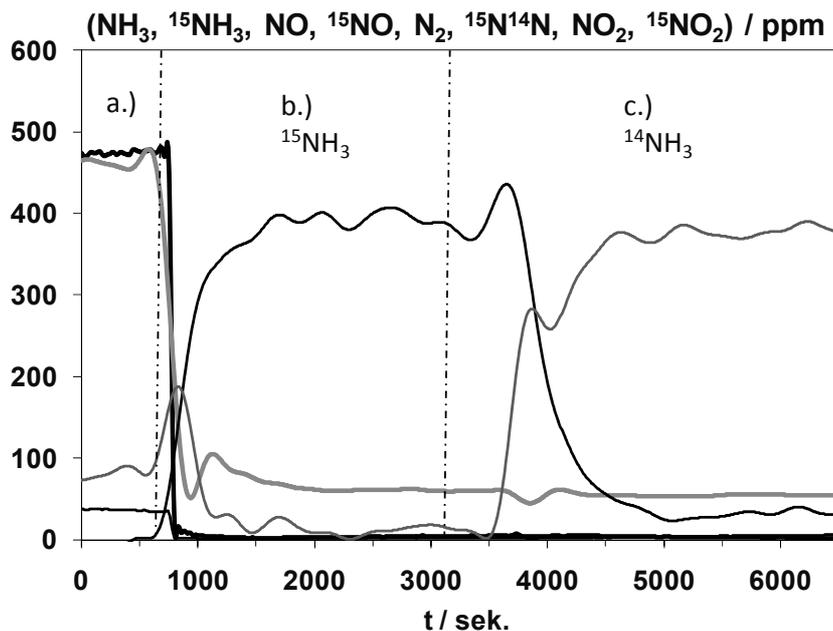


Abbildung 6-33: SSITKA-Experiment am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator bei 250 °C mit $^{15}\text{NH}_3$ -Dosierung (Bereich b., —) und $^{14}\text{NH}_3$ -Dosierung (Bereich c., —). $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ (—), $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ (—), NO (—). Bedingungen: Volumenanteile ($^{15}\text{NH}_3$) = ($^{14}\text{NH}_3$) = 470 ppm, (NO_x) = 470 ppm, (O_2) = 5 Vol.-%, Balance N_2 , \dot{V} = 500 ml/min, m_{Kat} = 200 mg, RG = 50.000 h^{-1} .

Ausgehend vom Hauptreaktionspfad der Standard-SCR-Reaktion, entstehen in beiden Fällen hauptsächlich $^{14}\text{N}_2$ bzw. $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ und H_2O ; die Selektivität von N_2 bezüglich der Edukte NO und NH_3 beträgt nahezu 100 %. Die Gase NO_2 , N_2O sowie $^{15}\text{NO}_2$, $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ entstehen in Spuren (< 10 ppm) bzw. liegen im Bereich des Detektorrauschens, auf eine gesonderte Darstellung wurde verzichtet.

Die Detektion geringer Volumenanteile von etwa 10 – 20 ppm $^{15}\text{NH}_3$ bzw. $^{14}\text{NH}_3$ in der $^{14}\text{NH}_3$ - bzw. $^{15}\text{NH}_3$ -Dosierphase beruhen auf Querempfindlichkeiten des Detektors. Auf die Analyse des gebildeten H_2O wurde verzichtet, da sich die Kalibrierung für diesen Messbereich als äußerst schwierig erweist. Die Bilanz auf Basis der Standard-SCR-Reaktion nach Gleichung (3-7) über die entstehenden und verbrauchten Spezies ergibt eine gute Übereinstimmung zwischen den eingesetzten Edukten und Produkten (Tabelle 6-7).

Tabelle 6-7: Bilanzierung des SSITKA-Experiments für die Spezies ^{14}NO , $^{15}\text{NH}_3$, $^{14}\text{NH}_3$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ und $^{14}\text{N}_2$.

Dosierung	Verbrauch			Bildung	
	$^{14}\text{NO}/$ μmol	$^{14}\text{NH}_3/$ μmol	$^{15}\text{NH}_3/$ μmol	$^{14}\text{N}_2/$ μmol	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}/$ μmol
$^{15}\text{NH}_3$ -Dosierung	400		424		435
$^{14}\text{NH}_3$ -Dosierung	540	590		535	

Bei der Bilanzierung des Ammoniaks wird berücksichtigt, dass eine Teilmenge auf dem Zeolith adsorbiert vorliegt, nämlich 26 μmol bei 250 °C. Dieser Wert ergibt sich aus TPD-Untersuchungen an der 0,25Fe/H-BEA-Probe bei 250 °C [139]. Die sich aus den integral berechneten Mengen ergebende Abweichung in Bezug auf den NO- und NH₃-Verbrauch bzw. die N₂-Bildung liegt bei ca. 10 %. Im Bereich der $^{15}\text{NH}_3$ -Dosierphase (Bereich b.), Abbildung 6-33) werden 400 μmol ^{14}NO sowie 424 μmol $^{15}\text{NH}_3$ verbraucht, es entstehen 435 μmol $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$. In der $^{14}\text{NH}_3$ -Dosierphase (Bereich c.) ergeben sich 540 μmol ^{14}NO und 590 μmol $^{14}\text{NH}_3$ bzw. 535 μmol für die $^{14}\text{N}_2$ -Bildung. Das in der jeweiligen Dosierphase aufgegebene und adsorbierte NH₃ reagiert vollständig ab und wird nicht gespeichert.

6.4.3 NO₂-SCR-Reaktion am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator

Da auf Basis der in Abschnitt 6.2.2 dargestellten guten Wirksamkeit der Fe/H-BEA-Katalysatoren bei der NO-Oxidation die Bildung von NO₂ nicht ausgeschlossen werden kann, ist es sinnvoll diese ebenfalls zu untersuchen. Hierfür werden 780 ppm NH₃ und 780 ppm NO₂ mit Argon als Trägergas bei 250 °C über den 0,25Fe/H-BEA-Katalysator geleitet. Die gewählte Temperatur erlaubt eine sinnvolle Gegenüberstellung mit den SSITKA- (250 °C) und noch

folgenden XANES-Experimenten (250 °C). Die aus der CIMS-Analytik erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 6-34 dargestellt.

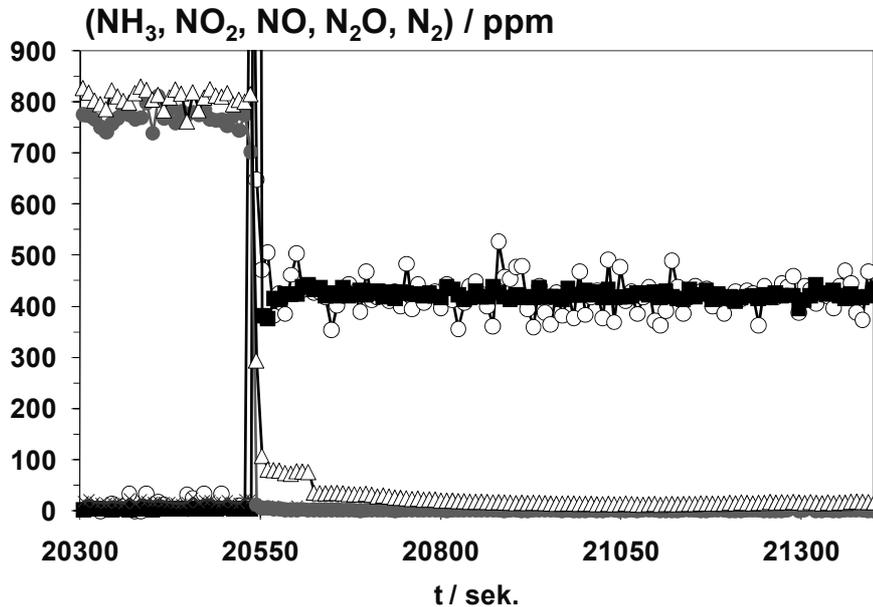


Abbildung 6-34: NO₂-SCR-Reaktion am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator bei 250 °C mit 780 ppm NH₃ (●) und 780 ppm NO₂ (△), Produkte N₂ (■), N₂O (○), NO (□). Bedingungen: Volumenanteile (NH₃) = 780 ppm, (NO₂) = 780 ppm, (O₂) = 5 Vol.-%, Balance Ar, $\dot{V} = 500$ ml/min, $m_{\text{Kat}} = 200$ mg, $RG = 50.000$ h⁻¹.

Die Produkte N₂ und N₂O entstehen im äquimolaren Verhältnis von 1:1. Die Umsätze an NO₂ und NH₃ liegen bei ungefähr 100 %, NO wird nicht detektiert. Die großen Mengen an N₂O legen den Schluss nahe, dass die Brutto-Reaktion nicht über den in Gleichung (3-9) postulierten Schritt der NO₂-SCR-Reaktion abläuft. Es kommt vielmehr zur Bildung und Zersetzung von Ammoniumnitrat (NH₄NO₃) nach Gleichung (6-3) und (6-4) [94].



6.4.4 XANES-Untersuchungen am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator

Zur weiteren Charakterisierung der Fe-Spezies und zur Untersuchung des Mechanismus der Standard-SCR-Reaktion werden in situ XANES-Studien durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in Abschnitt 4.1 beschrieben. Es wurden 10 mg Katalysatorpulver bei 250 °C ($\dot{V} = 30$ ml/min) in einem Mikroreaktor ($d_i = 1$ mm) mit verschiedenen Gasmischungen (Tabelle 6-8) durchströmt.

Tabelle 6-8: Versuchsplan der durchgeführten in situ XANES-Untersuchungen am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator.

Versuch	T / °C	Bedingungen	Volumenanteile
1	25	unbehandelt	N ₂ Balance
2	250	Inertgas-Atmosphäre	N ₂ Balance
3	250	oxidierende Atmosphäre	(O ₂) = 6 Vol.-%, N ₂ Balance
4	250	reduzierende Atmosphäre	(NH ₃) = 500 ppm, N ₂ Balance
5	250	oxidierende Atmosphäre	(NO) = 600 ppm, N ₂ Balance
6	250	Standard-SCR Atmosphäre	(NH ₃) = (NO) = 250 ppm,

Der Katalysator wurde zuvor bei 500 °C im Stickstoffstrom 30 min lang konditioniert. Allgemein erscheint die Fe-K α -Vorkante in Bezug auf die verwendete Fe₀-Referenz unter reduzierenden Bedingungen sowohl für oktaedrisch als auch für tetraedrisch koordinierte Fe-Zentren wie z.B. für Fe²⁺-Spezies bei Energien um die 7112 eV und entsprechend bei höheren Energien um 7114 eV für Fe³⁺-Spezies wie sie in oxidierender Atmosphäre vorkommen können [140-142]. In Abbildung 6-35 sind die Spektren aus dem Bereich vor der Fe-K α -Kante (XANES) unter in situ-Bedingungen (N₂) bei Raumtemperatur (20 °C) und 250 °C dargestellt. Als Inlet sind die vollständigen Spektren der Fe-K α -Kante bei 25 und 250 °C abgebildet.

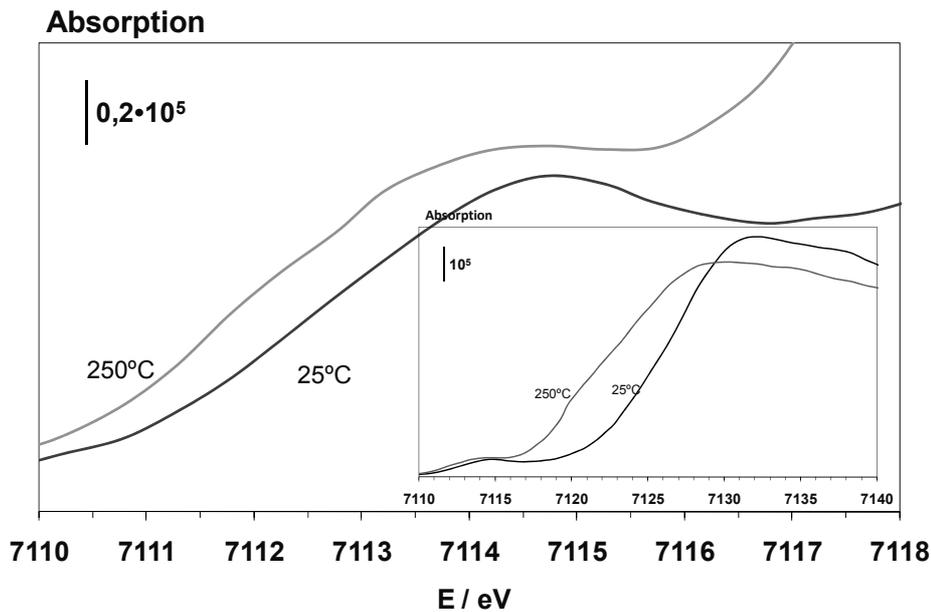


Abbildung 6-35: Vorkanten-XANES-Spektren des 0,25Fe/H-BEA-Katalysators bei 25 °C (—) und 250 °C (---). Inlet: Vollständige XANES-Spektren. Bedingungen: Balance N₂, $\dot{V} = 30$ ml/min, $m_{\text{Kat}} = 10$ mg.

Deutlich zu erkennen ist eine Differenz der beiden Spektren; die bei Raumtemperatur gemessene Fe-K α -Kante liegt deutlich zu höheren Energien hin verschoben während die bei 250 °C gemessene Kante bei niedriger Energie zu beobachten ist. Die Maxima der Vorkantensignale variieren mit 7114,7 eV (25 °C) und 7114,2 eV (250 °C) nur in geringem Maße, unterscheiden sich aber dennoch deutlich durch die Ausbildung einer Schulter um etwa 7112 eV bei der bei 250 °C gemessenen Probe. Sowohl die Verschiebung der gesamten Kante als auch die bei 7112 eV im Vorkantenbereich gefundene Schulter deuten darauf hin, dass die Fe-Zentren bei 250 °C stärker reduziert vorliegen als bei Umgebungstemperatur. Die höhere Oxidationsstufe bei 25 °C lässt die Annahme zu, dass Wasserdampf aus der Atmosphäre auf den Zeolith, der für seine hervorragende Eigenschaft als Adsorbens bekannt ist [70], adsorbiert. Eine weitere Möglichkeit wäre der Umkehrschluss, es findet teilweise eine

Desorption des Sauerstoffs bei 250 °C statt. Die Abbildung 6-36 zeigt ausschnittsweise die XANES-Spektren des Bereiches vor der Fe-Kante bei 250 °C die am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator durch Einleitung der Gasmischungen NH_3/N_2 , NO/N_2 , O_2/N_2 und $\text{NH}_3/\text{NO}/\text{O}_2/\text{N}_2$ in den Mikroreaktor erhalten werden (Tabelle 6-8). Als Inlet sind die vollständigen Messdaten an der Fe-K α -Kante gezeigt.

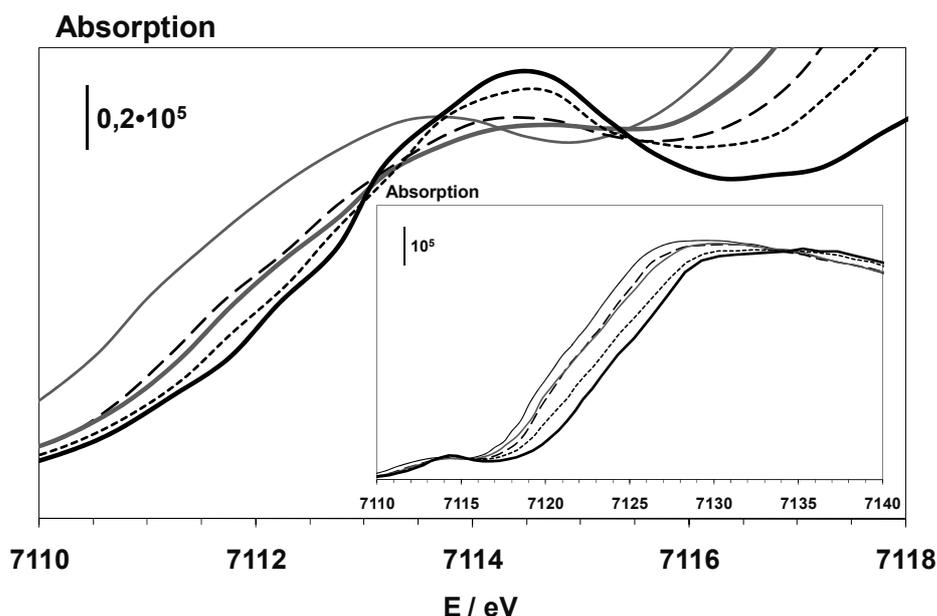


Abbildung 6-36: Vorkanten-XANES-Spektren des Katalysators 0,25Fe/H-BEA bei 250 °C in N_2 (—), O_2/N_2 (•••), NO/N_2 (— —), NH_3/N_2 (— — —) und $\text{NO}/\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ (— · —). Inlet: Vollständige XANES-Spektren. Bedingungen: Balance N_2 , $\dot{V} = 30 \text{ ml/min}$, $m_{\text{Kat}} = 10 \text{ mg}$.

Die Maxima der Vorkanten streuen um einen mittleren Wert von 7114,5 eV; eine Ausnahme bildet hier mit 7113,6 eV das deutlich zu niedrigeren Energien hin verschobene Maximum für die Standard-SCR-Gasmischung. Des Weiteren unterscheiden sich die Vorkantenspektren im Bereich um 7112 eV. Die Höhe der Schulter des Absorptionsspektrums steigt hier in der Reihenfolge von oxidierenden zu reduzierenden Gasmischungen (NO/N_2) > (O_2/N_2) > (NH_3/N_2) bis hin zu einer deutlich breit ausgeprägten Schulter für die SCR-Gasmatrix ($\text{NO}/\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$) an. Neben den Vorkantenmaxima unterscheiden sich die

Spektren auch in ihrer Lage oberhalb 7114 eV. Zu ihrer Interpretation werden die Wendepunkte herangezogen, da diese sich im Gegensatz zu den breiten Maxima besser bestimmen lassen. So liegen die Wendepunkte der aufsteigenden Fe-K α -Kante für die oxidierenden Gasmischungen (O₂/N₂) und (NO/N₂) bei 7126,3 bzw. 7127,1 eV. Die höchste Reduktionsstufe mit 7123,6 eV, wird wie schon erwähnt, nicht in der ausschließlich reduzierenden NH₃/N₂-Gasmischung (7124,2 eV) sondern trotz des im Überschuss vorhandenen Sauerstoffes in der SCR-Gasmischung (NO/NH₃/O₂/N₂) erreicht.

6.5 Transfer des Fe/H-BEA-Katalysators auf ein reales System

6.5.1 Erstellen eines Fe/H-BEA-Waben-Beschichtungssystems

Zur Evaluierung des technischen Potentials wird das Fe/H-BEA-Katalysatorsystem unter realistischen Betriebsbedingungen am Motor getestet. Hierzu werden Untersuchungen am 1Fe/H-BEA-Katalysator vorgenommen, da dieser in Vorversuchen an Wabenkörpern höhere NO_x-Umsätze als der 0,25Fe/H-BEA-Katalysator zeigte (vgl. Abbildung 10-11, Anhang). Da der Fokus dieser Versuche auf dem Aufzeigen des Potenzials eines vielversprechenden Prototypen liegt und nicht in der Verfeinerung der Beschichtungsmethode, wird im Gegensatz zu den Pulversuchen im folgenden Abschnitt das 1Fe/H-BEA-Katalysatorwabensystem verwendet. Die Beladungsmenge an Katalysator, in g/l, wird hierbei in Klammern der Probenbezeichnung beigelegt, z.B. 1Fe(x)/H-BEA-Probe.

In einem ersten Schritt wird der H-BEA-Träger in einer Kugelmühle bis auf einen mittleren Durchmesser (d_{50}) von 5 μm gemahlen und in einem zweiten Schritt nach dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Vorgehen präpariert. Abbildung 6-37 zeigt die gemessene Partikelgrößen- und Summenverteilung des H-BEA-Pulvers vor und nach dem Mahlen.

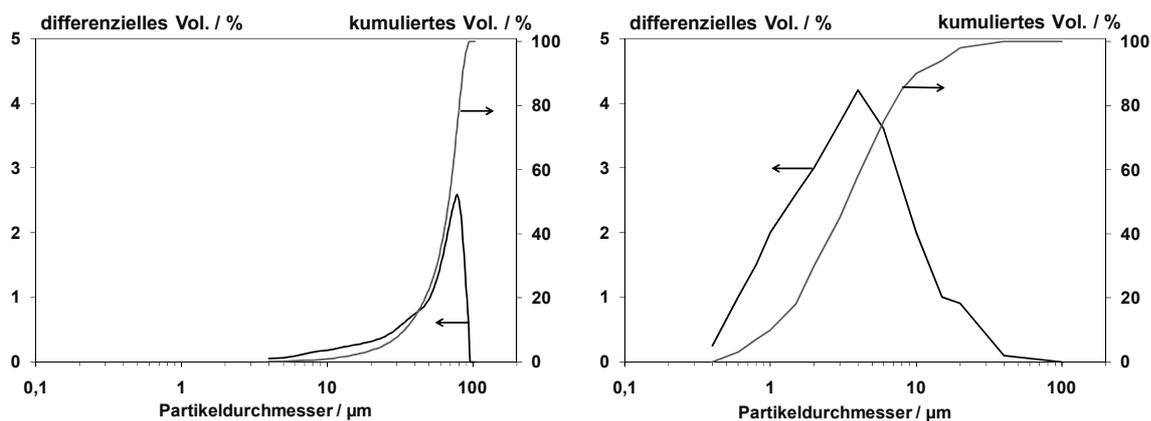


Abbildung 6-37: Partikelgrößen- und Summenverteilung des unbehandelten H-BEA-Pulvers (links) und nach dem Trockenmahlen (rechts).

Vorversuche zur Beschichtungsmethodik haben ergeben, dass das vorherige Mahlen mit anschließendem Imprägnieren der Katalysatorpräparation mit nachgeschaltetem Mahlen vorzuziehen ist. Es ist unter Standard-SCR-Bedingungen eine geringe Erhöhung der SCR-Aktivität bei gleichzeitiger Minderung in der N_2O -Selektivität zu beobachten (Abbildung 10-12, Anhang). In Abbildung 6-38 ist die SCR-Aktivität des 1Fe(87)/H-BEA-Wabensystems, gemessen in einer realistischen Gasmatrix, dargestellt.

Die Katalysatorbeladung von 87 g/l, liegt im Bereich der bekannten technischen Anwendungen. Das 1Fe(87)/H-BEA-Wabensystem zeigt oberhalb 300 $^{\circ}\text{C}$ NO_x -Umsätze um 80 %, während im Tieftemperaturbereich nur geringere Umsätze um die 10 bis 30 % erreicht werden. Zu erwähnen ist auch die zuvor schon bei den Pulvermessungen beobachtete Abweichung der 1:1-Reaktionsstöchiometrie

von NO_x und NH_3 oberhalb $250\text{ }^\circ\text{C}$. Analog zu den Pulverexperimenten wird der kommerzielle wabenförmige $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ -Vollkatalysator, mit der gleichen Bemaßung und Zelligkeit wie beim $1\text{Fe}(87)/\text{H-BEA}$ -Beschichtungssystem als Referenz herangezogen.

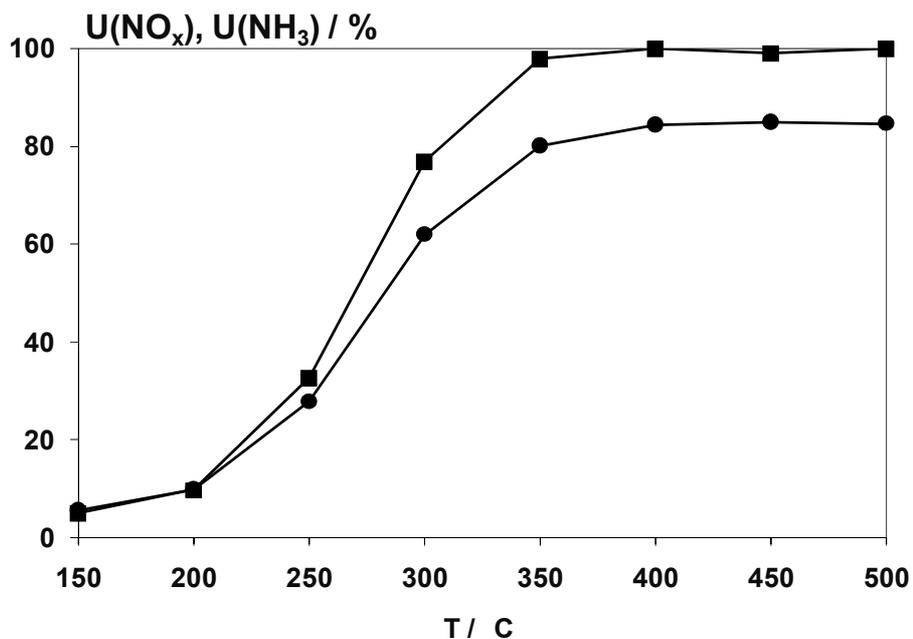


Abbildung 6-38: Umsatz an NO_x (●) und NH_3 (■) am $1\text{Fe}(87)/\text{H-BEA}$ -Wabenkatalysator. „Reale“ SCR-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 6000\text{ ml/min}$, $\text{RG} = 50.000\text{ h}^{-1}$.

Die gemessenen NO_x - und NH_3 -Umsätze für den $1\text{Fe}(87)/\text{H-BEA}$ -Wabenkörper und das Vanadiumoxid-Muster sind in Abbildung 6-39 dargestellt. Ergänzend sind die Selektivitäten an N_2O gezeigt. Die Ergebnisse belegen, dass die SCR-Aktivität des $1\text{Fe}(87)/\text{H-BEA}$ -Prototyps zwar stets unter denen des $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ -Vollkatalysators liegen, hier aber durch eine Optimierung der Beschichtung oder Fe-Beladung noch eine Steigerung in der Aktivität erwartet werden kann. Hinzu kommt beim $1\text{Fe}(87)/\text{H-BEA}$ -Katalysator eine durchweg geringe Selektivität an Lachgas.

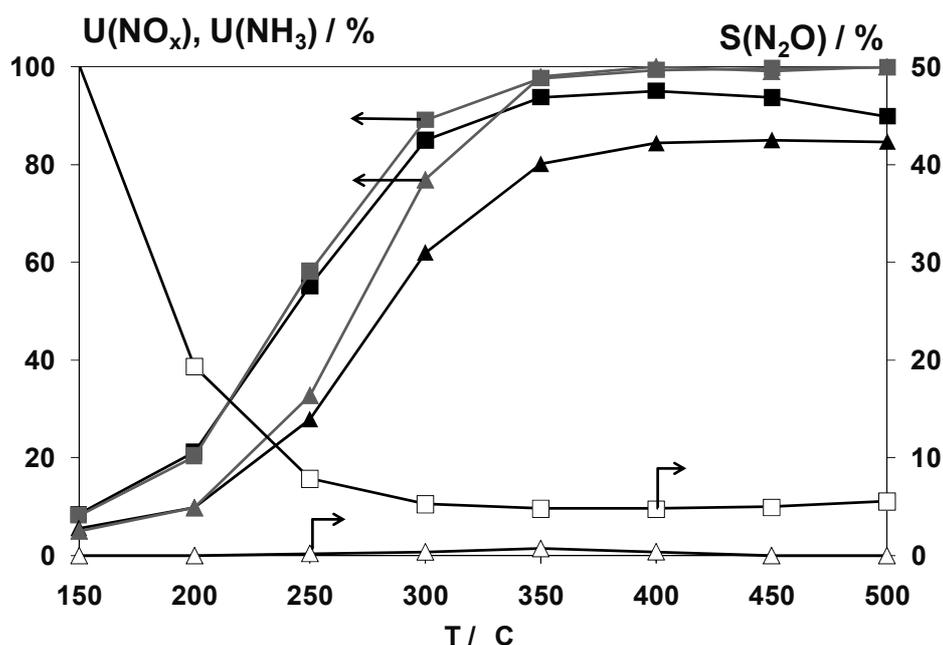


Abbildung 6-39: Umsatz an NO_x (—■) und NH₃ (—▲) sowie Selektivität an N₂O am V₂O₅/WO₃/TiO₂-Vollkatalysator (■,▲), S(N₂O) (□) und am 1Fe(87)/H-BEA-Wabenkatalysator (▲,△), S(N₂O) (△). „Reale“ SCR-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 6000 \text{ ml/min}$, $RG = 50.000 \text{ h}^{-1}$.

Zur weiteren Potenzialabschätzung wird der mit dem 1Fe(87)/H-BEA-Katalysator beschichtete Wabenkörper in einer Gasmischung mit einem NO₂/NO_x-Konzentrationsverhältnis von 0,5 evaluiert (siehe Abschnitt 6.3.2). Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-40 dargestellt. Zum Vergleich sind nochmals die erreichten NO_x-Umsätze der Standard-SCR-Experimente mit abgebildet.

Am 1Fe(87)/H-BEA-Wabenkatalysator werden vor allem im Tieftemperaturbereich mit 60 % bei 150 °C bzw. ca. 90 % bei 200 °C vielversprechende NO_x-Umsätze erreicht. Unabhängig von zukünftigen Optimierungen weist das Zeolith-System bereits im Stadium des Prototyps eine Effektivität auf, die sehr aussichtsreich für die Anwendung im Diesel-Kraftfahrzeug ist.

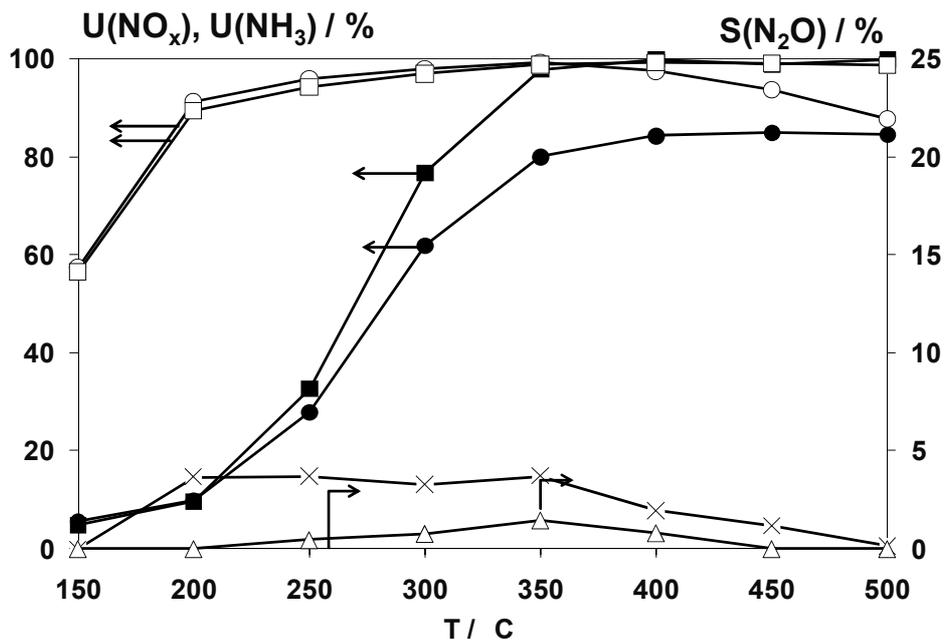


Abbildung 6-40: Umsatz an NO_x und NH₃ sowie Selektivität an N₂O am 1Fe(87)/H-BEA-Wabenkatalysator bei $c(\text{NO}_2)/c(\text{NO}_x) = 0,5$ ($U(\text{NO}_x)$ (○), $U(\text{NH}_3)$ (□), $S(\text{N}_2\text{O})$ (□)) und $c(\text{NO}_2)/c(\text{NO}_x) < 0,05$ ($U(\text{NO}_x)$ (●), $U(\text{NH}_3)$ (■), $S(\text{N}_2\text{O})$ (x)). „Reale“ SCR-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 6000 \text{ ml/min}$, $\text{RG} = 50.000 \text{ h}^{-1}$.

Da Dieselkraftstoffe in der Europäischen Union bis zu 10 ppm Schwefel enthalten dürfen, ist neben dem Einfluss des molaren NO₂/NO_x-Verhältnisses und den Komponenten H₂O, CO und CO₂ auch die Stabilität gegenüber Schwefel von Bedeutung. Zur Abschätzung des Einflusses von Schwefel auf die SCR-Aktivität wurde der 1Fe/H-BEA-Katalysator als Pulver in einer Festbett-schüttung im Integralreaktor in einer Standard-SCR-Gasmischung (Tabelle 5-4, $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $\text{RG} = 50.000 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$) untersucht. Hierzu wurden 200 mg des 1Fe/H-BEA-Katalysators zuvor bei 300 °C 24 h lang mit einer Gasmischung bestehend aus 20 ppm SO₂, 5 Vol.-% O₂ und N₂ gealtert. Der Gesamtvolumenstrom während der Alterung betrug 2000 ml/min. Die nach erfolgter SO₂-Alterung bei Standard-SCR-Reaktionsbedingungen gemessenen NH₃- und NO_x-Umsätze sind in Abbildung 6-41 dargestellt.

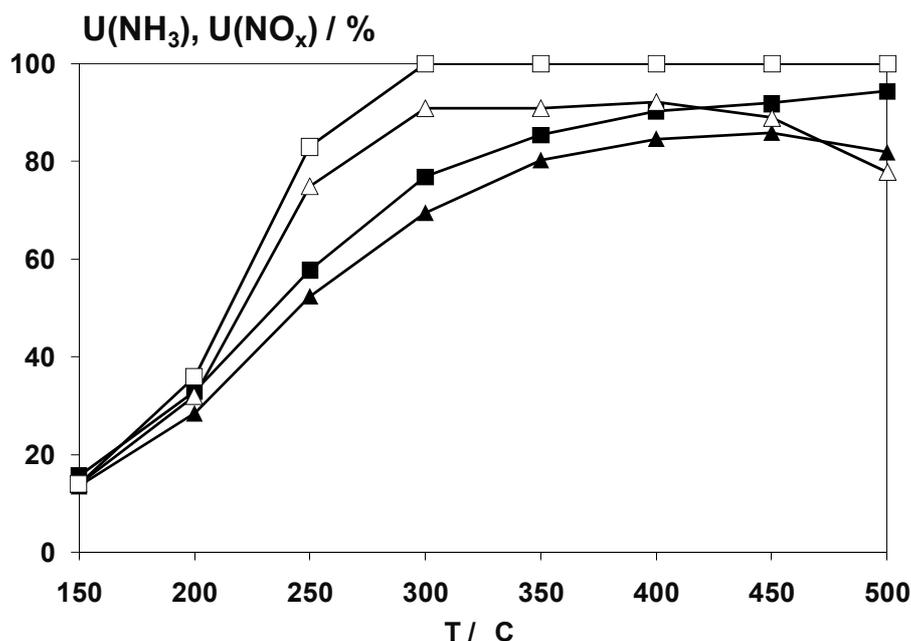


Abbildung 6-41: Umsatz an NO_x und NH₃ am 1Fe/H-BEA-Pulverkatalysator (U(NO_x) (△), U(NH₃) (□)) und nach SO₂-Alterung (U(NO_x) (▲)), U(NH₃) (■)). Standard-SCR-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $RG = 50.000 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$.

Ergänzend sind die Umsätze für den unbehandelten 1Fe/H-BEA-Katalysator aufgezeigt. Im Vergleich zum unbehandelten 1Fe/H-BEA-Katalysator (Abbildung 6-16) verringert sich die SCR-Aktivität der mit SO_x gealterten Probe besonders im Bereich von 200 bis 350 °C. Oberhalb 300 °C liegt der NO_x-Umsatz mit durchschnittlich 80 % etwa 10 Prozent unterhalb der Vergleichsprobe. Im Unterschied zur unbehandelten Probe wird beim SO_x-gealterten Katalysator auch bei Temperaturen deutlich über 300 °C kein vollständiger Umsatz an NH₃ erreicht.

6.5.2 Untersuchungen im Realabgas

Neben den bereits erwähnten Laborversuchen wurde das 1Fe/H-BEA-Wabenkatalysatorsystem im Diesel-Realabgas auf einem Motorprüfstand untersucht. Hierfür wurden 100 g Pulver gemahlen ($d_{50} = \sim 5 \mu\text{m}$), imprägniert und auf eine aus Cordierit bestehenden Wabenkörper mit den Maßen $l = 3''$ (76,2 mm) und $d = 2''$ (50,8 mm) sowie einer Zelldichte von 300 cpsi aufgebracht. Als Referenz dient ein Cordierit-Wabenkörper mit einer kommerzielle $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ -Beschichtung. Dieser Träger hat ein Volumen von 2,5 l bei einer Zelldichte von 400 cpsi. Die NO_x -Umsätze für beide Katalysatoren sind in Abbildung 6-42 dargestellt.

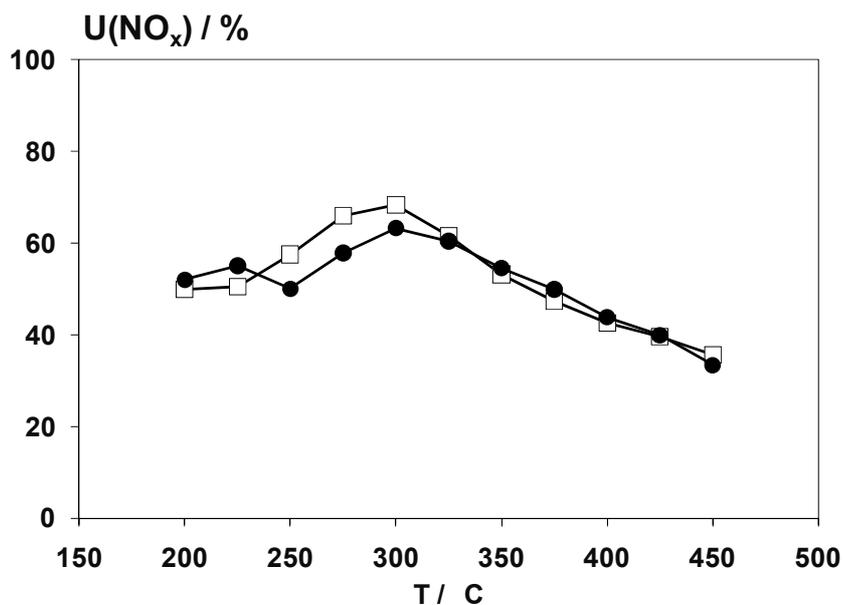


Abbildung 6-42: Umsatz an NO_x am 1Fe/H-BEA-Beschichtungssystem ($U(\text{NO}_x)$ (□)) und kommerziellen $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ -System ($U(\text{NO}_x)$ (●)). Bedingungen (Tabelle 5-6).

Beide Katalysatoren werden so in den Abgasstrang implementiert, dass beide Muster die gleiche Raumgeschwindigkeit erfahren; dies erfolgt durch eine Aufspaltung des Abgases in Teilvolumenströme (Abbildung 5-2, Abschnitt 0). Die wässrige Reduktionsmittelvorstufe „AdBlue“ wird direkt hinter den Diesel-

Oxidations-Katalysator in den Abgasstrom eingedüst. Die Dosierstrategie wurde so gewählt, dass ein Verhältnis von $c(\text{NO}_x)_g$ zu $c(\text{NH}_3)_g$ gleich 1 vorliegt, eine vollständige Aufbereitung des eingesetzten Adblue vorausgesetzt. In Tabelle 5-6 (Abschnitt 0) sind die zu den Betriebspunkten gehörigen Temperaturen, Raumgeschwindigkeiten, Rohemissionen an NO_x wie auch die molaren NO_2/NO_x -Verhältnisse dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass schon bei 200 °C ein NO_x -Umsatz von über 40 % erreicht wird. Im Bereich von 250 bis 350 °C zeigt der Referenz-Katalysator eine geringfügig bessere SCR-Aktivität. Oberhalb 300 °C nimmt die SCR-Aktivität des 1Fe/H-BEA-Katalysators mit steigender Temperatur ab. Da aber auch der NO_x -Umsatz des Referenzsystems in gleichem Maße geringer wird, kann diese Abnahme zum einen mit der deutlich größeren Raumgeschwindigkeit und zum anderen mit dem niedrigeren NO_2/NO_x -Konzentrationsverhältnis bei höheren Temperaturen erklärt werden.

7 Diskussion der experimentellen Ergebnisse

7.1 Fe-Spezies der Fe/H-BEA-Katalysatoren

Aus den in Abschnitt 5.1 dargestellten Ergebnissen der Katalysatorcharakterisierung geht hervor, dass sich über die Fe-Beladung gezielt der Anteil und die Größe der vorherrschenden Fe-Spezies der Fe/H-BEA-Katalysatoren einstellen lassen. So zeigen die durchgeführten XRD-Untersuchungen (Abbildung 6-4), dass die Muster mit Fe-Beladungen von 2 und 10 Ma.-% eindeutig die dem α -Fe₂O₃ zuordbaren Signale bei ca. 33 ° und 36 ° (2 Θ) aufweisen. Proben mit Eisengehalten < 2 Ma.-% zeigen ausschließlich die Reflexe des reinen H-BEA-Zeoliths. Dies ist in Übereinstimmung mit XRD-Untersuchungen an Fe-ZSM-5- und Fe-BEA-Proben (Si/Al ~ 32, 0,63 Ma.-% Fe) von Perez-Ramirez et al. [131]. Da Fe-Einheiten mit Größen im unteren nm-Bereich, wie sie in den Zeolithporen (Größe: 0,76 nm · 0,64 nm und 0,55 nm · 0,65 nm, siehe Anhang Abbildung 10-1) vorliegen, keine eindeutigen Reflexe im Röntgendiffraktogramm zeigen (sie sind zu klein), werden oben beschriebene Reflexe größeren kristallinen Strukturen zugeordnet. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese α -Fe₂O₃-Agglomerate auf der äußeren Oberfläche des Zeoliths vorliegen.

Diese Annahme wird durch die BET-Analyse (Tabelle 6-1) gestützt. Kleine Fe-Gehalte bis ca. 1,5 Ma.-% beeinflussen die ermittelten BET-Oberflächen nur geringfügig. Im Gegensatz hierzu ergeben sich bei den Experimenten mit Fe-Beladungen von 2 Ma.-% eine leichte (30 m²/g) bzw. bei 10 Ma.-%-Fe eine

starke Abnahme der BET-Oberfläche um etwa $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Ausgehend von den Erkenntnissen der XRD- und BET-Experimente kann geschlussfolgert werden, dass sich an der äußeren Zeolithoberfläche kristalline $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Einheiten ausbilden, die teilweise die Zeolithporen abdecken und somit zur Verringerung der spezifischen Oberfläche beitragen. Diese partielle Blockierung der Zeolithporen bzw. die Bildung von Fe_2O_3 -Agglomeraten auf der äußeren Flächen kann auch anhand der nach dem BJH-Modell [143] berechneten Verteilung der Porenvolumina nachgewiesen werden (Abbildung 7-1).

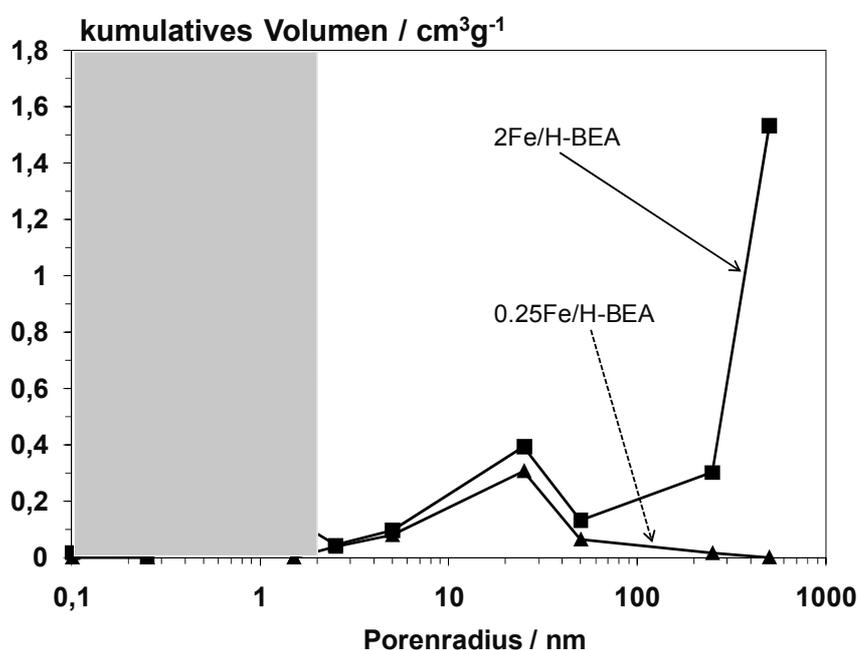


Abbildung 7-1: Verteilung der Porenradien nach dem BJH-Modell am 0,25Fe/H-BEA- und 2Fe/H-BEA-Katalysator.

Da das BJH-Modell nur die Erfassung von Meso- und Makroporen erlaubt, der BEA-Zeolith aber eine mikroporöse Struktur (z.B. Zeolithkanäle $\sim 5\text{-}6 \text{ nm}$) aufweist, können die erfassten Meso- und Makroporen den auf der Zeolithoberfläche vorliegenden Eisenoxidstrukturen zugewiesen werden. Die Diskussion beschränkt sich auf den erfassbaren Meso- und Makroporenbereich, der Mikroporenbereich wird bewusst ausgeblendet, da das Modell zwar ein

Volumen berechnet aber nicht für diesen Porenradienbereich ausgelegt ist. Es ist ersichtlich, dass beim 2Fe/H-BEA-Katalysator der Anteil an Makroporen, im Vergleich zur 0,25Fe/H-BEA-Probe deutlich ansteigt. Diese Zunahme bei den Makroporen beruht wohl hauptsächlich auf der Ausbildung größerer Agglomerate, insbesondere von α -Fe₂O₃ auf der äußeren Zeolithoberfläche.

Mit Hilfe von HRTEM-Untersuchungen (Abbildung 6-5) können zumindest für Katalysatoren mit einer Fe-Beladung > 2 Ma.-% die auf der äußeren Oberfläche angenommenen Eisenpartikel sichtbar gemacht werden. Im Falle des 2Fe/H-BEA-Zeoliths werden Agglomerate in der Größenordnung von 10-40 nm gefunden, während beim 10Fe/H-BEA-Zeolith die Partikelgrößen bis zu 400 nm erreichen. Bei den Mustern mit geringeren Fe-Beladungen werden keine Agglomerate gefunden. Bei HRTEM-Studien in Höchstauflösung werden die Strukturen durch den energiereichen Elektronenstrahl zerstört. Dadurch können kleinere Fe-Oxo-Strukturen, die möglicherweise auch im Inneren der Zeolithkanäle vorhanden sind, nicht identifiziert werden.

Ergänzend zu den bereits angesprochenen Methoden XRD, BET und HRTEM wird versucht, mittels der temperaturprogrammierten Reduktion durch Wasserstoff (HTPR, Abbildung 6-6) die Unterschiede der Katalysatoren in Bezug auf die Anzahl, Art und Verteilung der während der Präparation gebildeten Eisenoxidspezies herauszuarbeiten. Hierzu wurde vorab anhand des Kriteriums von Monti und Baiker [126] die Wahl der verwendeten Versuchsparameter überprüft. Die Berechnung (Abschnitt 5.2.2, Tabelle 5-5) des Kriteriums zeigt, dass die gewählten Versuchsparameter ausreichend sind. Ausnahmen bilden hier lediglich die 0,25Fe/H-BEA- und 0,5Fe/H-BEA-Proben. Eine weitere Erhöhung der Katalysatoreinwaage war hier aber nicht möglich, da der ansteigende Gegendruck den Durchfluss stark eingeschränkt hätte. Von reinem α -Fe₂O₃, das in dieser Arbeit als Referenz verwendet wird, ist bekannt, dass eine Reduktion bei niedrigen Temperaturen (360 °C) dem

Übergang des Fe^{3+} zum Fe^{2+} entspricht. Das H_2 -Verbrauchssignal bei höheren Temperaturen (530 °C) ist hingegen der fortschreitenden Reduktion zum elementaren Eisen zuzuordnen. In Bezug auf die Messung des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ stimmen die Maxima der Signale und die ihnen zugeordneten Temperaturen mit Literaturangaben sehr gut überein [144, 145].

Die über die Tief- und Hoch-temperatursignale integrierten H_2 -Verbräuche stehen mit 1,5 μmol und 10,8 μmol in dem für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bekannten Verhältnis von 1 zu 8; das ermittelte H_2/Fe -Molverhältnis beträgt 1,5 [129]. Die zweite Referenz, der ionen-getauschte Fe-BEA-Zeolith, zeigt ebenfalls ein Tief- und Hochtemperatursignal bei 425 bzw. 590 °C. Diese weisen mit 6,1 μmol und 7,2 μmol ein Verbrauchs-verhältnis von etwa 1:1 zueinander auf. In Übereinstimmung mit HTPR-Untersuchungen an Fe-ZSM-5-Zeolithen [128] deutet das außerordentlich niedrige H_2/Fe -Molverhältnis von 0,5 und der große Tieftemperaturpeak bei 425 °C darauf hin, dass der ionengetauschte Fe-BEA-Zeolith über eine hohe Dispersion an isolierten Fe-Spezies und einen sehr geringen Anteil an agglomerierten Fe-Oxo-Strukturen verfügt.

Allgemein werden Signale bei niedrigen Temperaturen in Verbindung mit einem niedrigen H_2/Fe -Molverhältnis solchen Eisenspezies zugeordnet, die an den Kanälen des Zeoliths vorliegen. Hingegen deuten Signale bei höheren Temperaturen (> 500 °C) und ein hohes molares H_2/Fe -Verhältnis auf eine hohe Agglomeration hin [146, 128]. Die aufgenommenen Signale des Fe/H-BEA-Zeoliths unterscheiden sich deutlich von denen des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und des ionen-getauschten Fe-BEA-Zeoliths. Kleinere Schwankungen bei den Messungen, hauptsächlich unterhalb 100 °C, beruhen wohl auf Adsorptionseffekten; diese werden aber bei der Auswertung vernachlässigt. Die Signale sind wegen ihrer breiten Form und ihres fließenden Übergangs schwer zu interpretieren, was aller Voraussicht nach an den Spektren-Überlagerungen der verschiedenen Fe-Oxo-Spezies liegt.

Eine Korrelation der Peaks mit der Reduktion bestimmter Spezies ist nur begrenzt möglich. Die H_2/Fe -Relationen der Katalysatoren 10Fe/H-BEA (1,4) und 0,25Fe/H-BEA (1,5) liegen sehr nahe an dem theoretisch erwarteten H_2/Fe -Molverhältnis. Durch Vergleich mit der Literatur [144] kann zusammenfassend festgehalten werden, dass bei diesen beiden Proben die Eisenzentren hauptsächlich in Form von Fe^{3+} -Oxo-Einheiten vorliegen, während die anderen Proben ($H_2/Fe = 0,9-1,4$) zumindest hohe Anteile an Fe^{3+} -Spezies besitzen. Mit Bezug auf die zuvor diskutierten HRTEM- und XRD-Ergebnisse wird angenommen, dass die Proben 10Fe/H-BEA und 2Fe/H-BEA zusätzliche Anteile von $\alpha-Fe_2O_3$ besitzen. Bei den Katalysatoren mit einem H_2/Fe -Molverhältnis unterhalb 1,5 kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich eventuell ein größeres Molverhältnis (H_2/Fe) durch eine fortschreitende Reduktion bei höheren Temperaturen ($> 950\text{ }^\circ\text{C}$) einstellt. Die HTPR-Experimente liefern somit keine eindeutigen Informationen über die vorliegenden Fe-Spezies.

Weitaus aussagekräftigere Ergebnisse und eine genauere Einteilung der Eisenoxid-Spezies werden mit Hilfe der diffusen UV/VIS-Spektroskopie erlangt (Abbildung 6-13). Die erfassten Signale entsprechen elektronischen Übergängen, die entsprechend der Molekülorbitaltheorie (1) bei Elektronenübergängen zwischen den Metall-d-Orbitalen wie sie z.B. innerhalb von oktaedrisch angeordneten Fe^{3+} -Kristallen entstehen, oder (2) bei Liganden-Metall-Ladungswechseln (LMCT), wenn ein Elektron von einem reinen (nichtbindenden) Ligand-Orbital (hier: O(2p)) in ein unbesetztes d-Orbital (Fe(3d)) angeregt wird. Die zuerst erwähnten d-Orbitalübergänge sind beim Eisen spinverboten [131], somit beschränkt sich die Untersuchung auf die Liganden-Metall-Ladungswechsel.

Tabelle 7-1 zeigt mögliche Elektronen-Übergänge und die dazugehörige Wellenlänge für eine oktaedrische ($[\text{Fe}^{3+}\text{O}_6]_9^-$) bzw. für eine tetraedrische ($[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]_5^-$)-Struktur, die aus theoretischen Berechnungen erhalten wurden [121, 147].

Tabelle 7-1: Berechnete UV/VIS-Banden für eine oktaedrische $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_6]_9^-$ -Struktur [148, 131, 132, 149] und für eine tetraedrische $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]_5^-$ -Struktur [121, 147].

$[\text{Fe}^{3+}\text{O}_6]_9^-$	Wellenlänge		$[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]_5^-$	Wellenlänge	
$6t_{1u} \rightarrow 4e_g$	192	LMCT	$1t_1 \rightarrow 2e$	245	LMCT
$1t_{2u} \rightarrow 2t_{2g}$	233	LMCT	$2e_\alpha \rightarrow 2e_\beta$	385	LMCT
$6t_{1u} \rightarrow 2t_{2g}$	263	LMCT	$6t_{2\alpha} \rightarrow 6t_{2\beta}$	435	LMCT
$2t_{2g\alpha} \rightarrow 2t_{2g}$	345	LMCT			
$4e_{2\alpha} \rightarrow 4e_g$	400	LMCT			

Die Banden des LMCT-Übergangs sollten demnach für die Fe^{3+} -Spezies bei 233, 263, 345 und 400 nm, entsprechend den $1t_{2u} \rightarrow 2t_{2g}$, $6t_{1u} \rightarrow 2t_{2g}$, $2t_{2g\alpha} \rightarrow 2t_{2g}$ und $4e_{2\alpha} \rightarrow 4e_g$ Übergängen, auftreten. Da die Banden nicht sprunghaft auftreten, sondern vielmehr mit weichen Übergängen ineinander übergehen, ist eine eindeutige Zuordnung schwierig. Durch die Dekonvolution mit Gausskurven werden die Banden in die von Perez-Ramires et al. [131] vorgeschlagenen Bereiche für Fe-Oxo Einheiten, (a) isolierte tetraedrische und oktaedrische Fe^{3+} -Zentren ($\lambda < 300$ nm), (b) oligomere FexOy -Cluster bzw. durch den Sauerstoff verbrückte binuklide Fe^{3+} -Spezies (z.B. $[\text{HO-Fe-O-Fe-OH}]^{2+}$, $\lambda = 300\text{-}400$ nm) und (c) nanoskalige agglomerierte Strukturen ($\lambda > 400$ nm), unterteilt.

Die Zuordnung der Fe-Spezies mittels Dekonvolution ist eine starke Vereinfachung, die zudem keine strikte Trennung der Wellenlängen-Bereiche beinhaltet. Des Weiteren impliziert dieses Vorgehen gleiche Absorptionskoeffizienten der Fe-Spezies; da die Fläche der UV/VIS-Banden aber linear mit

dem Fe-Gehalt zunimmt, kann diese Theorie als gerechtfertigt angesehen werden (Abbildung 10-10, Anhang). Eine Ausnahme bildet lediglich der deutlich rot gefärbte 10Fe/H-BEA-Zeolith, welcher gegenüber den anderen Proben eine geringere Reflektivität aufweist. Die getroffenen Annahmen decken sich auch gut mit den in der Literatur zitierten Werten für Fe-Oxo-Spezies in Tabelle 7-2 [148, 150, 151, 114].

Tabelle 7-2: Beschreibung der erhaltenen Subbanden im UV/VIS-Spektrum.

λ / nm	Beschreibung	Bezeichnung
~ 240	Isolierte Fe ³⁺ O ₄ -Spezies in tetra. Koordination	Fe _{iso}
~ 290	Fe ³⁺ O ₄ ^{+x} -Spezies in okt. Koordination (x = 1, 2)	Fe _{iso}
300 - 400	Kleine oligomere FexOy-Spezies in den Poren	Fe _{oligo}
> 400	Fe ₂ O ₃ -Partikel in der Größenordnung nm	Fe _{part}
> 500	Fe ₂ O ₃ -Partikel als Agglomerate	Fe _{part}

Trotz dieser Annahmen stellt diese Kategorisierung eine vernünftige Grundlage zur detaillierten Interpretation der UV/VIS-Ergebnisse dar. Auf Grundlage dieser Einteilung und der im Anhang in Tabelle 10-7 aufgelisteten Bandenmaxima der durch Dekonvolution erhaltenen Subbanden der Fe/H-BEA-Katalysatoren kann festgehalten werden, dass die Proben mit geringem Fe-Gehalt (0,02 und 0,1 Ma.-%) Banden aufweisen, die ausschließlich isolierten Zentren zuzuordnen sind. Mit wachsender Fe-Beladung treten auch Banden von oligomeren Spezies auf, die ihr Maximum mit ca. 59 % bei einer Beladung von 1 Ma.-% Fe besitzen. Agglomerierte Eisenoxid-Einheiten werden in geringem Maße (< 7 Ma.-%) erstmals beim 0,5Fe/H-BEA gefunden. Mit steigender Fe-Beladung nimmt ihr Anteil aber zu, und sie verdrängen zunehmend die isolierten und oligomeren Spezies. Beim 10Fe/H-BEA-Muster bilden die partikulären Einheiten die dominierende Spezies (65 %). Die Güte, d.h. das Bestimmtheitsmass R² der Dekonvolution, liegt bei allen Proben über

0,99. Abbildung 7-2 zeigt nochmals die prozentualen Anteile der unterschiedlichen Fe-Einheiten der untersuchten Fe/H-BEA-Katalysatoren.

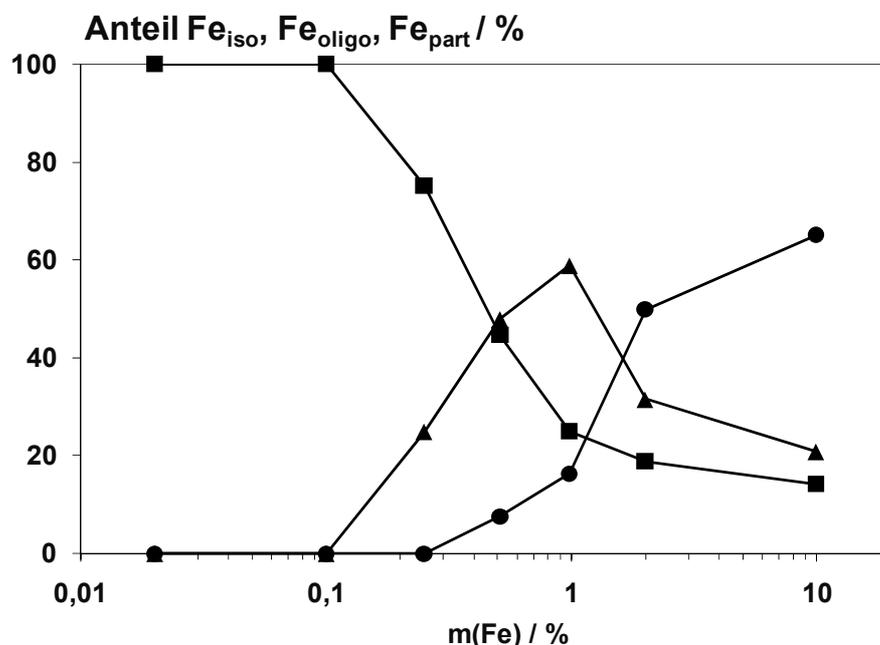


Abbildung 7-2: Anteil an Fe_{iso}(■), Fe_{oligo}(▲) und Fe_{part}(●) am gesamten Fe-Gehalt.

Die Resultate der UV/VIS-Messungen sind konsistent mit den zuvor getroffenen Annahmen, dass die Eisen-Oxo-Spezies bei geringer Beladung hochdispers auf dem Zeolith vorliegen, während mit steigendem Fe-Gehalt die Dispersion abnimmt; es entstehen dann zunächst oligomere Cluster und bei weiterer Erhöhung der Fe-Beladung Agglomerate. Diese partikulären Einheiten mit einer Größe von 10 bis 40 nm konnten beim 2Fe/H-BEA-Katalysator und beim 10Fe/H-BEA-Katalysator auch durch XRD- und HRTEM-Experimente nachgewiesen werden.

Als weitere Methode zur Identifizierung der Fe-Einheiten wird die Mößbauerspektroskopie herangezogen (Abbildung 6-7 - Abbildung 6-12). Die Durchführung der Messungen erfolgt sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 78 K, um auch die dispers vorliegenden Fe-Partikel besser erfassen zu können.

Im Gegensatz zur α -Fe₂O₃-Referenz und der Fe-BEA-Probe weist der 1Fe/H-BEA-Katalysator eine hohe Heterogenität der Fe-Spezies auf, was sich im komplexen Spektrum und der Vielzahl der zur Beschreibung des Signals erforderlichen Multipletts (Dubletts und Sextetts) äußert. Die Spektren und die zugehörigen Parameter sind in Abschnitt 6.2.1 abgebildet. Die in der Literatur [104] für magnetische Strukturen erhaltenen Mößbauerspektren beziehen sich größtenteils auf kristalline α -Fe₂O₃-Proben. Zum besseren Vergleich wurde ein Spektrum von α -Fe₂O₃ aufgenommen, es zeigt bei 78 K (295 K) das erwartete Sextett-Signal mit einer Isomeriewerschiebung von + 0,47 mm/s (+ 0,36 mm/s), einer Quadropolaufspaltung bei + 0,39 mm/s (- 0,24 mm/s) und einer magnetischen Feinaufspaltung von 54 (51,6) Tesla. Diese mittels Mößbauerspektroskopie erhaltenen Parameter sind charakteristisch für α -Fe₂O₃-Partikel mit einer Größe über 15 nm [128, 130]. Die beim ionengetauschten Fe-BEA-Zeolith bei 78 K erhaltenen Dubletts mit einer Isomeriewerschiebung im Bereich von 0,35 bis 0,36 mm/s und einer Quadropolaufspaltung von 0,64 bis 1 mm/s lassen sich hingegen oktaedrischen Fe³⁺-Spezies in „high-spin“ Elektronenkonfiguration zuordnen.

Da am 1Fe/H-BEA-Katalysator bei 78 K sowohl Dublett- als auch Sextett-Unterbanden auftreten, erweist sich die eindeutige Zuordnung spezifischer Eisenoxid-Verbindungen als äußerst schwer. Aus den DR-UV/VIS-Experimenten ist bekannt, dass weniger als 20 % der Fe-Einheiten agglomerierten Strukturen zugeordnet werden können. Des Weiteren belegen die HRTEM-Aufnahmen, dass die partikulären Fe-Oxo-Einheiten im Größenbereich < 15 nm liegen. Obwohl die bei 78 K am 1Fe/HBEA-Katalysator erhaltenen Isomeriewerschiebungen der Sextett-Signale mit denen der α -Fe₂O₃-Referenz gut übereinstimmen, ist die Quadropolaufspaltung viel zu gering, um diese dem thermodynamisch bevorzugten α -Fe₂O₃ zuordnen zu können. Ein Vergleich mit Literaturangaben bei 78 K [128] legt den Schluss nahe, dass das

Sextett-Signal (33 %) mit der Isomerieverschiebung von + 0,47 mm/s $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Strukturen sowie das Sextett (32 %) mit einer Isomerieverschiebung von + 0,44 mm/s $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ -Einheiten zugeordnet werden kann. Da beide Sextetts eine deutliche Hyperfeinaufspaltung aufweisen, werden diese Strukturen superparamagnetischen Partikeln zugeschrieben, die eine Größe von unter 15 nm haben [152]. Die hierfür vorausgesetzte Anwesenheit von Hydroxiden in der Struktur kann durch die mögliche Hydroxylierung der Eisen-Oxo-Spezies mit Hilfe von Wasserdampf aus der Atmosphäre erklärt werden; dieser Prozess ist von oxidischen Strukturen bekannt [153, 154]. Das Sextett-Signal mit einer Isomerieverschiebung von 0,54 mm/s leistet mit einem Anteil von 1 % keinen nennenswerten Beitrag zum Spektrum bei 78 K. Die bei 295 K erhaltenen Mößbauerspektren des 1Fe/H-BEA-Katalysators unterscheiden sich deutlich von den Spektren bei 78 K. Die Dekonvolution ($R^2 = 0,96$) liefert hier drei Unterbanden als Dublett. Die Dublett-Subbanden bei der 1Fe/H-BEA-Probe als auch beim ionengetauschten Fe-H-BEA-Katalysator deuten auf hoch disperse oktaedrisch koordinierte Fe^{3+} -Spezies ohne magnetische Ausrichtung hin. Unter Berücksichtigung der Tabelle 10-8 im Anhang können die Dubletts mit einer Isomerieverschiebung von 0,33 und 0,34 mm/s sowie einer Quadropol-aufspaltung von 1,31 bzw. 0,94 mm/s ebenfalls Fe^{3+} -Strukturen in „high-spin“-Konfiguration zugeordnet werden. Das Dublett mit einer Isomerieverschiebung von 0,35 mm/s und einer Quadropol-aufspaltung von 0,59 mm/s wird $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Strukturen zugeordnet. Iwasaki et al. [155] weisen ähnliche Parameter bei der Mößbauerspektroskopie von Fe-ZSM-5-Proben bei 300 K paramagnetischen Fe-Einheiten zu. Der beobachtete Verlust der Sextett-Signale liegt in den superparamagnetischen Eigenschaften dieser Spezies begründet. Dies impliziert einen Verlust an magnetischer Struktur bei auftretenden thermischen Fluktuationen. Das heißt, die thermische Energie bei Umgebungsbedingungen reicht aus, um die Richtung des magnetischen Moments der Spezies zu ändern.

Dieses Verhalten wird von Partikeln in der Größenordnung einiger Nanometer und darunter berichtet [113]. Außerdem verlagern sich die für die Isomerieverschiebung ermittelten Größen auf Grund des überlagerten Doppler-Effektes 2. Ordnung bei den Untersuchungen bei 293 K zu niedrigeren Werten hin [104]. Des Weiteren kann festgehalten werden, dass auf Grund der nicht detektierten Fe^{2+} -Spezies bei der Mößbauerspektroskopie sowohl bei 78 als auch bei 295 K die UV/VIS-Signale mit hoher Wahrscheinlichkeit auf LMCT-Übergängen der Fe^{3+} -Spezies beruhen. Ferner werden die UV/VIS-Signale für Fe^{2+} -LMCT Übergänge im Bereich von Wellenlängen über 550 nm erwartet.

Bevor die Ergebnisse von UV/VIS- und Mößbauerspektroskopie verglichen werden, muss abermals der Hinweis erfolgen, dass die Klassifizierung der UV/VIS-Banden (Gausskurven) auf keinem physikalisch-chemischen Modell basiert, sondern auf einer empirisch sinnvollen Unterteilung. Ungeachtet dessen ist aber eine mit Bedacht durchgeführte quantitative Korrelation der unterschiedlichen Spektren möglich. So liegt z.B. der Anteil der superparamagnetischen Einheiten im Sextett-Signal des bei 78 K gemessenen Mößbauerspektrums der 1Fe/H-BEA-Probe bei 68 %. Diese Fe-Strukturen besitzen eine maximale Größe um bzw. unterhalb 15 nm und sind somit den partikulären Einheiten, die aus den DR-UV/VIS-Spektren abgeleitet werden, zugeordnet. Die Dekonvolution des UV/VIS-Spektrums der 1Fe/H-BEA-Probe hingegen weist nur einen Anteil von 16 % für diese stark agglomerierten Strukturen aus. Neben den partikulären Einheiten können aber auch oligomere Spezies superparamagnetische Eigenschaften aufweisen. Werden die Anteile von oligomeren und partikulären Spezies des UV/VIS-Signals zusammengefasst, ergibt sich ein Anteil von 74 %, welcher in der Nähe des durch die Mößbauerspektroskopie gefundenen Anteils von 68 % für superparamagnetische Fe-Spezies liegt. Davon ausgehend, dass die im UV/VIS-Signal identifizierten hoch dispersen Fe-Spezies keine eindeutige magnetische Ausrichtung besitzen, wird diese

Unterbande den Dublett-Signalen im Mößbauerspektrum zugeordnet. Diese Interpretation wird durch die ähnlichen prozentualen Anteile bei den beiden Spektroskopiemethoden unterstützt, bei der DR-UV/VIS-Spektroskopie werden hierfür 26 % und bei der Mößbauerspektroskopie 32 % erhalten. Da die DR-UV/VIS-Untersuchungen bei 295 K erfolgten, ist es ferner angebracht, diese auch mit den Mößbauerspektroskopie bei 295 K zu vergleichen. Da bei dieser Temperatur kein Sextett erhalten wurde, es trat ausschließlich bei 78 K auf, kann davon ausgegangen werden, dass eventuell vorhandene partikuläre Strukturen nur im Bereich weniger nm und darunter existieren und somit nicht als solche durch die Mößbauerspektroskopie gemessen werden [152]. Hieraus ergibt sich, dass die bei der UVVIS-Spektroskopie ermittelten Anteile an partikulären Fe-Spezies bei der Mößbauer-Spektroskopie zu den oligomeren Fe-Spezies gerechnet werden müssen. Diese Verschiebung der Mengenverhältnisse macht sich auch bei den isolierten Spezies bemerkbar, ihr Anteil wird somit auch größer. Die Dubletts mit einer Isomerieverschiebung von 0,33 mm/s und 0,34 mm/s werden hierbei den isolierten Fe-Spezies zugeordnet, ihr prozentualer Anteil beträgt ca. 50 % (Tabelle 6-2, Abschnitt 6.2.1.). Das Dublett mit einer Isomerieverschiebung von 0,35 mm/s wird den oligomeren Fe-Spezies zugeordnet. Der Vergleich zwischen Mößbauer- und DR-UV/VIS-Spektroskopie bei 295 K der 1Fe/H-BEA-Probe ergibt auf Grund der vermuteten Zuordnung der partikulären dispersen Fe-Oxo-Einheiten zu den oligomeren Fe-Strukturen keinen schlüssigen Vergleich. Dem Flächenanteil an isolierten Fe-Einheiten von 25 % bei der UV/VIS-Spektroskopie stehen 49 % aus der Mößbauerspektroskopie gegenüber. Bei den oligomeren Fe-Strukturen ergeben sich Anteile von 59 % und 51 %. Die Gegenüberstellung deutet ebenfalls darauf hin, dass sich die erfassten Mößbauersignale hin zu oligomeren und isolierten Fe-Einheiten verschieben. Es ist ersichtlich, dass die Gegenüberstellung der Mößbauer- und DR-UV/VIS-Spektroskopie zwar mit

Bedacht interpretiert werden muss, aber dennoch eine physikalische, chemische und quantitative sinnvolle Charakterisierung der Fe-Oxo-Spezies erlaubt.

Diese Erkenntnisse werden durch die XANES-Untersuchung (Abschnitt 6.4.4) am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator, die analog den UV/VIS-Experimenten bei Raumtemperatur, aber auch bei 250 °C durchgeführt werden, bestätigt. Hierbei wird die Fe-K α -Kante, die dem 1s \rightarrow 3d Orbitalübergang entspricht, untersucht. Das bei Raumtemperatur aufgenommene Spektrum (Abbildung 6-35) der Fe-K α -Vorkante weist ein Maximum bei 7114,6 eV auf, was typischerweise auf Fe³⁺-Spezies in tetraedrischer oder oktaedrischer Koordination hinweist. Untersuchungen von Berlier et al. [156] und Galoisy et al. [157] an tetraedrisch (FePO₄) bzw. oktaedrisch (α -Fe₂O₃, Ca₃Fe₂Si₃O₁₂) koordinierten Fe³⁺-Zentren im Bereich der Fe-K α -Vorkante bestätigen die Zuordnung bei ca. 7114 eV. Bei 250 °C hingegen wird das Maximum zu leicht niedrigeren Energien verschoben und es bildet sich eine deutliche Schulter bei ca. 7112 eV, was auf tetraedrisch und oktaedrisch koordinierte Fe²⁺-Zentren hinweist [156, 141]. Dieses Verhalten kann dahin gehend interpretiert werden, dass durch die Dehydrolysierung einzelner Fe-Oxo-Zentren diese reduziert werden und sich Fe²⁺-Kationen bilden. Die für die Dehydrolysierung nötigen OH-Strukturen wurden durch die Mößbauerspektroskopie am verwandten 1Fe/H-BEA-Katalysator nachgewiesen. Eine Desorption von O₂ ist ebenfalls denkbar und führt zu Fe²⁺-Zentren. Durch das Einleiten eines O₂/N₂-Gasgemisches (Tabelle 6-8) werden diese Fe²⁺-Kationen reoxidiert, die Adsorptionskante erscheint wieder bei 7114,5 eV (Abbildung 6-36). Ein anschließender Wechsel zu reduktiven Bedingungen (NH₃/N₂), bewirkt eine Abnahme der Intensität dieser Bande, unter erneuter Bildung einer Schulter bei 7112 eV. Zu gleichen Ergebnissen kommen Hensen et al. [158] unter Verwendung einer NO-, O₂- und H₂-haltigen Atmosphäre an Fe-ZSM-5-Proben. Hieraus kann gefolgert werden, das NH₃ eindeutig an Fe³⁺-Zentren

adsorbiert, wahrscheinlich über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs. Weiterhin ist es möglich, dass es wie bei [61] diskutiert, zur Abspaltung eines H-Atoms des NH_3 kommt, unter Bildung von $\text{Fe}^{2+}\text{-NH}_2\text{-}$ und $\text{H}^+\text{-Spezies}$. Diese Anwesenheit von $\text{Fe}^{2+}\text{-Spezies}$ setzt aber einen vollständigen Transfer eines Elektrons voraus. Durch die nachfolgende Exposition des 0,25Fe/H-Katalysators mit einer $\text{NO/N}_2\text{-Gasmischung}$ verlagert sich die Kante wieder hin zu 7114 eV, die zuvor beobachtete Schulter bei 7112 eV verschwindet (Abbildung 6-36). NO reoxidiert somit die entstandenen $\text{Fe}^{2+}\text{-}$ zu $\text{Fe}^{3+}\text{-Spezies}$. In einem weiteren Experiment wird eine Standard-SCR-Gasmischung über den Katalysator geleitet. Da diese zu großen Teilen Sauerstoff (5 Vol.-%) enthält und geringe Volumenanteile an NO aufweist, ist zu vermuten, dass die Fe-Zentren hauptsächlich durch O_2 oxidiert werden. Eventuell kann diese Oxidation auch durch am Katalysator entstandenes NO_2 stattfinden. Entgegen der angestellten Vermutung erscheint die Adsorptionskante unter Standard-SCR-Bedingungen aber unterhalb 7114 eV mit einer deutlich ausgeprägten Schulter bei 7112 eV. Hieraus kann geschlossen werden, dass selbst in einer sehr Sauerstoffreichen SCR-Atmosphäre einige der vorhandenen Fe-Spezies in einem reduzierten Zustand vorliegen. Dies geschieht, wie oben erwähnt, vermutlich durch die Adsorption von NH_3 an $\text{Fe}^{3+}\text{-Spezies}$ oder durch die H-Abspaltung am Ammoniak. Da zwar unter reduzierenden Bedingungen eine Verlagerung hin zu $\text{Fe}^{2+}\text{-Spezies}$ beobachtet werden kann, diese Schulter aber nicht dominiert, ist anzunehmen, dass die zuvor bei der Präparation entstandenen Fe-Einheiten größtenteils als $\text{Fe}^{3+}\text{-Oxo-Zentren}$ vorliegen.

7.2 SCR-Aktivität der Fe/H-BEA-Katalysatoren und Korrelation mit den vorhandenen Fe-Spezies

Zur Beurteilung der eingesetzten Katalysatoren werden sowohl die Umsätze an NO_x und NH_3 als auch die scheinbare „Turnover Frequency“ unter Standard SCR-Bedingungen herangezogen. Ferner wird versucht, den im vorherigen Abschnitt 7.1 diskutierten Fe-Einheiten eine spezifische SCR-Aktivität zuzuordnen. Abbildung 7-3 zeigt die für die Temperaturen 150 bis 350 °C ermittelten NO_x -Umsätze der Fe/H-BEA-Proben in Abhängigkeit der Fe-Gehalte. Ergänzend sind die NO_x -Umsätze für die Temperaturen 400 bis 500 °C in Abbildung 7-4 dargestellt.

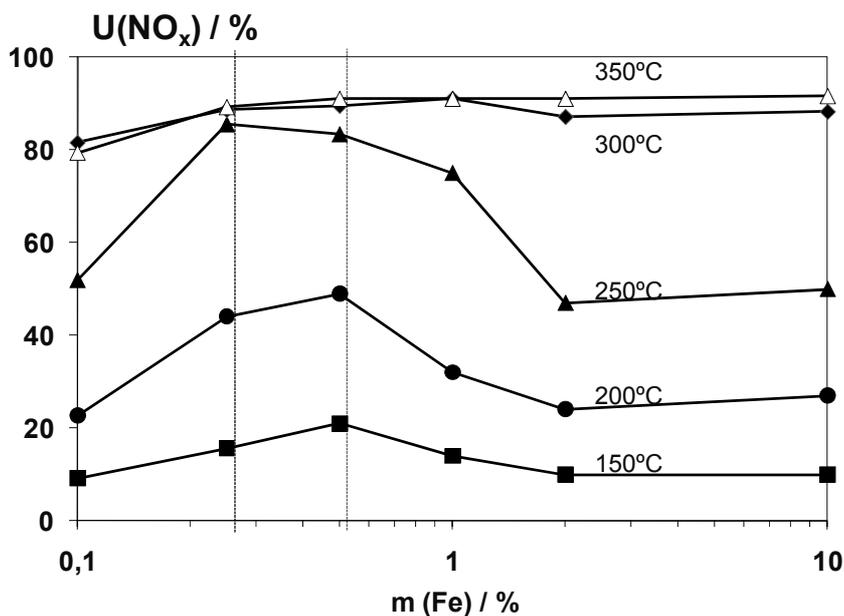


Abbildung 7-3: Umsatz an NO_x bei den Temperaturen 150 bis 350 °C in Abhängigkeit von der Fe-Beladung der Fe/H-BEA-Katalysatoren. Senkrechte Linien verdeutlichen die Messwerte der 0,25 und 0,5Fe/H-BEA-Katalysatoren.

Es wird deutlich, dass die Katalysatoren mit Beladungen von 0,25 und 0,5 Ma.-% Fe die höchsten NO_x-Umsätze sowohl im Bereich tiefer (< 300 °C) als auch hoher Temperaturen (> 350 °C) zeigen. Der NO_x-Umsatz dieser Katalysatoren beträgt etwa 45 % bei 200 bzw. 85 % bei 250 °C. Im Bereich höherer Temperaturen liegen die NO_x-Konversionen durchweg über 90 %. Oberhalb 300 °C zeigen zusätzlich auch der 1Fe/H-BEA- und 2Fe/H-BEA-Katalysator einen der 0,25Fe/H-BEA-Probe vergleichbaren Umsatz an NO_x. Der reine H-BEA-Zeolith weist unterhalb von 400 °C eindeutig die geringste SCR-Aktivität auf (Abschnitt 6.2.3, Abbildung 6-16), dennoch erhöht sich auch hier der NO_x-Umsatz kontinuierlich mit steigender Temperatur.

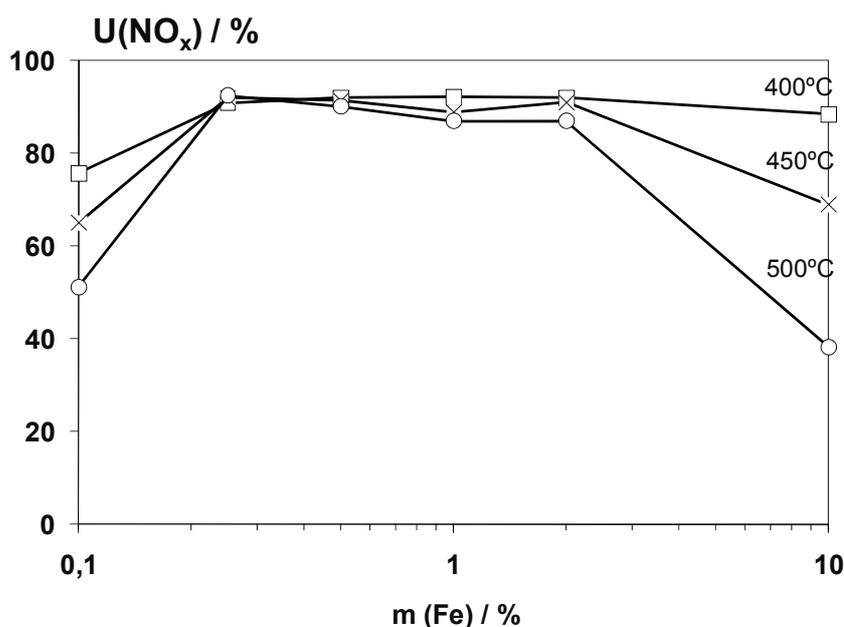


Abbildung 7-4: Umsatz an NO_x bei den Temperaturen 400 bis 500 °C in Abhängigkeit von der Fe-Beladung der Fe/H-BEA-Katalysatoren.

Eine neuere Studie an Fe-ZSM-5-Zeolithen [159], bei der die Fe-Beladungen von 0 bis 5 Ma.-% variiert werden, zeigt einen ähnlichen Verlauf der SCR-Aktivität beginnend mit dem reinen H-ZSM-5-Zeolith. Die höchste SCR-Aktivität wird dort bei Proben mit einer Fe-Beladung von 2 und 2,6 Ma.-% beobachtet. Bei Fe-Gehalten oberhalb 2,6 Ma.-% verringern sich die NO_x-

Umsätze wieder. Die Beladung an Fe liegt zwar über denen der hier untersuchten Fe/H-BEA-Katalysatoren, doch ist der Trend zu einer optimalen Fe-Beladung auch am Fe-ZSM-5-Träger sehr deutlich zu beobachten.

Die ausgesprochen guten NO_x -Umsätze bei den Fe/H-BEA-Katalysatoren mit geringem Fe-Gehalt (< 1 Ma.-%) werden den hohen Anteilen an isolierten und oligomeren Fe-Oxo-Spezies zugeordnet. Die Zuordnungen beziehen sich auf die aus der DR-UV/VIS-Spektroskopie erhaltenen prozentualen Anteile an Subbanden für die jeweiligen Fe-Spezies.

Wird anstelle des NO_x -Umsatzes, die SCR-Aktivität ausschließlich auf die ermittelten TOF-Werte bezogen, zeigt sich die herausragende SCR-Aktivität der isolierten Fe-Einheiten. Abbildung 7-5 zeigt die TOF-Werte für 150, 200 und 250 °C in Bezug auf die aus der DR-UV/VIS-Spektroskopie erhaltenen Anteile an Fe-Spezies.

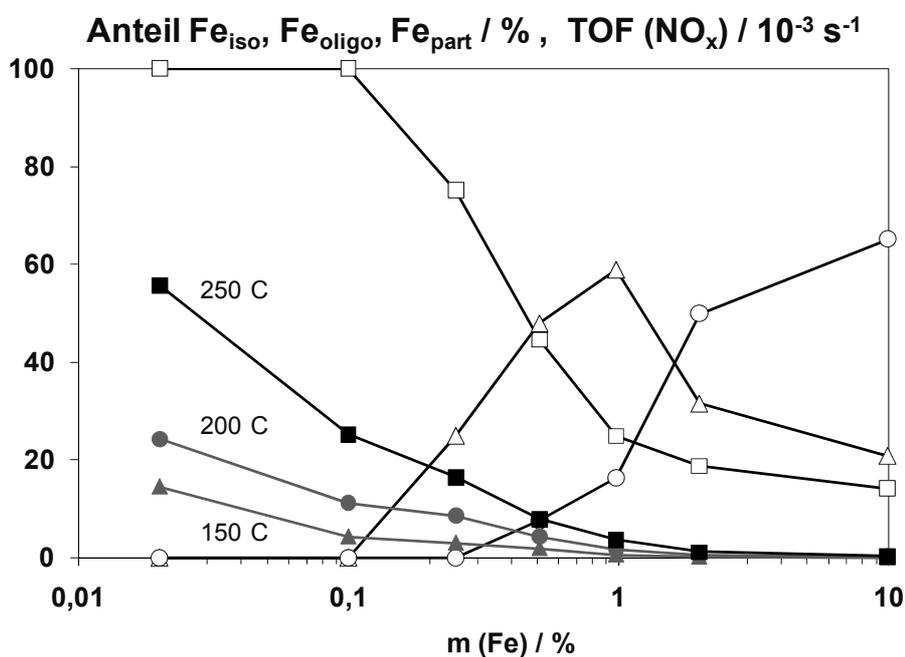


Abbildung 7-5: Prozentuale Anteile an isolierten (□), oligomeren (△) und partikulären Fe-Spezies (○) im Vergleich zu den TOF-Werten bei 150 (▲), 200 (●) und 250 °C (■). Standard-SCR-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $\text{RG} = 50.000 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$.

Die TOF-Werte sind im Anhang in Tabelle 10-5 aufgelistet. Sie werden ausschließlich für die Temperaturen von 150, 200 und 250 °C angegeben, da oberhalb 300 °C die SCR-Reaktion durch den vollständigen Umsatz an NH_3 limitiert wird und die Aussagekraft der TOF-Werte somit nicht mehr gegeben ist. Beim erneuten Blick auf die NO_x -Umsätze in Abbildung 7-3 und Abbildung 7-4 wird deutlich, dass die Proben mit Fe-Gehalten über 2 Ma.-% im gesamten Temperaturbereich eine geringere SCR-Aktivität als die 0,25Fe/H-BEA- und 0,5Fe/H-BEA-Proben zeigen, insbesondere aber bei 450 und 500 °C. Dieses Verhalten beruht wohl auf den großen Anteilen an partikulären Fe-Einheiten bei diesen Katalysatoren, wie Abbildung 7-5 zeigt besitzen die Katalysatoren mit hohen Fe-Beladungen eine deutlich geminderte spezifische SCR-Aktivität (TOF) gegenüber den Katalysatoren mit überwiegend oligomeren und isolierten Fe-Spezies. Des Weiteren ist aus den in Abschnitt 6.2.3 dokumentierten SCR-Experimenten bekannt, dass oberhalb von 400 °C die NO_x -Umsätze abnehmen (Abbildung 6-16), während die Verbräuche an NH_3 konstant bleiben (Abbildung 6-17), was auf eine zunehmende NH_3 -Oxidation hinweist.

Die Abnahme der NO_x -Konversion fällt bei der 10Fe/H-BEA-Probe am deutlichsten aus: ausgehend von etwa 90 % bei 400 °C verringert sich der NO_x -Umsatz auf etwa 40 % bei 500 °C. Ein möglicher Grund hierfür kann einerseits die mit steigenden Temperaturen zunehmende NH_3 -Oxidation an den Fe/H-BEA-Katalysatoren sein. Andererseits ist es nicht ausgeschlossen, dass an den mehrheitlich vorhandenen partikulären Fe-Einheiten die NH_3 -Oxidation bevorzugt abläuft. Zur Erörterung werden die bei der NH_3 -Oxidation erreichten NH_3 -Umsätze in Bezug auf die vorhandenen Fe-Spezies in Abbildung 7-6 dargestellt.

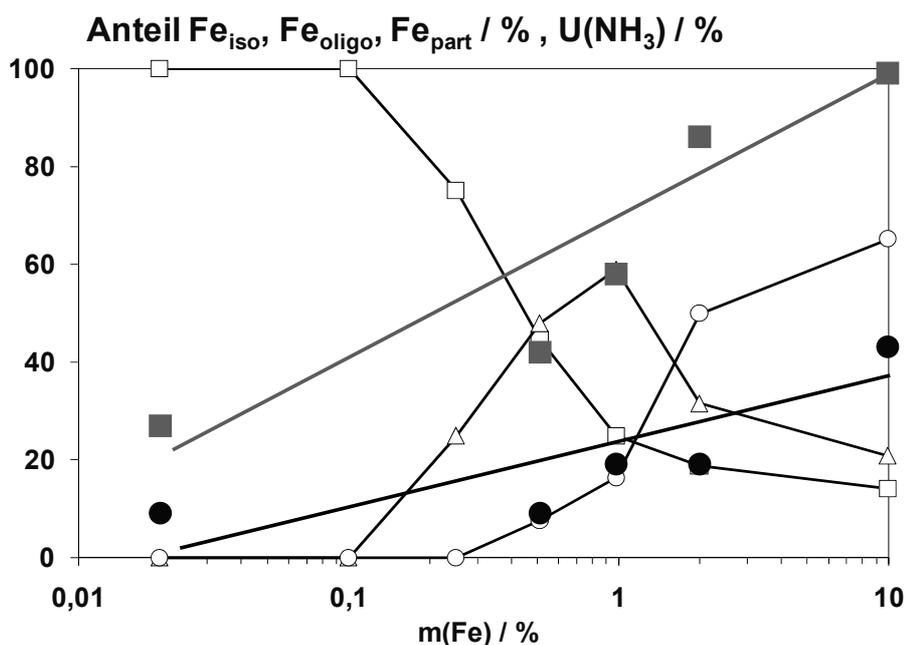


Abbildung 7-6: Darstellung des Zusammenhangs zwischen prozentualem Anteil an isolierten (□), oligomeren (△) und partikulären Fe-Spezies (○) und den NH₃-Umsätzen bei 350 (●) und 450 °C (■) sowie die zugehörigen Trendlinien (—) und (---). NH₃-Oxidationsbedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $\text{RG} = 50.000 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$.

Die Ergebnisse sind exemplarisch für die Temperaturen 350 und 450 °C aufgezeigt; die Tendenz ist aber auf den gesamten Bereich oberhalb 250 °C übertragbar. Somit können die Fe/H-BEA-Katalysatoren in ihrer Wirksamkeit bei der NH₃-Oxidation in eine (eindeutige) Reihenfolge gebracht werden: H-BEA < 0,5Fe/H-BEA < 1Fe/H-BEA < 2Fe/H-BEA < 10Fe/H-BEA. Es wird deutlich, dass an den partikulären Fe-Einheiten die Oxidation von NH₃ bevorzugt abläuft. Eine Ausnahme bildet hier lediglich der 0,25Fe/H-BEA-Katalysator der obwohl er ausschließlich isolierte und oligomere Fe-Spezies aufweist, eine der 10Fe/H-BEA-Probe vergleichbare Aktivität besitzt, vergleiche Abbildung 6-14.

Hinsichtlich der ebenfalls untersuchten NO-Oxidation an den Fe/H-BEA-Katalysatoren kann eine eindeutige Zuordnung von Aktivität zu Fe-Spezies nicht getroffen werden (Abbildung 6-15). Die Reaktion von NO zu NO₂ scheint

bei allen Temperaturen unabhängig von den vorhandenen Fe-Einheiten zu sein. Alle Fe/H-BEA-Muster zeigen im Bereich von 250 bis 400 °C sehr ähnliche NO₂-Ausbeuten. Oberhalb von 400 °C werden die Umsätze durch das thermodynamische Gleichgewicht von NO und O₂ beschränkt. In Abbildung 7-7 sind beispielhaft die für die Temperaturen 250 und 350 °C ermittelten NO₂-Ausbeuten bei der NO_x-Oxidation in Bezug auf die vorhandenen Fe-Spezies dargestellt.

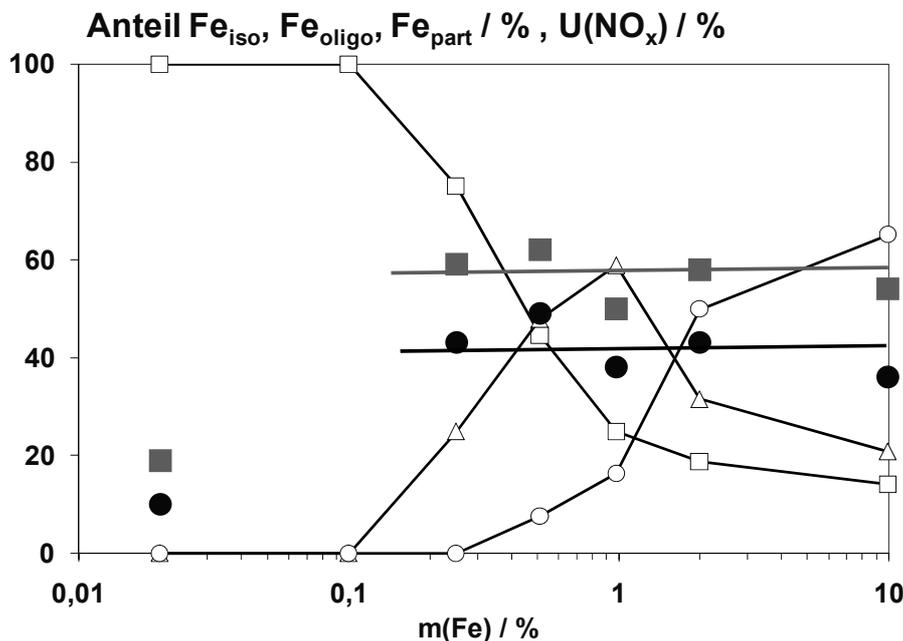


Abbildung 7-7: Darstellung des Zusammenhangs zwischen prozentualen Anteil an isolierten (□), oligomeren (△) und partikulären Fe-Spezies (○) und den NO_x-Umsätzen bei 250 (●) und 350 °C (■) sowie die zugehörigen Trendlinien (—) und (---). NO_x-Oxidationsbedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $\text{RG} = 50.000 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$.

Verantwortlich für die vergleichsweise schlechte Aktivität am 0,02Fe/H-BEA-Katalysator, ist wohl die sehr geringe Fe-Beladung. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass isolierte Fe-Oxo-Spezies die höchste SCR-Aktivität besitzen, während partikuläre Einheiten den geringsten Beitrag zur SCR-Reaktion liefern. Die Spezies der oligomeren Fe-Oxo-Einheiten besitzen eine verminderte Aktivität gegenüber den isolierten Einheiten, sie sind aber deutlich

aktiver als die partikulären Zentren [150, 132]. Die NH_3 -Oxidation hingegen läuft an partikulären Einheiten bevorzugt ab. Die bei höheren Temperaturen gefundene Differenz zwischen NH_3 - und NO_x -Umsatz werden der mit steigender Temperatur zunehmenden NH_3 -Oxidation an den partikulären Fe-Spezies zugeordnet. Aus den Erkenntnissen am 0,25Fe/H-BEA-Katalysators kann aber auch gefolgert werden, dass die isolierten Fe-Einheiten ebenfalls die NH_3 - O_2 -Reaktion unterstützen, diese aber unter SCR-Bedingungen unterdrückt wird. Die ausgesprochen gute Aktivität des 0,25Fe/H-BEA-Katalysators erklärt sich somit aus einem hohen Anteil an isolierten Fe-Oxo-Einheiten sowie geringen Anteilen an oligomeren Fe-Einheiten, agglomerierte Eisenzentren werden hier nicht gefunden, vergleiche DR-UV/VIS-, HRTEM-, Mößbaueruntersuchungen im Abschnitt 6.2.1.

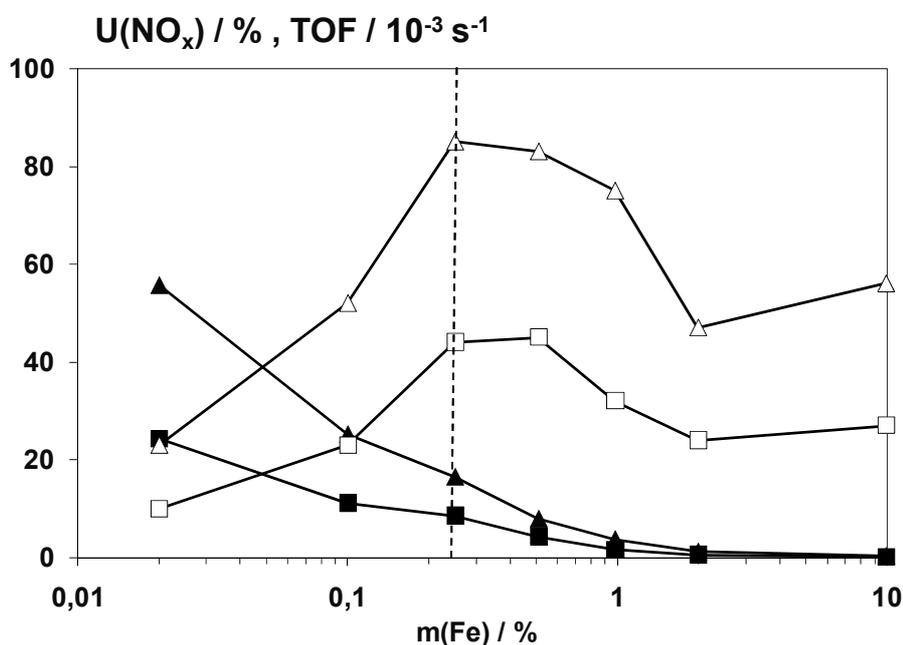


Abbildung 7-8: Umsatz an NO_x bei 200 (□) und 250 °C (Δ) sowie die TOF-Werte bei 200 (■) und 250 °C (▲) in Abhängigkeit von der Fe-Beladung. Standard SCR-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $\text{RG} = 50.000 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$.

Vergleicht man die NO_x -Umsätze und TOF-Werte der 0,25Fe/H-BEA-Probe mit denen der anderen Katalysatoren (Abbildung 7-8), so zeigt der 0,1Fe/H-BEA-Katalysator um die Hälfte geringere NO_x -Umsätze bei TOF-Werten, die lediglich $\frac{1}{3}$ über denen des 0,25Fe/H-BEA-Systems liegen. Ferner zeigt die 0,5Fe/H-BEA-Probe im Bereich unterhalb 250 °C zwar die entsprechenden NO_x -Umsätze des 0,25Fe/H-BEA-Systems, aber die TOF-Werte fallen deutlich geringer aus. Die höchsten NO_x -Umsätze werden am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator erhalten. Dieser wird als das vielversprechendste Muster angesehen, da er einen hohen NO_x -Umsatz mit einer ausgesprochen hohen Effektivität der vorhandenen Fe-Zentren vereint.

Die weiteren Untersuchungen am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator zeigen einen erkennbaren Einfluss auf die SCR-Aktivität durch die Gaskomponenten O_2 und H_2O (Abschnitt 6.3.3), die hydrothermale Alterung (Abschnitt 6.3.4) und das molare Si/Al-Verhältnis (Abschnitt 6.3.6). Es wird deutlich, dass H_2O sowohl mit NH_3 also auch mit NO_x in Konkurrenz tritt bezüglich der Adsorption an den freien Oberflächenplätzen des Eisenoxides bzw. des Zeoliths. Durch Wassermoleküle belegte aktive Zentren leisten keinen Beitrag zur SCR-Reaktion und bewirken daher eine Minderung im Umsatz. Diese Desaktivierung ist aber reversibel, da Katalysatoren, die im Anschluss an die Beaufschlagung mit H_2O abermals eine Konditionierung erfahren haben, keine Abnahme in der SCR-Aktivität zeigen. Diese Annahmen stehen in Einklang mit Untersuchungen an H-ZSM-5- und H-Mordenit-Zeolithen von Jentys et al. [160], sowie an nicht näher spezifizierten mit Metallkationen ausgetauschten Zeolithen bei Bagnasco et al. [161]. Die Autoren beobachten, dass H_2O bevorzugt an den Bronsted-sauren Zentren adsorbiert und somit mit NH_3 in Konkurrenz um die Adsorptionsplätze tritt.

Die Wirkungsweise von H_2O steht ganz im Gegensatz zum Einfluss von Sauerstoff, hier werden höher NO_x -Umsätze erreicht. Die Ergebnisse aus Abschnitt 6.3.3 (Abbildung 6-27) belegen, dass vor allem im Bereich tiefer Temperaturen ($< 300\text{ °C}$) die Anhebung des Sauerstoffpartialdruckes im Reaktor die SCR-Aktivität erhöht. Auf Grund der besseren Verfügbarkeit an O_2 laufen die für die NO-Oxidation nötigen Re-Oxidationsprozesse an den vorliegenden Fe-Spezies deutlich schneller ab. Als Folge erhöhen sich die Anteile an NO_2 und dieses trägt mittels der „schnellen“ SCR-Reaktion zur Steigerung des NO_x -Umsatzes bei. Der Schritt der NO-Oxidation und der Einfluss des O_2 -Gehaltes werden auch bei [92] zur Modellierung der SCR-Reaktion an Zeolith-Katalysatoren berücksichtigt. Hierbei ist zu erwähnen, dass die Verdopplung des O_2 -Volumenanteils auf 10 Vol.-% lediglich unterhalb 300 °C zu erhöhten NO_x -Umsätzen führt. Die im Anschluss erfolgte Verdreifachung (15 Vol.-% O_2) bewirkt im gesamten Temperaturbereich nur eine leichte Verbesserung der SCR-Aktivität gegenüber den zuvor verwendeten 10 Vol.-% O_2 . Die durchgeführten Untersuchungen mit verschiedenen Volumenanteilen an CO und CO_2 zeigen keinen nennenswerten Einfluss dieser Spezies auf die SCR-Reaktion.

Eine mögliche Erklärung für die Abnahme der SCR-Aktivität bei Zunahme des molaren Zeolith-Si/Al-Verhältnisses könnte die mit sinkendem Al-Anteil einhergehende Abnahme an Bronsted- und Lewis-sauren Zentren sein. Dadurch wird eine Verringerung der NH_3 -Adsorptionsplätzen bewirkt. TPD-Untersuchungen an H-BEA-Zeolithen mit einem Si/Al-Verhältnis von 18 – 33 von Camiloti et al. [162] bekräftigen die Vermutung, dass mit einer Verringerung des Al-Gehalt im Zeolithgerüst die NH_3 -Adsorptionsfähigkeit abnimmt. Auch NH_3 -TPD-Experimente von Rodriguez-Gonzalez et al. [163], die das molare Si/Al-Verhältnis an einem H-ZSM-5 ($m_{\text{Kat}} = 80\text{ mg}$, Rampe 10 K/min) um mehrere Größenordnungen variieren (Si/Al = 30, 50, 80, 150, 280

und 1000), zeigen eine Abhängigkeit der Ammoniak-speicherfähigkeit bezüglich des Al-Gehaltes im Zeolith: Die NH_3 -Speicherfähigkeit reduziert sich mit steigendem Si/Al-Verhältnis von 740 (Si/Al = 30) auf 22 $\mu\text{mol NH}_3$ pro g Zeolith (Si/Al = 1000). Im Gegenzug erhöht sich die ermittelte Aktivierungsenergie der jeweiligen NH_3 -TPD von 129 auf 156 kJ/mol. Die NH_3 -Speicherfähigkeit des in dieser Arbeit untersuchten 0,25Fe/H-BEA-Katalysators (Si/Al = 12,5) bei 25 °C liegt bei 738 $\mu\text{mol/gZeolith}$. Davon ausgehend, dass der SCR-Mechanismus nach einem Eley-Rideal-Modell ablaufen kann, steht dem aus der Gasphase stammenden NH_3 weniger Plätze zur Adsorption zur Verfügung, die Effektivität der SCR-Reaktion verringert sich. Die gefundene Zunahme der Aktivierungsenergie bei der NH_3 -Desorption [163], bewirkt ebenfalls eine Verringerung in der SCR-Aktivität. Beide Effekte können zu der in Abschnitt 6.3.6 gemessenen Minderung der SCR-Aktivität bei steigendem Si/Al-Verhältnis beitragen (Abbildung 6-31). Eine gegensätzliche Position nimmt Brandenberger et al. [159] ein, die ihre Ergebnisse dahin deuten, dass die Bronsted-sauren Zentren nicht für die Adsorption des Ammoniaks verantwortlich sind, sondern um die vorhandenen Metallionen zu binden und dispergieren.

Neben der Erhöhung des molaren Si/Al-Verhältnisses bewirkt auch die hydrothermale Alterung eine Minderung im NO_x -Umsatz. Bei dem dargestellten Vergleich der NO_x -Umsätze für die bei 800 °C über 24 h hydrothermal gealterten Katalysatoren, zeigt sich im Vergleich zur ionengetauschten Fe-BEA-Referenz die deutlich bessere Beständigkeit der 0,25Fe/H-BEA-Probe gegenüber den Einflüssen der hydrothermalen Alterung (Abbildung 7-9).

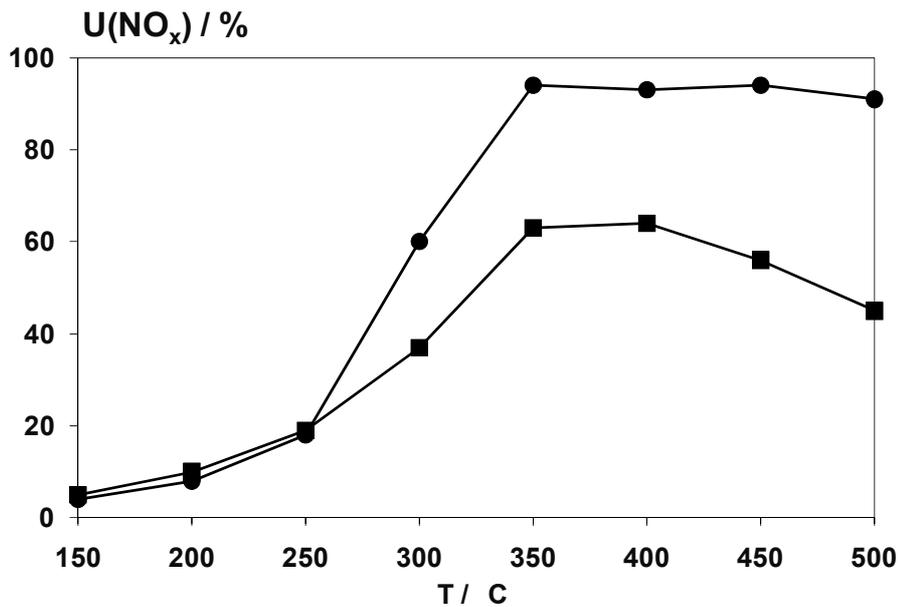


Abbildung 7-9: Umsatz an NO_x am bei 800 °C hydrothermal gealterten 0,25Fe/H-BEA-Katalysator (●) und ionengetauschten Fe-BEA-Referenz (■). Standard SCR-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $RG = 50.000 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$.

So erreicht der ionenausgetauschte Fe-BEA-Katalysator bei 350 °C gerade noch einen NO_x-Umsatz von 60 %, während am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator noch ein NO_x-Umsatz um 90 % gemessen wird. Auf die Darstellung der Ergebnisse einer gealterten Vanadiumoxid-haltigen Referenz in Abbildung 7-9 wurde verzichtet, da diese bereits bei einer Alterungstemperatur von 600 °C keine signifikante SCR-Aktivität mehr aufweist. Mit Hinblick auf die Alterungsbeständigkeit scheint der durch Tränkung ohne Lösungsmittelüberschuss hergestellte 0,25Fe/H-BEA-Katalysator der hier verwendeten ionenausgetauschten Fe-BEA-Referenz überlegen zu sein.

Positiv zu bewerten sind trotz Alterung die beachtliche Restaktivität (Abbildung 7-9) und hohe N₂-Selektivität bzw. geringe N₂O-Selektivität der 0,25Fe/H-BEA-Proben, im Vergleich zum Vanadiumoxid-haltigen und ionengetauschten Fe-BEA Katalysator (Abbildung 7-10).

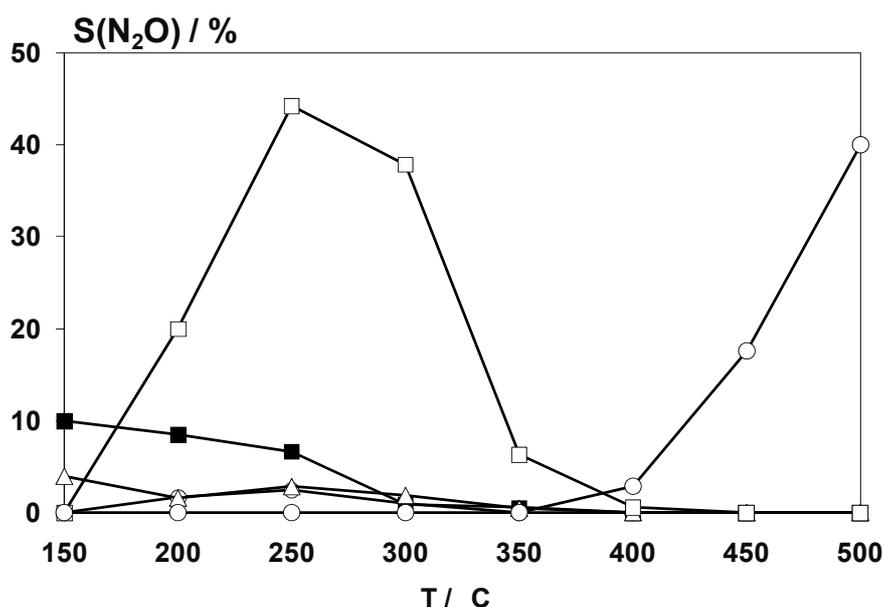


Abbildung 7-10: Selektivität an N_2O am $0,25\text{Fe}/\text{H-BEA}$ -Katalysator bei 550 (●) und 800 °C (■) sowie am Fe-BEA -System bei 550 (△) und 800 °C (□) und $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ -Katalysator bei 550 °C (○). Standard-SCR-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 500$ ml/min, $\text{RG} = 50.000 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200$ mg.

Ferner kann es bei der hydrothermalen Alterung des $0,25\text{Fe}/\text{H-BEA}$ -Katalysators durch den Austrag von Aluminium aus der Zeolithmatrix (Dealuminierung) zu einer wesentlichen Veränderung des molaren Si/Al-Verhältnisses kommen. Analog zu der oben beschriebenen Minderung der SCR-Aktivität führt auch diese Abnahme des Al-Anteils im Zeolithgerüst zu einer verminderten NH_3 -Adsorptionsfähigkeit. Die Folge ist eine Minderung der SCR-Aktivität. Untersuchungen mit der ^{27}Al -MAS-NMR-Methode am hydrothermal gealterten $1\text{Fe}/\text{H-BEA}$ -Katalysator [164] (550 °C 24 h, 10 Vol.-% H_2O in N_2) und von Perez-Ramirez [131] veröffentlichte Ergebnisse zur Alterung an einem BEA-Zeolith mit etwa 0,62 Ma.-% Fe (600 °C, 30 Vol.-% H_2O in N_2) belegen die vermutete Abnahme des Al-Gehaltes im Zeolithgerüst. Ein weiterer möglicher Prozess der zu den in Abschnitt 6.3.4 (Abbildung 6-28) dargestellten geringeren NO_x -Umsätze beim gealterten $0,25\text{Fe}/\text{BEA}$ -

Katalysatoren beitragen kann, ist das Sintern der vorliegenden Fe-Spezies bzw. der gesamten Zeolithstruktur. Das Sintern kann dazu führen, dass die überwiegend dispers vorliegenden Fe-Spezies, die eine hohe SCR-Aktivität aufweisen, sich zu größeren Strukturen mit geringerer SCR-Aktivität verbinden. XRD-Untersuchungen mit 1Fe/H-BEA-Katalysatoren, die bei unterschiedlichen Temperaturen (550, 650 °C) hydrothermal gealtert wurden, zeigen aber keine Veränderung in den Signalen (Anhang, Abbildung 10-5). Experimente mit dem 0,25Fe/H-BEA-System werden nicht durchgeführt, da aus den in Abschnitt 6.2.1 (Abbildung 6-4) gezeigten Diffraktogrammen bekannt ist, dass Reflexe durch auf der äußeren Oberfläche agglomerierte Fe-Spezies erst bei Fe-Gehalten oberhalb 1 Ma.-% auftreten. Hingegen kann bei der DR-UV/VIS-Spektroskopie eine Verlagerung des Signals, hin zu längeren Wellenbereichen die den agglomerierten Fe-Einheiten zugeordnet sind, nachgewiesen werden (Abbildung 7-11).

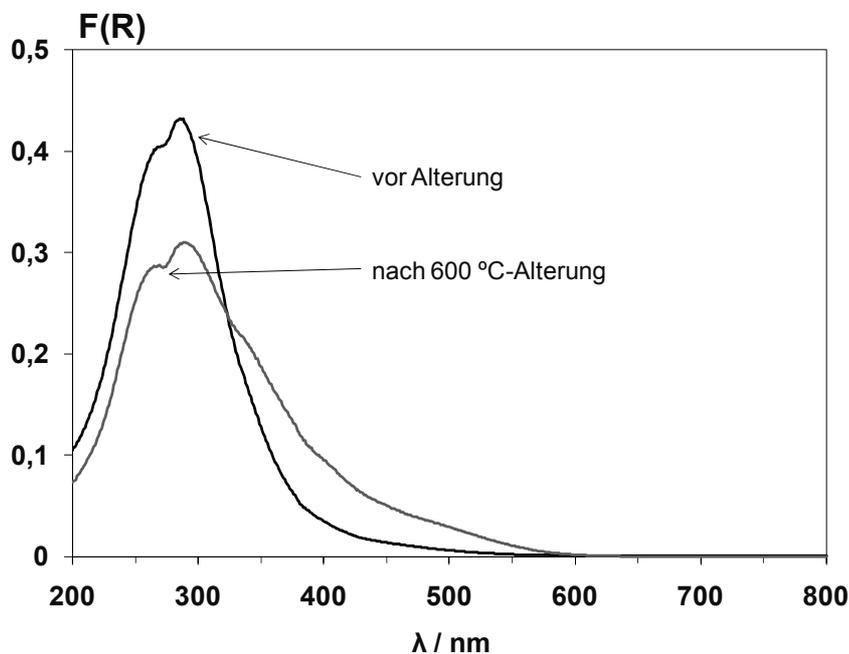


Abbildung 7-11: UV/VIS-Spektren des 0,5Fe/H-BEA-Katalysators vor Alterung (—) und nach 600 °C-Alterung (---).

So zeigt das DR-UV/VIS-Signal des bei 600 °C hydrothermal gealterten 0,5Fe/H-BEA-Katalysator im Bereich um 260 nm (isolierte Fe-Spezies) eine deutliche Abnahme im Signal gegenüber dem nicht gealterten Katalysator. Bei etwa 460 nm (partikuläre Fe-Einheiten, siehe Tabelle 7-2 im Abschnitt 7.1) bildet sich hingegen eine deutliche Schulter aus. Ausgehend vom Schnittpunkt bei etwa 326 nm ist die Abnahme der Signalfläche bei den isolierten und oligomeren Spezies identisch mit der Zunahme der Anteile der partikulären Fe-Spezies. Sie beträgt etwa 19 % der Gesamtsignalfläche.

Des Weiteren ist nicht ausgeschlossen, dass das Zusammenwirken der Dealuminierung und der Sinterung zu einem Zusammenbrechen des Zeolithgrundgerüsts führt. Hierfür sprechen die abnehmenden BET-Oberflächen die beispielhaft für den bei unterschiedlichen Temperaturen gealterten 1Fe/H-BEA-Katalysator ermittelt wurden. Für die bei 550, 600 und 800 °C durchgeführten hydrothermalen Alterungen (Abschnitt 0) ergeben sich BET-Oberflächen von 520, 510 und 455 m²/g, während die spezifische Oberfläche des nicht gealterten 1Fe/H-BEA-Katalysator 550 m²/g beträgt (Tabelle 10-4, Anhang). Diese Interpretation der Ergebnisse wird durch Park et al. [165] gestützt, die bei der hydrothermalen Alterung von H-ZSM-5-Zeolithen bei 600, 700 und 800 °C (10 Vol.-% H₂O in N₂, 24 h) bei allen Katalysatoren eine Verringerung der Aktivität, eine abnehmende Anzahl von aktiven Zentren (Sintern) und einen strukturellen Abbau des Zeolithgerüsts beobachtet. Die bei Burke et al. [136] bezüglich des Alterungsverhaltens untersuchten Na- und H-BEA-Zeolithen mit einem molaren Si/Al-Verhältnis von 10 und 300 (5 Vol.-% H₂O in N₂, bei 800 °C 200 h) zeigen ebenfalls eine reduzierte NH₃-Adsorptionsfähigkeit. Wobei die stärksten Effekte bei Zeolithen mit niedrigem Si/Al-Verhältnis beobachtet werden. Im Vergleich zu den nicht gealterten Proben erhöht sich auch hier bei der Alterung das Si/Al-Verhältnis leicht, was mit der Dealuminierung des Zeoliths begründet wird. Des Weiteren wird eine

Rangfolge von Parametern benannt, die den Untersuchungen nach den größten Einfluss auf die Stabilität des BEA-Zeolithen bei der hydrothermalen Alterung haben: Die Reduzierung der Partikelgröße erhöht die Stabilität, während ein hoher Wasserdampfdruck die Gerüststabilität reduziert, die Behandlungsdauer hat den geringsten Einfluss bei der hydrothermalen Alterung [166].

Die Ergebnisse aus der Variation des molaren Si/Al-Verhältnisses und der hydrothermalen Alterung können dahin gehend interpretiert werden, dass mit dem 0,25Fe/H-BEA-Katalysator der ein molares Si/Al-Verhältnis von 12,5 aufweist, ein guter Kompromiss zwischen hoher SCR-Aktivität und Alterungsbeständigkeit gefunden wurde. Ergebnisse von Pieterse et al. [138], die die Alterung an Fe-ZSM-5 (Si/Al = 12, 2 Ma.-% Fe) und Fe-BEA (Si/Al = 12, 1,6 Ma.-% Fe) bei 600 °C mit 0,5 und 5 Vol.-% H₂O in N₂ untersuchten, belegen dies. Eine vergleichende Untersuchung mit Cer-haltigen BEA-, ZSM-5-, MOR- und Y-Zeolithen zeigt ebenfalls, dass die BEA-Zeolithe eine relativ hohe Stabilität bezüglich der hydrothermalen Alterung aufweisen [137]. Die Beständigkeit gegenüber hydrothermalen Alterung sollte prinzipiell durch den Einsatz von Promotoren, d.h. Metalloxiden z.B. der Elemente Mg, Ca, W, Y, Zr, La und Mo (Abschnitt 6.3.4, Abbildung 6-30) weiter verbessert werden. Hierbei könnten die Promotoren als Stabilisatoren wirken, welche durch elektronische Wechselwirkungen die Bindung z.B. des Aluminiums im Zeolithgerüst stärken und so den Dealuminierungsprozess einschränken könnten. Aber auch eine Wirksamkeit als Sinterbarrieren, die den Fe-Oxo-Einheiten die mögliche Agglomeration erschweren, ist denkbar. Zum Einsatz von Promotoren kann zusammenfassend gesagt werden, dass mit den verwendeten Metalloxiden kaum eine Verbesserung in der hydrothermalen Beständigkeit erreicht wird. Bei der Verwendung ist aber auf die eingesetzte Menge an Promotor zu achten; Vorversuche mit Gehalten oberhalb von 1 Ma.-% ergaben eine Minderung in der SCR-Aktivität. Wahrscheinlich bilden sich

hier analog zu den großen Fe-Gehalten (2 und 10 Ma.-%) Metalloxid-agglomerate an der Oberfläche aus, die die Zeolithporen blockieren (Verlust an BET-Oberfläche) bzw. unerwünschte Nebenreaktionen wie die NH_3 -Oxidation und N_2O -Bildung begünstigen. Im Gegensatz zu den hier erlangten Ergebnissen finden Burke et al. [136] bei der hydrothermalen Alterung (800 °C, 200 h, 5 Vol.-% $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$) an BEA-Zeolithen ($\text{Si}/\text{Al} = 10, 300$) zumindest durch den Einsatz von Lanthanoxid einen positiven Einfluss auf die hydrothermale Stabilität.

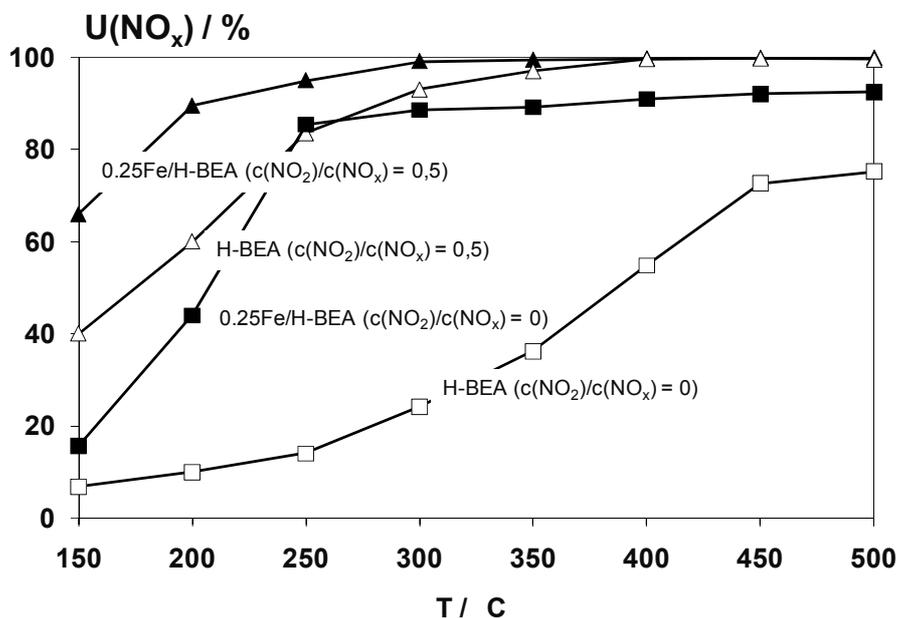


Abbildung 7-12: Umsatz an NO_x an den Katalysatoren H-BEA (□) und 0,25Fe/H-BEA (■), sowie H-BEA mit $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,5$ (△) und 0,25Fe/H-BEA mit $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,5$ (▲). „Schnelle“ SCR-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $\text{RG} = 50.000 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$.

Die bisher beschriebenen und zur Minderung der SCR-Aktivität beitragenden Alterungseffekte können größtenteils durch die Verwendung eines Konzentrationsverhältnisses von $c(\text{NO}_2)/c(\text{NO}_x) = 0,5$ kompensiert werden. Die Ergebnisse bei der „schnellen“ SCR-Reaktion (Abbildung 7-12) belegen, dass durch die Verwendung eines Konzentrationsverhältnisses von $c(\text{NO}_2)$ zu

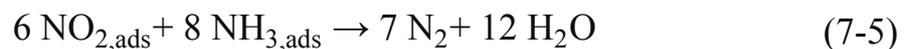
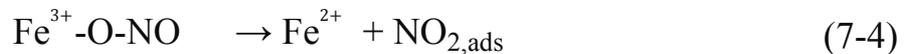
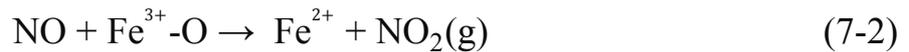
$c(\text{NO}_x) = 0,5$ die SCR-Aktivität am reinen H-BEA-Zeolith zwar ansteigt, die NO_x -Umsätze des 0,25Fe/H-BEA-Katalysators aber nochmals deutlich darüber liegen. Experimente an einem unbehandelten H-ZSM-5-Zeolith und einem nicht näher benannten Fe-ZSM-5-Katalysator belegen ebenfalls [42], dass sowohl am H-ZSM-5 als auch am Fe-ZSM-5-System unter den „schnellen“ SCR-Bedingungen eine Erhöhung der SCR-Aktivität stattfindet (10 Vol.-% O_2 , 5 Vol.-% H_2O , 1000 ppm NO_x , 1000 ppm NH_3 , $\text{RG} = 52.000 \text{ h}^{-1}$). Es ist anzunehmen, dass die Fe-Zentren sowohl die Standard- als auch die „schnelle“ SCR-Reaktion positiv beeinflussen, wobei sich der Einfluss bei der zweiten Reaktion aller Voraussicht nach auf die zusätzliche NO-Oxidation beschränkt. Neben den schon gezeigten Einflüssen auf die SCR-Aktivität des 0,25Fe/H-BEA-Katalysators zeigt dieser zumindest bei der Standard SCR-Reaktion in Bezug auf die Reaktionsstöchiometrie einen deutlichen Unterschied zum Vanadiumoxid-haltigen Muster. So zeigt der $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ -Katalysator im gesamten Temperaturbereich, entsprechend der Standard-SCR-Reaktion (Gleichung (3-7)), einen stöchiometrischen Umsatz von 1:1 an NO und NH_3 . Beim Katalysator 0,25Fe/H-BEA beobachtet man diesen Sachverhalt etwa bis 200 °C. Oberhalb 250 °C wird fortwährend ein deutlicher Mehrverbrauch an NH_3 registriert, was dazu führt, dass sich der NO_x -Umsatz um etwa 90 % einpendelt (Abbildung 7-4). Da dieses Verhalten bei allen hergestellten Fe/H-BEA-Katalysatoren beobachtet wird, oberhalb 400 °C bilden hier lediglich der 2Fe/H-BEA und 10Fe/H-BEA-Katalysator eine Ausnahme, wird dieser Punkt allgemein für alle Fe/H-BEA-Katalysatoren diskutiert.

Die Differenz in den NH_3 - und NO_x -Umsätzen kann (vermutlich) durch die Oxidation von NH_3 an den Fe-haltigen Katalysatoren erklärt werden. Ausgehend von der in Gleichung (3-7) postulierten Standard-SCR-Reaktion, vermindert Ammoniak, das an der Oxidation teilnimmt, den maximal erreichbaren NO_x -Umsatz. Es gelingt zwar diese Minderung zu kompensieren

(Abbildung 6-20, Abschnitt 6.3.1), aber dies führt zu einem deutlichen Mehrverbrauch an NH_3 . Aus der Variation des NH_3/NO_x -Konzentrationsverhältnisses α ist bekannt, dass selbst bei einem α -Verhältnis von 1,2 und vollständigem Umsatz an NO_x die Oxidation von NH_3 stattfindet. So liegt der oberhalb 300 °C für einen α -Wert von 1,2 erreichte NH_3 -Umsatz mit 90 % deutlich über dem theoretisch unter Standard-SCR-Bedingungen möglichen NH_3 -Umsatz von 83 %. Die Untersuchungen zur NH_3 -Oxidation an den Fe/H-BEA-Katalysatoren (Abschnitt 6.2.2, Abbildung 6-14) erlauben eine mögliche Erklärung. So ergeben sich oberhalb 300 °C an allen Fe/H-BEA-Proben NH_3 -Umsätze von über 10 %. Die Annahme, dass die NH_3 -Oxidation erst oberhalb 300 °C an Bedeutung gewinnt, wird durch Untersuchungen an Fe-BEA- und Fe-ZSM-5-Katalysatoren mit Fe-Beladungen von 0,5 und 2 Ma.-% und einem molaren Si/Al-Verhältnis von 15 gestützt [167]: Der Umsatz an NH_3 bei 350 °C beträgt 28 % (500 ppm NH_3 , 2 Vol.-% O_2 , Ar Balance, $\text{RG} = 96.000\text{ h}^{-1}$, $\dot{V} = 200\text{ ml/min}$). Die Differenz zwischen NO_x - und NH_3 -Umsatz bei der Standard-SCR-Reaktion kann somit zumindest für den Bereich oberhalb 300 °C mit der Oxidation von NH_3 erklärt werden.

Eine weitere Möglichkeit, die Diskrepanz zwischen den NO_x - und NH_3 -Umsätzen zu erklären, ist der von Sun et al. [89] postulierte, von der 1:1-Stöchiometrie abweichende, Mechanismus der NO_2 -SCR-Reaktion. Unter Berücksichtigung der molaren 6:8 Stöchiometrie dieses Reaktionspfades (Gleichung (7-5)) ist eine NO_x -Oxidation von mindestens 12 % z.B. bei 200 °C bzw. 33 % bei 250 °C am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator nötig, um die für die NO_2 -SCR-Reaktion erforderliche Menge an NO_2 bereit zustellen. Die in Abschnitt 6.2.2 (Abbildung 6-15) durchgeführten Versuche zur Wirksamkeit der Fe/H-BEA-Katalysatoren bei der NO-Oxidation belegen, dass die NO_2 -Ausbeuten am 0,25Fe/H-BEA-Katalysator 26 % (200 °C) und 44 % (250 °C) betragen. Die ausreichende Entstehung an NO_2 ist somit gewährleistet. Davon

ausgehend, dass sich an der Oberfläche in unmittelbarer Umgebung der für die Oxidation verantwortlichen Eisenspezies (Fe_xO_y ; $x,y = 1$ bzw. 2) ein hohe Konzentration an adsorbiertem Stickstoffdioxid ($\text{NO}_{2,\text{ads}}$) einstellt, ist es denkbar, dass parallel zur Standard SCR-Reaktion (1:1-Stöchiometrie) die NO_2 -SCR-Reaktion abläuft. Dieser Reaktionsschritt kann mit am Zeolith adsorbiertem Ammoniak ablaufen und als direkte Folge einen NH_3 -Mehrverbrauch verursachen. Basierend auf dem von Delahay et al. [168] an Fe-ZSM-5-Katalysatoren vorgeschlagenen Mechanismus der NO-Oxidation (Gleichung (7-1),(7-4) und (7-6)) wäre es möglich, dass adsorbiertes NO_2 an der Reaktion nach der Brutto-Gleichung (7-5) teilnimmt.



Unter den Annahmen, dass eventuell in die Gasphase desorbiertes NO_2 (Gleichung (7-2)) readsorbieren kann (Gleichung (7-3)) und ferner die NO_2 -SCR-Reaktion deutlich schneller abläuft als die Standard-SCR-Reaktion [169], ist es schwierig diese NO_2 -Spezies mit der vorhandenen Gasphasenanalytik nachzuweisen. Zur genaueren Untersuchung der möglichen Reaktionen mit NO_2 wurde der 0,25Fe/H-BEA-Katalysator bei 250 °C mit NO_2 und NH_3 beaufschlagt. Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass N_2O und N_2 im äquimolaren Verhältnis entstehen (Abschnitt 6.4.3, Abbildung 6-34). Die Anwesenheit von N_2O wird dahingehend interpretiert, dass es zur Bildung und

Zersetzung von NH_4NO_3 nach den Gleichungen (6-3) und (6-4) kommt [92, 40]. Die Daten weisen aber auch darauf hin, dass die angenommene, einer 6:8-Stöchiometrie folgende, NO_2 -SCR-Reaktion (Gleichung (3-9) unter Verwendung einer Gasmischung mit einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 an NO_2 und NH_3 vollständig unterdrückt wird.

Die erstmals von der Gruppe um Sachtler [94] erwähnten NH_4NO_3 -Spezies sind zwar in der Lage, aktive Oberflächenzentren zu blockieren und in Folge eine Minderung der SCR-Aktivität zu bewirken, aber weder die Bildung noch die Zersetzung von NH_4NO_3 kann einen Mehrverbrauch an NH_3 erklären. Bei allen Fe/H-BEA-Katalysatoren werden keine nennenswerten Mengen an N_2O gebildet. Ergänzend kann festgehalten werden, dass bei allen Fe/H-BEA-Proben sowie beim H-BEA-Zeolith die Reduktion der Stickstoffoxide mit einer Selektivität von nahezu 100 % zu N_2 erfolgt, was sowohl die SCR-Untersuchungen als auch die SSITKA-Experimente (Abschnitt 6.4.2) belegen. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Long und Yang [170, 66], die bei ihren Untersuchungen an ionengetauschten Fe-ZSM-5-Katalysatoren (1,4 Ma.-% Fe, Si/Al-Verhältnis = 10) größtenteils N_2 und H_2O als Reaktionsprodukte erhalten haben. Die Bildung bzw. Zersetzung von NH_4NO_3 wird von den Autoren ebenfalls auf Grund der Abwesenheit von N_2O im Produktgasstrom ausgeschlossen. Aus den Ausführungen ergibt sich, dass die Wirkungsweise der NO_2 -SCR-Reaktion auf die SCR-Aktivität der verwendeten Fe/H-BEA-Katalysatoren unter Standard-SCR-Bedingungen nicht ausreichend geklärt werden kann.

7.2.1 Vergleich der Katalysatoren 0,25Fe/H-BEA, Fe-BEA und $V_2O_5/WO_3/TiO_2$

Bezieht man die NO_2 -SCR-Reaktion dennoch in die Massenbilanz für die SCR-Reaktion bei 250 °C mit ein, so ergibt sich ein Anteil von 32 % bei 200 °C bzw. 52 % bei 250 °C für die nach der Standard SCR-Reaktion abreagierenden restlichen Spezies an NO und NH_3 . Aus den hier angegebenen Prozentsätzen und den oben ermittelten nötigen prozentualen Anteilen der NO_2 -SCR-Reaktion geht hervor, dass die Standard-SCR-Reaktion der Hauptreaktionspfad ist. Neben dem direkten Vergleich mit den Fe/H-BEA-Proben zeigt auch die Gegenüberstellung mit kommerziellen Mustern ($V_2O_5/WO_3/TiO_2$ und Fe-BEA) die ausgesprochen hohe SCR-Aktivität der 0,25Fe/H-BEA-Probe. Die ermittelten NO_x -Umsätze der 0,25Fe/H-BEA-, Fe-BEA- und $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ -Katalysatoren bei Standard SCR-Bedingungen sind in Abbildung 7-13 gegenübergestellt.

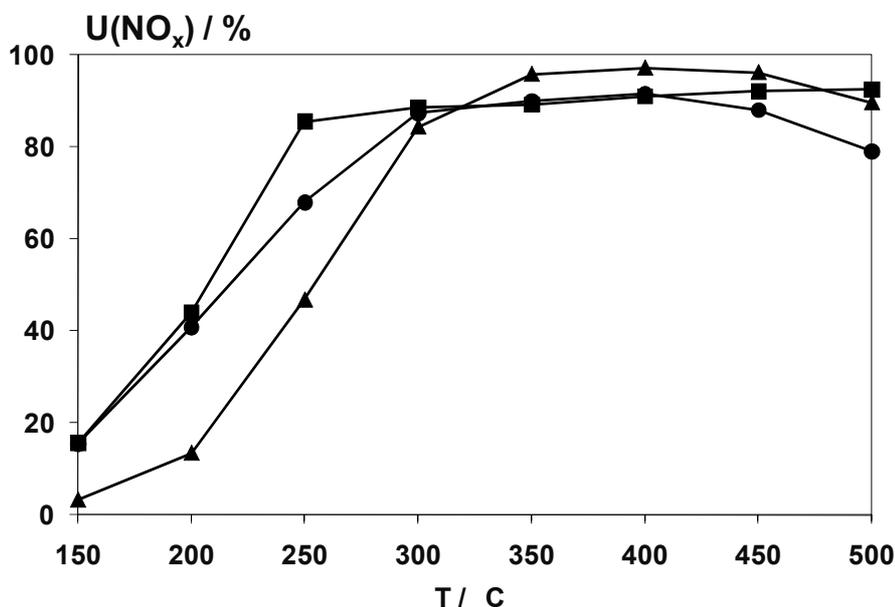


Abbildung 7-13: Umsatz an NO_x am 0,25Fe/H-BEA- (■), $V_2O_5/TiO_2/WO_3$ - (●) und Fe-BEA-Katalysator (▲). Standard-SCR-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 500$ ml/min, $RG = 50.000$ h⁻¹, $m_{Kat} = 200$ mg.

Oberhalb 350 °C liegen die NO_x-Umsätze des 0,25Fe/H-BEA-Systems knapp unterhalb denen des V₂O₅-haltigen Systems (~ 97 %), aber auf gleichem Niveau mit denen des Fe-BEA-Katalysators. Im Bereich von 200 bis 300 °C hingegen besitzt die 0,25Fe/H-BEA-Probe, im Vergleich zu den beiden Referenzen, die deutlich bessere Aktivität. Liegen die NO_x-Umsätze des 0,25Fe/H-BEA- und Fe-BEA-Katalysators bei 200 °C noch etwa auf gleichem Niveau, so unterscheiden sie sich bei 250 °C schon um 20 % voneinander.

Diese ausgesprochen hohe Aktivität im Bereich von 150 - 250 °C belegen auch die etwa um den Faktor 10 größeren TOF-Werte des 0,25Fe/H-BEA-Katalysators gegenüber den kommerziell verfügbaren Referenzmaterialien (Tabelle 7-3).

Tabelle 7-3: TOF-Werte der 0,25Fe/H-BEA-, Fe-BEA- und V₂O₅/WO₃/TiO₂-Katalysatoren.

Katalysator	TOF·10 ⁻³ s ⁻¹	TOF·10 ⁻³ s ⁻¹	TOF·10 ⁻³ s ⁻¹
	150°C	200°C	250°C
0,25Fe/H-BEA ^{a,b}	3,00	8,5	17,0
Fe-BEA ^{a,b}	0,37	1,0	1,6
V ₂ O ₅ /WO ₃ /TiO ₂ ^{a,c}	0,55	1,5	2,5

a.)Standard-SCR-Bedingungen, $\dot{V} = 500$ ml/min, RG = 50.000 h⁻¹, m_{Kat} = 200 mg.

b.)Bezogen auf Fe

c.)Bezogen auf V

Nachfolgend wird der 0,25Fe/H-BEA-Katalysator mit von Qi und Yang [171] veröffentlichten Fe-ZSM-5- und V₂O₅/WO₃/TiO₂-Mustern verglichen. Die von Qi und Yang verwendeten Katalysatoren 2,5Fe-ZSM-5 und 7,5Fe-ZSM-5 werden ebenfalls mit Hilfe der Incipient-Wetness-Methode hergestellt, wobei FeCl₂ als Eisenoxidvorstufe diente. Die verwendete Vanadiumoxid-haltige Referenz enthält 4,4 Ma.-% V₂O₅, 8,2 Ma.-% WO₃/TiO₂. Nach dem derzeitigen Stand der Literatur kann davon ausgegangen werden, dass es sich beim teilweise ionengetauschten Fe-ZSM-5-System mit einer Fe-Beladung von

7,5 Ma.-% um den bis dato aktivsten veröffentlichten Katalysator handelt. Um aussagekräftige Daten zu erlangen, wird der 0,25Fe/H-BEA-Katalysator unter den bei Qi et al. beschriebenen Konditionen vermessen, d.h. eine Einwaage von 40 mg Katalysator und eine Gasmischung mit $c(\text{NO}) = c(\text{NH}_3) = 1000 \text{ ppm}$, $c(\text{O}_2) = 2 \text{ Vol.-%}$ und Balance He. Anstelle des Heliums wird in dieser Arbeit aus Gründen der Verfügbarkeit das Inertgas N_2 eingesetzt.

In Abbildung 7-14 sind die Ergebnisse des Vergleichs der 0,25Fe/H-BEA-Probe mit den veröffentlichten Katalysatoren 7,5Fe-ZSM-5, 2,5Fe-ZSM-5 und $4,4\text{V}_2\text{O}_5/8,2\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ dargestellt.

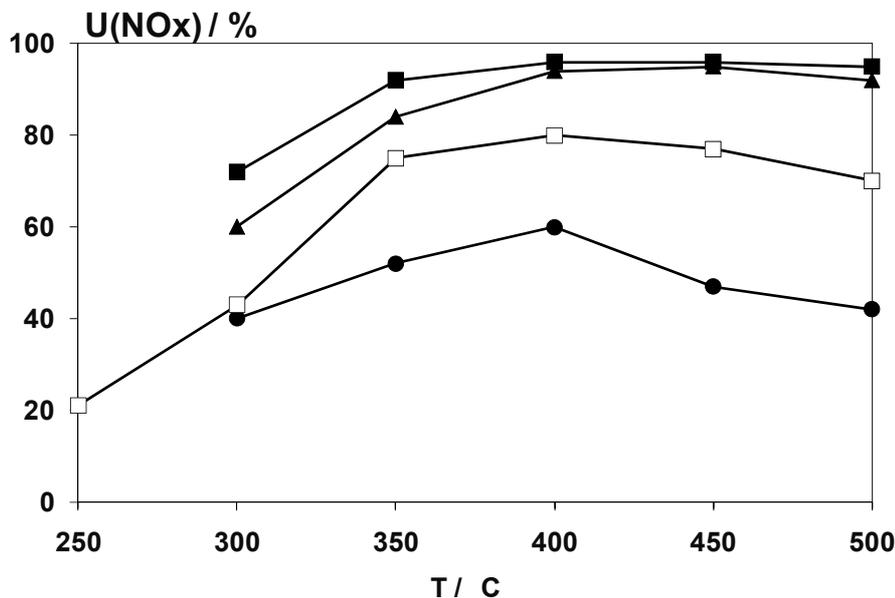


Abbildung 7-14: Vergleich des 0,25Fe/H-BEA-Systems (□) mit Literaturangaben [171] von 7,5Fe-ZSM-5- (■), 2,5Fe-ZSM-5- (▲) und $4,4\text{V}_2\text{O}_5/8,2\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ -Katalysatoren (●).

Die Ergebnisse des Vergleichs sind mit Bedacht zu betrachten, da die höheren Raumgeschwindigkeiten bei gleicher Einwaage auf unterschiedliche Schüttungs-dichten hinweisen. Die Raumgeschwindigkeit beim 0,25Fe/H-BEA-System ergibt sich zu 460.000 h^{-1} bei einem Volumenstrom von 500 ml/min . Im Gegensatz dazu beträgt die Raumgeschwindigkeit 570.000 h^{-1} für die Katalysatoren 2,5Fe-ZSM-5 und 7,5Fe-ZSM-5 sowie für die V_2O_5 -

haltige Referenz. Neben der soeben angestellten Gegenüberstellung, zeigt eine Untersuchung von Frey et al. [172] an Fe-BEA-, Fe-ZSM-5- und V₂O₅-Katalysatoren ebenfalls die herausragende SCR-Aktivität der Fe-BEA-Katalysatoren. In Abbildung 7-15 sind die SCR-Aktivitäten der Katalysatoren von Frey et al. [172] (Anteil an O₂ = 3,5 Vol.-%, \dot{V} = 300 ml/min, RG = 250.000 h⁻¹, m_{Kat} = 50 mg) dargestellt, ergänzend werden die NO_x-Umsätze des bei hoher Raumgeschwindigkeit gemessenen 0,25Fe/H-BEA-Katalysators hinzugefügt (Volumenanteil O₂ = 2 Vol.-%, \dot{V} = 500 ml/min, RG = 460.000 h⁻¹, m_{Kat} = 40 mg).

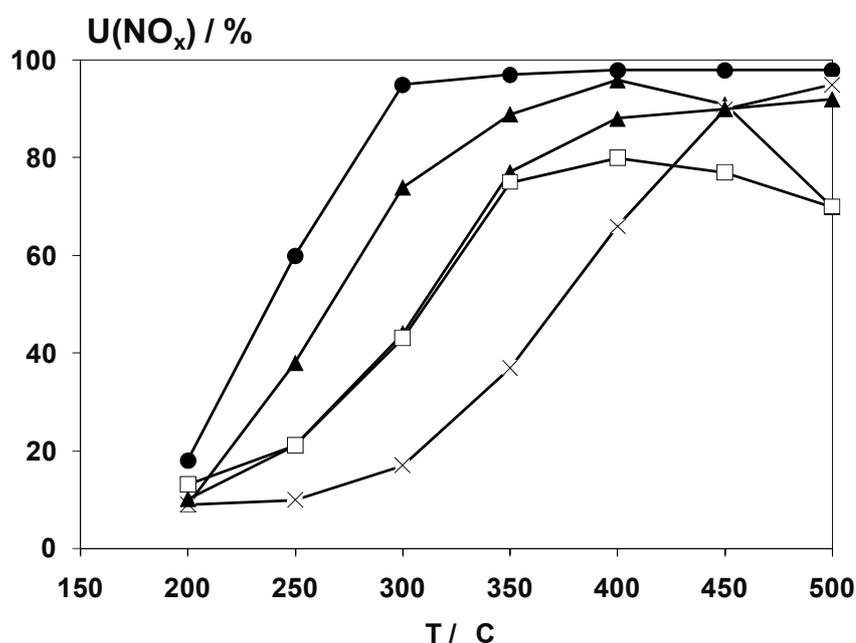


Abbildung 7-15: Vergleich des 0,25Fe/H-BEA-Systems (□) mit Literaturangaben [172] von 3Fe-BEA (■), 3Fe-ZSM-5- (●), 3Fe-ZSM-12- (▲) und 3V₂O₅/TiO₂-Katalysatoren (x). Bedingungen: Volumenanteile (NO) = (NH₃) = 1000 ppm, Balance N₂.

Die beschriebenen Katalysatoren werden nach der auch in dieser Arbeit verwendeten Präparation ohne Wasserüberschuss mit Fe(NO₃)₃ als Eisenoxidvorstufe hergestellt. Zu beachten sind allerdings die mit 3 Ma.-% Fe bzw. V deutlich höheren Beladungen gegenüber dem 0,25Fe/H-BEA-

Katalysator. Ferner ist auch die Raumgeschwindigkeit mit 250.000 h^{-1} bei einem Volumenstrom von 300 ml/min etwa um den Faktor 2 geringer. Da aber alle Katalysatoren bei ansonsten gleichen Bedingungen vermessen werden, ist die Übertragbarkeit durchaus gegeben. Die untersuchte 3Fe/H-BEA-Probe zeigt neben hohen NO_x -Umsätzen im Bereich tiefer Temperaturen, auch eine ausgesprochen gute SCR-Aktivität gegenüber den Vergleichsmaterialien: $3\text{Fe}/\text{BEA} > 3\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 > 3\text{Fe}/\text{ZSM-5} > 3\text{Fe-ZSM-12}$.

Um die Qualität des Vergleiches zu erhöhen und eine Unabhängigkeit von der Katalysatoreinwaage und der Raumgeschwindigkeit zu bekommen, werden die TOF-Werte bei großen Raumgeschwindigkeiten für 250 und $300 \text{ }^\circ\text{C}$ für das 3Fe/H-BEA-System von Frey et al. [172], das 7,5Fe/ZSM-5-System von Qi et al. [171], das 0,26Fe/H-BEA-System von Hoj et al. [173] und den 0,25Fe/H-BEA-Katalysator aus dieser Arbeit berechnet. Bis auf Qi et al. setzen alle Autoren BEA-Zeolithe ein, die nach dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Verfahren mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ als Eisenvorstufe hergestellt werden. Obwohl das 7,5Fe-ZSM-5-Muster bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ einen höheren NO_x -Umsatz zeigt, liegt der TOF-Wert des 0,25Fe/H-BEA-Katalysators mit $80 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ deutlich über dem des zitierten Musters mit $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Auch zeigt der Vergleich der TOF-Werte die beachtliche SCR-Aktivität der 0,25Fe/H-BEA-Probe gegenüber den publizierten Fe/BEA-Katalysatoren (Tabelle 7-4).

Tabelle 7-4: TOF-Werte der 0,25Fe/HBEA-, 0,28Fe/BEA-[173], 3Fe/BEA- [172] und 7,5Fe-ZSM-5-Katalysatoren [171].

Katalysator	TOF·10 ⁻³ s ⁻¹	TOF·10 ⁻³ s ⁻¹
	250°C (10 ⁻³ s ⁻¹)	300°C (10 ⁻³ s ⁻¹)
0,25Fe/H-BEA a	40	83
0,28Fe/H-BEA b	23	39
3Fe/H-BEA c	4,6	7,3
7,5Fe-ZSM-5 d		5

a.) m_{Kat} = 40 mg, Volumenanteile (NO) = (NH₃) = 1000 ppm, (O₂) = 2 Vol.-%, 500 ml/min,
 b.) m_{Kat} = 40 mg, Volumenanteile (NO) = (NH₃) = 500 ppm, (O₂) = 10 Vol.-%, 300 ml/min,
 c.) m_{Kat} = 50 mg, Volumenanteile (NO) = (NH₃) = 1000 ppm, (O₂) = 3,5 Vol.-%, 500 ml/min
 d.) m_{Kat} = 40 mg, Volumenanteile (NO) = (NH₃) = 1000 ppm, (O₂) = 2 Vol.-%, 500 ml/min,

7.2.2 Technische Relevanz der Fe/H-BEA-Katalysatoren

Eine Abschätzung des Potenzials der Fe/H-BEA-Katalysatoren für die anvisierte technische Verwendung im Bereich von Nutzfahrzeugen wurde durch Aktivitätsuntersuchungen unter realitätsnahen Versuchsbedingungen im Labor vorgenommen. Als Referenz für die mit Fe/H-BEA-Pulver beschichteten Wabenkörper dient ein Bohrkern aus einem V₂O₅/WO₃/TiO₂-haltigen Vollextrudat. Im Anschluss wurde das vielversprechendste Muster an einem Nutzfahrzeugmotorprüfstand untersucht. Hierbei diente ein mit Vanadiumoxid kommerziell beschichteter Wabenkörper als Vergleichsmaterial (Abschnitt 6.5.). Bei der im Labor eingestellten Gasmischung, die neben NO, NH₃ und O₂ auch CO, CO₂ und H₂O beinhaltet, zeigt das 1Fe/H-BEA-Beschichtungssystem gegenüber dem favorisierten 0,25Fe/H-BEA-System deutlich höhere NO_x-Umsätze. Eine Erklärung hierfür kann die deutlich bessere Umströmung und Porenausnutzung bei den Granulaten gegenüber den Wabenkörpern sein. Es ist des Weiteren nicht auszuschließen, dass die zu Gunsten der Machbarkeit gewählte einfache Beschichtungstechnik dazu führt,

dass bei geringer Fe-Beladung die wenigen aktiven Zentren schwer zugänglich bzw. sogar überdeckt werden. Möglicherweise kompensiert der 1Fe/H-BEA-Katalysator diesen Verlust durch die größere Menge an Fe.

Die NO_x -Umsätze des 1Fe/H-BEA-Beschichtungssystems mit einer Katalysatorbeladung von 87 g/l, kurz 1Fe(87)/H-BEA, liegen im gesamten Temperaturbereich unter denen des $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ -Vollkatalysators, so auch z.B. bei 250 °C mit 30 % NO_x -Umsatz gegenüber 55 % (Abbildung 6-39). In Bezug auf die Bildung von N_2O zeigt sich erneut der Vorteil des 1Fe(87)/H-BEA- gegenüber dem Vanadiumoxid-System. Liegen die N_2O -Selektivitäten für den 1Fe(87)/H-BEA stets unter 3 %, so erreichen sie beim $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ -Katalysator gerade bei tiefen Temperaturen Werte von 10 bzw. 20 %. Analog zu den Pulveruntersuchungen zeigt auch der beschichtete 1Fe(87)/H-BEA unter Standard-SCR-Bedingungen keinen äquimolaren Verbrauch an NO_x und NH_3 . Unterhalb 300 °C kann die NO_2 -SCR-Reaktion sowie die Bildung/Zersetzung von Ammoniumnitrat auf Grund der minimalen Differenz in den Umsätzen von NH_3 und NO_x bzw. der sehr geringen Selektivität an N_2O ausgeschlossen werden. Unter Berücksichtigung des möglichen NH_3 -Umsatzes am 1Fe/H-BEA-Pulver bei den Untersuchungen zur Aktivität bei der Oxidation in Abschnitt 6.2.2 (Abbildung 6-14) wird deutlich, dass die veränderte Reaktionsstöchiometrie oberhalb 250 °C wohl größtenteils auf der parallel ablaufenden NH_3 -Oxidation am 1Fe(87)/H-BEA-Beschichtungssystem beruht. Das 1Fe/H-BEA-Pulver erreicht bei 300 °C schon NH_3 -Umsätze von 10 % und mehr als 70 % bei 500 °C. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen am V_2O_5 -haltigen Katalysator der bis 450 °C kaum Abweichungen von der postulierten 1:1-Umsetzung von NO_x und NH_3 aufweist. Dennoch sind die erreichten NO_x -Umsätze und die geringe N_2O -Selektivität beachtlich und zeigen das Potenzial des 1Fe(87)/H-BEA-Systems. Schon die Änderung der Herstellungsreihenfolge, d.h. das anfängliche Mahlen des Zeoliths mit

anschließender Imprägnierung bewirkt eine leichte Erhöhung der SCR-Aktivität (Anhang, Abbildung 10-12). Bei einer abweichenden Vorgehensweise ist davon auszugehen, dass das nachgeschaltete Mahlen zu einem Aufbrechen der Zeolithstruktur und somit zur Verringerung der aktiven Oberflächen führt. Diese Abnahme an aktiven Zentren kann eine Minderung in der SCR-Aktivität bewirken, was Untersuchungen in Abschnitt 6.2.3 belegen. Hier liegt der NO_x -Umsatz des reinen H-BEA deutlich unterhalb des der Fe/H-BEA Muster.

Eine deutlichere Steigerung der SCR-Aktivität am 1Fe(87)/H-BEA-System kann durch den Einsatz eines Gasmisches mit einem molaren Konzentrationsverhältnis von $c(\text{NO}_2)/c(\text{NO}_x) = 0,5$ erreicht werden (siehe Abschnitt 6.5.1, Abbildung 6-40). Oberhalb 200 °C werden aufgrund der „schnellen“ SCR-Reaktion erwartungsgemäß NO_x -Umsätze zwischen 90-98 % erreicht [68, 95, 134]. Zu erwähnen ist auch hier die als Folge der „schnellen“ SCR-Reaktion eintretende stöchiometrische 1:1-Umsetzung der Edukte NO_x und NH_3 über alle Temperaturen hinweg. Hierbei wird angenommen, dass die langsamere und die in ihrer Stöchiometrie vom molaren 1:1-Verhältnis (NO_x zu NH_3) abweichende NO_2 -SCR-Reaktion unterdrückt wird. Das gleiche gilt auch für die bei höheren Temperaturen einsetzende NH_3 -Oxidation.

Neben der Katalysatorpräparation und der eingesetzten Gasmischung hat auch die Behandlung des Wabenkörpers einen entscheidenden Einfluss auf die SCR-Aktivität der Beschichtungssysteme. So gelingt es z.B. durch den Einsatz einer Al_2O_3 -Grundierung bei etwa gleichbleibender Fe-Beladung von 82 gZeolith/lKat, gegenüber 87 g/l, vor allem im Bereich unterhalb 350 °C den NO_x -Umsatz um bis zu 15 % anzuheben (Abbildung 7-16).

Es wird angenommen, dass die poröse Al_2O_3 -Grundierung die BET-Oberfläche vergrößert und zusätzlich durch die Erhöhung der Anzahl an Bronsted- und Lewis-sauren Zentren als Ammoniak-speicher wirkt. Da auch der reine H-BEA-Zeolith bereits geringe NO_x -Umsätze aufzeigt, ist eine zusätzlich am Al_2O_3

ablaufende SCR-Reaktion nicht auszuschließen. Die Anwesenheit einer Al_2O_3 -Grundierung bewirkt aber nicht ausschließlich eine Erhöhung in der SCR-Aktivität. Es ist denkbar, dass oberhalb $400\text{ }^\circ\text{C}$ auch die NH_3 -Oxidation abläuft, worauf der leicht abfallende NO_x -Umsatz beim $1\text{Fe}(82)/\text{H-BEA}$ -Beschichtungssystem mit Al_2O_3 -Grundierung einen Hinweis liefert. Dennoch zeigen die Untersuchungen wie das bereits erwähnte vielversprechende Potenzial des $\text{Fe}/\text{H-BEA}$ -Beschichtungssystems mit einfachsten Mitteln verbessert werden kann.

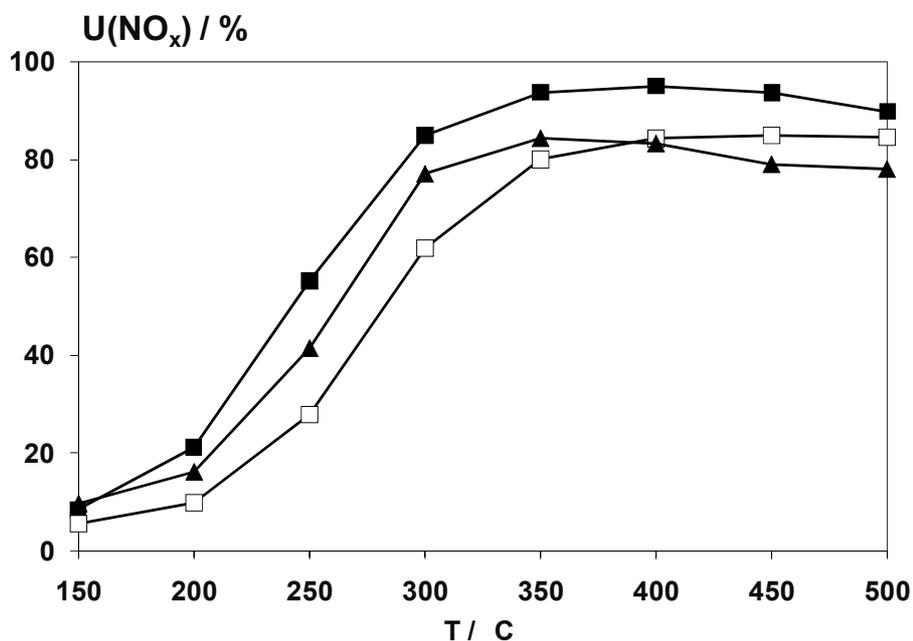


Abbildung 7-16: Umsatz an NO_x am $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ -Vollkatalysator (■) sowie am beschichteten Wabenkörper mit $87\text{ g/l } 1\text{Fe}/\text{H-BEA}$ - (□) und $82\text{ g/l } 1\text{Fe}/\text{H-BEA}$ -Katalysator mit $100\text{ g/l } \text{Al}_2\text{O}_3$ -Grundierung (▲). Bedingungen: „Reale“ SCR-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 6000\text{ ml/min}$, $\text{RG} = 50.000\text{ h}^{-1}$.

Ergänzend zu den Laborversuchen werden die Untersuchungen durch ein Experiment im realen Betrieb gestützt. Als Abgasspender dient ein Nutzfahrzeugmotor der Firma Liebherr (Typ 934s, Leistung 115 kW , Abschnitt 6.5). Das Vergleichssystem ist ein Wabenkörper ohne Grundierung auf den eine $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ -Beschichtung industriell aufgebracht wurde. Obwohl am

beschichteten 1Fe/H-BEA-Katalysator mit Grundierung höhere Umsätze erreicht wurden (Abbildung 7-16), wird zum Zweck der besseren Vergleichbarkeit ebenfalls ein Träger ohne Grundierung verwendet. Aus den Messungen wird ersichtlich, dass das 1Fe(97)/H-BEA-Beschichtungssystem bei der gewählten Dosierstrategie von $c(\text{NH}_3)/c(\text{NO}_x) = 1$ über den gesamten Temperaturbereich identische Umsätze zum industriell beschichteten V_2O_5 -haltigen Muster zeigt (Abschnitt 6.5, Abbildung 6-42).

Die Gründe für die Abweichungen zwischen 200 und 300 °C sind vermutlich in den ansteigenden Volumenanteilen an NO_x und dem geringen NO_2 -Anteil im Abgas zu suchen. Die gegenüber den Laborwerten geringer ausfallenden Umsätze beruhen wohl vor allem auf dem Einfluss der größeren Raumgeschwindigkeiten von 50 -70.000 h^{-1} gegenüber 45.000 h^{-1} . Da zwischen dem im Abgasstrang implementierten Oxidations- (DOC) und Reduktionskatalysator (SCR) keine Filtereinheit (DPF) geschaltet ist, enthält das Abgas betriebspunktabhängig neben den bekannten Komponenten NO_x , CO , CO_2 und H_2O auch Ruß. Rußpartikel können durch Strömung und Diffusion an der Katalysatoroberfläche anhaften und so die für die SCR-Aktivität nötigen Fe-Zentren, aber auch NH_3 -Adsorptionsplätze, belegen. Zusammenfassend kann aber gesagt werden, dass der vergleichsweise einfach hergestellte 1Fe(97)/H-BEA-Prototyp sowohl unter definierten Laborbedingungen als auch im realen Experiment eine ausgesprochen gute SCR-Aktivität zeigt. Die vielversprechenden Ergebnisse und die Möglichkeiten zur Optimierung zeigen deutlich das hohe technische Potenzial über welches dieser Katalysatortyp verfügt.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die selektive katalytische Reduktion von NO_x mittels Ammoniak an eisenmodifizierten BEA-Zeolithen untersucht. Hintergrund ist die Entwicklung eines neuartigen Katalysators um den vor allem im Nutzfahrzeugbereich eingesetzten und kontrovers diskutierten Vanadiumoxid-Katalysator zu ersetzen. Dieses Fe/BEA-System zeigt vielversprechende katalytische Eigenschaften, wie z.B. eine hohe BET-Oberfläche, eine sehr gute NH_3 -Speicherfähigkeit und ein für die ungehinderte Diffusion ausreichend großes Kanalsystem. Aus Vorversuchen und Literaturdaten war bereits bekannt, dass sowohl die eingesetzte Zeolithmatrix als auch die verwendete Menge an Aktivkomponenten einen entscheidenden Einfluss auf die SCR-Aktivität des Katalysators haben. Somit war neben der Wahl eines geeigneten Katalysatorsystems und einer optimalen Fe-Beladung, die strukturelle Untersuchung der vorhandenen Eisenspezies, die Beständigkeit gegenüber der hydrothermalen Alterung, sowie der Einfluss der Gase H_2O , CO , CO_2 und NO_2 Ziel der durchgeführten Arbeit. Des Weiteren wurden erste Versuche unternommen, Erkenntnisse über die ablaufenden Reaktionsschritte zu erlangen.

Als Trägermaterial für die Aktivkomponente Eisen kommt ein Zeolith vom Typ H-BEA (SüdChemie AG, München) mit einem molaren Si/Al-Verhältnis von 12,5 zum Einsatz. Der Zeolith wird durch die Incipient-Wetness-Methode, eine Präparation ohne Lösungsmittelüberschuss, imprägniert. Diese Methode wurde mit der Absicht verwendet, eine zielgerichtete Fe-Beladung zu erreichen, ohne bewusst einen Ionenaustausch vorzunehmen.

Durch die geeignete Wahl der Anfangsmenge an Eisensalz ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ist es gelungen, Fe/H-BEA-Katalysatoren sowohl mit hohem als auch außerordentlich geringem Eisengehalt reproduzierbar herzustellen. Die Fe-Beladungen variieren von 0,02 bis 10 Ma.-%.

Unter den Gesichtspunkten einer möglichst hohen NO_x -Umsatzrate pro aktives Fe-Zentrum (TOF) und einem hohen Gesamtumsatz an NO_x , zeigte sich der Fe/H-BEA-Katalysator mit 0,25 Ma.-% Fe als vielversprechendstes Muster. Der 0,25Fe/H-BEA-Katalysator übertrifft den als Referenz herangezogenen ionenausgetauschten Fe-BEA-Zeolith deutlich in seiner SCR-Aktivität. Vergleiche mit einem kommerziellen $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ -System und aus der Literatur bekannten Fe-ZSM-5- und Fe/BEA-Katalysatoren zeigen, dass die SCR-Aktivität des 0,25Fe/H-BEA-Katalysators selbst bei sehr hohen Raumgeschwindigkeiten ($> 450.000 \text{ h}^{-1}$) in der gleichen Größenordnung liegt. Die für den 0,25Fe/H-BEA-Katalysator ermittelten Werte der „Turnover Frequency“ liegen sogar über denen der zitierten Referenzproben.

Durch Untersuchungen mit Hilfe der BET-, XRD- und HTPR-Analyse sowie der DR-UV/VIS-, Mößbauer- und XANES-Spektroskopie, ist es gelungen, die vorliegenden Eisenspezies zu charakterisieren. So beinhalten die Katalysatoren mit Fe-Beladungen unter 0,25 Ma.-% Fe-Oxo-Zentren, die als monomere bzw. oligomere Strukturen vorliegen. Bei den Katalysatoren mit Fe-Gehalten von 0,25 bis 1 Ma.-% dominieren ebenfalls die isolierten und oligomeren Fe-Spezies, es werden aber auch geringe Mengen an partikulären Fe-Einheiten vorgefunden. Ausnahmen bilden die Katalysatoren mit Fe-Gehalten oberhalb 2 Ma.-%; hier werden neben den genannten Fe-Oxo-Spezies vor allem sehr große Mengen an Fe_2O_3 -Agglomeraten auf der äußeren Oberfläche gefunden. Des Weiteren zeigen die XANES- und Mößbauer-Experimente, dass die als aktive Zentren identifizierten high-spin Fe-Einheiten in der Oxidationsstufe $^{3+}$ vorliegen. Die Kopplung dieser Erkenntnisse mit den ermittelten NO_x - und

NH₃-Umsätzen erlauben es, den einzelnen Fe-Spezies eine spezifische SCR-Aktivität zuzuweisen. Es kann gesagt werden, dass isolierte Fe-Oxo-Spezies die höchste SCR-Aktivität besitzen, während partikuläre Einheiten den geringsten Beitrag zur SCR-Reaktion liefern. Die Spezies der oligomeren Fe-Oxo-Einheiten besitzen eine verminderte Aktivität gegenüber den isolierten Einheiten, sie sind aber deutlich aktiver als die partikulären Zentren. Die NH₃-Oxidation hingegen läuft an partikulären Einheiten bevorzugt ab. Die ausgesprochen gute Aktivität des 0,25Fe/H-BEA-Katalysators erklärt sich somit aus einem hohen Anteil an isolierten Fe-Oxo-Einheiten sowie geringen Anteilen an oligomeren Fe-Einheiten, während agglomerierte Eisenzentren hier nicht gefunden werden.

Eine ausführliche Bewertung des 0,25Fe/H-BEA-Katalysators zeigt, dass die Anwesenheit von H₂O im Eduktgas zu einer Verminderung der SCR-Aktivität führt. Dabei muss zwischen einer reversiblen, H₂O belegt die NH₃-Adsorptionsplätze, und einer irreversiblen Desaktivierung, der hydrothermalen Alterung, unterschieden werden. Die zusätzliche Imprägnierung des 0,25Fe/H-BEA-Katalysators mit Metalloxiden wie WO₃, MoO₃, ZrO₂, CaO, MgO, La₂O₃ oder Y₂O₃ als Sinterbarrieren bzw. Promotoren zur Hemmung der Desaktivierung bei der hydrothermalen Alterung waren nicht erfolgreich.

Der Einsatz von Zeolithen mit verschiedenen molaren Si/Al-Verhältnissen (12,5, 25 und 75) hat gezeigt, dass der 0,25Fe/H-BEA-Katalysator mit einem molaren Si/Al-Verhältnis von 12,5 die besten katalytischen Eigenschaften aufweist. Dieser Minderung der SCR-Aktivität geht einher mit steigendem Si/Al-Verhältnis, die Anzahl an Lewis- und Bronsted-sauren Zentren sinkt und mit ihnen die Möglichkeit zur NH₃-Adsorption. Neben einer guten Beständigkeit gegenüber hydrothermalen Alterung weist das Fe/H-BEA-System auch eine geringe Neigung zur Bildung von N₂O auf. Größere Volumenanteile an O₂ im Abgasstrom bewirken eine Erhöhung der NO_x-Umsätze bei tiefen

Temperaturen, CO und CO₂ zeigen keinen Einfluss auf die SCR-Aktivität. Durch die Erhöhung des Konzentrationsverhältnisses auf $c(\text{NO}_2)/c(\text{NO}_x) = 0,5$ kann die Reduktion von NO_x deutlich gesteigert werden. Vor allem im Bereich tiefer Temperaturen zeigte sich eine deutliche Erhöhung der NO_x-Umsätze. Auch der reine H-BEA-Träger weist bei diesem NO₂/NO_x-Konzentrationsverhältnis eine ausgesprochen gute NO_x-Minderung auf. Hervorzuheben ist auch, dass die zuvor beschriebene Minderung in der SCR-Aktivität durch H₂O oder hydrothermale Alterung in Anwesenheit eines stöchiometrischen 1:1-Verhältnis von NO zu NO₂ deutlich geringer ausfällt. Außerdem zeigte ein Prototypenversuch am Motorprüfstand mit dem auf einen Wabenkörper beschichteten 1Fe/H-BEA-Katalysator das Potenzial des Katalysators; die NO_x-Umsätze im Realabgas entsprechen denen des mit V₂O₅/WO₃/TiO₂ kommerziell beschichteten Cordieritträgers.

Trotz der Tatsache, dass mit dem 0,25Fe/H-BEA-Katalysator ein hoch aktives und auch recht alterungsbeständiges System gefunden wurde, sind im Hinblick auf die zukünftige Anwendung von Fe/H-BEA-Katalysatoren in Dieselnutzfahrzeugen weiterführende Untersuchungen unerlässlich. Es bleibt die Aufgabe, die Aktivität und Stabilität des Katalysatorsystems weiter zu erhöhen. Hierzu muss die Anzahl an isolierten Fe-Zentren erhöht werden und noch weitere Promotoren zur Stabilisierung dieser Fe-Einheiten ausprobiert werden. Daneben sollten die im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Proben auf ihre katalytischen Eigenschaften in Gegenwart des Katalysatorgiftes SO₂ weiterführend getestet werden.

So zeigt die Arbeit, dass mit dem 0,25Fe/H-BEA-Katalysator ein ausgesprochen vielversprechender Katalysator für die selektive katalytische Reduktion von Stickstoffoxiden mittels NH₃ bei Nutzfahrzeugen gefunden wurde. Der 0,25Fe/H-BEA-Katalysator besitzt im Vergleich zu zitierten SCR-Katalysatoren die beste „Turnover Frequency“, eine gegenüber dem

kommerziellen $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ -System bessere SCR-Aktivität bei tiefen Temperaturen sowie eine bessere Beständigkeit gegen über hydrothermalen Alterung. Ferner zeigte der Prototypenversuch im Realabgas eine dem kommerziellen V_2O_5/TiO_2 -System identische SCR-Aktivität.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Deutsche Shell AG, *Fakten und Argumente*, Shell Press, **1997**.
- [2] World Health Organisation, *Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide*, WHO Press, **2003**.
- [3] World Health Organisation, *Air quality guidelines for Europe* WHO Press, **2000**.
- [4] Umweltbundesamt, *Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen, Emissionsentwicklung 1990-2007*, **2009**.
- [5] ADAC, *ADACMotorwelt, Zeitschrift Nr. 5*, **2005**.
- [6] Kommission der Europäischen Gemeinschaft, *Richtlinien des Europäischen Parlaments und Rates über die Luftqualität und saubere Luft in Europa*, **2005**.
- [7] C. Brinkmeier, F. Opferkuch, U. Tuttlies et al., *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, 77, 1333.
- [8] K. Mollenhauer, H. Tschöke, *Handbuch Dieselmotoren*, 3, Springer-Verlag, Berlin, **2007**.
- [9] World Health Organisation, *Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide*, WHO Press, **2006**.
- [10] H. J. Kwon, J. H. Baik, Y. T. Kwon et al., *Chemical Engineering Science* **2007**, 62, 5042.
- [11] N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima et al., *Catalysis Today* **1996**, 27, 63.
- [12] M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Yu-u et al., *Shokubai* **1990**, 32, 430.
- [13] R. M. Heck, J. M. Chen, B. K. Speronello, *Proceedings Annual Meeting - Air & Waste Management Association* **1993**, 86TH, 93MP7 01.
- [14] V. Tufano, M. Turco, *Applied Catalysis B: Environmental* **1993**, 2, 9.
- [15] R. Aneja, K. Flathmann, C. Savonen et al., *Proceedings of the Detroit Diesel Corporation* **2004**, 10th Annual DEER Conference, 87.
- [16] P. Balle, B. Geiger, S. Kureti, *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, 85, 109.
- [17] J. Eng, C. H. Bartholomew, *Journal of Catalysis* **1997**, 166, 14.
- [18] K. Krishna, G. B. F. Seijger, C. M. van den Bleek et al., *Chemical Communications* **2002**, 2030.
- [19] A.-Z. Ma, W. Grunert, *Chemical Communications* **1999**, 71.

- [20] G. Busca, M. A. Larrubia, L. Arrighi et al., *Catalysis Today* **2005**, 107-108, 139.
- [21] J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble, *Verbrennung*, 3, Springer-Verlag, Berlin, **2001**.
- [22] E. Pantow, J. Kern, M. Banzhaf et al., *Society of Automotive Engineers* **2001**, 1716.
- [23] B. J. Copper, H. J. Jung, J. E. Thoss, *U.S. Patent*, 4902487 (Ed.: J. Matthey), **1990**.
- [24] B. J. Copper, J. E. Thoss, *Society of Automotive Engineers* **1989**, 0404.
- [25] M. Hilgendorff, *Topics in Catalysis* **2004**, 30-31, 155.
- [26] M. Jahn, Dissertation, Universität Berlin (TU) **1999**.
- [27] J. Shibata, M. Hashimoto, K.-i. Shimizu et al., *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 18327.
- [28] M. Guyon, P. Blanche, C. Bert et al., *SAE Paper 2000* **2000**, 01, 2910.
- [29] J. Koop, O. Deutschmann, *Society of Automotive Engineers* **2007**, 1142.
- [30] C. Lidia, I. Nova, L. Luca et al., *Progress in Catalysis Research* **2005**, 119.
- [31] B. Krutzsch, E. Zimmer, G. Wenninger et al., *Society of Automotive Engineers* **1997**, 0746.
- [32] R. Dorenkamp, *Dieseltechnologien für zukünftige Emissionserfüllung*, 3. FAD Konferenz Dresden, **2005**.
- [33] V. Tufano, M. Turco, *Applied Catalysis, B* **1993**, 2, 9.
- [34] W.-P. D. Trautwein, *Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. DGMK Forschungsbericht 616-2* **2005**.
- [35] L. Mußmann, R. Sesselmann, W. Schneider et al., *Entwicklung hochtemperaturstabiler SCR-Katalystoren für zukünftige Konzepte zur Diesel Abgasnachbehandlung*, 3. Emission Control 18.-19- Mai 2006, Tagungsband, **2006**, pp. 233.
- [36] G. Piazzesi, M. Devadas, O. Kröcher et al., *Catalysis Communications* **2006**, 7, 600.
- [37] M. Anstrom, N.-Y. Topsoe, J. A. Dumesic, *Journal of Catalysis* **2003**, 213, 115.
- [38] N.-Y. Topsoe, H. Topsoe, J. A. Dumesic, *Journal of Catalysis* **1995**, 151, 226.
- [39] C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, *Chemical Communications* **2004**, 2718.
- [40] M. Koebel, M. Elsener, G. Madia, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2001**, 40, 52.
- [41] I. Nova, C. Ciardelli, E. Tronconi et al., *Catalysis Today* **2006**, 114, 3.
- [42] M. Devadas, O. Kröcher, M. Elsener et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, 67, 187.

- [43] A. Ates, *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, 76, 282.
- [44] W. Held, A. König, T. Richter et al., *Society of Automotive Engineers* **1990**, 4900.
- [45] D. H.-J. Eberle, *Metalloxide als Katalysatoren für die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden mit Kohlenwasserstoffen, Bericht, Teilprojekt A4*, Bayerischer Forschungsverbund Katalyse.
- [46] J. P. Breen, R. Burch, C. Hardacre et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, 70, 36.
- [47] J. P. Breen, R. Burch, C. J. Hill, *Catalysis Today* **2008**, 145, 34.
- [48] I. Nova, L. Lietti, L. Castoldi et al., *Journal of Catalysis* **2006**, 239, 244.
- [49] F. J. P. Schott, P. Balle, J. Adler et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, 87.
- [50] F. J. P. Schott, S. Kureti, *WO2007020035(A1)*, **2007**.
- [51] C. N. Costa, P. G. Savva, C. Andronikou et al., *Journal of Catalysis* **2002**, 209, 456.
- [52] C. N. Costa, V. N. Stathopoulos, V. C. Belessi et al., *Journal of Catalysis* **2001**, 197, 350.
- [53] L. J. Alemany, F. Berti, G. Busca et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **1996**, 10, 299.
- [54] A. Kato, S. Matsuda, T. Kamo et al., *Journal of Physical Chemistry A* **1981**, 85, 4099.
- [55] R. Q. Long, R. T. Yang, *Applied Catalysis B: Environmental* **2000**, 27, 87.
- [56] R. Q. Long, R. T. Yang, *Journal of Catalysis* **2002**, 207, 158.
- [57] J. P. Chen, M. C. Hausladen, R. T. Yang, *Journal of Catalysis* **1995**, 151, 135.
- [58] L. Chmielarz, P. Kustrowski, M. Zbroja et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, 53, 47.
- [59] Z. Liu, P. J. Millington, J. E. Bailie et al., *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, 104, 159.
- [60] R. Q. Long, R. T. Yang, *Journal of Catalysis* **1999**, 188, 332.
- [61] G. Ramis, L. Yi, G. Busca et al., *Journal of Catalysis* **1995**, 157, 523.
- [62] M. Wallin, S. Forser, P. Thormaehlen et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, 43, 7723.
- [63] M. Brandhorst, J. Zajac, D. J. Jones et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, 55, 267.
- [64] Y. Wan, J. Ma, Z. Wang et al., *Journal of Catalysis* **2004**, 227, 242.
- [65] G. Qi, R. T. Yang, R. Chang, *Catalysis Letters* **2003**, 87, 67.
- [66] R. Q. Long, R. T. Yang, *Journal of Catalysis* **2002**, 207, 224.
- [67] O. A. Anunziata, A. R. Beltramone, E. J. Lede et al., *Journal of Molecular Catalysis A* **2007**, Chemical 267, 272.

- [68] P. Balle, B. Geiger, S. Kureti, *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, 85, 109.
- [69] J. Eng, C. H. Bartholomew, *Journal of Catalysis* **1997**, 171.
- [70] D. W. Breck, *John Wiley Sons Inc., New York, London, Sydney, Toronto* **1974**.
- [71] I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **2003**.
- [72] W. M. Meier, D. H. Olson, *Butterworth-Heinemann* **1992**.
- [73] C. Perego, P. Villa, *Catalysis Today* **1997**, 34, 281.
- [74] M. Schwidder, F. Heinrich, M. S. Kumar et al., *Studies in Surface Science and Catalysis* **2004**, 154C, 2484.
- [75] H.-Y. Chen, W. M. H. Sachtler, *Catalysis Letters* **1998**, 50, 125.
- [76] K. Krishna, G. B. F. Seijger, C. M. van den Bleek et al., *Catalysis Letters* **2003**, 86, 121.
- [77] R. Q. Long, R. T. Yang, *Catalysis Letters* **2001**, 74, 201.
- [78] S. Suarez, J. A. Martin, M. Yates et al., *Journal of Catalysis* **2005**, 229, 227.
- [79] S. Dzwigaj, J. Janes, J. Gurgul et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, 85, 131.
- [80] L. Olsson, H. Sjövall, R. J. Blint, *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, 81, 203.
- [81] B. K. Gullett, K. R. Bruce, L. O. Beach et al., *Chemosphere* **1992**, 25, 1387.
- [82] O. A. Anunziata, A. R. Beltramone, F. G. Requejo, *Journal of Molecular Catalysis A* **2007**, Chemical 267, 194.
- [83] C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi et al., *Chemical Engineering Science* **2004**, 59, 5301.
- [84] I. Nova, C. Ciardelli, E. Tronconi et al., *American Institute of Chemical Engineers Journal* **2006**, 52.
- [85] Y. Kobayashi, N. Tajima, H. Nakano et al., *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 12264.
- [86] K. Jug, T. Homann, T. Bredow, *Journal of Physical Chemistry A* **2004**, 108, 2966.
- [87] J. A. Dumesic, N.-Y. Topsoe, H. Topsoe et al., *Journal of Catalysis* **1996**, 163, 409.
- [88] H. Y. Huang, R. Q. Long, R. T. Yang, *Applied Catalysis A: General* **2002**, 235, 241.
- [89] Q. Sun, Z.-X. Gao, H.-Y. Chen et al., *Journal of Catalysis* **2001**, 201, 89.
- [90] D. Chatterjee, T. Burkhardt, M. Weibel et al., *Society of Automotive Engineers* **2006**, 0468.
- [91] E. Tronconi, I. Nova, C. Ciardelli et al., *Catalysis Today* **2005**, 105, 529.

- [92] D. Chatterjee, T. Burkhardt, M. Weibel et al., *Society of Automotive Engineers* **2007**, 1136.
- [93] A. Schuler, M. Votsmeier, S. Malmberg et al., *Society of Automotive Engineers* **2007**, 1323.
- [94] Q. Sun, Z.-X. Gao, B. Wen et al., *Catalysis Letters* **2002**, 78, 1.
- [95] C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, 70, 80.
- [96] C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi et al., *Chemical Engineering Science* **2007**, 62, 5001.
- [97] A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi et al., *Journal of Catalysis* **2008**, 256, 312.
- [98] W. Weisweiler, C. Walz, *Chemie Ingenieur Technik* **2002**, 74, 117.
- [99] G. Leofanti, G. Tozzola, M. Padovan et al., *Catalysis Today* **1997**, 34, 307.
- [100] P. W. Atkins, *VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim* **1988**.
- [101] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, *Catalysis Today* **1988**, 41, 207.
- [102] J. Seifert, G. Emig, *Chemie Ingenieur Technik* **1987**, 59, 475.
- [103] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner, *Spektrum Akademischer Verlag* **2004**, 151.
- [104] J. W. Niemantsverdriet, *VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim* **1995**.
- [105] M. Otto, *VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim* **1995**, 187ff.
- [106] A. R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1992**.
- [107] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner, *Spektrum Akademischer Verlag* **2004**, 26.
- [108] M. Otto, *VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim* **1995**, 222f.
- [109] L. Klotz, G. Kaiser, P. Tschöpel et al., *Journal of Analytical Chemistry* **1972**, 260, 207.
- [110] G. Margaritondo, *Oxford University Press* **2002**.
- [111] T. Baumbach, J. Göttlicher, M. Hagelstein, *ANKA - Instrumentation Book*, Forschungszentrum Karlsruhe, **2006**.
- [112] K. M. Kemner, S. D. Kelly, K. A. Orlandini et al., *Journal of Synchrotron Radiation* **2001**, 8, 949.
- [113] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides, 2nd edition*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [114] G. Lehmann, *Zeitschrift Physikalische Chemie* **1970**, Neue Folge 72, 279.
- [115] Y. P. He, Y. M. Miao, C. R. Li et al., *Physical Review* **2005**, B 71, 125411.
- [116] P. Kubelka, F. Munk, *Zeitschrift für technische Physik* **1931**, 1, 593.

- [117] L. V. Pirutko, V. S. Chernyavsky, *Applied Catalysis A: General* **2002**, 227, 45.
- [118] S. Samanta, S. Giri, P. U. Sastry et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003**, 42, 3012.
- [119] A. A. Alk, *Applied Surface Science* **2004**, 233, 307.
- [120] J. Hubeey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganisch Chemie, 2. Auflage*, d Gruyter Verlag, Berlin - New York, **1995**.
- [121] D. M. Sherman, *Physics Chemistry Minerals* **1985**, 12, 161.
- [122] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner, *Spektrum Akademischer Verlag* **2004**, 287.
- [123] S. J. Oh, D. C. Cook, H. E. Townsend, *Hyperfine Interactions* **1997**, 112.
- [124] J. Villinger, W. Federer, R. Resch et al., *Society of Automotive Engineers* **1993**, 2017.
- [125] C. Seidler, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH) **2008**.
- [126] D. A. M. Monti, A. Baiker, *Journal of Catalysis* **1983**, 83, 323.
- [127] S. Kureti, P. Balle, B. Geiger, *US2007173404(A1)*, **2007**.
- [128] F. Heinrich, Dissertation, Universtität Bochum **2002**.
- [129] F. Heinrich, C. Schmidt, E. Löffler et al., *Journal of Catalysis* **2002**, 212, 157.
- [130] J. A. Morice, L. V. C. Rees, *Imperial College of Science and Technology* **1967**, 7, 1388.
- [131] J. Perez-Ramirez, J. C. Groen, A. Brueckner et al., *Journal of Catalysis* **2005**, 232, 318.
- [132] M. Schwidder, M. S. Kumar, A. Brueckner et al., *Chemical Communications* **2005**, 805.
- [133] L. Olsson, H. Karlsson, *Catalysis Today* **2009**, 147, 290.
- [134] M. Schwidder, S. Heikens, A. De Toni et al., *Journal of Catalysis* **2008**, 259, 96.
- [135] R. Q. Long, R. T. Yang, *Journal of Catalysis* **2002**, 207, 224.
- [136] N. R. Burke, D. L. Trimm, R. F. Howe, *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, 46, 97.
- [137] W. E. J. Van Kooten, J. Kaptein, C. M. van den Bleek et al., *Catalysis Letters* **1999**, 63, 227.
- [138] J. A. Z. Pieterse, G. D. Pirngruber, J. A. v. Bokhoven, *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, 71, 16.
- [139] D. Klukowski, P. Balle, B. Geiger et al., *Applied Catalysis B: Enviromental* **2009**, 93, 185.
- [140] G. Berlier, M. Pourny, S. Bordiga et al., *Journal of Catalysis* **2005**, 229, 45.
- [141] L. Galois, G. Calas, M. A. Arrio, *Chemical Geology* **2001**, 174, 307.

- [142] Z. Wu, M. Bonning-Mosbah, J. P. Duraud et al., *Journal of Synchrotron Radiation* **1999**, *6*, 344.
- [143] B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. H. de Boer, *Journal of Catalysis* **1964**, *3*, 32.
- [144] H.-Y. Lin, Y.-W. Chen, C. Li, *Thermochimica Acta* **2003**, *400*, 61.
- [145] G. Munteanu, L. Ilieva, D. Andreeava, *Thermochimica Acta* **1997**, *291*, 171.
- [146] B. Coq, M. Mauvezin, G. Delahay et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **2000**, *27*, 193.
- [147] D. M. Sherman, D. T. Waite, *American Mineralogist* **1985**, *Volume 70*, 1262.
- [148] S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo et al., *Journal of Catalysis* **1996**, *158*, 486.
- [149] M. Schwidder, M. S. Kumar, K. Klementiev et al., *Journal of Catalysis* **2005**, *231*, 314.
- [150] M. S. Kumar, M. Schwidder, W. Gruenert et al., *Journal of Catalysis* **2004**, *227*, 384.
- [151] M. S. Kumar, M. Schwidder, W. Grünert et al., *Journal of Catalysis* **2006**, *239*, 173.
- [152] A. A. Battiston, J. H. Bitter, F. M. F. de Groot et al., *Journal of Catalysis* **2003**, *213*, 251.
- [153] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, N. S. McIntyre, *Surface Science* **2004**, *572*, 217.
- [154] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, N. S. McIntyre, *Surface Science* **2005**, *574*, 317.
- [155] M. Iwasaki, K. Yamazaki, K. Banno et al., *Journal of Catalysis* **2008**, *260*, 205.
- [156] G. Berlier, G. Spoto, S. Bordiga et al., *Journal of Catalysis* **2002**, *208*, 64.
- [157] L. Galoisy, G. Calas, M. A. Arrio, *Chemical Geology* **2001**, *174*, 307.
- [158] E. Hensen, Q. Zhu, P.-H. Liu et al., *Journal of Catalysis* **2004**, *226*, 466.
- [159] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Wokaun et al., *Journal of Catalysis* **2009**, *268*, 297.
- [160] A. Jentys, G. Warecka, M. Derewinski et al., *Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93*, 4837.
- [161] G. Bagnasco, *Journal of Catalysis* **1996**, *159*, 784.
- [162] A. M. Camiloti, S. L. Jahn, N. D. Velasco et al., *Applied Catalysis A: General* **1999**, *182*, 107.
- [163] L. Rodriguez-Gonzalez, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez et al., *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 1968.

- [164] P. Balle, B. Geiger, D. Klukowski et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *91*, 587.
- [165] J.-H. Park, H. J. Park, J. H. Baik et al., *Journal of Catalysis* **2006**, *240*, 47.
- [166] L. Ding, Y. Zheng, Y. Hong et al., *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *101*, 432.
- [167] A. Akah, C. Cundy, A. Garforth, *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *59*, 221.
- [168] G. Delahay, D. Valade, A. Guzman-Vargas et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *55*, 149.
- [169] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler et al., *Catalysis Reviews* **2008**, *50*, 492.
- [170] R. Q. Long, R. T. Yang, *Journal of Catalysis* **1999**, *186*, 254.
- [171] G. Qi, R. T. Yang, *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *60*, 13.
- [172] A. M. Frey, S. Mert, J. Due-Hansen et al., *Catalysis Letters* **2009**, *130*, 1.
- [173] M. Hoj, M. J. Beier, J.-D. Grunwaldt et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *93*, 166.
- [174] W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1992**.
- [175] R. W. J. Wedd, B. V. Liengme, J. C. Scott et al., *Solid State Communications* **1969**, *7*, 1091.
- [176] T. F. Coleman, Y. Li, *Mathematical Programming* **1994**, *67*, 189.
- [177] The MathWorks Inc., *Matlab-Optimization Toolbox User's Guide*, **2000**.
- [178] G. Emig, E. Klemm, *Technische Chemie 5. Auflage*, Springer-Verlag, Berlin, **2005**.
- [179] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Georg Thieme Verlag Stuttgart - New York* **1999**, 339.
- [180] VDI, *VDI - Wärmetlas* VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, **1994**.
- [181] K. W. McHenry, R. H. Wilhelm, *American Institute of Chemical Engineers Journal* **1957**, *3*.

10Anhang

Symbol-Verzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$B_{O_{ax}}$	Axiale Bodenstein-Zahl	---
Pe_{ax}	Axiale Peclet-Zahl	---
S_{BET}	BET-Oberfläche	m ² /g
D_{12}	Binärer Diffusionskoeffizient	m ² /s
Θ	Bragg-/Beugungswinkel	°
P	Druck	bar
HF	Hyperfeinaufspaltung	Tesla
d, d _i	Innen-Durchmesser	mm
δ , IS	Isomerieverschiebung	mm/s
c _i	Konzentration der Spezies i	mol/m ³
m _{Kat}	Masse an eingesetztem Katalysator	mg
m _i	Masse der Spezies i	g
N	Mößbauer-Quellengeschwindigkeit	mm/s
d _p , r _p	Partikeldurchmesser bzw. Radius	m
E	Porosität	---
ΔEQ , QS	Quadrupol-Aufspaltung	mm/s
RG	Raumgeschwindigkeit	h ⁻¹
RT	Raumtemperatur	°C bzw. K
Re	Reynolds-Zahl	---
Sc	Schmidt-Zahl	---
λ_{O_2}	Stöchiometrische O ₂ -Verhältnis bei der	---
β	Stoffübergangskoeffizient	m/s
u	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
TOF	Turnover-Frequency	s ⁻¹
U _i	Umsatz an Spezies i	%
ppm	Volumenanteil an Spezies i	
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ /s
λ	Wellenlänge	nm
cpsi	Zelldichte	Zellen/inch ²

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
BEA	Beta-Zeolith
BJH	Berechnungsmethode nach B. Lippens, J.H. de Boer
CIMS	Chemisch-Ionisierendes-Massenspektrometer
CVD	Engl. Chemical-Vapor-Deposition (Chem. Gasphasenabscheidung)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOC	Diesel Oxidations Katalysator
DPF	Dieselpartikelfilter
DRIFT	Diffuse-Reflexion-Fourier-Transformation
EXAFS	Engl. Extended-X-Ray Absorbtion-Fine-Structure
FTIR	Fourier-Transformiertes-Infrarot
HC	Engl. Hydrocarbon / Kohlenwasserstoff
HRTEM	Hochauflösende-Transmissionselektronenmikroskopie
HTPR	Temperaturprogrammierte Reduktion mittels H ₂
ICW	Incipient-Wetness, Tränkung ohne Lösungsmittelüberschuss
LIE	Liquid-Ion-Exchange, flüssiger Ionenaustausch
LMCT	Engl. Ligand-Metal-Charge-Transfer, Liganden-Metall-Ladungsübergang
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MFI	ZSM-Zeolith
NDIR	Nicht-Dispersive-Infrarot-Spektroskopie
NFZ	Nutzfahrzeug
NO _x (NO + NO ₂)	Stickstoffoxide
NSK	NO _x -Speicher-Katalysator
PFR	Engl. Plug-Flow-Reaktor, Strömungsrohr
PKW	Personenkraftwagen
SCR	Engl. Selective Catalytic Reduction
SSIE	Engl. Solid-State-Ion-Exchange, Feststoffionenaustausch
SSITKA	Engl. Steady-State-Isotopic-Transient-Kinetic-Analysis
STP	Standard Temperatur und Druck
TPD	Temperatur programmierte Desorption
UV/VIS	Spektroskopie im Bereich des ultravioletten und sichtbaren Lichts
XANES	Engl. X-Ray Absorption-Near-Edge-Structure
XRD	Röntgendiffraktometrie

Zeolith vom Typ BEA

Technische Daten [174]:

Raumgruppe: P4122
 Strukturformel $X+7| [Al_7Si_{57}O_{128}]$, $X = Na, H, NH_4^+, etc...$

Gitterparameter:

$a = 12.632 \text{ \AA}$ $b = 12.632 \text{ \AA}$ $c = 26.186 \text{ \AA}$
 $\alpha = 90.000^\circ$ $\beta = 90.000^\circ$ $\gamma = 90.000^\circ$
 Volume = 4178.43 \AA^3
 RDLS = 0.0022

Zelldichte (ZDSi): 15.3 T/1000 \AA^3

Topologische Dichte: TD10 = 805 TD = 0.704545

Ringgrößen der primären Einheiten (T-atoms) 12 6 5 4

Kanalsystem: 3-dimensional

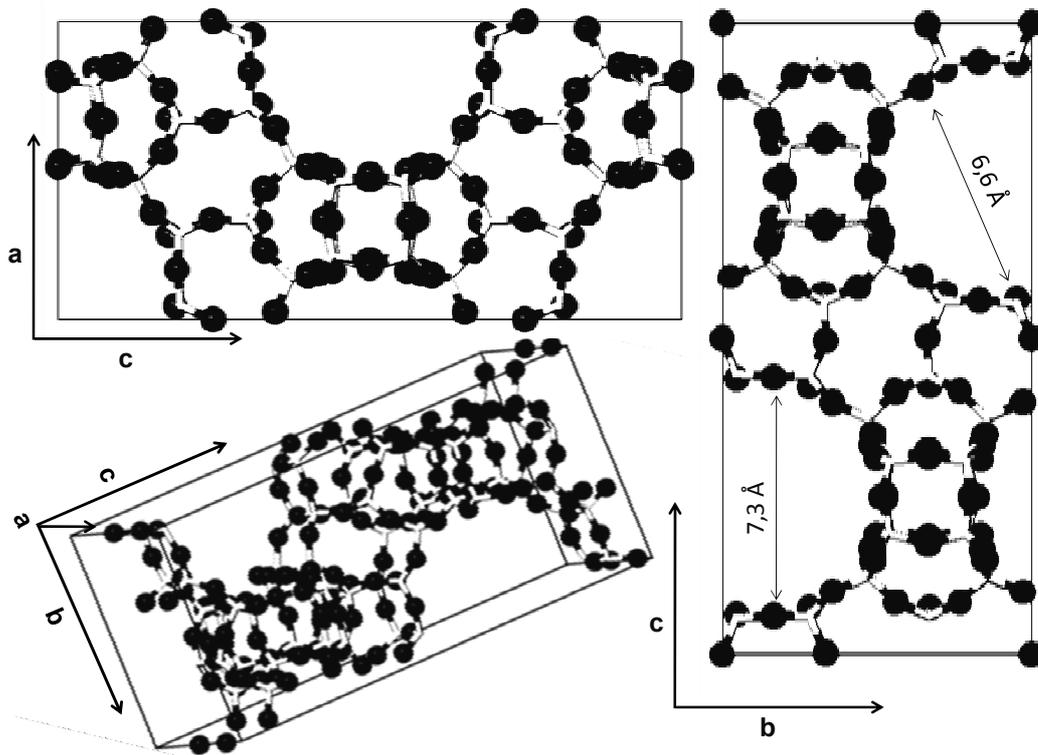


Abbildung 10-1: Darstellung der Si-O-Bindungen des BEA-Zeoliths in einer Einheitszelle mit den Gitterparameter $a = 12,632 \text{ \AA}$, $b = 12,632 \text{ \AA}$ und $c = 26,186 \text{ \AA}$. O-Atome (Kreise), Si-Atom jeweils zwischen 2 O-Atomen (Verbindungsstück).

Abbildungen

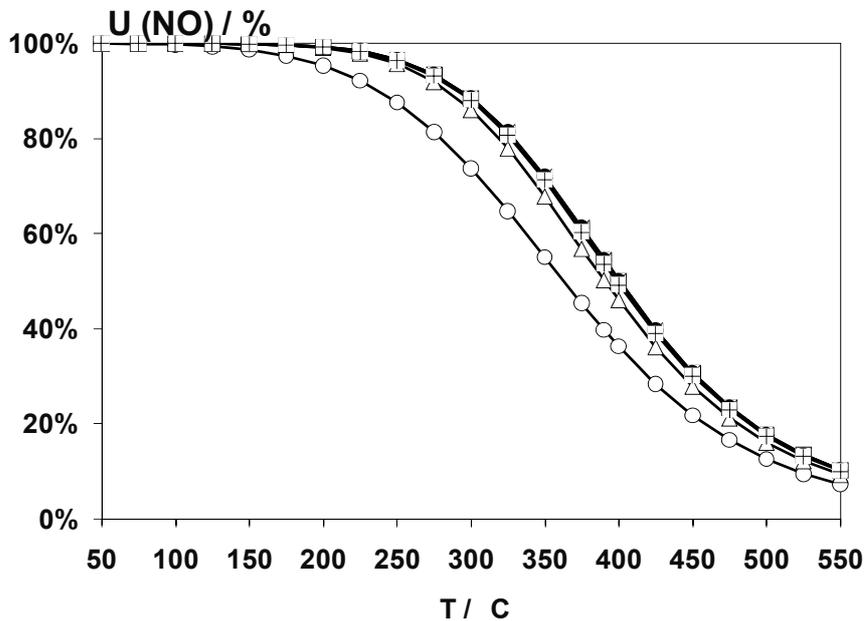


Abbildung 10-2: NO-O₂-Gleichgewicht in Abhängigkeit der Temperatur und des O₂-Gehaltes an einem Pt/Al₂O₃ mit 2 Ma.-% Pt. Bedingung: Volumenanteile (NO) = 500 ppm, (O₂) = 0,025 – 10 Vol.-%, Balance N₂, 500 ml/min.

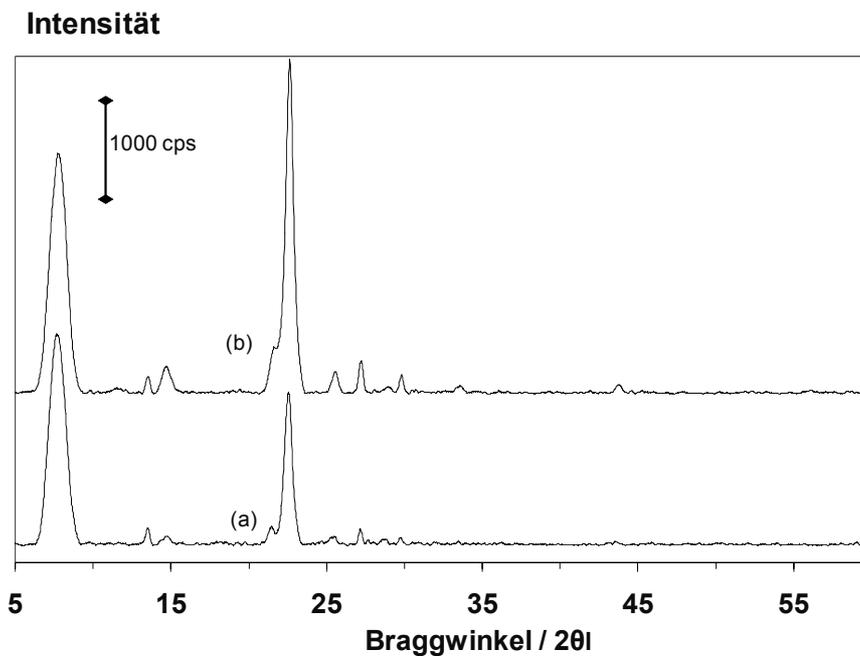


Abbildung 10-3: Röntgendiffraktogramme (a) des 0,25Fe/H-BEA-Katalysators und (b) des ionengetauschten Fe-BEA-Systems.

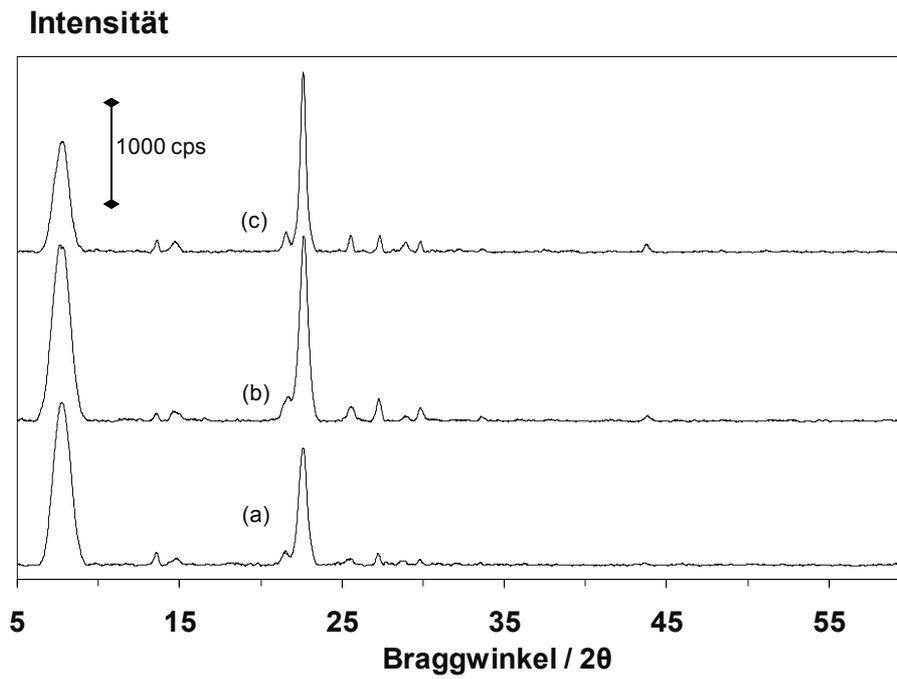


Abbildung 10-4: Röntgendiffraktogramme der H-BEA-Trägermaterialien mit einem molaren Si/Al-Verhältnis von (a) 12,5, (b) 25 und (c) 75.

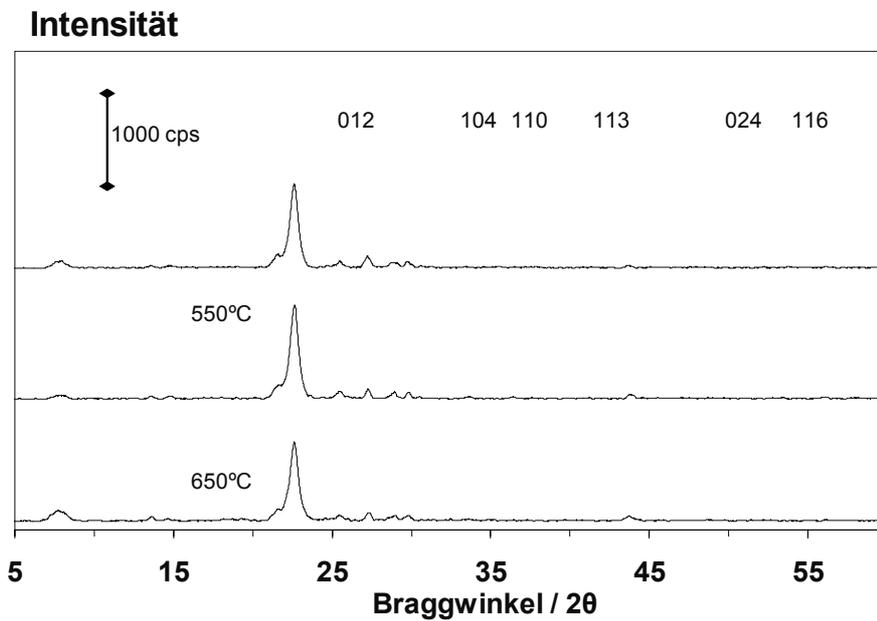


Abbildung 10-5: Röntgendiffraktogramme des 1Fe/H-BEA-Katalysators bei 25, 550 und 650 °C mit einem molaren Si/Al-Verhältnis von 12,5.

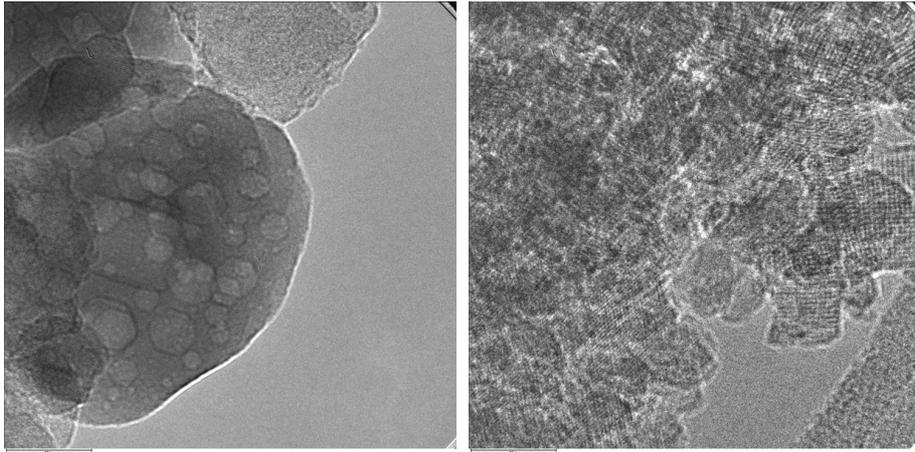


Abbildung 10-6: HRTEM-Aufnahme nanoskaliger Fe_2O_3 -Partikel (rechts) in reinem HBEA-Pulver sowie (links) defekter H-BEA-Zeolithkanäle, die durch den energiereichen Elektronenstrahl zerstört wurden.

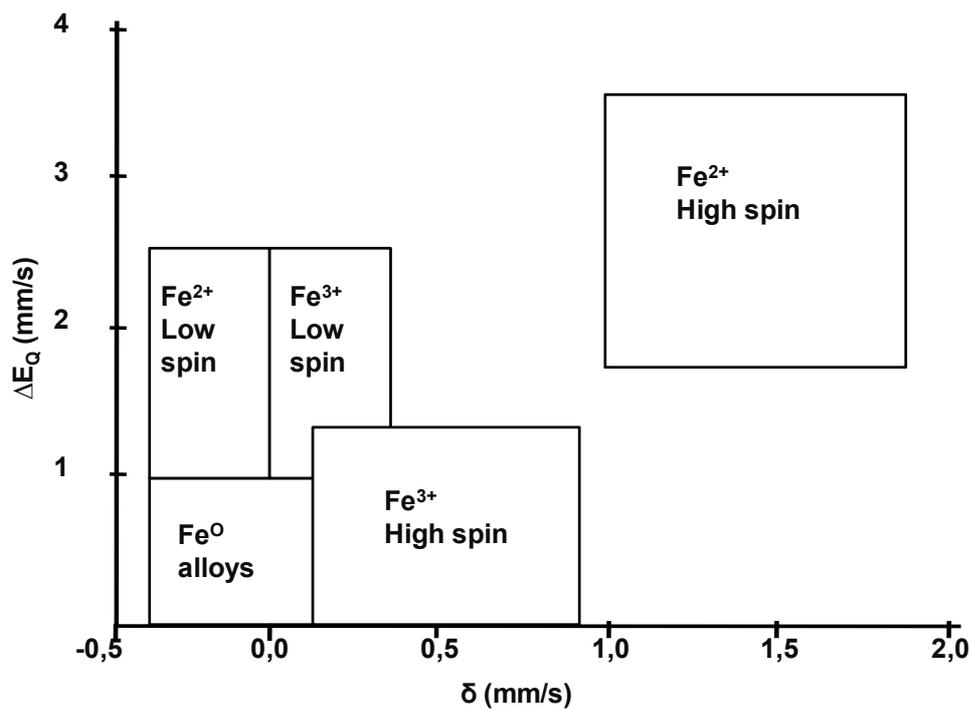


Abbildung 10-7: Zusammenhang zwischen Isomerieverschiebung δ der Quadrupol-Aufspaltung ΔE_Q und dem Oxidationszustand des Eisens [104].

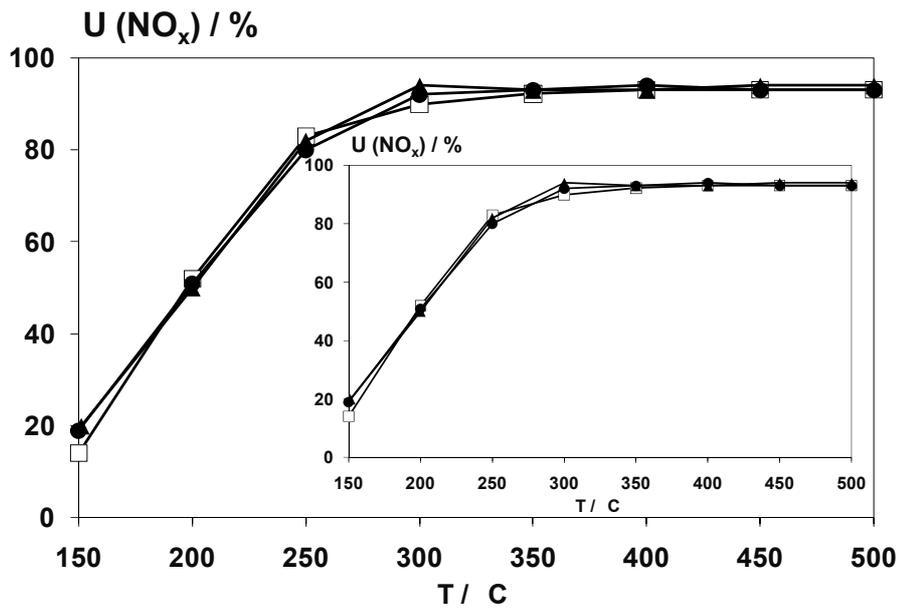


Abbildung 10-8: Umsatz an NO_x am Katalysator 0,25Fe/H-BEA mit 0 Vol.-% CO₂ (□); mit 5 Vol.-% CO₂ (▲) und 10 Vol.-% CO₂ (●). Inlet: mit 0 ppm CO (□), mit 500 ppm CO (▲) und 1500 ppm CO (●). Bedingungen: Volumenanteile (NH₃) = (NO_x) = 500 ppm, (O₂) = 5 Vol.-%, Balance N₂, $\dot{V} = 500$ ml/min, RG = 50.000 h⁻¹, m_{Kat} = 200 mg.

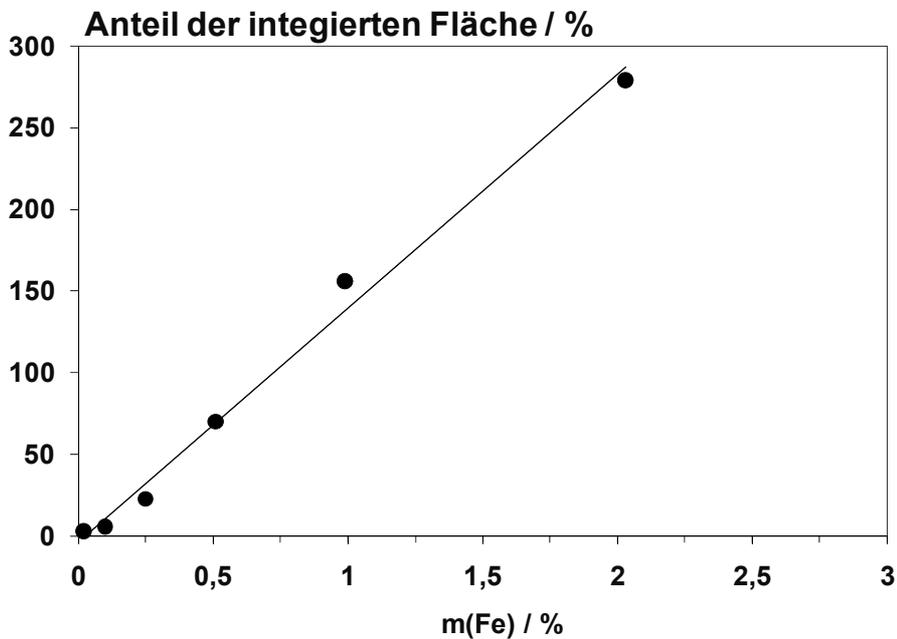


Abbildung 10-9: DR-UV/VIS-Spektrum des H-BEA-Zeoliths mit einem molaren Si/Al-Verhältnis von 12,5.

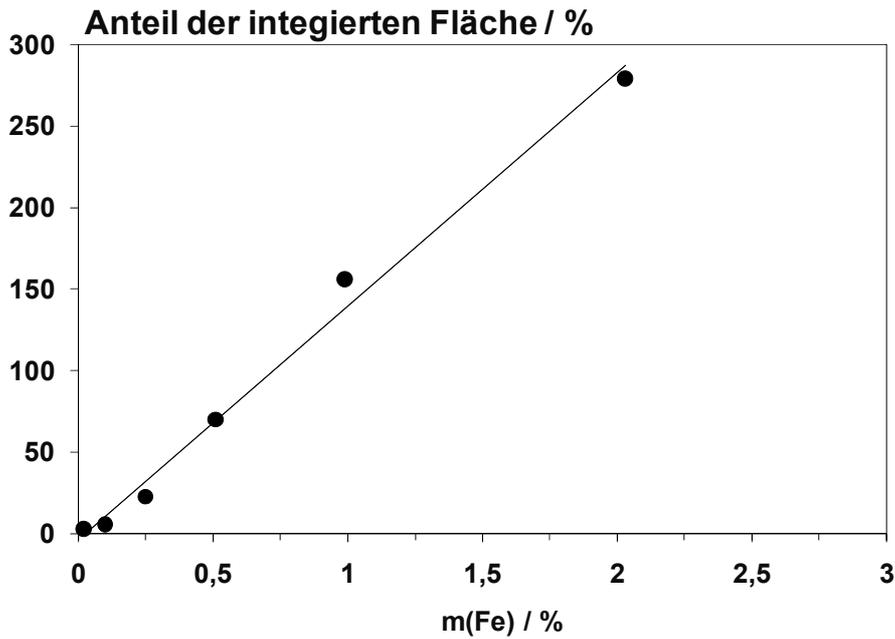


Abbildung 10-10: Flächenanteile (integriert) der Spektren der Fe/H-BEA-Katalysatoren bei der UVVIS-Reflexion bezogen auf die Fläche des H-BEA-Zeolith.

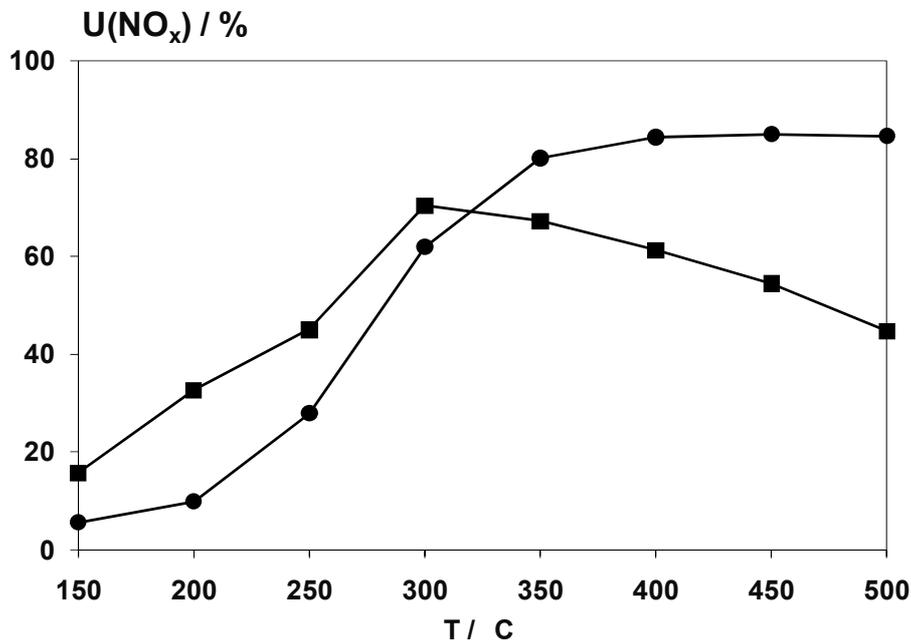


Abbildung 10-11: Umsatz an NO_x am 0,25Fe/H-BEA- (■) und 1Fe/H-BEA-Katalysator auf Wabenkörper (●). Standard-SCR-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 6000 \text{ ml/min}$, $RG = 50.000 \text{ h}^{-1}$.

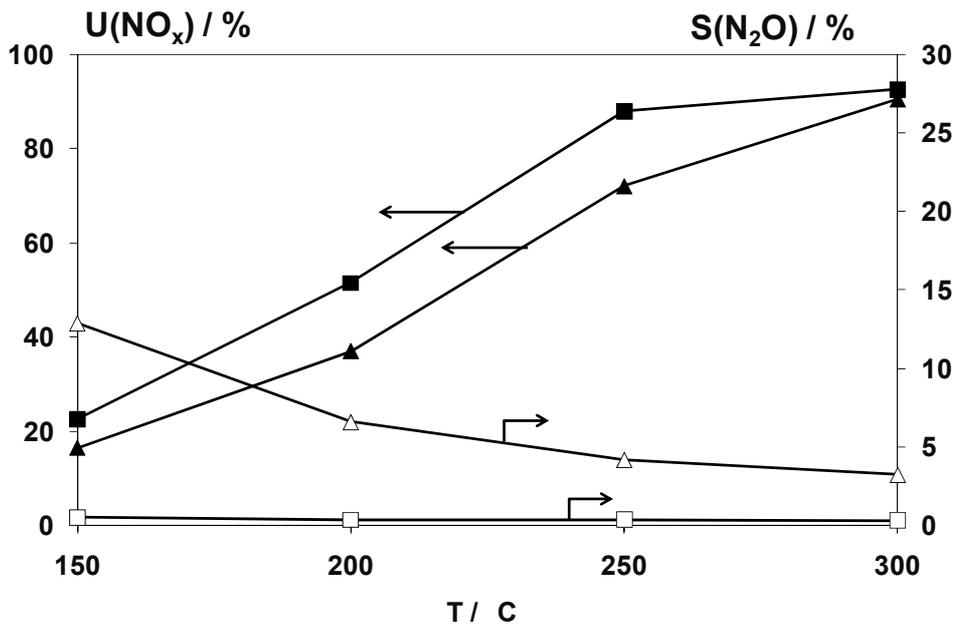


Abbildung 10-12: Umsatz an NO_x sowie Selektivität an N_2O am 1Fe/H-BEA-Katalysator bei unterschiedlicher Präparation: beschichten/gemahlen ($U(\text{NO}_x)$ (▲), $S(\text{N}_2\text{O})$ (△)), gemahlen/beschichten ($U(\text{NO}_x)$ (■), $S(\text{N}_2\text{O})$ (□)). Standard SCR-Bedingungen (Tabelle 5-4), $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $\text{RG} = 50.000 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$.

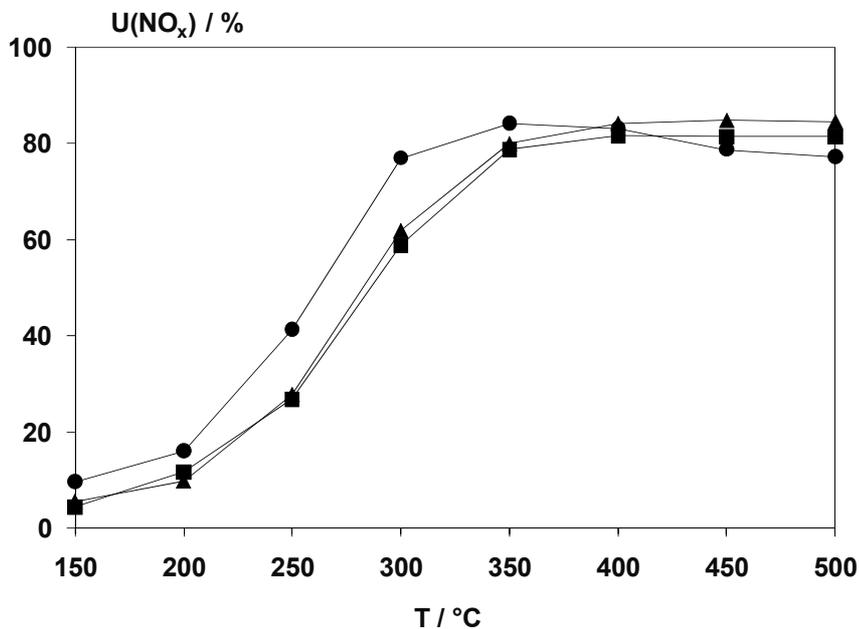


Abbildung 10-13: Umsatz an NO_x am 1Fe(82)/H-BEA-System + Al_2O_3 -Grundierung (□), 1Fe(120)/H-BEA-System + Al_2O_3 -Grundierung (○), 1Fe(87)/H-BEA-System ohne Al_2O_3 -Grundierung (△).

Tabellen

Tabelle 10-1: Ionisierungsgas und Ionisierungsenergie für typische Abgaskomponenten bei der CIMS [124].

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

Tabelle 10-2: Eisen-Vorstufen zur Katalysatorpräparation.

Precursorsalz	TZersetzung / °C	Kristallwasser / mol/mol
Eisen(II)-acetat	260	2
Eisen(II)-chlorid	450	4
Eisen(III)-chlorid	450	6
Eisen(III)-nitrat	360	9
Eisen(III)-citrat	350	1
Ammoniumeisen(III)-citrat	370	3

Tabelle 10-3: Verwendete Metallsalze zur Verbesserung der hydrothermalen Stabilität des 0,25Fe/H-BEA-Katalysators.

Bezeichnung	Summenformel
Lanthannitrat	La(NO ₃) ₃
Zirkonylnitrat	ZrO(NO ₃) ₂
Calciumnitrat	Ca(NO ₃) ₂ •4H ₂ O
Yttriumnitrat	Y(NO ₃) ₃
Magnesiumnitrat	Mg(NO ₃) ₂ •6H ₂ O
Ammoniummetawolframat	(NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀
Molybdänchlorid	MoCl ₅

Anhang

Tabelle 10-4: BET-Oberfläche, Eisengehalt und molare Si/Al-Verhältnisse der Fe/H-BEA-Katalysatoren im frischen und gealterten Zustand (Alterungsbedingungen: 24 h, 550 bzw. 800 °C, 10 Vol.-% H₂O in Luft, 500 ml/min).

Bezeichnung	Fe-Gehalt / %	molares Si/Al-Verhältnis	BET-Fläche / m ² /g	Alterungs-temperatur / °C
H-BEA-25a.)	---	12,5	565	
0,02Fe/H-BEA-25	0,09	12,5	551	
0,1Fe/H-BEA-25	0,11	12,5	546	
0,25Fe/H-BEA-25	0,27	12,5	561	
0,5Fe/H-BEA-25	0,49	12,5	546	
0,75Fe/H-BEA-25	0,79	12,5	558	
1Fe/H-BEA-25	1,06	12,5	547	
1,5Fe/H-BEA-25	1,48	12,5	557	
2Fe/H-BEA-25	2,03	12,5	510	
10Fe/H-BEA-25	8,90	12,5	440	
H-BEA-50	---	25	564	
0,5Fe/H-BEA-50	0,52	25	520	
0,5Fe/HBEA-50-550	0,52	25	465	550 °C
H-BEA-150	---	75	710	
0,5Fe/H-BEA-150	0,51	75	616	
0,5Fe/H-BEA-150-550	0,51	75	620	550 °C
Fe-BEA	1,56	28	496	
Fe-BEA-550	1,56	28	493	550 °C
Fe-BEA-800	1,56	28	381	800 °C
1Fe/H-BEA-550	0,99	12,5	520	550 °C
1Fe/H-BEA-600	0,99	12,5	510	600 °C
1Fe/HBEA-700	0,99	12,5	510	700 °C
1Fe/HBEA-800	0,99	12,5	455	800 °C

Herstellerangaben als SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis ($\frac{1}{2} * \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Si/Al}$)

Anhang

Tabelle 10-5: Umsätze an NO_x und NH₃ sowie die TOF-Werte der Fe/H-BEA-Systeme. Standard-SCR-Bedingungen Tabelle 5-4, $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$, $\text{RG} = 50.000 \text{ h}^{-1}$.

	U (NO _x) / %	U (NH ₃) / %	TOF·10 ⁻³ /s ⁻¹	U (NO _x) / %	U (NH ₃) / %	TOF·10 ⁻³ /s ⁻¹
HBEA				0,5Fe/HBEA		
150	7	7		150	21	2,0
200	10	11		200	49	4,7
250	14	15		250	83	8,1
300	24	33		300	90	
350	36	57		350	91	
400	55	81		400	92	
450	73	93		450	91	
500	75	95		500	90	
0,02Fe/HBEA				1Fe/HBEA		
150	6	5	13	150	14	0,7
200	10	10	24	200	32	3,1
250	24	26	58	250	75	7,3
300	58	97		300	91	
350	60	100		350	91	
400	61	100		400	92	
450	48	100		450	89	
500	29	100		500	78	
0,1Fe/HBEA				2Fe/HBEA		
150	9	10	4,5	150	10	0,24
200	23	27	11	200	24	0,58
250	52	63	25	250	47	1,1
300	82	100		300	87	
350	79	100		350	91	
400	76	100		400	92	
450	65	100		450	91	
500	51	100		500	87	
0,25Fe/HBEA				10Fe/HBEA		
150	16	17	3,0	150	10	0,05
200	44	48	8,5	200	27	0,13
250	85	96	17	250	56	0,27
300	89	100		300	88	
350	89	100		350	92	
400	91	100		400	89	
450	92	100		450	69	

Anhang

Tabelle 10-6: Umsätze an NO_x und NH₃ an den Katalysatoren V₂O₃/TiO₂/WO₃, Fe-BEA und 0,25Fe/H-BEA gealtert bei 550 und 800 °C. Standard-SCR-Bedingungen Tabelle 5-4, $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $RG = 50.000 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$.

	U (NO _x) / %	U (NH ₃) / %		U (NO _x) / %	U (NH ₃) / %
V ₂ O ₃ /TiO ₂ /WO ₃ 550 °C					
150	11	20			
200		29			
250	62	99			
300	88	100			
350	97	100			
400	99	100			
450	98	100			
500	90	100			
Fe-BEA 550 °C			Fe-BEA 800 °C		
150	10	10	150	5	7
200	25	29	200	10	11
250	56	67	250	19	25
300	85	98	300	37	65
350	87	100	350	63	100
400	89	100	400	64	100
450	89	100	450	56	100
500	86	100	500	45	100
0,25Fe/H-BEA 550 °C			0,25Fe/H-BEA 800 °C		
150	8	15	150	4	6
200	24	33	200	8	11
250	49	63	250	18	25
300	83	100	300	60	74
350	88	100	350	94	100
400	93	100	400	93	100
450	94	100	450	94	100
500	96	100	500	91	101

Anhang

Tabelle 10-7: Positionen der dekonvoluierten Subbanden für die Fe/H-BEA-Zeolithe

	0,02Fe	0,10Fe	0,25Fe	0,5Fe	1Fe	2Fe	10Fe
Bande 1	283	267	247	245	244	245	250
Bande 2		290	284	283	282	283	293
Bande 3			330	336	333	334	344
Bande 4			384	401	393	410	416
Bande 5				482	497	503	477
Bande 6						527	535
Bande 7							620
Bande 8							662

Tabelle 10-8: Interpretation der Mößbauerspektroskopie für einen Fe-ZSM-5-Katalysator bei 78 K [128].

Interpretation	δ (mm/s)	ΔEQ (mm/s)	H (T)
Fe(III) oktaedrisch	0,48	0,83	
Fe(III) oktaedrisch	0,48	1,32	
Fe(III) oktaedrisch	0,48	0,69	
Fe(III) oktaedrisch	0,47	1,12	
Fe(III) oktaedrisch	0,46	0,71	
Fe(III) oktaedrisch	0,45	1,21	
Fe(III) oktaedrisch	0,44	1,52	
Fe(III) oktaedrisch	0,38	1,06	
α -Fe ₂ O ₃ > 15 nm	0,48	0,38	54,5
α -Fe ₂ O ₃ > 15 nm	0,46	0,46	54,6
α -Fe ₂ O ₃ ~ 15 nm	0,48	-0,11	51,1
α -Fe ₂ O ₃ ~ 15 nm	0,47	-0,04	51,6
Fe ₂ O ₃ < 15 nm	0,50	-0,08	49,4
Fe ₂ O ₃ < 15 nm	0,49	-0,07	50,1
Fe ₂ O ₃ << 15 nm	0,40	-0,06	48,0
Fe ₂ O ₃ << 15 nm	0,30	-0,21	42,2
γ -Fe ₂ O ₃ > 15 nm	0,46	0,06	53,5
γ -Fe ₂ O ₃ ~ 15 nm	0,42	0,01	52,0
γ -Fe ₂ O ₃ < 15 nm	0,41	-0,02	43,3

Tabelle 10-9: Parameter bei der Mößbauerspektroskopie für Eisenverbindungen bei 300 K [146, 130, 104, 175].

Verbindung	δ (mm/s)	ΔEQ (mm/s)	H (T)
α -Fe ₂ O ₃	0,37	-0,20	51,1
γ -Fe ₂ O ₃	0,30	---	50,3
α -FeOOH	0,35	-0,24	35,6
FeOOH	0,35	1,10	
FeOOH	0,37	0,96	---
γ -FeOOH	0,37	0,94	---
Fe ₃ O ₄	0,28	---	48,7
Fe(OH) ₂	1,18	2,92	---
Fe(OH) ₃	0,37	0,62	---

Charakterisierung des verwendeten Reaktorsystems

Das ideale Strömungsrohr auch Integral-Reaktor genannt, hat folgende Eigenschaften: er wird kontinuierlich betrieben, es gibt keine radialen Gradienten und es gibt keine axiale Durchmischung, d.h. zwischen Volumenelementen findet kein Austausch von Materie und Wärme statt. Die Verweilzeitverteilung kann in einem realen Strömungsrohrreaktor durch die Bodensteinzahl Bo charakterisiert werden. Für $Bo \rightarrow \text{Null}$ ergibt sich eine totale Rückvermischung und der Reaktor würde das Verhalten eines kontinuierlich betriebenen Rührkessels annehmen. Mit steigenden Bo -Zahlen wird die Verweilzeitverteilung enger und nähert sich schließlich dem Verhalten eines idealen Strömungsrohres an. Mit Bo -Zahlen größer 100 kann zur Reaktorauslegung das Pfropfströmungsmodell angenommen werden. Das Herleiten und Koppeln mit dem Verweilzeitverhalten von idealen Reaktoren ist in Kapitel 11.4 von [176, 177] dargestellt. Im Folgenden soll abgeschätzt werden, ob in dem isotherm betriebenen Integralreaktor Pfropfströmung vorliegt. Es gilt:

$$Bo_a = \frac{L \cdot u}{D_{ax}} \quad (10-1)$$

Hierbei sind L die Länge des Reaktorrohres oder der Festbettschüttung in Meter, u die Strömungsgeschwindigkeit im Leerrohr in m/s sowie D_{ax} der axiale Diffusionskoeffizient mit der Dimension m^2/s . D_{ax} lässt sich über eine weitere dimensionslose Kenngröße, die Peclet-Zahl Pe , berechnen [178]:

$$Pe_{ax} = \frac{d_{Reaktor/Partikel} \cdot u}{D_{ax}} \quad (10-2)$$

Als zusätzliche Größe ist in Gleichung (10-2) somit noch der Reaktorinnendurchmesser d_R bzw. der Partikeldurchmesser d_P zu berücksichtigen. Die Peclet-Zahl ihrerseits ist eine Funktion der beiden dimensionslosen Kennzahlen Reynolds (Re) und Schmidt (Sc) [179]:

$$Re = \frac{u \cdot d_{R/P}}{\nu} \text{ und } Sc = \frac{\nu}{D_{12}} \quad (10-3)$$

Bei der Berechnung der Peclet-Zahl wird noch zwischen den Anwendungsfällen Leerrohr (Gleichung (10-4)) und Schüttung (Gleichung (10-5)) unterschieden.

$$\frac{1}{Pe_{ax}} = \frac{1}{Re \cdot Sc} + \frac{Re \cdot Sc}{192} \quad (\text{Leerrohr}) \quad (10-4)$$

$$\frac{1}{Pe_{ax}} = \frac{0,3}{Re \cdot Sc} + \frac{0,5}{1 + \left(\frac{3,8}{Re \cdot Sc}\right)} \quad (\text{Schüttung}) \quad (10-5)$$

Der binäre Diffusionskoeffizient D_{12} lässt sich laut VDI-Atlas [180] für Drücke zwischen 0,1 und 10 bar folgendermaßen berechnen:

$$D_{12}^0 = \frac{10^{-3} \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^{1,75} \cdot 1,013 \cdot \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2}\right)^{0,5}}{\left(\frac{p}{\text{bar}}\right) \cdot (w_1^{0,33} \cdot w_2^{0,33})^2} \cdot \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (10-6)$$

T und p bezeichnen die bei der Reaktion vorherrschende Temperatur in K bzw. den Druck in bar. $M_{1,2}$ bzw. $w_{1,2}$ entsprechen den Molmassen in g/mol bzw. den Diffusionsvolumina der für die Betrachtung herangezogenen Spezies 1 und 2. Die Diffusionsvolumina $w_{1,2}$ können den Tabellen Da27 im VDI-Atlas [180] entnommen werden. Zur Überprüfung der Annahme, dass von einem Pfropfströmungsmodell ausgegangen werden kann, werden für die Temperaturen 150 und 500 °C die Bodenstein-Zahlen berechnet. Als Länge L wird zum einen die Strecke zwischen Reaktoreintritt und Katalysatorbett bzw. die Länge der Festbettschüttung verwendet. Die zur Berechnung nötigen Größen sind in Tabelle 10-10 und Tabelle 10-11 aufgelistet, die Berechnung der Bodenstein-Zahl erfolgt in Tabelle 10-12.

Tabelle 10-10: Stoffkennzahlen zur Berechnung Bo-Zahl.

Bezeichnung	N ₂	NH ₃
Molmasse (g/mol)	28	17
$\eta_i / (\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot 10^{-6})$	16,6	9,3
$\omega_i / (10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol})$	17,9	14,9

Tabelle 10-11: Kennzahlen zur Berechnung der Bo-Zahl.

Bezeichnung	Reaktor (Festbett)	Reaktor (Wabenkörper)	Festbett- schüttung	Kanal (Monolith)
p / bar	1,013	1,013	1,013	1,013
$D_{\text{Reaktor}} / \text{m}$	0,008	0,024		
$D_{\text{Partikel/Kanal}} / \text{m}$			$125-250\cdot 10^{-6}$	0,0003 (11mil)
$L_{\text{Reaktor/Schüttung}} / \text{m}$	0,35	0,55	0,011	0,0285
Porosität $\varepsilon / -$			0,42	
$\dot{V}(\text{STP}) / \text{m}^3/\text{s}$	$8,33\cdot 10^{-6}$	$1,0\cdot 10^{-4}$	$8,33\cdot 10^{-6}$	

Anhang

Tabelle 10-12: Ergebnisse bei der Berechnung der Bodenstein-Zahl für die verwendeten Reaktormodelle.

Bezeichnung	Pulverreaktor		Wabenreaktor	
	150 °C	500 °C	150 °C	500 °C
Re _{Leerrohr}	130	237	519	949
Re _{Partikel/Kanal}	3,04	5,56	---	
Sc	0,59	1,09	0,59	1,09
Pe _{Leerrohr}	2,42	3,58	0,62	0,96
Pe _{Partikel/Kanal}	3,05	2,67		
D _{ax, Leerrohr}	1,42·10 ⁻³	9,61·10 ⁻⁴		
D _{ax, Partikel/Kanal}	4,54·10 ⁻⁵	5,19·10 ⁻⁵		
u _{leer}	0,24	0,43	0,31	0,57
u _{Schüttung}	0,41	0,74		
D ₁₂ / m ² /s	2,45·10 ⁻⁵	7,03·10 ⁻⁵	2,45·10 ⁻⁵	7,03·10 ⁻⁵
Bo _{Leerrohr} / -	106	156	15	24
Bo _{Schüttung} / -	142	162		

Die Werte für die Bodenstein-Zahl bei 150 °C stimmen gut mit denen einer Abschätzungsmethode von McHenry und Keith [181] überein, nach der die Bodenstein-Zahl bei einer laminaren Strömung in einer zufällig arrangierten losen Schüttung mit nachstehender Gleichung abgeschätzt werden kann:

$$Bo = \frac{2 \cdot L}{D_1} = \sim 100 \text{ BZW. } \sim 46 \quad (10-7)$$

Selektive katalysierte Reduktion von NO_x mittels NH_3
an Fe-modifizierten BEA-Zeolithen

ISBN 978-3-86644-706-6

