

# **Entfernung von Ruß und Kohlenwasserstoffen an V-basierten SCR-Katalysatoren**

## **Diplomarbeit**

Karlsruher Institut für Technologie  
Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

**Enrico Japke**

Arbeitskreis: Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt

Arbeitskreis: Prof. Dr. Olaf Deutschmann

Betreuerin: Dr. Maria Casapu

Karlsruhe, September 2013



# Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Diplomarbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet, sowie wörtliche und sinngemäße Zitate als solche gekennzeichnet zu haben. Die Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Karlsruhe, 13. September 2013



# Danksagung

Nachfolgend möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die zum Gelingen dieser Diplomarbeit beigetragen haben.

Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt und Prof. Dr. Olaf Deutschmann möchte ich für die spannende Themenstellung und das in mich gesetzte Vertrauen danken.

Dr. Maria Casapu möchte ich für ihre stete Betreuung bei allen wissenschaftlichen Fragen und Diskussionen zu aktuellen Problemstellungen danken.

Dipl. Chem. Marina Tepluchin für die vielen Hilfestellungen bei den von mir durchgeführten Synthesen.

Jan Pesek und Dipl.-Ing. (FH) Jochen Schütz für die Umbauarbeiten an der NSC-Anlage.

Angela Beilmann und Dipl. Chem. Meike Gotthardt für die Durchführung der BET-Messungen.

Dipl.-Ing. Karin Walter für die Durchführung der XRD-Messungen am Campus Nord (KIT).

Hans Weickenmeier und Sven Lichtenberg für die vielen kleinen und großen Hilfestellungen beim Umbau der NSC-Anlage und der Verrußung der Katalysatoren.

Dipl. Chem. Dominic Freudenmann für die Beratung im sicheren Umgang mit den feuchtigkeitsempfindlichen Chemikalien für die FSP Synthese. M. Sc. Xin Liu vom Lichttechnischen Institut (LTI) für die Einführung in die Benutzung des Raman Spektrometers und für die unkomplizierte Bereitstellung von Messzeit. Dipl.-Ing. Vanessa Trouillet vom Institut für Angewandte Materialien (IAM-ESS) für die Durchführung der XPS-Messungen.

Dank gilt zudem der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV) für die Diskussionen im Rahmen des Projektes zur „PM-Verminderung an Vanadium-SCR-Katalysatoren“.

Des Weiteren ein Dank an die PDIFF- und ANKA-XAS-Messlinie der Angströmquelle Karlsruhe (ANKA) für die Bereitstellung von Messzeit, sowie dem BMBF-Projekt „Materials in Action“.

Zudem möchte ich natürlich der gesamten Arbeitsgruppe für die einerseits stets kompetente Hilfestellung zu wissenschaftlichen Fragen und andererseits für das entspannte Klima in den Pausen danken.

Zu guter Letzt gilt der Dank meinen Eltern und meiner Freundin für ihre Unterstützung während meines ganzen Studiums.



# Inhaltsverzeichnis

Erklärung .....	iii
Danksagung.....	v
Inhaltsverzeichnis .....	vii
Zusammenfassung .....	ix
1 Einleitung und Theorie .....	1
1.1 Emissionen aus Kraftfahrzeugen und deren Folgen .....	1
1.2 Gültige Richtlinien für Emissionen in der EU .....	2
1.3 Varianten der Abgaskatalyse .....	3
1.4 Selektive katalytische Reduktion (SCR) .....	6
1.5 Definition des Begriffs Partikel .....	7
1.6 Oxidation organischer Komponenten an Vanadium.....	8
1.7 Zusammensetzung der verwendeten Katalysatoren.....	9
1.8 Herstellungsverfahren der Katalysatoren.....	10
1.9 Mechanismus der Reduktion bzw. Oxidation .....	12
1.10 Zielsetzung dieser Diplomarbeit.....	13
2 Experimentelles.....	15
2.1 Synthese.....	15
2.1.1 Trockenimprägnierung (Incipient Wetness Impregnation, IWI).....	15
2.1.2 Flammensprühpyrolyse (Flame Spray Pyrolysis, FSP) .....	16
2.1.3 Kommerzielle Probe .....	19
2.2 Charakterisierung .....	19
2.2.1 N <sub>2</sub> -Physisorptionsmessungen nach der BET-Methode .....	19
2.2.2 Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction, XRD) .....	19
2.2.3 Röntgenelektronenspektroskopie (XPS) .....	21
2.2.4 Raman Spektroskopie .....	22
2.2.5 UV/Vis Spektroskopie.....	24

2.2.6	Transmissionselektronenmikroskopie (Transmission Electron Microscopy, TEM).....	24
2.3	Katalytische Untersuchung .....	25
2.3.1	Probenpräparation.....	25
2.3.2	Verrußung der Katalysatoren.....	26
2.3.3	Umbau der experimentellen Anlage .....	27
2.3.4	Durchführung der katalytischen Untersuchungen.....	28
2.3.5	Temperaturprogrammierte Reaktion von Ruß .....	30
2.3.6	Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (NH <sub>3</sub> -TPD)..	30
2.3.7	Auswertung.....	30
3	Ergebnisse.....	32
3.1	Kommerzielle Probe.....	32
3.1.1	Charakterisierung .....	32
3.1.2	Katalytische Untersuchungen.....	38
3.2	Flammensprühpyrolyse.....	44
3.2.1	Charakterisierung .....	44
3.2.2	Katalytische Untersuchungen.....	50
3.3	Trockenimprägnierung .....	55
3.3.1	Charakterisierung .....	55
3.3.2	Katalytische Untersuchungen.....	61
4	Diskussion der Ergebnisse .....	73
4.1	Kommerzieller Katalysator .....	73
4.2	Flammensprühpyrolyse Katalysator.....	76
4.3	Trockenimprägnierte Katalysatoren .....	78
5	Schlussfolgerungen und Ausblick.....	81
6	Literaturverzeichnis.....	85

## Zusammenfassung

Aufgrund der steigenden Anforderungen an Abgasnachbehandlungssysteme durch die der Europäischen Union eingeführten Abgasnormen (Euro Norm) zur Regulierung der Emission von Schadstoffen sind Kraftfahrzeug-Hersteller gezwungen, die bestehenden Systeme in ihrer Wirkung zu verbessern. Im Zuge der in Kraft tretenden Euro Norm 6 reichen die alleinige Optimierung innermotorischer Parameter und Wahl geeigneter Additive im Treibstoff nicht aus, um diese Grenzwerte zu erfüllen.

Zwar besitzt Dieselkraftstoff im Vergleich zu Benzin einen größeren Energiegehalt, hinsichtlich der Abgasnachbehandlung ist beim Dieselmotor jedoch ein komplexeres System aus einzelnen Komponenten notwendig. Neben diskontinuierlichen Systemen wie  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatoren, die durch ihre Regenerierung im fetten Betrieb Nachteile mit sich bringen, sind vor allem kontinuierliche Systeme im Rahmen der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) im Einsatz. Hierbei setzt sich der Abgasstrang zusammen aus einem Oxidationskatalysator zwecks Oxidation organischer Komponenten zu  $\text{CO}_2$ , einem Rußfilter, einer Harnstoffhydrolyseeinheit, einem Katalysator für die selektive katalytische Reduktion zur Minderung der  $\text{NO}_x$  Emission und einem Katalysator, der den möglichen Ammoniakslupf verhindert. Die somit zusätzlich benötigten Bauteile zur effizienten Abgasnachbehandlung sowie der mögliche  $\text{NH}_3$ -Überschuss stellen die Nachteile dieser Methode dar.

In stationären Anlagen hat sich Vanadium als SCR-Katalysator trotz seiner möglichen Flüchtigkeit als praktikabel erwiesen und besitzt durch sein mögliches Oxidationsvermögen von Kohlenwasserstoffen interessante Eigenschaften für den mobilen Sektor. Das als aktive Komponente auftretende Vanadium wird wegen der guten Wechselwirkung bevorzugt auf Titandioxid in der Anatas Modifikation gebunden. Um die Stabilität der Anatas Phase bei erhöhten Temperaturen zu gewährleisten, bedient man sich diverser Strukturpromotoren wie Wolframtrioxid ( $\text{WO}_3$ ) oder Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ). Diese bringen weitere positive Eigenschaften, wie z. B. eine im Vergleich höhere spezifische Oberfläche der hieraus erhaltenen Katalysatoren mit sich. So wurden im Rahmen dieser Arbeit Katalysatoren über zwei verschiedene Syntheserouten (Trockenimprägnierung und Flammensprühpyrolyse) hergestellt und auf ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften untersucht. Die hergestellten Katalysatoren zeigten aufgrund der verwendeten Strukturpromotoren eine gute thermische Stabilität, gute Ergebnisse für die spezifische Oberfläche sowie teilweise sehr gute Ergebnisse im Rahmen der katalytischen Umsatzreaktionen. Als Vergleich diente ein kommerzieller Katalysator mit

ähnlicher chemischer Zusammensetzung, der unter denselben Bedingungen auf seine Eigenschaften untersucht wurde. Neben der Bestimmung der spezifischen Oberfläche per  $N_2$ -Physisorptionsmessungen und der Bestimmung der Phasenzusammensetzung per Röntgendiffraktion wurden in dieser Arbeit diverse andere Analysemethoden verwendet. Hierzu zählen Untersuchungen mittels Raman- und Röntgenphotoelektronenspektroskopie zur Analyse der chemischen Umgebung des Vanadiums an der Oberfläche bzw. dessen Oxidationsstufe. Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie wurden über die gemessenen Raman Spektren bestätigt. Bis auf den Katalysator aus der Flammensprühpyrolyse zeigen die Katalysatoren keinerlei Anteile der Modifikation Rutil des  $TiO_2$  Trägermaterials. Zudem ergab die Raman Spektroskopie Erkenntnisse über die Struktur des Vanadiums an der Oberfläche der Katalysatoren. So ist dieses vor allem in monomeren Strukturen angeordnet und zeigt nur bei Proben aus der Trockenimprägnierung Anzeichen auf zweidimensionale Anordnungen. Bei allen Proben ergab die Röntgenphotoelektronenspektroskopie, dass das Vanadium in der Oxidationsstufe +5 vorliegt. Die erhaltenen Ergebnisse wurden mittels UV/Vis Spektroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie bestätigt und ergänzt. So deuten auch die UV/Vis Spektren bei allen Proben auf den Oxidationszustand +5 des Vanadiums hin. Aus der Transmissionselektronenmikroskopie sind je nach Herstellungsvariante unterschiedliche Partikelgestalten und Verteilungen über den Partikeldurchmesser erkennbar.

Unter anderem zeigte der  $SiO_2$ -haltige Katalysator aus der Trockenimprägnierung bei der SCR mit Ammoniak sehr gute Ergebnisse. Bei Temperaturen zwischen 200 – 500 °C war ein hoher Umsatzgrad zu verzeichnen, bei gleichzeitig minimaler Lachgasemission. Zudem ist bekannt, dass Vanadium Katalysatoren für Oxidationsreaktionen verwendet werden können. Dieses Potential wurde durch die Oxidation des Modellgases Propen untersucht. Unter Dosierung verschiedener Konzentrationen dieser Komponente wurde die Umsetzung zu CO bzw.  $CO_2$  als Funktion der Temperatur detektiert. Es konnte gezeigt werden, dass mit steigender Temperatur ein Großteil des Propens unabhängig von der Konzentration vornehmlich zu CO oxidiert wird. Bei der Untersuchung der gleichzeitigen Reduktion von Stickoxiden neben der Oxidation von Propen wurde eine Beeinflussung der Reaktionen aufeinander festgestellt. In Anwesenheit von Propen sinkt der Grad der Reduktion der Stickoxide mit steigender Temperatur. Bei erhöhten Temperaturen konnte ebenso ein höherer Umsatz von Propen in Gegenwart von  $NO_2$  detektiert werden. Diese Ergebnisse zeigen eine deutliche Beeinflussung des Mechanismus der Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak, eine positive Wechselwirkung einer organischen Komponente mit  $NO_2$  neben einer

erhöhten Emission von Lachgas. Parallel wurden die verwendeten Wabenkörper mit einem Dieselmotor verrußt, um anschließend die Reaktion des Rußes am Vanadium Katalysator zu untersuchen. Hieraus wurde ersichtlich, dass die untersuchten Katalysatoren in einem Temperaturfenster von 300 – 500 °C einen Teil des Rußes vorzugsweise zu CO<sub>2</sub> oxidieren. Zurückbleibender Ruß wird bei Temperaturen über 550 °C unabhängig vom Katalysator in einem Verhältnis von 1:1 (CO:CO<sub>2</sub>) oxidiert.



# 1 Einleitung und Theorie

## 1.1 Emissionen aus Kraftfahrzeugen und deren Folgen

Seit dem Beginn des modernen industriellen Aufschwungs in Großteilen der Welt kommt es durch die Verwendung von fossilen Brennstoffen und den darin enthaltenen Elementen bzw. Verbindungen zu einem erhöhten Anstieg an Luftschadstoffen in der Umwelt.

So reagiert beispielsweise der enthaltene Stickstoff in der Gegenwart von Sauerstoff neben der thermischen Bildung von Stickstoff und Sauerstoff zu Stickoxiden. Hauptverantwortlich für den Ausstoß der Schadstoffe sind Kraftwerke, Müllverbrennungsanlagen, Schiffe, sowie Personen- und Lastkraftwagen.

Neben den Stickoxiden führt die Verbrennung fossiler Brennstoffe zur Emission von Kohlenstoffoxiden ( $\text{CO}_x$ ), Schwefeloxiden ( $\text{SO}_x$ ), Staub sowie organischen Komponenten. Die Emission von Stickoxiden kann zu saurem Regen führen.<sup>[1]</sup> Hierbei reagieren Stickoxide mit Wasser oder Hydroxylradikalen unter Bildung von Salpetersäure. Neben der in saurem Regen enthaltenen Schwefelsäure ist die Salpetersäure Ursache für Schäden an Sand- und Kalksteingebäuden sowie für das Waldsterben. Des Weiteren sind Stickoxide über photoinduzierte Reaktionen an der Bildung von bodennahem Ozon ( $\text{O}_3$ ) beteiligt. Sie tragen somit ebenfalls zur Smogbildung bei, welcher als Verursacher von Atemwegserkrankungen gilt. Dem entstehenden Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ) ist zudem Aufmerksamkeit zu schenken, da es hinsichtlich des Treibhauseffektes eine vielfach höhere Wirkung hat als Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ). Durch die Freisetzung von Sauerstoffradikalen schädigt Lachgas in der Stratosphäre die Ozonschicht.

Neben gasförmigen Schadstoffen werden auch Rußpartikel emittiert. Für die Betrachtung der Toxizität der emittierten Partikel werden diese in drei Durchmesserbereiche eingeteilt. Als Kondensationskeime („nuclei“) bezeichnet man Partikel mit einem Durchmesser von 10 – 20 nm. Partikel innerhalb dieses Bereiches stammen meist direkt aus der Kondensation aus dem Abgas. Agglomerate („agglomerates“) besitzen einen Durchmesser um 100 nm und stammen von kleineren Partikeln, durch Bindung über van der Waals Kräfte. Grobe Partikel („coarse particles“) mit größeren Durchmessern sind meist natürlichen Ursprungs. Die Toxizität eines emittierten Partikels lässt sich hierbei über die Fähigkeit zur Aufnahme in den lebenden Organismus definieren.<sup>[1a]</sup> Wenn der Organismus keine Mechanismen zur Entfernung der Fremdkörper besitzt, kann durch deren Aufnahme beispielsweise in der Lunge und die Penetration der

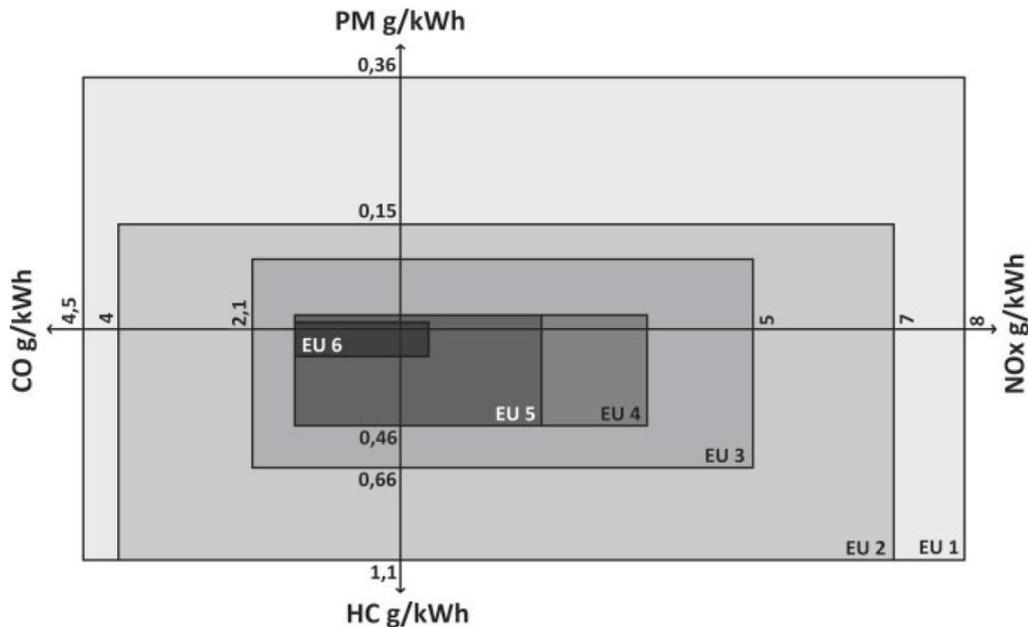
Zellwand der Alveolen eine Verbreitung über den ganzen Organismus erfolgen. So können vor allem Partikel kleiner als 20 nm aufgenommen werden. Hieraus ergibt sich eine erhöhte Toxizität für Partikel mit kleinem Durchmesser.<sup>[2]</sup> Eine effektive Entfernung aufgenommener Partikel aus dem menschlichen Körper ist hingegen nur bei wesentlich größeren Partikeldurchmessern möglich. Da die emittierten Partikel aus Dieselmotoren hydrophober Natur sind, schwellen diese im menschlichen Körper nicht an, was eine Entfernung erleichtern würde. Neben der eigentlichen Aufnahme dieser Partikel erfolgt so auch die Aufnahme aller Bestandteile, die an diesen Partikeln adsorbieren können, wie z.B. polyaromatische Kohlenwasserstoffe. Die Aufnahme der Partikel aus einem Verbrennungsmotor wird hauptsächlich in direkter Nähe zu Straßen mit hohem Verkehrsaufkommen verzeichnet.<sup>[3]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass die gemessene Konzentration an Luftschadstoffen einen direkten Zusammenhang zur nachteiligen Auswirkung auf die Gesundheit hat. Neben der Partikelemission haben hier zudem die Emission von Stick- und Schwefeloxiden Auswirkungen auf die Umgebung. Negative Auswirkungen durch die gemessene Emission wurden vor allem in Form von vermehrt auftretenden Herz-Kreislauf-Erkrankungen und Lungenerkrankungen festgestellt. Speziell mit einer erhöhten Partikelemission wird eine höhere Sterblichkeitsrate in Verbindung gebracht.

Für einen umfassenderen Einblick in dieses Thema, den Stand der Technik sowie die Perspektiven ist<sup>[4]</sup> zu Rate zu ziehen.

### **1.2 Gültige Richtlinien für Emissionen in der EU**

Mit zunehmendem Verständnis der Folgen der Schadstoffemissionen aus Verbrennungsmotoren von Nutzfahrzeugen, Baumaschinen und Binnenschiffen wurden seitens der Regierung in Ländern, die stark von den Folgen der Emission betroffen sind, Regularien erlassen. So hat die Europäische Union am 26. Juni 1991 für ihre Mitgliedsstaaten Rechtsvorschriften zu Maßnahmen gegen die Verunreinigung der Luft durch Emissionen von Kraftfahrzeugen eingeführt.<sup>[5]</sup> Diese sogenannte „Euro I Norm“ beinhaltet für den PKW-Bereich Vorschriften hinsichtlich der Emission von Kohlenstoffmonoxid, Stickoxiden, Kohlenwasserstoffen sowie der Emission von Partikeln. Die Emission wurde hierbei auf die ausgestoßene Masse bezogen, was nach heutigem Verständnis speziell bei der Emission von Partikeln nur eine unzureichende Definitionsmöglichkeit darstellt. Mit der Euro VI Norm, die am 31.12.2013 in Kraft tritt, gilt für Lastkraftfahrzeuge zum ersten Mal auch eine Limitierung der emittierten Partikelanzahl, bezogen

auf die Leistung des Motors. Eine graphische Darstellung der jeweils zulässigen Ausstoßwerte ist in Abbildung 1 zu sehen.



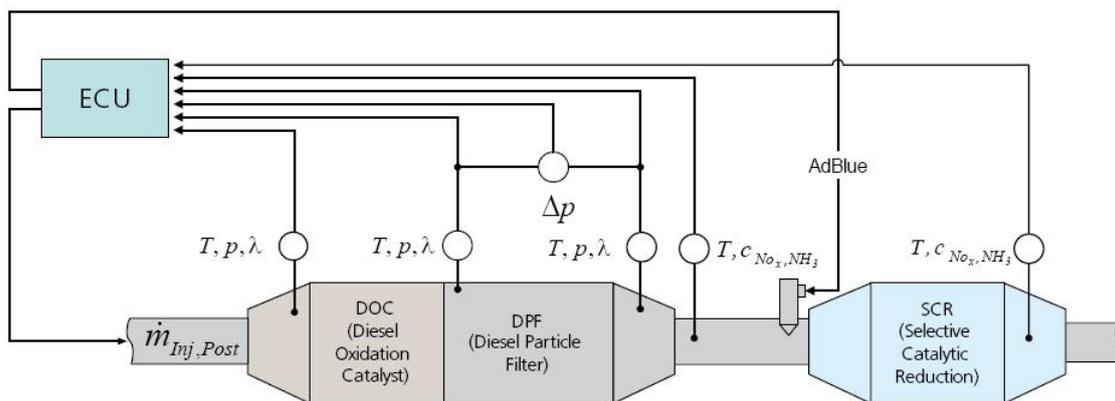
**Abbildung 1:** Grenzwerte in der Europäischen Union für die Emission von Diesel-Kraftfahrzeugen.<sup>[4]</sup>

### 1.3 Varianten der Abgaskatalyse

Zur Minderung der NOx Emission steht speziell bei stationären Anlagen eine große Variantenvielfalt zur Auswahl. Im Vergleich zur mobilen Anwendung können hier auch Rezirkulationsanlagen und Wasser-Treibstoff-Gemische Einsatz finden. Im mobilen Sektor kommen neben der selektiven katalytischen Reduktion („SCR“) vorallem die selektive nicht-katalytische Reduktion („SNCR“) und die nicht-selektive katalytische Reduktion („NSCR“) zur Anwendung. Bei der selektiven nicht-katalytischen Reduktion wird in Abwesenheit eines Katalysators das Reduktionsmittel bei hohen Temperaturen direkt in den Abgasstrom eingeleitet. Für die Nachbehandlung des Abgasstromes eines Dieselmotors ist diese Methode nicht geeignet, da zum einen eine zu hohe Temperatur benötigt wird und zum anderen der Umsatzgrad zu niedrig liegt. Bei der nicht-selektiven katalytischen Reduktion wird im hohen Temperaturbereich Ammoniak durch den Sauerstoffüberschuss oxidiert. Anschließend können die Stickoxide katalytisch zu N<sub>2</sub> umgesetzt werden. Im Rahmen der nicht-kontinuierlichen Systeme, die Einsatz im mobilen Sektor finden, sei der NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator genannt.<sup>[6]</sup> Hierbei wird im optimalen Fall NO an einem geträgerten Platinkatalysator zu

NO<sub>2</sub> oxidiert und an Bariumcarbonat in Form von Bariumnitrat gespeichert. In einer anschließenden fetten Phase wird das Bariumcarbonat zurück gebildet und NO an Rhodium zu N<sub>2</sub> reduziert.<sup>[7]</sup> Auch hier sind die notwendigen Regenerationsphasen mit erhöhtem Kraftstoffverbrauch ein Nachteil.

Der Abgasstrang moderner Dieselmotorkraftfahrzeuge besteht aus mehreren Segmenten, die nötig sind um eine effiziente Verminderung aller auftretenden Schadstoffe zu gewährleisten. Dieser ist beispielhaft in Abbildung 2 gezeigt.



**Abbildung 2:** Prinzipielle Darstellung eines Dieselmotorkraftfahrzeugs-Abgasstrangs.<sup>[8]</sup>

Das erste Segment, das der Abgasstrom nach dem Motor passiert, ist ein Oxidationskatalysator. Moderne Oxidationskatalysatoren bestehen aus keramischen oder metallischen Wabenkörper mit bis zu 400 cpsi, die mit einem aktiven Komponentengemisch aus Pt/Pd auf Aluminiumoxid beschichtet sind. Der Oxidationskatalysator sorgt für die Umsetzung von CO und organischen Komponenten zu CO<sub>2</sub> und Wasser. Nach dem Oxidationskatalysator folgt für gewöhnlich ein Partikelfilter.<sup>[9]</sup> Über geeignete Wahl der Anordnung der Filterkanäle verbunden mit hoher Porosität und Wahl des Wandmaterials (etwa Siliziumcarbid, SiC) wurde die Entwicklung des Partikelfilters in den letzten Jahren vorangetrieben.<sup>[10]</sup> Moderne Partikelfilter zeichnen sich durch einen geringen Gegendruck selbst bei Beladung mit Partikeln, einer guten mechanischen Robustheit sowie einer guten thermischen Leitfähigkeit aus, die die „hot spot“ Bildung bei der Regeneration des Partikelfilters vermeidet. Die Filterwirkung steigt mit wachsendem Filterkuchen an, bis ein maximaler Gegendruck erreicht und der Filterkuchen entfernt wird. Dies geschieht durch Abbrand des Rußes über zusätzliches Einspritzen von Treibstoff oder dem Erhitzen mit elektrischer Energie. Letzteres hat den Vorteil, dass in der Regenerationsphase des Filters

eine geringere Partikelemission zu verzeichnen ist. Nachdem der Gasstrom den Filter passiert hat, wird über eine Düse das Reduktionsmittel in den Strom eingespritzt und erreicht danach den SCR-Katalysator. Der Aufbau dieses Katalysators und die damit einhergehenden chemischen Reaktionen werden in 1.4 beschrieben. Ein optionaler, endständiger Katalysator auf Edelmetallbasis sorgt für die Oxidation von unverbrauchtem Ammoniak.

Die Verwendung moderner Abgasnachbehandlungsverfahren kann unterschiedliche Auswirkungen auf den im Gasstrom verbleibenden Anteil schädlicher Komponenten haben. So können Oxidationskatalysatoren und Partikelfilter zwar einen Teil der emittierten Partikel entfernen, sorgen aber für gewöhnlich nur für eine Verschiebung des durchschnittlich emittierten Partikeldurchmessers in Bereiche der Nanopartikel.<sup>[2c]</sup> Wird die Regeneration eines Partikelfilters mit der zusätzlichen Verbrennung von Treibstoff erreicht, kommt es zu einer Anreicherung der im Treibstoff enthaltenen Zusätze in den Partikeln.

Allgemein sind entgegen dem heutigen Standard die Beurteilung der Emission anhand der chemischen Zusammensetzung, der Partikelanzahl und deren Verteilung über den Durchmesser nötig. Der Grund hierfür liegt darin, dass deren Masse nicht mit der Anzahl der emittierten Partikel korreliert, die heutzutage in den gesetzlichen Verordnungen zur Beurteilung der Schädlichkeit herangezogen wird. Hier muss der Fokus vor allem den Partikeln mit einem Durchmesser von ungefähr 100 nm gelten.

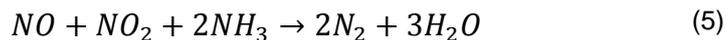
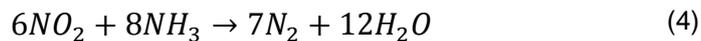
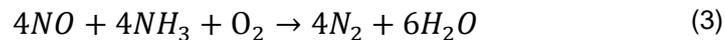
Mit der voranschreitenden Regulierung der Emissionsgrenzen wird zudem die verminderte Emission von Partikeln bei Ottomotoren angestrebt. Die Verbrennung des Treibstoffs in einem fetten Sauerstoff-Treibstoff-Gemisch führt zur Bildung von Rußpartikeln und unter Umständen zur unvollständigen Verbrennung. Die Reduzierung der Emissionen wird hierbei vor allem über eine optimierte Verbrennung im Motor und über Abgasnachbehandlungssysteme erzielt. Hinsichtlich der Motorsteuerung sind Parameter wie Druck, Temperatur, Einspritztechnik, Treibstoffzusammensetzung<sup>[11]</sup> und die Verweilzeit im Motor zu optimieren. Die Rußbildung setzt hier mit der Pyrolyse des Treibstoffs bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen ein. Durch Dehydratisierung und Zersetzung bilden sich kleine Partikelkeime. Durch die voranschreitende Keimbildung können sich größere Aggregate bilden. Mit wachsender Oberfläche schließen sich diese durch Koagulation zusammen. Die Bildung dieser Partikel kann früh durch Oxidation unterbunden werden, die in Gegenwart von Hydroxylradikalen, Sauerstoff und NO auftreten kann. Dies resultiert in einer reduzierten Partikelzahl und -größe.

## 1.4 Selektive katalytische Reduktion (SCR)

Im Rahmen der selektiven katalytischen Reduktion werden Ammoniak, Harnstoff und Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel eingesetzt. Die Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel erzielt bisher aber nicht die gewünschten Umsatzwerte.<sup>[12]</sup> Ammoniak ist toxisch und ist im Gegensatz zu Feststoffen oder Flüssigkeiten schwer handzuhaben. Abhilfe schafft die Verwendung von Harnstoff. Der wesentlich ungiftigere Harnstoff wird dafür in Wasser gelöst (AdBlue™) und im Abgasstrang erhitzt, wodurch Ammoniak freigesetzt wird.



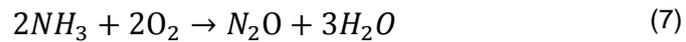
Die Reduktion der Stickoxide zu molekularem Stickstoff läuft nach folgenden Gleichungen ab.



Ist ein Verhältnis von 1:1 hinsichtlich Stickstoffmonoxid:Stickstoffdioxid (NO:NO<sub>2</sub>) gegeben, kann die sogenannte „Fast SCR“ Reaktion ablaufen. Diese zeichnet sich durch gute Umsatzraten über ein weites Temperaturfenster aus. Vorgeschaltete Oxidationskatalysatoren in Kombination mit moderner Sensorik sorgen daher für das optimale Verhältnis. Wird hingegen ein zu großer Anteil zu Stickstoffdioxid oxidiert, geht damit ein erhöhter Ammoniakverbrauch einher.

Bei hohen Temperaturen kann als unerwünschte Nebenreaktion die Oxidation von Ammoniak auftreten.<sup>[13]</sup>





Bei Verwendung Vanadium-basierter Katalysatoren hängt die Tendenz zur Oxidation von Ammoniak stark von der Zusammensetzung des Katalysators ab. Generell steigt der Grad der Oxidation mit dem Anteil an Vanadium auf dem Katalysator sowie mit der Temperatur. Außerdem ist eine maximale Temperatur von 700 °C nicht zu überschreiten, da  $\text{V}_2\text{O}_5$  in diesem Temperaturbereich flüchtig wird. Zudem sind Treibstoffe mit niedrigem Schwefelgehalt zu bevorzugen. Vanadium ist in der Lage, Schwefel zu  $\text{SO}_3$  zu oxidieren, der mit Ammoniak zu  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  reagieren kann und den Katalysator deaktiviert.<sup>[14]</sup>

## 1.5 Definition des Begriffs Partikel

Für den in der Abgaskatalyse verwendeten Begriff Partikel gibt es verschiedene, nicht einheitliche Definitionen.<sup>[1a]</sup> Eine mögliche Definition bezieht sich auf die Partikeldurchmesser der emittierten Bestandteile. Danach versteht man unter diesem Begriff zum Beispiel Rußpartikel mit einem Durchmesser kleiner 5 µm. Im Rahmen von Umweltverordnungen trifft man häufig auf die Begriffe PM10 und PM2.5, die sich jeweils auf Partikel mit einem Durchmesser kleiner 10 µm bzw. 2,5 µm beziehen. Besondere Aufmerksamkeit schenkt man auch sogenannten ultrafeinen Partikeln (ultra fine particulate matter) bzw. Nanopartikeln mit einem Durchmesser kleiner 100 nm.

Diese Begriffe geben jedoch nur eine grobe Einordnung der betrachteten Partikelemission. Faktoren wie die chemische Zusammensetzung, der Phasen-zustand und die Größenverteilung sind zu betrachten. Diese Faktoren haben unterschiedliche toxische Wirkungen auf die Umwelt, wobei diese nicht immer direkt mit dem Auftreten einer gewissen physikalischen Zusammensetzung der Partikel in Zusammenhang gebracht werden können. Das wissenschaftliche Verständnis dieser Zusammenhänge ist sehr komplex, weshalb noch nicht alle Fragestellungen geklärt sind. Die Detektion und Analyse der emittierten Partikel hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Auswirkung bedarf zudem spezieller Apparaturen. Zum einen ist es möglich, die zu untersuchenden Partikel an einem Filter abzuscheiden, zu sammeln und anschließend hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften zu analysieren. In situ-Methoden

müssen zunächst auf den zu untersuchenden Aufbau angepasst werden. Dies erlaubt die Analyse der Wechselwirkung der Partikel mit dem umgebenden Abgasstrom. So kann die Anzahl der Partikeln gemessen werden, indem der Abgasstrom an einem optischen Aufbau vorbei geführt und über die optische Brechung der verwendeten Lichtquelle analysiert wird. Zu kleine Teilchen werden hierbei über verschiedene Methoden zur inhomogenen Keimbildung angeregt, um diese analytisch zu erfassen. Werden die Partikel in einem elektrischen Feld aufgeladen, können diese über die gegebene Stromstärke detektiert werden, die in Relation zur Partikelgröße steht. So lässt sich die Verteilung der Partikeldurchmesser eines Abgasstroms analysieren.

Unter den Begriff Partikel fallen zum Beispiel Graphit, organische Fragmente, Aerosole und Staubpartikel anorganischen Ursprungs.<sup>[2c]</sup> Im Verbrennungsmotor treten diese bevorzugt an Stellen nach der Verbrennung auf, an denen sie aufgrund niedriger Temperaturen kondensieren können. Hier ist ihr Ursprung hauptsächlich der verwendete Treibstoff und dessen Zusätze sowie das verwendete Schmieröl. Während der Verbrennung bilden sich über komplizierte Mechanismen die gefährlichen Bestandteile. So entstehen reaktive organische Komponenten durch die Pyrolyse im Motor. Tritt Sättigung ein, entstehen die ersten Kondensationskeime. Durch die hohen Konzentrationen kann schnell ein Partikelwachstum eintreten. Bei zu geringer Temperatur, lokalem Sauerstoffmangel und kurze Kontaktzeiten im Motor kann eine unvollständige Verbrennung dieser Partikel eintreten. Vorhandener Schwefel kann die Keimbildung des Rußes beschleunigen. Es ist zu beachten, dass bei Betrachtung von Verbrennungsmotoren vor allem Dieselmotoren untersucht werden, da bei diesen die Emission von Partikeln beträchtlich höher ist als bei Ottomotoren.<sup>[2c]</sup> Mit Vorschreiten der Regulationen des Emissionsausstoßes wurden Grenzwerte hinsichtlich der Emission von Partikeln bereits eingeführt.

### **1.6 Oxidation organischer Komponenten an Vanadium**

In modernen Dieselmotoren wird der Treibstoff in die Verbrennungskammer eingespritzt und mit Sauerstoff vermischt. Sobald sich ein zündfähiges Gemisch bildet, wird weiterer Treibstoff eingespritzt. Der Treibstoff verbrennt, die Temperatur steigt und bildet in sauerstoffreichen Gebieten Stickoxide und in sauerstoffarmen Gebieten Ruß. Das Zylindervolumen vergrößert sich und senkt so die Temperatur. Durch kinetische Hemmung findet die Rückreaktion der Stickoxide nur teilweise statt. Der Ruß hingegen kommt in Kontakt mit Sauerstoff

und wird oxidiert. Das Auftreten von schädlichen Stickoxiden, Ruß und durch partielle Oxidation entstehendes Kohlenstoffmonoxid hängt sowohl im Ottomotor als auch im Dieselmotor stark von der vorherrschenden Sauerstoffkonzentration und der Temperatur ab. Auch beim Dieselmotor sind daher geeignete Betriebsparameter des Motors sowie eine effiziente Abgasnachbehandlung nötig.

Treten die organischen Komponenten in Kontakt mit einem Vanadiumkatalysator so werden diese zu Kohlenstoffmonoxid bzw. Kohlenstoffdioxid oxidiert.<sup>[15]</sup> Dies gilt sowohl für organische Komponenten wie Propen oder Toluol, als auch für Ruß. Tendenziell scheint wie im Rahmen der selektiven katalytischen Reduktion ein höherer Vanadiumgehalt den Umsatz zu verbessern, sofern das Vanadium gut auf der Katalysatoroberfläche verteilt ist. Der Umsatzgrad nimmt hierbei generell mit der Temperatur zu.<sup>[16]</sup>

Dabei scheint die partielle Oxidation zu CO trotz Sauerstoffüberschuss bevorzugt zu sein. Wird die selektive katalytische Reduktion in Anwesenheit von organischen Komponenten durchgeführt, so scheinen sich diese an vergleichbaren Zeolith-Systemen zu beeinflussen.<sup>[17]</sup> Aber auch an Vanadium basierten Systemen kann dies Auswirkungen haben, speziell da die Anwesenheit von NO<sub>2</sub> die Oxidation fördern kann.<sup>[18]</sup>

Für die simultane Umsetzung von Stickoxiden und organischen Komponenten eignen sich neben Vanadium basierten Katalysatoren auch andere Elementzusammensetzungen.<sup>[19]</sup> Eine hohe Aktivität bei der selektiven katalytischen Reduktion, sowie die gleichzeitige vollständige Oxidation organischer Komponenten zu CO<sub>2</sub> auch bei tieferen Temperaturen zeigen Systeme auf Eisen- und Manganbasis. Jedoch sind diese Systeme weniger selektiv hinsichtlich der Emission von N<sub>2</sub> in einer SCR Reaktion sowie anfällig für Katalysatorgifte wie Schwefel und chlorierte Verbindungen.

## **1.7 Zusammensetzung der verwendeten Katalysatoren**

Moderne Katalysatoren für die selektive katalytische Reduktion von NO<sub>x</sub> mit NH<sub>3</sub> an V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verwenden Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) als Trägermaterial. Dieses bietet eine hinreichend große spezifische Oberfläche und im Vergleich zu anderen Trägeroxiden eine optimale Wechselwirkung zur aktiven Spezies.<sup>[20]</sup> Titandioxid tritt in drei Modifikationen auf. Industrielle Bedeutung haben hierbei nur die Modifikationen Anatas und Rutil. Anatas besitzt im Vergleich zum Rutil eine wesentlich höhere spezifische Oberfläche, wandelt sich aber ab einer Temperatur von

450 °C in das thermisch stabilere Rutil um. Um diesen Modifikationswechsel zu vermeiden, werden während der Katalysatorsynthese Strukturstabilisator zugegeben. Hierzu kommen Wolfram-, Molybdän- und Siliziumoxide in Frage. Mit Gewichtsanteilen von 5-10% sorgen diese für eine thermische Stabilität der Anatas-Phase bis Temperaturen über 700 °C. Siliziumdioxid und Wolframtrioxid als Strukturstabilisatoren haben zudem einen positiven Einfluss auf die spezifische Oberfläche.<sup>[21]</sup> Katalysatoren mit Strukturstabilisatoren zeigen zudem eine geringere Tendenz zur NH<sub>3</sub>-Oxidation sowie eine verbesserte Stabilität gegenüber der Desaktivierung durch Alkalimetalle bzw. Schwefel.<sup>[21c, 22]</sup> Bei Verwendung von Vanadium als aktive Komponente hat sich gezeigt, dass die katalytische Aktivität am höchsten ist, sofern auf dem Trägeroxid eine Monolage der Vanadylspezies aufgetragen wird.<sup>[23]</sup> So wurde gezeigt, dass die katalytische Aktivität sich erhöht, wenn die aktive Komponente auf dem Trägermaterial gut verteilt wird. Liegt Vanadium hingegen im Überschuss vor und bildet kristalline Bereiche aus, führt dies zu einer Verringerung der Aktivität.<sup>[21a]</sup> Zudem hat die Präparationsmethode Auswirkung auf die Aktivität und Selektivität.<sup>[24]</sup> Zum katalytischen Einsatz kommen entweder Wabenkörper aus Vollextrudaten der beschriebenen Zusammensetzung oder Cordierit-Wabenkörper, auf denen der Katalysator aufgetragen wurde.

Neben den in dieser Arbeit verwendeten Vanadium-Katalysatoren kommen auch kommerzielle Katalysatoren auf Platin-Basis oder Zeolithe<sup>[25]</sup> zum Einsatz. Platinkatalysatoren sind nur im Tieftemperaturbereich interessant,<sup>[26]</sup> Zeolithe hingegen im Hochtemperaturbereich.<sup>[27]</sup>

### 1.8 Herstellungsverfahren der Katalysatoren

Im Rahmen der selektiven katalytischen Reduktion an Vanadium-basierten Systemen ist die Trockenimprägnierung (Incipient Wetness Impregnation, IWI) eine gängige Methode zur Herstellung des Katalysators mit geeigneten chemischen Eigenschaften. Die Anwendung dieser Methode wird zur Herstellung eines Katalysators mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung, wie der des kommerziellen Vergleichskatalysators, verwendet. Hierbei wird die aufzubringende Komponente in so viel Lösungsmittel dispergiert, wie das Trägermaterial an Porenvolumen zur Verfügung stellt.<sup>[14]</sup> Durch Kapillarkräfte wird die Precursorlösung beim Aufbringen in die Poren gesogen und nach Trocknung verbleibt eine gleichmäßige Verteilung der aufzubringenden Komponente.

Zur Verfügung stehen verschiedene Vorläuferverbindungen des Trägers, die sich im Zusatz und Konzentration an Strukturstabilisatoren und spezifischer Oberfläche unterscheiden. In getrennten Ansätzen wurden die gewünschten chemischen Zusammensetzungen aus unterschiedlichen Vorläuferverbindungen hergestellt. Durch die anschließende Charakterisierung und Messung der katalytischen Aktivität können Rückschlüsse auf die optimale Wahl der Ausgangsverbindungen getroffen werden. Zu Beginn der Diplomarbeit war nicht bekannt, dass der kommerzielle Katalysator zusätzlich Silizium beinhaltet.

Die Flammensprühpyrolyse stellt eine vielseitig einsetzbare und kostengünstige Möglichkeit dar, in einem Schritt eine Vielzahl von chemischen Produkten mit genau definierten Proportionen herzustellen. Das Ziel hierbei ist vor allem, Nanopartikel (Durchmesser zwischen 1 und 100 nm) zu synthetisieren, die etwa aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche und der hohen Dispersion anorganischer Komponenten eine optimale Grundlage für ein katalytisches System bilden.

Bei der Flammensprühpyrolyse werden metallorganische Vorläuferverbindungen der gewünschten Elemente in einem organischen Lösungsmittel mit hoher Verbrennungsenthalpie gelöst.<sup>[28]</sup> Die so erhaltene Lösung wird mit einer Methan/Sauerstoff Flamme verbrannt und die sich nach der Verbrennung bildenden Partikel an einem wassergekühlten Filter abgeschieden. Der Prozess der Partikelbildung durch Koagulations- und Sintervorgänge ist im vollen Umfang aus chemischer und physikalischer Hinsicht noch nicht verstanden. Zudem gilt es die Randbedingungen wie Temperatur und Geschwindigkeit, mit der die Precursorlösung in die Flamme gespritzt wird, zu beachten. Diese Randbedingungen beeinflussen, inwiefern das Partikelwachstum voranschreitet und welche Dimensionen die hergestellten Partikel besitzen. Dabei können auch schwer zu verdampfende Vorläuferverbindungen zum Einsatz kommen und Mehrkomponentensysteme mit einer nahezu beliebigen Zusammensetzung synthetisiert werden.

Zu beachten ist, dass alle gewählten Vorläuferverbindungen eine ausreichend gute Löslichkeit im gewählten Lösungsmittel besitzen und zudem ein Großteil der kommerziell zugänglichen metallorganischen Verbindungen des Vanadiums und Wolframs mit der Luftfeuchtigkeit reagieren und unlösliche Hydroxide und Oxide bilden. Außerdem muss darauf geachtet werden, dass mit höherer Verbrennungsenthalpie des Lösungsmittels ein erhöhter Anteil an Titandioxid in der Modifikation Rutil zu rechnen ist. Um die Bildung der entsprechenden Hydroxi-

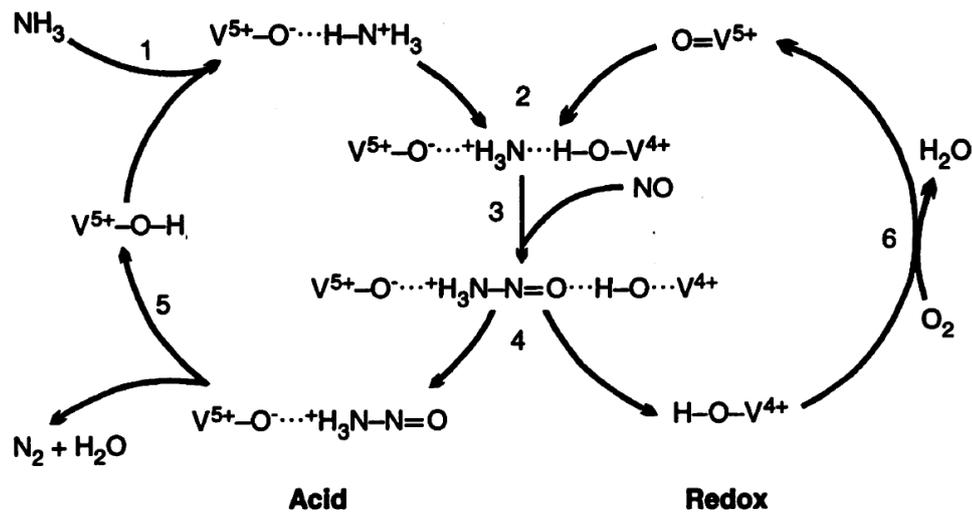
de/Oxide zu verhindern, ist es nötig bis zum Einspritzen in die Verbrennungsflamme den Kontakt zur Luft zu vermeiden.

### 1.9 Mechanismus der Reduktion bzw. Oxidation

Der Mechanismus der selektiven katalytischen Reduktion wurde in den vergangenen Jahren intensiv diskutiert.<sup>[29]</sup> Grund hierfür ist die Uneinigkeit über die Relevanz von Brønsted- oder Lewis-Sauren-Zentren an der Oberfläche des Katalysators.

So zeigten Topsøe et al.<sup>[29a]</sup> (Abbildung 3), dass Ammoniak zunächst an ein V-Brønsted-Zentrum adsorbiert und nach Aktivierung durch ein benachbartes Lewis-Saures-Zentrum in der Lage ist mit Stickstoffmonoxid aus der Gasphase zu reagieren. Es bilden sich molekularer Stickstoff und Wasser. Sowohl Brønsted- als auch Lewis-Zentren werden im letzten Schritt zurückgebildet. Busca et al.<sup>[29b]</sup> gehen von einer Adsorption von Ammoniak an ein Lewis-Zentrum aus, das nach Protonentransfer in der Lage ist NO aus der Gasphase zu binden. Aus dem entstehenden Amid-Nitrosoamid-Komplex kann schnell molekularer Stickstoff und Wasser freigesetzt werden. Über die Oxidation mit Sauerstoff wird das Lewis-Zentrum zurückgebildet. Da Desaktivierungs-Experimente<sup>[30]</sup> besonders Auswirkung auf die Anzahl der Brønsted-Zentren zeigen und damit eine Verringerung der Aktivität des Katalysators einher geht, wird derzeit der Mechanismus nach Topsøe et al.<sup>[29a]</sup> bevorzugt.

Der Mechanismus der Oxidation von Kohlenwasserstoffen und Ruß ist bisher nicht bekannt. Es gibt jedoch erste Vorschläge.<sup>[18]</sup> Hier werden zwei mögliche Reaktionswege für einen V/Ti-Katalysator vorgeschlagen. Zum einen, dass Ruß über eine Carboxyl-Spezies am Vanadium zu CO und CO<sub>2</sub> umgesetzt wird oder zum anderen, dass NO von adsorbiertem atomarem Sauerstoff zu NO<sub>2</sub> oxidiert wird und NO<sub>2</sub> anschließend Ruß zu CO und CO<sub>2</sub> oxidiert.



**Abbildung 3:** Mechanismus der selektiven katalytischen Reduktion nach Topsøe et al.<sup>[29a]</sup>

## 1.10 Zielsetzung dieser Diplomarbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, eine Grundlage für das tiefere Verständnis der Oxidation von flüchtigen organischen Komponenten an Vanadium-basierten Katalysatorsystemen zu schaffen. Zudem wurde die Auswirkung der Anwesenheit von Propen auf das Umsatzverhalten bei der SCR Reaktion untersucht. Des Weiteren wurde die Oxidation von Ruß untersucht, der mit einem Dieselmotor auf den Wabenkörper aufgebracht wurde.

Um dies zu erreichen, werden zwei der in der Literatur am häufigsten verwendeten Syntheserouten gewählt, um eine Basis für die anschließende Charakterisierung und für die Messungen der katalytischen Aktivität zu bilden. Unter anderem wird der Einfluss der Anwesenheit von  $\text{SiO}_2$  auf die Oxidation von Kohlenwasserstoffen bzw. die Reduktion von Stickoxiden überprüft. Zum Vergleich liegt ein Katalysator, bereitgestellt von der Firma MAN (München, Deutschland), mit gleicher chemischer Zusammensetzung vor, der für Kraftfahrzeuge mit Euro 6 Norm im kommerziellen Rahmen zum Einsatz kommt.

Für die Trockenimprägnierung soll zum einen der Einfluss der Wahl der Vorläuferverbindung des Wolframs auf die chemischen Eigenschaften beleuchtet werden. Zum anderen wird die Verwendung von Oxalsäure auf eine gleichmäßige Verteilung des Vanadiums auf der Katalysatoroberfläche beim Hinzufügen untersucht.

Als zweite Methode wird die Flammensprühpyrolyse angewandt, um die Eignung dieser Methode auf Vanadium basierte Systeme zu untersuchen. Die durch diese Methode entstehende gleichmäßige Verteilung der aktiven Komponente auf dem Katalysator kann potentiell für hohe Aktivitäten bei den katalytischen Umsetzungen sorgen. Dies wird in der Literatur jedoch kontrovers diskutiert.

Für die Messungen der katalytischen Aktivität werden Gaszusammensetzungen gewählt, die es erlauben, die Eignung der Katalysatoren für den realen Einsatz zu beurteilen. Zunächst werden Gaszusammensetzungen verwendet, die bei der selektiven katalytischen Reduktion typisch sind. Des Weiteren wird ein Propen-haltiges Gasgemisch über den Katalysator geleitet, um anhand dieses Modellgases die Fähigkeit des Katalysators zur Oxidation von organischen Komponenten und das hieraus entstehende CO:CO<sub>2</sub> Verhältnis zu ermitteln. Abschließend ist geplant Gasmischungen, die in der selektiven katalytischen Reduktion auftreten, mit Propen zu kombinieren, um die Auswirkung auf die Umsatzaktivität der beiden Teilprozesse aufeinander zu beurteilen. Hier ist vor allem der Einfluss von NO<sub>2</sub> auf die Oxidationsaktivität des Katalysators zu untersuchen. Zudem sollen verrußte Katalysatoren einer temperaturprogrammierten Desorption unterzogen werden, um Einblicke in die Fähigkeit zur Rußoxidation zu gewinnen.

Komplementär werden die strukturellen Eigenschaften von den relevanten Proben mit gängigen Charakterisierungsverfahren ermittelt, um Rückschlüsse auf die Oberflächenbeschaffenheit zu gewinnen. Unter anderem wird die chemische Umgebung des Vanadiums untersucht, sowie die Modifikationsumwandlung des Titandioxids mit steigender Temperatur, um sicherzustellen, dass die verwendeten Katalysatoren für den Anwendungsbereich geeignet sind.

## 2 Experimentelles

### 2.1 Synthese

#### 2.1.1 Trockenimprägnierung (Incipient Wetness Impregnation, IWI)

Für die Syntheseroute der Trockenimprägnierung wurde das nötige Volumen zum Imprägnieren des jeweiligen katalytischen Trägers zunächst durch Benetzung eines abgewogenen, getrockneten Trägermaterials mit destilliertem Wasser ermittelt. Dabei wurden jeweils 1,0 g des Trägermaterials eingewogen und benetzt. Die Vorläuferverbindung der aufzutragenden Komponente wurde in der ermittelten Menge destilliertem Wasser gelöst und gleichmäßig auf das Trägermaterial aufgebracht. Nach guter Durchmischung wurde das Material über Nacht im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet und danach 5 Stunden bei 550 °C im Kalzinierofen behandelt.

Für die Katalysatoren ohne Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) wurde als Trägermaterial Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ , Anatas, Alfa Aesar, Ward Hill, USA) gewählt. Dieses wurde zunächst gemörsert und anschließend bei 450 °C für 5 Stunden im Kalzinierofen behandelt. Anschließend wurde durch Benetzung mit destilliertem Wasser das aufzutragende Volumen ermittelt. Hierbei nahm 1,0 g  $\text{TiO}_2$  11-12 Tropfen  $\text{H}_2\text{O}$  auf. In einem ersten Schritt sollte  $\text{WO}_3$  auf den Katalysator aufgetragen werden. Hierzu wurde in zwei getrennten Ansätzen Wolframsäure ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ , Fluka, Buchs, Schweiz) oder Ammoniummetawolframat ( $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot x(\text{H}_2\text{O})$ , Fluka) verwendet. Da sich Wolframsäure nur unter basischen Bedingungen löst, wurden bei diesem Ansatz wenige Tropfen Ammoniak zu 2,44 g Wolframsäure gegeben, die Lösung gerührt bis die Trübung beseitigt war und anschließend auf 17,80 g Träger getropft. Nach Trocknen über Nacht und Kalzinieren bei 550 °C für 5 Stunden wurde erneut das nötige Volumen mit destilliertem Wasser ermittelt. Das Auftragen der Vanadium Komponente erfolgte mit Ammoniumvanadat ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , Merck, Darmstadt, Deutschland). Da dies eine schlechte Wasserlöslichkeit besitzt, wurde ungefähr dasselbe Volumen Oxalsäure ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , Aldrich, St. Louis, USA) zu 0,92 g Ammoniumvanadat gegeben, in 1/3 der zu verwendenden Menge destilliertem Wasser gelöst und kurz erhitzt. Nach dem sichtbaren Farbumschlag und dem Ende des Austretens von  $\text{CO}_2$  wurde die Lösung mit dem restlichen destillierten Wasser versetzt und auf den wolframhaltigen Träger getropft. Nach guter Durchmischung wurde über Nacht getrocknet und bei 550 °C für 5 Stunden kalziniert. Das erhaltene Katalysator-

pulver wurde anschließend mit zwei Sieben auf eine einheitliche Korngröße (100 – 200 µm) gebracht.

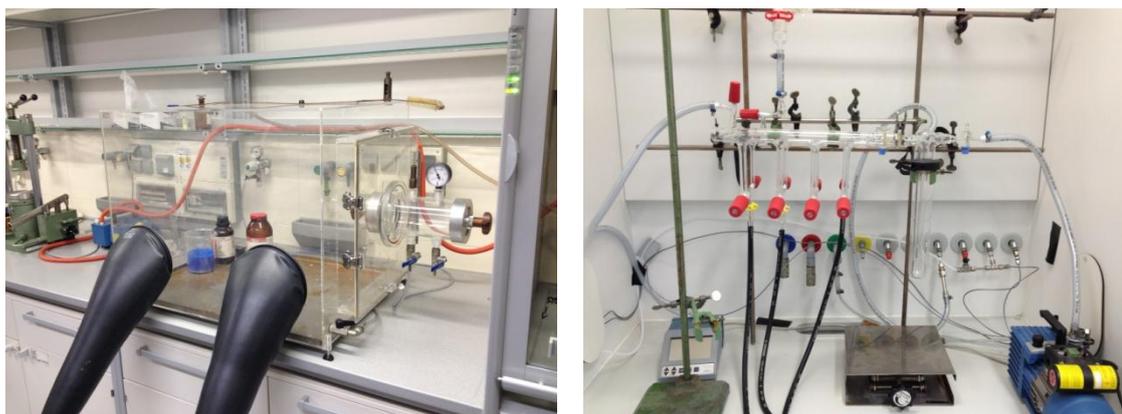
In einem weiteren Ansatz wurde 17,82 g TiO<sub>2</sub> Trägermaterial (Anatas, Alfa Aesar) nach derselben Vorbehandlung mit 2,41 g Ammoniummetawolframat ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>x(H<sub>2</sub>O), Fluka) verstärkt. Die wässrige Lösung des Precursors wurde mit verdünnter Essigsäure auf einen pH-Wert zwischen 4-5 eingestellt um eine optimale Wechselwirkung des Trägers mit dem Precursor zu erreichen. Nach gleichmäßiger Zugabe wurde der erhaltene Träger über Nacht getrocknet und 5 Stunden bei 550 °C kalziniert. In einem zweiten Schritt wurde wie zuvor beschrieben die Vanadium Komponente über eine wässrige Lösung aus 0,93 g Ammoniumvanadat (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, Merck) und Oxalsäure (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Aldrich) aufgetragen. Der erhaltene Katalysator wurde über Nacht getrocknet, 5 Stunden bei 550 °C kalziniert und auf eine einheitliche Korngröße (100 – 200 µm) gebracht.

Zum weiteren Vergleich wurde ein Katalysator mit einem Zusatz von SiO<sub>2</sub> hergestellt. Als Träger diente Cristal Activ™ DT-58 (Cristal Global, Thann, Frankreich) mit einer angegebenen Zusammensetzung aus 9,1% WO<sub>3</sub> und 10,5% SiO<sub>2</sub> auf TiO<sub>2</sub>, sowie einer angegebenen spezifischen Oberfläche von 108 m<sup>2</sup>/g. Bei diesem wurde wie beschrieben das benötigte Volumen mit destilliertem Wasser bestimmt und Vanadium mit 0,92 g Ammoniumvanadat (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, Merck) und Oxalsäure (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Aldrich) auf 19,2 g Trägermaterial aufgetragen. Anschließend wurde der so erhaltene Katalysator über Nacht getrocknet, bei 550 °C für 5 Stunden kalziniert und auf eine einheitliche Korngröße (100 – 200 µm) gebracht.

### 2.1.2 Flammensprühpyrolyse (Flame Spray Pyrolysis, FSP)

Für die Vorbereitung der kommerziell erhaltenen Vorläuferverbindungen wurde eine Flowbox und Schlenktechnik verwendet (Abbildung 4). Um die Vorläuferverbindungen vor H<sub>2</sub>O zu schützen kam eine Flowbox der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Feldmann (Karlsruher Institut für Technologie, KIT-IAC), die kontinuierlich mit Stickstoff gespült wurde zum Einsatz. In dieser wurden die Vorläuferverbindungen in Schlenkkolben überführt und in wasserfreiem Toluol verdünnt. Anschließend wurden die Kolben an eine Schlenkapparatur angeschlossen, die gesamte Apparatur jeweils drei Mal evakuiert und mit Stickstoff geflutet und anschließend die berechneten Mengen im Stickstoffgegenstrom in einen separaten Kolben überführt. Die Lösung wurde weiter mit Toluol (wasserfrei) verdünnt um durch die so erhaltene geringe Molarität (0,46 mol/L) ein mögliches Verstop-

fen der Sprühnadel an der Flammensprühpyrolyse Apparatur zu vermeiden. Diese Prozedur wurde jeweils zeitnah vor der Durchführung der Synthese ausgeführt. Die gelösten Vorläuferverbindungen waren in den Schlenkkolben unter Stickstoffatmosphäre lagerbar und zeigten auch nach mehrfacher Entnahme nur wenige Zerfallsprodukte. Aus den Kolben mit der bereitgestellten Zusammensetzung an Precursoren wurden jeweils 50 mL der berechneten Lösung entnommen und an der Flammensprühpyrolyse Anlage umgesetzt.



**Abbildung 4:** Links: Zur Synthese verwendete Flowbox. Rechts: Schlenkline zum Umfüllen feuchtigkeitsempfindlicher Verbindungen unter Schutzgas.

Hierzu wurden 10 g  $W(OEt)_5$  in 15 mL Toluol (wasserfrei) und 25 g  $VO(O^iPr)_3$  (96%) in 30 mL Toluol (wasserfrei) verdünnt. Für die Vorbereitung von 50 mL einer 0,46 molaren Precursorlösung wurden 0,14 mL  $VO(O^iPr)_3$ /Toluol-Mischung, 0,22 mL  $W(OEt)_5$ /Toluol-Mischung, 6,5 mL  $Ti(O^iPr)_4$  und 43,1 mL Toluol (wasserfrei) zusammen gegeben.

Die verwendete Apparatur ist in Abbildung 5 gezeigt.



**Abbildung 5:** Aufbau der FSP Anlage.

Eine 50 mL Spritze wurde mit der vorbereiteten Lösung der Precursoren gefüllt, in der Dosiervorrichtung (World Precision Instruments, Sarasota, USA) befestigt und über einen Schlauch mit aufgesetzter Nadel mit der Verbrennungszone verbunden. So wurde ein kontinuierlicher Strom von 5 mL/min zur Verbrennungszone gefördert und mit einem 5 L/min Sauerstoffstrom dispergiert. Es kam zu einem Druckabfall von 3 bar nach Austritt aus der Nadel. Die Verbrennungsflamme wurde mit Hilfe einer Methan/Sauerstoffflamme entzündet. Diese wurde mit 0,75 L/min Methan und 1,6 L/min Sauerstoff erzeugt. Die durch die Verbrennung entstandenen Partikel wurden über eine nachgeschaltete Vakuumpumpe (R 5, Busch, Maulburg, Deutschland) angesaugt und an einem Glasfaserfilter (Whatman™, 240 mm) ca. 59 cm über der Nadelöffnung aufgefangen. Dieser Filter wurde nach jeweils 100 mL verbrannter Lösung gewechselt. Der so erhaltene Katalysator wurde vorsichtig vom Filter abgelöst, gewogen und mittels sieben von verbleibenden Rückständen des Glasfilters befreit. Anschließend wurde der Katalysator bei 550 °C im Muffelofen 5 Stunden behandelt um eine vollständige Zersetzung der organischen Verbindungen zu gewährleisten.

Ziel der Synthese war die Herstellung eines Katalysators mit ähnlicher Zusammensetzung wie die der kommerziellen Probe. Zu diesem Zeitpunkt war nicht

bekannt, dass die kommerzielle Probe Silizium beinhaltet, weswegen eine entsprechende Vorläuferverbindung nicht beigemischt wurde. Verwendet wurden  $\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  (Alfa Aesar),  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  (Merck) und  $\text{W}(\text{OEt})_5$  (Alfa Aesar) in Toluol (wasserfrei, Merck). Vorallem die Vorläuferverbindung des Vanadiums und des Wolframs zeigen eine bemerkbare Reaktivität mit Wasser, mit den geeigneten Apparaturen waren diese jedoch sicher handhabbar. Aus 100 mL der hergestellten Precursorlösung mit insgesamt 0,46 mol/L ergeben sich theoretisch maximal 4 g Katalysator. Hieraus wurden im Schnitt 1,82 g Katalysator erhalten.

### 2.1.3 Kommerzielle Probe

Zum Vergleich dient eine kommerzielle Probe, die im Rahmen der Euro VI Norm Anwendung findet. Zur Verfügung stand ein Katalysator, der laut Hersteller eine Zusammensetzung aus 2 Gew-%  $\text{V}_2\text{O}_5$  und 9 Gew-%  $\text{WO}_3$  aufgetragen auf  $\text{TiO}_2$  besitzt. Der Katalysator wurde vollextrudiert und besitzt einen Durchmesser von 2,54 cm bei einer Länge von 15 cm. Die Kanaldichte beträgt 400 cpsi (Kanäle pro Inch<sup>2</sup>, channels per square inch). Um für die vorhandenen Testapparaturen geeignete Dimensionen zu schaffen, wurde die kommerzielle Probe auf eine Länge von 5 cm gekürzt.

## 2.2 Charakterisierung

### 2.2.1 $\text{N}_2$ -Physisorptionsmessungen nach der BET-Methode

Die Messungen zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen wurden an einem Belsorp Mini II (Bel Japan Inc., Osaka, Japan) durchgeführt. Die Probe wurde zwei Stunden bei 300 °C im Vakuum aktiviert. Die spezifische Oberfläche wurde bei 77 K mit  $\text{N}_2$  durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm BelMaster nach der Brunauer-Emmett-Teller Methode (BET).<sup>[14, 31]</sup>

### 2.2.2 Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction, XRD)

Die Röntgendiffraktion wird zur Analyse kristalliner Phasen sowie zur Bestimmung der Partikelgröße verwendet.<sup>[32]</sup> Konstruktive Interferenz im Rahmen der Röntgenbeugung tritt ein, wenn Röntgenphotonen an Atomen in einem periodi-

schen Gitter gebeugt werden. Zur Phasenbestimmung ist es notwendig, die Gitterabstände der in der Probe enthaltenen kristallinen Phasen zu analysieren. Hierzu wird die Bragg'sche Regel verwendet:

$$n\lambda = 2d\sin\theta; n = 1, 2, \dots \quad (9)$$

Mit  $\lambda$  gleich der Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $d$  als Abstand zwischen den Kristallebenen und  $\theta$  gleich dem Winkel zwischen der eintretenden Strahlung und der Normale zur Reflexionsebene. Wird der Beugungswinkel  $2\theta$  gemessen ist jedem gemessenen Reflex ein Kristallebenenabstand zuzuordnen. Diese sind charakteristisch für die auftretenden Phasen und mit einer Datenbank abzugleichen. An kleinen Partikeln ist aufgrund von teilweiser destruktiver Interferenz eine Reflexverbreiterung erkennbar. Aus dieser Verbreiterung kann mit der Scherrer Formel der Partikeldurchmesser bestimmt werden:

$$\langle L \rangle = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (10)$$

Mit  $\langle L \rangle$  gleich dem Partikeldurchmesser senkrecht zur Reflexionsebene,  $K$  gleich einer Konstante,  $\lambda$  gleich der Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $\beta$  gleich der Reflexbreite und  $\theta$  gleich dem Winkel zwischen dem einfallenden Röntgenstrahl und der Normale der Reflexionsebene.

Die Röntgendiffraktogramme wurden am Institut für Katalysatorforschung und -technologie (IKFT) an einem PANalytical X'pert PRO (PANalytical, Almelo, Niederlande) aufgenommen. Die verwendete Kupferröhre wurde über einen 1,8 kW Generator betrieben. Zur Unterdrückung der  $K_{\alpha 2}$ -Strahlung wurde ein Nickelfilter verwendet. Bei jeder Messung wurde das Diffraktogramm von  $20^\circ$  bis  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) mit einer Schrittweite von  $0,017^\circ$  und 1 s Messzeit pro Messschritt aufgenommen. Während der Messung wurde die Probe kontinuierlich gedreht.

Die XRD-Messungen bei erhöhten Temperaturen wurden an der PDIFF-Beamline der Angström Quelle Karlsruhe (ANKA) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) durchgeführt. Rund 5 mg der Probe wurden hierzu in eine Quarzglas Kapillare ( $\varnothing$  1 mm) gegeben und auf beiden Seiten mit Quarzwolle fixiert. Die gefüllte Kapillare wurde in einen Probenhalter über ein Heißluftgebläse gespannt, das für eine homogene Erwärmung der gesamten Probe sorgte. Über die Kapillarenden war die Zufuhr von reaktiven Gasen möglich. Der aus dem Speicherring kommende Röntgenstrahl passierte die Probe mittig und wurde an dieser gestreut. Die Streureflexe wurden mit einem Flächendetektor erfasst. Die Datenerfassung dauerte für jede Messung 60 Sekunden.

### 2.2.3 Röntgenelektronenspektroskopie (XPS)

Aus Experimenten im Rahmen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie sind Informationen wie die elementare Zusammensetzung und der Oxidationszustand der Elemente zugänglich.<sup>[32]</sup> Diese Methode basiert auf dem photoelektrischen Effekt; ein Atom absorbiert ein Photon mit der Energie  $h\nu$ , so dass ein Valenzelektron mit der Bindungsenergie  $E_b$  mit der kinetischen Energie  $E_k$  emittiert wird.

$$E_k = h\nu - E_b - \varphi \quad (11)$$

Hierbei ist  $\varphi$  die Arbeitsfunktion des Spektrometers,  $h$  die Plank'sche Konstante sowie  $\nu$  die Frequenz der angeregten Strahlung. Abhängig von der verwendeten Quelle reicht die kinetische Energie der Photonen nur aus, um in die äußeren Schichten der zu untersuchenden Probe einzudringen. Gemessen wird die Intensität der Photoelektronen als Funktion der kinetischen Energie. Diese wird in die Bindungsenergie umgerechnet, da diese charakteristisch für ein Element ist.

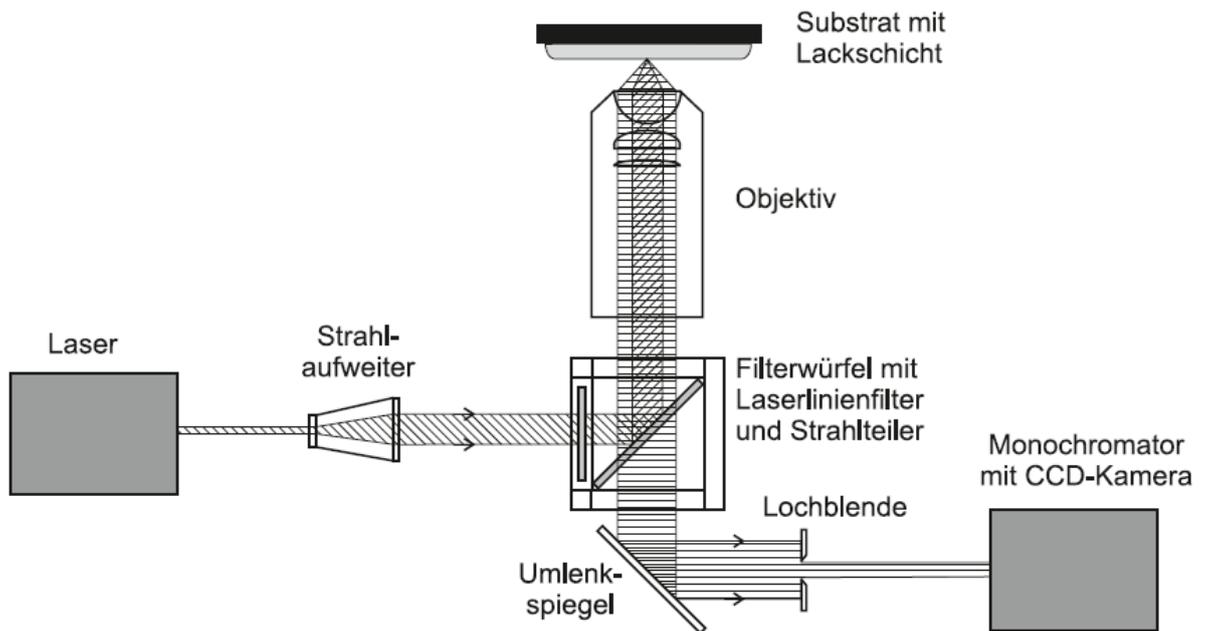
Die Messungen wurden am Institut für Angewandte Materialien – Energiespeichersysteme (IAM-ESS) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) durchgeführt. Die XPS-Charakterisierung wurde mit einem K-Alpha XPS-Spektrometer (ThermoFisher Scientific, East Grinstead, UK) durchgeführt. Zur Anregung wurde mikrofokussierte, monochromatisierte  $AlK_{\alpha}$ -Röntgenstrahlung verwendet (400  $\mu\text{m}$  Anregungsfleckdurchmesser). Während der Analyse wurde die Aufladung der isolierenden Proben mittels Elektronen mit 8 eV Energie und niederenergetischen Argon-Ionen kompensiert.

Die Datenerfassung und Auswertung wurde mit der Thermo Advantage Software durchgeführt.<sup>[33]</sup> Die Peakanpassung erfolgte dabei mit einer oder mehreren Voigt-Funktionen. Zur Quantifizierung wurde die Transmissionsfunktion des Analysators, die mittleren freien Weglängen der Photoelektronen sowie die Wirkungsquerschnitte für die Photoionisation nach Scofield berücksichtigt.<sup>[34]</sup> Alle Spektren wurden auf die Au  $4f_{7/2} = 84.0$  eV Gold-Photoelektronenlinie bzw. auf die C  $1s = 285.0$  eV Photoelektronenlinie von Kontaminationskohlenstoff referenziert. Die Energieskala wurde über die bekannten Photoelektronenlinien von metallischem Gold, Silber und Kupfer kalibriert. Die Energieauflösung bei einer Durchlassenergie von 50 eV ist 1.0 eV Halbwertsbreite der Ag  $3d_{5/2}$  Linie. Die experimentelle Unsicherheit beträgt  $\pm 0.2$  eV.

### 2.2.4 Raman Spektroskopie

Im Gegensatz zur Infrarot Spektroskopie beruht die Raman Spektroskopie auf der unelastischen Streuung von Photonen, die durch die angeregte Schwingung Energie verlieren.<sup>[35]</sup> Der Großteil des monochromatischen Lichtes das die Probe trifft, wird im Rahmen der Rayleigh Streuung ohne Energieaustausch die Probe passieren. Dies geschieht durch Anregung des Moleküls aus dem Grundzustand in einen instabilen, angeregten Zustand und der anschließenden Relaxation zurück in den Grundzustand. Findet ein Energieaustausch zwischen Photon und Molekül statt, so verbleibt das Molekül im ersten angeregten Schwingungszustand. Die hieraus folgende Veränderung der Frequenz des gestreuten Lichtes ist detektierbar und wird als Stokes Bande bezeichnet. Mit geringerer Wahrscheinlichkeit ist es möglich, dass ein angeregtes Molekül mit einem Photon wechselwirkt und über einen virtuellen Zustand in einen Zustand niedrigerer Energie übergeht. Dies ist als anti-Stokes Bande detektierbar. Durch die gute Einsetzbarkeit der Raman Spektroskopie unter in situ-Bedingungen findet die Methode großen Anklang in der Aufklärung katalytischer Prozesse. Jedoch besitzt die Methode den großen Nachteil, dass nur ungefähr eins von 1000 Photonen mit Molekülen so wechselwirkt, dass als Stokes- bzw. anti-Stokes-Bande detektierbar ist.

Die Raman Spektroskopie Messungen wurden am Lichttechnischen Institut (LTI) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) durchgeführt. Die Proben wurden zuvor über Nacht bei 100 °C im Ofen getrocknet. In Abbildung 6 ist eine schematische Anordnung des verwendeten Spektrometersaufbaus wiedergegeben.



**Abbildung 6:** Schematischer Aufbau des verwendeten konfokalen Raman Spektrometers. <sup>[36]</sup>

Als Strahlenquelle diente ein per Hochleistungsdioden angeregter Neodym:YAG Festkörper-Laser (HB-Laserkomponenten GmbH, Schwäbisch Gmünd, Deutschland) mit einer emittierten Wellenlänge von 1064 nm die mit einem nichtlinearen optischen Kristall frequenzverdoppelt wurde. Die optische Ausgangsleistung betrug ungefähr 5 mW. Über eine Strahlauflerung und einen Umlenkspiegel wurde der Strahlengang auf einen Laserlinienfilter (AHF analytentechnik AG, Tübingen, Deutschland) geleitet, wodurch das komplette Umgebungslicht und alle anderen Moden des Lasers herausgefiltert wurden. Der darauf folgende dichroitische Strahlteiler sorgte dafür, dass nur Ramanlinien mit einer Wellenlänge über 533 nm transmittiert wurden. Somit waren nur Reste der Laser-Emissionslinie auf der Detektorseite erkennbar. Die Laserstrahlung traf mit 40-facher Vergrößerung auf die Probe und wurde im Objektiv wiederum parallelisiert und auf den Strahlteiler geleitet. Die Fokussierung wurde zuvor mit einem Konfokalmikroskop (Eclipse TE2000-U, Nikon, Düsseldorf, Deutschland) durchgeführt. Über eine Lochblende mit einem Durchmesser von 100  $\mu\text{m}$  wurde der Strahl direkt auf den Monochromator (Triax 320, Horiba, Berlin, Deutschland) geleitet. Der Monochromator spreizte die einfallende Strahlung spektral auf und bildete das resultierende Ramanspektrum auf die in der Fokalebene montierte Kamera ab. Zum Einsatz kam eine Stickstoff gekühlte CCD-Kamera (Symphony LN<sub>2</sub> Detektor, Horiba). Um ein geeignetes Rausch-zu-Signal Verhältnis zu erreichen wurde für jedes Spektrum über 20 Messungen mit einer jeweiligen Belichtungszeit von 10 s pro Messung aufsummiert.

### 2.2.5 UV/Vis Spektroskopie

Mit Hilfe der UV/Vis Spektroskopie können elektronische Übergänge zwischen Orbitalen und Banden detektiert werden.<sup>[14]</sup> Hierbei wurde der UV- (< 400 nm) als auch der Vis-Bereich (400 – 800 nm) untersucht. Der NIR-Bereich (800 – 2500 nm) ist mit dem zur Verfügung stehenden Spektrometer nicht zugänglich. Dieser Bereich könnte weitere Rückschlüsse auf d-d Übergänge, sowie Metall-Metall Ladungstransfervorgänge liefern. Da bei der Untersuchung von Pulverproben Transmissionsmessungen benachteiligt sind, wurden die Experimente mit einem Messaufbau für die diffuse Reflektion durchgeführt. Nach der Schuster-Kulbelka-Munk Theorie besteht der Strahlengang nach passieren der Probe aus einem regulären sowie einem diffus reflektierten Anteil. Durch die Unabhängigkeit dessen vom einfallenden Winkel und der vorwiegend auftretenden diffusen Reflektion durch Streuvorgänge an mehreren Objekten erfolgt die Datenerfassung nach der SKM-Theorie.

Zur Aufnahme der UV/Vis-Spektren wurde ein Lambda 650 (PerkinElmer, Waltham, USA) verwendet. Die Proben wurden vor der Untersuchung über Nacht im Trockenschrank bei 80 °C dehydratisiert. Jedes Spektrum wurde von 190 – 800 nm mit einer Scandauer von 0,5 s pro Nanometer aufgezeichnet.

### 2.2.6 Transmissionselektronenmikroskopie (Transmission Electron Microscopy, TEM)

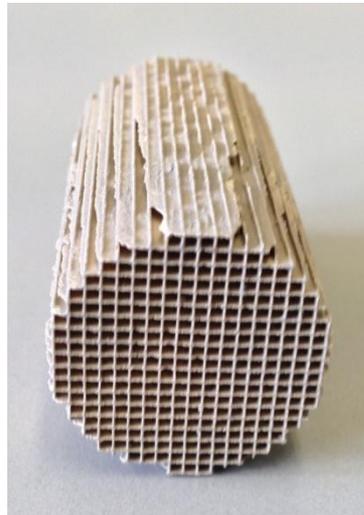
Aufgrund ihrer Wellenlänge von etwa 1 Å eignen sich Elektronen, um atomare Bereiche aufzulösen, die mit einem Lichtmikroskop nicht zugänglich sind.<sup>[32]</sup> Treffen Elektronen mit einer Energie von 100 – 400 keV auf eine Probe, kann ein Teil der auftreffenden Elektronen die Probe ohne Energieverlust passieren. Neben dieser Möglichkeit kann es zusätzlich zur Beugung von Elektronen an der Probe, sowie zur Bildung von Auger Elektronen oder Röntgenstrahlung kommen. Im Rahmen der Transmissionselektronenmikroskopie wird der Teil der Elektronen betrachtet, der die Probe passiert und anhand der Probendicke und –dichte eine zweidimensionale Projektion dieser erstellt. Aus dieser Projektion lassen sich die Partikelgestalt und der Partikeldurchmesser der zu untersuchenden Probe analysieren.

Zur Vorbereitung der Proben wurden diese in destilliertem Wasser aufgeschlämmt. Die TEM-Aufnahmen sind im Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) durch Frau Dr. Heike Störmer entstanden. Zum Einsatz kam ein Philips CM200 FEG/ST (200 kV).

## 2.3 Katalytische Untersuchung

### 2.3.1 Probenpräparation

Zur Beschichtung der Cordierit Wabenkörper (400 cpsi, Umicore, Hanau, Deutschland) mit 2,54 cm Durchmesser und 5,0 cm Länge wurden 6 g des Katalysators zunächst mit 10 mL Wasser vermischt und gemörsert. Nach Überführung in ein 100 mL Becherglas wurden 0,9 mL Dispersal P2 (Sasol Germany, <100 ppm SiO<sub>2</sub>) hinzugefügt und das Becherglas bis 1 cm unter dem Rand mit destilliertem Wasser befüllt. Die Suspension wurde anschließend 10 min im Ultraschallbad behandelt. Der Wabenkörper wurde jeweils von beiden Seiten ca. 3 Sekunden in die Suspension getaucht, die Kanäle frei geblasen und anschließend mit einem Heißluftföhn vollständig getrocknet. Dieser Vorgang wurde wiederholt bis ca. 2,9 g Katalysator auf dem Wabenkörper aufgebracht waren. Der Katalysator wurde anschließend 5 Stunden bei 550 °C kalziniert. Für die katalytischen Messungen wurde der beschichtete Wabenkörper mit Quarzwolle umwickelt und in einen Quarzglasreaktor überführt. Die Position des Katalysators im Quarzglasreaktor wurde so gewählt, dass ein möglichst kleiner Temperaturgradient über die Katalysatorlänge auftritt. Die Quarzwolle verhindert das Vorbeiströmen des Reaktionsgases am Katalysator.



**Abbildung 7:** Cordierit-Wabenkörper nach Beschichtung mit dem FSP Katalysator.

### 2.3.2 Verrußung der Katalysatoren

Um den Umsatz von Ruß an den vorhandenen Katalysatoren zu messen, wurden ausgewählte Proben im Abgasstrom eines Diesel-Stromgenerators mit Ruß beschichtet. Der verwendete Dieselmotor ist in Abbildung 8 gezeigt.



**Abbildung 8:** Diesel-Stromgenerator zur Verrußung der Katalysator-Wabenkörper.

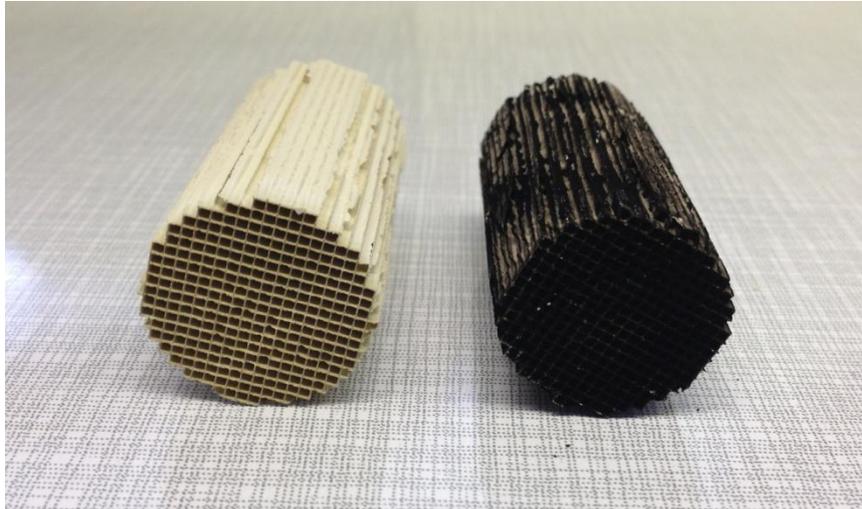
Aufgrund der Hygroskopie der verwendeten Wabenkörper wurden diese zunächst bei 300 °C für 30 Minuten in einem Muffelofen behandelt. Nach Abkühlung in einem Exsikkator wurden diese gewogen. Zur Verrußung wurde ein wassergekühlter 3-Zylinder OHC 4-Takt-Dieselmotor verwendet. Hierfür wurde der Wabenkörper in einer Halterung im Abgasstrom des Motors befestigt.

Dieser wurde mit nachfolgendem Lastprogramm gefahren.

- 5 Minuten im Leerlauf, Endtemperatur am Katalysator 122 °C
- 3 Minuten Belastung mit 18 kW, Endtemperatur am Katalysator 360 °C
- 3 Minuten Leerlauf, Endtemperatur am Katalysator 180 °C
- 2 Minuten Belastung bei 18 kW, Endtemperatur am Katalysator 330 °C
- 3 Minuten Leerlauf, Endtemperatur am Katalysator 170 °C
- Abschalten des Motors.

Anschließend wurde der Wabenkörper aus der Halterung entfernt, bei 300 °C für 30 Minuten in einem Muffelofen erwärmt und zum Abkühlen in einem Exsikkator gelagert. Nun konnte die Beladung des Wabenkörpers mit Ruß über die Gewichtsdiﬀerenz ermittelt werden. Abbildung 9 zeigt den kommerziellen Kata-

lysator vor und nach der Verrußung. Die aus dieser Durchführung erhaltenen Katalysatoren wurden mit Quarzwolle umwickelt und in den Vertikalreaktor der NSC-Anlage überführt.



**Abbildung 9:** Unbehandelte (links) und verrußte Probe des kommerziellen Katalysators.

### 2.3.3 Umbau der experimentellen Anlage

Um die vorhandene „NSC-Anlage“ für die verwendeten Katalysatorvolumen und gewünschten Raumgeschwindigkeiten nutzen zu können, musste diese grundlegend erweitert werden. Neben dem vorhandenen Klappofen (Gero, Neuhausen, Deutschland) wurde ein Vertikalreaktor zur Anlage hinzugefügt. Dieser verfügt über einen doppelwandigen Aufbau, so dass das eintretende Reaktionsgas im Gegenstrom auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht wird und der gemessene Temperaturgradient im Vergleich zum Klappofen signifikant kleiner ausfällt. Dementsprechend mussten neue Leitungen vor und nach dem Vertikalreaktor angebracht und zudem ein Nadelventil vor das FTIR (MultiGas™ Analyser, MKS Instruments, Andover, USA) mit Bypass um dieses hinzugefügt werden, um zu berücksichtigen, dass das FTIR einen maximal zulässigen Gasstrom von 10 L/min hat. Zudem wurden zusätzliche Massendurchflussregler (mass flow controller, „MFC“, Bronkhorst, Kamen, Deutschland) angebracht, um zur selben Zeit die nötigen Gase für die SCR-Reaktion und die Oxidation von Kohlenwasserstoffen dosieren zu können. Schlussendlich wurde die Kapazität zur Kondensation des Wassers aus dem Gasstrom vor der Überführung in die Abluft vergrößert und ein Filter vor dem FTIR angebracht um zu verhindern, dass Ruß und Quarzglaswolle hinein gelangt.

Die benötigten Gase wurden am Computer mit einer Steuersoftware (Flow View) über die jeweiligen Massendurchflussregler gesteuert und über manuelle Regler an der Anlage entweder auf einen der beiden vorhandenen Reaktoren gegeben, oder über einen Bypass direkt zum FTIR geleitet. Der Gasfluss durch das FTIR kann mit dem neuen Nadelventil justiert werden und wurde immer auf ca. 2,5 L/min eingestellt. Der verbleibende Anteil wurde direkt zur Abluft geführt. Für die hier diskutierten Messungen wurde lediglich der Vertikalreaktor verwendet. Die aus dem Reaktor austretenden Gase wurden durch das verwendete FTIR analysiert und die Daten am Computer visualisiert und gespeichert. Alle 1,18 s wurde ein Wert aufgezeichnet, wobei der notierte Wert grundsätzlich aus dem Mittelwert der letzten 20 Werte stammte.

### 2.3.4 Durchführung der katalytischen Untersuchungen

Um die Eignung der Katalysatoren für die Abgasnachbehandlung zu beurteilen wurden diese verschiedenen Gasmischungen ausgesetzt und der Umsatz als Funktion der Temperatur aufgezeichnet. Dazu wurde zunächst der Katalysator auf 550 °C aufgeheizt und in einem Strom aus 10% O<sub>2</sub> und 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub> gereinigt. Nach Messung des Umsatzes der jeweiligen Gaszusammensetzung wurde die Temperatur um 50 °C gesenkt und die Prozedur bis zur Temperatur von 150 °C wiederholt. Die verwendeten Gaszusammensetzungen sind in Tabelle 1-Tabelle 3 aufgezeigt:

**Tabelle 1:** Gaszusammensetzung der SCR Messungen.

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

**Tabelle 2:** Gaszusammensetzungen der Oxidation von Propen.

Propen-Oxidation (1)	Propen-Oxidation (2)
1000 ppm Propen	100 ppm Propen
10% O <sub>2</sub>	10% O <sub>2</sub>
5% H <sub>2</sub> O	5% H <sub>2</sub> O
Rest N <sub>2</sub>	Rest N <sub>2</sub>

**Tabelle 3:** Gaszusammensetzungen der SCR Messungen in Gegenwart von Propen.

NO-Oxidation + Propen-Oxidation	Standard SCR + Propen-Oxidation	Fast SCR + Propen-Oxidation	NH <sub>3</sub> -Oxidation + Propen-Oxidation
1000 ppm NO	1000 ppm NO	500 ppm NO 500 ppm NO <sub>2</sub>	
	1000 ppm NH <sub>3</sub>	1000 ppm NH <sub>3</sub>	1000 ppm NH <sub>3</sub>
1000 ppm Propen	1000 ppm Propen	1000 ppm Propen	1000 ppm Propen
10% O <sub>2</sub>	10% O <sub>2</sub>	10% O <sub>2</sub>	10% O <sub>2</sub>
5% H <sub>2</sub> O	5% H <sub>2</sub> O	5% H <sub>2</sub> O	5% H <sub>2</sub> O
Rest N <sub>2</sub>	Rest N <sub>2</sub>	Rest N <sub>2</sub>	Rest N <sub>2</sub>

Für alle Messungen wurde eine Raumgeschwindigkeit (gas hourly space velocity, GHSV) von 50000 h<sup>-1</sup> verwendet. Diese ermittelt sich aus:

$$GHSV [h^{-1}] = \frac{\text{Gasfluss} \left[\frac{ml}{min}\right]}{\text{Katalysatorvolumen} [ml]} \quad (12)$$

Für jeden Messwert wurde gewartet, bis ein konstanter Wert über die Analyse- software zu ermitteln war. Die Schwankung der vor dem Katalysator gemessenen Temperatur lag hierbei generell bei ≤ 1,0 °C.

Bei hohen Konzentrationen zeigen sowohl die CO- als auch die CO<sub>2</sub>-Kalibrierung Ungenauigkeiten, welches zu einer angezeigten Konzentration über 3000 ppm für CO+CO<sub>2</sub> bei einem Umsatz von 1000 ppm Propen führt.

### **2.3.5 Temperaturprogrammierte Reaktion von Ruß**

Zur Messung der Temperaturprogrammierten Reaktion von Ruß wurde der zur Desorption verwendete Vertikalreaktor gereinigt und ohne Katalysator in einem Strom aus 10% O<sub>2</sub> und 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub> bei 550 °C gereinigt. Nach dem Abkühlen wurde der berußte Katalysator in den Vertikalreaktor eingebaut. Der Umsatz des Rußes zu CO und CO<sub>2</sub> wurde als Funktion der Temperatur beim Aufheizen auf 700 °C mit 10 K/min in einem Strom aus 10% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> erfasst.

### **2.3.6 Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (NH<sub>3</sub>-TPD)**

Zur Ermittlung der Art der vorhandenen aziden Zentren wurde jede Probe einer Temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak unterzogen (NH<sub>3</sub>-TPD). Hierzu wurde die Probe im Vertikalreaktor der NSC-Anlage bei 550 °C in einem Strom aus 10% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> aktiviert. Nachdem am FTIR kein Ammoniak mehr detektiert wurde, wurde die Probe in einem N<sub>2</sub>-Strom auf 100 °C abgekühlt. Bei Erreichen der Temperatur wurde die Probe 30 Minuten einem Strom aus 1000 ppm NH<sub>3</sub> in N<sub>2</sub> ausgesetzt, wodurch NH<sub>3</sub> an den aziden Zentren adsorbiert. Anschließend wurde 2 Stunden mit N<sub>2</sub> gespült um überschüssiges NH<sub>3</sub> zu entfernen, bis am FTIR eine Ammoniakkonzentration von < 1 ppm detektiert wurde. Die Probe wurde nun auf 550 °C mit 10 K/min erwärmt und hierbei die Desorption als Funktion der Temperatur aufgezeichnet.

### **2.3.7 Auswertung**

Zur Beurteilung der eingesetzten Katalysatoren ist es wichtig den Grad der Entstickung („DeNO<sub>x</sub>“) zu bestimmen. Hierzu wird analog zur Berechnung des Umsatzes der Strom aus Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) und Lachgas (N<sub>2</sub>O), der in den Reaktor fließt, mit dem, der den Reaktor daraufhin verlässt, verglichen.

$$DeNO_x = \frac{NO_{x,Eingang} - NO_{x,Ausgang}}{NO_{x,Eingang}} \quad (13)$$

Zudem wird die Selektivität hinsichtlich der Entstehung von molekularem Stickstoff bei der Oxidation von Ammoniak betrachtet. Da es nicht möglich ist dies direkt zu messen, erfolgt die Konzentrationsbestimmung über die Erfassung der restlichen vorhandenen Gase.

$$S_{N_2} = \frac{2 \cdot N_{2,Ausgang}}{NH_{3,Eingang} - NH_{3,Ausgang}} \quad (14)$$

$$N_{2,Ausgang} = \frac{NH_{3,Eingang} - (NO_{Ausgang} + NO_{2,Ausgang} + 2N_2O_{Ausgang} + NH_{3,Ausgang})}{2} \quad (15)$$

Aus dem Integral über den gesamten Temperaturbereich der Temperaturprogrammierten Desorption von Ruß bzw. Ammoniak lässt sich die Stoffmenge des adsorbierten Rußes bzw. die Anzahl der aziden Zentren bestimmen.

$$V_{Ru\beta,Desorption} = GHSV \cdot \int Ru\beta_{Desorption} dT \quad (16)$$

$$n(Ru\beta) = \frac{V_{Ru\beta,Desorption}}{V_m} \quad (17)$$

$$V_{NH_3,Desorption} = GHSV \cdot \int NH_{3,Desorption} dT \quad (18)$$

$$n(NH_3) = \frac{V_{NH_3,Desorption}}{V_m} \quad (19)$$

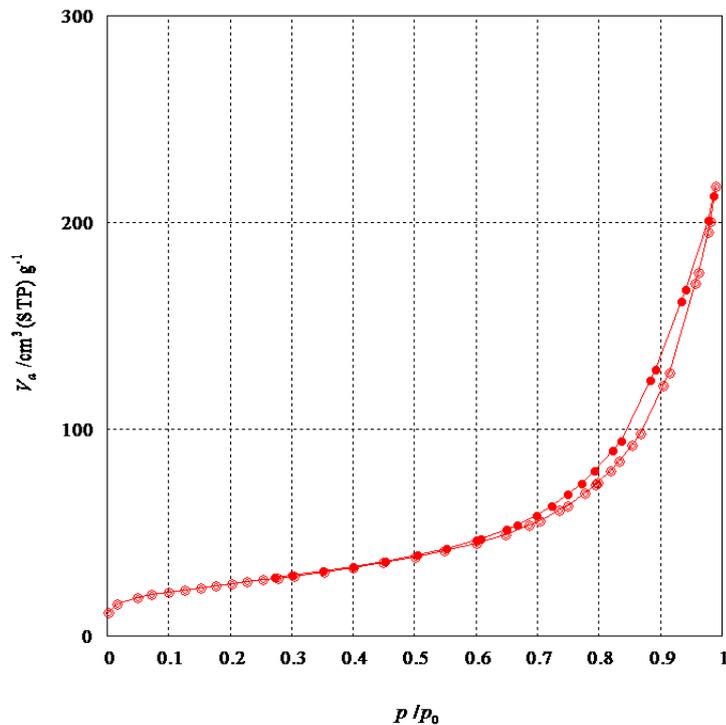
## 3 Ergebnisse

### 3.1 Kommerzielle Probe

#### 3.1.1 Charakterisierung

##### 3.1.1.1 BET

Die kommerzielle Katalysatorprobe besitzt eine spezifische Oberfläche von  $26 \text{ m}^2/\text{g}$ . Das Porenvolumen beläuft sich auf  $0,12 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Damit besitzt diese Probe im Vergleich zu Literaturwerten eine sehr geringe spezifische Oberfläche.<sup>[21a, 23c, 37]</sup>

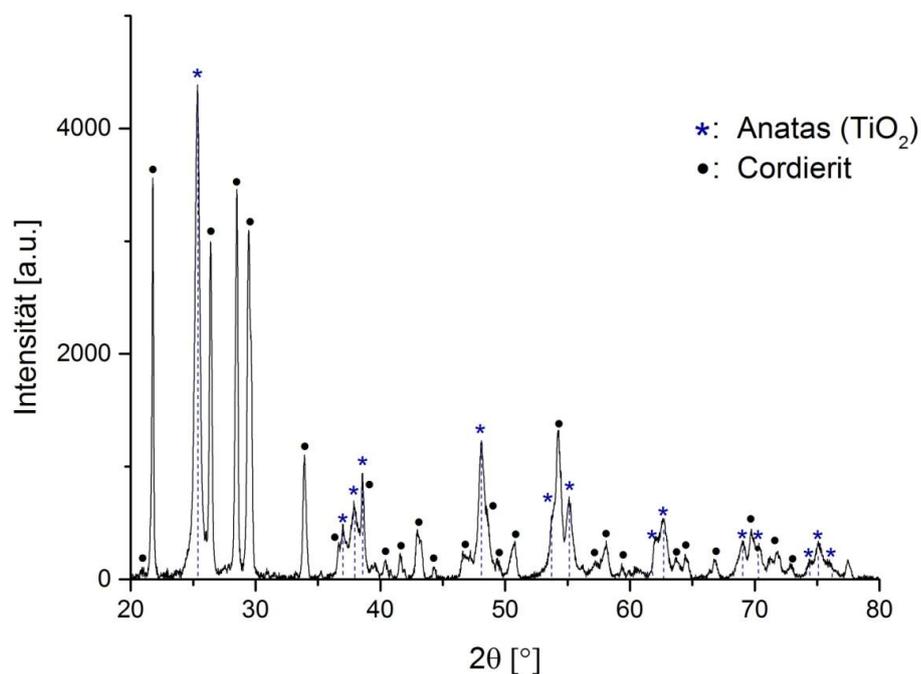


**Abbildung 10:** Adsorptionsisotherme des kommerziellen Katalysators

Abbildung 10 zeigt eine typische Adsorptionsisotherme für die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren. Diese entsprechen einer Typ II Adsorptionsisothermen die sich vor allem für die Ausbildung einer Monolage über einen weiten Druckbereich auszeichnet. Die in allen Proben leicht angedeutete Hysterese spricht in diesem Fall für nicht-starre Aggregate flacher Partikel.<sup>[14]</sup>

### 3.1.1.2 Röntgendiffraktometrie

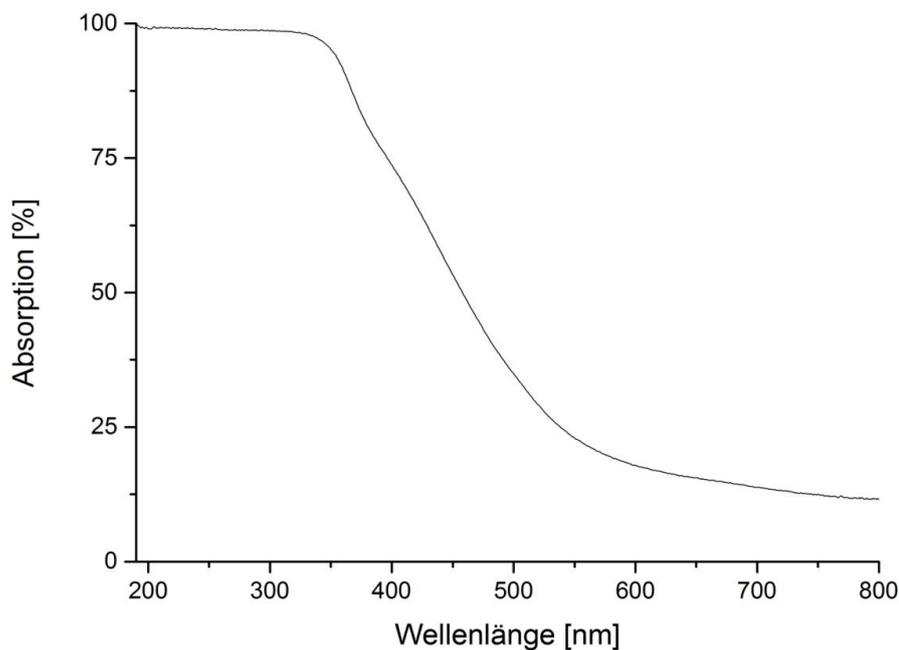
Die kommerzielle Probe zeigt in der Röntgendiffraktometrie Reflexe aus kristallinen Bereichen des Titandioxids welcher der Anatas-Phase zugeordnet werden können.<sup>[21a, 38]</sup> Kristalline Bereiche der Rutilphase sind nicht detektierbar. Die verbleibenden Reflexe lassen sich denen des Cordierit-Trägers zuordnen (Abbildung 11). Mit der Scherrer-Gleichung wurde ein mittlerer Partikeldurchmesser von 19,7 nm für den kommerziellen Katalysator berechnet.



**Abbildung 11:** Röntgendiffraktogramm des kommerziellen Katalysators.

### 3.1.1.3 UV/Vis Spektroskopie

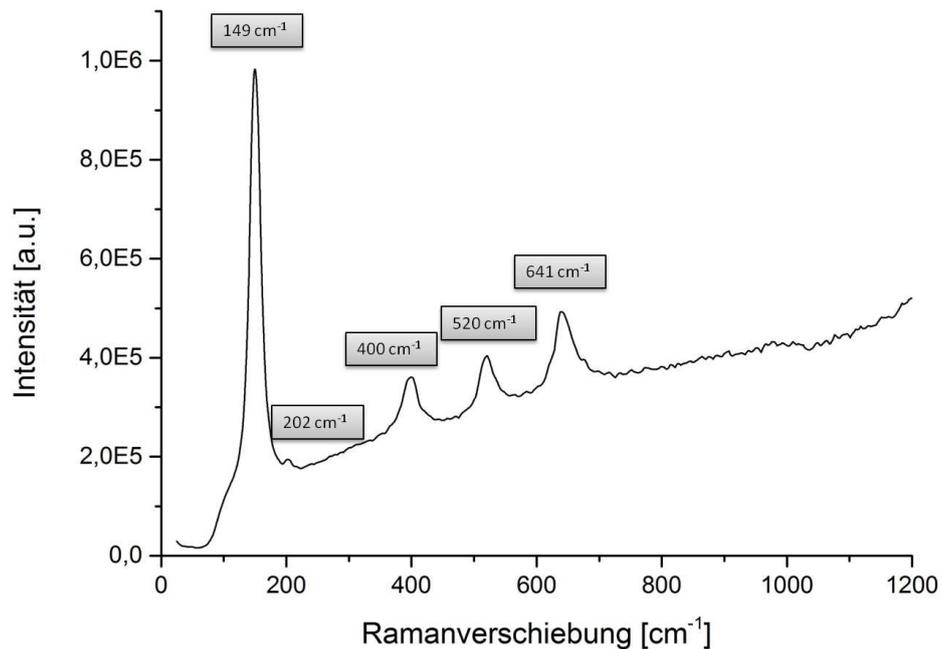
Das UV/Vis Spektrum der kommerziellen Probe ist in Abbildung 12 dargestellt. Die Rotverschiebung gegenüber dem reinen  $\text{TiO}_2$  Träger wird hier durch die Anwesenheit von Vanadium in der Oxidationsstufe +5 verursacht.<sup>[37, 39]</sup> Signifikante Anteile des Vanadiums in der Oxidationsstufe +4 sind anhand dieses Spektrums auszuschließen.



**Abbildung 12:** UV/Vis Spektrum des kommerziellen Katalysators.

### 3.1.1.4 Raman Spektroskopie

Das Raman Spektrum des kommerziellen Katalysators ist in Abbildung 13 dargestellt. Deutlich zu sehen sind die Banden der bereits in der XRD detektierten Anatas Phase des Titandioxids. Diese besitzen eine Raman-Verschiebung von  $149 \text{ cm}^{-1}$ ,  $202 \text{ cm}^{-1}$ ,  $400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $520 \text{ cm}^{-1}$  und  $641 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[21a, 37, 40]</sup> Eine geringe Rotverschiebung gegenüber den Literaturdaten ist erkennbar. Banden, die einer Wolfram- oder Vanadylspezies zugeordnet werden können, wurden hier nicht beobachtet. Dies ist beim Vanadium vor allem auf die niedrige Konzentration und die gute Dispersion an der Oberfläche zurück zu führen.



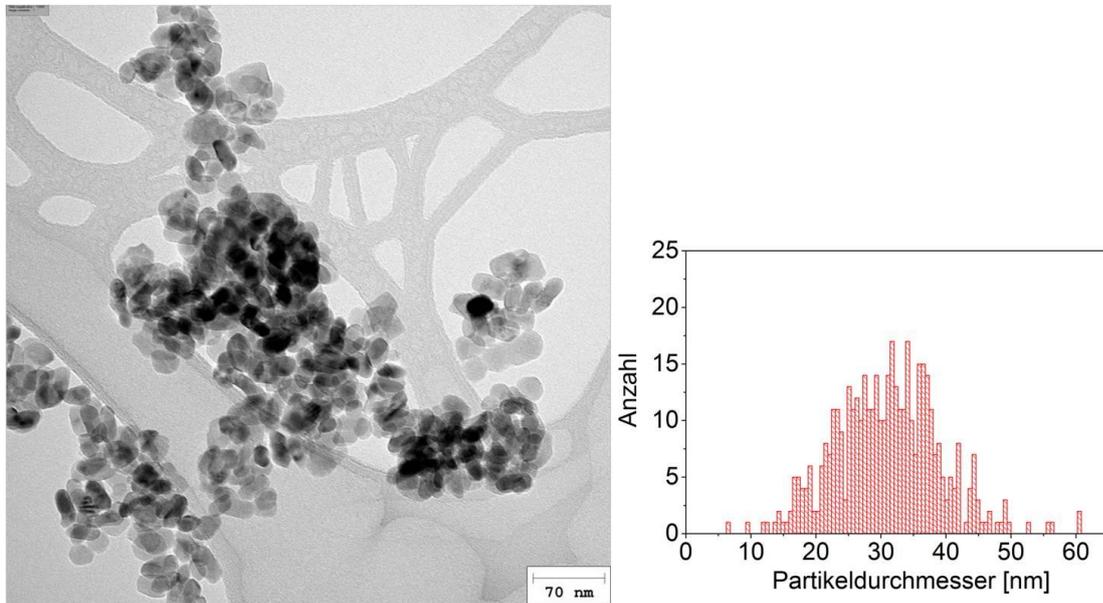
**Abbildung 13:** Raman Spektrum der kommerziellen Probe.

### 3.1.1.5 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Aufgrund der schlechten Aufladungskompensierung bei dieser Probe und den hieraus erhaltenen sehr breiten Peaks, im Vergleich zu den weiteren V-SCR-Proben, ist die XPS hier nur begrenzt verwendbar. Nur qualitativ sind die V-, W-, Si-, O- und Ti-Signale zu erkennen. Das Titan befindet sich zum Großteil in der Oxidationsstufe +4, das Vanadium in der Oxidationsstufe +5 mit einem vergleichbaren Anteil, in dem für diese Analytikmethode zugänglichem Bereich, im Vergleich zu den IWI Katalysatoren.<sup>[37, 41]</sup> Der Ti  $2p_{3/2}$  Peak besitzt bei diesem Katalysator eine Bindungsenergie von 458,4 eV bzw. 459,8 eV. Das Maximum des V  $2p_{3/2}$  Peaks liegt bei 517,8 eV.

### 3.1.1.6 Transmissionselektronenmikroskopie

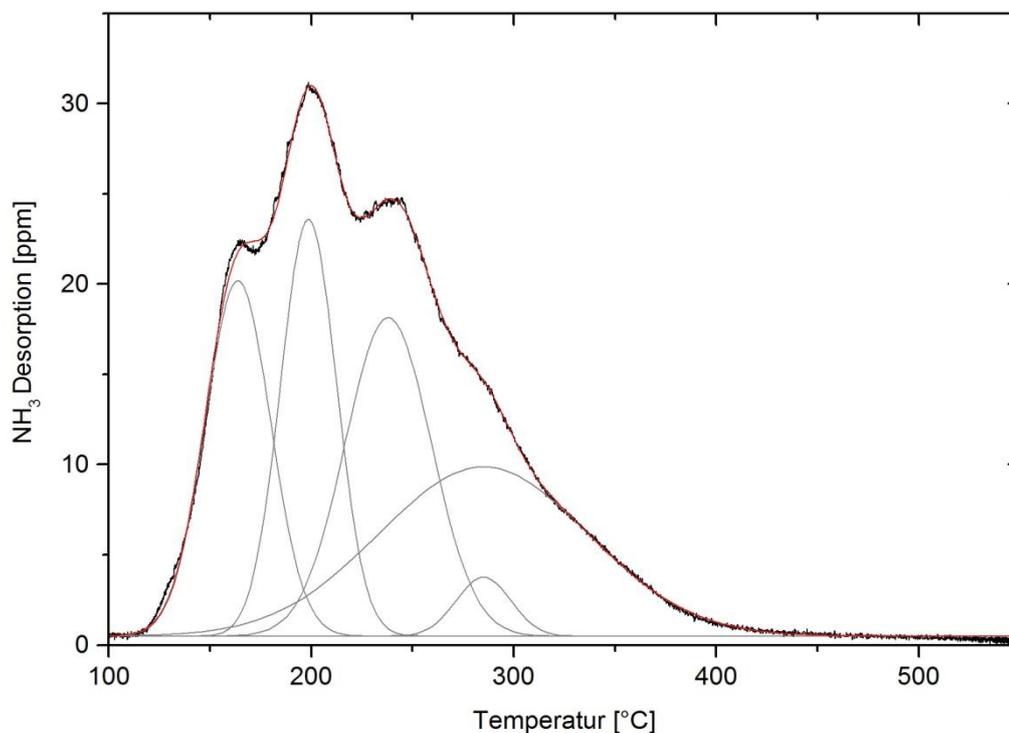
Die TEM-Abbildung zeigt eine Zusammensetzung der kommerziellen Probe (Abbildung 14) bestehend aus teils sphärischen und teils stäbchenförmigen Partikeln. Die Wolfram- und Vanadiumverbindungen scheinen sich homogen auf dem katalytischen Träger verteilt zu haben. Hierbei liegt der Durchmesser für einen Großteil der gemessenen Partikel bei 20 - 40 nm. Die Partikel sind in den untersuchten Abbildungen immer in größeren Agglomeraten anzutreffen.



**Abbildung 14:** TEM-Aufnahme des kommerziellen Katalysators (links) mit Verteilung über den Partikeldurchmesser (N = 435).

### 3.1.1.7 NH<sub>3</sub>-TPD

Abbildung 15 zeigt die temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak am kommerziellen Katalysator. Zu erkennen ist die Desorption von physisorbiertem Ammoniak bei Temperaturen unter 200 °C und die anschließende Desorption des Ammoniaks von verschiedenen Chemisorptionsplätzen an der Katalysatoroberfläche. Die Zuordnung der Lewis- bzw. Brønsted-Zentren, von denen Ammoniak desorbiert wird, ist ohne kombinierte FTIR-Studien hier nicht möglich.<sup>[42]</sup> Die Anzahl azider Zentren pro cm<sup>2</sup> dieser Probe beläuft sich auf  $9,23 \cdot 10^{-8}$  mmol/cm<sup>2</sup>. Anzumerken ist, dass physisorbierte Ammoniak in dieser Rechnung beinhaltet ist.

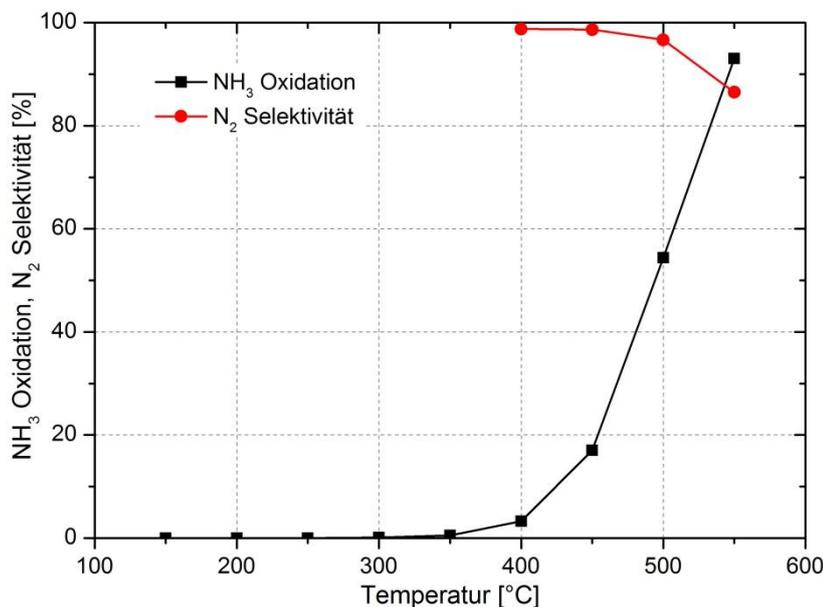


**Abbildung 15:** NH<sub>3</sub>-TPD des kommerziellen Katalysators.

### 3.1.2 Katalytische Untersuchungen

#### 3.1.2.1 NH<sub>3</sub> Oxidation

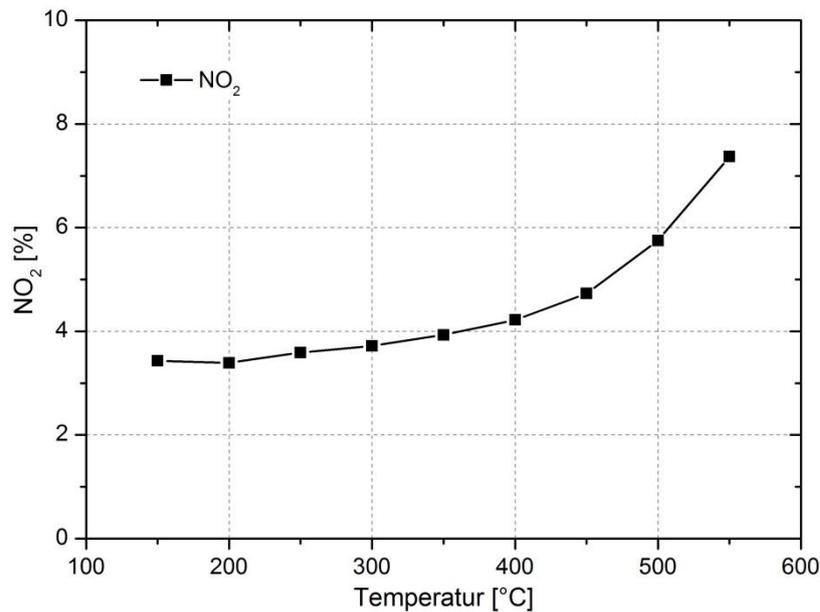
Die kommerzielle Probe zeigt im Rahmen der Oxidation von Ammoniak ab 350 °C mit steigender Temperatur eine Steigerung des Umsatzes (Abbildung 16). Dieser steigt bis zu 93% bei einer Temperatur von 550 °C an. Die Selektivität der Oxidation zu N<sub>2</sub> nimmt mit steigender Temperatur auf einen Wert von 87% ab. Die Selektivität lässt sich unterhalb von 400 °C nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmen.



**Abbildung 16:** Oxidation von NH<sub>3</sub> am kommerziellen Katalysator. Durchgeführt in 1000 ppm NH<sub>3</sub> – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>.

#### 3.1.2.2 NO Oxidation

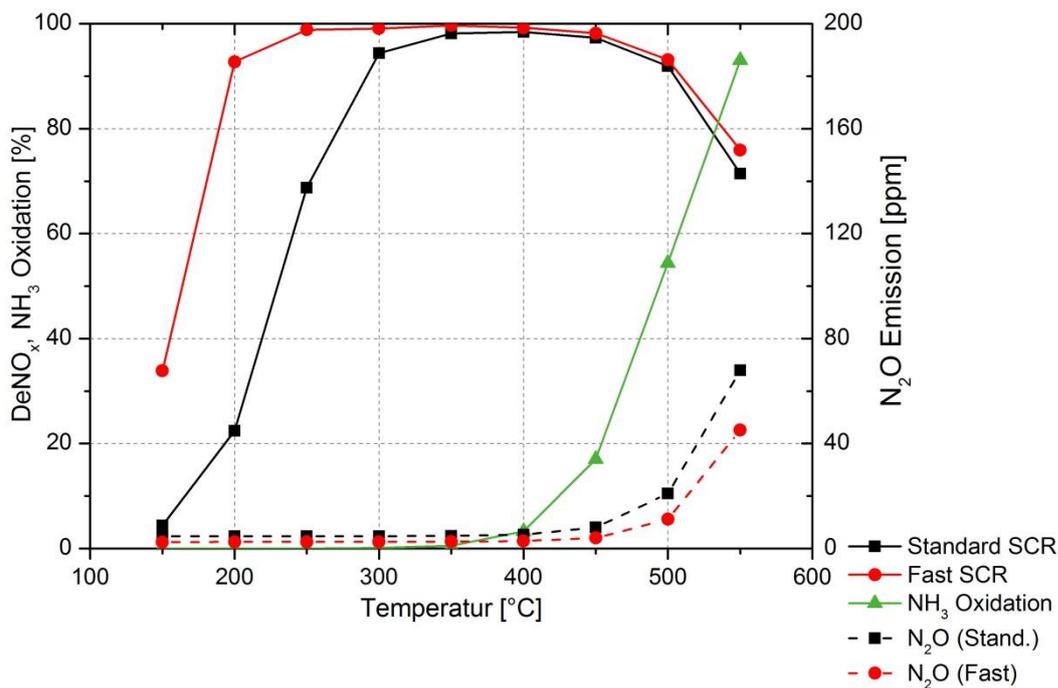
In Abbildung 17 ist der Grad der Oxidation von Stickstoffmonoxid als Funktion der Temperatur dargestellt. Der Anteil an emittiertem NO<sub>2</sub> steigt mit steigender Temperatur von 3% auf 7% bei einer Temperatur von 550 °C.



**Abbildung 17:** Oxidation von NO am kommerziellen Katalysator. Durchgeführt in 1000 ppm NO – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>.

### 3.1.2.3 Selektive katalytische Reduktion von NO<sub>x</sub> mit NH<sub>3</sub>

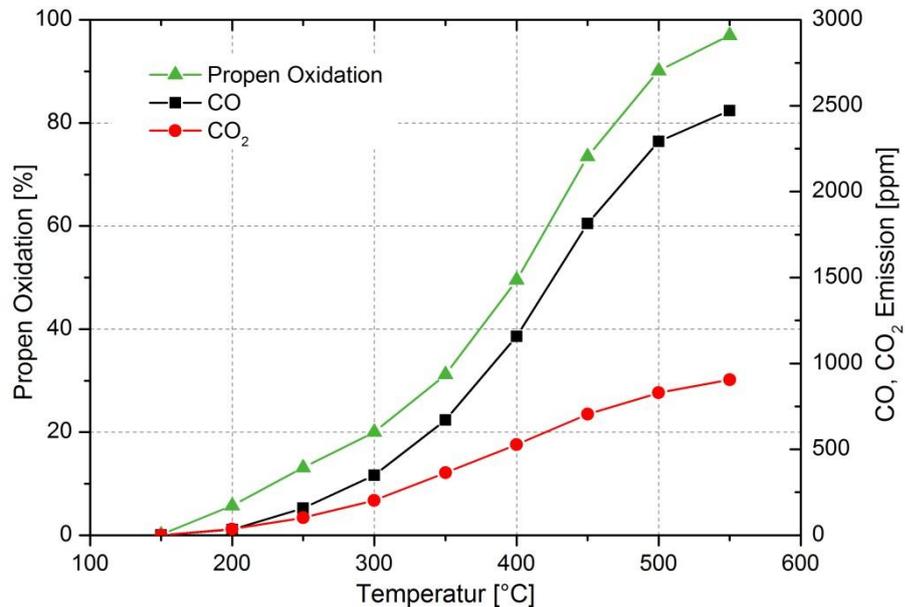
In Abbildung 18 ist der Umsatz während der selektiven katalytischen Reduktion von NO<sub>x</sub> mit NH<sub>3</sub> für den kommerziellen Katalysator neben dessen Emission von Lachgas und der Oxidation von Ammoniak gezeigt. Unter den Bedingungen der Standard SCR steigt der Umsatzgrad von 150 °C bis 350 °C nahezu auf 100% an. Durch die ab 400 °C eintretende Oxidation von Ammoniak nimmt die Tendenz zur Reduktion der Stickoxide ab dieser Temperatur auf bis zu 71% ab. Ab 450 °C zeigt dieser Katalysator eine Emission von Lachgas mit bis zu 68 ppm. Unter Bedingungen der Fast SCR ist ein nahezu vollständiger Umsatz bereits ab einer Temperatur von 250 °C möglich. Auch hier wird durch die Oxidation von Ammoniak mit steigender Temperatur ein niedriger Umsatz in der Fast SCR erreicht. Die Emission von Lachgas setzt im selben Temperaturrahmen ein, liegt bei den erzielten Werten jedoch unter denen der Standard SCR.



**Abbildung 18:** Selektive katalytische Reduktion von NO<sub>x</sub> mit NH<sub>3</sub> am kommerziellen Katalysator. Standard SCR: 1000 ppm NO – 1000 ppm NH<sub>3</sub> – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>. Fast SCR: 500 ppm NO – 500 ppm NO<sub>2</sub> - 1000 ppm NH<sub>3</sub> – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>.

### 3.1.2.4 Oxidation von Propen

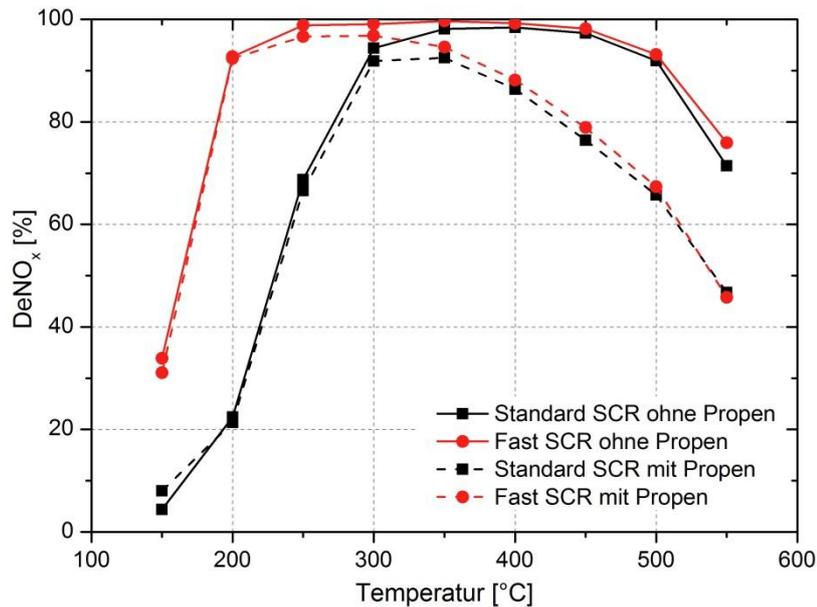
Die Oxidation von Propen (1000 ppm) am kommerziellen Katalysator als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 19 dargestellt. Hier ist mit steigender Temperatur ein kontinuierlich steigender Umsatz zu erkennen. Dieser steigt auf bis zu 97% bei 550 °C an. Mit steigender Temperatur wird tendenziell ein immer größerer Anteil des Propens partiell zu Kohlenstoffmonoxid oxidiert. Wird der Anteil von Propen im Abgasstrom auf 100 ppm verringert (nicht dargestellt) so ist sowohl der Verlauf des Umsatzes als auch die steigende Tendenz zur partiellen Oxidation zur höheren Konzentration des Propens vergleichbar.



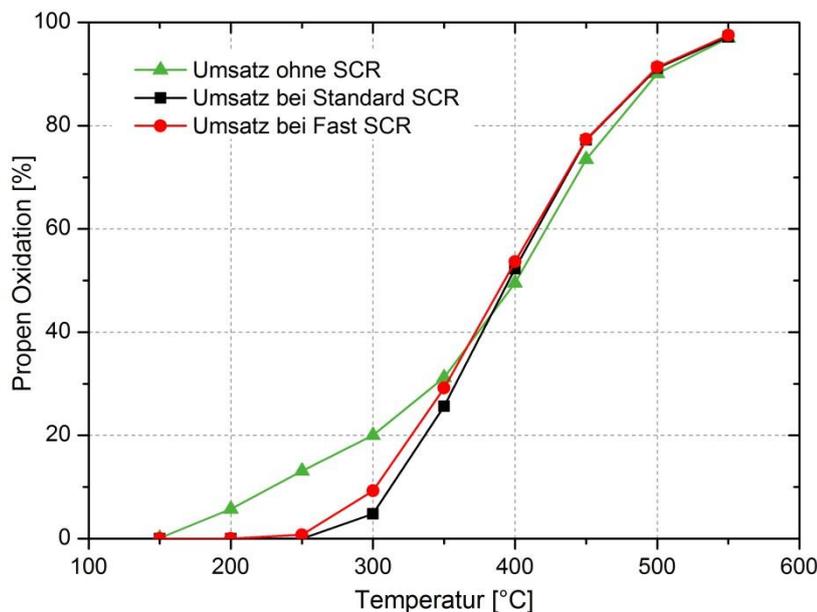
**Abbildung 19:** Oxidation von Propen am kommerziellen Katalysator. 1000 ppm Propen – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>.

### 3.1.2.5 Selektive katalytische Reduktion von NO<sub>x</sub> mit NH<sub>3</sub> in Gegenwart von Propen

Wird der kommerzielle Katalysator einer Gasmischung für die Standard SCR ausgesetzt und zusätzlich Propen zu dosiert, so zeigt dieser das in Abbildung 20 gezeigte Umsatzverhalten. Im Vergleich zur Standard SCR ohne die Anwesenheit von Propen ist bei einer Temperatur über 300 °C ein höherer Umsatz zu verzeichnen. Der prozentuale Unterschied des Umsatzes der Standard SCR mit oder ohne Propen steigt bis zu einer Temperatur von 500 °C weiterhin an. Die Fast SCR zeigt in Anwesenheit von Propen ab 250 °C einen kleineren Umsatz. Auch hier nimmt dieser Unterschied zur Reaktion ohne Propen mit der Temperatur weiter zu. Die Oxidation von Propen während dieser Reaktion (Abbildung 21) ist bei Temperaturen unter 350 °C kleiner als der erzielte Umsatz bei alleiniger Anwesenheit von Propen. Dabei ist hier die Anwesenheit von NO<sub>2</sub> gegenüber NO von Vorteil für die Oxidation. Bei einer Temperatur über 350 °C werden jeweils vergleichbare Werte bis hin zu leicht erhöhten Umsatzwerten für die Oxidation von Propen in Gegenwart der SCR Reaktion erreicht. Bei Temperaturen über 450 °C ist zudem eine erhöhte Oxidation von NH<sub>3</sub> und Emission von Lachgas zu verzeichnen wenn Propen in der SCR Reaktion anwesend ist (nicht abgebildet).



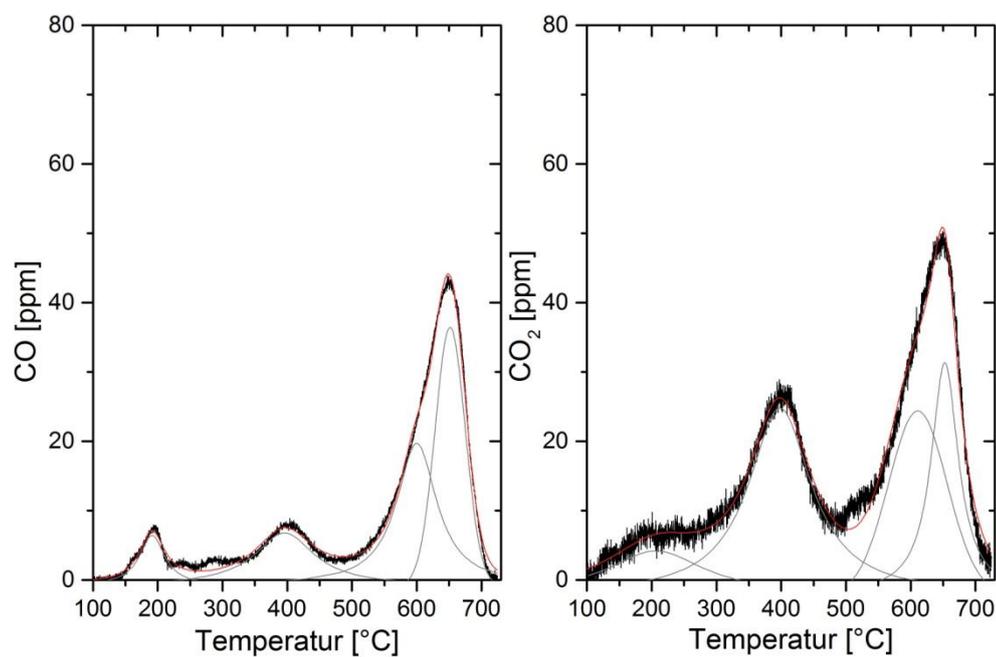
**Abbildung 20:** Vergleich der DeNO<sub>x</sub> Aktivität mit und ohne Anwesenheit von Propen am kommerziellen Katalysator. Standard SCR: 1000 ppm NO – 1000 ppm NH<sub>3</sub> – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>. Fast SCR: 500 ppm NO – 500 ppm NO<sub>2</sub> – 1000 ppm NH<sub>3</sub> – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>. Jeweils mit oder ohne 1000 ppm Propen.



**Abbildung 21:** Vergleich des Propen Umsatzes am kommerziellen Katalysator in Anwesenheit und Abwesenheit der selektiven katalytischen Reduktion. Propen Oxidation in 1000 ppm Propen – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O.

### 3.1.2.6 Temperaturprogrammierte Reaktion von Ruß

Die erhaltenen Daten aus einer temperaturprogrammierten Reaktion von Ruß am kommerziellen Katalysator sind in Abbildung 22 dargestellt. Bei niedrigen Temperaturen findet eine Desorption von schwach gebundenem Ruß statt. Zwischen 300 °C und 500 °C setzt der Katalysator einen Großteil des adsorbierten Rußes zu CO<sub>2</sub> um. Das Desorptionsverhalten über 550 °C ist auch an einem verrußten Cordierit-Wabenkörper ohne Beschichtung vorzufinden (nicht dargestellt). In diesem Temperaturbereich wird Ruß thermisch zu CO und CO<sub>2</sub> (Verhältnis 1:1) oxidiert.



**Abbildung 22:** Temperaturprogrammierte Reaktion von Ruß am kommerziellen Katalysator.

## 3.2 Flammensprühpyrolyse

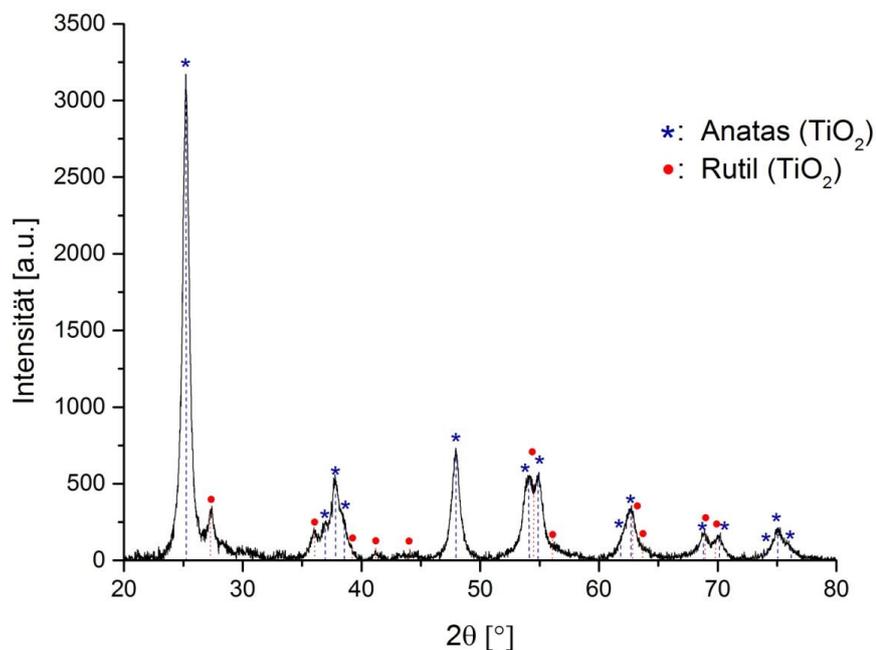
### 3.2.1 Charakterisierung

#### 3.2.1.1 BET

Der aus der Flammensprühpyrolyse erhaltene Katalysator besitzt eine spezifische Oberfläche von  $122 \text{ m}^2/\text{g}$  bei einem Porenvolumen von  $0,83 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Dies stellt ein durchaus gutes Ergebnis für diese Syntheseroute dar.<sup>[21b, 28b, 43]</sup>

#### 3.2.1.2 Röntgendiffraktometrie

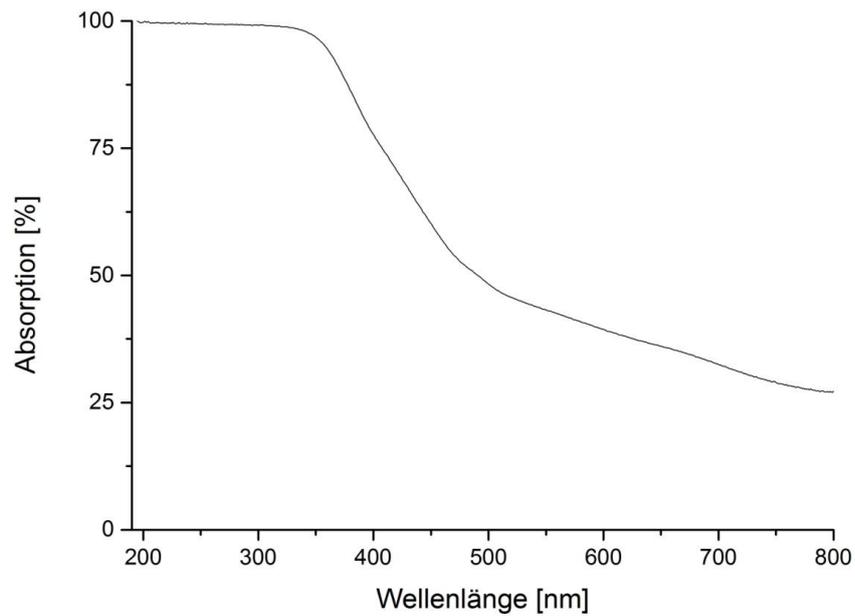
Das Röntgendiffraktogramm des in der Flammensprühpyrolyse hergestellten Katalysators zeigt eine für diese Syntheseroute typische Verteilung des Titandioxids auf die Modifikationen Anatas und Rutil.<sup>[21a, 38]</sup> Dabei ist der Anteil an Anatas deutlich ausgeprägter. Dies kommt durch die hohen Temperaturen und kurzen Kontaktzeiten in der Flamme zustande. Kristalline Bereiche des Wolframs oder Vanadiums sind anhand des Diffraktogramms auszuschließen (Abbildung 23). Mit der Scherrer-Gleichung wurde ein mittlerer Partikeldurchmesser von  $20,9 \text{ nm}$  für den FSP Katalysator berechnet.



**Abbildung 23:** Röntgendiffraktogramm des FSP Katalysators.

### 3.2.1.3 UV/Vis Spektroskopie

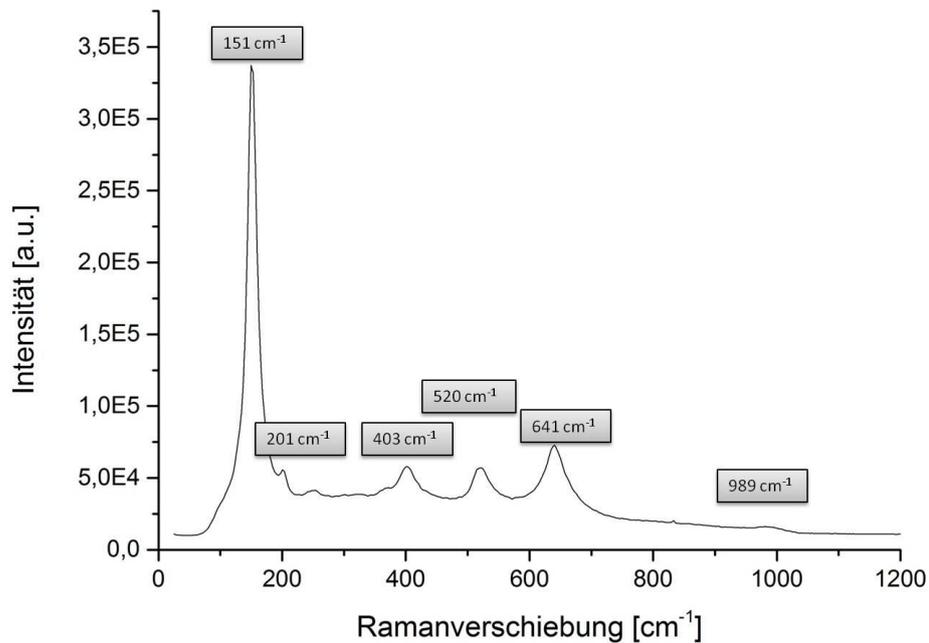
Das UV/Vis Spektrum des FSP Katalysators (Abbildung 24) deutet durch die Rotverschiebung auf große Anteile des Vanadiums in der Oxidationsstufe +5 hin. Die Oxidationsstufe +4 ist hieraus auszuschließen.<sup>[37, 39]</sup>



**Abbildung 24:** UV/Vis Spektrum des FSP Katalysators.

### 3.2.1.4 Raman Spektroskopie

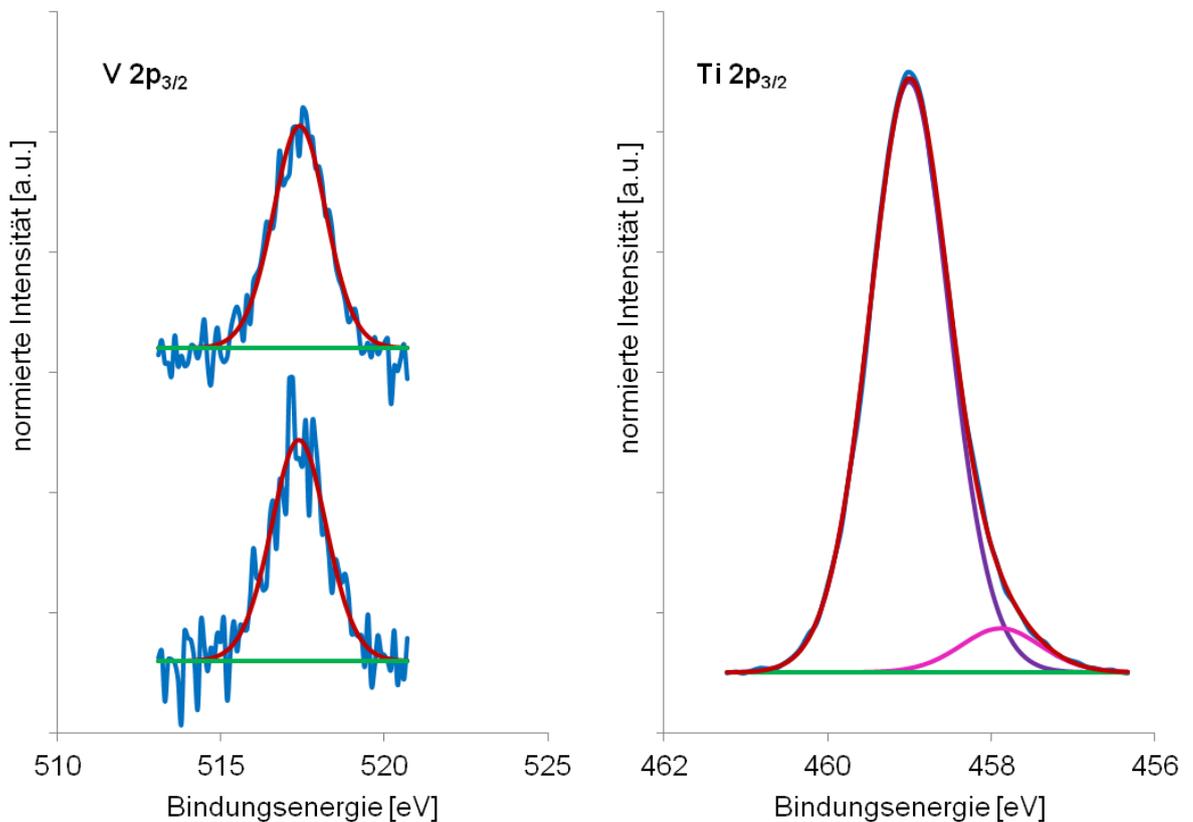
Abbildung 25 zeigt das Raman Spektrum des FSP Katalysators. Erkennbar sind die Banden der Anatas Modifikation des  $\text{TiO}_2$  ( $151 \text{ cm}^{-1}$ ,  $201 \text{ cm}^{-1}$ ,  $403 \text{ cm}^{-1}$ ,  $520 \text{ cm}^{-1}$ ,  $641 \text{ cm}^{-1}$ ) mit geringer Rotverschiebung gegenüber den Literaturwerten.<sup>[21a, 37, 40]</sup> Banden der Rutil Modifikation sind im Spektrum nur sehr schwach angedeutet. Die schwach erkennbare Schulter bei  $989 \text{ cm}^{-1}$  deutet auf monomere Oberflächenvanadatspezies mit geringer Rotverschiebung hin.<sup>[21a, 43-44]</sup> Eine Bande einer Wolframspezies ist nicht zu erkennen.



**Abbildung 25:** Raman Spektrum des FSP Katalysators.

### 3.2.1.5 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

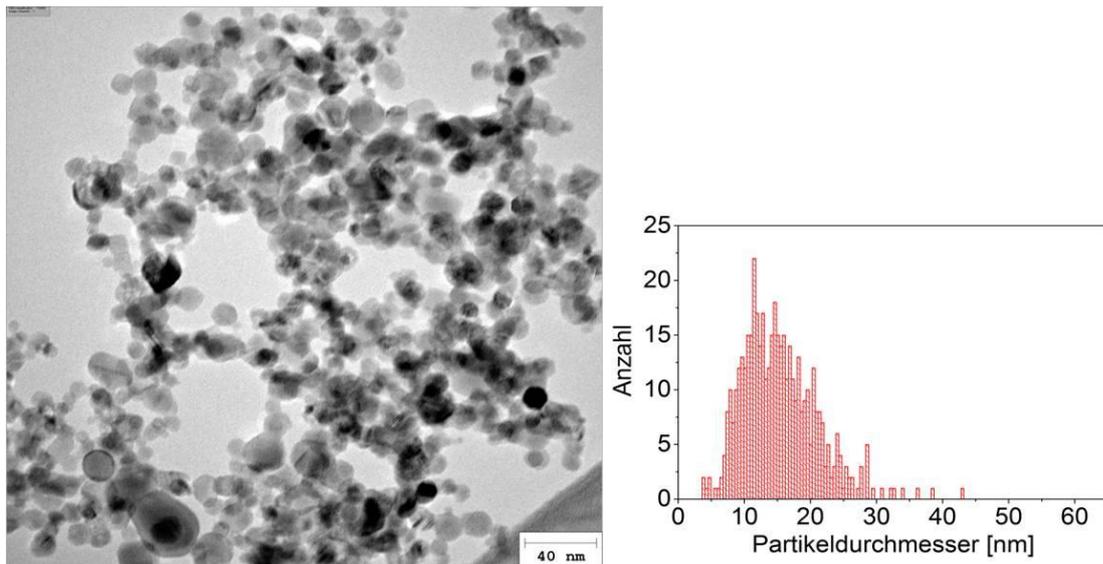
Das Spektrum aus der XPS-Messung für den FSP Katalysator zeigt Peaks des Vanadiums, Wolframs, Sauerstoffs und Titans. Titan liegt in der Oxidationsstufe +4 (458,7 eV) vor und Vanadium nimmt die Oxidationsstufe +5 (517,0 eV) ein.<sup>[41]</sup> In Abbildung 26 ist der Vergleich des Vanadiumsignals aus der FSP Probe mit dem Vanadiumsignal aus der IW1 (Ammonium-) Katalysatorprobe dargestellt. Über das Signal-zu-Rausch Verhältnis ist zu erkennen, das im für diese Methode zugänglichen Bereich eine geringere Vanadiumkonzentration im Vergleich zur IW1 Probe vorliegt.<sup>[37]</sup>



**Abbildung 26:** Links: Normierte Vanadium-Bande des IW1 (Ammonium-) Katalysators (oben) und normierte Vanadium-Bande des FSP Katalysators (unten). Rechts: Repräsentative Titan-Bande für alle verwendeten Träger und Katalysatoren.

### 3.2.1.6 Transmissionselektronenmikroskopie

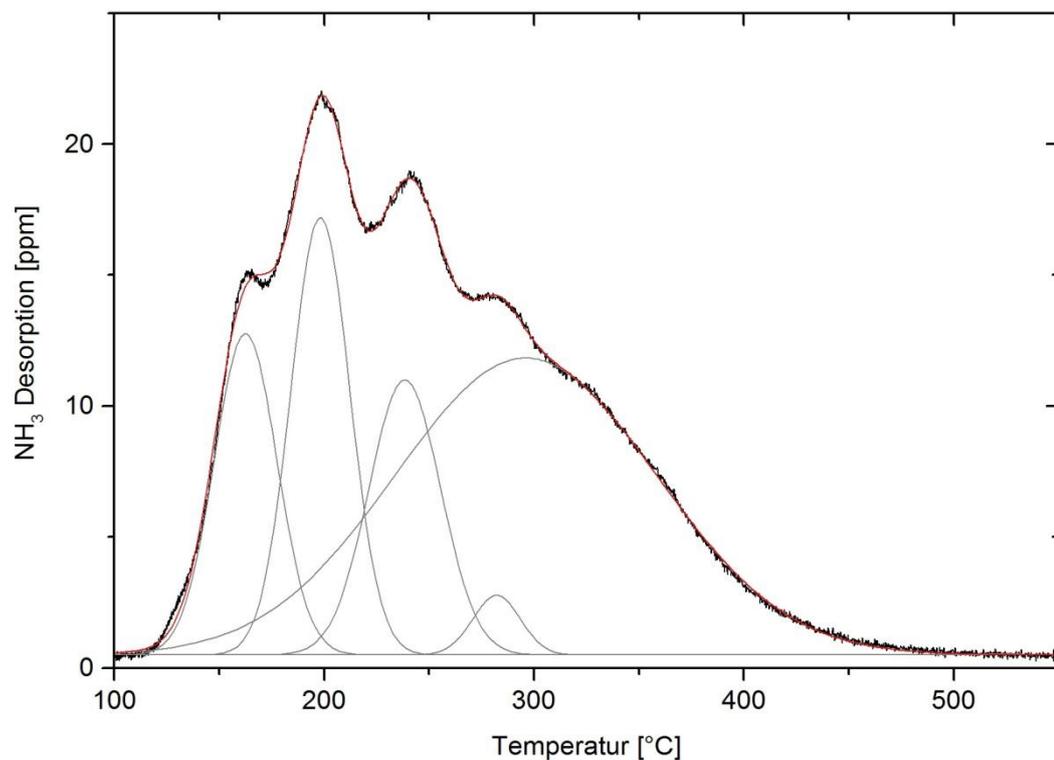
In der TEM-Aufnahme (Abbildung 27) des FSP Katalysators ist die sphärische Partikelgestalt des Katalysators zu erkennen.<sup>[21b, 28b]</sup> Hierbei liegt der Durchmesser der Partikel zum größten Teil zwischen 10 – 20 nm. Die Eduktkomponenten scheinen sich homogen auf die Partikel verteilt zu haben. Diese sind in größeren Agglomeraten angeordnet.



**Abbildung 27:** TEM-Aufnahme des FSP Katalysators (links) mit Verteilung über den Partikeldurchmesser (N = 458).

### 3.2.1.7 NH<sub>3</sub>-TPD

Die temperaturprogrammierte Desorption von NH<sub>3</sub> ist in Abbildung 28 abgebildet. Zu sehen ist die Desorption von physisorbiertem NH<sub>3</sub> bei tiefen Temperaturen und der anschließenden Desorption von chemisorbiertem NH<sub>3</sub> bei höheren Temperaturen. Die Zuordnung der Lewis- bzw. Brønsted-Zentren, von denen Ammoniak desorbiert wird, ist ohne kombinierte FTIR-Studien hier nicht möglich.<sup>[42]</sup> Oberhalb von 500 °C ist keine Desorption mehr erkennbar. Die Anzahl azider Zentren pro cm<sup>2</sup> dieser Probe beläuft sich auf  $8,05 \cdot 10^{-8}$  mmol/cm<sup>2</sup>. Zu beachten ist, dass physisorbierte Ammoniak in dieser Rechnung beinhaltet ist.

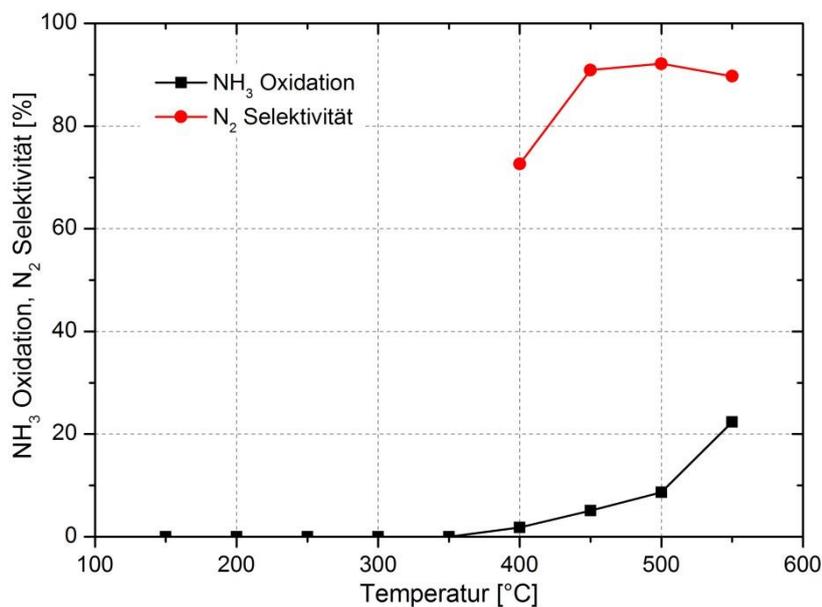


**Abbildung 28:** NH<sub>3</sub>-TPD des FSP Katalysators.

## 3.2.2 Katalytische Untersuchungen

### 3.2.2.1 NH<sub>3</sub> Oxidation

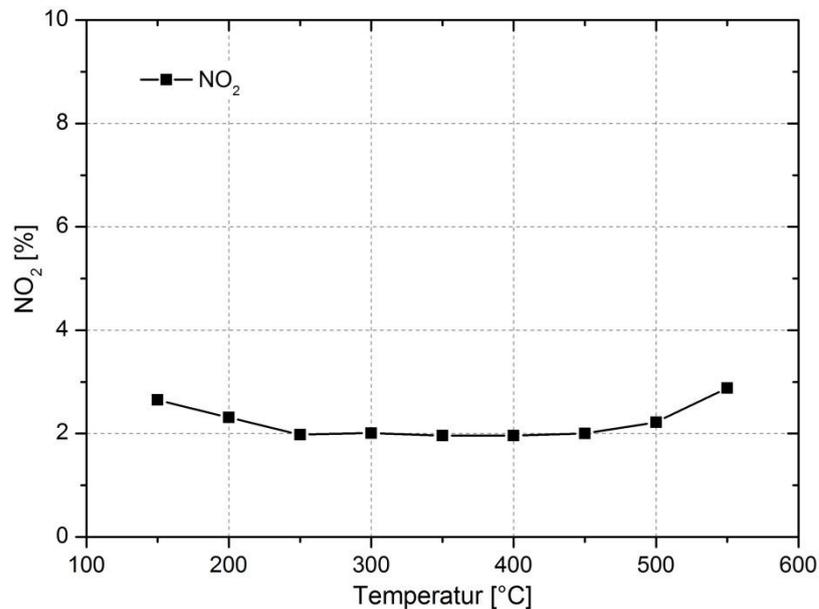
Der Katalysator, der über die Flammensprühpyrolyse synthetisiert wurde, zeigt im Vergleich die geringste Aktivität zur Oxidation von Ammoniak (vgl. Abbildung 29). Ab einer Temperatur von 350 °C steigt diese auf einen Wert bis zu 22% bei 550 °C an. Die Selektivität zu N<sub>2</sub> bei diesem Katalysator liegt im Bereich von 450 °C bis 550 °C bei ungefähr 90%.



**Abbildung 29:** Oxidation von NH<sub>3</sub> am FSP Katalysator. Durchgeführt in 1000 ppm NH<sub>3</sub> – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>.

### 3.2.2.2 NO Oxidation

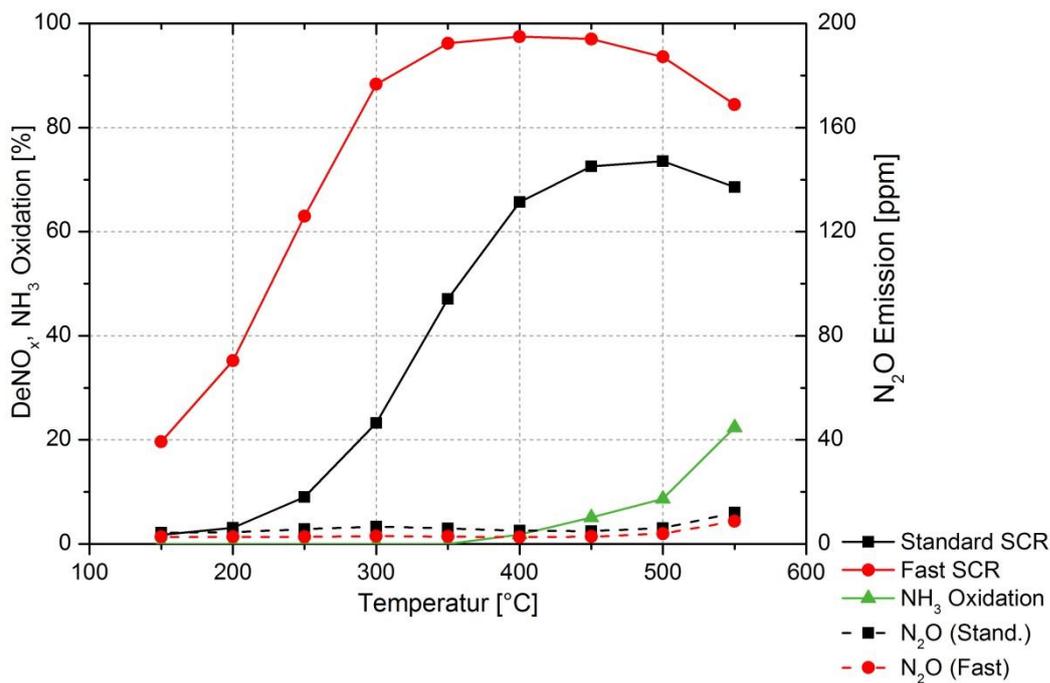
Hinsichtlich der Oxidation von Stickstoffmonoxid in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff zeigt der Katalysator aus der Flammensprühpyrolyse nur eine geringe Temperaturabhängigkeit (Abbildung 30). So liegt der Anteil von NO<sub>2</sub> bei 150 °C bei ungefähr 3 %, sinkt mit steigender Temperatur auf 2%, um erst über 500 °C wieder auf 3% zu steigen.



**Abbildung 30:** Oxidation von NO am FSP Katalysator. Durchgeführt in 1000 ppm NO – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>.

### 3.2.2.3 Selektive katalytische Reduktion von NO<sub>x</sub> mit NH<sub>3</sub>

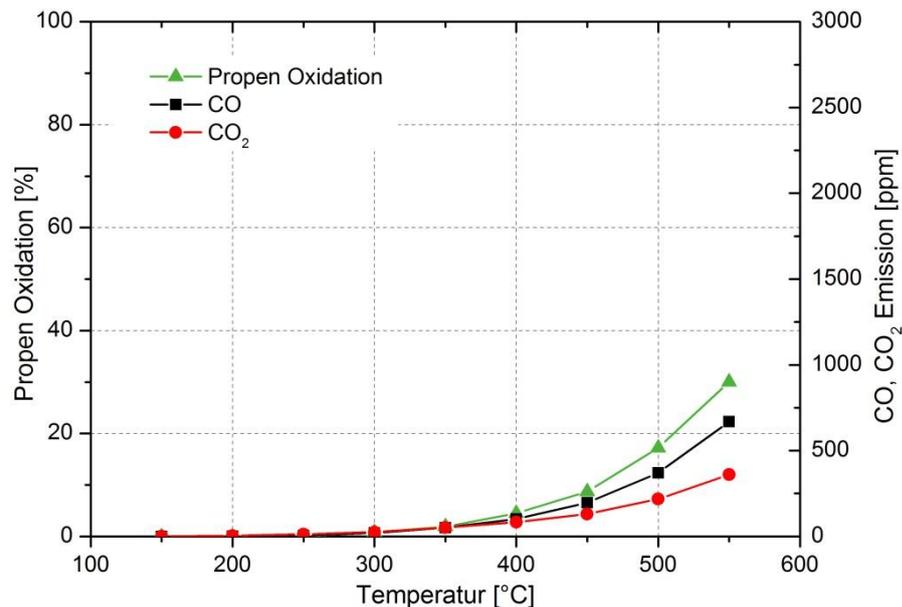
Die ermittelten Werte für die selektive katalytische Reduktion von NO<sub>x</sub> mit NH<sub>3</sub> für den Katalysator aus der Flammensprühpyrolyse sind in Abbildung 31 dargestellt. Mit steigender Temperatur steigt die Tendenz zur Reduktion bei diesem Katalysator auf einen maximalen Wert von 74% bei 500 °C. Anschließend sinkt dieser Wert wieder aufgrund der erhöhten Tendenz zur Oxidation von Ammoniak. Zudem ist eine erhöhte Emission von Lachgas erst ab Temperaturen über 500 °C erkennbar. Diese steigt bei der Standard SCR auf einen maximalen Wert von 12 ppm. Bei der Fast SCR steigt der Umsatz ab 350 °C auf Werte über 96%, sinkt ab 450 °C hingegen auf einen Wert von 84% aufgrund der Oxidation von Ammoniak. Lachgas wird bei dieser Reaktion maximal zu 9 ppm bei einer Temperatur von 550 °C emittiert.



**Abbildung 31:** Selektive katalytische Reduktion von NO<sub>x</sub> mit NH<sub>3</sub> am FSP Katalysator. Standard SCR: 1000 ppm NO – 1000 ppm NH<sub>3</sub> – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>. Fast SCR: 500 ppm NO – 500 ppm NO<sub>2</sub> - 1000 ppm NH<sub>3</sub> – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>.

### 3.2.2.4 Oxidation von Propen

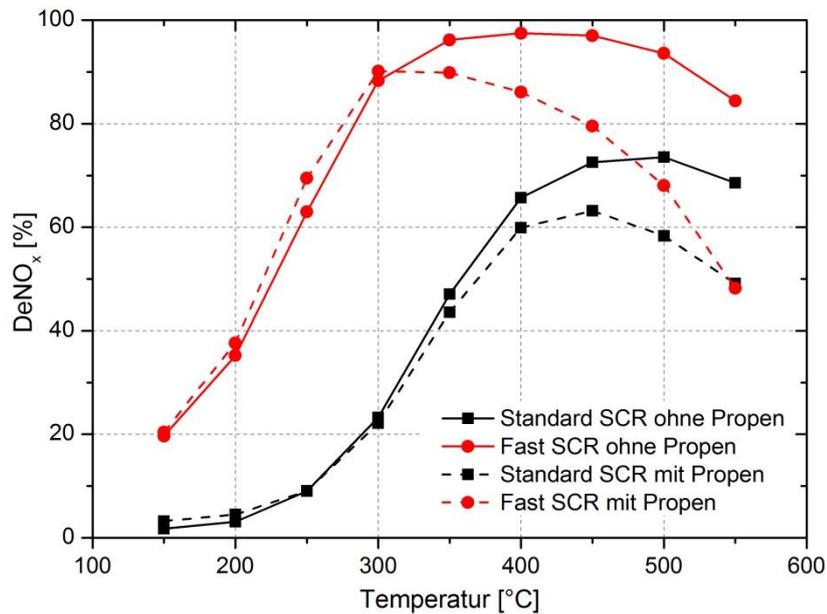
Die Fähigkeit des FSP Katalysators zur Oxidation von Propen (1000 ppm) ist in Abbildung 32 dargestellt. Der Umsatzgrad steigt mit Temperatur auf einen maximalen Wert von 30% bei 550 °C. Auch hier findet mit steigender Temperatur eine bevorzugte partielle Oxidation zu CO statt.



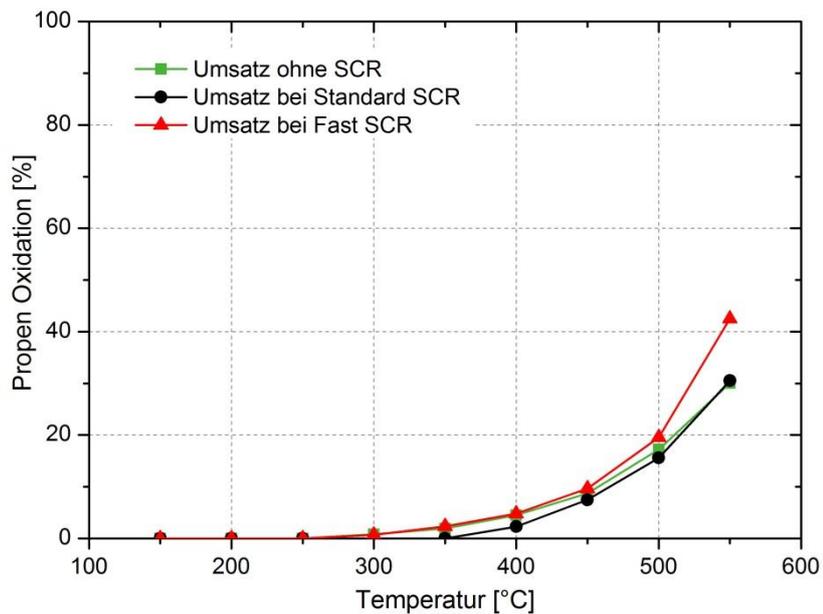
**Abbildung 32:** Oxidation von Propen am FSP Katalysator. 1000 ppm Propen – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>.

### 3.2.2.5 Selektive katalytische Reduktion von NO<sub>x</sub> mit NH<sub>3</sub> in Gegenwart von Propen

Die kombinierte selektive katalytische Reduktion von NO<sub>x</sub> mit NH<sub>3</sub> und die Oxidation von Propen sind in Abbildung 33 dargestellt. Unter Anwesenheit von Propen erzielt die Standard und Fast SCR ab einer Temperatur von 300 °C schlechtere Umsatzwerte als bei der Abwesenheit von Propen während dieser Reaktion. Auch hier nimmt die Umsatzdifferenz mit steigender Temperatur zu. Vergleicht man hierbei den Umsatz an Propen (Abbildung 34) so ist bei Temperaturen über 450 °C dieser während der getrennt stattfindenden Reaktion vergleichbar mit dem Umsatz während der Standard SCR Reaktion. Zwischen 300 – 450 °C besitzt die Oxidation in Anwesenheit der Standard SCR jedoch den geringsten Umsatz. Hingegen findet während einer Fast SCR Reaktion ein höherer Umsatz an Propen statt. Hier wird ein Umsatz von bis zu 49% bei 550 °C erzielt im Vergleich zu 30%. Im Gegensatz zum kommerziellen Katalysator nimmt die Oxidation von NH<sub>3</sub> bei Temperaturen über 450 °C am FSP Katalysator in Gegenwart von Propen leicht ab (nicht abgebildet).



**Abbildung 33:** Vergleich der DeNO<sub>x</sub> Aktivität mit und ohne Anwesenheit von Propen am FSP Katalysator. Standard SCR: 1000 ppm NO – 1000 ppm NH<sub>3</sub> – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>. Fast SCR: 500 ppm NO – 500 ppm NO<sub>2</sub> – 1000 ppm NH<sub>3</sub> – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>. Jeweils mit oder ohne 1000 ppm Propen.



**Abbildung 34:** Vergleich des Propen Umsatzes am FSP Katalysator in Anwesenheit und Abwesenheit der selektiven katalytischen Reduktion. Propen Oxidation in 1000 ppm Propen – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O.

### 3.3 Trockenimprägnierung

#### 3.3.1 Charakterisierung

##### 3.3.1.1 BET

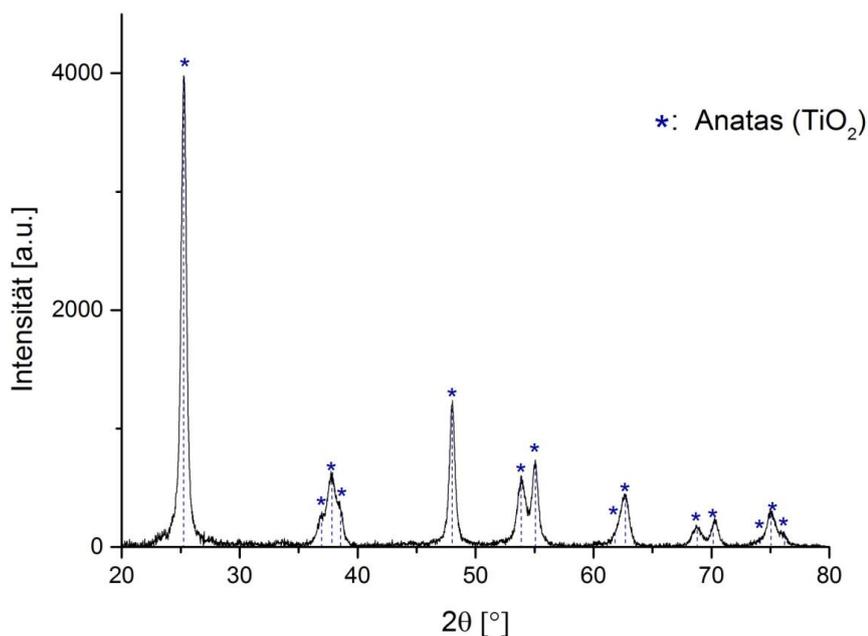
**Tabelle 4:** Ergebnisse für die spezifischen Oberflächen bzw. das Porenvolumen der Träger und Katalysatoren aus der Trockenimprägnierung.

Katalysatorbezeichnung	Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]
TiO <sub>2</sub> Träger (Anatas)	100	0,36
V-W-TiO <sub>2</sub> (aus Ammonium.)	74	0,29
V-W-TiO <sub>2</sub> (aus Wolframsäure)	76	0,29
W-Si-TiO <sub>2</sub> Träger	105	0,36
V-W-Si-TiO <sub>2</sub>	90	0,33

Die Ergebnisse der BET-Oberflächen für die aus der Trockenimprägnierung stammenden Katalysatoren sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Nach dem Auftragen der Wolfram- und Vanadiumprecursorlösungen sind ausgehend vom Titandioxid deutliche Erniedrigungen der spezifischen Oberfläche erkennbar. Ausgehend vom Siliziumdioxid haltigen Träger von Cristal Global ist nach Auftragen des Vanadiumprecursors eine kleinere Verringerung der spezifischen Oberfläche zu verzeichnen. Die erhaltenen Werte stehen im guten Vergleich zur Literatur.<sup>[21a, 23c, 37]</sup>

### 3.3.1.2 Röntgendiffraktometrie

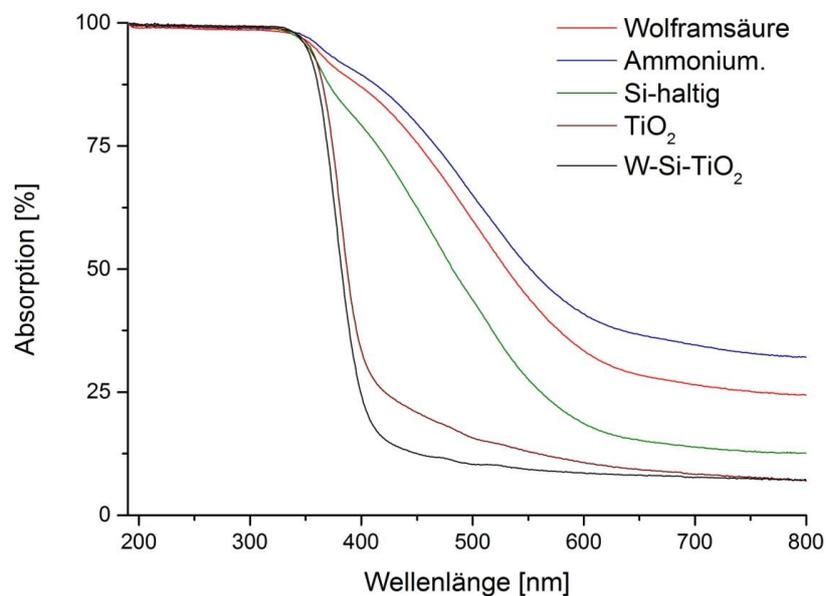
Sowohl die verwendeten Träger als auch die aus der Synthese erhaltenen Katalysatoren zeigen in ihren Diffraktogrammen nur Reflexe aus kristallinen Phasen des Titandioxids. Hierbei sind die Reflexe ausschließlich der Modifikation des Anatas zu zurechnen.<sup>[21a, 38]</sup> Hier zeigt sich, dass die Verwendung von Wolfram bzw. Silizium als Strukturverstärker den Strukturwandel bei der Kalzinierungstemperatur von 550 °C erfolgreich vermieden hat. In Abbildung 35 ist beispielhaft das Röntgendiffraktogramm des Katalysators aus der Wolframsäure gezeigt. Mit der Scherrer-Gleichung wurde ein mittlerer Partikeldurchmesser von 18,3 nm für den Katalysator aus dem Ammoniummetawolframat, 19,2 nm für den Katalysator aus der Wolframsäure und 14,4 nm für den SiO<sub>2</sub>-haltigen Katalysator berechnet.



**Abbildung 35:** Röntgendiffraktogramm des IWI Katalysators aus der Wolframsäure.

### 3.3.1.3 UV/Vis Spektroskopie

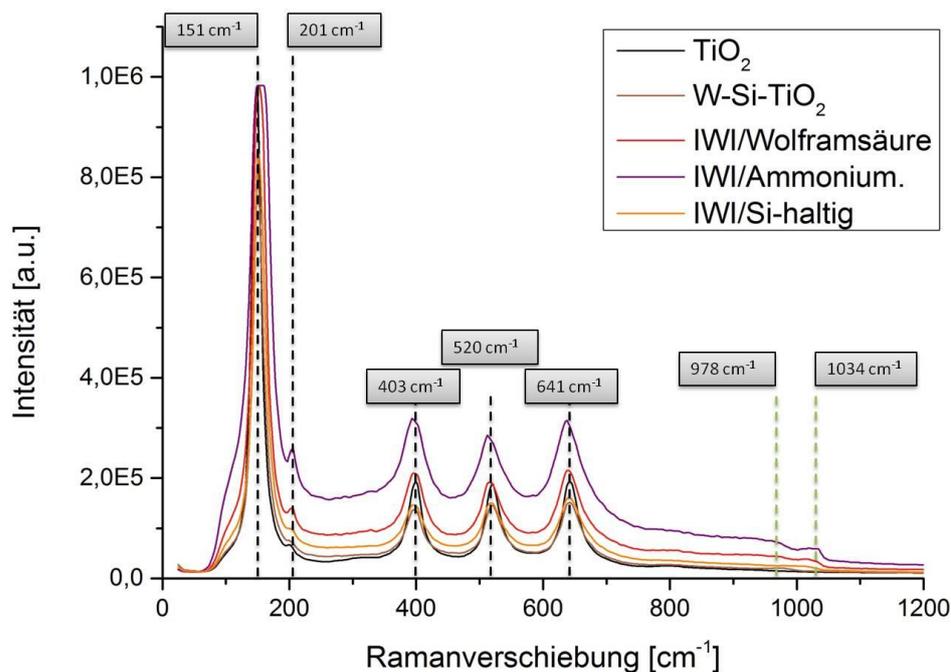
Abbildung 36 zeigt die UV/Vis Spektren der Träger und hergestellten Katalysatoren aus der IWI Syntheseroute. Die Rotverschiebung der Katalysatoren gegenüber den jeweiligen Trägermaterialien deutet auf Vanadium in der Oxidationsstufe +5 hin.<sup>[37, 39]</sup> Das Maß der Absorption deutet an, dass die Katalysatoren aus der Synthese über die Wolframsäure bzw. das Ammoniummetawolframat ähnlich viel Vanadium besitzen. Der SiO<sub>2</sub>-haltige Katalysator scheint trotz der gleichen Zielsetzung bei der Herstellung weniger Vanadium zu beinhalten.



**Abbildung 36:** UV/Vis Spektren der Träger und Katalysatoren aus der IWI Methode.

### 3.3.1.4 Raman Spektroskopie

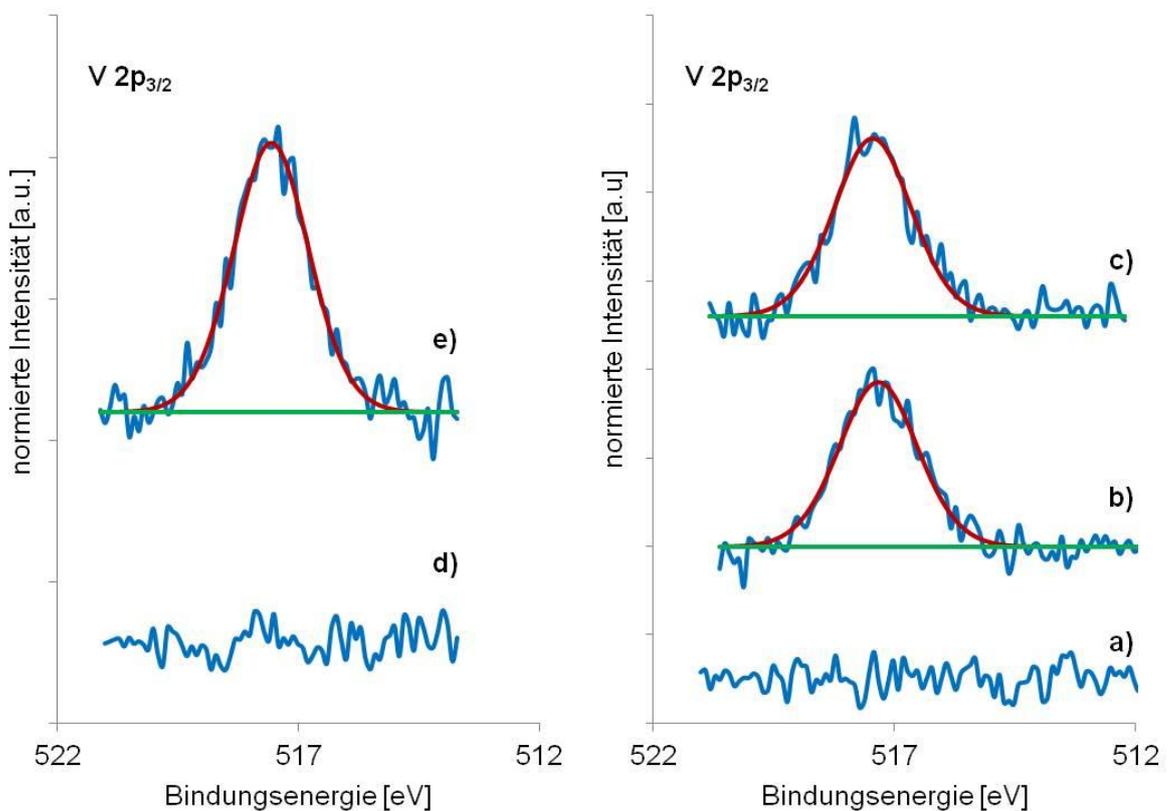
Die Raman Spektren der in der Trockenimprägnierung eingesetzten Träger und synthetisierten Katalysatoren sind in Abbildung 37 abgebildet. Beide verwendeten Träger und die drei Katalysatoren zeigen die typischen Banden der Anatas Modifikation des Titandioxids.<sup>[21a, 37, 40]</sup> Alle drei Katalysatoren zeigen eine schwache Schulter bei  $1034\text{ cm}^{-1}$ , die einer V=O Streckschwingung einer Vanadium-Monoxo-Verbindung zugeordnet werden kann.<sup>[21a, 43-44]</sup> Die Katalysatoren aus der Synthese über das Ammoniummetawolframat und die Wolframsäure zeigen zudem eine ange deutete Schulter bei  $978\text{ cm}^{-1}$ , die auf eine symmetrische V=O Streckschwingung einer zweidimensionalen Vanadylspezies an der Oberfläche hindeutet.



**Abbildung 37:** Raman Spektrum der IWI Träger und Katalysatoren.

### 3.3.1.5 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

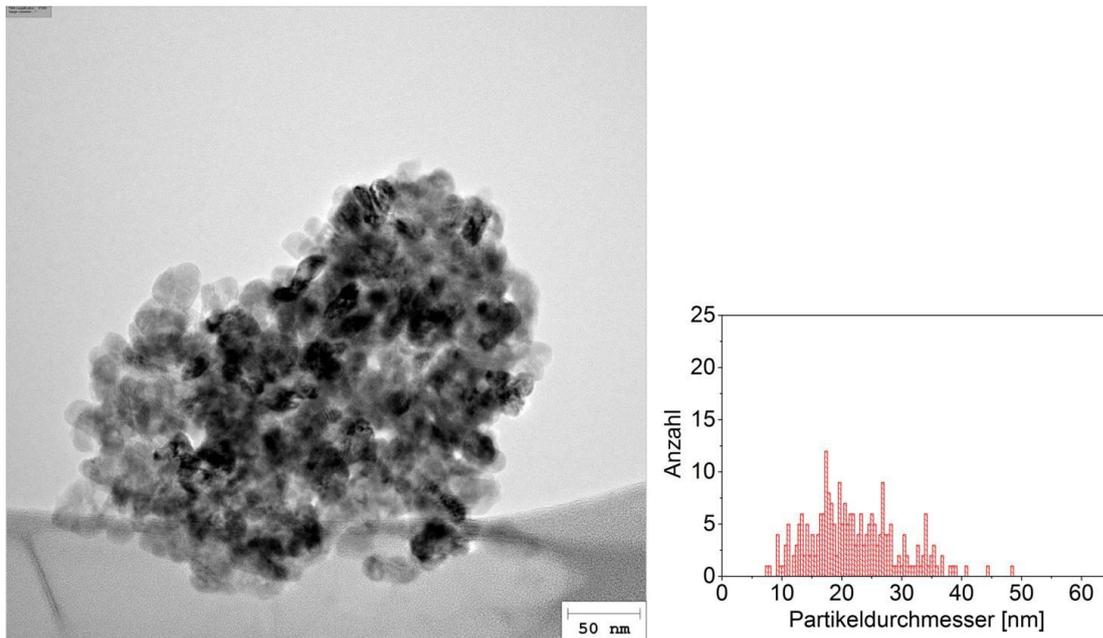
Der für das Vanadium wichtige Teil des XPS Spektrums der IWI Träger und Katalysatoren ist in Abbildung 38 dargestellt. In allen Katalysatoren nimmt das Vanadium die Oxidationsstufe +5 ein.<sup>[41a]</sup> Hierbei befindet sich das Maximum der V  $2p_{3/2}$  Peaks für die IWI Katalysatoren bei 517,1 – 517,3 eV. Über das Signal-zu-Rausch Verhältnis der normierten Signale ist ein sehr ähnlicher Vanadiumgehalt in dem für diese Methode zugänglichen Bereich erkennbar. Entsprechend der Lage des Ti  $2p_{3/2}$  Peaks (458,7 eV) befindet sich bei allen Trägern und Katalysatoren das Titan in der Oxidationsstufe +4.<sup>[37, 41b, 41c]</sup>



**Abbildung 38:** XPS Spektren der IWI Träger und Katalysatoren hinsichtlich des Bereiches der V-Bande. a)  $\text{TiO}_2$  Träger b) IWI (Ammonium-) Katalysator c) IWI (Wolframsäure) Katalysator d)  $\text{W-Si-TiO}_2$  Träger e) IWI (Si-haltig) Katalysator. Alle Spektren in normierter Darstellung.

### 3.3.1.6 Transmissionselektronenmikroskopie

Allgemein zeigen die TEM-Aufnahmen des SiO<sub>2</sub>-haltigen trockenimprägnierten Katalysators die Tendenz zur Bildung sehr großer Agglomerate auf (Abbildung 39). Zwar erscheint die Verteilung der Komponenten homogen erfolgt zu sein, die Partikelgestalt hingegen ist inhomogen. Der Partikeldurchmesser der untersuchten Aufnahmen erstreckt sich von 7 bis 47 nm.

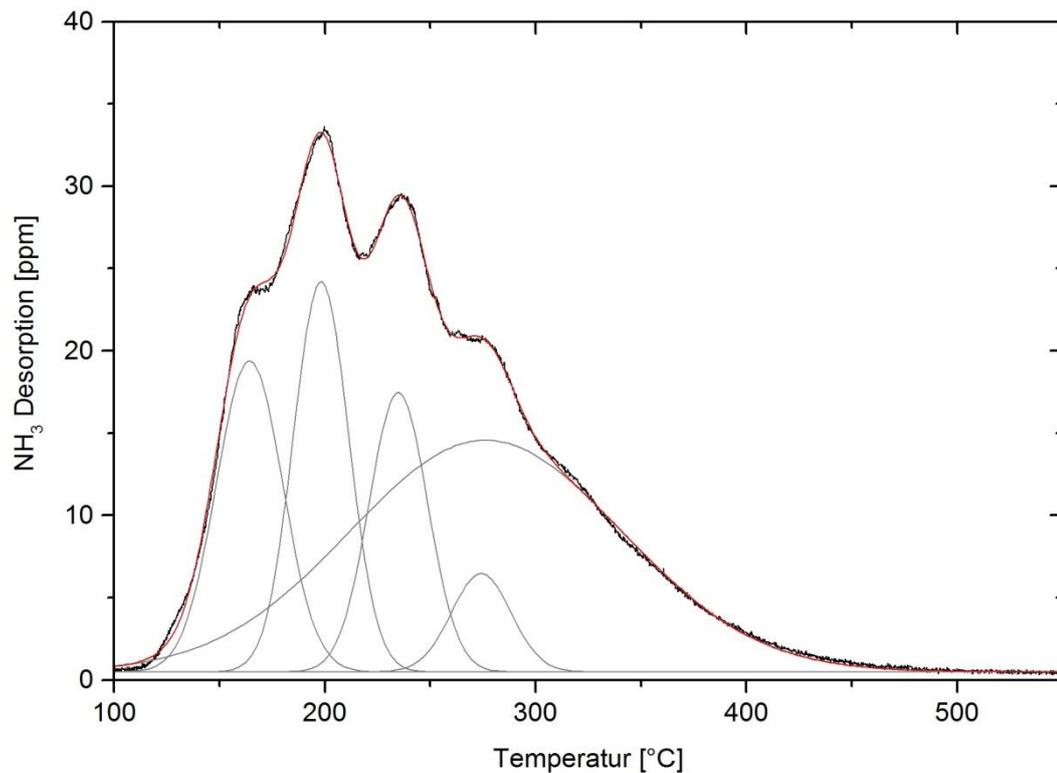


**Abbildung 39:** TEM-Aufnahme des SiO<sub>2</sub>-haltigen IWI Katalysators mit Verteilung über den Partikeldurchmesser (N = 241).

### 3.3.1.7 NH<sub>3</sub>-TPD

Die temperaturprogrammierte Desorption im Rahmen der trockenimprägnierten Katalysatoren ist beispielhaft für den SiO<sub>2</sub> beinhaltenen Katalysator in Abbildung 40 dargestellt. Nach der Desorption physisorbierten Ammoniaks zeigt dieser Katalysator eine Desorption von Ammoniak, das an unterschiedlichen Plätzen an der Oberfläche chemisorbiert war. Die Zuordnung der Lewis- bzw. Brønsted-Zentren, von denen Ammoniak desorbiert wird, ist ohne kombinierte FTIR-Studien hier nicht möglich. Die Anzahl azider Zentren pro cm<sup>2</sup> bei dem Katalysator aus der Wolframsäure ist  $7,50 \cdot 10^{-8}$  mmol/cm<sup>2</sup>. Bei dem Katalysator aus dem Ammoniummetawolframat beläuft sich die Anzahl auf  $7,51 \cdot 10^{-8}$  mmol/cm<sup>2</sup>. Der SiO<sub>2</sub>-beinhaltenen Katalysator besitzt eine Zahl azider Zentren

pro  $\text{cm}^2$  von  $10,93 \cdot 10^{-8}$   $\text{mmol}/\text{cm}^2$ . Anzumerken ist, dass physisorbierte Ammoniak in diesen Rechnungen beinhaltet ist.



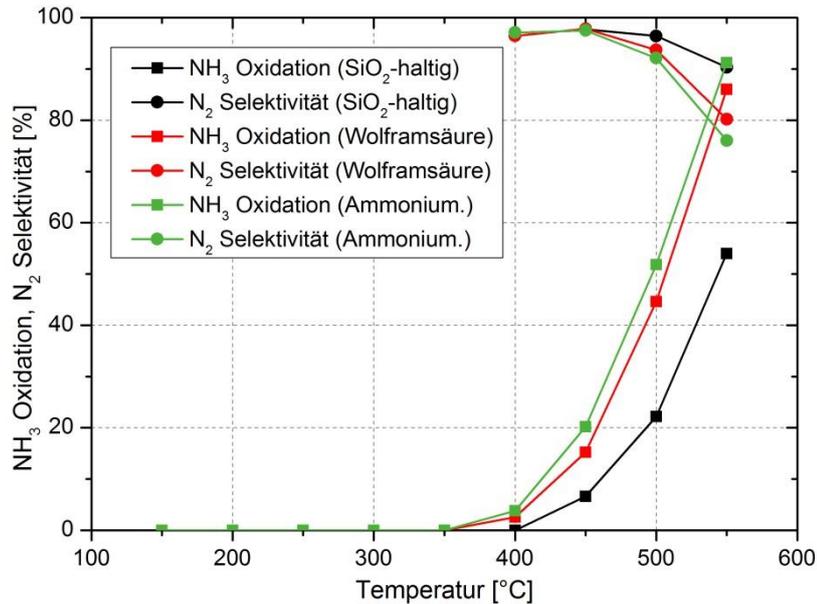
**Abbildung 40:**  $\text{NH}_3$ -TPD des IWI ( $\text{SiO}_2$ -haltigen) Katalysators.

### 3.3.2 Katalytische Untersuchungen

#### 3.3.2.1 $\text{NH}_3$ Oxidation

Abbildung 41 zeigt den Vergleich der aus der Trockenimprägnierung erhaltenen Katalysatoren hinsichtlich deren Potential zur Oxidation von Ammoniak und die daraus entstehende Selektivität zu  $\text{N}_2$ . Die beiden Katalysatoren ohne Zusatz von Siliziumdioxid zeigen ab einer Temperatur von  $350\text{ °C}$  einen starken Anstieg der Oxidation von Ammoniak. Dies steigt bis auf einen Wert von 86% bzw. 91% bei einer Temperatur von  $550\text{ °C}$ . Hierbei zeigt der Katalysator aus der Synthese über Ammoniummetawolframat stets einen leicht höheren Wert. Die  $\text{N}_2$  Selektivität dieser Katalysatoren liegt bei  $350\text{ °C}$  bei ungefähr 97%, sinkt aber mit steigender Temperatur auf 76% bzw. 80%. Hierbei zeigt der über die Wolframsäure synthetisierte Katalysator eine höhere Selektivität zu  $\text{N}_2$ . Bei der

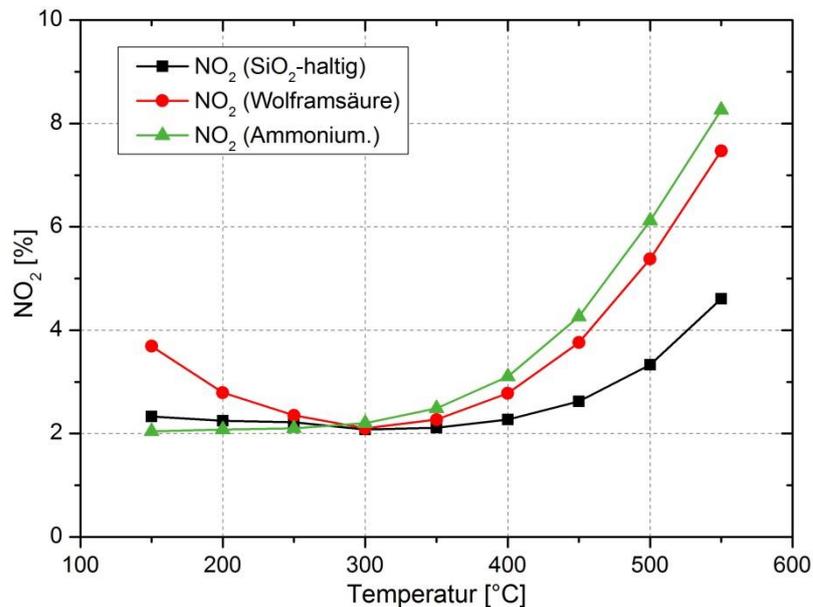
Oxidation von Ammoniak zeigt der Siliziumdioxid beinhaltende Katalysator bessere Ergebnisse. Die Oxidation beginnt erst ab 400 °C und steigt bis auf einen Wert von 86% bei 550 °C. Die Selektivität bezüglich des Stickstoffs liegt auf gleichem oder besserem Niveau wie den anderen Katalysatoren aus dieser Syntheseroute mit einem minimalen Wert von 90% bei 550 °C.



**Abbildung 41:** Oxidation von NH<sub>3</sub> an den verschiedenen IWI Katalysatoren. Durchgeführt in 1000 ppm NH<sub>3</sub> – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>.

### 3.3.2.2 NO Oxidation

Zum Vergleich der Tendenz der Oxidation von NO auf den Katalysatoren aus der Trockenimprägnierung sind die erhaltenen Daten in Abbildung 42 dargestellt. Der Siliziumdioxid beinhaltende Katalysator zeigt bei niedrigen Temperaturen einen NO-Umsatz von 2% und über 350 °C maximal 5%, was unter diesen Katalysatoren den kleinsten Oxidationsgrad darstellt. Der Katalysator, der über Ammoniummetawolframat hergestellt wurde, zeigt bei tiefen Temperaturen eine ähnlich niedrige Tendenz zur Oxidation von NO. Bei Temperaturen über 300 °C steigt diese aber bis auf 8% an. Das Vermögen zur Oxidation von NO des über Wolframsäure hergestellten Katalysators nimmt mit steigender Temperatur zunächst von 4% auf 2% ab, steigt hingegen wieder ab 300 °C auf bis zu 7% an.

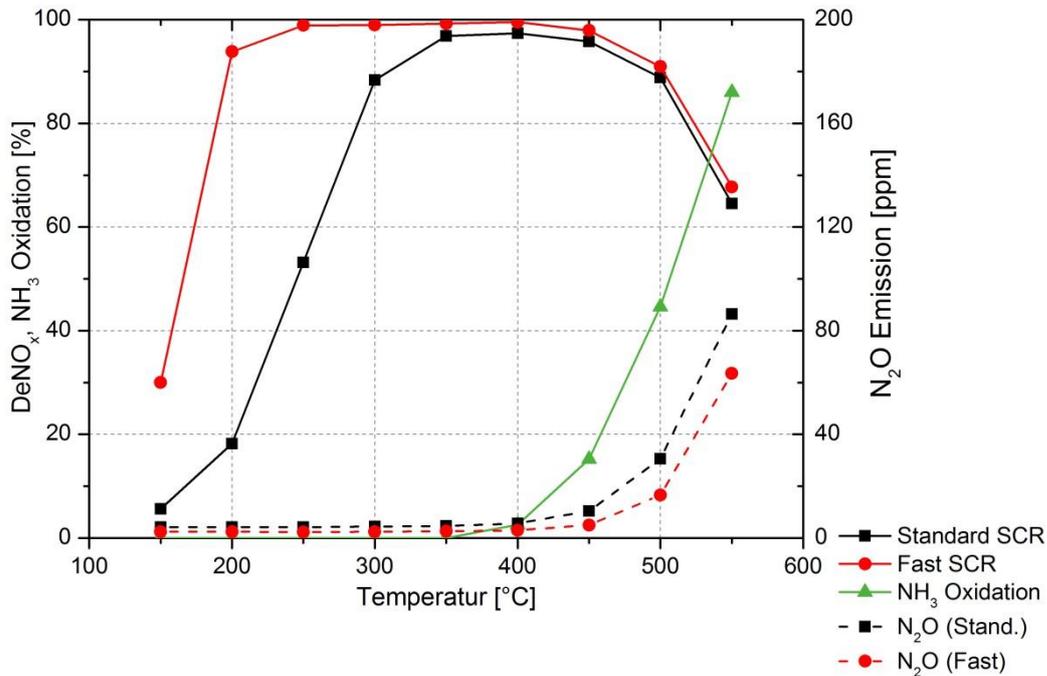


**Abbildung 42:** Oxidation von NO an den verschiedenen IWI Katalysatoren. Durchgeführt in 1000 ppm NO – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>.

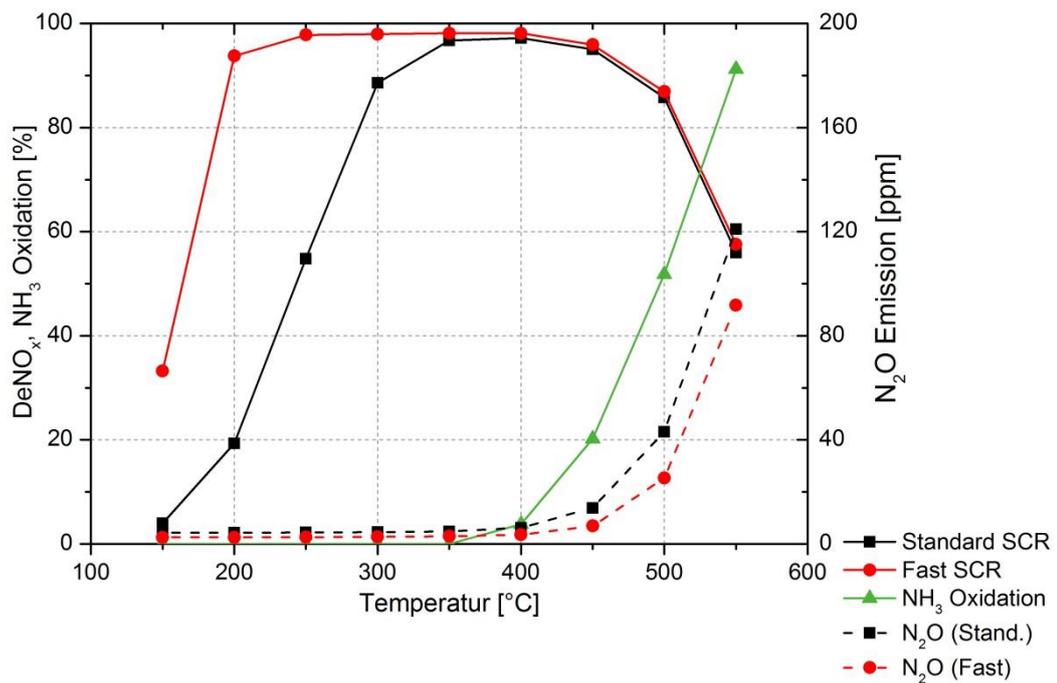
### 3.3.2.3 Selektive katalytische Reduktion von NO<sub>x</sub> mit NH<sub>3</sub>

Der Katalysator aus der Trockenimprägnierung mit Wolframsäure erzielt in der Standard SCR (Abbildung 43) ab einer Temperatur von 350 °C nahezu vollständigen Umsatz. Dieser sinkt ab einer Temperatur von 450 °C aufgrund der eintretenden Oxidation von Ammoniak. Unter Fast SCR-Bedingungen erzielt dieser Katalysator bereits über 250 °C vollständigen Umsatz. Auch hier wird mit steigender Temperatur der Umsatz auf vergleichbare Werte der Standard SCR abgesenkt (65% zu 68%). Ab 450 °C wird unter beiden Gaszusammensetzungen eine gesteigerte Emission von Lachgas detektiert. Diese steigt auf 86 ppm bzw. 64 ppm bei 550 °C. Vergleichbare Werte erzielt der Katalysator aus der Synthese mit dem Ammoniummetawolframat (Abbildung 44). Auch hier wird bei der Standard SCR ab einer Temperatur von 350 °C ein vollständiger Umsatz erzielt und sinkt ab 450 °C auf bis zu 56% ab. Die Fast SCR läuft an diesem Katalysator ab 250 °C mit vollständigem Umsatz und sinkt im selben Temperaturrahmen wie bei der Standard SCR auf einen Umsatz von 58% bei 550 °C ab. Auch hier zeigt die Standard SCR eine höhere Emission von Lachgas. Diese erzielt eine Emission von bis zu 121 ppm bei 550 °C. Die Fast SCR erzielt hier Wert von 91 ppm. Der Siliziumdioxid-haltige Katalysator (Abbildung 45) zeigt im Rahmen der Standard SCR einen maximalen Umsatz von 95% bei 400 °C.

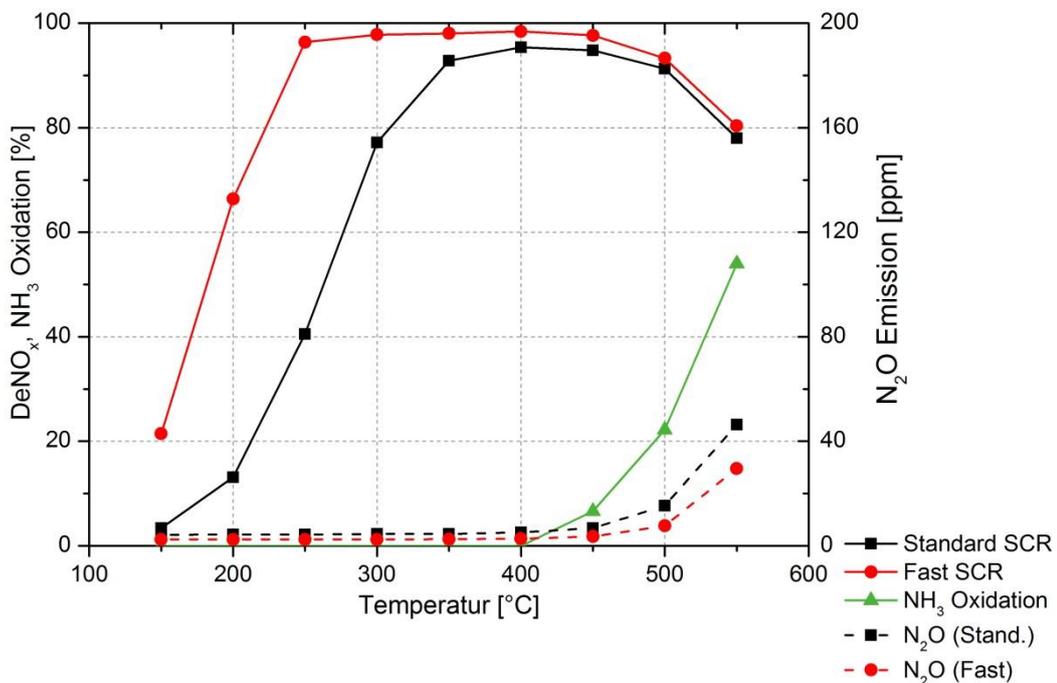
Auch hier erzielt die Fast SCR einen nahezu vollständigen Umsatz ab 250 °C. Durch die mit der Temperatur steigende Oxidation von Ammoniak sinkt bei beiden Gaszusammensetzungen der Umsatz auf 78% bzw. 80% bei 550 °C ab. Die ab 450 °C einsetzende erhöhte Emission von Lachgas steigt auf 54 ppm bzw. 46 ppm bei 550 °C.



**Abbildung 43:** Selektive katalytische Reduktion von NO<sub>x</sub> mit NH<sub>3</sub> am IWI Katalysator (Wolframsäure). Standard SCR: 1000 ppm NO – 1000 ppm NH<sub>3</sub> – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>. Fast SCR: 500 ppm NO – 500 ppm NO<sub>2</sub> - 1000 ppm NH<sub>3</sub> – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>.



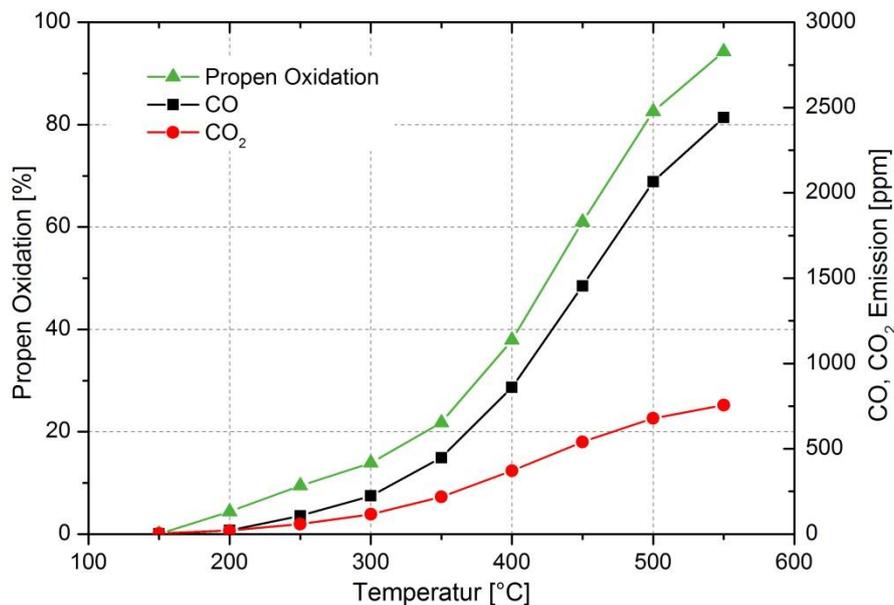
**Abbildung 44:** Selektive katalytische Reduktion von NO<sub>x</sub> mit NH<sub>3</sub> am IWI Katalysator (Ammonium.). Standard SCR: 1000 ppm NO – 1000 ppm NH<sub>3</sub> – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>. Fast SCR: 500 ppm NO – 500 ppm NO<sub>2</sub> – 1000 ppm NH<sub>3</sub> – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>.



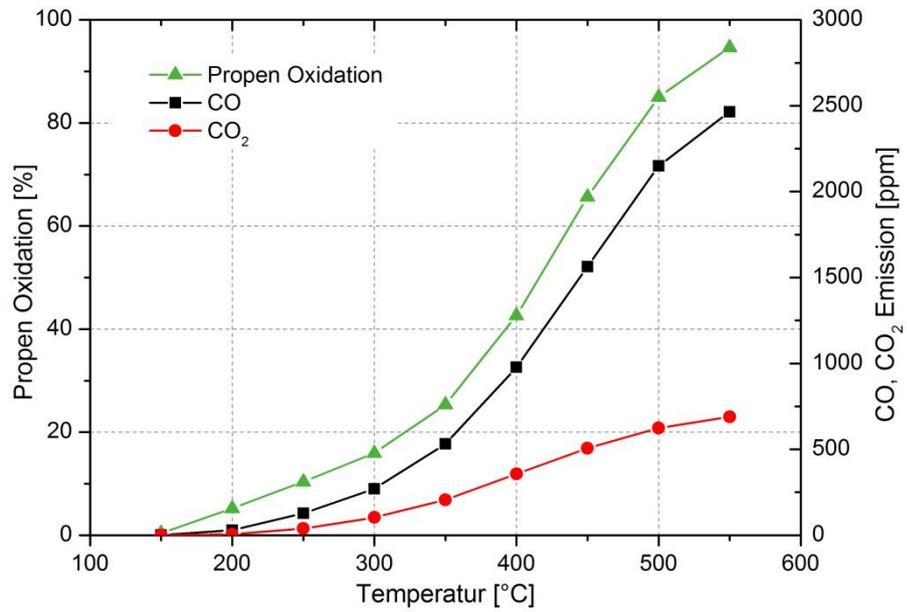
**Abbildung 45:** Selektive katalytische Reduktion von NO<sub>x</sub> mit NH<sub>3</sub> am IWI Katalysator (SiO<sub>2</sub>-haltig). Standard SCR: 1000 ppm NO – 1000 ppm NH<sub>3</sub> – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>. Fast SCR: 500 ppm NO – 500 ppm NO<sub>2</sub> – 1000 ppm NH<sub>3</sub> – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>.

### 3.3.2.4 Oxidation von Propen

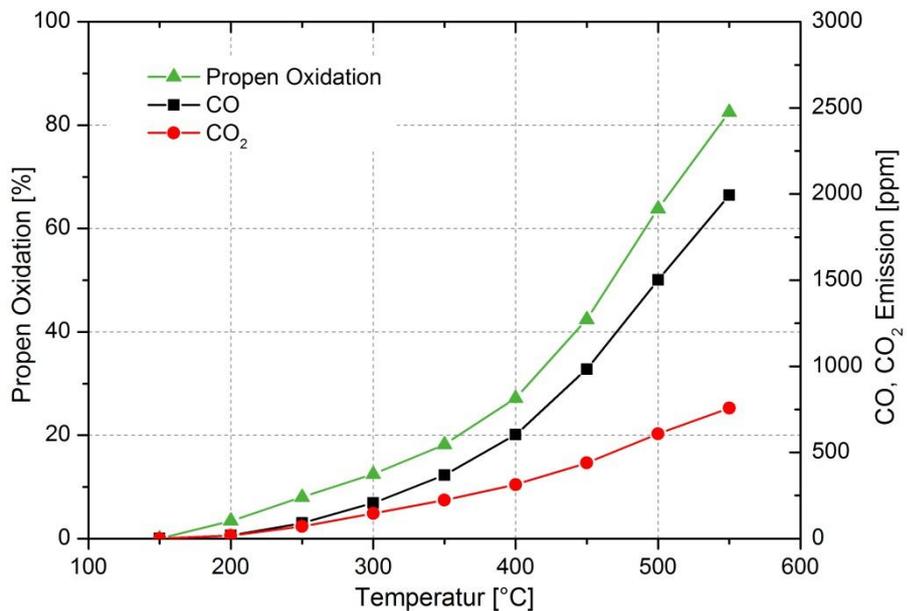
Bezüglich der Oxidation von Propen zeigen die drei Katalysatoren aus der Trockenimprägnierung ein vergleichbares Verhalten zum kommerziellen Katalysator. So steigt der Umsatz des Katalysators aus der Wolframsäure (Abbildung 46) mit der Temperatur auf bis zu 94% an. Mit einer geringeren Propenkonzentration ergeben sich ähnliche Umsatzwerte. Auch bei diesem Katalysator ist mit steigender Temperatur eine deutliche partielle Oxidation zu Kohlenstoffmonoxid erkennbar. Der Katalysator aus dem Ammoniummetawolframat (Abbildung 47) zeigt sehr ähnliche Werte. Hier liegt bei 550 °C ein Umsatz von 95% vor bei vergleichbarem Anteil der partiellen Oxidation. Der Siliziumdioxid beinhaltende Katalysator (Abbildung 48) zeigt über den gesamten Temperaturbereich einen etwas niedrigeren Umsatzwert. Dieser Katalysator erreicht bei 550 °C einen maximalen Umsatz von 83%. Die Tendenz zur partiellen Oxidation ist etwas weniger ausgeprägt. Wird eine geringere Menge (z.B. 100 ppm) Propen oxidiert, so sind vergleichbare Tendenzen (nicht dargestellt) ermittelbar.



**Abbildung 46:** Oxidation von Propen am IWI Katalysator (Wolframsäure). 1000 ppm Propen – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>.



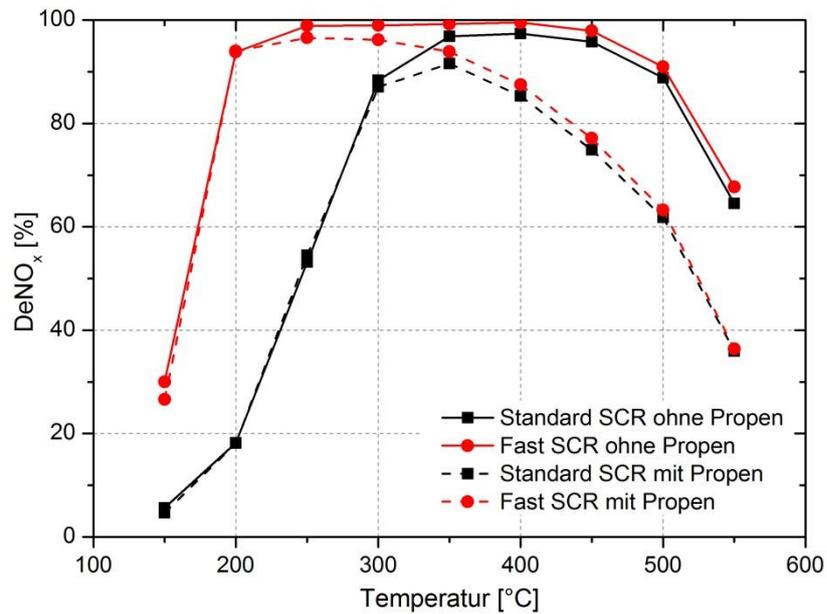
**Abbildung 47:** Oxidation von Propen am IWI Katalysator (Ammonium.). 1000 ppm Propen – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>.



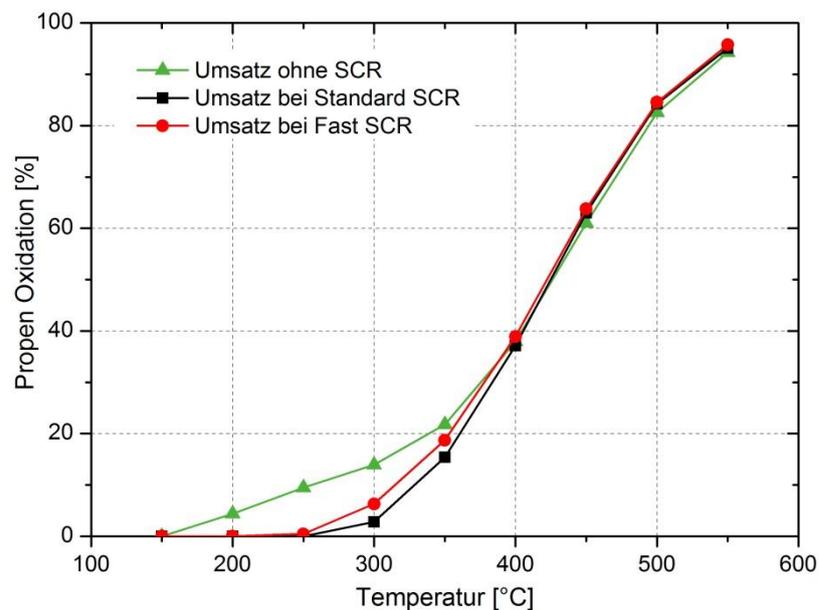
**Abbildung 48:** Oxidation von Propen am IWI Katalysator (SiO<sub>2</sub>-haltig). 1000 ppm Propen – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>.

### 3.3.2.5 Selektive katalytische Reduktion von $\text{NO}_x$ mit $\text{NH}_3$ in Gegenwart von Propen

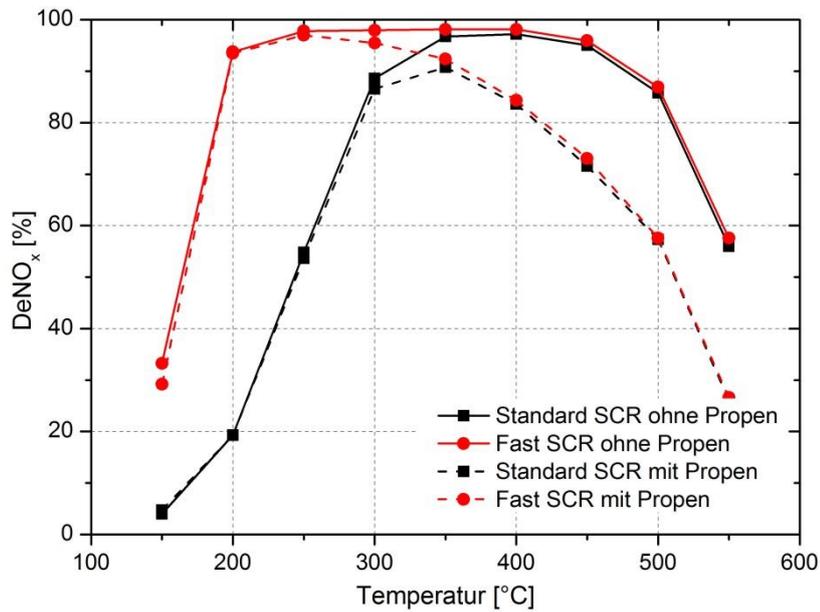
Die aus der Trockenimprägnierung hergestellten Katalysatoren zeigen bei gleichzeitiger SCR Reaktion und Oxidation von Propen ein ähnliches Verhalten wie die übrigen Katalysatoren. Der Katalysator aus der Wolframsäure (Abbildung 49) zeigt hier ab 300 °C schlechtere Umsatzwerte für die Standard und Fast SCR. Zudem ist unter 350 °C der Propen Umsatz bei der kombinierten Reaktion geringer (Abbildung 50). Unter Verwendung des Katalysators aus dem Ammoniummetawolframat ist ebenso ab einer Temperatur von 300 °C ein niedrigerer Umsatz der Standard und Fast SCR in Anwesenheit von Propen zu verzeichnen (Abbildung 51). Auch hier wird unter 350 °C bei der kombinierten Reaktion ein niedrigerer Umsatz für die Oxidation von Propen erzielt (Abbildung 52). Hingegen ist bei einer Temperatur über 400 °C eine erhöhte Propen Oxidation neben der Standard und Fast SCR zu verzeichnen. Hinsichtlich der Propen Oxidation ist ein vergleichbares Verhalten beim Siliziumdioxid enthaltenden Katalysator zu erkennen (Abbildung 54). Der Umsatz während der SCR Reaktion ist in beiden Fällen über 300 °C deutlich kleiner bei der Anwesenheit von Propen (Abbildung 53). Alle drei Katalysatoren zeigen im Temperaturbereich über 450 °C eine deutlich gesteigerte Oxidation von  $\text{NH}_3$  in Gegenwart von Propen. Zudem ist die Emission von Lachgas unter diesen Bedingungen erhöht.



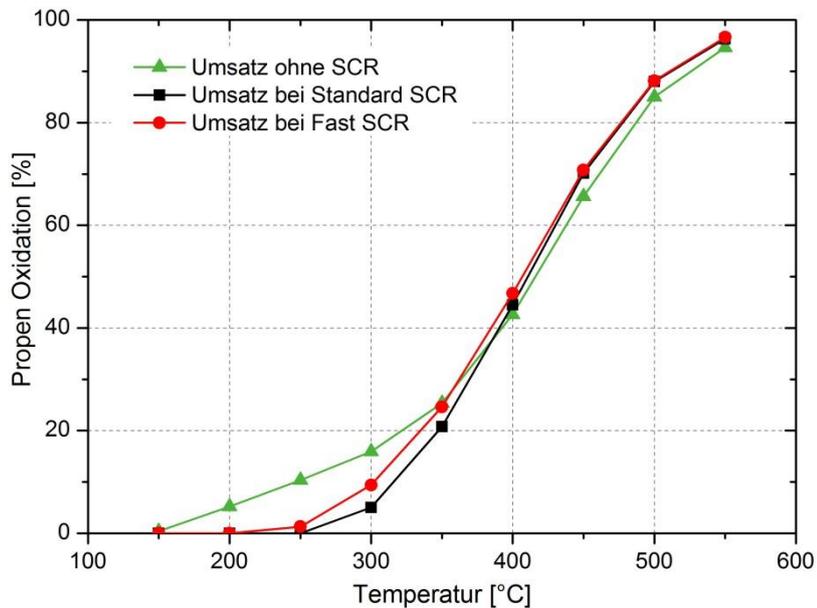
**Abbildung 49:** Vergleich der DeNO<sub>x</sub> Aktivität mit und ohne Anwesenheit von Propen am IWI Katalysator (Wolframsäure). Standard SCR: 1000 ppm NO – 1000 ppm NH<sub>3</sub> – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>. Fast SCR: 500 ppm NO – 500 ppm NO<sub>2</sub> – 1000 ppm NH<sub>3</sub> – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>. Jeweils mit oder ohne 1000 ppm Propen.



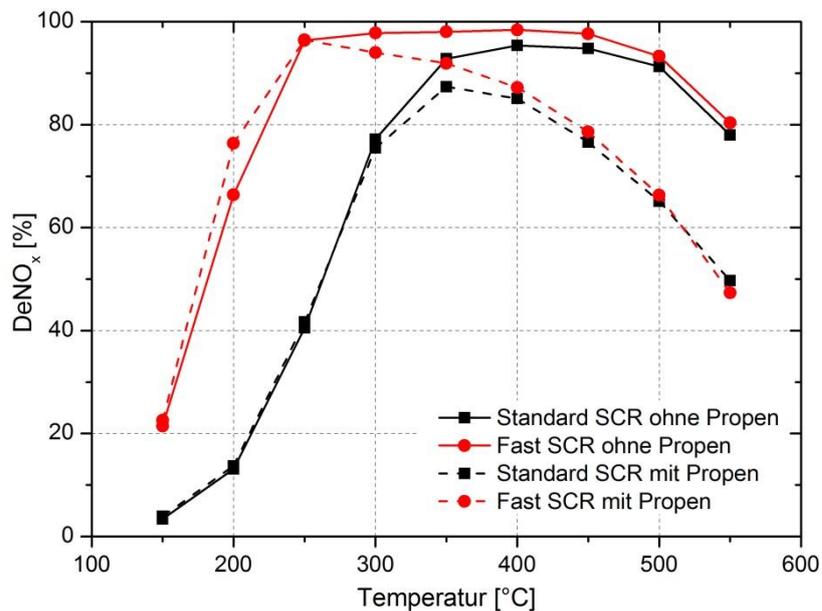
**Abbildung 50:** Vergleich des Propen Umsatzes am IWI Katalysator (Wolframsäure) in Anwesenheit und Abwesenheit der selektiven katalytischen Reduktion. Propen Oxidation in 1000 ppm Propen – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O.



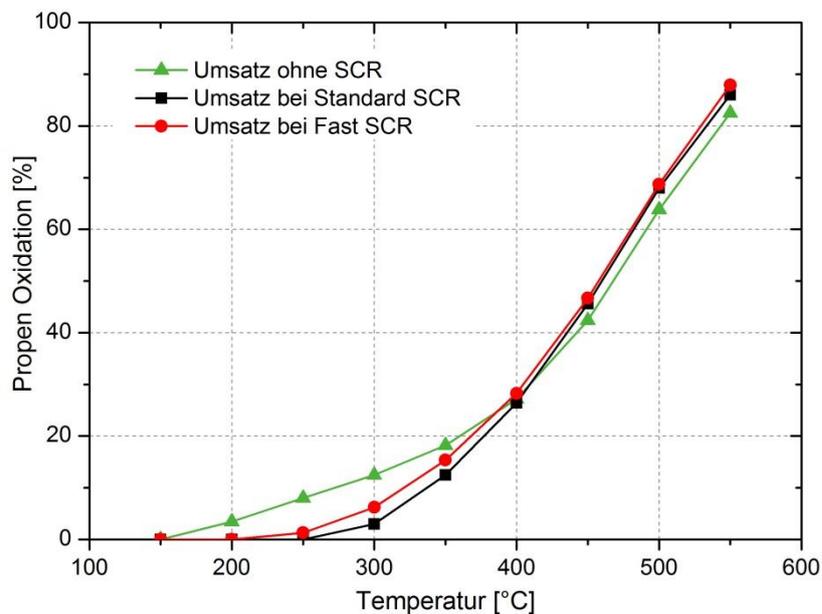
**Abbildung 51:** Vergleich der DeNO<sub>x</sub> Aktivität mit und ohne Anwesenheit von Propen am IWI Katalysator (Ammonium.). Standard SCR: 1000 ppm NO – 1000 ppm NH<sub>3</sub> – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>. Fast SCR: 500 ppm NO – 500 ppm NO<sub>2</sub> – 1000 ppm NH<sub>3</sub> – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>. Jeweils mit oder ohne 1000 ppm Propen.



**Abbildung 52:** Vergleich des Propen Umsatzes am IWI Katalysator (Ammonium.) in Anwesenheit und Abwesenheit der selektiven katalytischen Reduktion. Propen Oxidation in 1000 ppm Propen – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O.



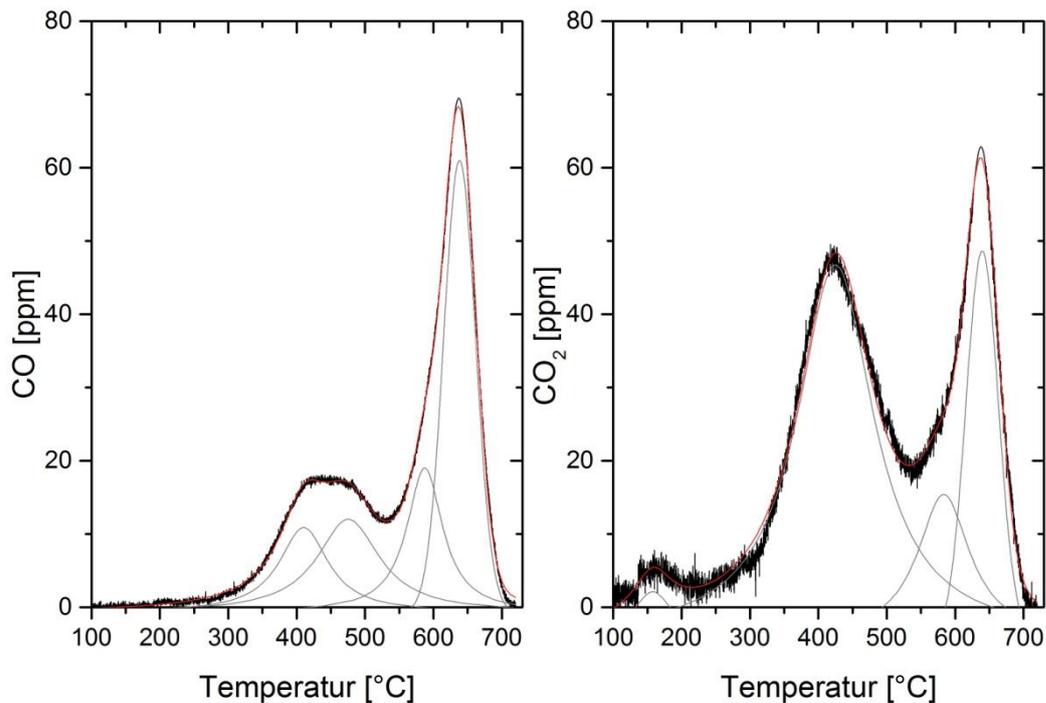
**Abbildung 53:** Vergleich der DeNO<sub>x</sub> Aktivität mit und ohne Anwesenheit von Propen am IWI Katalysator (SiO<sub>2</sub>-haltig). Standard SCR: 1000 ppm NO – 1000 ppm NH<sub>3</sub> – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>. Fast SCR: 500 ppm NO – 500 ppm NO<sub>2</sub> – 1000 ppm NH<sub>3</sub> – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>. Jeweils mit oder ohne 1000 ppm Propen.



**Abbildung 54:** Vergleich des Propen Umsatzes am IWI Katalysator (SiO<sub>2</sub>-haltig) in Anwesenheit und Abwesenheit der selektiven katalytischen Reduktion. Propen Oxidation in 1000 ppm Propen – 10% O<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub>O.

### 3.3.2.6 Temperaturprogrammierte Reaktion von Ruß

Die temperaturprogrammierte Reaktion von Ruß am SiO<sub>2</sub>-haltigen Katalysator aus der Trockenimprägnierung ist in Abbildung 55 dargestellt. Bei niedrigen Temperaturen sind nur geringe Umsätze erkennbar, die wahrscheinlich von Ruß stammen, der nur sehr schwach adsorbiert war. Ab einer Temperatur von 300 °C ist eine Reaktion erkennbar, hierbei wird zum Großteil CO<sub>2</sub> emittiert. Ab 550 °C tritt ein thermischer Abbrand des verbliebenen Rußes ein, der auch an verrußten Cordierit-Wabenkörpern ohne Beschichtung gemessen werden kann (nicht abgebildet). In diesem Bereich wird CO und CO<sub>2</sub> ungefähr zu gleichen Teilen emittiert.



**Abbildung 55:** Temperaturprogrammierte Reaktion von Ruß am IWI (SiO<sub>2</sub>-haltig) Katalysator.

## 4 Diskussion der Ergebnisse

### 4.1 Kommerzieller Katalysator

Für die Diskussion der Ergebnisse dient der kommerzielle Katalysator als Referenz. Da von diesem keine pulverförmige Probe vorlag und so der extrudierte Wabenkörper zermahlen werden musste, beeinträchtigt das verwendete Bindemittel auf Cordierit-Basis eventuell die Aussagekraft der Analysen. So ist die Aussagekraft der gemessenen BET Oberfläche fragwürdig und u.a. ist im Raman Spektrum ein deutlicher Hintergrund zu sehen.

Der kommerzielle Katalysator erzielte in der N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche einen sehr geringen Wert von 26 m<sup>2</sup>/g. Da in diesem Gebiet die spezifische Oberfläche einen großen Einfluss auf die katalytische Aktivität hat, ist das tatsächliche Potential zur Umsetzung von Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen mit dem gemessenen Wert nicht in Einklang zu bringen. Ein Grund für den niedrigen Wert der spezifischen Oberfläche kann das beigefügte Bindemittel auf Cordierit-Basis sein. Von Vorteil für die katalytischen Umsetzungen ist das Herstellungsverfahren als voll extrudierter Wabenkörper. Anzumerken ist, dass der Wert für die spezifische Oberfläche der kleinste für die verwendeten Katalysatoren ist und auch im Vergleich zu Literaturwerten gering ausfällt.<sup>[21a, 23c, 37]</sup>

Das Röntgendiffraktogramm (Abbildung 11) zeigt neben Reflexen für das Titanoxid in der Modifikation Anatas und Reflexen des Cordierits keine Anzeichen darauf, dass ein messbarer Anteil an Rutil vorliegt.<sup>[21a]</sup> Was die geringe spezifische Oberfläche verursacht kann nur vermutet werden, so kann u.a. der Cordieritanteil oder die höhere Vanadiumbeladung hierfür verantwortlich sein.

Aus dem UV/Vis Spektrum der kommerziellen Probe (Abbildung 12) lässt sich sagen, dass diese Probe einen ähnlichen Anteil an Vanadium, wie der SiO<sub>2</sub>-haltige IWI Katalysator (Abbildung 36) beinhaltet. Die Aussage über die Oxidationsstufe ist hierbei für alle behandelten Katalysatoren dieselbe und deckt sich mit den Ergebnissen der XPS Messungen.

Das Ergebnis der Raman Spektroskopie (Abbildung 13) lässt keine Aussage darüber zu, in welcher chemischen Umgebung das Vanadium an den Träger gebunden ist. Dies verhindert das schlechte Signal zu Rausch Verhältnis in dieser Region, welches sich nur bei dieser Probe zeigte. Gegebenenfalls ist es auch hier von Nachteil, dass keine reine Pulverprobe des Katalysatormaterials gemessen werden konnte. Das Ergebnis der vorangegangenen Röntgendifrak-

tometrie wird mit der Raman Spektroskopie bestätigt. Auch hier kann dem Trägermaterial kein Anteil der Modifikation Rutil zugeordnet werden.

Auch in der XPS Messung erwies sich diese Probe als schwer handhabbar. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass wie in den anderen Proben das Titan vorzugsweise in der Oxidationsstufe +4 vorliegt und Vanadium die Oxidationsstufe +5 einnimmt.

Aus den Ergebnissen für die Transmissionselektronenmikroskopie (Abbildung 14) ist zu erkennen, dass im Vergleich zum Katalysator aus der Flammensprühpyrolyse (Abbildung 27) der kommerzielle Katalysator zwar im Durchschnitt etwas größere Partikel besitzt, der Großteil hiervon sich aber in einem kleinen Bereich von 20 – 40 nm befindet. Wie in den anderen Proben sind die Komponenten auf den Partikeln sehr homogen verteilt. Hinsichtlich der Partikelform gibt es jedoch eine größere Variation im Vergleich zum Katalysator aus der Flammensprühpyrolyse. Aus diesem Grund ergibt sich ein Unterschied zwischen dem mittleren Partikeldurchmesser aus den TEM-Aufnahmen und dem Röntgendiffraktogramm, da in der Scherrer-Gleichung der Partikeldurchmesser nur senkrecht zur Reflexionsebene bestimmt werden kann.

Bezüglich des Verhaltens zur temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak zeigt der kommerzielle Katalysator (Abbildung 15) vergleichbare Ergebnisse zu den anderen Katalysatoren. Wie bei diesen wird bei Temperaturen unter 200 °C physisorbierter Ammoniak desorbiert und bis zur Temperatur von 400 °C der komplette Ammoniak entfernt. Bei der Oxidation von Ammoniak (Abbildung 16) zeigt dieser Katalysator im erhöhten Temperaturbereich mit steigender Temperatur eine nahezu vollständige Oxidation. Diese liegt im Vergleich zu den anderen Katalysatoren mit am höchsten. Die sinkende Tendenz der N<sub>2</sub> Selektivität mit steigender Temperatur ist jedoch bei allen Katalysatoren zu verzeichnen. Wie die anderen Katalysatoren zeigt die kommerzielle Probe mit steigender Temperatur eine höhere Tendenz zur Oxidation von Stickstoffmonoxid (Abbildung 17). Durch den Aufbau der verwendeten Messapparatur ist es jedoch möglich, dass dies auch einer schlechten Durchmischung bei der Zuführung in den Reaktor zurückzuführen ist.

Bei der Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak (Abbildung 18) zeigt dieser Katalysator speziell unter Bedingungen der Fast SCR hohe Umsatzraten über einen weiten Temperaturbereich. So wird ein hinreichender Umsatz bereits ab 200 °C erzielt und bei Temperaturen über 450 °C erst durch die eintretende Oxidation von Ammoniak verringert. Der zuvor angesprochene geringe Wert für

die spezifische Oberfläche ist mit diesen Ergebnissen nicht in Verbindung zu bringen. Der Katalysator zeigt auch im Vergleich zu den anderen Katalysatoren sehr gute Ergebnisse, die Emission von Lachgas ist jedoch sehr hoch. Im direkten Vergleich mit Katalysatoren aus der Literatur mit ähnlicher Vanadiumbeladung zeigt dieser sehr gute Werte hinsichtlich des Umsatzgrades bezüglich des ganzen Temperaturbereiches.<sup>[22b, 29b, 45]</sup> Gute Vergleichswerte erzielt dieser Katalysator auch bei der Oxidation von Propen (Abbildung 19). Die Umsatzergebnisse übersteigen die des FSP Katalysators (Abbildung 32) bei weitem und sind vergleichbar mit denen der IWI Katalysatoren (z.B. Abbildung 46). Im Vergleich mit Literaturdaten ist der geringe Vanadiumgehalt zu berücksichtigen.<sup>[19, 46]</sup> Trotz der geringen Vanadiumbeladung zeigt der Katalysator gute Werte. Die Tendenz zur bevorzugten partiellen Oxidation wird auch in der Literatur beschrieben.<sup>[19, 46]</sup> Dieser Nachteil ist auch bei den Katalysatoren aus der Trockenimprägnierung erkennbar. Im Gegensatz zu den anderen Katalysatoren zeigt der Umsatz von Propen bei hohen Temperaturen eine geringere Beeinflussung durch die Anwesenheit von NO oder NO<sub>2</sub> (Abbildung 21). So steigert deren Anwesenheit bei Temperaturen über 350 °C tendenziell die Oxidation von Propen. Wenn Ammoniak anwesend ist, sinkt die Beeinflussung der Oxidation von Propen. Bei Temperaturen unter 350 °C zeigt dieser Katalysator ähnliches Verhalten, wie die Anderen. Die Oxidation von Propen besitzt einen höheren Umsatz in Abwesenheit der SCR Komponenten in diesem Temperaturbereich. Die Anwesenheit von NO<sub>2</sub> steigert den Umsatz geringfügig mehr als die Anwesenheit von NO. Durch den verringerten Umsatz der Oxidation von Propen in Gegenwart der SCR Komponenten scheinen diese an ähnlichen Adsorptionsplätzen am Vanadium umgesetzt zu werden. Hierbei scheint Ammoniak eine bevorzugte Adsorption gegenüber Propen zu besitzen. Ist hingegen bei hohen Temperaturen eine Wechselwirkung zwischen Propen und den Stickoxiden zu erkennen, sinkt der Grad der Reduktion der Stickoxide (Abbildung 20). Der von Topsøe et. al.<sup>[29a]</sup> postulierte Mechanismus scheint in diesem Temperaturbereich gestört zu sein. Durch Reaktion mit Propen scheint es nicht möglich, dass NO aus der Gasphase adsorbiert und nicht zu N<sub>2</sub> umgesetzt wird. Ähnliches Verhalten ist bei allen untersuchten Katalysatoren zu erkennen. Ähnliche Versuchsbedingungen wurden an Vanadium-basierenden Systemen noch nicht veröffentlicht, deshalb sind die genauen Ursachen für die Änderung der katalytischen Aktivität durch spektroskopische Methoden zu untersuchen. Gleiches gilt für die bevorzugte partielle Oxidation zu CO in Anwesenheit von Propen. Im Gegensatz zur Oxidation von Propen ergibt die Reaktion von Ruß (Abbildung 22) speziell zwischen 300 – 500 °C an diesem Katalysator hauptsächlich CO<sub>2</sub>.

Unklar ist bisher hingegen, wie eine mögliche Anwesenheit der Stickoxide oder Ammoniak das gemessene Ergebnis beeinflussen kann. In der Literatur gibt es zu diesen neuen Forschungsergebnissen nur wenige Referenzen.<sup>[18]</sup> Jedoch wurde per in situ-UV-Raman Spektroskopie gezeigt, dass an Vanadium basierten Systemen die Gegenwart von NO<sub>2</sub> positiven Einfluss auf die Oxidation von Ruß besitzt. Es gilt mit vergleichbaren Methoden die bereits erzielten Ergebnisse zu vertiefen.

### 4.2 Flammensprühpyrolyse Katalysator

Das aus der Flammensprühpyrolyse erhaltene Katalysatorpulver zeigt für die spezifische Oberfläche mit 122 m<sup>2</sup>/g im Vergleich zu den hergestellten Katalysatoren (74 - 90 m<sup>2</sup>/g) und Literaturwerten <sup>[21b, 28b, 43]</sup> ein sehr gutes Ergebnis.

Im Röntgendiffraktogramm des FSP Katalysators (Abbildung 23) sind Anteile der Modifikation Rutil zu verzeichnen. Diese liegen jedoch im Vergleich mit Literaturdaten in einer ähnlichen Relation vor und sind durch die hohen Temperaturen in der Flamme nicht auszuschließen.<sup>[21a, 38]</sup>

Der zuvor angesprochene Anteil des katalytischen Trägers in der Rutil Modifikation ist im Raman Spektrum (Abbildung 25) schwach zu erkennen. Dominant sind hingegen die Banden der Anatas Modifikation. Die Rotverschiebung der zugeordneten Banden kann mit der Partikelgröße in Verbindung gebracht werden. Die Schulter, die einer monomeren Vanadium-Spezies zugeordnet werden kann, zeigt die gute Verteilung des Vanadiums an der Oberfläche des Katalysators aus dieser Herstellungsmethode.

Einen möglichen Grund für die überraschend geringe katalytische Aktivität des hergestellten Katalysators zeigt die XPS Messung (Abbildung 26). Diese deutet im Vergleich zur kommerziellen Probe bzw. den IWI Katalysatoren einen geringeren Vanadiumanteil des FSP Katalysators in Oberflächennähe an. Da dieser Bereich für die katalytische Aktivität nach Topsøe et. al. <sup>[29a]</sup> verantwortlich ist, sind die Ergebnisse erklärbar. Die erhaltenen Oxidationsstufen entsprechen hierbei denen der anderen Katalysatoren und werden im Falle des FSP Katalysators auch durch dessen UV/Vis Spektrum bestätigt (Abbildung 24).

Die TEM-Aufnahmen (Abbildung 27) zeigen wie bei den anderen Katalysatoren und im Vergleich zu Literaturwerten mit dieser Vanadiumbeladung homogene Partikel. Typisch für diese Herstellungsmethode sind die vergleichsweise kleinen Partikel, die enge Verteilung über einen Durchmesser von 10 – 20 nm und

die einheitliche, sphärische Partikelform. Dies stimmt auch mit dem mittleren Partikeldurchmesser aus der XRD Messung überein.

Die temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (Abbildung 28) fällt qualitativ bei allen Katalysatoren ähnlich aus. Bei einer Temperatur unter 200 °C wird physisorbierter Ammoniak desorbiert. Im Vergleich zur kommerziellen Probe (Abbildung 15) findet hingegen auch über 400 °C noch eine geringe Desorption statt, dies kann in Verbindung mit der wesentlich höheren spezifischen Oberfläche stehen. Die Oxidation von Ammoniak (Abbildung 29) fällt auch bei hohen Temperaturen niedriger aus als bei den anderen Katalysatoren. Dies kann in Verbindung gebracht werden mit dem vergleichsweise niedrigem Gehalt an Vanadium in der Nähe der Oberfläche. Die Selektivität bleibt hierdurch auch bei hohen Temperaturen fast konstant. Auch die Oxidation von NO (Abbildung 30) fällt deswegen sehr gering aus und verändert sich über den gesamten Temperaturbereich nur geringfügig.

Der geringe Vanadiumgehalt in Oberflächennähe ist in den katalytischen Messungen deutlich zu erkennen. Gute Umsätze werden selbst im Rahmen der Fast SCR (Abbildung 31) nur in einem kleinen Temperaturfenster erzielt. Literaturangaben von in der Flamme synthetisierten Katalysatoren mit ähnlicher Zusammensetzung zeigen eine ähnliche Tendenz hinsichtlich des Umsatzes und geben durch Katalysatoren mit höherer Vanadiumbeladung und dem Zusatz von SiO<sub>2</sub> Einblicke in eine mögliche Optimierung dieser.<sup>[21b]</sup> Bei der Oxidation von Propen ist auch bei 550 °C (Abbildung 32) nur ein geringer Umsatz messbar. Im direkten Vergleich zu Katalysatoren mit ähnlichem Vanadiumgehalt ist auch hier die Fähigkeit zur Oxidation von Propen niedrig.<sup>[19]</sup> Der geringe Vanadiumgehalt äußert sich nur positiv in der niedrigen Emission von Lachgas. Ist bei diesem Katalysator während der SCR Reaktion Propen anwesend verringert sich der Umsatz mit steigender Temperatur bei der Fast SCR deutlicher als bei der Standard SCR (Abbildung 33). Dies hängt wahrscheinlich mit der bevorzugten Wechselwirkung von Propen mit NO<sub>2</sub> im Vergleich zu NO zusammen. Der messbare Unterschied wird hier durch die geringe Tendenz zur Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> des Vanadiumkatalysators bei hohen Temperaturen verstärkt. Diese Tendenz zeigt sich auch beim Vergleich der Propen Oxidation mit der in Anwesenheit von NO<sub>2</sub> während der Fast SCR (Abbildung 34). Über die genaue Wechselwirkung von Ruß bzw. Kohlenwasserstoffen mit NO und NO<sub>2</sub> fehlt es in der Literatur an grundlegenden Daten. Diese Arbeit liefert erste tiefere Erkenntnisse auf deren Grundlage in zukünftigen Arbeiten genauere Einblicke gewonnen werden können.

### 4.3 Trockenimprägnierte Katalysatoren

Die Ergebnisse der Bestimmung der spezifischen Oberflächen der trockenimprägnierten Katalysatoren stimmen gut mit den guten katalytischen Umsetzungen überein. Die über die Wolframsäure bzw. Ammoniummetawolframat hergestellten Katalysatoren sind wie in vielen untersuchten Bereichen auf einem vergleichbaren Niveau. Der Verlust der spezifischen Oberfläche im Vergleich zum verwendeten Trägermaterial liegt im Rahmen dessen, was in der Literatur veröffentlicht wurde.<sup>[21a, 23c, 37]</sup> Die Syntheseroute über den SiO<sub>2</sub> beinhaltenden Träger erzielte, wie erwartet, einen besseren Wert.

Alle Katalysatoren aus dieser Kategorie zeigten in ihren Röntgendiffraktogrammen (Abbildung 35) keinerlei Reflexe, die der Rutil Modifikation zugeordnet werden konnten. Die Synthesedurchführung über zwei Stufen, in der auf der ersten Stufe der Träger mit einer Wolframverbindung verstärkt wird, scheint speziell in dieser Hinsicht von Vorteil gewesen zu sein. Durch diese Durchführung ist gewährleistet, dass die spezifische Oberfläche durch das Herstellungsverfahren so groß wie möglich realisiert wird. Da keinerlei Reflexe einer Wolfram- oder Vanadiumphase zugeschrieben werden können, spricht dies für die gute Verteilung der Komponenten auf dem Trägermaterial.

Die Ergebnisse aus der Raman Spektroskopie (Abbildung 37) unterstützten die Aussage, dass die sorgfältige Synthese sichergestellt hat, dass keinerlei Umwandlung der Titandioxid Modifikation stattfindet. Aufgrund der niedrigen Vanadiumkonzentration und der geringen Sensitivität der Raman Spektroskopie können nur Vermutungen über die Struktur des Vanadiums an der Oberfläche getroffen werden. Die durchgeführten Experimente deuten eine gute Verteilung des Vanadiums an der Oberfläche an, wobei es schwache Tendenzen für eine Ausbildung zweidimensionaler Strukturen gibt. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen des FSP Katalysators (Abbildung 25), bei dem ausschließlich monomere Einheiten vorzuliegen.

Durch die XPS Messungen (Abbildung 26) wird ersichtlich, dass die unterschiedlichen Syntheserouten einen vergleichbaren Anteil an Vanadium in der Oberflächenregion des Katalysators ermöglichen. Dies steht im guten Zusammenhang mit den Ergebnissen der katalytischen Umsatzmessungen. Hinsichtlich der Oxidationsstufe des Trägers oder der aktiven Komponente gibt es keine wesentlichen Unterschiede zwischen allen hergestellten Katalysatoren, sowie der kommerziellen Probe. Auch bei diesen Katalysatoren werden die Aussagen durch die UV/Vis Spektren unterstützt (Abbildung 36).

Die TEM-Aufnahme des  $\text{SiO}_2$  beinhaltenden Katalysators (Abbildung 39) zeigt eine hohe Agglomeration, sowie eine Verteilung der Partikeldurchmesser über einen großen Bereich. Eine einheitliche Partikelform ist im Vergleich zum FSP Katalysator zudem nicht gegeben. Hieraus ergibt sich auch die große Abweichung des mittleren Partikeldurchmessers von dem mittleren Durchmesser aus der XRD Messung.

Die Ergebnisse der  $\text{NH}_3$ -TPD (Abbildung 40) sind am ehesten mit denen der kommerziellen Probe vergleichbar. So ähneln sich Intensitätsverlauf der Desorption sowohl in der Menge als auch in Kombination mit der für die Desorption nötigen Temperatur. Durch den im Vergleich zum FSP Katalysator höheren Anteil an Vanadium in der Oberflächenregion, ist die Oxidation von  $\text{NH}_3$  (Abbildung 41) bei hohen Temperaturen verstärkt. Hierbei nimmt der  $\text{SiO}_2$  beinhaltende Katalysator mit der wesentlich geringeren Tendenz zur Oxidation von  $\text{NH}_3$  eine Sonderstellung ein. Zu untersuchen ist, woraus diese Tendenz resultiert und ob diese nur an die Siliziumkomponente gebunden ist. Die hohe Selektivität zu  $\text{N}_2$  ist ein weiteres Spezifikum, weshalb dieser Katalysator genauer untersucht werden sollte. Die Tendenz zur Oxidation von  $\text{NO}$  (Abbildung 42) zu  $\text{NO}_2$  bei hohen Temperaturen erklärt teilweise, warum bei der Oxidation von Propen in Anwesenheit der SCR Komponenten nur geringe Unterschiede in diesem Temperaturbereich zwischen der Standard SCR oder der Fast SCR Zusammensetzung herrschen.

Gemein haben die Katalysatoren vergleichbare Werte zum kommerziellen Katalysator, sowie zur Literatur im Rahmen der selektiven katalytischen Reduktion der Stickoxide mit  $\text{NH}_3$  (z.B. Abbildung 43).<sup>[22b, 29b, 45]</sup> Besonders zu nennen ist speziell im Hochtemperaturbereich der  $\text{SiO}_2$  beinhaltende Katalysator mit seinen sehr guten Umsatzwerten aufgrund der geringen Tendenz zur Oxidation von  $\text{NH}_3$  kombiniert mit einer minimalen Lachgasemission (Abbildung 45). Die geringfügig niedrigeren Werte hinsichtlich der Oxidation von Propen können mit dem etwas geringeren Anteil an Vanadium im Katalysator, ersichtlich aus dem UV/Vis Spektrum, in Verbindung gebracht werden (Abbildung 36). Im direkten Vergleich zu Literaturwerten zeigen die Katalysatoren gute Ergebnisse bezüglich der Oxidation von Propen, die nur von Katalysatoren mit deutlich höherem Vanadiumgehalt übertroffen werden.<sup>[19, 46]</sup> Aus den Ergebnissen der Oxidation von Propen sowie der Kombination mit den SCR Komponenten ist eine vergleichbare Tendenz zum kommerziellen Katalysator erkennbar. Auch hier verbessert die Anwesenheit von  $\text{NO}_2$  die Oxidation von Propen bei hohen Temperaturen und stört zudem die Reduktion der Stickoxide. Offen bleibt, weshalb die Oxidation von Propen in Anwesenheit von  $\text{NO}_2$  verbessert wird, in welcher

chemischen Zusammensetzung die Stickoxide nach Reaktion mit Propen vorliegen und wie die Reduktion dieser mit Ammoniak realisiert werden kann. Da es zu diesen Gesichtspunkten an Vanadiumkatalysatoren keine vergleichbaren Literaturdaten gibt, sind auf Basis dieser ersten Ergebnisse diese Grundlagen weiter zu erforschen. Die temperaturprogrammierte Reaktion von Ruß (Abbildung 55) zeigt, dass diese Katalysatoren zwischen 300 – 500 °C einen Großteil des Rußes zu CO<sub>2</sub> oxidieren. Die Anwesenheit von NO<sub>2</sub> könnte auch bei dieser Reaktion positive Auswirkungen auf den Umsatz haben.<sup>[18]</sup> Es bedarf jedoch weiterer Untersuchungen, um über die chemischen Vorgänge sowie die Wechselwirkung mit den SCR Komponenten Aussagen treffen zu können.

## 5 Schlussfolgerungen und Ausblick

Ziel dieser Diplomarbeit war das Herstellen und die Untersuchungen der katalytischen Aktivität von Vanadium-basierten SCR-Katalysatoren, sowie deren Charakterisierung mit oberflächenspezifischen, analytischen Methoden. Hierbei wurde nicht nur auf den eigentlichen Anwendungsbereich der selektiven katalytischen Reduktion eingegangen, sondern auch auf die Aktivität hinsichtlich der Oxidation von Propen oder berußter Proben.

Im Rahmen der Synthese hat die Trockenimprägnierung eine Vielzahl von Syntheserouten offen gelegt, die im Vergleich zu den anderen vorhandenen Katalysatoren und auch Literaturwerten gute katalytische Aktivität erzielte. So hat diese vergleichsweise einfache Synthese gute Ergebnisse hinsichtlich der thermischen Stabilität des Titandioxid-Trägers, überdurchschnittlich gute Werte für die spezifische Oberfläche und hohe chemische Aktivität über einen großen Temperaturbereich gezeigt. Der Katalysator aus der Flammensprühpyrolyse erzielte zwar eine hohe spezifische Oberfläche, zeigte aber sowohl bei der Oxidation von Propen, als auch bei der Reduktion von Stickoxiden mit  $\text{NH}_3$  nur eine geringe Aktivität. Jedoch war die zu vermeidende Oxidation von Ammoniak bzw. die Emission von Lachgas bei diesem Katalysator am niedrigsten. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten ist die Einlagerung von  $\text{NH}_3$  an einer Vanadium-Spezies bzw. der geringe Anteil von Vanadium an der Oberfläche dieses Katalysators; dies könnte durch eine 2-Flammensynthese verbessert werden. Zum Vergleich diente eine Probe aus dem kommerziellen Einsatz, die trotz geringer spezifischer Oberfläche bei der Aktivität im Rahmen der selektiven katalytischen Reduktion und Oxidation von Propen gute Werte erzielte.

Während dieser Arbeit wurde ein vorhandener Aufbau zur Messung der katalytischen Aktivität grundlegend erweitert, um die benötigten Rahmenbedingungen eines großen Gasflusses bei geringen Temperaturgradienten über den Katalysator zu ermöglichen. Nach Abschluss dieser Erweiterung war es an dieser Anlage möglich, Katalysatoren mit einem Durchmesser von 2,54 cm bei einer Länge von 5,0 cm und einer Raumgeschwindigkeit von  $50000 \text{ h}^{-1}$  zu vermessen. Hierbei wurden sowohl Gasmischungen zur selektiven katalytischen Reduktion, der Oxidation von Propen bzw. die Reaktion von Ruß oder eine Kombination dieser untersucht. Neben den zuvor angesprochenen Aktivitäten der einzelnen Katalysatoren zeigten sich durch die Kombination der Reaktivgase deutliche Auswirkungen aufeinander. So ist mit steigender Temperatur eine deutliche Abnahme der Aktivität aller untersuchten Katalysatoren hinsichtlich der SCR Reaktion in Anwesenheit von Propen ersichtlich. Diese stammt wo-

möglich aus der Wechselwirkung von Propen mit den Stickoxiden und der daraus gestörten SCR Reaktion. Zu untersuchen gilt, welche Reaktionsschritte beeinflusst werden und wie ein optimaler Umsatz in Anwesenheit aller Gase erzielt wird. Hierzu sollte auf in situ-Techniken zurückgegriffen werden, um einen Einblick auf die chemischen Abläufe an der Katalysatoroberfläche zu gewinnen. Bei stark erhöhten Temperaturen war zudem eine Erhöhung der Aktivität hinsichtlich der Oxidation von Propen an einigen Katalysatoren erkennbar. Des Weiteren wurden negative Effekte, wie die erhöhte Emission von Lachgas beim gleichzeitigen Umsatz der Stickoxide in Gegenwart von Ammoniak und Propen beobachtet. Ob die Emission von Lachgas aus der direkten Wechselwirkung der Stickoxide mit einer organischen Komponente entsteht, gilt es im Rahmen weiterer Untersuchungen zu ermitteln. Zudem muss untersucht werden, inwiefern der Zusatz von  $\text{SiO}_2$  zu einer drastischen Reduzierung der Emission von Lachgas beiträgt.

Durch die Anwendung verschiedener analytischer Methoden konnten einige Rückschlüsse auf das chemische Verhalten der untersuchten Proben gewonnen werden. So konnte bei guten Werten für die spezifische Oberfläche bei den selbst hergestellten Katalysatoren auf eine erhöhte katalytische Aktivität geschlossen werden. Nur der FSP Katalysator widersprach diesem Trend. Somit gilt es hier durch eine optimierte Synthese den gewünschten Vanadiumgehalt aufzutragen um das große Potential dieser Syntheseroute auszuschöpfen. Diese Werte wurden durch die in den Röntgendiffraktogrammen erkennbaren dominanten Anteile der Modifikation Anatas des Titandioxids bestätigt. Bei erhöhten Temperaturen war durch in situ-Röntgendiffraktometrie die thermische Stabilität des Anatas bis  $700\text{ }^\circ\text{C}$  erkennbar. Für zukünftige Experimente gilt es, die thermische Stabilität des Trägers bei allen Katalysatoren zu untersuchen. Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie hingegen lieferte Aufschlüsse nicht nur über die chemische Zusammensetzung der kommerziellen Probe, sondern auch über die der selbst hergestellten Katalysatoren. So weist auch die kommerzielle Probe einen deutlichen Anteil an Siliziumdioxid auf, das womöglich über ein Bindemittel auf Cordierit-Basis zugegeben wurde. Des Weiteren ist die Oxidationsstufe des Vanadiums in allen Proben +5 und außer der in der Flammensprühpyrolyse hergestellten Probe besitzen die Katalysatoren einen hohen Anteil an Vanadium im äußeren Bereich der Partikel. Die genaue Oberflächenzusammensetzung, sowie die Veränderung dieser während der Reaktionen und der Oxidationsstufe des Vanadiums, gilt es in weiterführenden Untersuchungen zu ermitteln. Hilfreich ist hier zudem die Verwendung der Raman Spektroskopie. Mit dieser Methode konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, in welcher Form

das Vanadium an der Katalysatoroberfläche vorliegt. Wird diese Form durch chemische Reaktionen verändert, so ist es möglich durch weitere Untersuchungen Rückschlüsse auf die Vorgänge an der Oberfläche zu gewinnen.

Für weiterführende Experimente stehen viele Wege offen, um einen tieferen Einblick in dieses Gebiet zu gewinnen. So kann neben weiteren kommerziellen Proben die Durchführung eigener Synthesen optimiert und auf alternative Syntheserouten wie das Grafting oder die Sol-Gel-Methode erweitert werden. Durch die bereits angewandten Methoden kann untersucht werden, ob eine optimale Verteilung des Vanadiums auf der Oberfläche des Katalysators gelingt. Zu beachten sind hier vor allem die in dieser Arbeit nicht ausgeschöpfte Methoden der *in situ*-Röntgenabsorptionsspektroskopie sowie der *in situ*-Infrarotspektroskopie. Mit diesen Methoden ist es möglich genaue Einblicke in die chemischen Veränderungen während der Reaktion zu gewinnen. Bei Anwendung dieser Techniken auf die aus dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse, wird es möglich sein, grundlegende Einblicke auf die chemischen Abläufe auf der Oberfläche des Katalysators zu gewinnen um hieraus Rückschlüsse auf die Mechanismen zu gewinnen.

Die Messungen der katalytischen Aktivität benötigen einer grundlegenden Erweiterung, um die Verwendung dieser Katalysatoren im kommerziellen Rahmen eines Dieselmotors besser beurteilen zu können. Da die Olefinfraktion im Diesel nur einen sehr geringen Anteil darstellt, ist es zwingend nötig, Modellsubstanzen wie Dodecan oder Toluol an den verwendeten Katalysatoren auf ihren Umsatz zu untersuchen. Des Weiteren ist die simultane Dosierung dieser Komponenten, bei gleichzeitiger Zugabe der Komponenten der SCR Reaktion, zu untersuchen. Hier ist von Interesse, ob diese Modellgase Einfluss auf den Umsatz der SCR Reaktion haben oder gar selbst durch deren Anwesenheit beeinflusst werden. Durch die so mögliche Abdeckung der Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffen und langkettigen Alkane ist neben der Untersuchung des Umsatzes verrußter Proben eine bessere Beurteilung der Katalysatoren möglich. Die Experimente mit verrußten Katalysatoren hingegen müssen um die zusätzliche Dosierung von Komponenten der SCR Reaktion erweitert werden, damit aus den Daten der temperaturprogrammierten Reaktion genauere Schlüsse gezogen werden können. Zudem ist die Untersuchung über einen größeren Temperaturbereich und die Untersuchung der Variation diverser Parameter nötig. Zu diesen Parametern gehört die Variation des Anteils an Kohlenwasserstoff bzw. Rußes im Abgasstrom, die Variation der Raumgeschwindigkeit und vor allem die Variation der Zusammensetzung der Stickoxide um die in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse weiter zu vertiefen.

Neben den aufgeführten zusätzlichen Forschungsschwerpunkten gilt es, das gewonnene Grundlagenwissen mit externen Stellen zu kombinieren, um Auswirkungen der unterschiedlichen Parameter der Motorsteuerung auf diese Problematik unter Verwendung eines Vanadiumkatalysators zu untersuchen. Derzeit bietet dieses Gebiet noch eine Vielzahl von offenen Fragestellungen. So ist unklar, welche motorspezifischen Parameter Einfluss besitzen, wie aus diesen eine gewisse Partikelgröße bzw. –zusammensetzung entsteht und wie diese an einem Vanadiumkatalysator umgesetzt werden können. Ferner stellen sich die Fragen, ob primär der lösliche Anteil der Partikelemission oxidiert wird und ob hieraus, wie in dieser Arbeit angedeutet, eine partielle Oxidation zu CO stattfindet. Wie eine optimale Katalysatorformulierung für dieses Einsatzgebiet aussieht und welchen Einfluss die Zusammensetzung des Motoröls auf diese hat, schließen die Fragestellungen ab. Zu den einzelnen Einflüssen, die es in einem sinnvollen Rahmen zu untersuchen gilt, zählen u.a. die Betriebsmittel, das Motoröl, die Gaszusammensetzung, die mikroskopische Katalysatorstruktur sowie der Grad der Veraschung und die chemische Zusammensetzung dessen.

So besitzt z.B. die Variation des Einspritzdruckes, des Einspritzverlaufes, der Brennraumgröße sowie der Art der Gemischbildung einen erheblichen Einfluss auf die Abgaszusammensetzung. Ziel ist es, durch kombinierte Analyse dieser Einflussparameter, die wirkenden Prinzipien zu verstehen und zu klären.

Letztendlich ist das Ergebnis für den gezielten Einsatz des SCR-Systems nicht nur für die  $\text{NO}_x$ -Reduktion, sondern gleichzeitig auch für die Verringerung der Partikelemission wichtig. Damit öffnen sich neue Einsatzbereiche und die kombinierte PM-Reduktion verbunden mit der  $\text{NO}_x$ -Reaktion, wird sich zu einem Wegbereiter der Technologie in Abgasnachbehandlungssystemen ohne Rußpartikelfilter entwickeln.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] a) A. Mayer, *Elimination of Engine Generated Nanoparticles*, expert verlag, **2005**; b) M. Schultes, *Abgasreinigung*, Springer, **1996**; c) G. Baumbach, *Luftreinhaltung: Entstehung, Ausbreitung und Wirkung von Luftverunreinigung*, **1994**.
- [2] a) D. W. Dockery, C. A. Pope, X. Xu, J. D. Spengler, J. H. Ware, M. E. Fay, B. G. Ferris, F. E. Speizer, *New England Journal of Medicine* **1993**, 329, 1753; b) C. A. Pope, M. J. Thun, M. M. Namboodiri, D. W. Dockery, J. S. Evans, F. E. Speizer, C. W. Heath, *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* **1995**, 151, 669; c) D. B. Kittelson, *Journal of Aerosol Science* **1998**, 29, 575.
- [3] a) C. Seigneur, *J. Air Waste Manage. Assoc.* **2009**, 59, 3; b) Y. Zhu, W. C. Hinds, S. Kim, S. Shen, C. Sioutas, *Atmospheric Environment* **2002**, 36, 4323; c) *Inhalation Toxicology* **2004**, 16, 31.
- [4] O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt, *Chemie Ingenieur Technik* **2013**, 85, 595.
- [5] a) Der Rat der Europäischen Gemeinschaften, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31991L0441:DE:HTML>, **abgerufen am 01.09.2013**; b) Umweltbundesamt, <http://www.umweltbundesamt-daten-zur-umwelt.de/umweltdaten/public/theme.do?nodelident=2363>, **abgerufen am 01.09.2013**.
- [6] B. J. Cooper, W. D. J. Evans, B. Harrison, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. Volume 30* (Eds.: A. Crucq, A. Frennet), Elsevier, **1987**, pp. 117.
- [7] a) N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, *Catalysis Today* **1996**, 27, 63; b) H. Mahzoul, J. F. Brilhac, P. Gilot, *Applied Catalysis B: Environmental* **1999**, 20, 47; c) F. Laurent, C. J. Pope, H. Mahzoul, L. Delfosse, P. Gilot, *Chemical Engineering Science* **2003**, 58, 1793.
- [8] dSPACE, [http://www.dspace.com/de/gmb/home/products/sw/automotive\\_simulation\\_models/produkte\\_asm/asm\\_engine\\_models/asm\\_exhaust.cfm](http://www.dspace.com/de/gmb/home/products/sw/automotive_simulation_models/produkte_asm/asm_engine_models/asm_exhaust.cfm), **abgerufen am 10.09.2013**.
- [9] A. P. Walker, *Topics in Catalysis* **2004**, 28, 165.
- [10] J. Suzuki, S. Matsumoto, *Topics in Catalysis* **2004**, 28, 171.
- [11] G. Skillas, Z. Qian, U. Baltensperger, U. Matter, H. Burtscher, *Combust. Sci. Technol.* **2000**, 154, 259.
- [12] a) H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, M. tabata, *Applied Catalysis* **1991**, 70, L15; b) R. Brosius, J. Martens, *Topics in Catalysis* **2004**, 28, 119; c) A. Takami, T. Takemoto, H. Iwakuni, K. Yamada, M. Shigetsu, K. Komatsu, *Catalysis Today* **1997**, 35, 75.
- [13] M. Koebel, M. Elsener, M. Kleemann, *Catalysis Today* **2000**, 59, 335.
- [14] G. Ertl, *Handbook of heterogeneous catalysis, Vol. 2., completely rev. and enl. ed.*, WILEY-VCH, Weinheim, **2008**.
- [15] L. Jiang, Y. Ge, A. N. Shah, C. He, Z. Liu, *J. Environ. Sci. (Beijing, China)* **2010**, 22, 575.

- [16] K. Everaert, J. Baeyens, *J. Hazard. Mater.* **2004**, *109*, 113.
- [17] M. Devarakonda, R. Tonkyn, D. Tran, D. Herling, J. Lee, [http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/deer\\_2010/thursday/presentations/deer10\\_lee.pdf](http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/deer_2010/thursday/presentations/deer10_lee.pdf), **abgerufen am 01.09.2013**.
- [18] J. Liu, Z. Zhao, P. Liang, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, W. Lin, I. E. Wachs, *Catal. Lett.* **2008**, *120*, 148.
- [19] G. Busca, M. Baldi, C. Pistarino, J. M. G. Amores, V. S. Escribano, E. Finocchio, G. Romezzano, F. Bregani, G. P. Toledo, *Catal. Today* **1999**, *53*, 525.
- [20] P. Forzatti, *Appl. Catal., A* **2001**, *222*, 221.
- [21] a) V. Kumar, N. Lee, C. B. Almquist, *Appl. Catal., B* **2006**, *69*, 101; b) R. Jossen, M. C. Heine, S. E. Pratsinis, S. M. Augustine, M. K. Akhtar, *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, *69*, 181; c) Y. Gao, T. Luan, T. Lu, K. Cheng, H. Xu, *Chin. J. Chem. Eng.* **2013**, *21*, 1.
- [22] a) J. Jones, J. R. H. Ross, *Catalysis Today* **1997**, *35*, 97; b) J. P. Chen, R. T. Yang, *Applied Catalysis A: General* **1992**, *80*, 135.
- [23] a) T. J. Dines, C. H. Rochester, A. M. Ward, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1991**, *87*, 653; b) J. Haber, A. Kozłowska, R. Kozłowski, *Journal of Catalysis* **1986**, *102*, 52; c) G. T. Went, S. T. Oyama, A. T. Bell, *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 4240.
- [24] a) I. Georgiadou, C. Papadopoulou, H. K. Matralis, G. A. Voyiatzis, A. Lycourghiotis, C. Kordulis, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 8459; b) A. Burkardt, Universität Karlsruhe (TH) **2001**.
- [25] T. Günter, M. Casapu, D. Doronkin, S. Mangold, V. Trouillet, T. Augenstein, J.-D. Grunwaldt, *Chemie Ingenieur Technik* **2013**, *85*, 632.
- [26] F. Klingstedt, K. Arve, K. Eranen, D. Y. Murzin, *Acc Chem Res* **2006**, *39*, 273.
- [27] a) G. Busca, M. A. Larrubia, L. Arrighi, G. Ramis, *Catalysis Today* **2005**, *107–108*, 139; b) V. I. Pârvulescu, P. Grange, B. Delmon, *Catalysis Today* **1998**, *46*, 233.
- [28] a) M. Høj, A. D. Jensen, J.-D. Grunwaldt, *Applied Catalysis A: General* **2013**, *451*, 207; b) B. Schimmoeller, H. Schulz, A. Ritter, A. Reitzmann, B. Kraushaar-Czarnetzki, A. Baiker, S. E. Pratsinis, *J. Catal.* **2008**, *256*, 74; c) W. Y. Teoh, R. Amal, L. Madler, *Nanoscale* **2010**, *2*, 1324; d) M. Høj, D. Pham, M. Brorson, L. Mädler, A. Jensen, J.-D. Grunwaldt, *Catalysis Letters* **2013**, *143*, 386.
- [29] a) N.-Y. Topsøe, *Science* **1994**, *265*, 1217; b) L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, G. P. Toledo, D. Robba, G. Busca, P. Forzatti, *Catalysis Today* **1998**, *42*, 101; c) A. Miyamoto, K. Kobayashi, M. Inomata, Y. Murakami, *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, *86*, 2945; d) F. J. J. G. Janssen, F. M. G. Van den Kerkhof, H. Bosch, J. R. H. Ross, *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 5921.
- [30] a) D. Nicosia, M. Elsener, O. Kroeher, P. Jansohn, *Top. Catal.* **2007**, *42/43*, 333; b) Y. Zheng, A. D. Jensen, J. E. Johnsson, J. R. Thogersen, *Appl. Catal., B* **2008**, *83*, 186.

- [31] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309.
- [32] I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, Vol. Second, Revised and Enlarged Edition*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2007**.
- [33] K. L. Parry, A. G. Shard, R. D. Short, R. G. White, J. D. Whittle, A. Wright, *Surface and Interface Analysis* **2006**, *38*, 1497.
- [34] J. H. Scofield, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1976**, *8*, 129.
- [35] J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis, Vol. Second, Completely Revised Edition*, WILEY-VCH, Weinheim, **2000**.
- [36] S. Pieke, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) **2009**.
- [37] K. Bhattacharyya, S. Varma, A. K. Tripathi, S. R. Bharadwaj, A. K. Tyagi, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19102.
- [38] C. B. Rodella, V. R. Mastelaro, *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, *64*, 833.
- [39] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* **2001**, *293*, 269.
- [40] S. Albonetti, G. Baldi, A. Barzanti, A. L. Costa, J. E. Mengou, F. Trifiro, A. Vaccari, *Appl. Catal., A* **2007**, *325*, 309.
- [41] a) G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G. B. Marin, R. De Gryse, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2004**, *135*, 167; b) P. Stefanov, M. Shipochka, P. Stefchev, Z. Raicheva, V. Lazarova, L. Spassov, *Journal of Physics: Conference Series* **2008**, *100*, 012039; c) A. P. Shpak, A. M. Korduban, M. M. Medvedskij, V. O. Kandyba, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2007**, *156–158*, 172.
- [42] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, *Applied Catalysis B: Environmental* **1998**, *18*, 1.
- [43] B. Schimmoeller, H. Schulz, S. E. Pratsinis, A. Bareiss, A. Reitzmann, B. Kraushaar-Czarnetzki, American Institute of Chemical Engineers, **2006**, pp. P33878/1.
- [44] M. A. Vuurman, I. E. Wachs, A. M. Hirt, *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 9928.
- [45] B. W. Lee, H. Cho, D. W. Shin, *Journal of Ceramic Processing Research* **2007**, *8*, 203.
- [46] E. Finocchio, M. Baldi, G. Busca, C. Pistarino, G. Romezzano, F. Bregani, G. P. Toledo, *Catal. Today* **2000**, *59*, 261.