

# **Katalysatorsysteme auf Vanadiumbasis für die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden mittels Ammoniak**

---

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes

von  
Jure Malenica

Saarbrücken

2016

Tag des Kolloquiums: 21.07.2016

Dekan: Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre

Berichterstatter: Prof. Dr. Klaus Stöwe

Priv.-Doz. Harald Natter

Vorsitz: Prof. Dr. Andreas Speicher

Akad. Mitarbeiter: Dr. Andreas Rammo



*„...and we gave it time  
all eyes are on the clock  
but time takes too much time  
please make the waiting stop...“*

**Moloko**

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von März 2012 bis Mai 2016 an der Universität des Saarlandes am Lehrstuhl für Technische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Wilhelm F. Maier (kommissarische Leitung seit Oktober 2012 durch Herrn Prof. Dr. Klaus Stöwe) und an der Technischen Universität Chemnitz am Lehrstuhl für Chemische Technologie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Klaus Stöwe.

In erster Linie bin ich zu höchstem Dank meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Klaus Stöwe für die Vergabe des interessanten Themas dieser Arbeit, der Bereitstellung bester Arbeitsbedingungen, seinem steten Interesse an dem Fortschritt meiner Leistung und für die immer währende Diskussionsbereitschaft verpflichtet. Weiter möchte ich ihm dafür danken, dass er mir nach seiner Berufung an den Lehrstuhl für Chemische Technologie an der Technischen Universität Chemnitz die Möglichkeit bot, ihn bei dem Aufbau seines neuen Arbeitskreises sowohl labortechnisch als auch personell unterstützen zu dürfen. Dies ermöglichte mir den Einblick in neue Themengebiete, das Erlernen neuer Arbeitstechniken, das Kennenlernen einer neuen Stadt sowie Menschen und meine Fähigkeit Wissen, zu transferieren und neue Arbeitskollegen einzuarbeiten, unter Beweis stellen zu können.

Herrn Prof. Dr. Wilhelm F. Maier möchte ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die sozialen Events innerhalb und außerhalb des Lehrstuhls, die stets zur Stärkung der innerbetrieblichen Kommunikation sowohl auf fachlicher als auch menschlicher Ebene beigetragen haben, danken.

Herrn Prof. Dr. Holger Kohlmann und Herrn Prof. Dr. Guido Kickelbick möchte ich für ihre Bereitschaft danken, sich als wissenschaftliche Begleiter zur Verfügung gestellt zu haben.

Herrn PD Dr. Harald Natter ist für die Erstellung des zweiten Gutachtens zu meiner Dissertationsschrift zu danken.

Herrn Dr.-Ing. Thomas Schwarz sei vielmals gedankt. Während meiner Zeit in Chemnitz stand er mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite. Vor allem durch ihn wurde mir die erste Zeit in einer neuen Stadt und an einer neuen Universität erheblich erleichtert. Sowohl fachlich als auch menschlich stellt er nicht nur für mich persönlich, sondern auch für den Arbeitskreis Chemische Technologie eine Bereicherung dar. Ich bedanke mich unter anderem für interessante Gesprächsthemen bei dem ein oder anderen Feierabendbier im Gasthaus an der Schlossmühle.

Den Mitarbeitern der Werkstätten der Physikalischen Chemie an der Universität des Saarlandes sei Dank ausgesprochen für die Fertigung des neuartigen Reaktorblocks und diverser Bauteile, welche der Optimierung der Screeningmethode dienten.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm und seinen Mitarbeitern des Instituts für Technische Chemie an der Universität Stuttgart sei für die ICP-OES-Messungen gedankt.

Christof Thome sei für die Unterstützung bei der Programmierung der LabVIEW-Software gedankt.

Dr. Enrico Dietzsch sei für einzelne N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessungen gedankt.

Adrian Gärtner danke ich für eine sehr gute Zusammenarbeit während dem Aufbau der Strömungsrohrreaktoranlage.

Ohne Rudolf Richter und Heike Höltzen wären unter anderem der Aufbau und die Inbetriebnahme der Anlage undenkbar gewesen. Ich möchte mich in besonderem Maße bei ihnen für die hervorragende Zusammenarbeit bedanken. Ich profitierte stets von den Diskussionen mit Rudolf Richter dank seiner jahrelangen Erfahrung auf dem Gebiet der Anlagenplanung und des gewissen Know-Hows. Seine Unterstützung bei der Planung und Konstruktion des Reaktorblocks führte zu einer schnellen Umsetzung. Heike Höltzen danke ich in großem Maße. Ihre überaus qualifizierte fachliche und technische Unterstützung bei der Installation und der Einarbeitung in neue Analysetechniken war v. a. zu Anfang der Promotion unabdinglich. Ihre Diskussions- und Hilfsbereitschaft stellte für den gesamten Arbeitskreis einen Grundbaustein für das Gelingen eines Vorhabens dar. Elisabeth Fünfroeken als ehemalige Betreuerin während meiner Diplomzeit und enge Mitarbeiterin ist in jeder Situation ein guter Laune Garant gewesen und brachte immer frischen Wind in die Gruppe. Allen drei genannten Personen möchte ich weiter für überaus unterhaltsame und informative Mittags- und Kaffeepausen danken.

Joachim Kriesamers Werkstatt war stets Anlaufpunkt bei mechanischen Problemstellungen, egal ob im universitären oder privaten Bereich. Seine Lösungsansätze waren mehr als hilfreich, manchmal unkonventionell, aber immer genial. Auch die wöchentlichen Gourmettreffen waren eine willkommene Abwechslung.

Alexandra Schkarin durfte ich während ihrer Bachelorarbeit über Umkehrosomemembranen betreuen und möchte mich bei ihr bedanken, dass sie sich dafür entschied, ihre Arbeit bei mir durchzuführen.

Ein Dank sei an die Arbeitsgruppe Chemische Technologie gerichtet. Ich danke ihr für die nette Aufnahme in den Arbeitskreis und die Unterstützung in der Anfangszeit. Zu besonderem Dank bin ich Thomas Lenk und Anne Herklotz verpflichtet. Beiden möchte ich für die Geduld mit mir innerhalb der neuen Räumlichkeiten bei der Suche nach notwendigen Arbeitsutensilien danken. Beide unterstützten mich aber auch beim Ankommen in einer neuen Stadt, sodass ich durch gemeinsame Aktivitäten sehr schnell Anschluss fand und anfängliche Bedenken im Keim erstickt wurden.

Mein besonderer Dank sei der Arbeitsgruppe der Technischen Chemie ausgesprochen. Man kann sich während einer Promotionszeit kaum ein besseres Umfeld wünschen. Nicht nur die stete Hilfsbereitschaft aller Mitglieder in labortechnischen Belangen erleichterte mir die Entscheidung meine Promotion in dieser Arbeitsgruppe anzutreten, sondern insbesondere die gute Stimmung innerhalb der Gruppe, die nie zu versiegen schien. Hierbei möchte ich mich v. a. bei Marion Roth, Stephan Roos, Martin Valtchev, Dr. Markus Hammes und Dr. Cennet Dogan bedanken.

Dr. Simon Swislocki als weiteres Mitglied des Arbeitskreises und mich verbindet nicht nur das gemeinsame filmische Interesse, sondern auch eine neu entstandene Freundschaft, die sich während unserer Promotionszeit intensivierte. Gedankt sei ihm v. a. für die Zeit außerhalb des akademischen Bereichs und die vertrauenswürdigen Gespräche.

Andreas Giehr, Lars Meyer und Anna Zimmermann als zeitweise Mitglieder des Arbeitskreises danke ich für die feierwütige Unterstützung innerhalb der Arbeitsgruppe.

Meinen ehemaligen Studienkollegen Dr. Viktor Wolf, David Hafner, Dr. Philipp Altenhofer, Dr. Philipp Barbie und Alexander Zang möchte ich für eine sehr unterhaltsame Zeit während meines Studiums danken. Dr. Viktor Wolf als Lern- und Diskussionspartner, aber insbesondere als sehr guter Freund, stellte während meiner Zeit an der Universität des Saarlandes eine Konstante dar, die ich jedem nur wünschen kann.

Meinem langjährigen Freundeskreis Daniel von Styp-Rekowsky, Philipp Rech, Moritz Jänker und Sebastian Rüstig kann ich kaum genug danken. Auch wenn wir uns heutzutage nicht mehr täglich sehen, sind Treffen nach langer Zeit immer wieder überaus intensiv. Ich danke ihnen für eine erinnerungsreiche Jugend, welche auch heute noch spektakuläre Geschichten zu erzählen hat, die mich oft schmunzeln lassen. Insbesondere meinem besten Freund Daniel möchte ich für seine immerwährende Unterstützung, seine Ehrlichkeit, sein Vertrauen und seine Loyalität in jeder Lebenssituation aus tiefstem Herzen danken.

Gina Jablonski, Katja Gerhard und Lisa Krämer möchte ich für zahlreiche unterhaltsame Stunden innerhalb und außerhalb der WG danken.

Dr. Viktor Wolf, Dr. Eric Kavelius und Dr. Maximilian Weber möchte ich an dieser Stelle besonders herzlich danken. Diese drei Menschen waren während Höhen und Tiefen der Promotion stets treue Weggefährten und sorgten für die notwendige Ablenkung zur Regeneration des Geistes. Neben ihrer wissenschaftlichen Kompetenz, die ich immer wieder in fachlichen Diskussionen wertschätzen durfte, stechen sie in besonderem Maße durch ihre soziale Kompetenz hervor. Loyal, hilfsbereit, interessiert, mitfühlend und motivierend sind nur einige wenige Attribute, die diese Individuen unvollständig beschreiben. Nicht nur als Arbeitskollegen lernten wir uns schätzen, sondern v. a. als Freunde. Ich möchte dem „Millionaire’s Club“ für eine großartige gemeinsame Zeit danken und hoffe, dass die geplanten jährlichen Treffen trotz räumlicher Distanz und Verpflichtungen keine Utopie bleiben.

Bei meiner langjährigen Partnerin Tasja Schudde möchte ich mich an dieser Stelle ganz besonders bedanken. Ich danke dir für dein Verständnis und deine Geduld, dass Arbeitstage auch oft deutlich länger als acht Stunden sein können. Ich bedanke mich für dein offenes Ohr und deine aufmunternden Worte in schwierigen Zeiten. Danke für dein Vertrauen in mich zu jedem Zeitpunkt und für deine Unterstützung all meiner Ideen und Vorhaben, aber auch für deine ehrliche Meinung. Danke für die vielen Erlebnisse und Erfahrungen, die ich mit dir teilen durfte. Danke für deine Aufmerksamkeit und deine Feinfühligkeit in allen Belangen. Danke für die Zeit mit dir! Nur mit dir und nur durch dich ist das Entstandene möglich gewesen.

Ein außerordentlich großer Dank gilt meinen Eltern Heidrun und Tomislav Malenica. Ich danke euch für eine unvergessliche, großartige Kindheit und Jugend. Ich danke euch für meine Freiheiten, aber auch meine Grenzen. Ich danke euch für die Anekdoten und Lektionen. Ich danke euch für euer Interesse und eure Motivation. Ich danke euch für euer Verständnis und euer Vertrauen. Ich danke euch für eure Unterstützung und euren Stolz. Ich danke euch für eure Offenheit und eure Bodenständigkeit. Ich danke euch für eure Selbstlosigkeit und eure Großzügigkeit. Ich danke euch für eure Fürsorge und v. a. für eure Liebe. Ich danke EUCH! Ohne euch wäre ich nicht das, was ich heute bin. Danke!

# Kurzzusammenfassung

Im Mittelpunkt der Arbeit stand die Entwicklung neuartiger Katalysatoren für die Reduktion von Stickoxiden unter Standard-SCR-Bedingungen. Zur Testung der Materialien wurde eine neue Strömungsrohrreaktoranlage mit einer neu konzipierten druckluftgekühlten Reaktorblockeinheit entworfen und aufgebaut sowie der Messvorgang vollkommen automatisiert. Als Screeningsystem wurde eine sequentielle Hochdurchsatzmethode mit robotergesteuerter, orts aufgelöster Analysetechnik eingesetzt, welche im Lauf der Arbeit erheblich optimiert werden konnte, sodass diese zukünftig auch in höheren Katalysatorgenerationen verwendet werden kann. Eine signifikante Verbesserung der Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit von Katalysatorproben konnte durch die Optimierung der Synthese erreicht werden. Die Entwicklung des neuartigen geträgerten Mischoxids  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (P) wurde innerhalb von drei Generationen verwirklicht und zeigte im Vergleich mit verschiedenen Referenzsystemen sehr gute Aktivitätswerte bzgl. der  $\text{NO}_x$ -Reduktion. Untersuchungen unter verschiedenen Gasatmosphären ließen eine gute Leistung des gefundenen Katalysatorsystems, wie auch eine hohe Selektivität gegenüber auftretenden Nebenreaktionen und die Funktionalität unter Fast-SCR-Bedingungen erkennen.

## Abstract

The focus of the work was the development of new catalysts for the reduction of nitrogen oxides under standard SCR conditions. To test the materials, a new tubular reactor system with a redesigned compressed air-cooled reactor block unit was designed and constructed, the measurement process completely automated. As a screening system, a sequential high-throughput method was used with a robot-controlled, spatially-resolved analysis technique, which was significantly optimized over the course of the study so that it can be used in the future, also in higher catalyst generations. A significant improvement in the reproducibility and comparability of catalyst samples was achieved through optimization of the synthesis. The development of the new supported mixed oxide  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (P) was realized within three generations and showed very good activity levels in terms of  $\text{NO}_x$  reduction in comparison to different reference systems. Investigations under various gas atmospheres demonstrated a good performance of the new system, as well as a high selectivity towards occurring side reactions and functionality under fast-SCR conditions.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1	Stickstoffoxide – Quellen, Reaktionen und Umweltgefahren .....	3
1.2	Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen Otto- und Dieselmotor .....	5
1.3	Schadstoffgenerierung bei motorischen Prozessen und katalytische Abgasbehandlung .....	8
1.3.1	NO <sub>x</sub> -Generierung .....	9
1.3.1.1	Thermisches NO .....	10
1.3.1.2	Prompt-NO.....	10
1.3.1.3	NO nach dem N <sub>2</sub> O-Mechanismus.....	11
1.3.1.4	NO <sub>2</sub> -Bildung .....	12
1.3.2	PM-NO <sub>x</sub> -trade-off-Beziehung.....	12
1.3.3	Katalytische Abgasbehandlung des Ottomotors .....	14
1.4	Katalytische DeNO <sub>x</sub> -Strategien für sauerstoffreiche Abgase.....	16
1.4.1	Direkte katalytische Zersetzung von NO .....	16
1.4.2	NSR-Verfahren.....	18
1.4.3	SCR-Verfahren.....	21
1.4.3.1	Allgemeines zur selektiven katalytischen Reduktion von NO <sub>x</sub> .....	21
1.4.3.2	NH <sub>3</sub> -Reduktionsmittelquelle.....	23
1.4.3.3	Einführung in die NH <sub>3</sub> -SCR und Aufbau von mobilen SCR-Anwendungen .....	24
1.4.3.4	SCR-Reaktionsnetzwerk.....	26
1.4.3.5	Aktivzentren und SCR-Mechanismus an V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -basierten Katalysatoren ....	28
1.4.3.6	Katalysatoren für die NH <sub>3</sub> -SCR.....	33
1.4.3.6.1	Auf V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> basierendes, kommerziell genutztes System .....	33
1.4.3.6.2	Metalloxidische Katalysatoren .....	35
1.4.3.6.3	Zeolithische Katalysatoren .....	37
1.4.3.6.4	Auf Vanadaten basierende Systeme .....	39
1.5	Kombinatorik und Hochdurchsatz.....	46
1.6	Zielsetzung der Arbeit .....	49

<b>2</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>51</b>
2.1	Katalysatorsynthese über nasschemische Imprägnierung .....	51
2.1.1	Robotergestützte Hochdurchsatzsynthese .....	51
2.1.1.1	Allgemeine Synthesevorschrift .....	51
2.1.1.1.1	Erläuterung zur allgemeinen Synthesevorschrift und Probennomenklatur .....	52
2.1.1.2	Nomenklatur und Erläuterung der Referenzproben .....	52
2.1.2	Manuelle Synthesen .....	54
2.1.2.1	Beladungsreihen der ersten und dritten Generation .....	54
2.1.2.1.1	Erste Generation: $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_k@Ti_{100-k}$ (P) .....	54
2.1.2.1.2	Dritte Generation: $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_{1,5})_q@Ti_{100-4,5q}$ (X) .....	54
2.1.2.2	Hochskalierte Ansätze der Proben $\text{Cu}_1\text{V}_1@Ti_{98}$ , $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@Ti_{94}$ und $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@Ti_{91}$ .....	55
2.2	Aufbau der zur katalytischen Testung verwendeten Anlagen .....	56
2.2.1	Gesamtaufbau der Versuchsanlage .....	56
2.2.1.1	Aufbau der Reaktorblockeinheit mit aktiver Druckluftkühlung .....	58
2.2.1.2	Aufbau des <i>HT</i> -Screeningsystems (Setup 1) .....	59
2.3	Kalibration des FT-IR-Spektrometers .....	62
2.3.1	Aufnahme der Kalibrationsspektren mit einer spektralen Auflösung von 4 $\text{cm}^{-1}$ (Kalibration 1) .....	62
2.3.2	Aufnahme der Kalibrationsspektren mit einer spektralen Auflösung von $0,5 \text{ cm}^{-1}$ (Kalibrationen 2-4) .....	62
2.4	Probenvorbereitung zur katalytischen Messung .....	63
2.4.1	Screening .....	63
2.4.1.1	Konventionelle Bibliotheksplattenfüllmethode .....	63
2.4.1.2	Neu entwickelte Bibliotheksplattenfüllmethode .....	63
2.4.2	Validierung .....	64
2.5	Interpolation von Daten .....	64
2.6	Fehlerberechnung .....	64
2.7	Katalytische Messung .....	65
2.7.1	Screening .....	65

## Inhaltsverzeichnis

---

2.7.1.1	Screening mittels robotergesteuerter, orts aufgelöster Massenspektrometrie (Setup 1).....	66
2.7.1.2	Screening mittels robotergesteuerter, orts aufgelöster FT-IR-Spektroskopie (Setup 2 und 3).....	66
2.7.2	Messung im Strömungsrohrreaktor.....	66
2.7.2.1	Konventionelle Messung im Strömungsrohr unter Standardmessbedingungen.....	66
2.7.2.2	Katalytische Testung unter abweichenden Standardmessbedingungen.....	68
2.7.2.2.1	Gasgeschwindigkeit.....	69
2.7.2.2.2	Sauerstoffgehalt.....	69
2.7.2.2.3	Wasserhaltige Gasatmosphäre.....	69
2.7.2.2.4	Langzeitstabilität des Systems $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$ (P).....	69
2.7.2.2.5	Reduktionsmittelangebot.....	70
2.7.2.2.6	$\text{NO}_2$ als zusätzliches Stickstoffoxid.....	70
2.7.2.2.7	Katalytische $\text{NH}_3$ -Oxidation.....	70
2.7.2.2.8	Katalytische NO-Zersetzung.....	70
2.7.2.2.9	Fast-SCR-Reaktion.....	70
2.8	Vorversuche zur verwendeten HT-Screeningmethode.....	71
2.8.1	Aufnahme der Wärmeverteilung.....	71
2.8.2	Untersuchung der Gasverteilung.....	71
2.8.3	Reaktion des Screeningsystems auf einen katalytischen Umsatz.....	72
2.8.4	Temperaturabhängigkeit des katalytischen Umsatzes.....	72
2.8.5	Untersuchung der Probenvorbereitungsmethode.....	72
2.9	Versuche zur Verbesserung des Gütefaktors mittels der optimierten Bibliotheksfüll- und Screeningmethode (Setup 3).....	72
2.9.1	Einfluss des Eingangs- und Ausgangsvolumenstroms auf den katalytischen Umsatz.....	73
2.9.2	Einfluss des Abstandes auf den katalytischen Umsatz.....	73
2.9.3	Einfluss unterschiedlicher Eingangsvolumenströme auf die katalytische Auflösung.....	73
2.10	Analyse- und Charakterisierungsmethoden.....	74
2.10.1	Quadrupol-Massenspektrometrie (QMS).....	74

2.10.2	Thermogravimetrische Analyse und dynamische Differenzkalorimetrie (TGA/DSC) .....	74
2.10.3	Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) .....	74
2.10.4	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR).....	75
2.10.4.1	Gasanalyse .....	75
2.10.4.2	Abgeschwächte Totalreflexion Infrarotspektroskopie (ATR-IR).....	75
2.10.5	N <sub>2</sub> -Physisorptionsmessung (BET).....	75
2.10.6	Pulver-Röntgendiffraktometrie (PXRD).....	76
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>77</b>
3.1	Planung und Neuaufbau einer aus Screening und Validierung kombinierten Versuchsanlage zur katalytischen Testung.....	77
3.2	Vorversuche zur Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit unterschiedlicher Bibliothekspositionen .....	79
3.2.1	Temperaturverteilung bei mittleren Screeningtemperaturen von 200 °C und 300 °C.....	79
3.2.2	Untersuchung der Gasdichtigkeit benachbarter Bibliotheksreaktionsräume .....	80
3.2.3	Reaktion des Systems bei Vermessung eines Referenzkatalysators .....	82
3.2.4	Einfluss unterschiedlicher Bibliothekspositionen auf die katalytische Aktivität eines Referenzkatalysators .....	84
3.3	Kalibrierung des FT-IR-Spektrometers .....	85
3.3.1	Vorgehensweise und Problematiken bei der Erstellung einer multivariaten Kalibrationsmethode bei Verwendung von Gasmischungen und einer spektralen Auflösung von 4 cm <sup>-1</sup> .....	86
3.3.2	Erstellung eines multivariaten Kalibrationsmodells unter Verwendung einer spektralen Auflösung von 0,5 cm <sup>-1</sup> .....	89
3.4	Automation katalytischer Mess- und Kalibrationsprozesse .....	92
3.4.1	Automation der katalytischen Messung mittels Strömungsrohr .....	92
3.4.2	Automation der Kalibrationspektrenaufnahme.....	95
3.5	Methodenentwicklung .....	97
3.5.1	Optimierung der Synthese.....	97
3.5.2	Neuentwicklung einer Bibliotheksfüllmethode und deren Vorteile.....	100

3.5.3	Konstruktive und analytische Maßnahmen zur Optimierung des Screeningsystems .....	102
3.5.3.1	Setup 1 – Problematiken bei dem ursprünglichen Aufbau des Screeningsystems .....	103
3.5.3.2	Setup 2 – Verwendung der FT-IR-Spektroskopie als Analysetechnik und einer vorgeschalteten Pump-MFC-Einheit .....	105
3.5.3.3	Setup 3 – Finaler Aufbau des Screeningsystems - Modifizierung der Gaszu- und -abfuhr und Optimierung der Pump-MFC-Einheit.....	106
3.5.3.3.1	Einfluss der Variation des Volumenstroms und der Distanz zwischen Hohlnadel und Katalysatoroberfläche auf den Umsatz (Setup 3).....	108
3.5.3.3.2	Einfluss des Eingangsvolumenstroms auf die Unterscheidbarkeit zwischen Einzelumsätzen am Beispiel der Variation der Zusammensetzung des $\text{Cu}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$ (P)-Systems (Setup 3) .....	112
3.5.3.4	Fehlerbetrachtung der Setups 1-3 am Beispiel der Variation der Zusammensetzung des $\text{Cu}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$ (P)-Systems .....	114
3.6	Referenzmaterialien – Träger- und Promotoreinfluss auf die Aktivkomponente ...	118
3.6.1	Ergebnisse des automatisierten, sequentiellen Hochdurchsatzscreenings .....	118
3.6.2	Validierung der Screeningergebnisse.....	119
3.6.3	Verhalten der Referenzkatalysatoren bei Betrachtung eines höher aufgelösten Temperaturbereichs .....	120
3.7	Erste Generation .....	122
3.7.1	Die Systeme $\text{M}_{0,5}\text{V}_{0,5}@Ti_{99}$ (X), $\text{M}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Mo}_2@Ti_{97}$ (X) und $\text{M}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{W}_2@Ti_{97}$ (X) .....	122
3.7.1.1	Bibliothek 1a – Promotorfreie Proben $\text{M}_{0,5}\text{V}_{0,5}@Ti_{99}$ (X).....	123
3.7.1.2	Bibliotheken 1b und 1c – Literaturbekannte Promotoren Mo und W .....	133
3.7.1.2.1	Screeningergebnisse – Mo als Promotorkomponente: $\text{M}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Mo}_2@Ti_{97}$ (X).....	133
3.7.1.2.2	Screeningergebnisse – W als Promotorkomponente: $\text{M}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{W}_2@Ti_{97}$ (X).....	134
3.7.1.2.3	Einfluss der Promotoren auf die katalytische Aktivität der 1:1 Zusammensetzungen – Screening und Validierung.....	135
3.7.2	<i>HT</i> -Screening bei Variation der Zusammensetzung der promotorfreien Systeme $\text{M}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$ (P) (M=Ce, Cr, Cu, Fe, Mn).....	142

## Inhaltsverzeichnis

---

3.7.2.1	Erweiterte Zusammensetzungsvariation .....	146
3.7.3	Beladungsreihe des aktivsten Systems $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@Ti_{99}$ (P).....	151
3.8	Zweite Generation .....	168
3.8.1	Kombination der Aktivkomponenten untereinander.....	168
3.8.1.1	Die Systeme $\text{Cr}_1\text{M}^*_y@Ti_{99-y}$ (P) ( $\text{M}^* = \text{Ce}, \text{Mn}$ ) und $\text{Cr}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_y@Ti_{99-y}$ (P).....	168
3.8.1.2	Die Systeme $\text{Mn}_1\text{M}^*_y@Ti_{99-y}$ (P) ( $\text{M}^* = \text{Ce}, \text{Cr}$ ) und $\text{Mn}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_y@Ti_{99-y}$ (P) .....	171
3.8.1.3	Die Systeme $\text{Ce}_1\text{M}^*_y@Ti_{99-y}$ (P) ( $\text{M}^* = \text{Cr}, \text{Mn}$ ) und $\text{Ce}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_y@Ti_{99-y}$ (P).....	173
3.8.1.4	Das System $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{M}^*_y@Ti_{99-y}$ (P) ( $\text{M}^* = \text{Ce}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ) .....	174
3.8.1.5	Zusammenfassung der aktivsten Systeme .....	176
3.8.1.6	Variation des y-Gehalts der Systeme $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{Ce}_y@Ti_{99-y}$ und $\text{Ce}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_y@Ti_{99-y}$ .....	177
3.8.2	Das System $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{M}'_y@Ti_{99-y}$ (P) .....	179
3.8.2.1	Variation des M'-Gehalts von $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{M}'_y@Ti_{99-y}$ (P) ( $\text{M}' = \text{Dy},$ $\text{Sm}, \text{Tm}$ ) .....	182
3.8.2.2	Variation des M'-Gehalts von $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{M}'_y@Ti_{99-y}$ (P) ( $\text{M}' = \text{Fe}, \text{Mo}$ ) .....	183
3.9	Dritte Generation .....	186
3.9.1	Das System $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{M}''_z@Ti_{97-z}$ (P).....	186
3.9.1.1	Variation des M''-Gehalts $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{M}''_z@Ti_{97-z}$ (P) ( $\text{M}'' = \text{Mo}, \text{W}$ )..	189
3.9.1.2	Beladungsreihe des aktivsten Systems $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_{1,5}@Ti_{95,5}$ .....	190
3.9.1.3	Einordnung des potentiellen Katalysators in die Reihe verschiedener Referenzen und Zusammenfassung des katalytischen Fortschritts.....	196
3.9.2	Untersuchung des Einflusses verschiedener Messbedingungen auf die katalytische Aktivität.....	201
3.9.2.1	Vergleich der synthetisierten Proben unter Standardbedingungen.....	201
3.9.2.2	Variation der Gasgeschwindigkeit.....	203
3.9.2.3	Variation des Sauerstoffgehalts .....	205
3.9.2.4	Einfluss von Wasserdampf und Variation des Wasserdampfgehalts.....	207
3.9.2.5	Langzeitstabilität des Systems $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@Ti_{91}$ .....	208
3.9.2.6	Variation des Reduktionsmittelgehalts .....	209

3.9.2.7	Einfluss von NO <sub>2</sub> auf die katalytische Aktivität .....	211
3.9.2.8	Aktivität und Selektivität der Katalysatoren gegenüber weiteren Reaktionen .....	213
3.9.2.8.1	NH <sub>3</sub> -Oxidation .....	213
3.9.2.8.2	NO-Zersetzung.....	215
3.9.2.8.3	Fast-SCR-Reaktion .....	216
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>218</b>
<b>5</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>224</b>
<b>6</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>227</b>
6.1	Wertetabellen, Formeln und Grafiken .....	227
6.2	Chemikalienverzeichnis.....	241
6.3	Geräteverzeichnis .....	243
6.4	Verwendete Software und Programme.....	245
6.5	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	246
6.6	Abbildungsverzeichnis .....	253
6.7	Tabellenverzeichnis .....	270
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>273</b>

# 1 Einleitung

Luftverschmutzung stellt in urbanen Regionen aufgrund einer starken Dichte von Luftschadstoff generierenden Quellen eines der Hauptprobleme dar.<sup>[1]</sup> Eine global rasant zunehmende Population, Industrialisierung und Urbanisierung, insbesondere in Schwellenländern, trägt in großem Maße dazu bei, dass trotz Restriktionen und legislativen Maßnahmen vieler Industrieländer die globale Luftverschmutzung weiter zunimmt.<sup>[2, 3]</sup>

Unter Luftschadstoffen wird die Gesamtheit aller sich in der Luft befindlichen Substanzen, die sich negativ auf Gesundheit von Mensch und Tier auswirken, wie auch der Pflanzenwelt schaden können, verstanden.<sup>[4]</sup> Diese Schadstoffe können natürlichen oder anthropogenen Ursprungs sein.<sup>[5]</sup> Die Hauptvertreter der durch Menschenhand geschaffenen Luftschadstoffe sind Schwefeloxide ( $\text{SO}_x$ , v.a.  $\text{SO}_2$ ), kleinste Partikel, Kohlenstoffmonoxid ( $\text{CO}$ ), Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ), nicht-verbrannte Kohlenwasserstoffe (KW) und Stickstoffoxide ( $\text{NO}_x$ , v.a.  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ ).<sup>[4, 6]</sup> Letztere entstehen v. a. bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen und sind u. a. verantwortlich für Atemwegserkrankungen, photochemischen Smog, sauren Regen, troposphärisches Ozon, Abbau der Ozonschicht in der Stratosphäre und globale Erwärmung.<sup>[7]</sup> Abbildung 1 gibt die  $\text{NO}_x$ -Emissionen der 27 Mitgliedsstaaten der Europäischen Union (EU) im Jahr 2010 mit 2162 kt, unterteilt in verschiedene Sektoren, wieder.

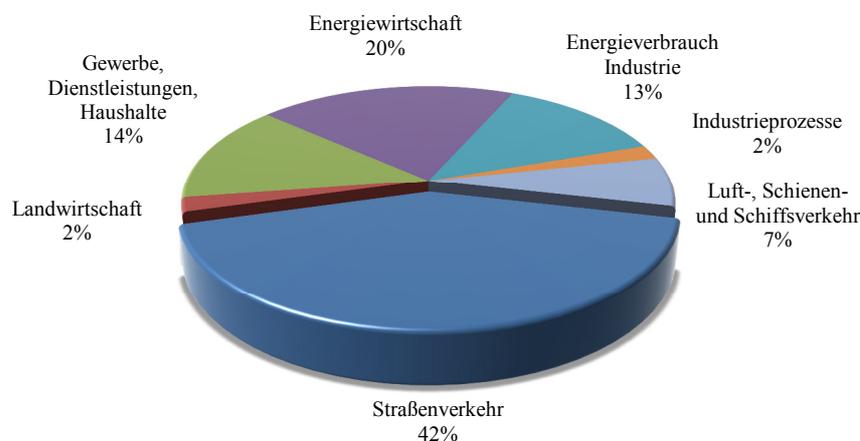


Abbildung 1:  $\text{NO}_x$ -Emissionen (gesamt: 2162 kt) der 27 Mitgliedsstaaten der EU im Jahr 2010 nach Sektoren.<sup>[7]</sup>

Neben stationären Anwendungen, die größtenteils dem Energiesektor zuzuschreiben sind, ist zu erkennen, dass der Straßenverkehr mit 42 % den größten Anteil an  $\text{NO}_x$ -Emissionen generiert, sodass hier der größte Handlungsbedarf besteht.<sup>[7]</sup> Neben der Oxidation von chemisch gebundenem Stickstoff in Kraftstoffen entstehen  $\text{NO}_x$ -Emissionen v. a. durch die Oxidation des Luftstickstoffs bei hohen Temperaturen in Verbrennungsmotoren.<sup>[6]</sup> Hierbei wird hauptsächlich zwischen thermischem  $\text{NO}$  nach dem Zeldovich-Mechanismus<sup>[8, 9]</sup> und Prompt- $\text{NO}$  nach dem Fenimore-Mechanismus<sup>[10]</sup> unterschieden, welches bei niedrigeren Temperaturen entsteht. Durch die Verwendung von stickstoffärmeren Kraftstoffen konnte der  $\text{NO}_x$ -Ausstoß in den letzten Jahrzehnten deutlich vermindert werden.<sup>[11]</sup>

Benzin- und Dieselfahrzeuge sind heutzutage mit einem Anteil von 98,4 %, neben alternativen Antriebstechnologien, am deutschen PKW-Straßenverkehr immer noch die Hauptfortbewegungsmittel, wobei Dieselfahrzeuge mit 31,7 % ca. ein Drittel des Gesamtanteils darstellen. Der Markt in Deutschland zeigt jedoch in den letzten Jahren ein gesteigertes Interesse an Dieselfahrzeugen. Zwischen 2006 und 2015 weist der PKW-Bestand in der Bundesrepublik einen Zuwachs an Dieselfahrzeugen von 37,4 % auf, wohingegen bei den Ottomotoren ein Rückgang von 16,9 % zu verzeichnen ist.<sup>[12]</sup> Gründe hierfür sind v. a. eine höhere Kraftstoffeffizienz und geringere CO<sub>2</sub>-Emissionen.<sup>[13-15]</sup> Dieser Zuwachs gestaltet sich hinsichtlich der zukünftigen Luftqualitätssicherung problematisch bei Betrachtung der mittleren Rohabgaszusammensetzung eines Otto- bzw. eines Dieselmotors, wie sie in Abbildung 2 illustriert ist (Mittel aus unterschiedlichen Motoren, Zertifizierungsstufen und Betriebspunkten).<sup>[16]</sup> Es ist zu erkennen, dass bei Dieselmotoren ein größerer Anteil an NO<sub>x</sub> generiert wird, der durch einen hohen Luft- bzw. Sauerstoffanteil im Verbrennungsmotor begründet ist. Die Reduktion der gebildeten NO<sub>x</sub> ist, aufgrund dieses Sauerstoffüberschusses im Abgas, nicht wie bei Benzinfahrzeugen über einen Drei-Wege-Katalysator realisierbar.<sup>[11, 17]</sup> Daher ist der Großteil des NO<sub>x</sub>-Ausstoßes im Straßenverkehr auf Dieselfahrzeuge zurückzuführen.<sup>[18]</sup>

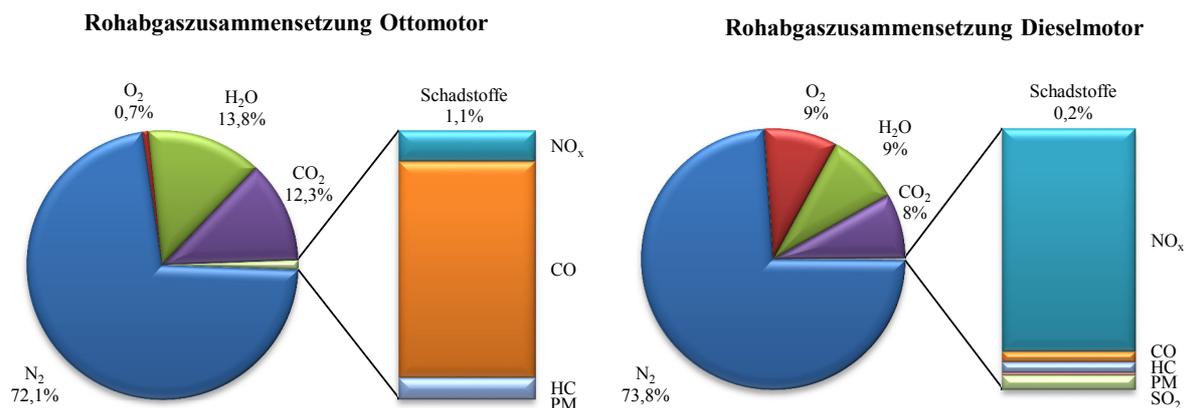


Abbildung 2: Mittlere Rohabgaszusammensetzung eines Ottomotors (links) und eines Dieselmotors (rechts) in Vol%.<sup>[16]</sup>

Dieser Tatsache versucht die EU entgegenzuwirken, indem sie in Richtlinien und Verordnungen, den sogenannten Euro-Abgasnormen, die Grenzwerte für den Verkehr regelt. In Tabelle 1 sind die Euro-Abgasnormen für Diesel-PKW und deren jeweilige Grenzwerte für die einzelnen Luftschadstoffe aufgeführt. Zirka 29,3 % des PKW-Bestands (Diesel: 41,8 %, Benzin: 23,4 %) in der Bundesrepublik erfüllen die Grenzwerte der Abgasnorm Euro 5 und gerade einmal 2,3 % (Diesel: 3,1 %, Benzin: 1,9 %) die Vorgaben der Abgasnorm Euro 6 (Stand 1. Januar 2015).<sup>[12]</sup> Durch das kontinuierliche Herabsetzen der Grenzwerte für NO<sub>x</sub>- und PM-Emissionen (engl.: *particulate matter*, Rußfeinstaub) versucht die EU der aktuellen Situation – signifikante Zunahme an Dieselfahrzeugen im Straßenverkehr und deren verstärkter Ausstoß an NO<sub>x</sub> – entgegenzutreten und so die Forschung an neuen Abgasnachbehandlungsstrategien voranzutreiben.

# Einleitung

Tabelle 1: Entwicklung der Abgasgrenzwerte für Dieselfahrzeuge im PKW-Bereich innerhalb der EU.

Abgasnorm	CO [g/km]	HC+NO <sub>x</sub> [g/km]	NO <sub>x</sub> [g/km]	PM <sup>a)</sup> [g/km]	PN <sup>b)</sup> [1/km]	Typprüfung	Erstzulassung
Euro 1 <sup>[19],[20]</sup>	2,72	0,97	-	0,14	-	Jul. 1992	Jan. 1993
Euro 2 <sup>[21],[22]</sup>	1,00	0,70	-	0,08	-	Jan. 1996	Jan. 1997
Euro 3 <sup>[23]</sup>	0,64	0,56	0,50	0,05	-	Jan. 2000	Jan. 2001
Euro 4 <sup>[24]</sup>	0,50	0,30	0,25	0,025	-	Jan. 2005	Jan. 2006
Euro 5 <sup>[25]</sup>	0,50	0,23	0,18	0,005	6·10 <sup>11</sup>	Sep. 2009	Jan. 2011
Euro 6 <sup>[26]</sup>	0,50	0,17	0,08	0,005	6·10 <sup>11</sup>	Sep. 2014	Sep. 2015

CO: Kohlenstoffmonoxid, HC: nicht-verbrannte Kohlenwasserstoffe (engl.: *hydrocarbons*), PM: Partikel, PN: Partikelzahl.

a) Vor Anwendung eines Grenzwertes von 0,0045 g/km für Euro 5 und Euro 6 wird ein überarbeitetes Messverfahren eingeführt.

b) Vor der Anwendung des Messwertes wird ein neues Messverfahren eingeführt.

## 1.1 Stickstoffoxide – Quellen, Reaktionen und Umweltgefahren

Stickstoff bildet mit Sauerstoff eine Vielzahl an stabilen und instabilen Oxiden. In Tabelle 2 ist eine Auswahl bekannter Stickstoffoxide wiedergegeben, wobei die Oxidationsstufen des Stickstoffs von +1 bis +5 reichen.<sup>[27, 28]</sup> In dieser Übersicht stellen N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> die Dimere der monomeren Oxide NO, NO<sub>2</sub> und NO<sub>3</sub> dar. In diesem Abschnitt soll v. a. auf die Oxide N<sub>2</sub>O, NO und NO<sub>2</sub> eingegangen werden, wobei NO und NO<sub>2</sub> üblicherweise in der Literatur unter dem Begriff Stickoxide (NO<sub>x</sub>) zusammengefasst werden.

Tabelle 2: Monomere und dimere Oxide des Stickstoffs und seine Oxidationszahlen.<sup>[27, 28]</sup>

Oxidationszahl	+1	+2	+3	+4	+5
Stickstoffoxid	N <sub>2</sub> O	NO N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>

N<sub>2</sub>O kommt als Treibhausgas in der Atmosphäre vor und tritt in der Natur bei Nitrifikations- und Denitrifikationsprozessen als Zwischenprodukt auf.<sup>[29, 30]</sup> Ein Großteil des hierbei freiwerdenden N<sub>2</sub>O entsteht v. a. durch intensive landwirtschaftliche Nutzung und den dadurch begründeten erhöhten Düngemiteleintrag.<sup>[31]</sup> Eine Hauptemissionsquelle stellt die Salpetersäureproduktion dar.<sup>[32]</sup> Technisch wird N<sub>2</sub>O über thermische Zersetzung zwischen 200 °C und 300 °C von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> gewonnen.<sup>[28]</sup> N<sub>2</sub>O zählt neben Methan (CH<sub>4</sub>) und Kohlenstoffdioxid zu den Treibhausgasen, deren Emissionsgrenzwerte im Kyoto-Protokoll geregelt sind.<sup>[30]</sup> N<sub>2</sub>O ist v. a. auf Grund seiner hohen Lebenszeit von ca. 114 Jahren und seiner Treibhauswirkung überaus gefährlich. Aufgrund einer ca. 310-fach stärkeren Treibhauswirkung gegenüber CO<sub>2</sub> und einer ca. 15-fach erhöhten gegenüber CH<sub>4</sub> wurde N<sub>2</sub>O zum gefährlichsten Treibhausgas des 21. Jahrhunderts erklärt.<sup>[33-35]</sup>

Neben N<sub>2</sub>O entsteht bei den genannten natürlichen Prozessen weiter das toxische Gas NO. Dieses kann als Methämoglobinbildner fungieren und weiter durch Oxidation mit Luftsauerstoff in Verbindung mit Luftfeuchte zur Bildung von Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) führen, welche stark reizend auf Schleimhäute wirkt.<sup>[36, 37]</sup> NO tritt bei dem katalytischen Verfahren nach

Ostwald zur  $\text{HNO}_3$ -Herstellung als Zwischenstufe auf und wird unter Luftzufuhr zu  $\text{NO}_2$  weiteroxidiert.<sup>[38]</sup> Beide Oxide stehen bei Anwesenheit von Sauerstoff miteinander in einem temperatur- und druckabhängigen Gleichgewicht, diese wiederum mit ihren Dimeren. Abbildung 3 gibt schematisch das komplexe Stickstoffoxid-Reaktionsnetzwerk innerhalb der Erdatmosphäre wieder. Die drei monomeren Oxide stellen Spurengase in der Erdatmosphäre dar und nehmen an ozonbildenden und -abbauenden Prozessen teil. Neben der Bildung durch Photodissoziation von molekularem Sauerstoff mittels energiereicher UV-C-Strahlung in der Stratosphäre und anschließender Reaktion mit einem Sauerstoffmolekül kann Ozon u. a. auch durch die Reaktion mit  $\text{NO}_2$  gebildet werden.  $\text{NO}_2$  wird hierbei photokatalytisch durch energiearme, langwellige UV-Strahlung in der Troposphäre in  $\text{NO}$  und atomaren Sauerstoff gespalten.<sup>[39]</sup> Dieser reaktive Sauerstoff reagiert mit Luftsauerstoff unter Bildung von Ozon. Gleichzeitig kann jedoch auch  $\text{NO}$ , ähnlich wie Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), zum Abbau der Ozonkonzentration führen, sodass sich abhängig von dem  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Verhältnis und der Strahlungsintensität ein dynamisches Gleichgewicht einstellt.<sup>[40]</sup> Der Abbau der Ozonschicht in der Stratosphäre führt zu einer verminderten Absorption energiereicher Sonneneinstrahlung, welche kanzerogene Wirkung haben kann.<sup>[41]</sup>  $\text{N}_2\text{O}$  kann in der Atmosphäre über photolytische Reaktion zu  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  reagieren, daher spielt auch  $\text{N}_2\text{O}$  eine indirekte Rolle bei Prozessen, die zur Bildung bzw. dem Abbau von Ozon beitragen.<sup>[42]</sup>

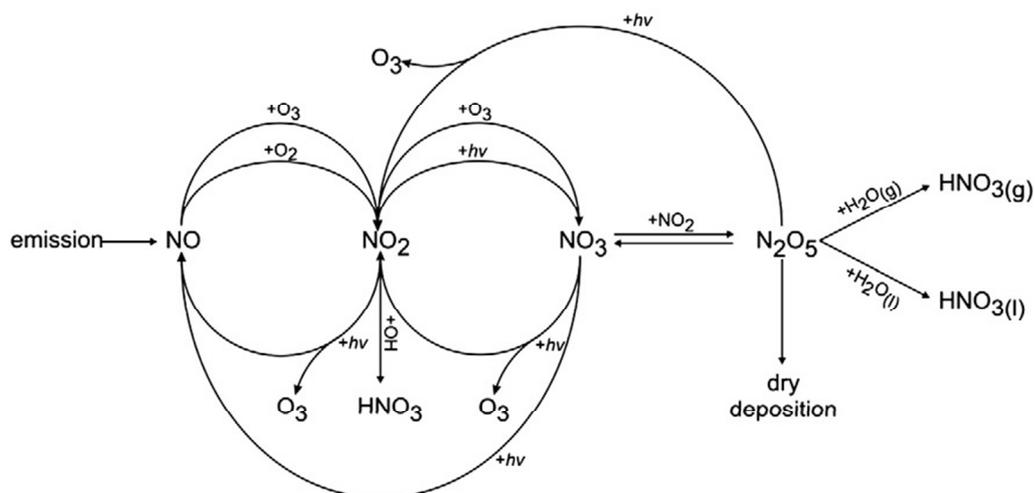


Abbildung 3: Vereinfachte schematische Darstellung des komplexen  $\text{NO}_x$ -Reaktionsnetzwerks innerhalb der Erdatmosphäre.<sup>[4]</sup>

Weiter kann eine erhöhte bodennahe  $\text{NO}_2$ -Konzentration in Verbindung mit verstärkter Sonneneinstrahlung und der Anwesenheit von flüchtigen organischen Verbindungen (engl.: *volatile organic compounds*, VOC) photochemischen Smog verursachen.<sup>[43]</sup> Dessen Bestandteile sind v. a. Ozon, aber auch weitere Reizstoffe wie Peroxyacetylnitrat (PAN), welches aus der Photooxidation von Acetaldehyd und anderen organischen Vorstufen mit  $\text{NO}_2$  entsteht.<sup>[44, 45]</sup>

Neben der indirekten Umweltgefahr durch stratosphärischen Ozonabbau hat NO eine akute toxische Wirkung auf den Sauerstofftransport im Körper von Mensch und Tier. NO zählt zu den Methämoglobinbildnern, d. h. es oxidiert das Eisen(II)-Zentrum des Häm-Komplexes des (Oxy)Hämoglobins u. a. zu einem Methämoglobin.<sup>[37]</sup> Dieser oxidierte eisenhaltige Proteinkomplex ist in seiner Konformation so sehr verändert, dass er zum einen eine stark verminderte Sauerstoffaffinität aufweist und zum anderen den gebundenen Sauerstoff nicht mehr abgeben kann. Dieser Wirkmechanismus kann ab einer Methämoglobinkonzentration von >60 % lebensgefährlich sein.<sup>[46]</sup> Eine erhöhte NO-Konzentration in der Luft ist v. a. für das Oxyhämoglobin sehr kritisch, da dieses im Vergleich zu CO eine ca. 1500-fach höhere Affinität gegenüber NO aufweist.<sup>[47]</sup>

Das Vorhandensein von NO<sub>x</sub> in der Atmosphäre ist weiter für die Bildung von saurem Niederschlag verantwortlich, der zur Übersäuerung des Bodens führt. Dieser Niederschlag ist für die Auswaschung lebenswichtiger Ionen aus Böden bzw. für die Freisetzung von Schwermetallionen und Aluminiumionen verantwortlich. Diese besitzen einen starken Einfluss auf den Wasser- und Nährstoffhaushalt der Pflanzenwelt und führen so zum Absterben dieser. Durch Bodenabfluss reichern sich Metallionen im Wasser an, die als Zellgifte für Wasserlebewesen wirken.<sup>[48]</sup> Neben der negativen Wirkung auf Lebewesen greift saurer Regen Baustoffe wie Metalle, Natursteine, Kalksandsteine und carbonathaltige Putze und Betone an.<sup>[49]</sup>

## 1.2 Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen Otto- und Dieselmotor

Auch wenn fossile Brennstoffe als Energiequelle eine Gemeinsamkeit der beiden Verbrennungsmotoren darstellen, zeigen beide in der Zusammensetzung des Kraftstoffes und bei der Umwandlung von chemisch gebundener Energie in mechanische Arbeit Unterschiede auf. Die über Raffination aus Rohöl gewonnenen Kraftstoffe unterscheiden sich einerseits in der Zusammensetzung und andererseits in ihrem Siedebereich. Während der Hauptbestandteil der Benzinfraktion aus leichteren linearen, verzweigten und zyklischen Kohlenwasserstoffen (KW) mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 4-8 und einem Siedebereich von 30-200 °C besteht, weist die Dieselfraktion höher siedende Komponenten (C<sub>9</sub>-C<sub>26</sub>) auf, deren Siedepunkte zwischen 180-380 °C liegen.<sup>[16, 50]</sup> Neben der Kettenlänge zeigt Abbildung 4 (links) Unterschiede in den Anteilen der verschiedenen KW-Klassen beider Kraftstoffe. Während Benzin einen prozentual höheren Anteil an aromatischen Verbindungen aufweist, ist der Anteil an zyklischen, nicht aromatischen Alkanen im Dieselmotorkraftstoff deutlich erhöht und es sind keine Alkene vorzufinden.<sup>[51, 52]</sup> Die unterschiedliche Zusammensetzung hinsichtlich Kettenlänge, Verzweigung und KW-Klassen beider Kraftstoffe bedingt eine unterschiedliche Klopfestigkeit bzw. Zündwilligkeit bei Kompression dieser. Die Klopfestigkeit eines Kraftstoffes wird bei Benzinmotorkraftstoffen über die Research Oktanzahl ROZ (engl.: *research octane number*, RON) und die Zündwilligkeit bei Dieselmotorkraftstoffen über die Cetanzahl CZ definiert. Zur Be-

stimmung der Klopfestigkeit eines Ottokraftstoffes bzw. zur Festlegung der Zündwilligkeit eines Dieselmisches dienen als Referenzsysteme Volumengemische aus *iso*-Oktan (ROZ: 100) und *n*-Heptan (ROZ:0) bzw. *n*-Hexadecan (CZ: 100) und 1-Methylnaphthalin (CZ: 0) oder 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan (CZ: 15). Aufgrund der Definition beider Kennzahlen verhalten sie sich reziprok zueinander, d.h. eine Erhöhung der Klopfestigkeit entspricht einer Erhöhung der Oktanzahl, jedoch einer Erniedrigung der Cetanzahl.<sup>[53-56]</sup>

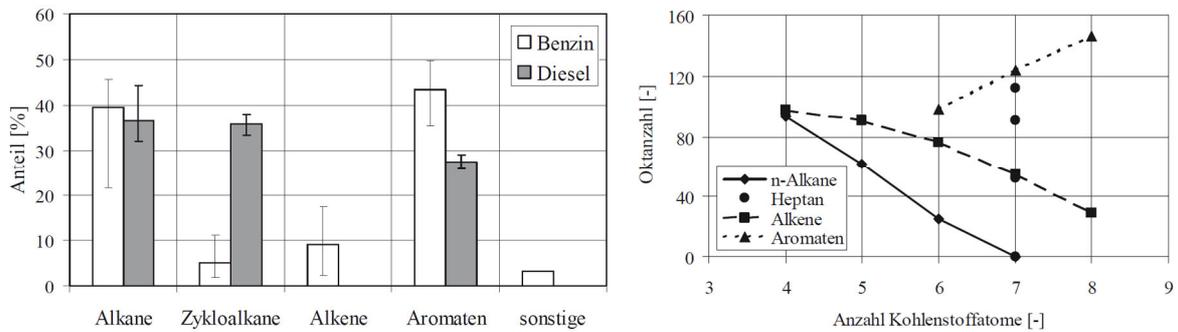


Abbildung 4: Zusammensetzung von Diesel und Benzin gemäß DGMK e.V. (links) und Oktanzahl (bzgl. Ottokraftstoff) in Abhängigkeit der Kettenlänge und KW-Klasse (rechts).<sup>[16, 51, 52]</sup>

Wie u. a. Abbildung 4 (rechts) in Verbindung mit Abbildung 4 (links) illustriert, zeigt ein Dieselmotorkraftstoff zwar einen hohen Anteil an Zykloalkanen, welche eine erhöhte Klopfestigkeit aufweisen, besitzen jedoch aufgrund der generell längeren Ketten der enthaltenen KW, des geringen Anteils an Aromaten und der fehlenden Alkene eine höhere Zündwilligkeit ( $>200\text{ °C}$ ) als ein Ottokraftstoff ( $\approx 400\text{ °C}$ ).<sup>[16]</sup> Dieser Umstand bedingt unterschiedliche Arbeitsweisen beider Motoren hinsichtlich der Gemischbildung (Luft/Kraftstoff) und des Zündvorgangs.

Die Mischung von Luft und Kraftstoff findet beim Ottomotor entweder außerhalb (Saugrohrinspritzung) oder innerhalb des Brennraums (Direkteinspritzung) vor Verdichtung des Gemischs statt. Nach Kompression des gasförmigen Luft-Kraftstoff-Gemisches innerhalb eines Zylinders erfolgt die Fremdzündung am oberen Totpunkt durch Funkenentladung der Zündkerze. Bei der Verbrennung des Gemisches wird durch Expansion mechanische Kraft auf den Kolben übertragen.<sup>[16, 50]</sup> Um bei der Verdichtung ein ungewolltes vorzeitiges Zünden des Gemisches und so einen Leistungsverlust bzw. Schäden am Motor zu vermeiden, werden dem Kraftstoff Antiklopfmittel wie MTBE (Methyl-tertiär-butylether) oder ETBE (Ethyl-tertiär-butylether) zugesetzt.<sup>[57, 58]</sup>

Der Dieselmotor arbeitet ähnlich wie der Ottomotor nach dem Vier-Takt-Prinzip – Ansaugen, Verdichten, Verbrennen, Auspuffen – jedoch wird kein Luft-Kraftstoff-Gemisch komprimiert, sondern ausschließlich Luft. Die Einspritzung des Dieselmotorkraftstoffs erfolgt erst kurz unterhalb des oberen Totpunkts. Eine externe Zündung des Gemisches über eine Zündkerze ist hierbei nicht notwendig, da aufgrund der Verdichtung (18-23:1) Drücke zwischen 30-60 bar und Temperaturen zwischen 700-900 °C entstehen. Diese Temperaturen reichen aus, um das zündwillige Luft-Kraftstoff-Gemisch zur Verbrennung anzuregen (Selbstzündung).

Im Vergleich dazu werden bei der Verdichtung des Ottomotors (8-12:1) Drücke zwischen 12-19 bar und Verdichtungstemperaturen zwischen 400-600 °C erreicht.<sup>[59]</sup> Die bei der Verbrennung auftretenden mittleren Temperaturen liegen bei dem Benzinmotor um 2400 K, während der Dieselmotor lediglich Temperaturen um 2000 K, aufgrund des global mageren Gemisches, aufweist.<sup>[16]</sup> Die Rohabgastemperaturen zeigen daher, abhängig von der Geschwindigkeit und Dauer der Fahrt, Werte zwischen 700-1000 °C (Benzin) bzw. 250-600 °C (Diesel).<sup>[60]</sup> Das Temperaturprofil eines identischen Fahrzeugs, ausgestattet mit Benzin- bzw. Dieselmotor während eines Testzyklus (Neuer Europäischer Fahrzyklus, NEFZ), ist in Abbildung 5 dargestellt und illustriert die signifikant höheren Abgastemperaturen eines Benzinfahrzeugs.

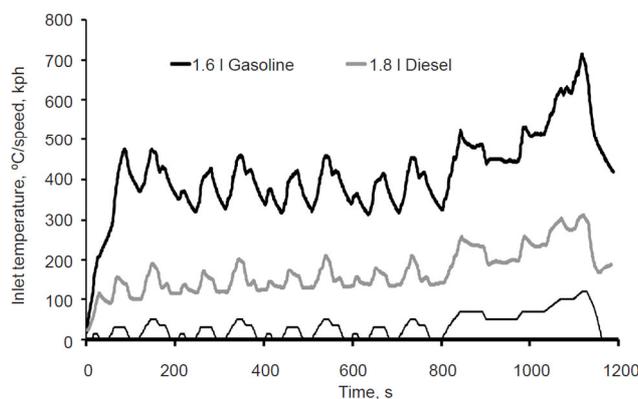


Abbildung 5: Abgastemperaturen während des NEFZ eines Benzin- und Dieselmotors des gleichen Fahrzeugtyps in Abhängigkeit der Geschwindigkeit und Laufzeit (unterste Linie entspricht Geschwindigkeitsprofil).<sup>[61]</sup>

Die vorliegenden Luft-Kraftstoff-Gemische unterscheiden sich zum einen in dem Luft/Kraftstoff-Verhältnis (engl.: „*air to fuel ratio*“, A/F) und zum anderen in der Homogenität der Mischung. Bei Benzinmotoren erfolgt die Einführung des Kraftstoffes innerhalb des ersten Taktes (Ansaugen). Hierbei steht eine lange Zeitspanne zwischen Injektion und Verbrennung zur Verfügung, innerhalb derer es zu einer homogenen Vermischung beider Komponenten kommt. Der Benzinmotor arbeitet über eine quantitative Gemischregulierung, d.h. die Leistung eines Benzinmotors wird ausschließlich über die Menge des zugeführten Gemisches geregelt, wobei das A/F-Verhältnis konstant bleibt. Das stöchiometrische Massenverhältnis beider Komponenten entspricht hierbei  $\sim 14,7:1$  und ist über die dimensionslose Kennzahl  $\lambda$  (Luftzahl) mit einem Wert von 1 definiert.<sup>[62, 63]</sup>

Im Gegensatz dazu wird der Dieselmotorkraftstoff erst kurz vor Ende des zweiten Taktes (Verdichtung) injiziert. Dieser Umstand führt zur Ausbildung sehr magerer (sauerstoffreich), überstöchiometrische bis hin zu sehr fetten (sauerstoffarm) Bereichen, bei einem global mageren Luft-Kraftstoff-Verhältnis. Homogenisierung des Gemisches und Abbrennprozesses finden hierbei simultan statt (Diffusionsverbrennung).<sup>[16, 64]</sup> Wie in Abbildung 6 (links) zu erkennen ist, liegen die Zündorte hauptsächlich auf der Strahlachse des Einspritzstrahls.<sup>[65, 66]</sup> Die Selbstzündung beginnt bevorzugt, abhängig von den Randbedingungen, in fetten Bereichen

von  $0,25 < \lambda < 0,8$ .<sup>[67, 68]</sup> Die Gemischregulierung erfolgt bei Dieselfahrzeugen qualitativ, d. h. abhängig von der Leistung wird bei konstanter Luftmenge ein gewisser Kraftstoffanteil dem Zylinder zugeführt, wobei die Luftzahl  $\lambda$  hier in einem mageren Bereich von 1,3-4,4 variieren kann.<sup>[69-71]</sup>

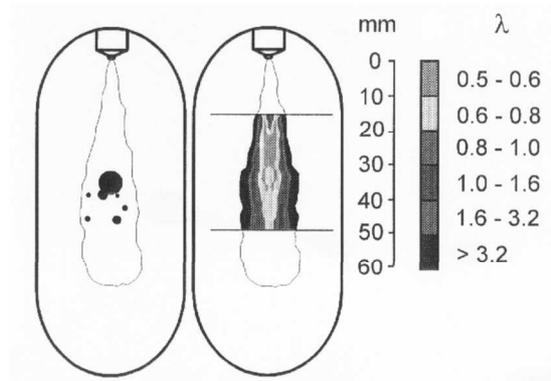


Abbildung 6: Über 32 Zyklen gemittelte Strahlkontur des Einspritzstrahls und Selbstzündorte (links), wie auch mittlere Luftzahl  $\lambda$  innerhalb des Strahls (rechts) für einen Einkomponentenmodellkraftstoff (*n*-Heptan) bei 500 °C und einem Druck von 45 bar.<sup>[72]</sup>

## 1.3 Schadstoffgenerierung bei motorischen Prozessen und katalytische Abgasbehandlung

Bei der vollständigen Oxidation eines Kraftstoffes mittels Luftsauerstoff sollten idealerweise unter Wärmeabgabe ausschließlich die Produkte  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  neben  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  auftreten. Aufgrund einer jedoch in der Realität nicht vollständig ablaufenden Verbrennung des Kraftstoffes, Luftsauerstoff als Oxidationsmittel und eines nicht reinen  $\text{C}_m\text{H}_n$ -Kraftstoffes kommt es zur Bildung unerwünschter, gesundheitsschädlicher Nebenprodukte wie CO, nicht bzw. teilweise verbrannte KW,  $\text{NO}_x$ , und PM, welche als Luftschadstoffe eingestuft sind.<sup>[16, 73]</sup> Die Bildung und Verteilung der Schadstoffe ist v. a. auf die lokal bzw. global vorliegenden Luft-Kraftstoff-Verhältnisse, die Verbrennungstemperaturen und die Homogenität der Mischung zurückzuführen. Auch bei einem ausreichenden Angebot an Oxidationsmittel hemmt das chemische Gleichgewicht die vollständige Verbrennung, sodass immer zumindest ein geringer Anteil an CO und nicht verbrannten KW vorliegen.<sup>[74]</sup> Aufgrund der beschriebenen unterschiedlichen motorischen Betriebsweisen ist die Verteilung der Schadstoffe bei Diesel- und Benzinfahrzeugen divergent (siehe Abbildung 2), sodass es bei dem Ottomotor bei einem Betriebspunkt um  $\lambda=1$  v. a. zur Bildung von CO und nicht verbrannten KW kommt. Hingegen zeigt der Dieselmotor verstärkte Bildungsraten bzgl.  $\text{NO}_x$  und PM. Abbildung 7 illustriert das konzeptionelle Modell einer Verbrennung von Dieselmotorkraftstoff. Hierbei werden abhängig von der Luftzahl  $\lambda$  (siehe Abbildung 6 (rechts)), den herrschenden Temperaturen und den gebildeten Produkten verschiedene Bereiche unterschieden, die im Folgenden erläutert werden sollen.

Als Partikelemissionen eines Dieselfahrzeugs werden alle Stoffe bezeichnet, die nach Verdünnung und Abkühlung auf  $T < 52 \text{ °C}$  von einem bestimmten Filter zurückgehalten werden (DIN EN ISO 8178).<sup>[75]</sup> Diese Partikel bestehen größtenteils aus Agglomeraten von Rußpartikeln an deren Oberfläche sich KW, Sulfate sowie feste Rückstände aus Brenn- und Schmierstoffen befinden.<sup>[76]</sup> Die bei der Partikelbildung, während dem Abbrennprozess teilweise simultan ablaufenden, komplexen Teilprozesse (Nukleation, Oberflächenwachstum, Koagulation, Agglomeration, Rußoxidation) wurden vielfach untersucht und modelliert.<sup>[77-82]</sup>

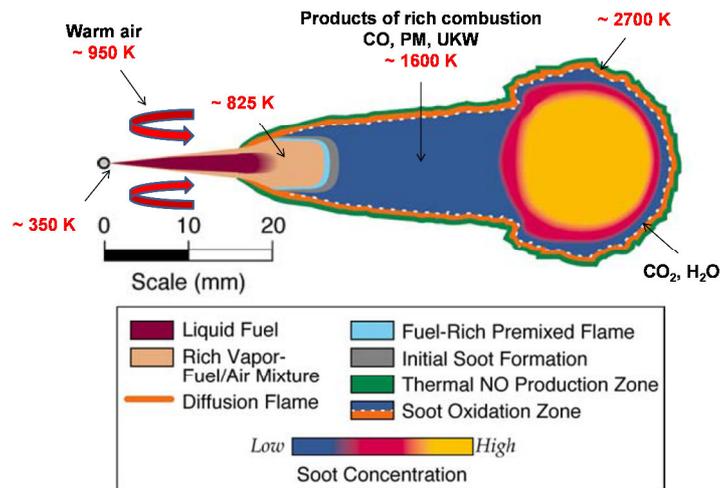


Abbildung 7: Produktbildungszonen und Temperaturbereiche bei der Verbrennung von eingespritztem Dieseldieselkraftstoff; konzeptionelles Modell nach Dec<sup>[83]</sup>.

Trotz des global mageren Mischungsverhältnisses weist der Dieselmotor begründet auf seiner niedrigeren mittleren Verbrennungstemperatur und auf der inhomogenen Mischung beider Komponenten in einem kritischen Temperaturfenster zwischen 1500-1900 K und einer  $\lambda < 0,6$  eine deutliche Partikel- bzw. Rußemission auf. Hierbei können auch Pyrolyseprozesse im Kraftstoff ablaufen. PM wird überwiegend während der Flammausbreitung und der diffusiven Verbrennung gebildet. Hierbei diffundiert gasförmiger Kraftstoff von der einen und die im Überschuss vorhandene Luft von der anderen Seite in Gebiete stöchiometrischer Zusammensetzung, welche bereits von der Flamme erfasst sind. Neben der Temperatur und der lokalen Luftzahl zeigen Kompressionsdruck und Kraftstoffzusammensetzung einen Einfluss auf die Partikelemission.<sup>[16, 84]</sup>

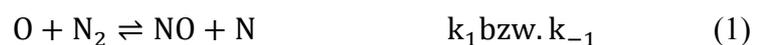
### 1.3.1 NO<sub>x</sub>-Generierung

Die im Rohabgas eines Kraftfahrzeugs enthaltenen NO<sub>x</sub> entstehen grundlegend bei Verbrennungsvorgängen über vier mögliche Bildungsmechanismen, welche stark von den Betriebsbedingungen abhängig sind.<sup>[16]</sup> Wie bereits zu Anfang erwähnt, ist die Bildung von NO über stickstoffhaltige Brennstoffe zu vernachlässigen, stellt jedoch einen der vier möglichen NO-Quellen dar. Die beiden wichtigsten Vertreter, welche als N- bzw. O-Quelle die zugeführte Verbrennungsluft nutzen, stellen das thermische NO und das Prompt-NO dar. Eine

lediglich untergeordnete Rolle spielt das über den N<sub>2</sub>O-Mechanismus gebildete NO. Während überwiegend NO als Verbrennungsprodukt entsteht, wird NO<sub>2</sub> erst durch nachfolgende Oxidationsvorgänge im Abgas gebildet. Hierbei beträgt der prozentuale Anteil 5-15 % NO<sub>2</sub>.<sup>[68]</sup> Die unterschiedlichen Mechanismen sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

### 1.3.1.1 Thermisches NO

Die größte Bedeutung kann dem thermischen NO zugeschrieben werden, welches v. a. bei hohen Temperaturen hinter der Flammenfront nach dem Zeldovich-Mechanismus<sup>[8]</sup> bzw. nach dem von Lavoie *et al.*<sup>[9]</sup> erweiterten Mechanismus gebildet wird. In diesem Bereich kommt es aufgrund des Druckanstiegs während der Verbrennung zu einem signifikanten Temperaturanstieg.<sup>[64]</sup> Die drei elementaren Gleichgewichtsreaktionen mit den dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{(-)1}$ ,  $k_{(-)2}$  und  $k_{(-)3}$  sind in den Gleichungen (1)-(3) wiedergegeben. In einem ersten Schritt reagiert atomarer Sauerstoff mit N<sub>2</sub> zu atomarem Stickstoff unter Bildung eines NO-Moleküls. Die Spaltung der stabilen Dreifachbindung des Stickstoffs benötigt eine sehr hohe Aktivierungsenergie, sodass dieser initiiierende Schritt eine starke Temperaturabhängigkeit aufweist (kinetisch kontrollierte NO-Bildung). Der in Gleichung (1) gebildete atomare Stickstoff reagiert nach Gleichung (2) und (3) unter Bildung weiterer NO-Moleküle und atomaren O- und OH-Spezies ab. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist unter realen Aufenthaltszeiten des Gasgemisches innerhalb des Brennraumes bei  $T < 1600$  K vernachlässigbar.<sup>[85]</sup> Trotz intensiver Untersuchungen der Mechanismen herrschen in der Literatur Uneinigkeiten bzgl. der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$ - $k_3$ .<sup>[64, 86-89]</sup> Berechnungen zeigen jedoch, dass bei einer Reaktionstemperatur von 1800 K die NO-bildenden Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  und  $k_3$  im Vergleich zu  $k_1$  um bis zu 7-8 Zehnerpotenzen größer sind.<sup>[16]</sup>



Die Rückreaktionen der drei elementaren Reaktionspfade spielen eine untergeordnete Rolle. Einerseits konkurriert die Rückreaktion nach Gleichung (1) mit den schnellen Hinreaktionen (2) und (3) um den atomaren Stickstoff und andererseits weisen die Rückreaktionen (2) und (3) bei annähernd gleichen präexponentiellen Faktoren eine deutlich erhöhte Aktivierungsenergie gegenüber den Hinreaktionen auf.<sup>[85]</sup>

### 1.3.1.2 Prompt-NO

Neben dem thermischen NO existiert das Prompt-NO, dessen Existenz erstmals von Fenimore entdeckt und die Bildung mechanistisch aufgeklärt wurde. Versuche mit verschiedenen Brennstoffen an Luft zeigten, dass es bei KW-basierten Brennstoffen zu einer erheblichen

NO-Emission im Bereich der Flammenfront und deren näheren Umgebung kommt.<sup>[10]</sup> Zunehmende Drücke und geringe Luftzahlen begünstigen die Formation von Prompt-NO, während lediglich eine geringe Temperaturabhängigkeit beobachtet werden kann.<sup>[90]</sup> Aufgrund einer relativ niedrigen Aktivierungsenergie der einleitenden Reaktion tritt Prompt-NO schon ab Temperaturen von 1000 K auf und kann einen erheblichen Anteil unter fetten Verbrennungsbedingungen und in Diffusionsflammen darstellen.<sup>[16, 85]</sup>

Als grundlegenden Reaktionspfad definierte Fenimore die Reaktion von Kohlenwasserstoffradikalen (CH) mit Luftstickstoff zu atomarem Stickstoff und Blausäure (HCN) nach Gleichung (4), welche über mehrere Schritte schnell oxidativ weiter zu NO umgewandelt wird.<sup>[91]</sup>



Erhebliche Abweichungen zwischen theoretischen Berechnungen der Reaktionsrate und experimentellen Ergebnissen führten zur Aufstellung eines alternativen Reaktionspfades über die Zwischenstufe NCN nach Gleichung (5), welche kurz darauf durch laserinduzierte Fluoreszenzmessungen in Methanflammen bestätigt werden konnte.<sup>[92-95]</sup>



Das Intermediat NCN kann dann weiter mit den teils radikalischen Reaktionspartnern O<sub>2</sub>, O, OH und H über die Gleichungen (6)-(9) zu den Produkten NCO, CN, HCN und NO abreagieren.<sup>[96]</sup>



### 1.3.1.3 NO nach dem N<sub>2</sub>O-Mechanismus

Die Bildung von NO kann weiter über die Oxidation von N<sub>2</sub>O nach Gleichung (10) erfolgen. Das Auftreten von NO gewinnt unter mageren Gemischbedingungen an Bedeutung, d.h. wenn die Generierung von CH-Radikalen und somit die Bildungsrate der initiierten Reaktion nach Gleichung (5) zurückgedrängt werden.



Gleichzeitig steigt der Anteil des über den N<sub>2</sub>O-Mechanismus gebildeten NO bei niedrigen Temperaturen, da hier die thermische Darstellung nach Gleichung (1) vernachlässigt werden kann. Die in Gleichung (11) dargestellte einleitende Reaktion, die zur Bildung des N<sub>2</sub>O führt, verläuft analog zu der in Gleichung (1) wiedergegebenen Reaktion, jedoch unter Beteiligung eines dritten Stoßpartners M.<sup>[16]</sup>



Hierdurch wird die Aktivierungsenergie der Reaktion im Vergleich zum Zeldovich-Mechanismus erheblich reduziert. Die Wahrscheinlichkeit eines Dreierstoßes nimmt mit zunehmendem Druck zu, sodass dieser Mechanismus bei modernen dieselmotorischen Brennverfahren mit hohen Spitzendrücken und mageren HCCI-Verbrennungen (engl.: *Homogeneous Charge Compression Ignition*; Homogene Kompressionszündung) verstärkt zu beobachten ist.<sup>[97]</sup>

### 1.3.1.4 NO<sub>2</sub>-Bildung

Das NO<sub>2</sub>/NO-Verhältnis bei der motorischen Verbrennung ist generell als gering einzustufen. Die Bildung von NO<sub>2</sub> in Flammen findet bevorzugt in Bereichen niedriger Temperatur bei gleichzeitig hoher HO<sub>2</sub>-Radikalkonzentration nach Gleichung (12) statt.<sup>[16, 91]</sup>



Der Abbau des NO<sub>2</sub> erfolgt insbesondere nach Gleichung (13) bei erhöhten Temperaturen. Der NO<sub>2</sub>-Anteil im Abgas kann unter bestimmten motorischen Betriebsbedingungen deutlich ansteigen. Magere Betriebsweisen, sehr hohe Abgasrückführraten und späte Einspritzzeitpunkte (magere Gasmotoren, HCCI-, Dieselmotoren) bedingen erhöhte NO<sub>2</sub>-Konzentrationen.<sup>[98-100]</sup>



Hierbei erfolgt bei niedrigen Temperaturen verstärkt die NO<sub>2</sub>-Bildung über Gleichung (14) bei einer ausbleibenden Rückreaktion zu NO, begründet auf einer nicht ausreichenden Durchmischung und einem verlangsamten Abbrandprozess.<sup>[97]</sup>

### 1.3.2 PM-NO<sub>x</sub>-trade-off-Beziehung

Die Schadstoffgenerierung bzgl. PM und NO<sub>x</sub> spielt eine entscheidende Rolle bei der Betrachtung des Verbrennungsprozesses. Die Bildung beider Spezies ist stark von dem vorliegenden Motorendesign abhängig, sodass Variablen wie Verbrennungskammer, Kraftstoffinjektor, Einspritzdruck, Zeitpunkt der Injektion, Verwirbelungsverhältnisse, Ventilschaltung, Verdichtungsverhältnis etc. Einflussfaktoren darstellen.<sup>[101]</sup> Eine beschleunigte Rußbildung findet während der Flammausbreitung ins fette Gemisch und der Diffusionsphase statt. Nach der Rußbildung setzt die Abbrandphase ein, welche durch eine hohe Radikalkonzentration gekennzeichnet ist. Während dieser Phase kommt es zum verstärkten oxidativen Rußabbau durch OH-Radikale, aber auch durch O<sub>2</sub>. Gleichzeitig setzt die kinetisch kontrollierte, radikalisch initiierte NO<sub>x</sub>-Bildung in Bereichen lokaler hoher Temperatur ein (siehe 1.3.1). Bei der Expansion während des Arbeitstaktes tritt eine Temperatur-

erniedrigung auf, die eine vielfältige Rekombination der Radikalspezies einleitet. Hierdurch kommt sowohl die Rußoxidation als auch die  $\text{NO}_x$ -Bildung zum Erliegen. Diese gegenläufige Beziehung von  $\text{NO}_x$ - und Rußbildung bzw. -abbau in Abhängigkeit der Temperatur (Abbildung 7) und der Luftzahl  $\lambda$  (Abbildung 6) wird als trade-off-Beziehung bezeichnet und ist in Abbildung 8 graphisch zusammengefasst dargestellt.<sup>[16, 68, 102, 103]</sup>

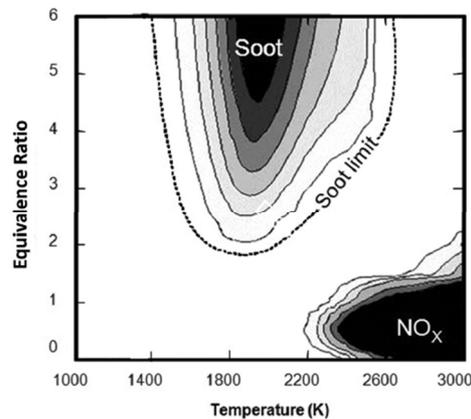


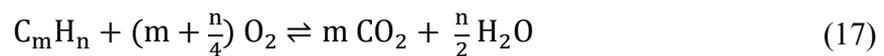
Abbildung 8: Ruß- und  $\text{NO}_x$ -Bildungsbereiche in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses ( $1/\lambda$ ) und der Temperatur nach Kamimoto *et al.*<sup>[103]</sup> und Dec<sup>[102]</sup>.

Hierbei stellt die Ordinate „Equivalence Ratio“ das reziproke lokale Luftverhältnis  $1/\lambda$  dar. Diese trade-off-Beziehung beinhaltet weiter eine Kraftstoffabhängigkeit, sodass oft von einer PM- $\text{NO}_x$ -fuel-trade-off-Beziehung gesprochen wird. Dieser Sachverhalt erschwert die parallele Reduktion beider Luftschadstoffe unter Vermeidung eines erhöhten Kraftstoffverbrauchs, sowohl bei Verbrennungsprozessen als auch bei Abgasnachbehandlungsstrategien. Jedoch werden v. a. diese beiden Schadstoffe parallel in den europäischen Abgasnormen sukzessive und progressiv reglementiert (siehe Tabelle 1). Durch die oben genannten motorischen Designvariablen kann lediglich eine der beiden Spezies reduziert werden. So zeigt z. B. die Abgasrückführung zwar geringere Temperaturen auf, die zur Minderung von  $\text{NO}_x$ -Emissionen beitragen, jedoch gleichzeitig eine verstärkte Rußbildung bedingen.<sup>[101]</sup>

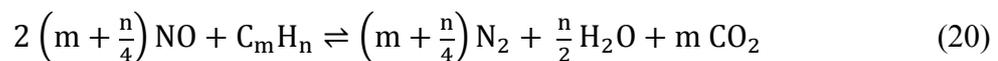
### 1.3.3 Katalytische Abgasbehandlung des Ottomotors

Auch wenn die Neuzulassungsentwicklung der letzten Jahre einen Anstieg an Dieselfahrzeugen erkennen lässt, besteht der Großteil der am Straßenverkehr teilnehmenden Fahrzeuge immer noch aus ottomotorisch angetriebenen Fahrzeugen.<sup>[73]</sup> Der Stand der Technik bzgl. katalytischer Rohabgasnachbehandlung ist seit den 80er Jahren der Drei-Wege-Katalysator (engl.: *Three Way Catalyst*, TWC).<sup>[104, 105]</sup> Sein Namensursprung findet sich in der Konvertierung der drei Schadstoffe CO, KW ( $C_mH_n$ ) und  $NO_x$  in die unschädlichen Komponenten  $CO_2$ ,  $H_2O$  und  $N_2$ , welche durch die Edelmetalle Pt, Rh und Pd katalysiert werden.<sup>[106, 107]</sup> Die chemischen Umsetzungen der Schadstoffe, unterteilt in Oxidations- und Reduktionsreaktionen, sind in den Gleichungen (15)-(20) wiedergegeben.<sup>[104, 108]</sup>

#### Oxidationsreaktionen



#### Reduktionsreaktionen



Der Grundkörper eines TWC stellt ein auf Cordierit ( $2 MgO \cdot 2 Al_2O_3 \cdot 5 SiO_2$ ) oder Edelstahl basierender wabenförmiger Monolith dar.<sup>[109]</sup> Auf das monolithische Substrat wird ein Washcoat aufgetragen, der größtenteils aus hochporösem  $\gamma-Al_2O_3$  mit einer großen spezifischen Oberfläche besteht. Zusätzlich beinhaltet dieser weitere Metalloxide ( $La_2O_3$ , BaO,  $SiO_2$  etc.), die Sintervorgängen unter hydrothermalen Arbeitsbedingungen mit Temperaturen bis zu  $1100\text{ }^\circ C$  vorbeugen.<sup>[110, 111]</sup> Auf den als Träger dienenden Washcoat werden die Aktivkomponenten der Platingruppe mit einem Gesamtedelmetallgehalt von 0,1-0,2 m% hoch dispers imprägniert. Besondere Effektivität zeigt Rh in der Reduktion von  $NO_x$ , während Pt bzw. Pd die Oxidationsreaktionen der KW und CO katalysiert.<sup>[110, 112-114]</sup> Zusätzlich wird  $CeO_2$  bzw.  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  zur thermischen und chemischen Stabilisation (Edelmetalldispersion) eingesetzt. Aufgrund seiner Funktion als Sauerstoffpuffer zeigt  $CeO_2$  zum anderen eine promovierende Wirkung auf einen Teil der Schadstoff abbauenden Reaktionen bei gleichzeitiger Erweiterung des  $\lambda$ -Toleranzbereichs.<sup>[115]</sup> So lässt z. B. die Einführung von  $CeO_2$  eine Promotion der durch Pd katalysierten Wassergas-Shift-Reaktion (Gleichung (15)) erkennen und fördert den Abbau von CO und KW.<sup>[116, 117]</sup>

Der TWC arbeitet bei einem stöchiometrischen A/F-Verhältnis ( $\lambda=1$ ) hocheffizient und setzt die drei Schadstoffe CO, KW und  $\text{NO}_x$  annähernd quantitativ und simultan um.<sup>[118]</sup> Aufgrund der Arbeitsweise des Ottomotors über quantitative Gemischregulierung muss kontinuierlich die Sauerstoffkonzentration im Abgasstrom mittels Sensor überprüft und dementsprechend geregelt werden, sodass das stöchiometrische Verhältnis eingehalten wird. Die Sauerstoffkonzentration wird über die sogenannte  $\lambda$ -Sonde bestimmt, welche auf Basis von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dotiertem  $\text{ZrO}_2$  funktioniert. Innerhalb des Festkörperelektrolyts findet eine Sauerstoffionenleitung über Leerstellen statt, die zur Generierung eines elektrischen Signals führt.<sup>[119-122]</sup> Abbildung 9 gibt die katalytische Umsatzeffizienz der drei Schadstoffe CO, KW (HC) und  $\text{NO}_x$  in Abhängigkeit der Luftzahl  $\lambda$  wieder.

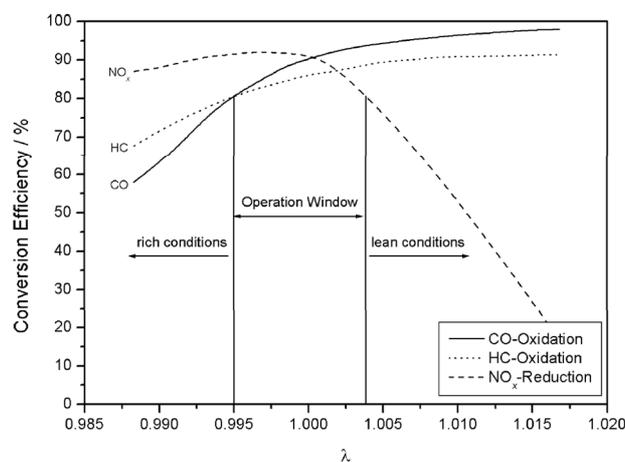
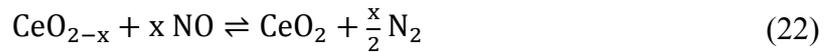


Abbildung 9: Darstellung der Effizienz der katalytischen Umsetzung bzgl. der Schadstoffe KW (HC), CO und  $\text{NO}_x$  in Abhängigkeit der  $\lambda$  und Eingrenzung des typischen  $\lambda$ -Arbeitsbereichs eines TWC bei der ottomotorischen Abgasnachbehandlung.<sup>[110]</sup>

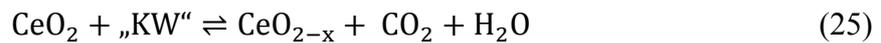
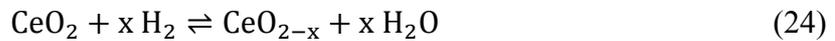
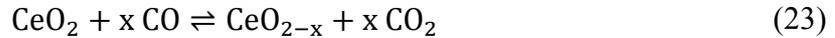
Zu erkennen ist, dass die Oxidationsreaktionen im fetten Bereich ( $\lambda < 1$ ) eine geringere Effizienz aufweisen, während die Reduktion der  $\text{NO}_x$  im mageren, sauerstoffreichen Bereich ( $\lambda > 1$ ) erheblich einbricht. Aufgrund gewisser Verzögerungszeiten (Reaktionszeit der Sonde, Entfernung zwischen Motor und Sonde) von durchschnittlich ca. 1 s kommt es bei der Luftzufuhrregelung zu Schwankungen um den optimalen Wert von  $\lambda=1$ .<sup>[110]</sup>

Begründet auf der Phasenbreite von  $\text{CeO}_2$  und der damit verbundenen Fähigkeit substöchiometrische Verhältnisse in Form von  $\text{CeO}_{2-x}$  durch partielle Reduktion des  $\text{Ce}^{4+}$  zu  $\text{Ce}^{3+}$  zu bilden, erfüllt  $\text{CeO}_2$  die Anforderungen an einen  $\text{O}_2$ -Puffer. Die in den Gleichungen (21)-(22) dargestellten Redoxreaktionen zeigen, dass es während mageren Phasen zur Einspeicherung von  $\text{O}_2$  bei gleichzeitiger Umwandlung der  $\text{NO}_x$  (Gleichung (22)) kommt. Hingegen wird unter sauerstoffarmen Abgasbedingungen  $\text{O}_2$  zur Oxidation der KW (HC),  $\text{H}_2$  und CO nach den Gleichungen (23)-(25) bereitgestellt.<sup>[105]</sup> Die Fähigkeit bzw. Kapazität eines Katalysators  $\text{O}_2$  einspeichern und abgeben zu können wird als *oxygen storage capacity* (OSC) bezeichnet und erweitert so den möglichen  $\lambda$ -Arbeitsbereich des TWC.<sup>[118]</sup>

**Magerbetrieb**, Adsorptionsphase



**Fettbetrieb**, Regenerationsphase



Die vorgestellte, bei der katalytischen Abgasnachbehandlung eines Benzinmotors angewandte Technik des TWC lässt sich nicht auf Motoren mit sauerstoffreichen Abgasen ( $\lambda \gg 1$ ) wie Dieselmotoren und Mager-Mix-Otto-Motoren übertragen. Unter diesen Bedingungen findet im TWC die Oxidation der für die  $\text{NO}_x$ -Reduktion notwendigen Reduktionsmittel (Gleichungen (18)-(20)), bei ausbleibendem Abbau der  $\text{NO}_x$  (siehe Abbildung 9), statt.<sup>[11, 123-126]</sup> Aufgrund dessen mussten für sauerstoffreiche Bedingungen andere katalytische  $\text{NO}_x$ -Reduktionsstrategien gefunden und entwickelt werden.

## 1.4 Katalytische De $\text{NO}_x$ -Strategien für sauerstoffreiche Abgase

Die in 1.1 dargestellten Umweltgefahren, welche von  $\text{NO}_x$  ausgehen, und die in der Einleitung vorgestellten europäischen Abgasnormen zeigen die Notwendigkeit zur Reduktion von  $\text{NO}_x$ -Emissionen, v. a. im Bereich des automobilen Sektors. Insbesondere bei Dieselfahrzeugen herrscht aufgrund eines verstärkten  $\text{NO}_x$ -Ausstoßes erhöhter Handlungsbedarf. Vielversprechende Ansätze zur Reduktion von  $\text{NO}_x$ -Emissionen in sauerstoffreichen Dieselabgasen stellen hierbei die direkte katalytische Zersetzung von  $\text{NO}$  zu  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$ , die Einspeicherung und anschließende Reduktion von Stickoxiden (engl.:  *$\text{NO}_x$  storage and reduction*, NSR) und die selektive katalytische Reduktion (engl.: *selective catalytic reduction*, SCR) von  $\text{NO}_x$  mittels Ammoniak dar.<sup>[11, 17, 62]</sup>

### 1.4.1 Direkte katalytische Zersetzung von $\text{NO}$

Der größte Vorteil des homogenen Zerfalls von  $\text{NO}$  in die elementaren Bestandteile  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  gegenüber anderen De $\text{NO}_x$ -Verfahren ist, dass bei dieser Reaktion kein zusätzliches Reduktionsmittel benötigt wird. Daher stellt die direkte katalytische Zersetzung von  $\text{NO}$  nach Gleichung (26), hinsichtlich ökologischen und ökonomischen Aspekten, die eleganteste Methode dar.<sup>[127]</sup>



Thermodynamische Betrachtungen unter sauerstoffreichen Bedingungen zeigen, dass das Gleichgewicht bei Temperaturen unterhalb von 1000 °C auf der rechten Seite liegt und die Bildung der Lufthauptbestandteile stark begünstigt wird. Aufgrund einer Aktivierungsenergie von 335 kJ/mol kann jedoch ein Zerfall des  $\text{NO}$  erst bei Temperaturen zwischen

1100-1200 °C beobachtet werden. Als potentielle Katalysatorsysteme werden in der Literatur Edelmetalle, Zeolithe, Mischoxide des Perowskit-Typs und Seltenerdoxide genannt.<sup>[127-129]</sup>

Die Edelmetalle Rh, Pt und Pd zeigen gute Aktivitäten, ein Problem ist jedoch die rasche Desaktivierung aufgrund eines geringen Desorptionsverhaltens des produzierten Sauerstoffs (bzw. Gasphasensauerstoffs). Verwendete Promotoren wie Seltenerdoxide beeinflussen diesen Effekt positiv, jedoch erst ab Temperaturen von über 500 °C. Durch zyklische Abgasanfeuchtung können Rh-basierte Katalysatoren Regenerationsphasen unterworfen werden und zeigen kurzzeitig stark erhöhte NO-Zerfälle.<sup>[130-134]</sup>

Kupfer-ausgetauschte Zeolithe (Cu-ZSM-5) zeigen hervorragende NO-Umsätze zwischen 400-500 °C, wobei hier insbesondere Cu<sup>+</sup>-Intermediatstufen eine entscheidende Rolle bei dem NO-Zerfallsmechanismus spielen (Adsorption von NO<sup>δ-</sup> bzw. (NO)<sub>2</sub><sup>δ-</sup>). Die Aktivität hängt stark von dem Na/Cu-Austauschverhältnis ab und liegt maximal bei ca. 150 %.<sup>[127, 135-137]</sup>

Cu-ZSM-5 zeigt eine Gemeinsamkeit mit weiteren Katalysatoren für die direkte Zersetzung auf. Begründet auf der Abreaktion des gebildeten O<sub>2</sub> mit NO zu NO<sub>2</sub> liegen die O<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>-Ausbeute nicht in einem stöchiometrischen Verhältnis zueinander. Trotz dessen können sehr gute Aktivitäten bei Anwesenheit von Überschuss-O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> erzielt werden.<sup>[135]</sup> Als problematisch erweisen sich jedoch Anteile von Schwefelsäure und Wasserdampf im Gasstrom. Die für die Regeneration eines zeolithischen Katalysators benötigten Temperaturen von über 600 °C führen durch Migration der Al-Netzwerkionen zur Bildung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf der Oberfläche des Katalysators und somit zu einer Desaktivierung.<sup>[127]</sup>

Katalysatoren des Perowskit-Typs (ABO<sub>3</sub>) weisen erhöhte Aktivität und Langzeitstabilität in einem Temperaturbereich zwischen 500-850 °C auf. Die A-Positionen sind hierbei mit großen Seltenerd- bzw. Erdalkalimetallen (insbesondere La, Ba) besetzt, während die B-Positionen von kleinen Übergangsmetallen okkupiert sind. Benachbarte anionische Leerstellen stellen hierbei basische Zentren dar, welche als Adsorptionsplätze für ein sukzessiv adsorbierendes NO-Paar fungieren. Die Adsorptionsgeschwindigkeit des zweiten NO und die Anzahl der anionischen Leerstellen sind entscheidend für die katalytische Konvertierung. Aufgrund der strukturell begründeten räumlichen Nähe der B-Kationen zu den Leerstellen und hinsichtlich des O<sub>2</sub>-Desorptionsschrittes zeigt die Wahl der B-Kationen hierbei einen direkten Einfluss auf die Aktivität. Die A-Kationen weisen einen indirekten Effekt durch Beeinflussung des elektronischen Charakters der B-Kationen und somit der Basizität auf.<sup>[127, 138]</sup> Die O<sub>2</sub>-Desorptionseigenschaft kann durch partielle Substitution der A-Kationen durch redoxaktives Ce<sup>3+</sup> verbessert werden. Hierbei wird zehnmal mehr Ce in das Gitter von La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>SrNiO<sub>4</sub> (K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-Typ: ABO<sub>3</sub> und AO Schichten alternierend) eingebaut als bei einem La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> (Perowskit-Typ) aufgrund eines größeren Kavitätsangebots, welches auf die strukturellen Eigenschaften des K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-Gitters zurückzuführen ist.<sup>[139, 140]</sup> Auf der anderen Seite kann die O<sub>2</sub>-Desorption und somit die katalytische Aktivität durch Wahl geeigneter Übergangsmetalle für die B-Position in dem System La[B]O<sub>3</sub> in der Reihenfolge Ni > Co > Mn > Fe > Cr verbessert werden.<sup>[141]</sup>

Nicht nur eine teilweise Substitution der A-Kationen kann zur Verbesserung der Aktivität beitragen, sondern auch die der B-Positionen durch Erdalkali oder Übergangsmetalle. Hierbei zeigt  $\text{Ba}[\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x]\text{O}_3$  in der Reihenfolge  $\text{Mg} > \text{Zr} > \text{Ni} > \text{Sn} > \text{Co}$  eine Erhöhung des Umsatzes.<sup>[142]</sup> Bei alleiniger Anwesenheit von NO zeigt  $\text{Ba}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$  ( $\text{ABO}_3$ ) einen Umsatz von ca. 80 % bei 850 °C. Das Hinzufügen von 5 %  $\text{CO}_2$  führt jedoch zu einem Abfall der Aktivität auf unter 20 %. Durch dissoziative Adsorption des  $\text{CO}_2$  kommt es zur Besetzung der Adsorptionsplätze durch CO.<sup>[143]</sup> Im Gegensatz dazu kann bei  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$  Carbonatbildung beobachtet werden.<sup>[144]</sup>

Als vierte Gruppe zeigen Seltenerdoxide gute katalytische Eigenschaften bei der NO-Zersetzung. Es sind drei polymorphe Kristallstrukturen der dreiwertigen Seltenerdoxide, abhängig von dem jeweiligen ionischen Radius des Seltenerdelements, bekannt; Der A- (hexagonal), B- (monoklin) und C-Typ (kubisch). Hierbei sind eine Abnahme des Elementarzellvolumens und eine Umwandlung von A- nach C-Typ in der Reihe der Elemente La-Lu zu beobachten.<sup>[145-147]</sup> Sehr gute katalytische Eigenschaften des C-Typs können durch partielle Substitution mit Tb und/oder Ba in den Oxiden  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  erreicht werden. Hierdurch werden auf der einen Seite die  $\text{O}_2$ -Desorption (Tb) und auf der anderen Seite die NO-Adsorption (Ba) stark promoviert. So zeigen z.B. die Systeme  $(\text{Y}_{0,69}\text{Tb}_{0,30}\text{Ba}_{0,01})_2\text{O}_{2,99+\delta}$  und  $(\text{Yb}_{0,50}\text{Tb}_{0,50})_2\text{O}_{3+\delta}$  im Vergleich zu den Mischoxiden des Perowskit-Typs erhöhte Toleranzen gegenüber  $\text{CO}_2$  und Überschuss- $\text{O}_2$  in einem Temperaturbereich zwischen 850 °C und 900 °C.<sup>[148-150]</sup>

## 1.4.2 NSR-Verfahren

NSR-Katalysatoren (auch unter dem Begriff LNT bekannt, engl.: „*Lean NO<sub>x</sub> Trap*“) bestehen typischerweise aus einem Alkali- oder Erdalkalioxid und einer Edelmetallkomponente.<sup>[151]</sup> Die Basizität bestimmt die  $\text{NO}_x$ -Speicherfähigkeit eines Katalysators und nimmt in der Reihenfolge  $\text{K} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Li}$  ab.<sup>[152]</sup> Daher werden insbesondere K- und Ba-basierte Systeme intensiv untersucht.<sup>[153]</sup> Als Edelmetallkomponenten sind die Metalle Pt, Pd und/oder Rh weit verbreitet. Als „state-of-the-art“-NSR-Katalysator gilt das System Pt/BaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wobei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Träger für die Aktivkomponenten fungiert.<sup>[17]</sup> Sehr gute katalytische Aktivitäten können in einem Zusammensetzungsbereich von 1,25-1,50 m% Pt und 15,0-25,0 m% Ba gefunden werden.<sup>[154]</sup> In Abbildung 10 ist die Funktionsweise eines NSR-Katalysators anhand des Modellsystems Pt/BaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  wiedergegeben.

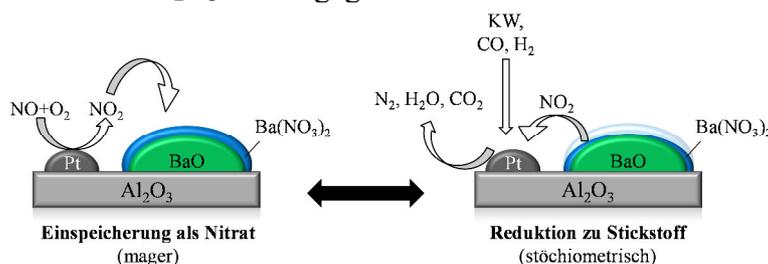


Abbildung 10: Mechanismus der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung unter mageren Bedingungen (links) und deren Reduktion unter stöchiometrischen Bedingungen im Abgas (rechts) nach Liu *et al.*<sup>[17]</sup> und Kanazawa<sup>[155]</sup>.

Im ersten Schritt wird unter mageren Abgasbedingungen NO an Pt weitgehend zu NO<sub>2</sub> oxidiert. Der Oxidationsprozess innerhalb des gegebenen Systems erreicht bei einer Katalysatortemperatur von 350 °C sein Umsatzmaximum mit ca. 60 % (528 vppm NO, 5 Vol% O<sub>2</sub>). Unterhalb dieser Temperatur ist der Umsatz kinetisch und oberhalb thermodynamisch limitiert.<sup>[156]</sup> Sowohl Anteile von NO<sub>2</sub> als auch die Anwesenheit von O<sub>2</sub> im Abgas können zur Oxidation des Pt führen, wodurch die Adsorptionsplätze für NO reduziert werden und die NO-Oxidation inhibiert wird.<sup>[157, 158]</sup> Auch die Speicherkomponente BaO beeinflusst die NO-Oxidation entscheidend. Zum einen begünstigt sie die Bildung und die Stabilität der Pt-Oxide und zum anderen wird die zur Verfügung stehende katalytische Oberfläche des Pt aufgrund seiner physikalischen Anwesenheit und durch die Bildung der Nitrat Spezies verringert.<sup>[14, 159]</sup> Eine erhöhte Dispersion des Pt auf der Trägeroberfläche beeinflusst die NO-Oxidation negativ, da hierbei eine erhöhte Konzentration an Oberflächen Pt-Oxiden vorliegt, welche wenig aktiv für die Oxidation sind.<sup>[156, 159-161]</sup>

Der zweite Schritt des Mechanismus besteht in der Einspeicherung der NO<sub>x</sub>. Hierbei werden die Stickoxide an der Oberfläche des BaO in Form von Nitrit- bzw. Nitrat-Spezies adsorbiert. BaO adsorbiert bevorzugt NO<sub>2</sub> im Vergleich zu NO.<sup>[162-166]</sup> Die Speicherkapazität ist hierbei abhängig von der Gasatmosphärenzusammensetzung, Temperatur und dem Pt-BaO-Kontakt.<sup>[167]</sup> In der Literatur werden eine Vielzahl von NO-Speichermechanismen diskutiert. Aufgrund der Tatsache, dass sowohl Nitrite als auch Nitrate auf der Katalysatoroberfläche vorgefunden werden können, ist man sich jedoch einig, dass es zwei unterschiedliche Routen geben muss (Abbildung 11).<sup>[162, 168-171]</sup>

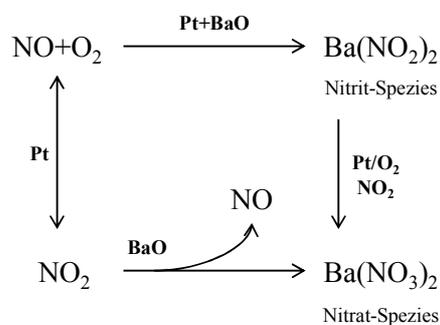


Abbildung 11: Zwei unterschiedliche Pfade für die NO-Oxidation und die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung nach Forzatti *et al.*<sup>[172]</sup>.

Die Nitrit-Route beinhaltet die NO-Oxidation an Pt-Zentren und das sofortige Einspeichern durch benachbarte Ba-Zentren unter Bildung von Ba(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Spezies. Diese kann entweder durch Gasphasen-O<sub>2</sub> oder -NO<sub>2</sub> zu Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> weiter oxidiert werden. Bei dem Nitrat-Pfad wird eine vorangehende Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> an Pt-Zentren vorgeschlagen. Die Adsorption von NO<sub>2</sub> aus der Gasphase kann entweder molekular oder dissoziativ erfolgen. Hierbei tritt die NO<sub>2</sub>-Anbindung sowohl monodentat (O- und Ba-Zentren) als auch verbrückt (Ba-Zentren) auf. Je nach Anbindung entstehen neben Nitrat- auch Nitrit-Spezies, die durch Gasphasen-NO<sub>2</sub> weiter zu Nitrat unter Freigabe eines NO-Moleküls oxidiert werden.<sup>[170, 171]</sup>

Bei einem erhöhten BaO-Massenanteil im Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System dominiert die Nitrit-Route.<sup>[172]</sup> Unterschiedliche Komponenten innerhalb der Gasphase beeinflussen die NO<sub>x</sub>-Speicherfähigkeit empfindlich. So konnte an der Katalysatoroberfläche z. B. die Existenz weiterer Phasen wie Ba(OH)<sub>2</sub> und BaCO<sub>3</sub> beobachtet werden, welche durch H<sub>2</sub>O-, CO- und CO<sub>2</sub>-Anteile im Abgas entstehen. Hierdurch wird die Speicherkapazität des Katalysators vermindert, wobei CO<sub>2</sub> einen verstärkten Effekt gegenüber H<sub>2</sub>O aufweist. Auch die beiden Festphasen sind in der Lage, NO<sub>x</sub> unter Zersetzung einzuspeichern (BaO > Ba(OH)<sub>2</sub> > BaCO<sub>3</sub>). Ein erhöhter O<sub>2</sub>-Gehalt vergrößert den gebildeten NO<sub>2</sub>-Anteil und begünstigt somit die Einspeicherung.<sup>[173-177]</sup>

Der dritte Schritt ist die Bereitstellung der Reduktionsmittel (KW, CO, H<sub>2</sub>) durch Veränderung des A/F-Verhältnisses. Hierbei wird der Luftüberschuss auf ein stöchiometrisches bzw. fettes Gemisch reduziert, wodurch die Oxidation der Reduktionsmittel durch Abgasphasen-O<sub>2</sub> erheblich zurückgedrängt wird. Die Schritte vier und fünf finden weiter unter kraftstoffreichen Bedingungen statt und lassen sich in NO<sub>x</sub>-Freisetzung und die Reduktion der NO<sub>x</sub> zu N<sub>2</sub> einteilen.

Der Freisetzungsschritt spielt eine entscheidende Rolle für die Regenerierung des Katalysators und die anschließende Reduktion der NO<sub>x</sub>. Die Stabilität der Nitrat- bzw. Nitrit-Spezies wird durch die bei der Anfettung auftretende Temperaturerhöhung und die Bildung der Reduktionsmittel vermindert und so die Zersetzung induziert. Neben der Temperatur und dem O<sub>2</sub>-Partialdruck zeigen auch H<sub>2</sub>O-Dampf und CO<sub>2</sub> einen Einfluss auf die Freisetzung. Während H<sub>2</sub>O die Freisetzung hemmt, tritt bei Anwesenheit von CO<sub>2</sub> die Freisetzung verstärkt auf.<sup>[17, 167, 178]</sup>

Der Reduktionsschritt findet an der Pt-Oberfläche statt und ist abhängig von der Temperatur sowie der Art und Menge des Reduktionsmittels.<sup>[167, 179]</sup> Oberhalb von 350 °C zeigen die Reduktionsmittel KW, CO und H<sub>2</sub> ähnlich gute Aktivitäten bei der katalytischen Umwandlung. Hingegen ist die Reduktion von NO<sub>x</sub> durch H<sub>2</sub> gegenüber CO insbesondere bei Temperaturen < 150 °C deutlich effektiver (CO-Adsorption an Pt-Zentren).<sup>[180, 181]</sup> Bezüglich KW sind zwei generelle Reduktionsmechanismen bekannt. Einerseits die Zersetzung über an Pt chemisorbiertem NO, andererseits die direkte Reaktion zwischen NO<sub>2</sub> und Reduktionsmittel.<sup>[182-186]</sup> Des Weiteren bedingt die Art und Struktur der KW Unterschiede in den Reduktionsmechanismen bei der NSR.<sup>[187, 188]</sup> Ähnlich wie im ersten Schritt (NO-Oxidation) kann auch bei dem Reduktionsschritt eine Pt-Partikelgrößenabhängigkeit beobachtet werden.<sup>[189]</sup>

Die beschriebenen kraftstoffarmen bzw. -reichen Intervalle eines katalytischen Zyklus werden alternierend mit einer üblichen Dauer von 60-120 s bzw. 3-5 s geschaltet.<sup>[17]</sup> Vor allem während den fetten Betriebspunkten kommt es zur Desaktivierung des Katalysatorsystems durch Kohlenstoffablagerungen, thermische Belastung und SO<sub>2</sub>-Vergiftung.<sup>[190-196]</sup>

Um diesen Desaktivierungsmechanismen entgegenzuwirken, wurden in den letzten Jahren intensive Forschungsarbeiten betreffend Materialkombination und Trägersystem durchgeführt (Metalloxide, Mischoxide im Perowskit-Strukturtyp, Zeolithe und Hydrotalkite).<sup>[17, 197]</sup> Als

vielversprechende hochaktive Trägeralternativen konnten Zeolithe und Perowskite identifiziert werden, die jedoch eine irreversible Desaktivierung bereits bei Anwesenheit von  $\text{SO}_2$ -Spuren zeigten.<sup>[125, 198]</sup> Metalloxide und deren Kombinationen wie  $\text{CeO}_2$ ,<sup>[199, 200]</sup>  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,<sup>[201, 202]</sup>  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ,<sup>[203-205]</sup>  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,<sup>[206]</sup>  $\text{TiO}_2$ ,<sup>[207, 208]</sup>  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,<sup>[209-211]</sup> und  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ <sup>[212, 213]</sup> wurden insbesondere aufgrund ihrer erhöhten  $\text{SO}_2$ -Resistenz und ihrer guten thermischen Beständigkeit eingehend untersucht. Das Modellkatalysatorsystem  $\text{Pt/BaO/Al}_2\text{O}_3$  wurde hinsichtlich der beiden oben beschriebenen Aktivkomponenten Pt und BaO weiteren Optimierungsschritten unterzogen. Betreffend die Edelmetallkomponente wurde der Austausch von Pt<sup>[214-216]</sup> und verschiedene Edelmetallkombinationen, insbesondere Pt-Rh,<sup>[217-219]</sup> getestet. Positive wie auch negative Effekte bzgl. katalytischer Aktivität konnten bei den Systemen  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Pt/BaO/Al}_2\text{O}_3$  hinsichtlich einer Einführung von Übergangsmetallen (Cu, Ni, Fe, Co) beobachtet werden.<sup>[220-223]</sup> Teilweise bzw. gänzliche Substitutionen von BaO durch Alkali- bzw. Erdalkalielemente (K, Mg, Ca, Sr) zeigten, dass insbesondere K als hervorragende Kospeicherkomponente neben Ba agiert.<sup>[13, 224, 225]</sup> Somit konnte eine Erhöhung der Speicherkapazität, Verbesserung der thermischen Stabilität des eingespeicherten  $\text{NO}_x$  und der Erhalt der Kapazität nach Behandlung mit Wasser unter hohen Temperaturen erreicht werden.<sup>[197, 226, 227]</sup>

### 1.4.3 SCR-Verfahren

#### 1.4.3.1 Allgemeines zur selektiven katalytischen Reduktion von $\text{NO}_x$

Im Gegensatz zum NSR-Verfahren bzw. zu der direkten Zersetzung von NO werden die  $\text{NO}_x$  bei der selektiven katalytischen Reduktion nicht eingespeichert, sondern mit Hilfe eines zusätzlichen Reduktionsmittels direkt an einem Katalysator zu  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und/oder  $\text{CO}_2$  umgesetzt. Die hierbei eingesetzten Reduktionsmittel unterscheiden sich in ihrem Reduktionsvermögen bzw. der Fähigkeit der eigenen Oxidation durch Abgassauerstoff standzuhalten und ihrer Ursprungsquelle. So werden bspw.  $\text{NH}_3$ , CO,  $\text{H}_2$  und KW zur Reduktion von  $\text{NO}_x$  eingesetzt. Während  $\text{NH}_3$  extern zugeführt werden muss, lassen sich die übrigen Komponenten entweder im Abgas selbst vorfinden oder durch Konversion generieren.

Die Ir-katalysierte CO-SCR spielt eine untergeordnete Rolle und ist aufgrund erhöhter CO-Rohabgaswerte lediglich für HCCI-Motoren relevant.<sup>[228]</sup> Die  $\text{H}_2$ -SCR zeigt an edelmetallhaltigen Katalysatoren (Pt) v. a. bei tiefen Temperaturen in einem engen Temperaturfenster gute  $\text{NO}_x$ -Umsätze, die jedoch nur von mäßigen  $\text{N}_2$ -Selektivitäten begleitet werden (vgl. NSR). Bei erhöhten Temperaturen kommt es zunehmend zum Auftreten der Konkurrenzreaktion von Sauerstoff mit Wasserstoff unter Bildung von Wasser.<sup>[228-231]</sup> Bei der HC-SCR werden  $\text{NO}_x$  v. a. an Edelmetall- oder Übergangsmetalldausgetauschten zeolithischen Katalysatoren mit Hilfe von kurzkettigen Kraftstoff-KW umgewandelt. Hierbei ist die Oxidation der KW an Edelmetall-Katalysatoren problematisch wie auch ein geringes Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten. Auf Ag-basierende Katalysatoren zeigen zufriedenstel-

## Einleitung

lende Aktivitäts- und Selektivitätswerte, jedoch wird eine schnelle Desaktivierung durch SO<sub>2</sub> beobachtet.<sup>[183, 228, 232-234]</sup> Jedes der vorgestellten Reduktionsmittel bzw. unter 1.4.1 und 1.4.2 beschriebenen Verfahren hat seine Vor- und Nachteile, jedoch haben sich bei Anwendungen im Automobilsektor v. a. die NH<sub>3</sub>-SCR- und die NSR-Technologie durchgesetzt (Tabelle 3).

Tabelle 3: Vor- und Nachteile der einzelnen (katalytischen) Abgasnachbehandlungsstrategien für NO<sub>x</sub>-Emissionen im mobilen Sektor und deren Anwendung bei ausgewählten Automobilherstellern.<sup>[235-240]</sup>

	NH <sub>3</sub> -SCR	NSR	EGR	HC-SCR
<b>Vorteile</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Hoher Umsatz</li> <li>○ Etablierte Technologie</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Hoher Umsatz</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Geringe NO<sub>x</sub>-Bildung</li> <li>○ T-unabhängig</li> <li>○ Kein Katalysator</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Einfache Integration</li> <li>○ Preis/Leistung</li> </ul>
<b>Nachteile</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Extra Harnstoff-Tank</li> <li>○ Begrenzter T-Bereich</li> <li>○ Komplexes Engineering</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Teure Technologie</li> <li>○ Begrenzter T-Bereich</li> <li>○ Kraftstoffverbrauch</li> <li>○ Desulfatierung bei 800 °C</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Teure Technologie</li> <li>○ Kraftstoffverbrauch</li> <li>○ Komplexes Engineering</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Niedriger Umsatz</li> <li>○ Kraftstoffverbrauch</li> </ul>
<b>Hersteller</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Toyota</li> <li>○ VW</li> <li>○ GM</li> <li>○ BMW</li> <li>○ Daimler</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Toyota</li> <li>○ BMW</li> <li>○ Daimler</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ GM (EGR+SCR)</li> </ul>	

Ein Grund hierfür sind v. a. generell erhöhte Umsätze in den für die Verfahren typischen Temperaturbereichen (siehe Abbildung 12). Eine weitere nicht-katalytische Abgasbehandlung stellt die EGR-Technologie (engl.: *Exhaust Gas Recirculation*) dar. Diese Methode vermindert durch teilweise Abgasrückführung die Verbrennungstemperatur und senkt so die NO<sub>x</sub>-Emissionen, wobei es jedoch gleichzeitig zu einem verminderten Rußabbau kommt (siehe 1.3.2 „PM-NO<sub>x</sub>-trade-off“). Die EGR kann zusätzlich mit SCR- bzw. NSR-Systemen kombiniert werden.<sup>[16]</sup>

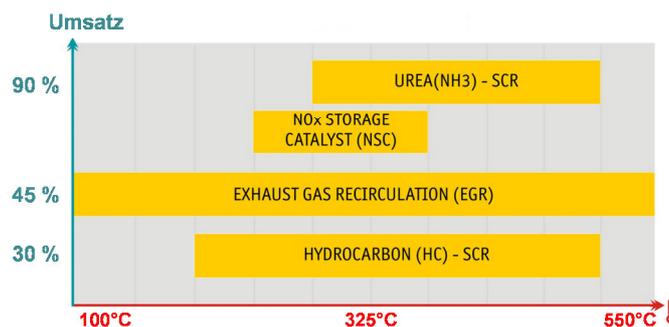


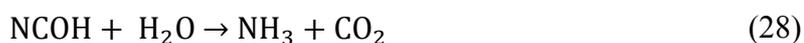
Abbildung 12: Umsatz- und Temperaturbereiche verschiedener DeNO<sub>x</sub>-Strategien.<sup>[237]</sup>

Eine Übersicht der zur Zeit kommerziell angewendeten DeNO<sub>x</sub>-Verfahren (Bezeichnung, falls vorhanden, bzw. Abkürzung der Unternehmen in Klammern angegeben) für Dieselfahrzeuge der drei weltweit führenden Automobilhersteller<sup>[241]</sup> Toyota Motor Corporation (Toyota), Volkswagen AG (VW: BlueTDI<sup>®</sup>, Audi: TDI clean diesel<sup>®</sup>) und General Motors Company (GM) sowie Bayerische Motoren Werke AG (BMW: BluePerformance<sup>®</sup>) wie auch Daimler AG (Mercedes-Benz: BlueTec<sup>®</sup>) ist in Tabelle 3 dargestellt. Hier zeigt sich deutlich die dominierende Marktpräsenz der NH<sub>3</sub>-SCR-Technologie. Des Weiteren werden Kombina-

tionslösungen der einzelnen Verfahren angewendet. So bietet z. B. Mercedes-Benz neben einer reinen SCR-Abgasnachbehandlung eine Kombination aus NSR und SCR an. Hierbei ist der NSR-Katalysator dem SCR-Katalysator vorgeschaltet.<sup>[242]</sup> Der Vorteil dieser Synergie liegt darin, dass kein zusätzlicher Reduktionsmitteltank (vgl. Abbildung 13) benötigt wird. Während der NO<sub>x</sub>-Reduktionsphase des NSR-Katalysators kommt es zur Generierung von NH<sub>3</sub>, welches auf der Oberfläche des nachgeschalteten SCR-Katalysators adsorbiert wird. Das gespeicherte NH<sub>3</sub> wird während der mageren Phase, die zur Einspeicherung der NO<sub>x</sub> (NSR) dient, zur Reduktion der nicht durch den NSR-Katalysator erfassten NO<sub>x</sub> verwendet.<sup>[243]</sup>

### 1.4.3.2 NH<sub>3</sub>-Reduktionsmittelquelle

Der Transport von flüssigem NH<sub>3</sub> bei mobilen Anwendungen birgt ein hohes Gefahrenpotential, daher wird das Reduktionsmittel in Form einer nicht toxischen, 32,5 %-igen wässrigen Harnstofflösung (AdBlue<sup>®</sup> bzw. DEF, engl.: *Diesel Exhaust Fluid*) bereitgestellt.<sup>[244]</sup> Die sogenannte Harnstoff-SCR wurde erstmals 2005 von Daimler kommerzialisiert und stellt bis heute den Standard dar.<sup>[245]</sup> Das AdBlue<sup>®</sup> wird in dem Bereich vor dem SCR-Katalysator (Abbildung 13) in den heißen Abgasstrom injiziert (mittlerer Durchmesser der Tropfen 20-100 μm), sodass es unter vorhergehendem Lösemittelverdampfen zum thermischen Zerfall des Harnstoffs nach Gleichung (27) kommt. Hierbei wird ein Molekül NH<sub>3</sub> und Cyansäure frei. Die anschließende Hydrolyse der Säure führt nach Gleichung (28) zur Generierung eines weiteren NH<sub>3</sub>-Moleküls.<sup>[231]</sup>



Obwohl AdBlue<sup>®</sup> bis heute die einzige kommerziell genutzte NH<sub>3</sub>-Quelle darstellt, sind damit einige nachteilige Aspekte verbunden. Ein gänzlicher Zerfall ist erst ab Temperaturen von über 180-200 °C zu beobachten und führt unterhalb dieser zur Bildung von bis zu acht weiteren Nebenprodukten, welche zur Vergiftung des Katalysators führen können. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass ein TiO<sub>2</sub>-Katalysator den Zerfall begünstigt und zu tieferen Temperaturen verschiebt.<sup>[246, 247]</sup> Weiter kommt es zum Auskristallisieren innerhalb des zusätzlich installierten Reduktionsmitteltanks sowie zur langsamen Zersetzung bei Temperaturen zwischen 50-60 °C. Temperaturen von unter -11 °C bedingen die Installation einer zusätzlichen Heizung innerhalb des Versorgungssystems. Die Verdampfung des AdBlue<sup>®</sup> innerhalb des Abgasstroms führt zu einer Herabsenkung der Abgastemperatur um 10-15 °C, welche eine Erniedrigung der katalytischen Aktivität nach sich zieht.<sup>[248]</sup> Aus den genannten Gründen wird auf dem Gebiet der Festphasen-NH<sub>3</sub>-Speichermaterialien (Solid-SCR) intensiv geforscht, welche teilweise eine höhere NH<sub>3</sub>-Speicherdichte bieten und gasförmiges NH<sub>3</sub> ohne Bildung von Nebenprodukten schon bei tieferen Temperaturen zur Verfügung stellen. Als interessante Kandidaten werden Ammoniumsalze wie Ammoniumcarbonat, -formiat oder -carbamate und Metallsalze wie MgCl<sub>2</sub> oder SrCl<sub>2</sub> untersucht.<sup>[249-251]</sup>

### 1.4.3.3 Einführung in die NH<sub>3</sub>-SCR und Aufbau von mobilen SCR-Anwendungen

Grundsätzlich können unter dem Begriff NH<sub>3</sub>-SCR, abhängig von dem NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Verhältnis, drei Reaktionen zusammengefasst werden. Bei NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>=0 findet die sogenannte Standard-SCR-Reaktion nach Gleichung (29) unter Beteiligung von O<sub>2</sub> statt. Bei äquimolaren Anteilen von NO und NO<sub>2</sub> (NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>=0,5) tritt bevorzugt die Fast-SCR-Reaktion (Gleichung (30)) auf. Beiden Reaktionen ist ein 1:1-Verhältnis von NH<sub>3</sub> und NO<sub>x</sub> gemein. Hingegen zeigt die NO<sub>2</sub>-SCR-Reaktion nach Gleichung (31) ein 4:3-Verhältnis bei Abwesenheit von NO (NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>=1).<sup>[231]</sup> Aufgrund eines NO-Anteils im Rohabgas von ca. 85-95 % stellt die Standard-SCR-Reaktion den wichtigsten Reaktionspfad zur Minderung von NO<sub>x</sub> dar.<sup>[68, 248]</sup> Bei allen drei Reaktionen sollte die Reduktion der NO<sub>x</sub> gegenüber dem im Überschuss vorliegenden O<sub>2</sub> durch NH<sub>3</sub> selektiv erfolgen.

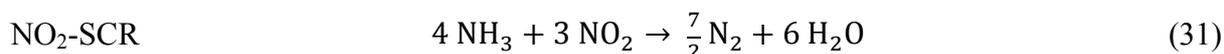
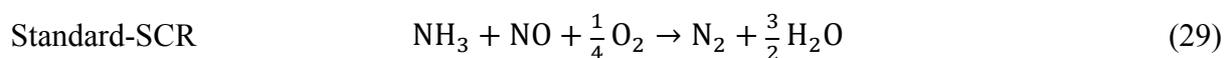


Abbildung 13 zeigt einen typischen Aufbau eines Kontrollsystems zur Regulierung der Diesellabgasemissionen. Die Hauptkomponenten stellen der im Gasstrom befindliche Oxidationskatalysator (DOC, engl.: *Diesel Oxidation Catalyst*), Dieselpartikelfilter (DPF) und das SCR-System (Mixer, SCR, ASC, Injektor) wie das externe Harnstoffversorgungssystem dar.

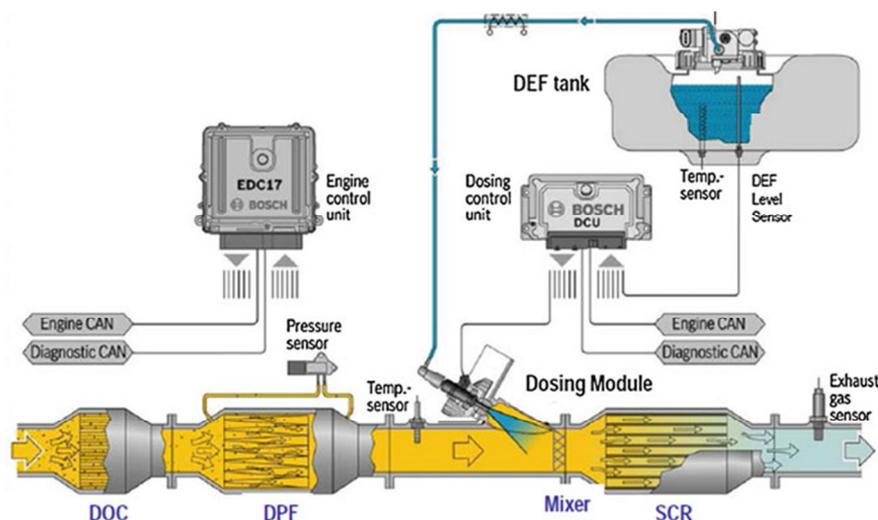
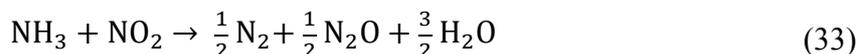


Abbildung 13: Schematische Darstellung eines typischen Kontrollsystems zur Regulierung der NO<sub>x</sub>-Dieselemissionen über die Harnstoff-SCR.<sup>[252]</sup>

Der DOC ist für die Standard-SCR nicht zwingend notwendig, sondern spielt v. a. bei der Fast-SCR eine entscheidende Rolle. Der DOC hat innerhalb eines Emissionskontrollsystems zwei essenzielle Aufgaben. Zum einen dient er der Oxidation von KW und CO bzw. generiert exotherme Wärme, die zur Regeneration des DPF genutzt wird. Zum anderen wird NO nach

Gleichung (32) zu  $\text{NO}_2$  oxidiert, welches auf der einen Seite den Dieselruß auf einem DPF kontinuierlich abbaut und auf der anderen Seite die Fast-SCR-Reaktion bei geringen Temperaturen nach Gleichung (30) begünstigt. Hierbei sollte ein  $\text{NO}_2/\text{NO}_x \gg 0,5$  vermieden werden, da es sonst zur verstärkten  $\text{N}_2\text{O}$ -Produktion über den  $\text{NO}_2$ -SCR-Pfad nach Gleichung (33) kommen kann.<sup>[231]</sup>

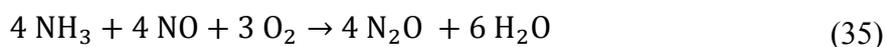


Der DPF sorgt für das Zurückhalten von Rußpartikeln. Hierfür wird zumeist ein monolithischer poröser Wandstromfilter verwendet. Mit zunehmender Verblockung der Kanäle durch Partikel steigt der Gegendruck im Abgasstrom, sodass der Filter periodisch bzw. kontinuierlich regeneriert werden muss. Hierbei wird zwischen passiver (kontinuierlich) und aktiver (periodisch) Regeneration unterschieden, wobei der abgeschiedene Ruß entweder durch  $\text{O}_2$  oder  $\text{NO}_2$  oxidiert werden kann. Bei der aktiven Regeneration wird kurzzeitig das Kraftstoff/Luft-Verhältnis erhöht bzw. eine Nacheinspritzung durchgeführt. Die Oxidation erhöhter KW-Anteile führt zu einem Anstieg der für die Regeneration notwendigen Abgastemperatur. Die Abbrandtemperatur liegt für die Regeneration mit  $\text{O}_2$  deutlich höher als mit  $\text{NO}_2$  und kann durch eine katalytisch aktive Beschichtung auf dem DPF herabgesetzt werden. Dies ist insofern sinnvoll, da zu hohe Regenerationstemperaturen den dahinterliegenden SCR-Katalysator schädigen können.<sup>[120, 253, 254]</sup>

Das Harnstofflösungversorgungssystem besteht aus einem Vorratstank, Pumpen, Füllstands- und Temperatursensoren, beheizten Leitungen, einer Kontrolleinheit und dem Injektormodul. Die Injektion des Reduktionsmittels erfolgt zwischen DPF und der Mix-Einheit, welche eine homogene Verteilung der Reaktanden und eine Reduktion der Tropfengröße bewirkt. Die katalytische Reduktion der  $\text{NO}_x$  findet im darauffolgenden SCR-Teil statt, dem eine katalytische Eliminierung überschüssigem  $\text{NH}_3$  mittels ASC (engl.: *Ammonia Slip Catalyst*) nach Gleichung (34) nachgeschaltet ist.<sup>[231]</sup>



Gründe für einen sogenannten  $\text{NH}_3$ -Slip (dt.:  $\text{NH}_3$ -Schlupf) können eine unzureichende Vermischung der Reaktanden, eine Überdosierung zur Steigerung der SCR-Effizienz oder das Freisetzen von auf der Katalysatoroberfläche eingespeichertem  $\text{NH}_3$  sein. Problematisch bei der katalytischen  $\text{NH}_3$ -Konvertierung ist die Produktion von  $\text{N}_2\text{O}$  bei erhöhten  $\text{NO}/\text{NH}_3$ -Verhältnissen, sodass es zu einer nicht-selektiven katalytischen Reduktion (engl.: *non-selective catalytic reduction, NSCR*) nach Gleichung (35) kommt.<sup>[231, 255]</sup>



1.4.3.4 SCR-Reaktionsnetzwerk

Wie Abbildung 14 erkennen lässt, hängen die drei unter 1.4.3.3 vorgestellten SCR-Hauptreaktionspfade miteinander zusammen und sind schwierig voneinander zu trennen. Hierbei nimmt  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  eine zentrale Stellung ein. In Abhängigkeit der Temperatur und des vorliegenden  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnisses wird eine der SCR-Reaktionen bevorzugt.<sup>[256]</sup>

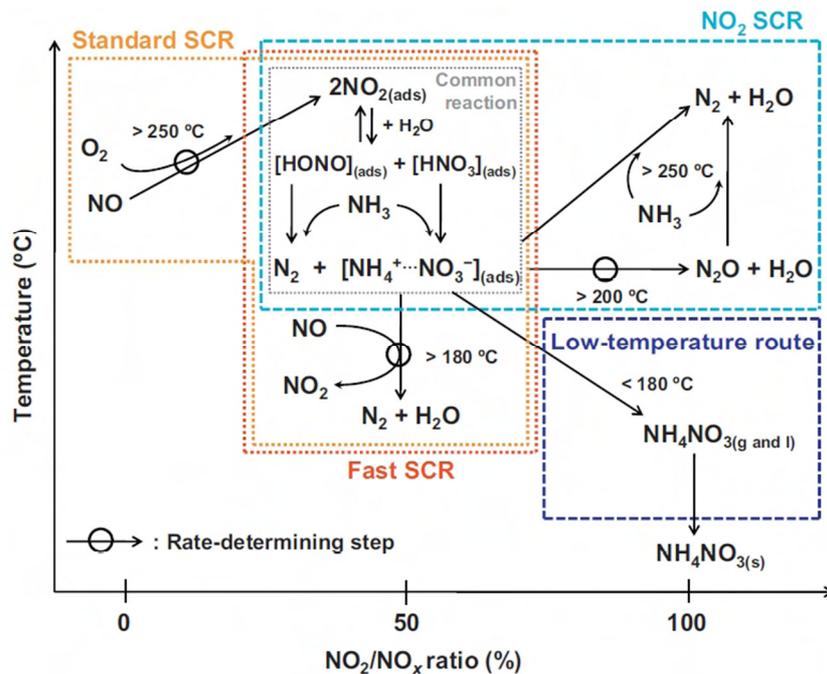
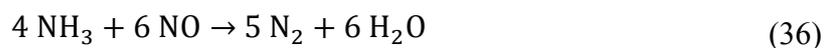


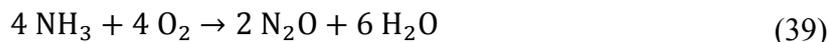
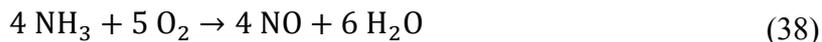
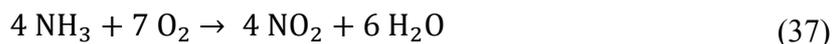
Abbildung 14: Globales SCR-Reaktionsnetzwerk in Abhängigkeit der Temperatur und des  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnisses.<sup>[256]</sup>

Während die Standard-SCR-Reaktion vornehmlich unter  $\text{NO}_2$ -freien Bedingungen abläuft, tritt die Fast-SCR-Reaktion mit zunehmendem  $\text{NO}_2$ -Anteil verstärkt auf. Letztere zeigt eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der Standard-SCR-Reaktion und weist ihr volles Potential unter äquimolaren Anteilen von  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  auf. In Analogie zur Fast-SCR-Reaktion besitzt die  $\text{O}_2$ -freie Reaktion unter Ausschluss von  $\text{NO}_2$  nach Gleichung (36) eine sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit und spielt daher keine Rolle bei Dieselanwendungen. Die  $\text{NO}_2$ -SCR-Reaktion zeigt von den insgesamt drei Hauptpfaden die geringste Reaktionsgeschwindigkeit und ist mit einer verstärkten  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung verbunden.<sup>[248]</sup>

Neben den SCR-Reaktionen kann es zu einer Vielzahl weiterer Parallel- und Folgereaktionen wie auch Zwischenprodukten kommen. Die folgenden Reaktionsgleichungen geben einen kurzen Überblick über das SCR-Reaktionsnetzwerk.



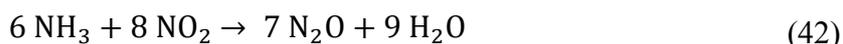
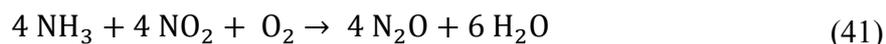
Als mögliche Nebenreaktionen können bspw. stickoxidfreie Oxidationsreaktionen des  $\text{NH}_3$  (Gleichungen (34) und (37)-(39)) auftreten, die zur Bildung zusätzlicher Mengen von Stickstoffoxiden führen und insbesondere bei erhöhten Temperaturen nicht zu vernachlässigen sind.<sup>[257-259]</sup>



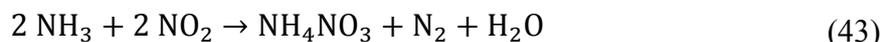
Innerhalb einer O<sub>2</sub>-reichen Gasatmosphäre besteht die Möglichkeit der (katalytischen) Oxidation des NO zu NO<sub>2</sub>. Das temperaturabhängige NO/NO<sub>2</sub>-Gleichgewicht nach Gleichung (40) verschiebt sich mit zunehmender Temperatur und abnehmender Gasgeschwindigkeit auf die Seite des Monoxids.<sup>[257]</sup>



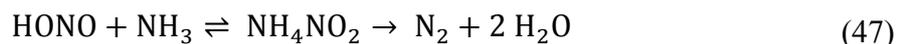
Durch die vermehrte Bildung bzw. Dosierung von NO<sub>2</sub> erhöht sich der Anteil am Gesamt-NO<sub>x</sub>-Gehalt und es kommt zum verstärkten Auftreten der Fast- bzw. NO<sub>2</sub>-SCR-Reaktion. Im mittleren Temperaturbereich kann die Anwesenheit der beiden Stickoxide eine verstärkte Bildung von N<sub>2</sub>O bedingen. Neben Gleichung (35), welche NO als Stickoxid beinhaltet, stellen Gleichung (41) und (42) mögliche Mechanismen über NO<sub>2</sub> dar.<sup>[257]</sup>



Als wichtiges Intermediat und als weitere N<sub>2</sub>O-Quelle, insbesondere bei erniedrigten Temperaturen, spielt NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> eine zentrale Rolle. Die Reaktion äquimolarer Mengen NH<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> führt zur Bildung von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> nach Gleichung (43).

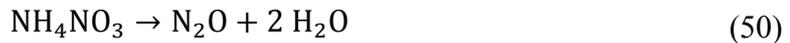
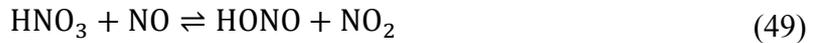
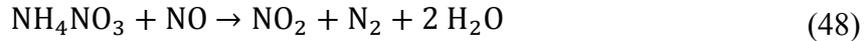


Koebel *et al.*<sup>[260-263]</sup> setzten hierfür die Dimerisierung von NO<sub>2</sub> zu N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nach Gleichung (44) voraus. Die anschließende Disproportion unter Teilnahme von Wasser führt zur Bildung von HNO<sub>3</sub> und HNO<sub>2</sub> (Gleichung (45)). Die Stickstoffsäuren reagieren mit NH<sub>3</sub> zu NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> nach Gleichung (46) bzw. zu NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> nach Gleichung (47), wobei Letzteres als äußerst instabile Zwischenstufe existiert und bei Temperaturen über 60 °C direkt zu N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zerfällt.<sup>[257]</sup>



Der Abbau des gebildeten NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> kann über zwei Wege stattfinden. Bei Temperaturen über 250 °C kommt es zur Zersetzung nach Gleichung (48) zu N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Die Hochtemperaturroute führt über die Umkehrreaktion von Gleichung (46) und die anschließende Oxidation von NO durch HNO<sub>3</sub> zur Bildung von HNO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> (Gleichung (49)). Die gebildete HNO<sub>2</sub> reagiert mit NH<sub>3</sub> über die Zwischenstufe NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> nach Gleichung (47) zu N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O.

Die Summenreaktion der  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Bildung (Gleichung (43)) und des Abbaus (Gleichung (48)) stellt die Fast-SCR dar (Gleichung (30)). Im Temperaturbereich zwischen 200-250 °C tritt die Zersetzung nach Gleichung (50) unter Bildung zusätzlicher Mengen  $\text{N}_2\text{O}$  auf.<sup>[256, 264-269]</sup>



Unterhalb der Zersetzungstemperatur von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  kommt es zu keiner Eliminierung und somit zur Ablagerung des Feststoffes bzw. der Schmelze ( $T=170$  °C) auf der Katalysatoroberfläche. Abbildung 14 gibt einen Überblick bzgl. der einzelnen erläuterten Schritte wieder, wobei  $[\text{NH}_4^+ \cdots \text{NO}_3^-]_{(\text{ads})}$  adsorbiertes, mit dem Katalysator starkwechselwirkendes  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  darstellt.<sup>[266, 270, 271]</sup>

### 1.4.3.5 Aktivzentren und SCR-Mechanismus an $\text{V}_2\text{O}_5$ -basierten Katalysatoren

In der Vergangenheit wurden mechanistische Aspekte der katalytischen Umsetzung von NO gemäß der Standard-SCR-Reaktion an V-basierten Katalysatoren intensiv untersucht. Aufgestellte Mechanismen beschreiben die Reaktion eines stark adsorbierten  $\text{NH}_3$  mit einem aus der Gasphase stammenden oder sehr schwach adsorbierten NO. Inzwischen gilt als gesichert, dass der Reaktionsmechanismus nicht über einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, sondern über einen Eley-Rideal-Mechanismus abläuft.<sup>[272-280]</sup> Die vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen unterscheiden sich maßgeblich in der Natur der aktiven Zentren und auftretenden Intermediate.  $\text{NH}_3$ -Adsorptionsversuche zeigten adsorbierte Spezies, welche Brønsted aber auch Lewis sauren Zentren zugeordnet werden können.<sup>[281-283]</sup> Zum anderen existiert eine Vielzahl an Ergebnissen zur Anzahl der beteiligten Zentren (Einzel-Zentrum oder duale, benachbarte Zentren).<sup>[284, 285]</sup> Ein Überblick ist in Tabelle 4 gegeben.

Tabelle 4: Ausgewählte vorgeschlagene Reaktandenspezies, Intermediate und Aktivzentren in unterschiedlichen Mechanismen für die Standard-SCR-Reaktion an V-basierten Katalysatoren nach Busca *et al.*<sup>[286]</sup>.

$\text{NH}_3$ -Spezies	NO-Spezies	Intermediate	Katalysator	Aktivzentren	Referenz
$\text{NH}_4^+$	$\begin{array}{c} \text{O-N-O} \\   \end{array}$		$\text{V}_2\text{O}_5$		Takagi <i>et al.</i> <sup>[287]</sup>
$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_{\text{gas}}$	H-gebundener Kpx.	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{OH} \\    \quad   \\ \text{-O-V-O-V-O-} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ \text{-O-V-O-V-O-} \end{array}$	Inomata <i>et al.</i> <sup>[274]</sup>
$\begin{array}{c} \text{O-NH}_2 \\   \\ \text{V} \end{array}$	$\text{NO}_{\text{gas}}$		$\text{V}_2\text{O}_5/\text{Träger}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ \text{-O-V-O-V-O-} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ \text{-O-V-O-V-O-} \end{array}$	Janssen <i>et al.</i> <sup>[288, 289]</sup>

Fortsetzung siehe nächste Seite

# Einleitung

Ausgewählte vorgeschlagene Reaktandenspezies, Intermediate und Aktivzentren in unterschiedlichen Mechanismen für die Standard-SCR-Reaktion an V-basierten Katalysatoren nach Busca *et al.* [286]. (Fortsetzung)

NH <sub>3</sub> -Spezies	NO-Spezies	Intermediate	Katalysator	Aktivzentren	Referenz
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>gas</sub>		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	OH   V + V-O-V	Gasior <i>et al.</i> [290]
NH <sub>2</sub>   V	NO <sub>gas</sub>	NH <sub>2</sub> NO   V	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	O    V	Ramis <i>et al.</i> [291]
NH <sub>3 ads</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>ads</sub>		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Träger		Marangozis <i>et al.</i> [292]
NH <sub>2</sub>	NO <sub>ads</sub>		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	Lewis-Zentren	Went <i>et al.</i> [293-295]
O <sup>-</sup> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> HO                V            V	NO <sub>gas</sub>	O <sup>-</sup> H <sub>3</sub> N-N=O HO                V            V	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	O            OH                 -V-        -V-	Topsøe <i>et al.</i> [279, 280, 296]
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	O-NO <sub>2</sub>   V <sup>4+</sup>	NH <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	O    V <sup>5+</sup>	Kantcheva <i>et al.</i> [297]
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub>		Indovona <i>et al.</i> [298]

Auf der Oberfläche eines auf TiO<sub>2</sub> geträgerten V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Katalysators können abhängig von der V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Beladung, Kalzinationstemperatur und Oberflächenverunreinigung unterschiedliche Strukturen vorgefunden werden. [299, 300] Diese können monomere, dimere, oligomere wie auch polymere Strukturen ausbilden (Abbildung 15). [301] Durch Erhöhung des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Anteils kommt es zur zunehmenden Verknüpfung der ein- bzw. zweidimensionalen Einheiten und schließlich zum Aufbau einer geschlossenen Monolage. Die Überschreitung dieser Monolage führt zum Aufbau dreidimensionaler ungeordneter Cluster und letztendlich zur Ausbildung periodischer Strukturen. [302-307]

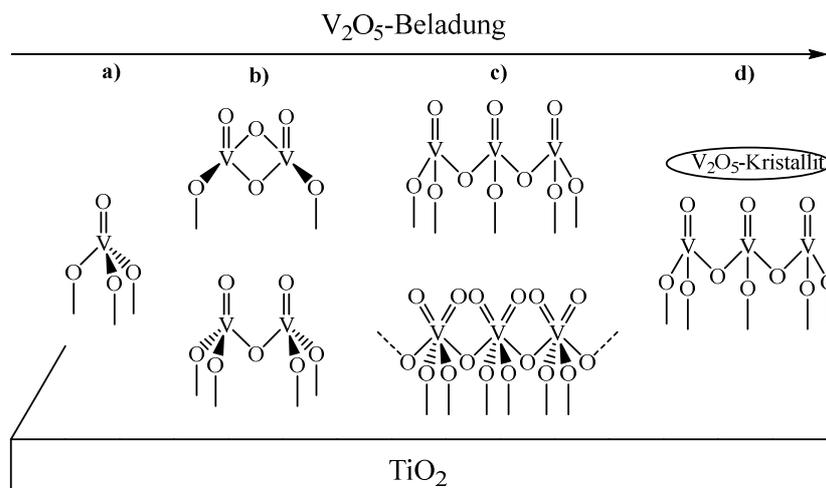


Abbildung 15: Vorgeschlagene Strukturen für monomere Vanadyl- (a), mono- und dioxo Dimer- (b) oligomere bzw. polymere Metavanadat-Spezies (c) und Aufbau kristalliner V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nanopartikel (d) in ihrer dehydratisierten Form auf der Oberfläche eines V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> Katalysators in Abhängigkeit der V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Beladung. [286, 301, 307]

Vanadyl-Spezies stellen Lewis saure Zentren dar. Durch Reaktion der Lewis sauren Zentren mit Wasser werden Brønsted saure Zentren generiert (Abbildung 16). Neben den Lewis und Brønsted-Zentren, welche von der V-Komponente herrühren, stellt das Trägermaterial ebenfalls mögliche  $\text{NH}_3$ -Adsorptionsplätze zur Verfügung.

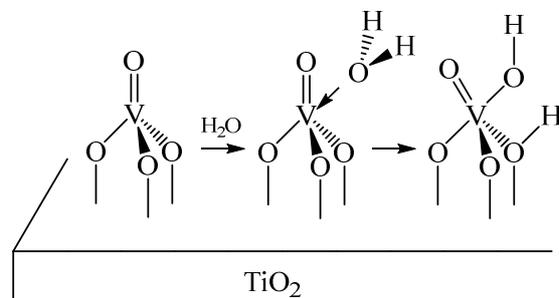


Abbildung 16: Generierung Brønsted saurer Zentren durch Reaktion von Wasser mit Oberflächen Vanadyl-Spezies.<sup>[286]</sup>

In Abbildung 17 sind vorgeschlagene mögliche Anbindungen von  $\text{NH}_3$  an Ti-Zentren (a), oxidische Zentren (b) und Lewis (c) und Brønsted (d) saure Zentren der Vanadiumphase wiedergegeben. Die koordinative Anbindung von  $\text{NH}_3$  an die Lewis sauren V-Zentren erfolgt molekular, während die Brønsted sauren V-Zentren eine Anbindung des Ammoniumions aufweisen. Bei den in Abbildung 15 dargestellten Metavanadat-Strukturen kommt es aufgrund einer koordinativen Sättigung zu keiner  $\text{NH}_3$ -Adsorption.<sup>[286]</sup> Eine erhöhte thermische Stabilität der Lewis adsorbierten Spezies gegenüber den Brønsted adsorbierten Spezies kann beobachtet werden.<sup>[282]</sup> Die Einführung von Wasser zeigt eine kompetitive Wirkung hinsichtlich der Adsorption des  $\text{NH}_3$  an Lewis-Zentren. Gleichzeitig kommt es zur Erhöhung der Brønsted-Zentrenanzahl.<sup>[291, 308]</sup>

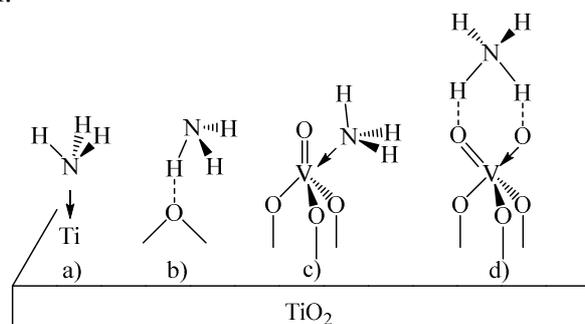


Abbildung 17: Vorgeschlagene Strukturen für adsorbiertes  $\text{NH}_3$  an einem  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{TiO}_2$  Katalysator: a) Lewis gebundenes  $\text{NH}_3$  an Ti-Zentren; b) H-gebundenes  $\text{NH}_3$  an oxidischen Zentren; c) Lewis gebundenes  $\text{NH}_3$  an Vanadyl-Zentren; d) Brønsted gebundenes  $\text{NH}_4^+$  an Vanadyl-Zentren.<sup>[286]</sup>

Ein von Inomata *et al.* vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der Standard-SCR-Reaktion ist in Abbildung 18 dargestellt. Hierbei findet die Umsetzung beider Moleküle an einem dualen Aktivzentrum statt, bestehend aus einem Brønsted sauren Zentrum ( $\text{V}_s\text{-OH}$ ) und einer in direkter Nachbarschaft liegenden Vanadyl-Gruppe ( $\text{V=O}$ ). Im ersten Schritt wird  $\text{NH}_3$  als  $\text{NH}_4^+$  an dem sauren Zentrum adsorbiert und durch das Redoxzentrum aktiviert. Im zweiten Schritt reagiert  $\text{NO}$  aus der Gasphase mit dem  $\text{NH}_4^+$  unter Bildung eines aktivierten Komple-

xes. Dieser zerfällt anschließend in die Produkte  $N_2$  und  $H_2O$ , wobei es zur Reduktion der terminalen  $V=O$ -Gruppe zu  $V-OH$  kommt. Miyamoto *et al.* bestätigten durch Isotopenmarkierung ( $^{15}NO$ ) die Bildung von  $N_2$  aus  $NH_3$  und  $NO$ . Die Reoxidation dieser Gruppe kann entweder durch Gasphasen- $O_2$  oder durch Kristallgittersauerstoff stattfinden.<sup>[274, 278]</sup>

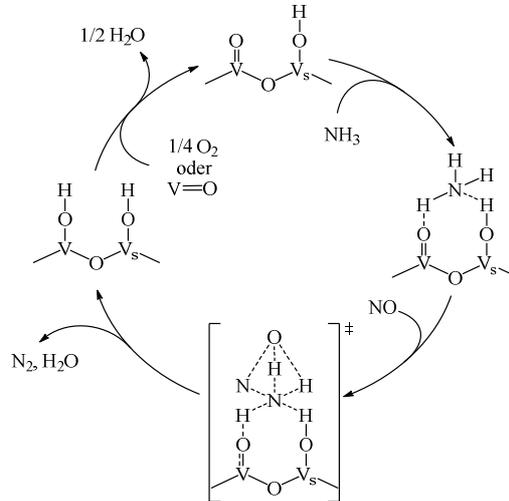


Abbildung 18: Vorgeschlagener Mechanismus der katalytischen  $NO$ -Reduktion mittels  $NH_3$  über  $V_2O_5$  nach Inomata *et al.*<sup>[274]</sup> und Miyamoto *et al.*<sup>[278]</sup>.

Topsøe *et al.* postulierten den in Abbildung 19 illustrierten bizyklischen Mechanismus, bestehend aus einem Säure- und einem Redoxzyklus. Über eine direkte Nachbarschaft der beiden involvierten Zentren wird keine Aussage getroffen. Den initiierenden Schritt stellt die schnelle Adsorption von  $NH_3$  an Brønsted-Zentren ( $V^{5+}-OH$ ) dar, deren Anzahl entscheidend für die SCR-Aktivität ist. Die Aktivierung des adsorbierten  $NH_3$  findet durch (teilweisen) H-Transfer von Ammoniak auf vorzugsweise eine monomere Vanadyl-Einheit statt ( $V^{5+}=O$ ) bei gleichzeitiger (teilweiser) Reduktion des  $V$  ( $V^{4+}-OH \cdots NH_3$ ).  $NO$  koordiniert unter Bestehenbleiben der  $NO$ -Doppelbindung an den aktivierten Komplex und reagiert unter spontaner Bildung der Reaktionsprodukte. In diesem Zuge kommt es zur Rückbildung des  $V^{5+}-OH$  und einer Neubildung einer reduzierten  $V^{4+}-OH$ -Spezies. Der katalytische Zyklus wird über die Reoxidation von  $V^{4+}-OH$  zu  $V^{5+}=O$  geschlossen.

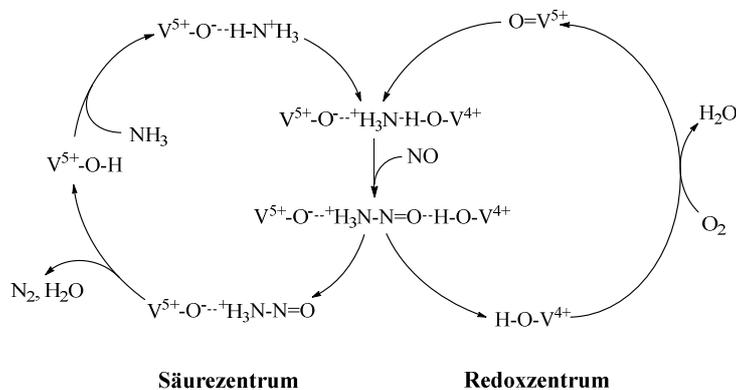
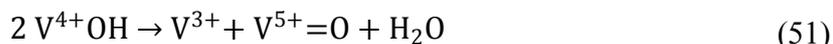


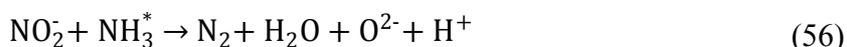
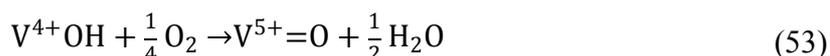
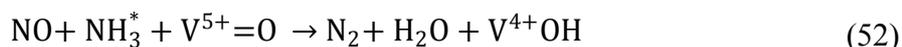
Abbildung 19: Vorgeschlagener katalytischer Zyklus der SCR-Reaktion an einem  $V_2O_5/TiO_2$  Katalysator nach Topsøe *et al.*<sup>[279]</sup>.

Während die Reaktion zwischen aktiviertem  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NO}$  bei  $\text{O}_2$ -Konzentration  $> 1$  Vol% geschwindigkeitsbestimmend ist, kommt es unterhalb dieses Wertes zu einer Zunahme reduzierter V-OH-Oberflächenspezies durch ausbleibende Reoxidation und zum Erliegen der SCR-Reaktion. Diese Spezies können zwar nach Gleichung (51) immer noch  $\text{V}^{5+}=\text{O}$  genieren, jedoch ist dieser Schritt sehr langsam und führt so zu einer erheblichen Verminderung der SCR-Aktivität.



Kamata *et al.* konnten durch kinetische stationäre Analysen in Abhängigkeit des  $\text{O}_2$ -Partialdrucks das Zentrenverhältnis  $(\text{V}^{5+}=\text{O})/(\text{V}^{5+}\text{-OH})$  zu  $\sim 0,1-0,4$  bestimmen und somit ein  $\text{V}^{5+}=\text{O}$  Defizit beobachten.<sup>[275]</sup>

Tronconi *et al.*<sup>[269]</sup> stellten einen Redoxmechanismus für Fast-SCR-Reaktionsbedingungen auf. Die Reduktion des V=O-Zentrums findet, analog der Standard-SCR, durch die Reaktion von adsorbiertem  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}$  unter Bildung von  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  statt (Gleichung (52)). Während der geschwindigkeitsbestimmende Schritt unter Standard-SCR-Bedingungen die Reoxidation des V-OH darstellt (Gleichung (53)), wird bei der Fast-SCR das V-Zentrum durch Oberflächennitrat (Bildung von Ammoniumnitrat durch  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_2$  gemäß Gleichung (43)) nach Gleichung (54) oxidiert und ersetzt so den langsamen Reoxidationsschritt durch Sauerstoff in der Standard-SCR. Dieser Schritt findet ausschließlich bei Anwesenheit von  $\text{V}_2\text{O}_5$  statt, während es bei V-freien Systemen, laut Tronconi, zu keinem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Abbau kommt.



Gleichung (55) repräsentiert die Bildung von Nitrat- und Nitrit-Spezies auf der Katalysatoroberfläche, wobei keine V-Redoxfunktion involviert ist („ $\text{O}^{2-}$ “ bzw.  $\text{S}=\text{O} \triangleq$  nicht-reduzierbare Trägerkomponente). Während die gebildete Nitrat-Spezies für die Reoxidation zuständig ist, kommt es gleichzeitig zum Abbau dieser über Nitrit-Spezies zu  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (vgl. Gleichungen (44)-(47)) nach Gleichung (56). Die hier aufgezeigten Reaktionsschritte wurden von Tronconi *et al.* in einem katalytischen Redoxzyklus gemäß Abbildung 20 zusammengefasst dargestellt.

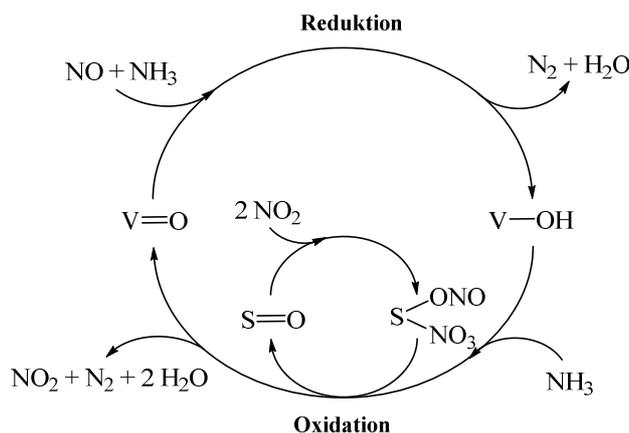


Abbildung 20: Katalytischer Redoxzyklus der Fast-SCR-Reaktion über einen  $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$ -Katalysator nach Tronconi *et al.*<sup>[269]</sup>.

### 1.4.3.6 Katalysatoren für die $NH_3$ -SCR

Im Folgenden soll ein genereller Überblick über existierende Katalysatorklassen für die  $NH_3$ -SCR gegeben werden. Hierbei können lediglich bedingt Vergleiche zwischen den einzelnen Systemen gezogen werden, da sich die getesteten Temperaturbereiche, Gaszusammensetzungen, Gasgeschwindigkeiten und eingesetzten Siebfraktionen etc. teilweise stark unterscheiden. Es soll v. a. auf Einsatztemperaturen, aktive Zentren, Vor- und Nachteile der Systeme wie auch Elementkombinationen eingegangen werden.

#### 1.4.3.6.1 Auf $V_2O_5$ basierendes, kommerziell genutztes System

Wie schon im letzten Abschnitt erwähnt, stellt  $V_2O_5$  die aktive Phase bzgl. der Reduktion von  $NO_x$  dar.  $TiO_2$  in der Anatas-Modifikation setzte sich aufgrund seiner geringen und reversiblen Sulfatierungsneigung als Trägermaterial durch.<sup>[286]</sup> Amiridis *et al.*<sup>[309]</sup> untersuchten den Einfluss einiger Metalloxid-Additive auf die katalytische Umsetzung des Systems  $V_2O_5(0,57-0,73 \text{ m}\%)-M_xO_y(1,9-6,9 \text{ m}\%)/TiO_2$ . Hierbei konnte eine promovierende Wirkung von  $MoO_3$ ,  $WO_3$  und  $Nb_2O_5$  festgestellt werden, während die Oxide  $MnO_2$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $SnO_2$  und  $ZnO$  eine Minderung der SCR-Aktivität zeigten. Bei den Additiven  $GeO_2$ ,  $Fe_2O_3$  und  $CeO_2$  konnte keine signifikante Änderung beobachtet werden.

Ein typischer kommerzieller SCR-Katalysator für stationäre Anwendungen setzt sich neben der Aktivphase  $V_2O_5$  aus den Promotoren  $MoO_3$  bzw.  $WO_3$  zusammen und arbeitet optimal in einem Temperaturbereich zwischen 250-400 °C.<sup>[310]</sup> Die Zusammensetzungen der Systeme  $V_2O_5$ - $MoO_3$ / $TiO_2$  und  $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$  liegen in Bereichen von ca. 1-3 m%  $V_2O_5$  und 6-10 m%  $MoO_3$  bzw.  $WO_3$ .<sup>[231, 311]</sup> Der  $V_2O_5$  Gehalt eines SCR-Katalysators hat nicht nur auf die Aktivität einen entscheidenden Einfluss. So zeigt ein erhöhter V-Gehalt bei Variation von 0,78-1,4 m% eine Erniedrigung der Light-Off-Temperatur (Temperatur bei der 50 % des Eduktes umgesetzt sind) um 60 °C; jedoch kommt es gleichzeitig zum Abbau der spezifischen Oberfläche durch verstärkte Sintervorgänge während des Kalzinationsprozesses. Bei Konzentrationen ab ca. 3 m% ist die Reduktion der Oberfläche signifikant und führt zu einer

Verminderung der thermischen Stabilität durch eine begünstigte, unerwünschte Phasentransformation der Trägerkomponente von Anatas zu Rutil. Des Weiteren kommt es zu einer verstärkten Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$  unter SCR-Bedingungen.<sup>[285, 299, 312, 313]</sup>  $\text{V}_2\text{O}_5$  katalysiert nicht nur die Reduktion von  $\text{NO}_x$ , sondern aktiviert auch die Oxidation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$ . Dies ist besonders kritisch bei schwefelhaltigen Kraftstoffen und langen Betriebszeiten des Katalysators. Durch die Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$  kann es zur Bildung korrosiv wirkender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kommen. In Verbindung mit dem Reduktionsmittel  $\text{NH}_3$  ist insbesondere bei Temperaturen zwischen 250-320 °C (abhängig von der  $\text{NH}_3$  und  $\text{SO}_2$  Konzentration) eine Deposition und Akkumulation von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  auf der Katalysatoroberfläche und somit eine Desaktivierung der katalytischen Umsetzung zu beobachten.<sup>[313-315]</sup> Ein weiterer möglicher Desaktivierungsmechanismus stellt der Einbau von  $\text{V}^{4+}$  in die Rutilstruktur des Trägers dar.<sup>[316]</sup> Wasserdampfhaltige Langzeituntersuchungen zeigten neben einem Aktivitätsverlust eine Verringerung des  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Gehalts durch u. a. Sublimation der Aktivphase  $\text{V}_2\text{O}_5$ .<sup>[317-319]</sup> Aus den genannten Gründen wird versucht, den  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Gehalt möglichst gering zu halten. Neben einer Vergiftung durch S-haltige Komponenten zeigen insbesondere Alkali- aber auch Erdalkalimetalle aufgrund ihrer Basizität in der Reihenfolge  $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li} > \text{Ca} > \text{Mg}$  eine verstärkte Beeinträchtigung der katalytischen Aktivität durch Besetzung der sauren Zentren und Eingreifen in den katalytischen Zyklus.<sup>[320-322]</sup> Weitere Vergiftungskomponenten stellen Öl, Kohlenwasserstoffe, Pb- und As-haltige Komponenten dar.<sup>[231]</sup>

Die Einführung von  $\text{WO}_3$  als Promotor zeigt nicht nur positive Auswirkungen auf die katalytische Aktivität, sondern wirkt auch als Stabilisator. Durch eine verminderte Sinterung und eine Inhibierung der beschriebenen Trägerphasentransformation verbessert W die thermische Stabilität des  $\text{TiO}_2$ -Trägers; sowohl während des Kalzinationsprozesses als auch während der Alterung durch verminderte Bildung von kristallinem  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Weiter zeigen W-promovierte Systeme eine erhöhte Resistenz gegenüber Alkali- bzw. As-Vergiftungsmechanismen und drängen die  $\text{NH}_3$ - und  $\text{SO}_2$ -Oxidation zurück.<sup>[323-325]</sup>

Die Interpretationsansätze hinsichtlich der promovierenden Wirkung der oxidischen W- bzw. Mo-Spezies auf die SCR-Aktivität sind vielfältig, jedoch zumeist mit den Hauptbestandteilen des Katalysezyklus (Säure-/Redox-Zentrum) in Einklang zu bringen. Es konnte bei einem  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ / $\text{TiO}_2$  System über Raman- und XPS-Messungen die Koexistenz tetraedisch-koordinierter  $((\text{O})_2\text{-W=O})$  und verzerrter oktaedrischer Strukturen  $((\text{O})_5\text{-W=O})$ , in Abhängigkeit der W-Beladung, neben den vorgestellten monomeren und polymeren Oberflächenvanadatspezies vorgefunden werden. Ein erhöhter W-Anteil soll die Bildung polymerer Vanadatstrukturen begünstigen.<sup>[300]</sup> Die Promotorkomponente führt zu einer erhöhten Acidität des Katalysatorsystems und verbessert so die  $\text{NH}_3$ -Versorgung der Aktivzentren. Gleichzeitig konnte eine verbesserte Reduzierbarkeit der V-Spezies beobachtet werden, die durch elektronische Wechselwirkungen zwischen den V- und W-Oberflächenspezies sowie dem Träger erklärt wird. Hierbei kommt es zur Bildung freier Elektronen und deren Leitung über die Sauerstoffbrücken und/oder über das Leitungsband des Trägers.<sup>[324, 326-328]</sup> Auch die Reoxidation

des Aktivzentrums soll durch  $\text{WO}_3$  begünstigt werden.<sup>[329]</sup> Weiter wurde angenommen, dass  $\text{WO}_3$  als Konkurrent bei der Oberflächenbelegung wirkt und so die Bildung von hochaktiven benachbarten, binären V-Zentren begünstigt.<sup>[324]</sup> Im Gegensatz dazu steht die Zerstörung polymerer Vanadatstrukturen in kleine, aktivere Strukturen und die Annahme einer verstärkten Nachbarschaft oxidischer W- und V-Spezies.<sup>[330]</sup> Unterschiedlich lange thermische Behandlungszeiten bei  $750^\circ\text{C}$  zeigten neben einem Verlust der spezifischen Oberfläche eine Erhöhung der katalytischen Aktivität durch Segregation der W-Spezies bei gleichzeitigem Verbleib der V-Spezies auf der Trägeroberfläche und einer Anordnung zu neuen, aktiven V-Ensembles.<sup>[331]</sup>

### 1.4.3.6.2 Metalloxidische Katalysatoren

#### Ce-basierte Systeme

Li *et al.*<sup>[332]</sup> zeigten, dass  $\text{CeO}_2$  als Träger in Verbindung mit  $\text{ZrO}_2$  (Erhöhung der OSC und der thermischen Stabilität) eingesetzt werden kann. Hierbei konnte ein erhöhter  $\text{NO}_x$ -Umsatz und eine gute Hochtemperaturbeständigkeit von  $\text{WO}_3/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  in der Reihe der getesteten Zusätze ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) erzielt werden. Weiter konnte eine erhöhte  $\text{NH}_3$ -Speicherfähigkeit des Systems beobachtet werden.<sup>[333]</sup> Die Imprägnation des Trägers mit Nickel- und Sulfat- bzw. Phosphat-Komponenten zeigte eine erhöhte Tieftemperaturleistung durch Einführung zusätzlicher Säurezentren.<sup>[334, 335]</sup> Weiter wird  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  als Träger für Mn-basierte Systeme verwendet.<sup>[336, 337]</sup>

Neben der Verwendung als Träger kommt  $\text{CeO}_2$  auch als Promotor zum Einsatz. Chen *et al.*<sup>[338]</sup> untersuchten u. a. die Einflüsse der Additive Fe, Mn und Ce. Hierbei zeigte der Ce-modifizierte  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ -Katalysator ( $\text{V}_{0,1}\text{W}_6\text{Ce}_{10}\text{Ti}$  [m%]) die stärkste Promotion des katalytischen Umsatzes. Die erhöhte SCR-Aktivität wurde durch ein erhöhtes Adsorptionsvermögen erklärt, begründet auf der vermehrten Bildung stärkerer Brønsted-Zentren. Gleichzeitig soll das positive Redoxvermögen bzw. die Existenz von  $\text{Ce}^{3+}$ -Spezies die Bildung von Leerstellen und ungesättigten Spezies bedingen, welche die Oxidation von  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  durch verstärkte Chemisorption von Sauerstoff begünstigen.

Wang *et al.*<sup>[339]</sup> zeigten, dass  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ -Systeme, die sowohl Ce als auch Zr enthalten, gegenüber den Ce-freien Proben überaus gute Tieftemperatureigenschaften aufweisen, jedoch einen starken hydrothermalen Alterungseffekt in diesem Bereich unterliegen, welche auf Sinter- und Segregationsvorgänge von  $\text{CeO}_2$  auf der Katalysatoroberfläche zurückzuführen sind. Die Einführung von  $\text{NO}_2$  als zusätzliches Stickoxid führte zur Kompensation dieses Effektes aufgrund einer erhöhten Aktivität von Ce unter Fast-SCR ähnlichen Bedingungen. Auch die Einführung von Ce in  $\text{Sb-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  zeigte positive Effekte bzgl. erhöhten  $\text{NO}_x$ -Konvertierungsraten in einem erweiterten Temperaturfenster.<sup>[340]</sup> Aufgrund seiner positiven Wirkung auf die  $\text{N}_2$ -Selektivität und die Resistenz gegenüber  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  stellt Ce insbesondere für Mn-basierte Katalysatoren ein wichtiges Promotorelement dar.<sup>[341]</sup> Hier tragen Komponenten wie Fe, Pr und Nb zur weiteren Aktivitätssteigerung bei niedrigen

Temperaturen bei.<sup>[342, 343]</sup> Der positive Effekt von Ce konnte bei  $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$  auf eine Erhöhung des chemisorbierten Sauerstoffs, verbesserte Acidität und Redoxeigenschaften des Katalysators zurückgeführt werden. Weiter kommt es zur Inhibierung der Formation von Ammonium- bzw. Metallsulfat-Spezies.<sup>[344, 345]</sup>

Neben der Verwendung von  $\text{CeO}_2$  als Träger oder Promotorkomponente kann Ce ebenfalls als Hauptaktivkomponente auftreten. Während reines  $\text{CeO}_2$  eine geringe  $\text{NH}_3$ -SCR-Aktivität aufweist und die NO-Oxidation bzw. die SCO katalysiert, kann bei auf  $\text{TiO}_2$  geträgertem  $\text{CeO}_2$  (2-70 m%) eine deutlich erhöhte SCR-Aktivität beobachtet werden.<sup>[346, 347]</sup> Gao *et al.*<sup>[348]</sup> zeigten, dass  $\text{CeO}_2$  (20-30 m%)/ $\text{TiO}_2$ , welches über eine Sol-Gel-Präparationsmethode erhalten wurde, den Proben, die über Imprägnierung und Kofällung dargestellt wurden, hinsichtlich  $\text{SO}_2$ -Resistenz überlegen war und die Kofällungsprobe die geringste Aktivität aufwies. Zur Verbesserung der katalytischen Aktivität und  $\text{SO}_2$ -Beständigkeit wurden  $\text{CeO}_2$  und  $\text{WO}_3$  auf  $\text{TiO}_2$  koimprägniert.<sup>[349, 350]</sup> Gegenstand weiterer Untersuchungen waren auch die Additive Mo,<sup>[351]</sup> Fe,<sup>[352]</sup> Zr,<sup>[353]</sup> Nb<sup>[354]</sup>. Liu *et al.*<sup>[355]</sup> entwickelten einen Cu-Ce-Ti Katalysator ( $\text{Cu}_{0,1}\text{Ce}_{0,1}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_x$ ) dessen überaus gute Aktivität über zwei duale Redoxzyklen erklärt wurde ( $\text{Cu}^{2+} + \text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{Ce}^{4+}$  bzw.  $\text{Cu}^{2+} + \text{Ti}^{3+} \leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{Ti}^{4+}$ ). Multifunktionale Nb-Ce-basierte Katalysatoren stellen eine weitere interessante Entwicklung dar. Diese unterstützen sowohl die  $\text{NO}_x$ -Reduktion ( $\text{NH}_3$ -SCR, Harnstoff-Hydrolyse) als auch die Regeneration des DPF durch katalytischen Rußabbrand.<sup>[356, 357]</sup> Shan *et al.* zeigten die positiven Effekte (Sauerstoffleerstellen, verbesserte Redoxeigenschaften, Säurezentren) des Dotierelements W eines über homogene Fällung hergestellten Ce-W-Ti Katalysators gegenüber der W-freien Probe. Weitere Untersuchungen zeigten, dass eine Ti-freie Probe (molares Verhältnis Ce/W=1) bei gleichzeitig hoher  $\text{N}_2$ -Selektivität und guter Stabilität sowie einer erhöhten Vergiftungsresistenz zu einer Erweiterung des Temperaturfensters unter sehr hohen Gasgeschwindigkeiten ( $\text{GHSV} = 500000 \text{ h}^{-1}$ ) führte.<sup>[358-360]</sup>

### Mn-basierte Systeme

Manganoxide wie z. B.  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und  $\text{MnO}$  stellen unter Standardbedingungen stabile Verbindungen dar und werden für die Tieftemperaturanwendung der  $\text{NH}_3$ -SCR als aktivste Komponenten gehandelt. Geringe  $\text{N}_2$ -Selektivitäten und stark negative Auswirkungen auf die katalytische Aktivität bei Anwesenheit von  $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$  zeigen jedoch einen Optimierungsbedarf auf.<sup>[361-363]</sup>

Kapteijn *et al.*<sup>[364]</sup> berichteten, dass  $\text{MnO}_2$  in der Reihe der genannten Oxide über die höchste Aktivität (pro Flächeneinheit) verfügt und diese in der Reihenfolge  $\text{MnO}_2 > \text{Mn}_5\text{O}_8 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{Mn}_3\text{O}_4 > \text{MnO}$  abnimmt. Gleichzeitig zeigt  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  die beste  $\text{N}_2$ -Selektivität. Allen Oxiden ist eine mit steigender Temperatur reduzierte Selektivität gemein. Kapteijn *et al.* konnten weiter eine von der NO-Konzentration abhängige Minderung der  $\text{N}_2$ -Selektivität bei konstanter Temperatur beobachten. Die gute Tieftemperaturleistung der  $\text{MnO}_x$  wird neben dem Oxidationszustand des Mn mit dem Vorliegen amorpher Phasen

und einer hohen spezifischen Oberfläche assoziiert.<sup>[365]</sup> Untersuchungen an  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  und  $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  suggerieren eine geringere Mn-O-Bindungsenergie bei  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  und begünstigen so die unselektive Oxidation von  $\text{NH}_3$  zu Stickstoffoxiden.<sup>[366]</sup>

Trotz der mäßigen  $\text{N}_2$ -Selektivität und einer relativ starken Anfälligkeit gegenüber  $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$  wird Mn-basierten Katalysatoren aufgrund ihrer hervorragenden NO-Konvertierungsraten im Niedertemperaturbereich ein starkes Interesse gewidmet. Eine Vielzahl geträgerter Mn-Systeme und die Kombination mit weiteren Elementen wie Mn/ $\text{TiO}_2$ ,<sup>[367]</sup> Mn-Fe/ $\text{TiO}_2$ ,<sup>[368]</sup> Mn-Ce/ $\text{TiO}_2$ ,<sup>[345]</sup> Mn-Ni/ $\text{TiO}_2$ ,<sup>[369]</sup> Mn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,<sup>[370]</sup> Mn/ $\text{SiO}_2$ ,<sup>[371]</sup>  $\text{MnO}_x/\text{AC}$  (engl.: *activated carbon*),<sup>[372]</sup>  $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,<sup>[373]</sup> Mn-Ce-Oxide,<sup>[341-343, 374, 375]</sup> Mn-W-Oxide,<sup>[376]</sup> Mn-Fe-Oxide,<sup>[377, 378]</sup> Mn-Zr-Oxide,<sup>[379]</sup> Mn-Cu-Oxide,<sup>[380]</sup> Mn-Fe-Spinell<sup>[381]</sup> und mesoporöses  $\text{MnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$ <sup>[382]</sup> wurden in den letzten Jahren untersucht. Hierbei zeigen Mn-Ce-Oxide für eventuelle mobile Anwendungen die besten Voraussetzungen.

Obwohl ein Nb-modifizierter  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ -Katalysator (beschichteter Cordierit Monolith) in der Reihe der getesteten Additivkomponenten (Nb, Fe, W, Zr) deutlich verbesserte Aktivitäten und  $\text{N}_2$ -Selektivitäten aufwies, konnte keine Verbesserung der  $\text{SO}_2$ -Beständigkeit beobachtet werden.<sup>[343]</sup> Hingegen konnte bei Mn-Ce-Katalysatoren, die über eine Templatsynthese mittels des Tensids CTAB (Cetyltrimethylammoniumbromid) hergestellt wurden, neben einer erhöhten Aktivität eine stark verbesserte Resistenz gegenüber  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  gezeigt werden im Vergleich zu den Proben, welche über Kofällung dargestellt wurden.<sup>[383]</sup> Weiter konnte gezeigt werden, dass ein über hydrothermale Synthese erhaltener Mn-Ce-Ti-Katalysator ( $\text{Mn}_{0,2}\text{Ce}_{0,1}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_x$ ) eine gute SCR-Aktivität in einem Temperaturbereich von 100-400 °C bei gleichzeitig geringer und reversibler  $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Vergiftung aufweist.<sup>[384]</sup>

### 1.4.3.6.3 Zeolithische Katalysatoren

Zeolithe stellen eine weitere Klasse von SCR-Katalysatoren dar, die insbesondere im niederen und mittleren Temperaturbereich erhöhte Umsätze zeigen und über eine große spezifische Oberfläche verfügen. Zeolithe sind kristalline aus über Sauerstoff verknüpfte  $\text{TO}_4$ -Tetraedern (T=Al, Si, P, Ga, Ge etc.) aufgebaute Materialien mit gleichförmigen Käfigen, welche über Ringöffnungen bzw. Kanäle miteinander verbunden sind. Diese Materialien dienen als saure Träger für die SCR. Sie werden in klein- (8-Ringöffnung), mittel- (10-Ringöffnung), großporige (12-Ringöffnung) und größer porige (>12) Zeolithe eingeteilt. Es existieren ca. 200 unterschiedliche Zeolithtypen. Die negative Gerüstladung von Zeolithen wird durch das Einlagern von Kationen kompensiert. Das restliche Porenvolumen wird durch Wassermoleküle oder organische Moleküle eingenommen.<sup>[385]</sup> Ist das Kation ein  $\text{H}^+$ -Ion, so wirkt dieses als Brønsted-Säurezentrum. Die Acidität eines Zeolithen kann durch das eingestellte Si/Al-Verhältnis gesteuert werden. Metall-Kationen stellen sogenannte Austauschzentren dar und wirken ähnlich wie bei den unter 1.4.3.5 vorgestellten SCR-Mechanismen über V-basierte Katalysatoren als Redoxzentren.<sup>[231]</sup> Hierbei sind die ausgetauschten Metallionen

jedoch für die NO-Oxidation zuständig, sodass die gute Tieftemperaturleistung der Zeolithe auf einen Fast-SCR-Pfad zurückgeführt werden kann. NO<sub>2</sub> bildet mit den an den Brønsted-Zentren adsorbierten NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen einen aktivierten Komplex NO<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub>, welcher unter Reaktion mit einem NO-Molekül zur Bildung von N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O sowie zur Rückbildung des sauren Zentrums führt (Abbildung 21).

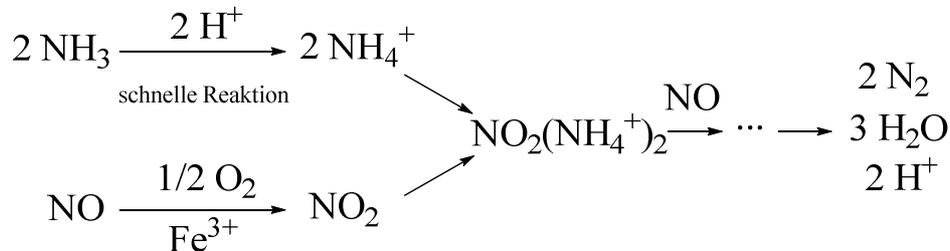


Abbildung 21: Vorgeschlagener Reaktionspfad bei der Reduktion von NO mittels NH<sub>3</sub> über einen Fe-ZSM-5-Katalysator nach Long *et al.*<sup>[386]</sup>.

Sowohl die zeolithische Netzwerkstruktur als auch die Zahl und das Verhältnis der Säure- bzw. Austauschzentren stellen mögliche Parameter für die SCR-Aktivität (N<sub>2</sub>-Selektivität, Temperaturbereich, Beständigkeit unter wasserdampfhaltiger Atmosphäre etc.) dar.<sup>[11, 387]</sup> Als Hauptvertreter sind hier Fe- und Cu-ausgetauschte Zeolithe zu nennen. Ihre Hochtemperaturbeständigkeit gegenüber periodischen DPF-Regenerationstemperaturen von über 600 °C stellen einen wichtigen Punkt bei automobilen Anwendungen dar.<sup>[231]</sup> Während Fe-ausgetauschte Zeolithe im oberen Temperaturbereich (> 350 °C) eine verstärkte SCR-Aktivität aufweisen, zeigen Cu-Zeolithe bei niedrigeren Temperaturen (200-300 °C) bessere Ergebnisse. Cu-Zeolithe weisen eine geringe Sensibilität gegenüber dem vorliegenden NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Verhältnis auf, zeigen aber eine wenig zufriedenstellende N<sub>2</sub>-Selektivität im oberen Temperaturbereich, mäßige Beständigkeit in wasserdampfhaltigen Gasatmosphären und eine verstärkte Anfälligkeit gegenüber S-Vergiftung.<sup>[231, 388]</sup> Die in den letzten Jahren am intensivsten untersuchten Systeme stellen Fe- bzw. Cu-ZSM-5 (10-Ringöffnung) dar. Die Darstellung eines Fe-ZSM-5 Katalysators kann über wässrigen,<sup>[389-391]</sup> Gasphasen-<sup>[392, 393]</sup> oder Festphasen-Austausch<sup>[394-397]</sup> erfolgen und hat einen Einfluss auf die katalytische Aktivität. Als aktive Zentren wurden Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(OH)<sub>z</sub>-Cluster und sauerstoffverbrückte binukleare Fe-Spezies,<sup>[393, 398-400]</sup> monomere Fe<sup>2+</sup>- und Fe<sup>3+</sup>-Ionen<sup>[401-403]</sup> und Fe-O-Al-Spezies<sup>[404]</sup> vorgeschlagen. Weiter wurde in Abhängigkeit der Temperatur die Aktivität unterschiedlicher Spezies postuliert. Unterhalb von 300 °C sollen v.a. monomere Fe-Zentren für die SCR-Aktivität verantwortlich sein, wohingegen bei erhöhten Temperaturen ein verstärkter Beitrag dimerer und oligomerer Zentren wie auch Fe-Zentren auf Oxidpartikeln beobachtet wurde.<sup>[405]</sup> Die Einführung von geringen Mengen Ce neben Fe bei einem ZSM-5 Zeolithen führt nicht nur zu einer Verbesserung der katalytischen Aktivität im Niedertemperaturbereich, sondern erhöht gleichzeitig die Resistenz des Katalysators gegenüber SO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O-Dampf.<sup>[389, 406]</sup>

Für Cu-ausgetauschte Zeolithe wurden als Aktivzentren isolierte  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen,<sup>[407-409]</sup>  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ -Cluster,<sup>[410, 411]</sup> binukleare  $[\text{Cu-O-Cu}]^{2+}$ -Ionen,<sup>[412, 413]</sup> multinukleare Cu-Oxoionen oder  $[\text{Cu-OH}]^+$ -Ionen<sup>[231]</sup> vorgeschlagen. Die ionischen Spezies lassen sich überwiegend entweder innerhalb eines Zeolithkäfigs oder in der Ebene einer Ringöffnung vorfinden. Obwohl der Cu-ZSM-5-Katalysator im Niedertemperaturbereich eine sehr gute SCR-Aktivität aufweist, stellen eine wasserdampfhaltige Gasatmosphäre und die Bildung von  $\text{CuSO}_4$  bei Temperaturen unter  $350\text{ }^\circ\text{C}$  nachteilige Aspekte dar. Neben der Kristallitgröße, -morphologie und Phasenreinheit nehmen das Si/Al-Verhältnis und der Netzwerktyp eines Zeolithen eine entscheidende Rolle bei der hydrothermalen Alterung ein. Grund für die Desaktivierung ist die Bildung von kristallinen  $\text{SiO}_2$ -Phasen bei hohen Temperaturen, welche durch Wasser weiter beschleunigt wird.<sup>[414-417]</sup> Während dieses Prozesses werden segregierte Aluminium- und Metalloxidcluster oder Metallaluminat innerhalb der Kavitäten des Zeoliths gebildet, die zu einer veränderten Acidität und Struktur des Zeoliths beitragen. Ausgetauschte Cu-Ionen schützen zwar die tetraedischen  $\text{AlO}_4^-$ -Einheiten vor Wechselwirkungen mit Wasser, führen aber zu einer Beschleunigung der Dealuminierung durch Bildung von Cu-Aluminaten.<sup>[418-421]</sup> Kleinporige Cu-Zeolithe wie SAPO-34 und SSZ-13 zeigten hingegen in hydrothermalen Alterungsversuchen bei  $750\text{ }^\circ\text{C}$  für 24 h und  $900\text{ }^\circ\text{C}$  für 1 h in synthetischer Luft mit einem  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteil von 4,5 Vol% hervorragende  $\text{NO}_x$ -Umsätze von annähernd 100 % bei einer Temperatur von  $250\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[422, 423]</sup> Ähnlich gute Beständigkeit gegenüber hydrothermalen Belastung konnte bei den kleinporigen Cu-ausgetauschten Zeolithen SSZ-16, SAPO-18, SSZ-39, [Ga]SSZ-13, ZK-5 und STA-7 beobachtet werden.<sup>[409, 424-428]</sup> Ein weiterer Vorteil kleinporiger Zeolithe ist die erhöhte  $\text{N}_2$ -Selektivität. Diese steigt mit sinkendem Porenradius aufgrund einer verminderten  $\text{N}_2\text{O}$ -Produktion an.<sup>[429, 430]</sup> Aus den genannten Gründen sind heutzutage hauptsächlich kleinporige Cu-ausgetauschte Zeolithe Gegenstand aktueller Forschung für SCR-Niedertemperaturanwendungen.

#### 1.4.3.6.4 Auf Vanadaten basierende Systeme

Geträgerte Metallvanadate zeigen interessante Eigenschaften bei der Reduktion von  $\text{NO}_x$ , insbesondere bzgl. der Instabilität des Systems  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  bei erhöhten Temperaturen, welche hauptsächlich auf  $\text{V}_2\text{O}_5$  zurückzuführen ist (siehe 1.4.3.6.1). Aufgrund dessen sind Vanadate Gegenstand aktueller Forschung und stellen für mobile Anwendungen vielversprechende Substitutionssysteme dar. Das Verhalten vanadatartiger Katalysatoren soll exemplarisch v. a. an dem gut untersuchten und patentierten  $\text{FeVO}_4$ -System illustriert werden. Casanova *et al.*<sup>[431]</sup> untersuchten die katalytische Aktivität und thermische Beständigkeit geträgerter Seltenerdvanadate des Typs  $\text{REVO}_4/\text{TWS}$  ( $\text{RE}=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er}$ ). Hierbei steht das Trägermaterial TWS für ein kommerziell erhältliches Material mit der Bezeichnung TIONA DT-58 ( $\text{WO}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ ). Die untersuchten  $\text{REVO}_4/\text{TWS}$ -Systeme wurden über Fällung der Orthovanadate und anschließende Imprägnierung (ca. 5 m%) des Trägers mit diesen erhalten und unter Standard-SCR-Bedingungen auf ihre katalytische Akti-

vität getestet. Hierbei konnte die höchste Aktivität bei  $\text{CeVO}_4/\text{TWS}$  beobachtet werden, welche ähnlich gute Aktivitäten aufwies wie die Referenz  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TWS}$ . Die dargestellten Proben wurden weiter bei  $700\text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $750\text{ }^\circ\text{C}$  für 10 h unter Luftstrom einer Alterung unterzogen. Die wiederholte katalytische Testung der gealterten Proben zeigte erhebliche Aktivitätseinbrüche v. a. bei der Referenz, jedoch auch in geringerem Maße bei der Ce- bzw. La-Probe. Hingegen konnten bei Proben wie z. B. Er und Tb signifikant erhöhte Aktivitätswerte beobachtet werden. Die Aktivitätsänderung in Abhängigkeit des Ionenradius des eingesetzten Dotierelements ist in Abbildung 22 (links) dargestellt.

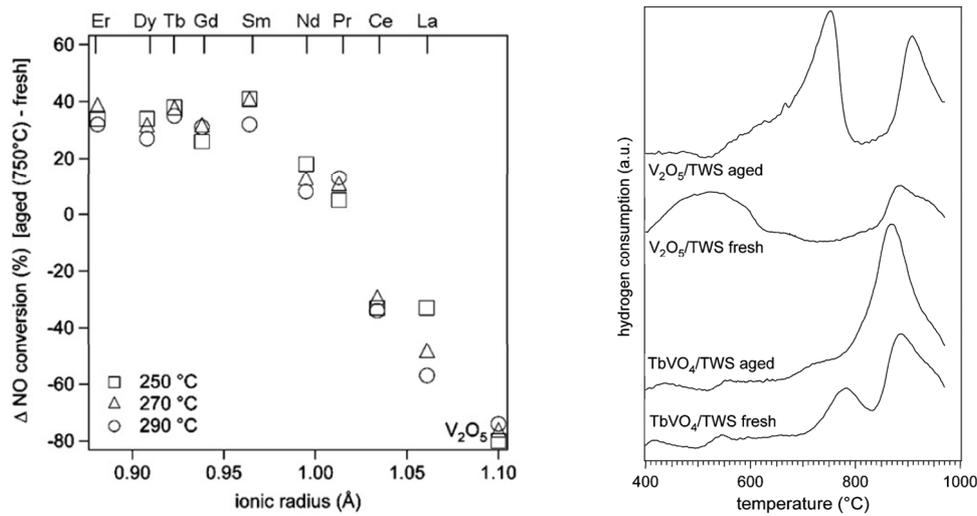


Abbildung 22: Umsatzunterschiede der bei  $750\text{ }^\circ\text{C}$  gealterten Proben gegenüber den frischen Proben als Funktion des Ionenradius des Seltenerdelements bei Reaktionstemperaturen von  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $270\text{ }^\circ\text{C}$  und  $290\text{ }^\circ\text{C}$  (links) und TPR-Profil der frischen und gealterten  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TWS}$  und  $\text{TbVO}_4/\text{TWS}$  Proben (rechts).<sup>[431]</sup>

Von  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Systemen bekannte Phänomene, wie ein verstärkter Oberflächenabbau, ansteigende Anatas-Kristallitgröße und erhöhte Anatas-Rutil-Transformation mit steigender Beladung, konnten bei den geträgerten  $\text{REVO}_4$ -Systemen lediglich teilweise beobachtet werden. BET-Messungen zeigten zwar eine leichte Abnahme der spezifischen Oberfläche aller Proben, die jedoch bei Nd, Pr, Ce und La besonders stark ausgeprägt war. Zusätzlich konnte eine Phasentransformation des Anatasträgers von 5 m% bzw. 25 m% hin zu Rutil bei den Proben  $\text{CeVO}_4/\text{TWS}$  bzw.  $\text{LaVO}_4/\text{TWS}$  und eine  $\text{WO}_3$ -Segregation bei  $\text{LaVO}_4/\text{TWS}$  und  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TWS}$  beobachtet werden.  $\text{ErVO}_4$  als Vertreter der aktivierten Katalysatoren zeigte eine signifikant erhöhte  $\text{NH}_3$ -Speicherfähigkeit v. a. im gealterten Zustand gegenüber der Referenz  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TWS}$ . Die teils beobachtete Stabilität bzw. Erhöhung der SCR-Aktivität nach Alterung der  $\text{REVO}_4$ -Proben wird u. a. auf die in der Reihe La-Er steigende Elektronegativität zurückgeführt. Diese soll einen Einfluss auf die Ionizität der V-O-Bindung und somit auf den Säurecharakter des jeweiligen Katalysatorsystems haben. Ein Vergleich der V-Redoxeeigenschaften mittels  $\text{H}_2$ -TPR im frischen und gealterten Zustand der Proben  $\text{TbVO}_4/\text{TWS}$  und  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TWS}$  zeigten einen Erhalt dieser bei dem Vanadat ( $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{3+}$ ), während die Reduktion des  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TWS}$  ( $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+}$ ) um bis zu  $250\text{ }^\circ\text{C}$  zu höheren Temperaturen verschoben wurde (Abbildung 22 (rechts)).

Als weiteres Vanadat wurde  $\text{FeVO}_4/\text{TiO}_2$  von Liu *et al.*<sup>[432]</sup> untersucht, welches über Koimprägnierung von Anatas hergestellt wurde. Hierbei konnte innerhalb einer Beladungsreihe (1,5-15 m%  $\text{FeVO}_4$ ) eine maximale Aktivität bei 9 m% festgestellt werden. Die erhöhte Konversion wurde auf die Bildung einer Monolage zurückgeführt und mittels Ramanmessungen bestätigt. Zwar zeigt das Vanadat eine geringere Tieftemperaturleistung als die Referenz  $\text{V}_2\text{O}_5$  (9 m%)/ $\text{TiO}_2$ , zeichnet sich jedoch durch eine deutlich erhöhte  $\text{N}_2$ -Selektivität im Hochtemperaturbereich aus. Eine weitere Erhöhung der Beladung führte zu einer verminderten  $\text{N}_2$ -Selektivität ab 350 °C. Gute  $\text{SO}_2$ -Resistenz und ein geringer Einfluss von  $\text{H}_2\text{O}$  auf die SCR-Aktivität konnte beobachtet werden.

DFT-Berechnungen zeigten bei dem Vanadat eine Hirshfeld-Ladungserhöhung bzw. -erniedrigung bei V bzw. Fe im Vergleich zu den Verbindungen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{V}_2\text{O}_5$ , die durch XANES- und XPS-Messungen unterstützt werden konnten. Hierbei findet eine Elektronenverschiebung von Fe über das verbrückende O hin zu V statt (Abbildung 23). Die hierbei auftretende Verringerung der Lewis-Acidität des V-Zentrums wurde als Erklärungsansatz für die im Vergleich zur Referenz verminderte Tieftemperaturaktivität herangezogen.

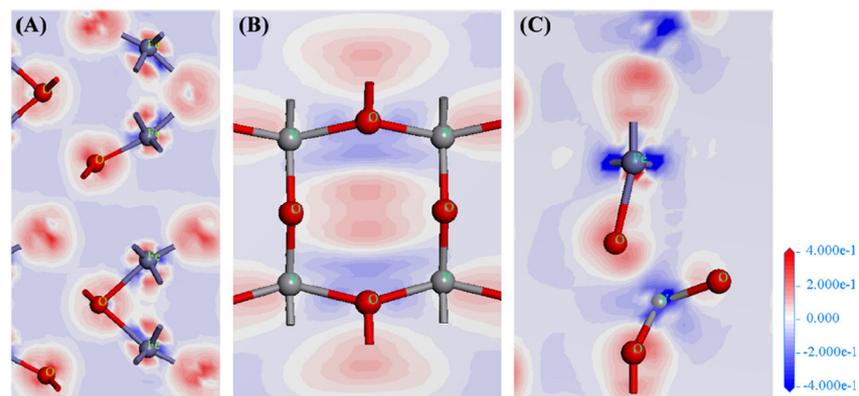


Abbildung 23: Ladungsverschiebung bei  $\text{FeVO}_4$  (C) im Vergleich zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (A) und  $\text{V}_2\text{O}_5$  (B); dargestellt sind Fe (blaue Kugeln), V (graue Kugeln) und O (rote Kugeln).<sup>[432]</sup>

Eine semi-quantitative Analyse der Oberflächenkonzentration der Fe- und V-Spezies mittels XPS in Abhängigkeit der Beladung zeigte ein erhöhtes V/Fe-Verhältnis trotz einer theoretischen 1:1-Stöchiometrie der Verbindung  $\text{FeVO}_4$  (Anreicherung von  $\text{VO}_x$ -Spezies auf der Oberfläche). Liu *et al.* schlussfolgerten, dass die  $\text{VO}_x$ -Spezies für die hohe SCR-Aktivität und die Beständigkeit gegenüber dem Einfluss von  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und die  $\text{Fe}^{3+}$ -Spezies für die erhöhte  $\text{N}_2$ -Selektivität durch Minderung der unselektiven  $\text{NH}_3$ -Oxidation bei hohen Temperaturen verantwortlich seien.

Eine Variation der Kalzinationstemperatur in einem Bereich von 400-800 °C der bisher bei 400 °C kalzinierten  $\text{FeVO}_4$  (9 m%)/ $\text{TiO}_2$  Proben zeigten ab 650 °C erhebliche Aktivitätsverluste über den gesamten Temperaturbereich, insbesondere im Hochtemperaturbereich. Dieser Effekt trat mit zunehmender Kalzinationstemperatur verstärkt auf und wurde auf eine zunehmende Trägerphasentransformation sowie auf einen Oberflächen- und Porenvolumenverlust zurückgeführt, sodass thermische Belastungen lediglich bis 600 °C statthaft sind.

Marberger *et al.*<sup>[433]</sup> untersuchten den Einfluss der Kalzinationstemperatur in einem Bereich von 550-700 °C (10 h) eines FeVO<sub>4</sub> (4,5 m%)/TWS-Katalysators und konnten eine Aktivierung der katalytischen Umsetzung oberhalb von 550 °C feststellen. Die Maximalaktivität wurde für den bei 650 °C kalzinierten Katalysator gefunden. Als Erklärungsansatz dient die in Abbildung 24 dargestellte Zersetzung von FeVO<sub>4</sub> zu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bzw. VO<sub>x</sub>) bei T > 550 °C. Hierbei wird ein epitaktisches Aufwachsen von V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vermutet (600 °C). Eine erhöhte Mobilität der VO<sub>x</sub>-Spezies gegenüber den anderen oxidischen Komponenten (geringste Tamman-Temperatur) führt zum Spreiten dieser auf der Trägeroberfläche aufgrund verstärkter Wechselwirkungen mit dem Träger und Sintern von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (650-700 °C). DRIFTS-Messungen zeigten eine erhöhte NH<sub>3</sub>-Aufnahmefähigkeit und Säurestärke, aber auch die Existenz unterschiedlich angebundener V-Säurezentren (TWS bzw. FeVO<sub>4</sub>) mit zunehmender Kalzinationstemperatur. XANES-Messungen bestätigten die teilweise Reduktion von V<sup>5+</sup> (FeVO<sub>4</sub>) durch Verschiebung des Vorkantenpeaks, welche bereits in Diffraktogrammen vorgefunden werden konnte (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), und eine Änderung der koordinativen Umgebung von tetraedrisch nach trigonal bzw. quadratisch pyramidal durch Vergleich der Feinstruktur mit Referenzsystemen (FeVO<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Marberger *et al.* schreiben den bei der Zersetzung entstandenen, hoch dispergierten VO<sub>x</sub>-Spezies auf der Oberfläche, ähnlich dem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TWS System, die eigentliche katalytische Aktivität zu.

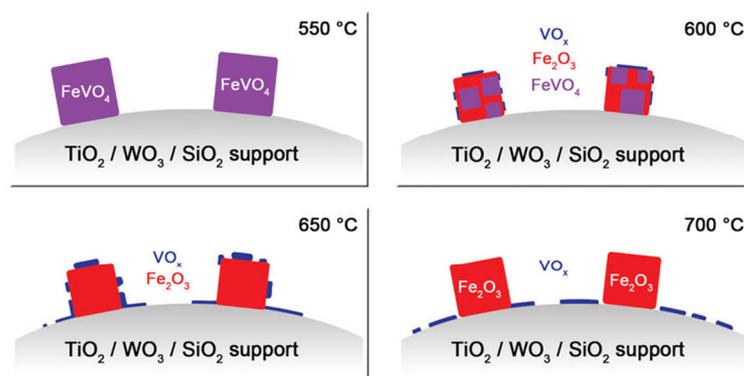


Abbildung 24: Generierung katalytisch aktiver VO<sub>x</sub>-Spezies bei der Zersetzung von geträgertem FeVO<sub>4</sub>.<sup>[433]</sup>

Casanova *et al.*<sup>[434]</sup> untersuchten den Einfluss des aktiven FeVO<sub>4</sub> auf das hochtemperaturstabile System ErVO<sub>4</sub> in einem Zusammensetzungsbereich von Fe<sub>x</sub>Er<sub>1-x</sub>VO<sub>4</sub> mit x=0, 0,2, 0,5, 0,8 und 1. Die reinen bzw. auf TIONA DT-58 geträgerten Vanadate (Fe<sub>x</sub>Er<sub>1-x</sub>VO<sub>4</sub> (8,4 m%)/TWS) wurden über Kofällung bzw. anschließende Imprägnierung und Kalzination bei 650 °C dargestellt. Die bei 650 °C für 2 h kalzinierten Proben wurden des Weiteren einer thermischen Nachbehandlung bei Temperaturen von 700-850 °C für jeweils 10 h unterzogen. Die Ergebnisse der katalytischen Testung in Abhängigkeit der Zusammensetzung der geträgerten Systeme Fe<sub>x</sub>Er<sub>1-x</sub>VO<sub>4</sub>/TWS und der Alterungstemperatur sind in Abbildung 25 dargestellt.

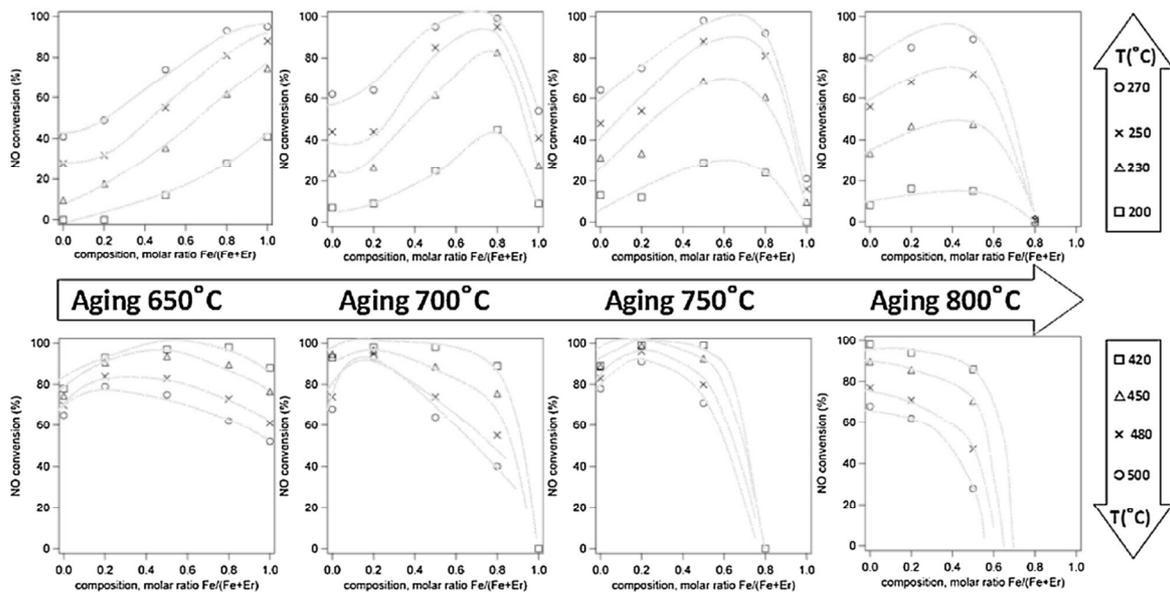


Abbildung 25: Katalytische Aktivität von  $\text{Fe}_x\text{Er}_{1-x}\text{VO}_4/\text{TWS}$  ( $x=0; 0,2; 0,5; 0,8$  und  $1$ ) nach ansteigender Alterungstemperatur: NO-Umsatzkurven im Niedertemperaturbereich (oben,  $200\text{--}270\text{ }^\circ\text{C}$ ); NO-Umsatzkurven im Hochtemperaturbereich (unten,  $420\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ ).<sup>[434]</sup>

Im Niedertemperaturbereich konnte eine mit dem Fe-Gehalt linear steigende Aktivität der frischen Proben ( $650\text{ }^\circ\text{C}$ ) beobachtet werden mit Aktivitätsmaxima von  $40\text{ }%$  ( $200\text{ }^\circ\text{C}$ ) bzw.  $96\text{ }%$  ( $270\text{ }^\circ\text{C}$ ) bei  $\text{FeVO}_4/\text{TWS}$ . Mit zunehmender Alterungstemperatur verschieben sich die Maxima zu niedrigeren Fe-Gehalten, durch Aktivierung der Er-Komponente<sup>[431]</sup> und eine Verschiebung der V-Redoxeeigenschaften zu höheren Temperaturen ( $\text{H}_2\text{-TPR}$ ). Eine negative Beeinflussung bzgl. Alterung für  $x \leq 0,5$  konnte ausschließlich bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet werden. Die äquimolare Zusammensetzung  $\text{Fe}_{0,5}\text{Er}_{0,5}\text{VO}_4/\text{TWS}$  stellt somit einen Kompromiss zwischen Tieftemperaturaktivität (Fe) und thermischer Stabilität (Er) dar.

Röntgenographische Untersuchungen der reinen Vanadate  $\text{Fe}_x\text{Er}_{1-x}\text{VO}_4$  zeigten das Ausbleiben einer Bildung fester Lösungen und eine geringe Phasenverunreinigung mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei  $\text{FeVO}_4$ . Die geträgerten Vanadatsysteme wiesen mit steigendem Fe-Anteil sowie zunehmender Alterungstemperatur eine Beschleunigung der Phasentransformation des Trägermaterials und einen erhöhten Oberflächenabbau auf. Lediglich bei der Fe-freien Probe findet bis  $850\text{ }^\circ\text{C}$  keine Modifikationsänderung statt. Aufgrund der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verunreinigung kann das Vorhandensein von  $\text{V}_2\text{O}_5$ , welches mittels XRD nicht nachgewiesen werden konnte, nicht ausgeschlossen werden und stellt einen möglichen Desaktivierungsmechanismus Fe-reicher Proben dar.

Zur Optimierung des beschriebenen Systems<sup>[435]</sup> wurden ebenfalls von Casanova *et al.* weitere Untersuchungen hinsichtlich thermischer Stabilität und Aktivität des  $\text{FeVO}_4$  in Abhängigkeit der Beladung und des pH-Wertes bei der Präparation durchgeführt. Zur Darstellung der reinen Vanadate über Kofällung wurde der pH-Wert in einem Bereich zwischen  $1$  und  $9$  variiert. Nach Aufarbeitung der Pulver zeigte sich ein der Stöchiometrie entsprechendes Fe/V-Verhältnis von  $1$  in einem pH-Bereich von  $4\text{--}6$ , während geringe pH-Werte einen

## Einleitung

signifikanten Unterbefund und höhere pH-Werte einen Überschuss an Fe aufwiesen. Röntgenographische Untersuchungen der Reinkomponenten zeigten ausschließlich Reflexe des  $\text{FeVO}_4$  bis auf die Probe, die bei  $\text{pH}=1$  hergestellt wurde (zusätzlich  $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ ). Die geträgerten Proben  $\text{FeVO}_4$  (8,4 m%)/TWS ließen bei einer Kalzinationstemperatur von  $650\text{ }^\circ\text{C}$  (2 h) ausschließlich Anatas-Reflexe und sehr schwache  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Reflexe erkennen, die vermutlich aus der Zersetzung von  $\text{FeVO}_4$  stammen. Diese Zersetzung soll durch Wechselwirkungen der  $\text{FeVO}_4$ -Phase mit dem Träger promoviert werden, da die Zersetzung des reinen Fe-Vanadats erst ab einer Temperatur von ca.  $800\text{ }^\circ\text{C}$  stattfindet. Das korrespondierende  $\text{V}_2\text{O}_5$  konnte mittels XRD nicht detektiert werden. Über Mößbauermessungen konnte gezeigt werden, dass ca. 24 % des Fe-Anteils als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vorliegt. Mit steigender Alterungstemperatur ( $750\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $800\text{ }^\circ\text{C}$  für jeweils 10 h) konnte eine zunehmende Rutilisierung und die Segregation von  $\text{WO}_3$ , die durch freies  $\text{V}_2\text{O}_5$  katalysiert wird, wie auch die Bildung von  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  beobachtet werden. Die Rutilisierung steigt mit abnehmendem pH-Wert bedingt durch das  $\text{Fe}/\text{V} < 1$ . Die Einflüsse des eingestellten pH-Werts auf die katalytische Aktivität der geträgerten Systeme  $\text{FeVO}_4$  (8,4 m%)/TWS in Abhängigkeit der Alterungstemperatur sind in Abbildung 26 dargestellt.

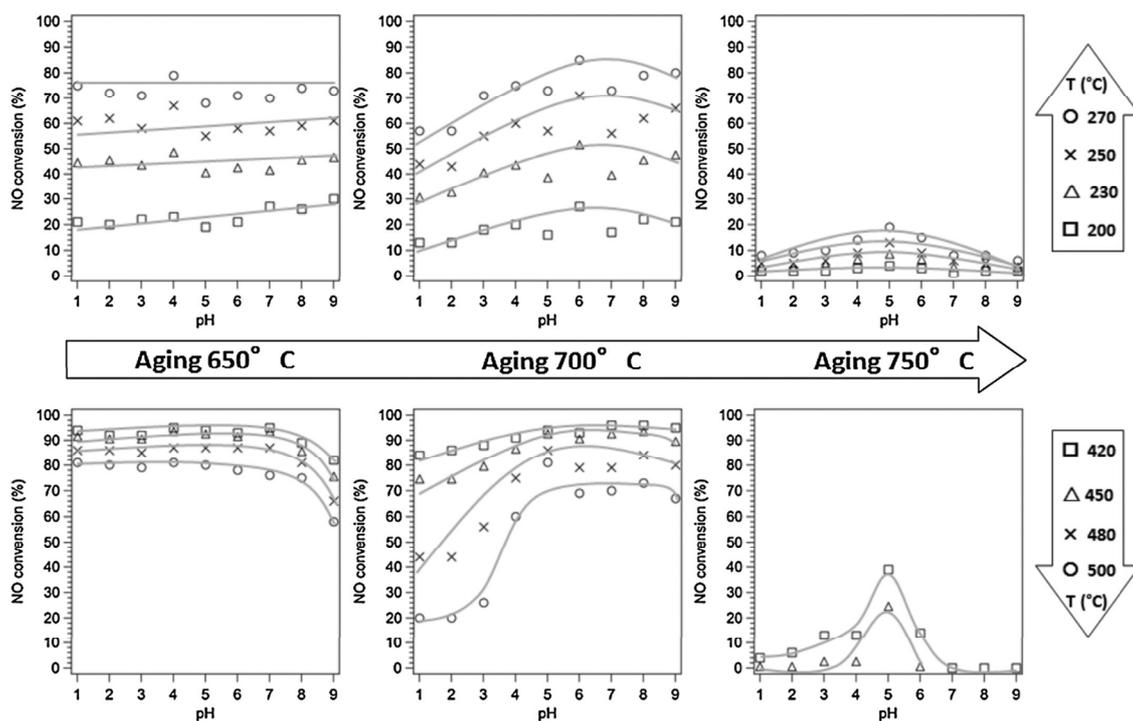


Abbildung 26: Katalytische Aktivität von  $\text{FeVO}_4$  (8,4 m%)/TWS ( $\text{pH}=1-9$ ) nach ansteigender Alterungstemperatur ( $650-750\text{ }^\circ\text{C}$ ): NO-Umsatzkurven im Niedertemperaturbereich (oben,  $200-270\text{ }^\circ\text{C}$ ); NO-Umsatzkurven im Hochtemperaturbereich (unten,  $420-500\text{ }^\circ\text{C}$ ).<sup>[435]</sup>

In der Tieftemperaturregion wurde keine Abhängigkeit der Aktivität von der jeweiligen Synthesebedingung festgestellt ( $650\text{ }^\circ\text{C}$ ). Im Hochtemperaturbereich konnte eine leicht verminderte Aktivität der Proben, welche bei einem pH-Wert von 8 bzw. 9 synthetisiert wurden, beobachtet werden. Die bei  $700\text{ }^\circ\text{C}$  gealterten Proben zeigten insbesondere bei hohen

Reaktionstemperaturen einen verstärkten Aktivitätsabfall im Bereich  $\text{pH} \leq 4$ . Bei  $750\text{ }^\circ\text{C}$  kommt es zu einem Aktivitätsverlust aller Proben, der jedoch in einem Bereich  $4 \leq \text{pH} \leq 6$  am geringsten ausgeprägt ist.

Des Weiteren wurde eine  $\text{FeVO}_4$ -Beladungsreihe (1-15 m%) dargestellt und die Aktivität vor sowie nach Alterung bei  $700\text{ }^\circ\text{C}$  getestet. Hierbei wurde das  $\text{FeVO}_4$ , welches bei einem pH von 5 gefällt wurde, als Imprägnationsmittel verwendet. Die erhaltenen NO-Umsätze in Abhängigkeit der Beladung und Temperatur sind in Abbildung 27 wiedergegeben. Die Aktivität der frischen Proben steigt bis ca. 11 m% an und zeigt bei weiterer Erhöhung der Beladung keine nennenswerten Änderungen. Nach Alterung ist eine deutliche Verschiebung und Einengung der Maximalaktivitäten hin zu geringeren Beladungswerten (um 5 m%) zu erkennen. Erhöhte Beladungen zeigen einen starken Abfall des NO-Umsatzes über den gesamten Reaktionstemperaturbereich. Diese Ergebnisse sind auf einen mit steigender Beladung verstärkten Oberflächenverlust begründet, der aus den beschriebenen Wechselwirkungen von Aktivphase und Träger resultiert. Das heißt es kommt vermehrt zur  $\text{VO}_x$ -katalysierten Anatas-Rutil-Umwandlung, verstärkter  $\text{WO}_3$ -Segregation und Bildung der inaktiven  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ -Phase.

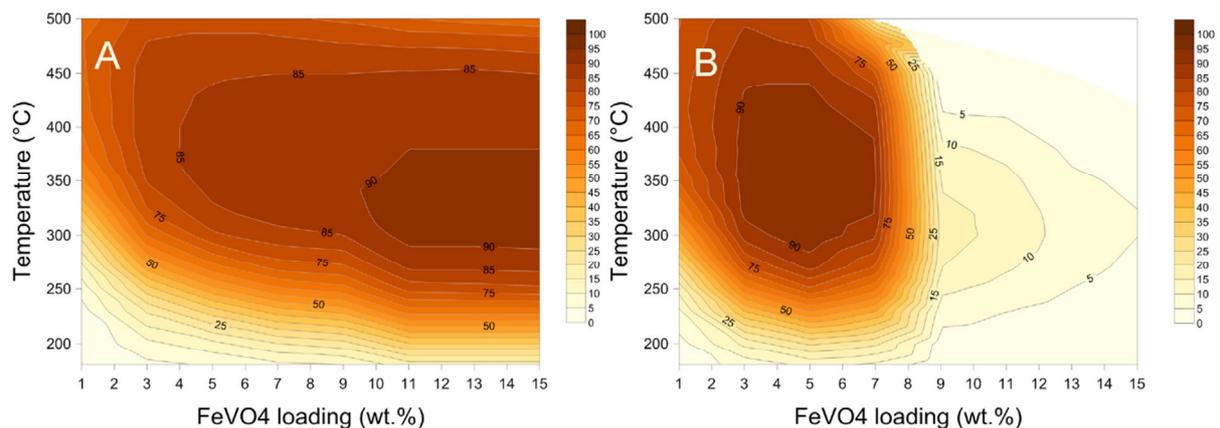


Abbildung 27: NO-Umsatz der (A) frischen ( $650\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ ) und der (B) gealterten ( $700\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ h}$ )  $\text{FeVO}_4$ (1-15 m%)/TWS-Proben in Abhängigkeit der Beladung und Temperatur.<sup>[435]</sup>

Die in dem Kapitel 1.4.3.6.4 wiedergegebene Literatur lässt interessante Aspekte hinsichtlich der SCR-Aktivität von Vanadatsystemen erkennen. Es konnten Aktivierungs-/Desaktivierungseffekte in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls, Ladungsverschiebungen im Vergleich zu den oxidischen Materialien, Bildung aktiver  $\text{VO}_x$ -Spezies in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur, Stabilisierungseffekte, Einflüsse der Synthesebedingungen und Beladung auf die SCR-Aktivität beobachtet werden, sodass diese eine vielversprechende Katalysatorklasse neben den in den Kapiteln 1.4.3.6.1 bis 1.4.3.6.3 vorgestellten Systemen darstellen.

## 1.5 Kombinatorik und Hochdurchsatz

Industrieländer verdanken ihren heutigen Wohlstand u.a. einem unermüdlichen Wissensdrang, einer Vielzahl an technischen Innovationen sowie einer stetigen Steigerung der Produktivität. Bestandteil dieses Prozesses war, ist und wird auch in Zukunft die kontinuierliche Entwicklung von medizinischen Wirk- und technischen Werkstoffen sein. Um den mit der Zeit steigenden globalen Bedarf befriedigen und dem wachsenden Anspruch an Funktionsmaterialien (z.B. Katalysatoren) gerecht werden zu können, müssen diese stetig weiterentwickelt werden.

Klassische Arbeitsabläufe (Abbildung 28 (links a)) zur Entwicklung von neuen Materialien entsprechen zumeist einer sequentiellen Modifikation einer Eigenschaft eines vorangegangenen Materials. Hierbei wird ein einzelnes Experiment geplant und anschließend durchgeführt. Die Charakterisierung und Auswertung der Daten bestimmt die Planung des darauffolgenden Experiments. Diese sogenannte „eins-nach-dem-anderen“-Methode stellt sich einerseits als kosten- und andererseits als zeitintensiv dar. Bereits 1970 erkannte J. J. Hanak<sup>[436]</sup> die Notwendigkeit einer Reformierung der bis dato praktizierten klassischen Arbeitsweise und forderte die zeitgleiche Durchführung von Experimenten und Analysen, um einen besseren Überblick über Einflussgrößen gewinnen zu können. Eine kombinatorische Arbeitsweise unter Zuhilfenahme von Hochdurchsatz-Techniken (engl.: *high-throughput*, *HT*) zeigt heutzutage eine sinnvolle Alternative auf und kann zur Produktivitätssteigerung und Kostenreduktion bei der zielgerichteten Optimierung bestehender aber auch Entdeckung gänzlich neuer Materialien bei gleichzeitig großen Parameterräumen beitragen.

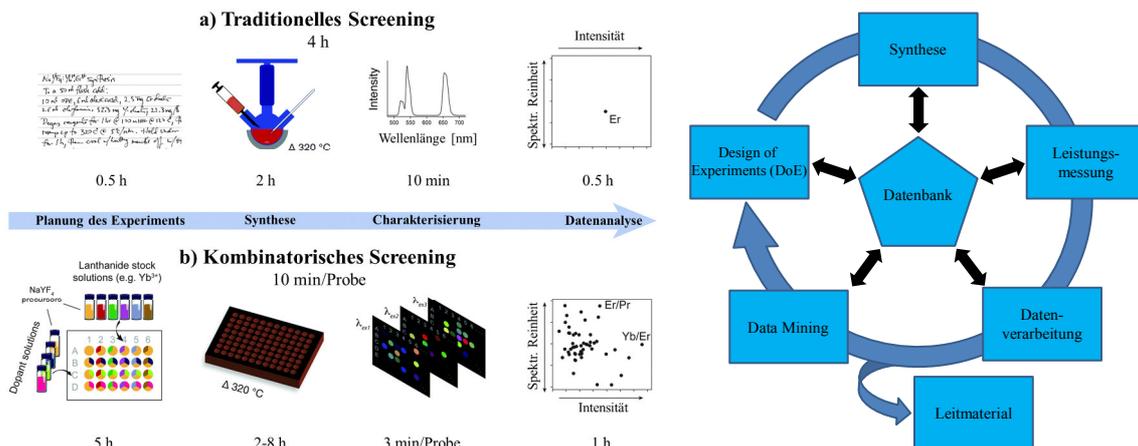


Abbildung 28: Vergleich eines klassisch-traditionellen (a) und eines kombinatorischen (b) Arbeitsablaufs am Beispiel optisch aktiver Nanopartikel nach Chan<sup>[437]</sup> (links) und iterative Strategie zur kombinatorischen *HT*-Entwicklung eines Materials nach Potyrailo *et al.*<sup>[438]</sup> (rechts).

Die Begrifflichkeiten Kombinatorik und Hochdurchsatz werden zwar oft synonym gebraucht, sind jedoch klar voneinander zu trennen. Während für kombinatorische Experimente die Änderung der Parameterauswahl wie z.B. Elemente, Lösemittel, Additive oder andere Prozessparameter charakteristisch ist, beinhalten *HT*-Experimente die Variation des zahlen-

mäßigen Werts dieser Parameter wie z. B. die Änderung der Zusammensetzung, der Temperatur oder des Drucks.<sup>[439]</sup>

Im Gegensatz zur klassischen Arbeitsweise wird bei der kombinatorischen *HT*-Arbeitsweise (Abbildung 28 (links b) und Abbildung 28 (rechts)) ein ganzer Satz von Proben (Materialbibliothek) innerhalb eines Experiments z. B. mit Hilfe von Pipettier- oder Syntheserobotern dargestellt. Die kombinatorische Versuchsplanung gestaltet sich im Vergleich zur traditionellen Planung erheblich komplizierter und zeitlich anspruchsvoller, jedoch wird der Gesamtprozess verkürzt.<sup>[437, 440]</sup>

Um eine optimale Ausrichtung der Synthese bzgl. der gewünschten Eigenschaft zu erreichen, werden bei dem „Design of Experiments“ (DoE) die Zielgröße beeinflussenden Faktoren sowie deren Zusammenspiel betrachtet und unter Einbeziehung von Informationen aus der Literatur aber auch von Erkenntnissen aus eigenen Experimenten eine Versuchsreihe geplant. Die Analyse bzw. Charakterisierung von Materialien erfolgt über parallele oder automatisierte, sequentielle Verfahren. Die signifikant größeren Datenmengen, die bei kombinatorischen *HT*-Experimenten anfallen, werden mit geeigneten Softwareapplikationen ausgewertet, in Datenbanken, welche Informationen rund um den Entwicklungsprozess eines Materials beinhalten (Literaturfakten, Syntheseprozess, Leistungsmessung, Charakterisierung etc.) zusammengetragen und durch das sogenannte „Data Mining“ eventuelle Zusammenhänge zwischen Design- bzw. Prozessparametern und Zielvariablen analysiert. Die so identifizierten Effekte und u. U. vorhandenen Wechselwirkungen von Einflussfaktoren auf die gewünschte Eigenschaft stellen einen erheblichen Erkenntnisgewinn dar und sollten in eine erneute Versuchsplanung miteinfließen.<sup>[438, 441]</sup>

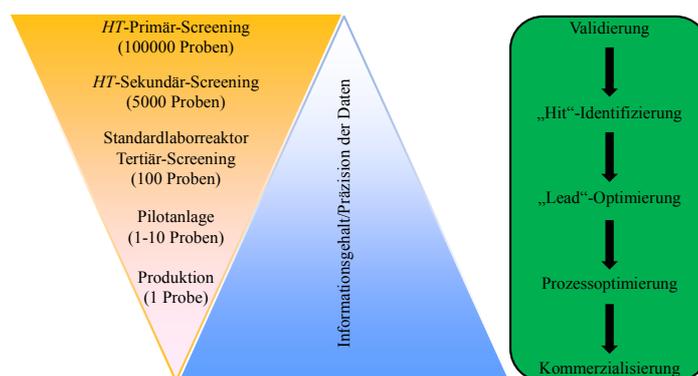


Abbildung 29: Überblick über die Stadien eines Entwicklungsprozesses unter Einsatz von *HT*-Technologien nach Jandeleit *et al.*<sup>[442]</sup>.

Die Entwicklung neuer Materialien erfolgt in kombinatorischen *HT*-Experimenten (Abbildung 29) in mehreren Stufen, wobei der Informationsgehalt und die Genauigkeit der Daten kontinuierlich zunimmt.<sup>[442, 443]</sup> Innerhalb eines Primär-Screenings wird eine sehr große Probenanzahl auf ein oftmals lediglich positives oder negatives Ergebnis hinsichtlich der gewünschten Eigenschaft untersucht. Der Einfluss einer anschließenden Verfeinerung der aus dem ersten Screening identifizierten Hits wird in einem aussagekräftigeren Sekundär-

Screening auf die gewünschte Eigenschaft untersucht. Die Leitsubstanzen (engl.: *Lead*), welche aus dem zweiten Screening hervorgehen, werden mit Hilfe von konventionellen Reaktoraufbauten evaluiert. Eine positive Verifizierung des Ergebnisses bestätigt die an das Material gestellten Ansprüche bzgl. z.B. Aktivität, Selektivität und/oder Stabilität und kann somit in einem hochskalierten Ansatz in einer Pilotanlage getestet werden. Der erfolgreiche Test einer Substanz führt im letzten Schritt zum Einsatz in einer Produktionsanlage. Ist die Evaluation nicht erfolgreich wird der kombinatorische Arbeitsablauf in Abbildung 28 (rechts) ab der Stufe der Leitmaterialien von neuem begonnen und kann wahlweise iterativ bis zu einem zufriedenstellenden Ergebnis durchlaufen werden.

### 1.6 Zielsetzung der Arbeit

Ziel der Arbeit ist die Entwicklung eines neuen  $\text{NH}_3$ -SCR-Katalysators mit einer hohen Aktivität in einem Temperaturbereich zwischen  $175\text{ °C}$  und  $325\text{ °C}$ . Aufgrund des erheblichen  $\text{NO}/\text{NO}_x$ -Anteils in Dieselabgasen stellt hierbei  $\text{NO}$  das zu konvertierende Stickoxid dar und soll gemäß der Standard-SCR-Reaktion umgesetzt werden. Hierbei soll die Bildung des Stickoxids  $\text{NO}_2$  und des Stickstoffoxids  $\text{N}_2\text{O}$  sowie ein  $\text{NH}_3$ -Slip vermieden werden. Um einen umfassenden Überblick über die Leistung eines Katalysators zu erhalten, werden in dieser Arbeit, anders als in der Literatur, unter dem Begriff  $\text{NO}_x$  (bzw.  $\text{DeNO}_x$ ) nicht nur  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ , sondern auch  $\text{N}_2\text{O}$  zusammengefasst.

Zur Testung der SCR-Katalysatoren wird im Rahmen der Arbeit eine neue Anlage aufgebaut. Der Gesamtaufbau soll zum einen aus einer zur Identifizierung von aktiven Proben genutzten sequentiellen Hochdurchsatzmethode mit robotergesteuerter, orts aufgelöster Analysetechnik zum anderen aus einem Strömungsrohrreaktor, welcher zur Validation der Screeningergebnisse dient, bestehen. Aufgrund der Verwendung korrosiver Gase, einer optionalen Wasserdampfdosierung und der Möglichkeit andere Reaktionen an der Anlage ohne Umbauten testen zu können, werden spezielle MFC eingesetzt. Zur Optimierung der konventionellen Probestellung wird eine neu konzipierte Reaktorblockeinheit mit aktiver Druckluftkühlung installiert. Eine gänzliche Automatisierung des katalytischen Messprozesses, sowie des Kalibrationsvorgangs wird angestrebt.

Die Katalysatoren sollen über eine für industrielle Anwendungen geeignete Syntheseroute dargestellt werden. Voraussetzungen hierfür sind kostengünstige und leicht zugängliche Präkursoren, ein nicht-toxisches Lösemittel, moderate Darstellungszeiten sowie die Möglichkeit einer Automation der Synthese. Als Syntheseroute wird daher ein nasschemischer, wasserbasierter Imprägnationsansatz gewählt, welcher hochdurchsatzgeeignet ist und somit robotergestützt erfolgt. Die Entwicklung eines Katalysatorsystems findet unter Verwendung von  $\text{TiO}_2$  als Träger, des literaturbekannten Vanadiums als Basiselement und der in Abbildung 72 (Kapitel 3.7) wiedergegeben Kombinationselemente, welche sich zum Teil aus den in der Einleitung vorgestellten Systemen ergeben, statt und lässt sich über einen kombinatorischen Ansatz verwirklichen. Hierbei erfolgt die Darstellung eines Mehrkomponentensystems über lediglich einen Syntheseschritt.

Für alle Untersuchungen unter Standardbedingungen wird ein Gasgemisch bestehend aus  $1000\text{ vppm NH}_3$ ,  $1000\text{ vppm NO}$  und  $8\text{ Vol\% O}_2$  verwendet. Diese Gaskomposition ergibt sich gemäß der 1:1-Stöchiometrie der beiden Reaktanden bei der untersuchten Standard-SCR-Reaktion und dem in Abbildung 2 (rechts) dargestellten Sauerstoffüberschuss bei Dieselrohgasen. Die Screeningtemperaturen betragen hierbei  $200\text{ °C}$  und  $300\text{ °C}$ , während bei konventionellen Messvorgängen ein erweiterter Temperaturbereich untersucht wird.

Nach Findung eines aktiven Katalysators soll das System unter von den Standardmessbedingungen abweichenden Bedingungen im Strömungsrohrreaktor eruiert werden. Hierbei wird der Temperaturbereich erweitert und die katalytische Aktivität in Abhängigkeit der Gasge-

schwindigkeit, des  $O_2$ -Partialdrucks, des Wasserdampfgehalts und des Reduktionsmittelangebots getestet. Bei der Untersuchung der Langzeitstabilität wird das System unter wasserfreien und wasserhaltigen Bedingungen über einen Zeitraum von mehreren Tagen überprüft. Der Einfluss von  $NO_2$  sowie von dessen Anteil auf die katalytische Aktivität wird beurteilt und die katalytische Leistung hinsichtlich weiterer Reaktionen wie  $NH_3$ -Oxidation,  $NO$ -Zersetzung und der Fast-SCR-Reaktion bewertet.

Neben der Suche nach einem geeigneten Katalysatorsystem, wird zudem eine Weiterentwicklung und Optimierung des bestehenden *HT*-Screeningsystems angestrebt. Es soll eine Annäherung dieses an den konventionellen Messvorgang bzgl. Gasgeschwindigkeit, Analytbestimmung und Fehleranfälligkeit der Einzelergebnisse erfolgen, sodass das System zur Quantifizierung von Aktivität, Selektivität und Stabilität der Katalysatoren auch bei geringen Aktivitätsunterschieden in höheren Katalysatorgenerationen genutzt werden kann.

Als Analysemethoden des Produktgases sollen die Quadrupol-Massenspektrometrie und/oder spektroskopische Bestimmungsmethoden wie die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie dienen. Die Analyse der Elementzusammensetzung der Pulverproben wird mit Hilfe der Optischen Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasma durchgeführt. Die Verwendung der Abgeschwächten Totalreflexion Infrarotspektroskopie soll Aufschluss über Oberflächenspezies geben. Die Thermogravimetrische Analyse in Verbindung mit der Dynamischen Differenzkalorimetrie wird zur Untersuchung der Stabilität und eventueller Phasenumwandlungen bei erhöhten Temperaturen genutzt. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche sowie des Porenvolumens wird mit Hilfe von  $N_2$ -Physisorptionsmessungen durchgeführt. Zur Phasenanalyse hinsichtlich vorliegender Phasen und Anteile dient die Pulver-Röntgendiffraktometrie.

## 2 Experimenteller Teil

### 2.1 Katalysatorsynthese über nasschemische Imprägnierung

#### 2.1.1 Robotergestützte Hochdurchsatzsynthese

##### 2.1.1.1 Allgemeine Synthesevorschrift

Die zur Synthese verwendeten Metallpräkursoren werden durch Lösen der in Tabelle 25 (Anhang (6.2)) wiedergegebenen Metallnitrats, Ammoniummetavanadat, -heptamolybdat und -parawolframat erhalten. Als Komplexbildner dient Citronensäure. Für die robotergesteuerte Synthese mittels des Pipettierroboters Lissy der Firma Zinsser Analytic werden jeweils 0,1 M (bzgl. des enthaltenen Metalls) Metallpräkursorlösungen angesetzt. Hierzu wird der Komplexbildner in einem Messkolben eingewogen und unter Zugabe von deionisiertem Wasser (Reinstwasser Typ 1) gelöst. Die entsprechende Menge des jeweiligen Präkursors wird in einem 8 ml Schraubverschlussglas vorgelegt und mit 6 ml der 0,2 M Citronensäurelösung gelöst. Die Lösungen werden in den verschlossenen Gefäßen für 60 Minuten bei Raumtemperatur (RT) gerüttelt. Die doppelte molare Konzentration des tridentalen Chelatligands ergibt sich aus der Annahme der Bildung eines Metall-Citrat-Komplexes mit einer Koordinationszahl von sechs. Aufgrund der großen Anzahl von unterschiedlichen Präkursorlösungen (bis zu 32 Präkursoren) werden diese nicht in Messkolben angesetzt. Daher bedingt die Verwendung von Hydratvorstufen die Korrektur der für die robotergestützte Synthese benötigten Konzentrationen der Präkursorlösungen (Plattenbau).<sup>[444]</sup> Hierzu wird die Konzentration um den entsprechenden Hydratanteil korrigiert, der sich aus der jeweiligen Einwaage eines Präkursorfeststoffs ergibt. Ist die Anzahl der zur Synthese verwendeten Präkursoren gering, werden die Lösungen ausschließlich in geeigneten Messkolben angesetzt, wobei die eben erwähnte Volumen- bzw. Konzentrationskorrektur dementsprechend entfällt.

Anschließend werden die Lösungen mit Hilfe des Pipettierroboters in den jeweiligen Volumenverhältnissen entsprechend dem durch die Software Plattenbau vorgegebenen Rezept in 5 ml Gefäße (Schnappdeckelgläser bzw. PTFE-Becher (Polytetrafluorethylen)) pipettiert, falls nötig bis auf 2,5 ml Gesamtvolumen mit deionisiertem Wasser aufgefüllt, und für 30 Minuten zur Sicherstellung einer homogenen Verteilung bei RT geschüttelt. Hiernach wird das Trägermaterial TiO<sub>2</sub> (Aeroxide P 25 der Firma Evonik bzw. Hombikat UV 100 der Firma Sachtleben Chemie), welches im Voraus der jeweiligen Katalysatorprobe entsprechend abgewogen wurde, hinzugegeben. Als Träger wird entweder frisches oder nach Abbildung 30 vorkalziniertes Titandioxid verwendet (im jeweiligen Abschnitt erwähnt). Die entstehenden Suspensionen werden für weitere 60 Minuten bei RT und anschließend bei 80 °C mit 250-300 Umdrehungen pro Minute geschüttelt. Die Proben werden in 5 ml Rollrandgläser überführt und im Muffelofen nach dem in Abbildung 30 dargestellten Temperaturprogramm behandelt. Die nach dem Kalzinationsprozess erhaltenen Proben werden zur Vorbereitung für das Aktivitätsscreening und die konventionelle Messung im Strömungsrohr gemörsert.

## Experimenteller Teil

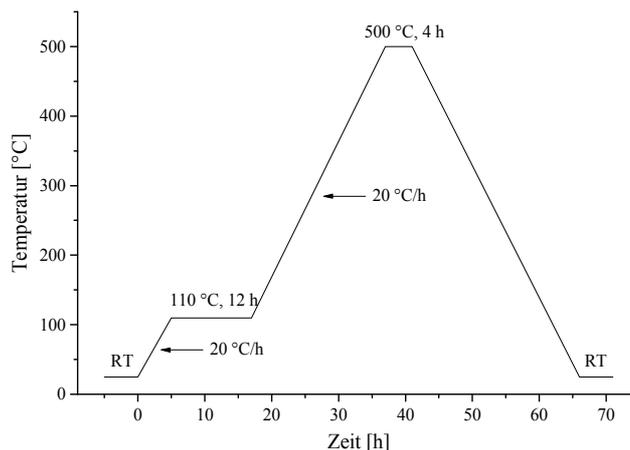


Abbildung 30: Temperaturprogramm zur Trocknung bei 110 °C für 12 h und Kalzination bei 500 °C für 4 h der Katalysatorsysteme mit einer vorgegebenen Heizrate von 20 °C/h.

### 2.1.1.1.1 Erläuterung zur allgemeinen Synthesevorschrift und Probennomenklatur

Zur Verdeutlichung soll die gerade beschriebene Synthesevorschrift zur Darstellung einer Mischoxidprobe  $A_aB_bC_cD_d@T_{i=100-(a+b+c+d)}$  der Elemente A, B, C und D auf dem Trägeroxid T anhand eines typischen Katalysatorsystems mit der Zusammensetzungen  $A_{0,5}B_{0,5}C_2D_{1,5}@T_{95,5}$  (Tabelle 5) näher erläutert werden. Der Gesamtkationengehalt einer Probe beträgt jeweils 5 mmol und entspricht somit 100 mol% bzgl. der eingesetzten Metalle A, B, C, D und T. Hierbei entfallen 4,5 mol% auf die Kationen der Präkursorlösungen (A, B, C, D) und 95,5 mol% auf das Kation des Trägers (T).

Tabelle 5: Molare Anteile, Stoffmengen und Volumina bzw. Massen der Komponenten A, B, C, D und T bei der Synthese einer typischen Probenzusammensetzung von  $A_{0,5}B_{0,5}C_2D_{1,5}@T_{95,5}$ .

Zusammensetzung	Einheit	A	B	C	D	T
$A_{0,5}B_{0,5}C_2D_{1,5}@T_{95,5}$	n% [mol%]	0,5	0,5	2	1,5	95,5
	n [mmol]	0,025	0,025	0,1	0,075	4,775
	$V_{Lsg}/m_{Ti}$ [μl]/[mg]	250	250	1000	750	381,5

Die in der Nomenklatur angegebenen Zahlenwerte spiegeln die molaren Anteile in mol% der einzelnen Komponenten wieder. Es soll hier ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass es sich um oxidische Materialien handelt. Die vereinfachte Nomenklatur  $A_{0,5}B_{0,5}C_2D_{1,5}@T_{95,5}$  gibt ausschließlich die molaren Verhältnisse der Kationen untereinander wieder. Die eingesetzte Stoffmenge der jeweiligen Komponente A-T ist Tabelle 5 zu entnehmen. Unter der Annahme der Verwendung 0,1 M Präkursorlösungen ergeben sich hieraus für die Komponenten zu pipettierende Volumina von 250 μl (A), 250 μl (B), 1000 μl (C) und 750 μl (D) und eine Trägereinwaage (T) von 381,5 mg.

### 2.1.1.2 Nomenklatur und Erläuterung der Referenzproben

Die Bestandteile und Zusammensetzung der jeweiligen Referenzprobe sowie deren Nomen-

## Experimenteller Teil

klatur und Beschreibung sind Tabelle 6 zu entnehmen. Die im Folgenden beschriebenen Referenzen wurden über die unter 2.1.1.1 erläuterte robotergestützte Synthesevorschrift durch die Verwendung von Glasgefäßen erhalten und unterscheiden sich einerseits in ihrem Träger *XT*, wobei T für Titandioxid steht, und andererseits in dem Imprägnationsmittel. PT entspricht dem TiO<sub>2</sub> Aeroxide P 25 und HT dem TiO<sub>2</sub> Hombikat UV 100. Die Referenz *VXT* ist ausschließlich mit der Aktivkomponente V auf dem jeweiligen Träger versehen. *WXT* und *MXT* enthalten lediglich die Promotorkomponente W bzw. Mo. Die Referenzen *VWXT* und *VMXT* stehen für die aus der Literatur bekannten Systeme mit Aktiv- (V) und Promotorkomponente (W bzw. Mo).<sup>[231, 311]</sup> *VW/MXT* enthält die Aktivkomponente V und die beiden Promotoren Mo und W zu gleichen Anteilen, jedoch bei halbiertes Beladung der Promotorkomponenten im Vergleich zu *VWXT* bzw. *VMXT*.

Tabelle 6: Erklärung der allgemeinen Kodierung und Nomenklatur der Referenzproben durch Angabe der Zusammensetzung und Beschreibung der Systeme.

Kodierung	Beschreibung	Nomenklatur	Zusammensetzung
XT	Inert-Referenz	PT	Ti <sub>100</sub>
		HT	Ti <sub>100</sub>
VXT	Vanadium als Aktivkomponente ohne Promotor	VPT	V <sub>1</sub> @Ti <sub>99</sub>
		VHT	V <sub>1</sub> @Ti <sub>99</sub>
WXT	Wolfram als Promotor ohne Aktivkomponente	WPT	W <sub>2</sub> @Ti <sub>98</sub>
		WHT	W <sub>2</sub> @Ti <sub>98</sub>
MXT	Molybdän als Promotor ohne Aktivkomponente	MPT	Mo <sub>2</sub> @Ti <sub>98</sub>
		MHT	Mo <sub>2</sub> @Ti <sub>98</sub>
VWXT	Kommerzieller Katalysator Wolfram als Promotor	VWPT	V <sub>1</sub> W <sub>2</sub> @Ti <sub>97</sub>
		VWHT	V <sub>1</sub> W <sub>2</sub> @Ti <sub>97</sub>
VMXT	Kommerzieller Katalysator Molybdän als Promotor	VMPT	V <sub>1</sub> Mo <sub>2</sub> @Ti <sub>97</sub>
		VMHT	V <sub>1</sub> Mo <sub>2</sub> @Ti <sub>97</sub>
VW/MXT	Vanadium als Aktivkomponente Wolfram und Molybdän als Promotor	DVW/MPT	V <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> W <sub>1</sub> @Ti <sub>97</sub>
		DVW/MHT	V <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> W <sub>1</sub> @Ti <sub>97</sub>
-	Referenz nach Chen <i>et al.</i> <sup>[338]</sup>	V <sub>0,1</sub> Ce <sub>5,12</sub> W <sub>2,28</sub> @Ti <sub>92,5</sub> (P)	V <sub>0,1</sub> Ce <sub>5,12</sub> W <sub>2,28</sub> @Ti <sub>92,5</sub>
-	Cu-ausgetauschter Zeolith	Cu-ZSM-5	k. A.
-	geträgertes FeVO <sub>4</sub>	IRZ 1	k. A.
-	FeVO <sub>4</sub>	IRZ 2	FeVO <sub>4</sub>

Als weitere Referenzprobe wurde eine von Chen *et al.*<sup>[338]</sup> publizierte Probe unter Verwendung von PTFE-Bechern und Aeroxide P 25 als Träger mit der Zusammensetzung V<sub>0,1</sub>Ce<sub>5,12</sub>W<sub>2,28</sub>@Ti<sub>92,5</sub> hergestellt. Als Vertreter der Zeolithe wurde ein Cu-ausgetauschter Zeolith (ZSM-5) eines ehemaligen Doktoranden (B. Weidenhof) verwendet. Jedoch existieren keine Angaben bzgl. Austauschgrad etc. IRZ 1 und IRZ 2 stellen Industriereferenzen dar. Bei IRZ 1 handelt es sich um geträgertes FeVO<sub>4</sub> (keine weiteren Angaben zu Beladung oder Träger) und bei IRZ 2 um die trägerfreie Probe.

## 2.1.2 Manuelle Synthesen

### 2.1.2.1 Beladungsreihen der ersten und dritten Generation

#### 2.1.2.1.1 Erste Generation: $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_k@Ti_{100-k}$ (P)

Die Darstellung der Beladungsreihe  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_k@Ti_{100-k}$  (P) erfolgte in zwei unterschiedlichen Syntheseansätzen, wobei k für ein Vielfaches der  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ -Beladung steht und dem molaren Anteil gleichzusetzen ist. Die im Folgenden beschriebene Vorgehensweise war bei den Ansätzen gemein, jedoch unterschieden sie sich in der Art der für die Suspensionen verwendeten Gefäße. So wurden die Proben  $k=0,1-9$  in 5 ml PTFE-Bechern und die Proben  $k=10-80$  bzw. die trägerfreie Probe  $\text{Cu}_{50}\text{V}_{50}$  in 5 ml bzw. 20 ml Rollrandgläsern geschüttelt (siehe 3.5.1).

Es werden 1,2080 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und 0,5849 g  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  in einem 50 ml Messkolben vorgelegt und mit 0,4 M Citronensäurelösungen bis auf 50 ml aufgefüllt. Zur Darstellung der Beladungsreihe  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_kTi_{100-k}$  (P) werden die in Tabelle 8 angegebenen Volumina  $V_{\text{CuV-Lsg}}$  der 0,2 M CuV-Lösung (0,1 M bzgl. der Einzelkomponente Cu bzw. V) in die jeweiligen Gefäße pipettiert. Anschließend wird die Trägermasse  $m_{\text{Ti}}$  hinzugegeben. Als Trägermaterial dient das frische (nicht vorkalziniert)  $\text{TiO}_2$  Aeroxide P 25. Die Probe  $\text{Cu}_{50}\text{V}_{50}$  stellt die trägerfreie Probe mit  $k=100$  mol% dar. Das weitere Vorgehen entspricht der unter 2.1.1.1 beschriebenen allgemeinen Synthesevorschrift.

Tabelle 7: Eingesetzte Volumina der CuV-Präkursorlösung ( $V_{\text{CuV-Lsg}}$ ) und Massen des  $\text{TiO}_2$ -Trägers Aeroxide P 25 ( $m_{\text{Ti}}$ ) zur Darstellung der Beladungsreihe  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_k@Ti_{100-k}$  (P).

k [mol%]	0,1	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$V_{\text{CuV-Lsg}}$ [ml]	0,025	0,125	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,75	2	2,25
$m_{\text{Ti}}$ [mg]	399,1	397,5	395,5	391,5	387,5	383,5	379,5	375,5	371,5	367,5	363,5
k [mol%]	10		20		40		80		100		
$V_{\text{CuV-Lsg}}$ [ml]	2,5		2,5		5		10		10		
$m_{\text{Ti}}$ [mg]	359,6		159,8		119,9		40,0		-		

#### 2.1.2.1.2 Dritte Generation: $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_{1,5})_q@Ti_{100-4,5q}$ (X)

Die Darstellung der Beladungsreihe  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_{1,5})_q@Ti_{100-4,5q}$  (X) erfolgte innerhalb eines Syntheseansatzes, wobei q für ein Vielfaches der  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_{1,5}$ -Beladung steht. Es werden drei Präkursorlösungen in 50 ml Messkolben angesetzt. Hierzu werden 1,2080 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und 0,5849 g  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  zusammen in einem der Kolben vorgelegt. In zwei weiteren separaten Kolben werden 8,6844 g  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bzw. 3,9194 g  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$  eingewogen und jeweils mit den entsprechend konzentrierten Citronensäurelösungen (0,4 mol/l bzw. 0,8 mol/l bzw. 0,6 mol/l) auf 50 ml aufgefüllt. Zur Darstellung der einzelnen Katalysatoren werden die in Tabelle 8 angegebenen Volumina  $V_{\text{Lsgen}}$  der 0,2 M CuV-Lösung (0,1 M bzgl. der Einzelkomponente Cu bzw. V), 0,4 M Ce-Lösung und 0,3 M W-Lösung in 5 ml PTFE-Becher pipettiert. Das weitere Vorgehen entspricht der unter 2.1.1.1

aufgezeigten allgemeinen Synthesevorschrift, wobei das Trägermaterial entsprechend dem in Abbildung 30 wiedergegebenen Temperaturprogramm vorkalziniert wurde. Als Träger wird zum einen das TiO<sub>2</sub> Aeroxide P 25 (X=P) und zum anderen das TiO<sub>2</sub> Hombikat UV 100 (X=H) eingesetzt, sodass sich die zwei Beladungsreihen (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>W<sub>1,5</sub>)<sub>q</sub>@Ti<sub>100-4,5q</sub> (P) und (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>W<sub>1,5</sub>)<sub>q</sub>@Ti<sub>100-4,5q</sub> (H) ergeben. Die verwendete Menge des jeweilig eingesetzten Trägers m<sub>Ti</sub> ist Tabelle 8 zu entnehmen. Neben den geträgerten Materialien wird eine trägerfreie Probe Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub> hergestellt.

Tabelle 8: Eingesetzte Volumina der einzelnen Präkursurlösungen (V<sub>Lsgen</sub>) und Masse des jeweilig verwendeten TiO<sub>2</sub>-Trägers (m<sub>Ti</sub>) zur Darstellung der Beladungsreihen (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>W<sub>1,5</sub>)<sub>q</sub>@Ti<sub>100-4,5q</sub> (P) und (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>W<sub>1,5</sub>)<sub>q</sub>@Ti<sub>100-4,5q</sub> (H).

q [-]	0,1	0,5	0,7	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V <sub>Lsgen</sub> [ml]	0,025	0,125	0,175	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,75	2	2,25	2,5
m <sub>Ti</sub> [mg]	397,7	390,5	386,9	381,5	363,5	345,6	327,6	309,6	291,6	273,7	255,7	237,7	219,7

### 2.1.2.2 Hochskalierte Ansätze der Proben Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>@Ti<sub>98</sub>, Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>@Ti<sub>94</sub> und Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub>

Der Gesamtansatz der Katalysatoren Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>@Ti<sub>98</sub> (P), Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>@Ti<sub>94</sub> (P) und Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub> (P) jeweils auf das Zehnfache erhöht und beträgt somit 50 mmol. Es werden drei Präkursurlösungen in 25 ml Messkolben angesetzt. Hierzu werden 0,6040 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O und 0,2924 g NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> zusammen in einem der Kolben vorgelegt. In separaten Kolben werden 4,3422 g Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O bzw. 1,9597 g (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>H<sub>2</sub>(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub> eingewogen und jeweils mit den entsprechend konzentrierten Citronensäurelösungen (0,4 mol/l bzw. 0,8 mol/l bzw. 0,6 mol/l) auf 25 ml aufgefüllt. Zur Darstellung der einzelnen Katalysatoren werden die in Tabelle 9 wiedergegebenen Volumina V<sub>i</sub> der 0,2 M CuV-Lösung (0,1 M bzgl. der Einzelkomponente Cu bzw. V), 0,4 M Ce-Lösung und 0,3 M W-Lösung manuell in 25 ml PTFE-Becher pipettiert. Als Träger wird das TiO<sub>2</sub> Aeroxide P 25, welches nach dem in Abbildung 30 illustrierten Temperaturprogramm vorkalziniert wurde, verwendet. Die Einwaage des Trägers m<sub>Ti</sub> ist ebenfalls Tabelle 9 zu entnehmen. Das weitere Vorgehen wird analog der unter 2.1.1.1 beschriebenen allgemeinen Synthesevorschrift durchgeführt.

Tabelle 9: Eingesetzte Volumina der CuV-, Ce- und W-Präkursurlösungen (V<sub>i</sub>) und Masse des verwendeten TiO<sub>2</sub>-Trägers Aeroxide P 25 (m<sub>Ti</sub>).

Probe	V <sub>CuV</sub> [ml]	V <sub>Ce</sub> [ml]	V <sub>W</sub> [ml]	m <sub>Ti</sub> [g]
Cu <sub>1</sub> V <sub>1</sub> @Ti <sub>98</sub> (X)	5	-	-	3,9151
Cu <sub>1</sub> V <sub>1</sub> Ce <sub>4</sub> @Ti <sub>94</sub> (X)	5	5	-	3,7553
Cu <sub>1</sub> V <sub>1</sub> Ce <sub>4</sub> W <sub>3</sub> @Ti <sub>91</sub> (X)	5	5	5	3,6355

## 2.2 Aufbau der zur katalytischen Testung verwendeten Anlagen

### 2.2.1 Gesamtaufbau der Versuchsanlage

In Abbildung 31 ist der finale schematische Aufbau der verwendeten Versuchsanlage zur Testung der synthetisierten SCR-Katalysatoren wiedergegeben (gepunktete Darstellung zeigt das ursprüngliche Setup des *HT*-Screeningsystems (siehe 3.5.3.1)). Der Aufbau stellt eine Kombination des in 2.2.1.2 vorgestellten *HT*-Screeningsystems, hier „x,y,z-Einheit“, und dem zur Validierung verwendeten konventionellen Anlagenteil, der aus einem Strömungsrohrreaktor besteht, dar.

Links befindet sich die Gasversorgung, die aus den Eduktgasen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{O}_2$ , den zusätzlichen Kalibrationsgasen  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  und den Trägergasen He bzw. Ar besteht (Reinheiten der Gase sind dem Chemikalienverzeichnis im Anhang (6.2) zu entnehmen). Die Dosierung und Regelung der Gase wird über die jeweiligen Massendurchflussregler (MFC) entweder mittels der Software FlowDDE<sup>[445]</sup> und FlowView<sup>[446]</sup> von Bronkhorst oder durch selbst programmierte LabVIEW-Programme<sup>[447-449]</sup> (siehe 3.4.1 und 3.4.2) gesteuert. Der MFC „ $\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$ “ kann durch einen vorgeschalteten Dreiwegehahn entweder mit  $\text{N}_2\text{O}$  (Kalibrierung des FT-IR-Spektrometers) oder Ar (*HT*-Screeningbetrieb (Setup 1: siehe 3.5.3.1)) versorgt werden. Die Einspeisung des Sauerstoffs erfolgt über zwei MFC mit unterschiedlichen Maximalflüssen. Während der MFC „ $\text{O}_2$ -2“ (5 ml/min) zur Dosierung des Sauerstoffs für das *HT*-Screening verwendet wird, dient der MFC „ $\text{O}_2$ -1“ (12 ml/min) zur Sauerstoffdosierung bei konventionellen Messungen. Nach Durchgang der Gase durch die nachgeschalteten Absperrhähne werden die Gase zusammengeführt und gemischt. Der darauffolgende Dreiwegehahn führt das trockene Gasgemisch entweder direkt zum adaptierten *HT*-Screeningsystem oder in die CEM-Einheit (engl.: *Controlled Evaporator Mixer*). Hier kann das trockene Eduktgasgemisch optional mit Wasserdampf beaufschlagt werden. Die Versorgung des MFC „ $\text{H}_2\text{O}$ “ mit flüssigem entionisiertem Wasser wird durch einen mit Wasser gefüllten Druckbehälter sichergestellt. Zum Druckaufbau wird He und ein Druckminderer verwendet. Durch die Zusammenführung des Eduktgasstroms (mindestens 50 ml/min notwendig) und des flüssigen Wassers wird dieses hin zur CEM-Einheit transportiert, anschließend verdampft und mit dem Eduktgas gemischt. Der Ablass des Wasserreservoirs dient gleichzeitig zur Befüllung des Behälters. Das (nasse) Gasgemisch wird weiter durch den zweiten Dreiwegehahn entweder zum *HT*-Screeningtool oder direkt durch das Strömungsrohr zur Validierung eines Katalysators geleitet. Alle Gasleitungen nach Durchgang der CEM-Einheit sind beheizt (rot dargestellt), um einerseits ein Kondensieren des Wasserdampfs zu vermeiden und andererseits den Eduktgasstrom vorzuwärmen. Nach dem katalytischen Umsatz des Eduktgases in der x,y,z-Einheit wird das Produktgas entweder zur Analyse der Gaskomponenten in das QMS (Setup 1) geführt oder durch ein Pump-MFC-System zu der Gasmesszelle des FT-IR-Spektrometers (Setup 2: Abschnitt 3.5.3.2 und Setup 3: Abschnitt 3.5.3.3) transportiert.

## Experimenteller Teil

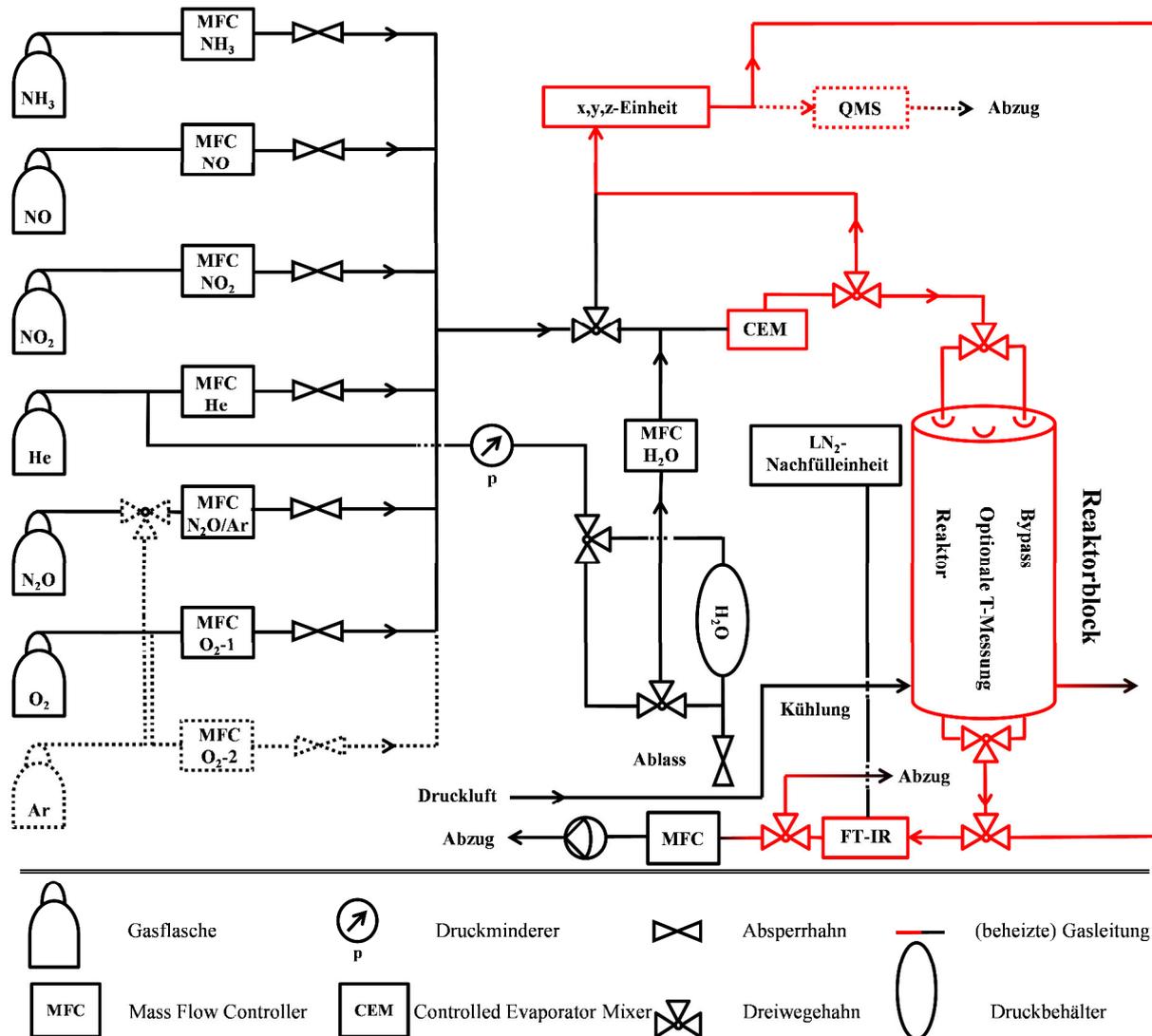


Abbildung 31: Finaler, schematischer Aufbau der aus Strömungsrohr und HT-Screeningeinheit kombinierten Versuchsanlage (gepunktete Bauteile entsprechen dem ursprünglichen HT-Screeningaufbau (Setup 1 siehe 3.5.3.1)).

Zur Validierung der Screeningergebnisse wird das Eduktgas am zweiten Dreivegehahn in den konventionellen Teil der Anlage geführt und dort über einen dritten Dreivegehahn entweder durch ein Strömungsrohr, in dessen Mitte (12,2 cm vom unteren Schliffbeginn) sich die Katalysatorschüttung befindet (Reaktor), oder durch ein leeres Strömungsrohr (Bypass) geleitet. Beide Strömungsrohre werden von einem Messingblock mit drei durchgängigen Bohrungen (siehe 2.2.1.1) umgeben und durch eine darin eingelassene Heizpatrone auf die jeweilige Reaktionstemperatur gebracht. Die Temperaturüberwachung kann entweder durch Positionierung eines Thermoelements in einem dritten Strömungsrohr (Optionale T-Messung) oder in dem Katalysatorbett erfolgen. Die Strömungsrohre bestehen aus Borosilikatglas. Nach Durchgang gelangt die Gasmischung zur Quantifizierung der Analyten in die Gasmesszelle des FT-IR-Spektrometers. Der Messingzylinder (Reaktorblock) besitzt eine mit Druckluft betriebene aktive Kühlung und kann manuell bzw. automatisch zu- und abgeschaltet werden.

Abbildung 32 (links) zeigt einen Ausschnitt des in Abbildung 31 schematisch dargestellten Gesamtaufbaus. Illustriert ist die Anlagenkombination aus Screening- und Validierungseinheit (Gasversorgung nicht dargestellt). Abbildung 32 (rechts) zeigt das verwendete FT-IR-Spektrometer Vertex 70 mit der installierten Gasmesszelle sowie die Flüssigstickstoffnachfülleinheit für den Detektor.



Abbildung 32: Lichtbild des Realaufbaus der Gesamtanlage ohne Gasversorgung (links) und der FT-IR-Analytik mit LN<sub>2</sub>-Nachfülleinheit (rechts).

### 2.2.1.1 Aufbau der Reaktorblockeinheit mit aktiver Druckluftkühlung

Bei der Planung des konventionellen Anlagenteils wurde u. a. die Reaktorblockeinheit neu konzipiert. Abbildung 33 (links) zeigt das Volumenmodell der Reaktorblockeinheit, dessen Realbau in Abbildung 33 (rechts) dargestellt ist. Diese besteht aus einem Standfuß, einem Mittelteil und dem eigentlichen Reaktorblock sowie den Abstandshaltern zwischen den genannten Teilen. Standfuß und Block sind aus Messing gefertigt, während der Mittelteil aus Edelstahl besteht.

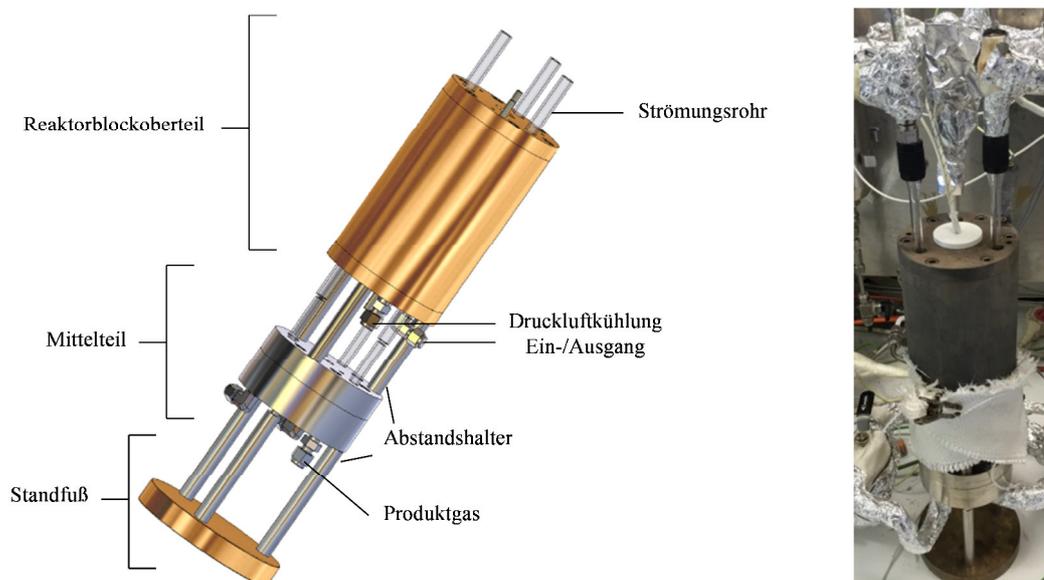


Abbildung 33: Volumenmodell der Reaktorblockeinheit (links) und Realbau (rechts).

Die am Mittelteil installierten Übergangsstücke (siehe Volumenmodell bzw. Explosionszeichnung in Abbildung 34) haben die Aufgabe, das Reaktionsgas nach Durchgang des Strömungsrohrs in die Analytikleitung zu überführen. Die am Reaktorblockoberteil befestigten Übergangsstücke übernehmen die Zu- und Abfuhr der Druckluft für die aktive Kühlung. Die drei axialen Bohrungen in einem Winkel von  $120^\circ$  dienen der Führung der drei Strömungsrohre. Diese werden über ein weiteres aus Glas bestehendes Schliffadaptionstück verlängert und so mit dem Mittelteil verbunden. Zur Abdichtung dieser Adaptionstücke werden O-Ringe verwendet, welche sich zwischen den beiden Bestandteilen des Mittelteils befinden. Rot dargestellt sind die Heizpatronen für den Mittelteil und den Reaktorblock. Letzterer besteht aus insgesamt drei Teilen. Der mittlere Teil beinhaltet die Bohrungen für die Druckluftkanäle und bildet mit dem Deckel und dem Boden, welche als Dichtung fungieren, einen zwölffachen mäanderartigen Kanalverlauf. Der gesamte Aufbau wird durch die dargestellten Innensechskantschrauben und das Eigengewicht zusammengehalten. Im oberen Bereich ist die mit Glasseidenband und Aluminiumfolie isolierte Anbindung der Glasreaktoren an die Gasleitung nach dem dritten Dreiwegehahn zu erkennen (siehe Abbildung 31 bzw. Abbildung 33 (rechts)). Um einen Wärmeverlust zu vermeiden, wird während einer Messung der Bereich zwischen Reaktorblock und Mittelteil mit einer Glasseidenmatte und der Bereich zwischen Gasleitungsanbindung und Reaktorblockoberteil mit Aluminiumfolie isoliert.

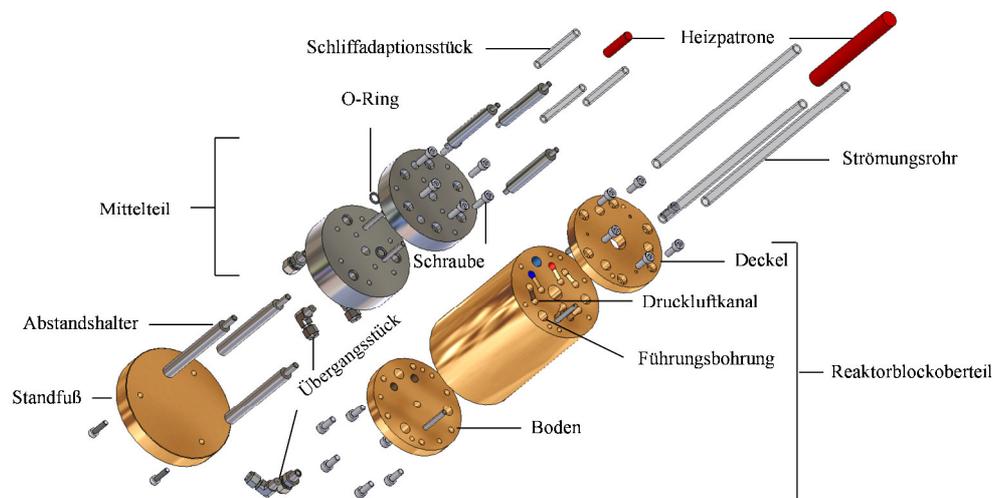


Abbildung 34: Explosionszeichnung des Volumenmodells der Reaktorblockeinheit; dargestellt sind Standfuß, Mittelteil und Reaktorblockoberteil und die einzelnen Bestandteile des Gesamtaufbaus.

### 2.2.1.2 Aufbau des *HT*-Screeningsystems (Setup 1)

Bei dem verwendeten *HT*-Screeningsystem handelt es sich um eine motorgesteuerte x,y,z-Einheit, auf deren Plattform ein beheizbarer Korpus installiert ist. In Abbildung 35 (rechts) ist ein vertikaler Schnitt durch den Korpus, die Hohlzylinder und deren Halterung des *HT*-Screeningsystems dargestellt. Der aufgesetzte Korpus besteht aus einer Edelstahlbodenplatte (hellgrau), die von einem ca. 1 mm dicken Edelstahlblech (dunkelgrau) umgeben ist.

## Experimenteller Teil

Zwei keramische Duratec<sup>®</sup>-Platten auf Basis von Calciumsilikat (gelb) wirken dem Wärmeverlust in Richtung Bodenplatte entgegen. Das kreisrunde Hezelement (rot) ist zur Fixierung in eine Edelstahlwanne (weiß) eingelassen, die mit Glasseidenwolle hin zur Wandung des Korpus wärmeisoliert ist. Das Hezelement wird durch eine weitere Edelstahlwanneneinheit (dunkelgrau), die als Aufnahme für die Edelstahlbibliotheksplatte (hellgrau) dient, von dem Bibliotheksraum getrennt. Der gesamte Hohlraum ist mit Glasseidenwolle gefüllt. Der bisher beschriebene Aufbau wird durch vier Edelstahlstäbe mit jeweils zwei Innengewinden an den Stirnseiten der Stäbe mit Schrauben fixiert.

In die kreisrunde Vertiefung der oberen Wanneneinheit wird die Edelstahlbibliothek mit hexagonalem konischem Bohrungsmuster eingelassen und über zwei Stifte gegen Verrutschen gesichert. Hierbei muss v. a. auf eine von Schmutz und Staub befreite, plane Auflagefläche geachtet werden, um einen gleichmäßigen Wärmeübergang garantieren zu können. Auf die Bibliothek wird ein Maskensystem mit ebenfalls hexagonalem Muster aufgebracht, welches aus drei Teilen besteht. Direkt auf der Bibliothek liegt (optional) eine Graphit-Maske (dunkelgrau) mit identischen Abmessungen wie die Edelstahlbibliotheksplatte und einer Höhe von ca. 1 mm auf. Auf diese Graphitmaske wird eine weitere Macor<sup>®</sup>-Glaskeramik-Maske mit einer Dicke von ca. 10 mm aufgesetzt, die zum einen als Reaktionsraum und zum anderen als Wärmeisolator zu den Seiten hin dient. Als letzte Maske wird ein Edelstahldeckel zur Fixierung der darunterliegenden Masken und Bauteile aufgeschraubt.

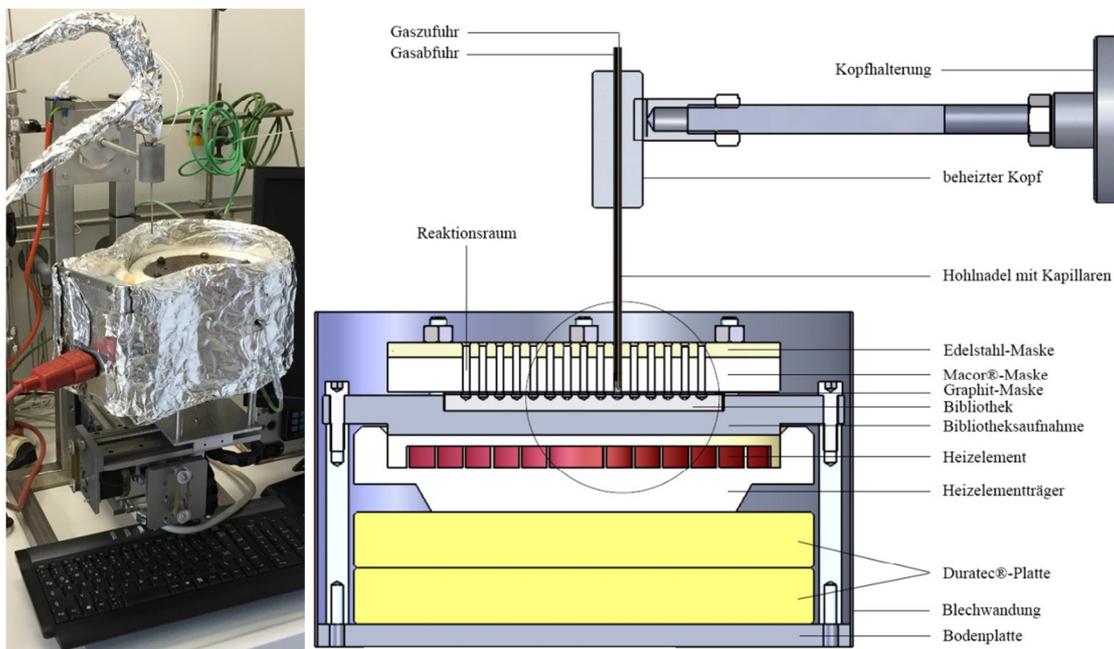


Abbildung 35: Lichtbild des realen Aufbaus (links) und vertikaler Schnitt durch den Korpus der HT-Screeningeinheit (Setup 1) sowie Markierung des in Abbildung 36 rechts dargestellten Ausschnittes (rechts).

Zwischen dem beschriebenen Maskensystem und dem umgebenden Korpus wird mit Glasseidenband umwickelte Glasseidenwolle positioniert, um eine Wärmeabstrahlung zu vermeiden. Der äußere Korpus ist mit Glasseidenwolle und Aluminiumfolie gegen Wärmeverlust isoliert.

Das K-Typ-Thermoelement befindet sich seitlich in der Edelstahleinheit, die als Träger für die Bibliothek dient. Der gesamte Aufbau ist auf einer von drei Stellmotoren gesteuerten Platte fixiert, die eine Bewegung der Bibliothek in x-, y- und z-Richtung ermöglichen.

Der über eine Gewindestange an einem Gestell festinstallierte, aus Aluminium bestehende Zylinder (Abbildung 35 (rechts) und Abbildung 36 (links) im Detail) ist mittels einer eingelassenen Heizpatrone sowie eines Thermoelements beheizbar und dient als Halterung für die Hohnadel. Entlang der Rotationsachse des zylindrischen Kopfes befindet sich eine ca. 10 cm lange Hohnadel, an deren Ende drei seitliche, rechteckige Aussparungen in einem Winkel von jeweils  $120^\circ$  vorhanden sind. Durch die Hohnadel sind zwei Kapillaren geführt (Abbildung 36 (links)). Die erste Kapillare, deren Ende mit dem unteren Ende der Hohnadel abschließt, dient der Eduktgasversorgung. Die zweite Kapillare liegt ca. 5 mm höher am oberen Ende der drei Aussparungen und dient zur Abfuhr des Reaktionsgases zur Analyseeinheit. Diese Anordnung ermöglicht die Adaption unterschiedlicher Analysetechniken wie FT-IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie oder Gaschromatographie, die entweder einzeln oder parallel betrieben werden können (optionale dritte Kapillare). Der hier beschriebene Aufbau der Gasversorgung entspricht dem ursprünglichen Aufbau des Screeningsystems (Setup 1)<sup>[450-452]</sup>, der im Verlauf der Arbeit optimiert wurde (siehe Abschnitt 3.5.3 Abbildung 60). Abbildung 36 (rechts) gibt den in Abbildung 35 (rechts) markierten Bereich vergrößert wieder und illustriert die einzelnen Reaktionsräume, die Katalysatorpositionierung und die Dimensionen von Hohnadel und Reaktionsraum. Die Steuerung der x,y,z-Einheit, Regelung der Temperatur und die Verwaltung von Verweilzeiten in und über einem jeweiligen Reaktionsraum erfolgen über den angeschlossenen Computer und die Software IR TestRig<sup>[453]</sup>.

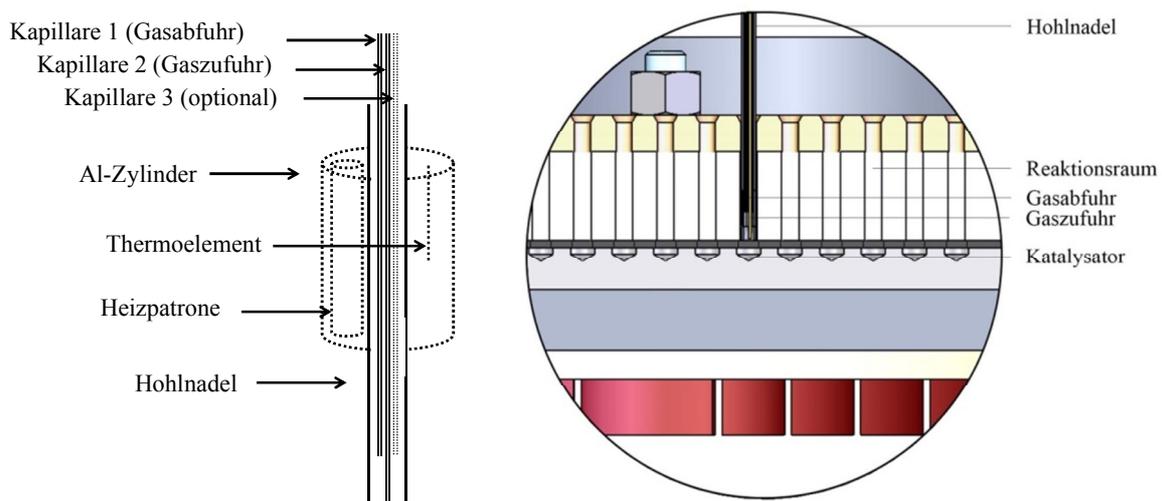


Abbildung 36: Detaillierte schematische Zeichnung der Hohnadel und -halterung (links) sowie vergrößerter Ausschnitt des in Abbildung 35 markierten Bereichs (rechts) des *HT*-Screeningsystems (Setup 1).

## **2.3 Kalibration des FT-IR-Spektrometers**

Zur Kalibrierung des Spektrometers (Gerätedetails siehe 2.10.4) werden die Gase über den Bypass der Reaktorblockeinheit geleitet. Um eine eventuelle Bildung bzw. Ablagerung von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  zu vermeiden, werden der Reaktorblock, Reaktorfuß sowie die Leitung bis zur Gasmesszelle (siehe Abbildung 31) auf eine Temperatur von  $190\text{ }^\circ\text{C}$  geheizt. Das Hintergrundspektrum und die Kalibrationsprobenspektren werden bei einer Gasmesszellentemperatur von  $180\text{ }^\circ\text{C}$  und einem Gesamtvolumenstrom von  $60\text{ ml/min}$  aufgenommen, sodass bei den gewählten Spülzeiten eine Kontamination des Gasstroms durch Desorption von im vorhergehenden Arbeitsschritt an den Wänden adsorbierten Gaskomponenten ausgeschlossen werden kann. Das Hintergrundspektrum wird in He aufgenommen. Pro Kalibrationsprobe werden zehn Spektren aufgenommen. Um statistische Signalschwankungen minimieren zu können, wird eine Messzeit von 64 Scans pro Probenspektrum bzw. 128 Scans für ein Hintergrundspektrum gewählt. Der spektrale Wellenzahlenbereich erstreckt sich von  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $850\text{ cm}^{-1}$ . Nach Auffüllen des Detektors mit flüssigem Stickstoff werden 30 min abgewartet, bevor die erste Aufnahme eines Spektrums gestartet wird. Hintergrund- und Kalibrationsprobenspektren werden in Transmission gemessen. Das resultierende Differenzspektrum wird durch Quotientenbildung in Absorption wiedergegeben.

### **2.3.1 Aufnahme der Kalibrationsspektren mit einer spektralen Auflösung von $4\text{ cm}^{-1}$ (Kalibration 1)**

Die Spektren der ersten Kalibration werden mit einer spektralen Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Das Einstellen der Gasversorgung und die Messung von Hintergrundspektrum und Probenspektren erfolgen manuell. Die Wartezeit zwischen Einstellen der Gasmischung und Beginn der spektroskopischen Messung beträgt 10 min. Es werden 100 Kalibrationsproben aufgenommen (siehe Tabelle 21 Anhang (6.1)).

### **2.3.2 Aufnahme der Kalibrationsspektren mit einer spektralen Auflösung von $0,5\text{ cm}^{-1}$ (Kalibrationen 2-4)**

Die Spektren der Kalibrationen 2-4 werden mit einer spektralen Auflösung von  $0,5\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Messung des Hintergrundspektrums erfolgt manuell. Das Einstellen der jeweiligen Kalibrationsprobengasmischung und die spektroskopische Aufnahme ist automatisiert (siehe 3.4.2). Die Wartezeit zwischen Einstellen der Gasmischung und Beginn der spektroskopischen Messung beträgt 5 min. Es werden insgesamt 45 Kalibrationsproben aufgenommen (vgl. Tabelle 22 Anhang (6.1)). Diese bestehen ausschließlich aus jeweils einem Analytgas und dem Trägergas He. Zusätzlich wird eine Nullprobe in He aufgenommen.

## 2.4 Probenvorbereitung zur katalytischen Messung

### 2.4.1 Screening

#### 2.4.1.1 Konventionelle Bibliotheksplattenfüllmethode

Das gemörserte Probenpulver wird mittels Spatel in die jeweilige Bohrung der Bibliotheksplatte überführt und mit dem Spatellöffel angedrückt. Der Vorgang wird so oft wiederholt, bis die Probenoberfläche mit der Bibliotheksplattenoberfläche abschließt. Überschüssiges Material außerhalb der Bohrung wird mit Hilfe einer Saugvorrichtung und Wattestäbchen entfernt. Es werden keine speziellen Siebfraktionen verwendet und das Material wird unverdünnt eingesetzt. Jede Probe wird einmal bzw. dreimal aufgetragen (im jeweiligen Abschnitt erwähnt).

#### 2.4.1.2 Neu entwickelte Bibliotheksplattenfüllmethode

In Abbildung 37 (links) ist das Arbeitsmaterial, welches zur Befüllung der Bibliotheksplatten verwendet wird, illustriert. Auf eine Messingunterlage mit vier Innengewinden werden die Bibliotheksplatte und eine PEEK-Maske mit identischem hexagonalem Lochmuster aufgebracht und anschließend verschraubt.

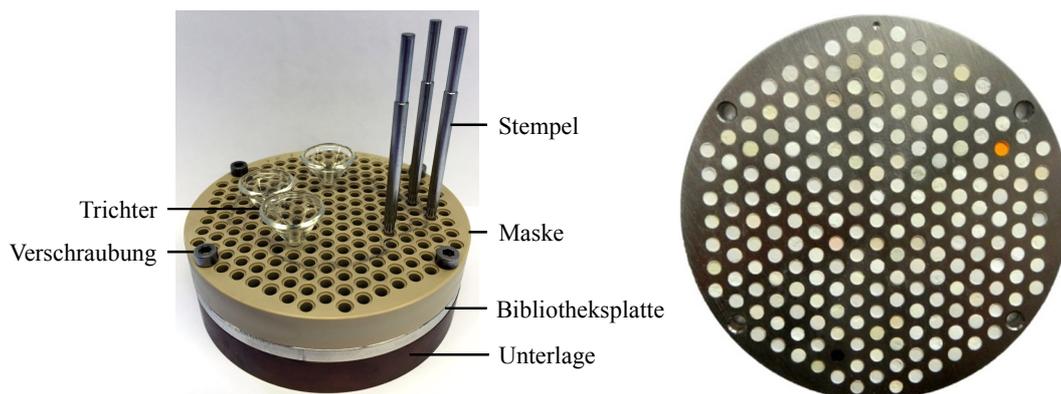


Abbildung 37: Lichtbilder des zur Bibliotheksbefüllung verwendeten Aufbaus und der benötigten Utensilien (links) und eine mit der neu entwickelten Methode befüllte Bibliotheksplatte der ersten Generation (rechts).

Die Glastrichter werden in die jeweiligen Vertiefungen eingelassen und mit einer leicht gehäuft Spatelspitze des gemörserten Materials befüllt. Es werden keine speziellen Siebfraktionen verwendet und das Material wird unverdünnt eingesetzt. Aufgrund der räumlichen Begrenzung durch die Maske gelangt das Material ausschließlich in die Bibliotheksbohrung. Nach Befüllung aller Positionen werden Edelstahlstempel langsam in die Vertiefungen eingelassen und manuell mit einem gleichmäßigen Anpressdruck komprimiert. Anschließend wird die Maske abgenommen und überschüssiges Material durch Absaugen entfernt. Es erfolgt ein einfacher bzw. dreifacher Auftrag der jeweiligen Probe. Die Proben werden in einer zufälligen Reihenfolge aufgebracht.

### 2.4.2 Validierung

Die gemörserten Proben werden für 10 min automatisiert auf einer Rüttelplatte gesiebt. Die Siebfraktion 100-200  $\mu\text{m}$  wird für die katalytische Messung verwendet. Es werden 20 mg Katalysatorpulver und 40 mg Quarzsand (Siebfraktion 100-200  $\mu\text{m}$ ) eingewogen und in einem GC-Vial miteinander vermischt. Die Katalysator-Sand-Mischung wird über einen Glastrichter in den Strömungsrohrreaktor auf ein Glaswollebett in einer Höhe von 12,2 cm (Bezugspunkt: Schliffunterkante) überführt.

### 2.5 Interpolation von Daten

Zur farbkodierten Darstellung von Werten wie z. B. Temperatur oder Analytkonzentration in Abhängigkeit der x,y-Position einer Bibliotheksplatte sowie bspw. Umsätze in Abhängigkeit der Temperatur und Beladung von geträgerten Systemen bei konventionellen Messungen wird zur Interpolation von Datenpunkten die Methode nach Renka-Cline<sup>[454]</sup> verwendet. Die Interpolation und Darstellung erfolgt mit Hilfe der Software OriginPro<sup>[455]</sup> der Firma OriginLab. Die Messpunkte sind in den jeweiligen Grafiken gekennzeichnet.

### 2.6 Fehlerberechnung

Die Berechnung der Fehlergrenze  $\Delta y$  einer Größe  $y(x_1, x_2, \dots)$ , welche von mehreren fehlerbehafteten Eingangsgrößen  $x_i$  mit einem jeweiligen Fehler von  $\Delta x_i$ , abhängt wird nach Gleichung (57) berechnet.

$$\Delta y = \left| \frac{\partial y}{\partial x_1} \right| \cdot \Delta x_1 + \left| \frac{\partial y}{\partial x_2} \right| \cdot \Delta x_2 + \dots \quad (57)$$

Die Fehler  $\Delta x_i$  ergeben sich hierbei aus der Standardabweichung mehrfacher Messungen der Eingangsgröße  $x_i$  oder bei bspw. Umrechnung bzw. Normierung aus den zuvor berechneten Fehlern.

## 2.7 Katalytische Messung

$\text{NO}_x$ -Umsatz und  $\text{DeNO}_x$ -Aktivität werden in dieser Arbeit synonym verwendet, wobei  $\text{NO}_x$  die Analyten  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  beinhaltet.

### 2.7.1 Screening

Die Probenvorbereitung entspricht der in 2.4.1.2 beschriebenen Methode. Die Katalysatoren werden auf eine Edelstahlbibliotheksplatte mit 207 Vertiefungen aufgetragen (Abbildung 37 (rechts)). Abbildung 38 gibt den reduzierten Bereich (schwarz gefüllte Punkte) wieder in dessen Vertiefungen die Pulverproben gefüllt werden, welcher sich aus Vorversuchen ergibt (vgl. 2.8.1, 2.8.2 und 2.8.4) und bei angemessener Probenzahl (80 Proben) verwendet wird.

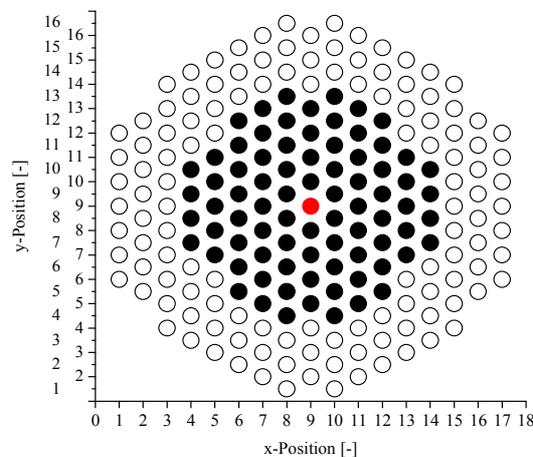


Abbildung 38: Schematische Darstellung der mit Katalysator befüllten Bibliothekspositionen (schwarze kompakte Positionen geben den reduzierten Messbereich bei angemessener Probenzahl wieder) und des zur Eduktgasbestimmung genutzten Reaktionsraums bei 9,9 (rot).

Die leere Position 9,9 (rot) dient der Bestimmung der Eduktgaszusammensetzung. Je nach Anzahl der Proben wird ein einfacher (Bibliotheken 1a-c) bzw. dreifacher Auftrag einer einzelnen Probe gewählt. Die Messung erfolgt bei mittleren Screeningtemperaturen von  $200\text{ °C}$  und  $300\text{ °C}$  (Temperaturmittel über die gesamte Bibliotheksplatte siehe 2.8.1). Die Entfernung zwischen Katalysatoroberfläche und Hohnadelende beträgt  $3\text{ mm}$  (wenn nicht anders angegeben). Die Hohnadel befindet sich  $10\text{ min}$  innerhalb und  $3\text{ min}$  außerhalb eines Reaktionsraumes (wenn nicht anders angegeben). Die ungefähre Messzeit einer Bibliothek ergibt sich nach Gleichung (58).

$$t_{\text{mess}} = \frac{n \cdot t_{\text{in}} \cdot t_{\text{out}}}{60\text{ min/h}} \quad (58)$$

$t_{\text{mess}}$ : Gesamtmesszeit einer Bibliotheksplatte [h]

$n$ : Anzahl der zu vermessenden Positionen [-]

$t_{\text{in}}$ : Zeit innerhalb eines Reaktionsraums [min]

$t_{\text{out}}$ : Zeit außerhalb eines Reaktionsraums [min]

### **2.7.1.1 Screening mittels robotergesteuerter, orts aufgelöster Massenspektrometrie (Setup 1)**

Zur kontinuierlichen Gasanalyse wird das Quadrupol-Massenspektrometer der Firma Pfeiffer Vacuum GmbH des Typs QMS 200 M2 Prisma<sup>TM</sup> verwendet (Gerätedetails und Messparameter siehe 2.10.1). Eingangs- und Ausgangsvolumenstrom betragen jeweils 10 ml/min. Das Eduktgasgemisch besteht aus 1000 vppm NH<sub>3</sub>, 1000 vppm NO, 8 Vol% O<sub>2</sub> und Ar als Trägergas. Ar dient gleichzeitig als inerter, interner Standard zur Messwertkorrektur der Analyten. Die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität wird, wenn nicht anders erwähnt, nach Gleichung (73) im Anhang (6.1) berechnet.

### **2.7.1.2 Screening mittels robotergesteuerter, orts aufgelöster FT-IR-Spektroskopie (Setup 2 und 3)**

Zur Gasanalyse werden das FT-IR-Spektrometer Vertex 70 und eine Gasmesszelle (Typ 1016025) der Firma Bruker Optik GmbH verwendet. Die spektroskopische Messung läuft kontinuierlich und zeichnet einen Wellenzahlenbereich von 4000-850 cm<sup>-1</sup> auf. Pro Spektrum werden bei einer Gasmesszellentemperatur von 180 °C 20 Scans durchgeführt mit einer spektralen Auflösung von 0,5 cm<sup>-1</sup>. Das Hintergrundspektrum wird in He aufgenommen. Als Analyten werden NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O detektiert. Eingangs- und Ausgangsvolumenstrom variieren von 10-60 ml/min (im jeweiligen Abschnitt erwähnt). Das Eduktgasgemisch enthält 1000 vppm NH<sub>3</sub>, 1000 vppm NO, 8 Vol% O<sub>2</sub> und He als Trägergas. Die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität wird, wenn nicht anders erwähnt, nach Gleichung (65) im Anhang (6.1) berechnet.

## **2.7.2 Messung im Strömungsrohrreaktor**

### **2.7.2.1 Konventionelle Messung im Strömungsrohr unter Standardmessbedingungen**

Der Begriff „Standardmessbedingung“ bezieht sich auf die gewählte Eduktgaszusammensetzung, das Temperaturprofil und den Volumenstrom, welche im Folgenden erläutert werden. Die Bestimmung der katalytischen Aktivität erfolgt in einem Festbett-Strömungsrohrreaktor (Beschreibung der Anlage und Probenvorbereitung siehe 2.2.1 bzw. 2.4.2). Die Katalysator-Sand-Mischung wird in das Strömungsrohr aus Borosilikatglas mit einem Außendurchmesser von ca. 6 mm gegeben. Die Schütthöhe des reinen Katalysators beträgt 1 mm (Sand-Proben-Mischung: 2 mm). Aus der Schütthöhe und einem Gesamtgasvolumenstrom von 60 ml/min ergibt sich eine volumen- (GHSV) bzw. massenbezogene bzgl. NO (WHSV<sub>NO</sub>) Gasgeschwindigkeit von ca. 130000 h<sup>-1</sup> bzw. ca. 0,23 h<sup>-1</sup>. Die Reaktionstemperatur wird über ein im verdünnten Katalysatorbett befindliches K-Typ-Thermoelement überwacht und über eine Temperaturkontrolleinheit LR 316 von JUMO geregelt. Die Gasleitung zwischen CEM-Einheit und Reaktoreingang wie auch Bypass werden auf einer Temperatur von 150 °C gehalten. Die Temperaturen der Gasleitung von Reaktorausgang bis hin zur Gasmesszelle und des Reaktorfußes betragen 190 °C. Zur Analyse des Reaktionsgases

wird das FT-IR-Spektrometer Vertex 70 und eine speziell von der Firma Bruker Optik GmbH angefertigte Gasmesszelle verwendet (Gerätedetails siehe 2.10.4). Der Probenraum der Gasmesszelle wird auf eine Messtemperatur von 180 °C eingestellt. Bei der katalytischen Untersuchung mittels Strömungsrohrreaktor wird nicht für jede einzelne Katalysator-Untersuchung die Eduktgaszusammensetzung spektroskopisch bestimmt. Dieser Umstand ergibt sich aus der Tatsache, dass aufgrund der Notwendigkeit einer Beheizung des Dreiwegehahns nach Reaktorausgang auf Temperaturen von 190 °C keine automatische Ventilsteuerung möglich ist. Vor Beginn und nach Beendigung einer Messreihe wird jedoch separat die Eduktgaszusammensetzung überprüft und für die während einer Messreihe untersuchten Katalysatoren gemittelt. Umsätze, Selektivitäten, Ausbeuten und Reduktionsmittelverbrauch (RMV) werden, wenn nicht anders erwähnt, nach den Gleichungen (65)-(72) im Anhang (6.1) berechnet.

Der in Abbildung 39 dargestellte und im Nachfolgenden beschriebene Messprozess eines Katalysators erfolgt über die Softwareprogramme LabVIEW,<sup>[447, 449]</sup> Macro Toolworks,<sup>[456]</sup> Pump Monitor<sup>[457]</sup> und OPUS<sup>[458]</sup> vollkommen automatisiert.

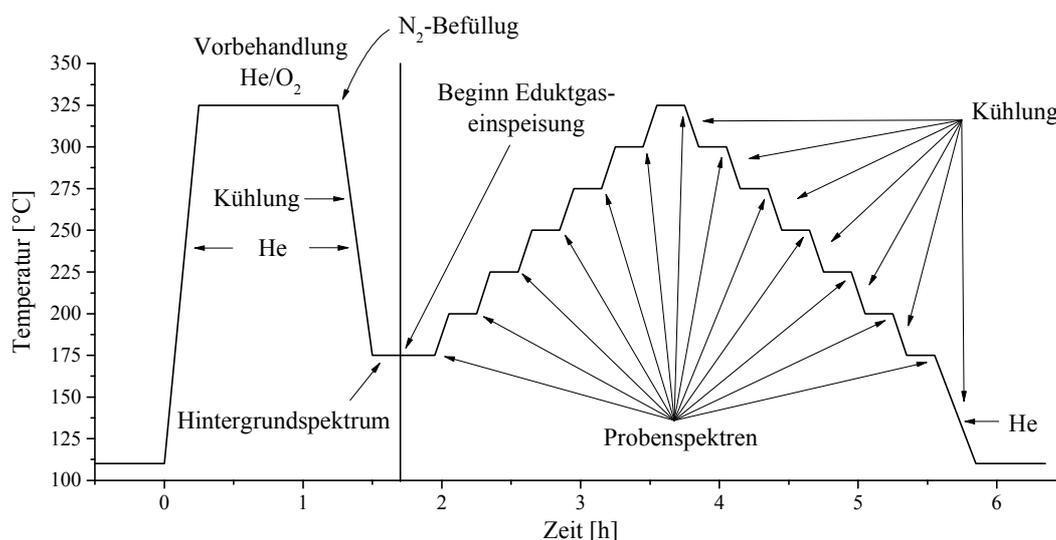


Abbildung 39: Automatisierter Messvorgang zur katalytischen Testung der SCR-Katalysatoren unter Standardbedingungen bei einer Vorbehandlungszeit von 60 min und einem Temperaturbereich von 175-325 °C.

Illustriert ist die Vorbehandlung mit einem Gasgemisch aus He und O<sub>2</sub> (80:20) bei 325 °C und die dazugehörige Aufheiz- und Abkühlphase unter He-Atmosphäre. Die Volumenströme betragen jeweils 60 ml/min. Nach Beendigung der Vorbehandlung wird das Dewargefäß des MCT-Detektors über die festinstallierte LN<sub>2</sub>-Nachfülleinheit von NORHOF während der Abkühlphase befüllt. Die Abkühlung der Reaktorblockeinheit erfolgt durch aktive Druckluftkühlung. Nach Erreichen einer Temperatur von 175 °C und einer Wartezeit von 5 min erfolgt die Aufnahme des Hintergrundspektrums in He. Hierfür wird die Gasmesszelle weitere 8 min mit He gespült. Anschließend wird die Standardeduktgas Mischung (1000 vppm NH<sub>3</sub>, 1000 vppm NO, 8 Vol% O<sub>2</sub> und He als Trägergas) mit einem Volumenstrom von 60 ml/min eingestellt und über den Katalysator geführt. Eventuelle Temperaturänderungen, verursacht durch Exothermie der Reaktion oder freiwerdende Adsorptionswärme, werden

durch Überprüfung eines Temperaturtoleranzbereichs von  $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  innerhalb 1 min beachtet. Nach Erfüllen des genannten Temperatur-Zeit-Kriteriums werden weitere 10 min bei  $175\text{ }^{\circ}\text{C}$  gewartet, die der Spülung der Gasmesszelle mit Produktgas dienen. Daraufhin erfolgt die Probenspektrenaufnahme (spektroskopische Messparameter siehe 2.3). Es werden innerhalb von 11 min Wartezeit drei Spektren pro Temperaturstufe aufgenommen. Danach folgt eine Temperaturerhöhung bzw. -erniedrigung (unter aktiver Druckluftkühlung) auf die nächste Messtemperatur. Zur Bestimmung der katalytischen Aktivität wird die Temperatur in  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Schritten von  $175\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis auf  $325\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhöht. Optional kann zusätzlich eine Abkühlkurve aufgenommen werden. Nach Beendigung eines Messzyklus wird der Reaktor auf eine Temperatur von  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und die Anlage für 10 min mit einem He-Gasstrom gespült.

### 2.7.2.2 Katalytische Testung unter abweichenden Standardmessbedingungen

Zur weiteren Untersuchung der drei unter 2.1.2.2 beschriebenen Katalysatoren werden diese unter von den Standardmessbedingungen (vgl. 2.7.2.1) abweichenden Reaktionsbedingungen getestet, d.h. v.a. unter variierenden Eduktgasgemischen. Allen nachfolgenden katalytischen Untersuchungen ist ein erweiterter Temperaturbereich von  $125\text{--}375\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit  $\Delta T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$  (bis auf Untersuchung der Langzeitstabilität und des  $\text{NO}_2$ -Einflusses) und ein Gesamtvolumenstrom von  $60\text{ ml/min}$  (bis auf Messungen bei unterschiedlichen GHSV) gemein. Die Vorbehandlungszeit wird von 60 min auf 30 min reduziert. Anstatt der bisher drei aufgenommenen Probenspektren pro Temperaturstufe werden lediglich noch zwei spektroskopische Messungen durchgeführt. Abbildung 40 gibt den automatisierten Messvorgang zur katalytischen Untersuchung der SCR-Katalysatoren wieder.

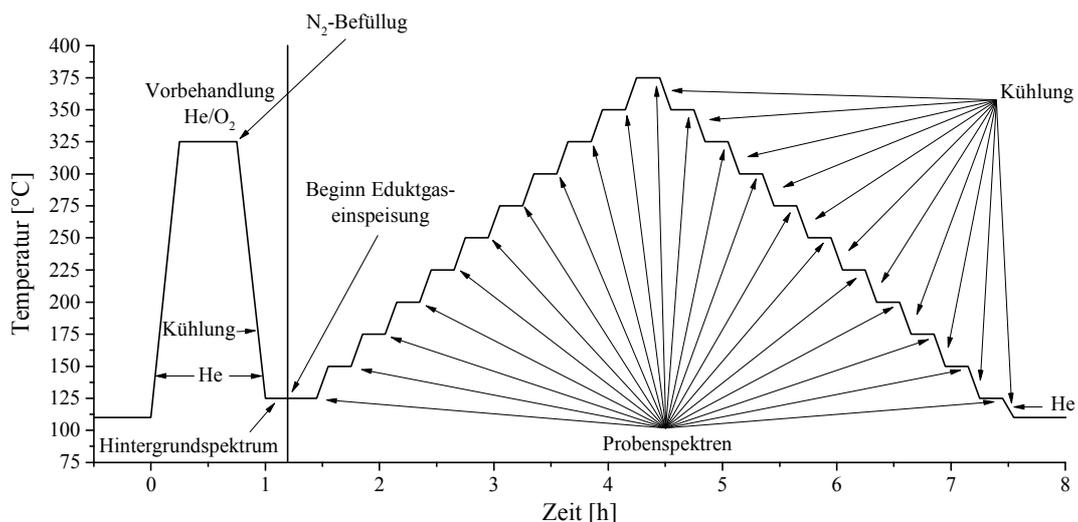


Abbildung 40: Automatisierter Messvorgang zur katalytischen Testung der SCR-Katalysatoren unter Verwendung verschiedener Eduktgaszusammensetzungen bei einer reduzierten Vorbehandlungszeit von 30 min und einem erweiterten Temperaturbereich von  $125\text{--}375\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Eventuell auftretende Blindumsätze unter den jeweils vorliegenden Reaktionsbedingungen werden über den gesamten Temperaturbereich über eine Blindmessung im Leerrohr überprüft

und sind dem graphischen Anhang (6.1) zu entnehmen (Verweis im jeweiligen Abschnitt). Die illustrierten katalytischen Umsätze bei den jeweiligen Messungen sind dementsprechend blindumsatzkorrigiert.

### 2.7.2.2.1 Gasgeschwindigkeit

Zur Untersuchung des Einflusses einer variierenden Gasgeschwindigkeit unter Standardgasatmosphäre werden die Katalysatoren bei gleichbleibender Einwaage und Verdünnung (vgl. 2.4.2) Gesamtvolumenströmen von 20 ml/min, 40 ml/min und 60 ml/min ausgesetzt. Die sich hieraus ergebenden volumenbezogenen (GHSV) und massenbezogenen bzgl. NO (WHSV<sub>NO</sub>) Gasgeschwindigkeiten sind Tabelle 10 zu entnehmen. Die angegebenen Größen werden über die Gleichungen (82) und (84) im Anhang (6.1) berechnet. Die Eduktgaszusammensetzung entspricht hierbei 1000 vppm NH<sub>3</sub>, 1000 vppm NO, 8 Vol% O<sub>2</sub> und He als Trägergas.

Tabelle 10: Volumen- (GHSV) und massenbezogene bzgl. NO (WHSV<sub>NO</sub>) Gasgeschwindigkeiten bei Volumenströmen von 20 ml/min, 40 ml/min und 60 ml/min.

$\dot{V}$ [ ml/min ]	GHSV [h <sup>-1</sup> ]	WHSV <sub>NO</sub> [h <sup>-1</sup> ]
20	42441	0,075
40	84883	0,15
60	127324	0,225

GHSV: *gas hourly space velocity*, WHSV: *weight hourly space velocity*.

### 2.7.2.2.2 Sauerstoffgehalt

Zur Eruierung eines gegenüber den Standardbedingungen veränderten Sauerstoffgehalts wird der O<sub>2</sub>-Anteil des Standardeduktgasgemisches von 8 Vol% auf 12 Vol% erhöht bzw. um 3 Vol% auf 5 Vol% reduziert.

### 2.7.2.2.3 Wasserhaltige Gasatmosphäre

Die Untersuchung des Einflusses von Wasserdampf auf die katalytische Aktivität wird durch H<sub>2</sub>O-Gehalte von 2 Vol%, 5 Vol% und 8 Vol% überprüft. Hierbei wird die Temperatur der CEM-Einheit auf 150 °C gehalten.

### 2.7.2.2.4 Langzeitstabilität des Systems Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub> (P)

Zur Untersuchung der katalytischen Langzeitstabilität des Katalysators Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub> wird die Probe einer Behandlungszeit von 160 h ausgesetzt. Hierbei wird das Verhalten unter wasserfreier Standardgasatmosphäre (1000 vppm NH<sub>3</sub>, 1000 vppm NO, 8 Vol% O<sub>2</sub> und He als Trägergas) und bei einem Wasseranteil von 8 Vol% (1000 vppm NH<sub>3</sub>, 1000 vppm NO, 8 Vol% O<sub>2</sub>, 8 Vol% H<sub>2</sub>O und He als Trägergas) bei einer Reaktionstemperatur von 325 °C getestet. Das Dewargefäß des MCT-Detektors wird hierbei alle 7 h automatisch mit flüssigen N<sub>2</sub> nachgefüllt. Die Aufnahme der Spektren erfolgt stündlich.

### **2.7.2.2.5 Reduktionsmittelangebot**

Zur Untersuchung eines Über- bzw. Unterschusses des Reduktionsmittels  $\text{NH}_3$  wird die Konzentration im Vergleich zur Standardgasatmosphäre um 75 vppm erhöht bzw. reduziert.

### **2.7.2.2.6 $\text{NO}_2$ als zusätzliches Stickstoffoxid**

Die Einführung von  $\text{NO}_2$  als zusätzliches Stickoxid neben  $\text{NO}$  soll der Untersuchung des Einflusses dieses auf die katalytische Aktivität dienen. Hierzu werden Tests bei gleichbleibendem Gesamt-Stickoxidgehalt von 1000 vppm und  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Verhältnissen von 3:1 (1000 vppm  $\text{NH}_3$ , 750 vppm  $\text{NO}$ , 250 vppm  $\text{NO}_2$ , 8 Vol%  $\text{O}_2$  und He als Trägergas) und 1:3 (1000 vppm  $\text{NH}_3$ , 250 vppm  $\text{NO}$ , 750 vppm  $\text{NO}_2$ , 8 Vol%  $\text{O}_2$  und He als Trägergas) durchgeführt. Der hierbei untersuchte Temperaturbereich erstreckt sich von 175-375 °C.

### **2.7.2.2.7 Katalytische $\text{NH}_3$ -Oxidation**

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität hinsichtlich der  $\text{NH}_3$ -Oxidation und des auftretenden Produktspektrums in Abhängigkeit der Temperatur werden die Katalysatoren unter stickoxidfreier Gasatmosphäre mit einem Sauerstoffgehalt von 8 Vol% getestet (1000 vppm  $\text{NH}_3$ , 8 Vol%  $\text{O}_2$  und He als Trägergas).

### **2.7.2.2.8 Katalytische $\text{NO}$ -Zersetzung**

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität bzgl. der  $\text{NO}$ -Zersetzung werden die Katalysatoren unter ammoniakfreier Gasatmosphäre bei einem Sauerstoffgehalt von 8 Vol% getestet (1000 vppm  $\text{NO}$ , 8 Vol%  $\text{O}_2$  und He als Trägergas).

### **2.7.2.2.9 Fast-SCR-Reaktion**

Bezüglich der Testung der katalytischen Aktivität bei der Fast-SCR-Reaktion werden die Proben einer der Stöchiometrie der Reaktion entsprechenden Gasatmosphäre unter sauerstofffreien Bedingungen ausgesetzt (1000 vppm  $\text{NH}_3$ , 500 vppm  $\text{NO}$ , 500 vppm  $\text{NO}_2$  und He als Trägergas).

## 2.8 Vorversuche zur verwendeten HT-Screeningmethode

Bei den im Folgenden beschriebenen Vorgehensweisen (Abschnitte 2.8.2-2.8.5) wird das unter 2.7.1.1 beschriebene Eduktgasgemisch verwendet. Der Aufbau des Screeningtools entspricht Setup 1 (vgl. 2.2.1.2 bzw. 3.5.3.1). Die Hohlnadel befindet sich jeweils 3 min innerhalb und 1 min außerhalb eines Reaktionsraumes bei einer Entfernung zwischen Katalysatoroberfläche und Hohlnadelspitze von 3 mm. Zur Gasanalyse dient das Quadrupol-Massenspektrometer QMS 200 M2 Prisma™.

### 2.8.1 Aufnahme der Wärmeverteilung

Die in Abbildung 35 und Abbildung 36 dargestellte Hohlnadel ist durch ein K-Typ-Thermoelement ersetzt. Zur Bestimmung der Temperaturverteilung wird mit dem Thermoelement jede Position einer leeren Bibliotheksplatte in der in Abbildung 41 illustrierten Reihenfolge nacheinander angefahren. Hierbei stehen Thermoelement und Boden der Bohrung in Kontakt. Nach 1 min Wartezeit wird der Temperaturwert aufgenommen. Zum Erreichen der jeweilig gewünschten mittleren Temperatur (über alle Bibliothekspositionen gemittelt) von 200 °C wird eine Temperatur von 214 °C bzw. für 300 °C eine Temperatur von 324 °C an dem Temperaturregler eingestellt.

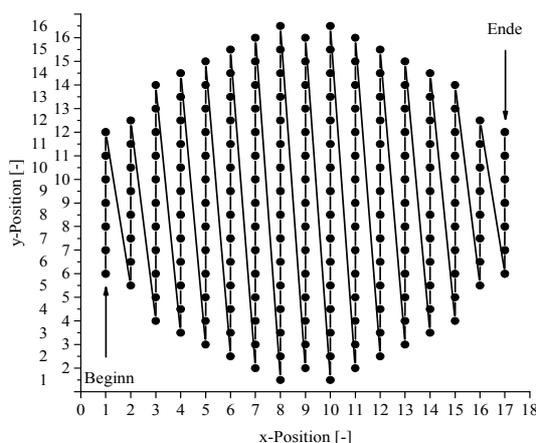


Abbildung 41: Reihenfolge der angefahrenen Positionen einer Edelstahlbibliothek bei der Überprüfung der Dichtigkeit der einzelnen Bibliothekspositionen untereinander und der Gasverteilung.

### 2.8.2 Untersuchung der Gasverteilung

Zur Untersuchung der Gasdichtigkeit bei Verwendung einer Graphitmaske wird eine leere Bibliotheksplatte in der in Abbildung 41 wiedergegebenen Reihenfolge abgerastert. Die Messtemperatur beträgt 300 °C. Zur graphischen Darstellung der <sup>36</sup>Ar-Gasverteilung muss eine mathematische Korrektur des Signals (zeitlicher Intensitätsverlust) vorgenommen werden, die der Abbildung 138 im Anhang (6.1) zu entnehmen ist. Hierbei wird der annähernd lineare Abfall des <sup>36</sup>Ar-Ionensignals über lineare Regression (Abbildung 138 (links)) ermittelt und die Messpunkte über die erhaltene Geradengleichung korrigiert (Abbildung 138 (rechts)).

### **2.8.3 Reaktion des Screeningsystems auf einen katalytischen Umsatz**

Zur Untersuchung der Reaktion des Screeningsystems auf einen katalytischen Umsatz werden dreimal hintereinander alternierend ein leerer (Position 1,6) und ein mit einem Referenzkatalysator (VMPT) befüllter Reaktionsraum (Position 9,9) bei einer mittleren Reaktionstemperatur von 300 °C angefahren. Die Bibliotheksplatte ist bis auf den genannten Referenzkatalysator nicht befüllt, sodass Querempfindlichkeiten ausgeschlossen werden können. Die Probenvorbereitung erfolgt über die in 2.4.1.2 vorgestellte Methode.

### **2.8.4 Temperaturabhängigkeit des katalytischen Umsatzes**

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des katalytischen Umsatzes in dem durch die Temperaturverteilung gegebenen Bereich bei einer mittleren Screeningtemperatur von 300 °C wird der Katalysator  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{@Ti}_{99}$  (P) entlang der y,9- und x,9-Richtung 14-fach aufgetragen (exakte Positionen siehe Abbildung 45 unten). Die Probenvorbereitung erfolgt über die in 2.4.1.2 vorgestellte Methode.

### **2.8.5 Untersuchung der Probenvorbereitungsmethode**

Zur Untersuchung der Screeningprobenvorbereitungsmethode mittels neu entwickelter Masken-Stempel-Technik bzw. konventioneller Methode werden die Proben der Zusammensetzungsvariation  $\text{Cu}_x\text{V}_{1-x}\text{@Ti}_{99}$  (P) dreimal nach der jeweiligen Methode (siehe 2.4.1.1 und 2.4.1.2) auf dieselbe Bibliotheksplatte unter Beibehaltung der identischen Probenposition aufgetragen und jeweils einer katalytischen Messung bei 300 °C unterzogen. Die analytischen Parameter entsprechen den in 2.7.1.2 vorgestellten.

## **2.9 Versuche zur Verbesserung des Gütefaktors mittels der optimierten Bibliotheksfüll- und Screeningmethode (Setup 3)**

Nach der analytischen und konstruktiven Optimierung der Screeningmethode (vgl. 3.5.3) wurden Versuche bzgl. einer Volumenstroms- und einer Abstandsänderung zwischen Hohl-nadelspitze und Katalysatoroberfläche bzw. Bohrungsboden durchgeführt. Diese Versuche wurden mit dem in 3.5.3.3 erläuterten Aufbau des Screeningsystems und der modifizierten Gasversorgung (Abbildung 60 Kapitel 3.5.3.3) durchgeführt. Die in den nachfolgenden Abschnitten beschriebenen Untersuchungen werden bei einer mittleren Screeningtemperatur von 300 °C durchgeführt. Die Probenvorbereitung entspricht der unter 2.4.1.2 vorgestellten. Der hierbei untersuchte Gütefaktor ist nach Gleichung (60) in Kapitel 3.5.2 definiert und stellt ein Maß für die Übereinstimmung der Ergebnisse aus Screening und konventioneller Messung dar.

### **2.9.1 Einfluss des Eingangs- und Ausgangsvolumenstroms auf den katalytischen Umsatz**

Bei der Testung des Einflusses des Eingangsvolumenstroms auf die katalytische Aktivität werden Volumenströme von 20 ml/min, 40 ml/min und 60 ml/min gewählt. Hierbei ist der Ausgangsvolumenstrom jeweils um 10 ml/min reduziert, um ein Ansaugen von Umgebungsluft zu vermeiden. Es wird bei dem jeweiligen Volumenstrom zuerst der leere Reaktionsraum zur Bestimmung der Eduktgaszusammensetzung angefahren und danach der mit Katalysator ( $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@\text{Ti}_{99}$  (P)) gefüllte Reaktionsraum. Zur Untersuchung des Ausgangsvolumenstroms (20 ml/min, 40 ml/min und 60 ml/min) wird in gleicher Weise vorgegangen, jedoch wird der Eingangsvolumenstrom konstant auf 60 ml/min gehalten. Der Abstand zwischen Hohlnadelspitze und Katalysatoroberfläche liegt bei 1 mm. Die Hohlnadel befindet sich 5 min innerhalb und 1 min außerhalb eines Reaktionsraumes.

### **2.9.2 Einfluss des Abstandes auf den katalytischen Umsatz**

Zur Untersuchung des Effekts des Abstands zwischen Hohlnadelspitze und Katalysatoroberfläche ( $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@\text{Ti}_{99}$  (P)) werden bei einem Eingangsvolumenstrom von 60 ml/min und Ausgangsvolumenstrom von 50 ml/min ein leerer Reaktionsraum und ein mit Katalysator gefüllter Reaktionsraum angefahren. Hierbei werden die Abstände 1 mm, 3 mm und 5 mm überprüft. Die Hohlnadel befindet sich 10 min innerhalb und 1 min außerhalb eines Reaktionsraumes.

### **2.9.3 Einfluss unterschiedlicher Eingangsvolumenströme auf die katalytische Auflösung**

Eine eventuelle Verbesserung des Gütefaktors (Gleichung (60)) und somit einer besseren Unterscheidbarkeit katalytischer Umsätze bei Variation des Eingangsvolumenstroms wird anhand der Zusammensetzungsvariation  $\text{Cu}_x\text{V}_{1-x}@\text{Ti}_{99}$  (P) (dreifacher Probenauftrag) untersucht. Hierbei werden Eingangsvolumenströme von 20 ml/min, 40 ml/min und 60 ml/min getestet bei einem jeweils um 10 ml/min reduzierten Ausgangsvolumenstrom. Es wird 10 min innerhalb und 1 min außerhalb eines Reaktionsraumes gemessen. Die Hohlnadelspitze befindet sich 1 mm über der Katalysatoroberfläche.

## **2.10 Analyse- und Charakterisierungsmethoden**

### **2.10.1 Quadrupol-Massenspektrometrie (QMS)**

Zur Gasanalyse während des Screenings wird das Quadrupol-Massenspektrometer der Firma Pfeiffer Vacuum GmbH des Typs QMS 200 M2 Prisma<sup>TM</sup> verwendet. Die Versorgungskapillare des QMS wird mit einer Temperatur von 120 °C betrieben. Als Detektionsart wird CH-TRON gewählt. Bei einer Haltezeit von 1-5 s wird als Messmodus „Multiple Ion Detection“ festgesetzt. Die detektierten Ionen und entsprechenden Massen sind Abschnitt 3.2.3 zu entnehmen. Die erhaltenen Rohdaten werden über die Software Quadstar 422<sup>[459]</sup> ausgewertet, exportiert und in Microsoft Excel<sup>[460]</sup> ausgewertet.

### **2.10.2 Thermogravimetrische Analyse und dynamische Differenzkalorimetrie (TGA/DSC)**

Zur Durchführung thermogravimetrischer und kalorischer Messungen wird das Gerät TGA/DSC 1/HT/266 der Firma Mettler Toledo verwendet. Die gemörserten Proben (Siebfraction < 100 µm) werden zur Messung in einen 150 µl Korundtiegel gegeben. Die Einwaage beträgt hierbei ca. 10-15 mg. Als Referenz dient jeweils ein leerer 150 µl Korundtiegel. Eine zusätzliche Blank-Messung des leeren Tiegels unter gleichen Bedingungen dient zur späteren Auftriebskorrektur der TGA-Probenmessung. Die Aufheiz- bzw. Abkühlrate beträgt 10 °C/min bzw. 20 °C/min und die Endtemperatur 1000 °C. Es werden ein Aufheiz- und Abkühlvorgang aufgenommen. Der Reaktivgasstrom (synthetische Luft) beträgt 30 ml/min und der Wagenspülgasstrom (Stickstoff) 30 ml/min. Die Dosierung des Wagenspülgases wird über den Gas-Controller GC 200 von Mettler Toledo und die des Reaktivgases über einen externen MFC der Firma Analyt-MTC GmbH geregelt. Zur Auswertung und zum Export wird die Software Star<sup>e</sup> System<sup>[461]</sup> genutzt.

### **2.10.3 Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)**

Die ICP-OES-Messungen werden am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart durchgeführt. Zur Analyse der Pulverproben wird das Gerät Vista MPX der Firma Agilent verwendet. Es wird eine Probenmenge zwischen 5 mg und 30 mg in einem PTFE-Gefäß eingewogen. Der Aufschluss erfolgt in einer Mischung aus 0,6 ml HF-Lösung (10 %), 1,2 ml Königswasser und 1 ml bidestilliertem H<sub>2</sub>O bei ca. 200 °C in einem Mikrowellenofen. Die klare Lösung wird in einen 100 ml Messkolben überführt und mit bidestilliertem H<sub>2</sub>O aufgefüllt. Eine Probe wird jeweils zweifach vermessen.

### 2.10.4 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Es wird das Einstrahl-FT-IR-Spektrometer Vertex 70 der Firma Bruker Optik GmbH mit einem Flüssigstickstoff gekühlten MCT-Fotodetektor (engl.: *mercury cadmium tellurid*) und einem bei RT betriebenen thermischen DLaTGS-Detektor (engl.: *deuterated L-alanine doped triglycene sulphate*) verwendet. Als MIR-Strahlungsquelle (engl.: *mid-infrared*) dient ein Globar (SiC). Das verbaute ROCKSOLID-Interferometer reflektiert die IR-Strahlung über zwei bewegliche, goldbeschichtete Würfeleckenspiegel. Der installierte Referenzlaser ist ein HeNe-Laser. Der verwendete Strahlteiler besteht aus KBr. Der Spektrometerraum ist von der Umgebung durch BaF<sub>2</sub>-Fenster isoliert und wird mit trockenem Stickstoff bzw. trockener Druckluft mit einem Volumenstrom von 200 l/h gespült. Zusätzlich befindet sich in dem Spektrometerraum ein Molekularsieb. Die Steuerung des Spektrometers und Auswertung erfolgt durch die Software OPUS<sup>[458]</sup> von Bruker. Eine atmosphärische Kompensation der erhaltenen Spektren wird nicht durchgeführt.

#### 2.10.4.1 Gasanalyse

Zur Gasanalyse wird eine speziell für korrosive Gase angefertigte Gasmesszelle der Firma Bruker Optik GmbH verwendet (spektroskopische Messparameter siehe 2.3). Diese besitzt einen Gasein- und auslass senkrecht zum Strahlengang wie BaF<sub>2</sub>-Fenster, die der Isolation von der Umgebung dienen. Der Strahlweg der Probenkammer beträgt 10 cm. Die Räume zwischen den BaF<sub>2</sub>-Fenstern des Spektrometerraums und der Probenkammer werden mit N<sub>2</sub> bzw. Druckluft gespült. Das Probekammervolumen der Gasmesszelle beträgt ca. 35 ml. Als Detektor wird der flüssigstickstoffgekühlte MCT-Detektor verwendet.

#### 2.10.4.2 Abgeschwächte Totalreflexion Infrarotspektroskopie (ATR-IR)

Die Feststoffmessung erfolgt über eine ATR-Einheit der Firma Bruker Optik GmbH mit der Bezeichnung Platinum ATR 225 (Diamant-Kristall). Die Messungen werden in Reflexion durchgeführt. Als Detektor dient der bei RT betriebene DLaTGS-Detektor. Es wird ein Wellenzahlenbereich von 4500-400 cm<sup>-1</sup> bei einer spektralen Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Die Scanzahl eines Spektrums beträgt 16. Als Hintergrundmessung dient eine spektroskopische Messung bei freiem Diamantfenster. Zur Probenmessung wird eine Spatelspitze des gemörsterten Pulvers flächig auf das Messfenster gegeben. Die resultierenden und in der Arbeit illustrierten Spektren stellen in Reflexion gemessene Differenzspektren einer Probe dar.

### 2.10.5 N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung (BET)

Die Sorptionsmessungen zur Bestimmung der Adsorptions- und Desorptionsisotherme mittels statisch-volumetrischer Messmethode werden an dem Gerät Sorptomatic 1990 der Firma Carlo Erba (Mehrpunkt-Messung) durchgeführt. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche

wird an dem Gerät Sorpty 1750 von Fisons Instruments (Einpunkt-Messung) durchgeführt. Eine leere Bürette wird bei RT evakuiert und für 1 h bei 200 °C unter Hochvakuum ausgeheizt. Die Aufheizrate beträgt 5 °C/min (Sorpromatic 1990). Die Masse der evakuierten Bürette wird aufgenommen und anschließend mit gemörserter Probe befüllt. Die Bürette wird wieder bei RT evakuiert und für 2 h bei 200 °C unter Hochvakuum ausgeheizt (Aufheizrate 5 °C/min). Das Trockengewicht von Bürette und Probe wird aufgenommen und die Trockenmasse der Probe berechnet. Die Messung erfolgt bei -196 °C mit N<sub>2</sub>. Die spezifische Oberfläche wird nach der Theorie von Brunauer, Emmett und Teller<sup>[462]</sup> bestimmt. Zur Bestimmung des Porenvolumens wurde die Methode nach Dollimore und Heal<sup>[463]</sup> verwendet.

### 2.10.6 Pulver-Röntgendiffraktometrie (PXRD)

Zur Aufnahme von Röntgenbeugungsdiffraktogrammen werden die Pulverdiffraktometer X'Pert der Firma PANalytical und D8 Advance der Firma Bruker AXS verwendet. Beide Geräte besitzen ein Theta-Theta-Goniometer. Die Schrittweite des X'Pert-Diffraktometers beträgt 0,0131 °/min, die des D8-Diffraktometers 0,0133 °/min. Während das D8 über einen Göbelspiegel als Monochromator verfügt, ist das X'Pert-Diffraktometer primärseitig mit keinem Monochromator ausgestattet. Die Generierung der Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung mit einem α<sub>1</sub>:α<sub>2</sub>-Dublett erfolgt durch Cu-Feinfokusröntgenröhren. Als Probenträger dienen PMMA-Träger, in die die Pulverproben mit Hilfe von Glasobjektträgern plan eingestrichen werden. Die Messzeit beträgt 2 h und der 2θ-Messbereich erstreckt sich von 15-90°. Zur Phasenidentifizierung wird die Software X'Pert High Score Plus<sup>[464]</sup> der Firma PANalytical genutzt. Das Programm TOPAS<sup>[465]</sup> von Bruker wird zur Rietveldverfeinerung verwendet.

### **3 Ergebnisse und Diskussion**

#### **3.1 Planung und Neuaufbau einer aus Screening und Validierung kombinierten Versuchsanlage zur katalytischen Testung**

Die im experimentellen Teil in Abbildung 31 schematisch dargestellte Anlage zur katalytischen Testung der Pulverproben (konventioneller Anlagenteil) wurde zu Beginn der Promotion in Zusammenarbeit mit einem weiteren Doktoranden (Herrn A. Gärtner) und technischen Mitarbeitern (Herrn R. Richter und Frau H. Hölzzen) innerhalb des ersten Jahres der Promotion geplant und aufgebaut. Ein Kernstück des Neuaufbaus stellen die installierten MFCs dar (Gas- und Flüssigkeitsdosierung). Es wurde sich für die Baureihe „EL-FLOW<sup>®</sup> Select“ der Firma Wagner/Bronkhorst entschieden. Diese können entweder auf Luft oder ein spezielles Gasgemisch kalibriert werden, sodass die Umrechnung des einzustellenden Flusses mit Hilfe eines Konversionsfaktors entfällt. Die hier genannte MFC-Baureihe bietet mehrere Vorteile. Zum einen besteht die Möglichkeit des Einsatzes einer internen Kalrez<sup>®</sup>-Dichtung, die sich durch eine hohe Temperaturbeständigkeit und eine überaus gute chemische Inertheit gegenüber aggressiven Medien auszeichnet (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O etc.). Zum anderen stellen die hier gewählten Select-Systeme aufgrund der „Multirange- und Multigas-Funktionen“ Investitionen in die Zukunft dar. Diese Option ermöglicht das Hinterlegen von bis zu acht verschiedenen Flussbereichen und Gasgemischen innerhalb eines MFC, sodass diese MFCs auch für künftige katalytische Untersuchungen bzgl. weiterer Reaktionen geeignet sind. Hiermit können an ein und derselben Anlage mehrere wissenschaftliche Mitarbeiter ihre Themen parallel unter Verwendung derselben MFCs, aber unterschiedlicher Gase, ohne Umrechnung bearbeiten. Die hier beschriebenen MFCs sind neben einer standardmäßigen RS232-Schnittstelle mit einer FLOW-BUS-Schnittstelle ausgestattet. Die zusätzliche Schnittstelle ermöglicht eine schnelle Kommunikation und die Einbindung der MFCs in eigens programmierte Softwareapplikationen wie z. B. LabVIEW-Programme.

Ältere konventionelle Strömungsrohrreaktoranlagen im Arbeitskreis waren zumeist lediglich mit einem Heizschlauch beheizten Glasreaktor und empfindlichen Glasübergangsstücken ausgestattet. Das Leerrohr zur Eduktgaszusammensetzungsbestimmung wurde räumlich getrennt beheizt oder sogar bei RT betrieben. Für die in dieser Arbeit verwendete Anlage wurde ein neuartiger Reaktoraufbau mit aktiver Druckluftführung konzipiert (siehe experimenteller Teil 2.2.1.1). Die Verwendung von Glasgeräten konnte auf ein Minimum reduziert werden, sodass nur noch der eigentliche Glasreaktor und ein Glasübergangsstück zur Adaption von Reaktor auf Edelstahlleitung notwendig ist. Dies erleichtert und beschleunigt den Austausch von Katalysatorproben deutlich und garantiert stets eine exakte Positionierung des Glasreaktors innerhalb des Reaktorblocks. Der Aufbau ermöglicht weiter eine optionale Temperaturmessung innerhalb eines Leerrohrs und dient somit bei gleichzeitiger Temperaturmessung im Katalysatorbett als Referenzmessung bei exo- bzw. endothermen katalytischen Reaktionen. Die zentrierte Platzierung der Heizpatrone und die 120°-Anordnung der Glasrohre garantiert

eine gleichmäßige Temperierung. Hierdurch können Bypassmessungen bei jeder Reaktionstemperatur durchgeführt werden. Aufgrund der hohen thermischen Masse des massiven Reaktorblocks ist eine zusätzliche thermische Isolierung mit Glasseidenwolle, -band oder Aluminiumfolie nicht notwendig. Die Unterbringung von drei Strömungsrohren ermöglicht des Weiteren, in Kombination mit einer geeigneten Ventilschaltung und Automatisierung der Anlage, die Messung von bis zu drei Proben innerhalb eines Messzyklus und kommt somit einem Multireaktor (in dieser Arbeit nicht durchgeführt) nahe. Bei einer vorhergehenden Bestimmung der Eduktgaszusammensetzung können alle drei Reaktoren mit jeweils einer Probe befüllt werden, wobei zwei Messmethoden denkbar sind. Entweder werden vor und nach dem Reaktor 4/3-Wegeventile verbaut, sodass zwischen den drei Kanälen sequentiell umgeschaltet werden kann oder es werden alle drei Proben parallel durchströmt. Dies würde einen Gasverteiler vor Reaktoreingang und einen dreifachen Volumenstrom bedingen. Das nach Reaktordurchgang installierte 4/3-Wegeventil würde jeweils einen Kanal zur Analytik und die anderen beiden Kanäle zum Abzug freischalten.

Neben der Möglichkeit einer Auslegung zum Multireaktorsystem trägt der neu designte Reaktorblock zur Beschleunigung eines Messvorgangs bei, bei welchem die katalytische Aktivität während einer Aufheiz- und Abkühlphase aufgenommen werden soll. Ein integrierter Eingang und Ausgang für gasförmige Fluide und die mäanderförmigen Kanäle innerhalb der Wandung des Reaktorblockaufbaus sorgen für eine schnelle aktive Kühlung des Aufbaus mittels Druckluft. So kann z. B. auch nach Erreichen der maximalen Messtemperatur das System innerhalb kürzester Zeit auf moderate Temperaturen heruntergekühlt werden, sodass die nächste Messung vorbereitet werden kann. Durch ein elektrisch steuerbares 2/2-Wegeventil konnte die aktive Druckluftkühlung ebenfalls in einen automatisierten Messprozess mit eingebunden werden. Als weiteres Ziel stand bei dem Aufbau der Anlage die vollständige Automatisierung des katalytischen Messprozesses im Fokus. So konnten sonst manuell durchgeführte Prozesse (MFC-Steuerung, Ventilschaltung, Wartezeiten, Temperaturveränderung, analytische Messung) durch digitale Einbettung aller verbauten Komponenten in unterschiedliche Softwareapplikationen, die Kommunikation dieser untereinander und der Vernetzung mehrerer PCs miteinander vermieden werden (Automation siehe 3.4). Diese vollständige Automation des gesamten Messprozesses sorgt für ein hohes Maß an Genauigkeit, Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit bei der Bestimmung der katalytischen Aktivität.

Ein weiterer Vorteil des in Abbildung 31 dargestellten Gesamtaufbaus stellt die Kombination von *HT*-Screening- und Validierungsmethode dar. Beiden Anlagenteilen sind somit Gasversorgung und Analytik (Setup 2 bzw. 3 siehe 3.5.3.2 bzw. 3.5.3.3) gemein, wodurch eine Angleichung beider Methoden hinsichtlich gerätespezifischer Fehler erreicht und platzsparend gearbeitet werden kann.

Die in dieser Arbeit verwendete Screeningmethode wurde im Arbeitskreis der Technischen Chemie an der Universität des Saarlandes entworfen und schon in vorhergehenden Arbeiten verwendet<sup>[450-452]</sup>, jedoch wurde der Aufbau zu Beginn dieser Arbeit geringfügig verändert

und im Laufe der Promotion weiteren Optimierungsschritten (siehe 3.5.2 und 3.5.3) unterzogen. Eine zu Beginn grundlegende Veränderung des ursprünglichen Aufbaus betrifft die Temperierung der Gasleitungen innerhalb der Hohlzylinder. Das frühere Konzept nutzte zur Beheizung der Gasleitungen einen dünnen Heizdraht mit geringer Leistung, der neben den zwei Gasleitungen innerhalb der Zylinder untergebracht wurde. Dieser Aufbau wurde verworfen und stattdessen durch eine die Hohlzylinder im oberen Bereich umgebende Heizung ersetzt (Al-Zylinder mit Heizpatrone und Thermoelement siehe Abbildung 36 links). Dieser externe Aufbau ermöglicht die optionale Unterbringung einer weiteren Kapillare, welche zur alternativen Produktgasanalyse genutzt werden kann. Des Weiteren ist es möglich Temperaturen von über 120 °C zu erreichen und diese durch das installierte Thermoelement zu überwachen und exakt einzustellen. Zusätzlich wurde die Länge der Hohlzylinder reduziert, sodass Temperaturdifferenzen minimiert werden konnten.

### **3.2 Vorversuche zur Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit unterschiedlicher Bibliothekspositionen**

In den folgenden Abschnitten sollen Ergebnisse der Untersuchungen bzgl. Reproduzierbarkeit katalytischer Messungen und Vergleichbarkeit örtlich sich unterscheidender Bibliothekspositionen, der in 2.2.1.2 beschriebenen sequentiellen *HT*-Screeningmethode, dargestellt werden. Die illustrierten Ergebnisse wurden mit dem in 3.5.3.1 diskutierten Screeningaufbau (Setup 1) erhalten. Im Folgenden soll u. a. auf die Wärmeverteilung einer Bibliotheksplatte, die Gasdichtigkeit der Reaktionsräume sowie die allgemeine Reaktion eines detektierten Umsatzes bei unterschiedlicher Positionierung eines Katalysators eingegangen werden. Weiter werden analyseseitig bedingte Problematiken aufgezeigt und zur Auswertung durchgeführte Korrekturen erläutert.

#### **3.2.1 Temperaturverteilung bei mittleren Screeningtemperaturen von 200 °C und 300 °C**

Die Temperaturverteilung und Temperaturprofile in x,y- bzw. y,x-Richtung bei einer mittleren Screeningtemperatur von 200 °C (links) und 300 °C (rechts) einer nicht befüllten Edelstahlbibliothek sind in Abbildung 42 dargestellt (siehe experimenteller Teil 2.8.1). Die Interpolation und Darstellung der Datenpunkte erfolgte nach der in 2.5 beschriebenen Methode. Zum Erreichen der jeweiligen gewünschten mittleren Temperatur wurden Temperaturen von 214 °C bzw. 324 °C an dem Temperaturregler eingestellt. Die höheren Temperatursollwertvorgaben sind durch den Wärmeverlust durch Wärmeabstrahlung an die Umgebung und durch die auftretenden Wärmeübergänge zwischen Heizelement, Bibliotheksaufnahme und Bibliothek begründet.

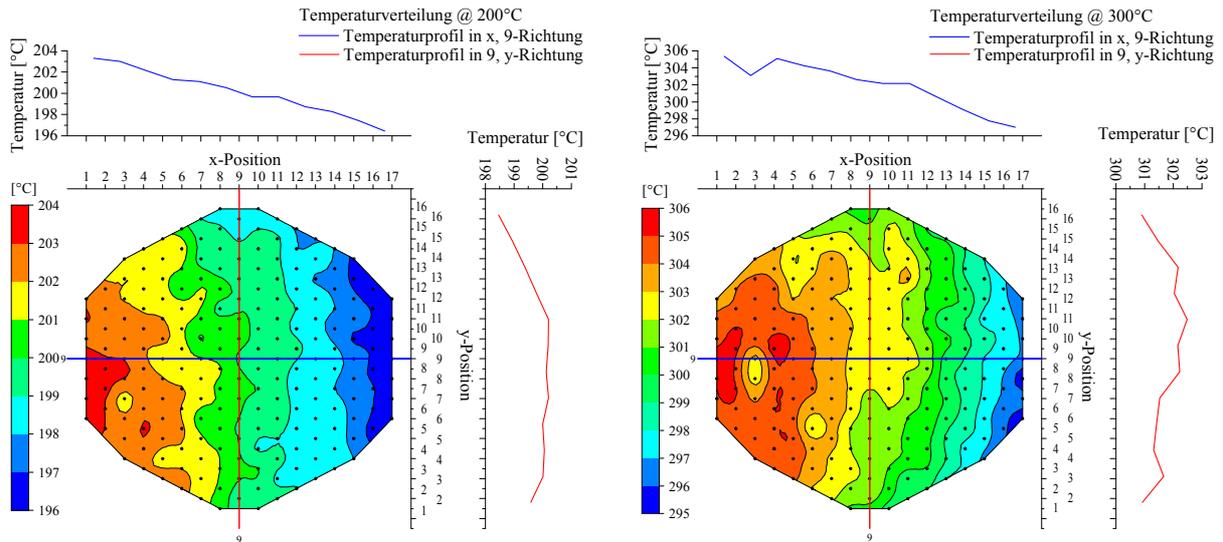


Abbildung 42: Temperaturverteilung und -profile in x,9- und 9,y-Richtung einer leeren Edelstahlbibliothek bei Screeningtemperaturen (Setup1) von 200 °C (links) und 300 °C (rechts); Messpunkte (schwarz).

Das Temperaturprofil in x,9-Richtung zeigt bei beiden Temperatureinstellungen eine annähernd lineare Abnahme der Temperatur. Diese ist durch die Geometrie des Korpus begründet, der durch die Unterbringung der elektrischen Anschlüsse des Heizelements (auf Seiten großer x- und kleiner bis mittlerer y-Werte) nicht ausreichend isoliert werden kann und so zu einer Abkühlung führt. Die Abweichung von der mittleren Temperatur beträgt jeweils maximal  $\pm 2\%$ . Sowohl bei 200 °C als auch bei 300 °C zeigt das 9,y-Temperaturprofil einen gewölbten Verlauf mit lokalen Temperaturmaxima im mittleren y-Bereich, wobei bei 200 °C ein relativ ausgeprägtes Plateau beobachtet werden kann. Trotz einer, die Bibliothek umgebenden, Wärmeisolierung ist der Temperaturabfall zu den Rändern der Bibliothek hin nicht gänzlich zu vermeiden, jedoch deutlich geringer als in x-Richtung. Beide Wärmeverteilungen zeigen, bei 300 °C verstärkt, bei kleinen x-Werten und im mittleren y-Bereich, dem Hochtemperaturbereich, eine „Kälteinsel“, welche durch die Konstruktion des Heizelementes bedingt ist. In diesem Bereich befinden sich keine Heizdrähte, sondern die Sicherungsvorrichtung der Heizung. Der Ist-Temperaturmittelwert über alle angefahrenen Positionen bei einer Screeningtemperatur von 200 °C entspricht 201,4 °C bzw. bei einer Temperatur von 300 °C einem Mittel von 301,6 °C. Eine maximale Temperaturabweichung von  $\pm 2\%$  von der jeweiligen mittleren Screeningtemperatur stellt eine akzeptable Größenordnung dar und lässt eine Vergleichbarkeit unterschiedlicher Bibliothekspositionen zu.

### 3.2.2 Untersuchung der Gasdichtigkeit benachbarter Bibliotheksreaktionsräume

Im Folgenden soll die Gasdichtigkeit der Reaktionsräume untereinander und des mehrlagigen Aufbaus der Screeningmethode hin zur Umgebung überprüft werden. Dies soll der Vermeidung von Fehlinterpretationen katalytischer Messergebnisse durch Querempfindlichkeiten oder durch übermäßigen Eduktgasverlust an die Umgebung dienen. Hierzu wurde ein Versuch

mit der für das spätere Screening verwendeten Eduktgasmischung durchgeführt (siehe experimenteller Teil 2.7.1.1).

In Abbildung 43 ist das korrigierte  $^{36}\text{Ar}$ -Ionenstromsignal als Funktion der jeweiligen Bibliothekspositionen bei 300 °C dargestellt (Messpunkte schwarz, Interpolationsmethode siehe Abschnitt 2.5). Die hier gezeigten farbkodierten Analytsignale wurden über eine Korrektur der Originalmesswerte erhalten (Anhang (6.1) Abbildung 138) und resultieren aus dem zeitlichen Abfall des Analytsignals  $^{36}\text{Ar}$ , welcher durch den Filamentabbau der verwendeten Analysetechnik begründet ist (Messzeit ca. 14 h).

Die Verteilung in Abbildung 43 (links, ohne Graphitdichtung) zeigt eine glockenförmige Gestalt des Analytsignals innerhalb einer jeweiligen x-Reihe. Diese Form spricht einerseits für gewisse Undichtigkeiten zwischen benachbarten Reaktionsräumen und andererseits für Gasverluste hin zu den Rändern der Bibliothek. Das  $^{36}\text{Ar}$ -Signal weist Maximalwerte jeweils im mittleren Bereich einer x-Reihe auf, deren Konzentrationsgradient umso stärker ausgeprägt ist, je länger eine x-Reihe ist (bis auf 9,y). Signifikante Abfälle des Signals sind insbesondere in den Bereichen x,13-x,16 und x,1-x,5 zu beobachten. Dies könnte auf Fertigungsfehler der verwendeten Bibliothek bzw. der Macor<sup>®</sup>-Maske hinweisen, sodass es im mittleren Bereich (x,6-x,12) zu einer besseren Materialauflage als in den äußeren Bereichen kommt. Hierdurch entstehen zwischen Bibliothek und Maske Spalte, welche Gasdiffusion und -konvektion zwischen Reaktionsräumen zulassen. Weiter tritt vermutlich Eduktgas in die Umgebung aus.

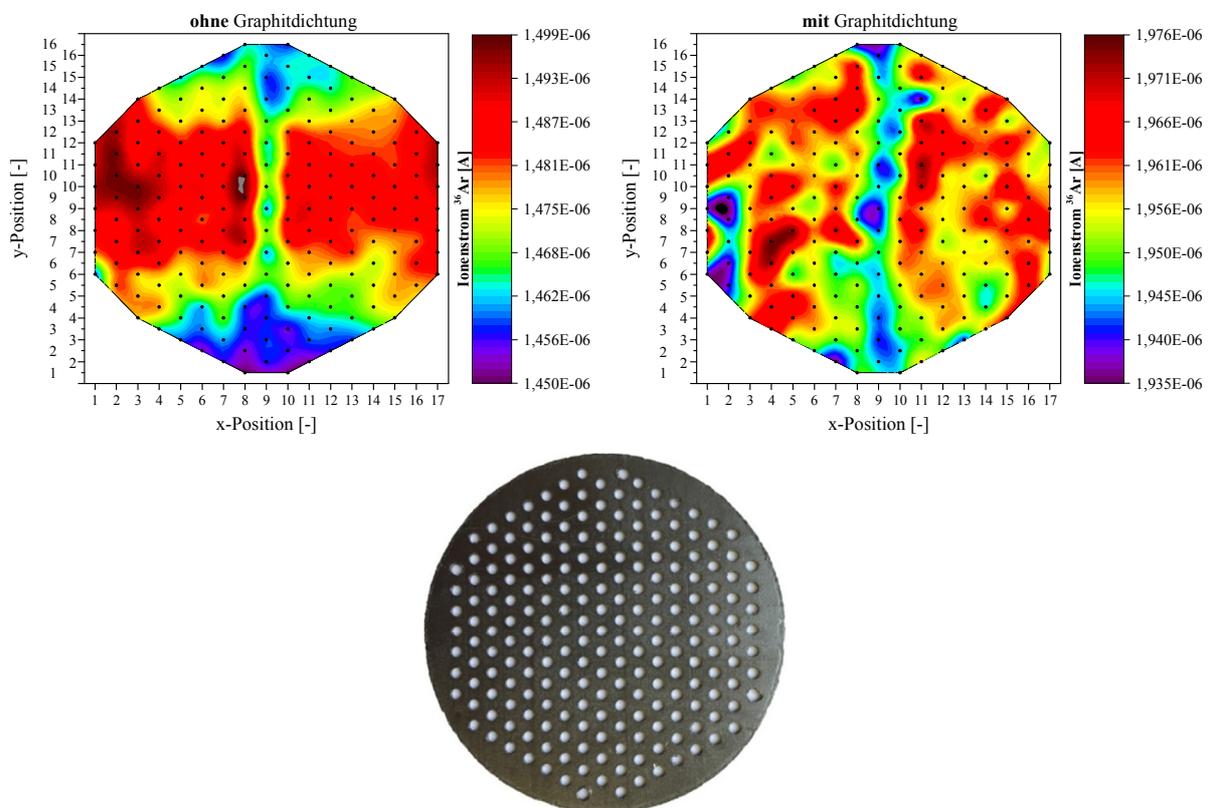


Abbildung 43: Anhand des korrigierten  $^{36}\text{Ar}$ -Analytsignals bestimmte Gasverteilung ohne (links) und mit Graphitdichtung (rechts) sowie Lichtbild der Dichtung (unten) zur Verbesserung der Materialauflage und Reduktion von Querempfindlichkeiten benachbarter Reaktionsräume (Setup1); Messpunkte (schwarz).

Um die Undichtigkeiten des Systems zu beseitigen, wurde eine zusätzliche Maske aus einer Graphitplatte angefertigt, die als Gasdichtung dienen soll (siehe Abbildung 43 unten). Diese besitzt einen identischen Durchmesser wie die Edelstahlbibliothek und ist ca. 1 mm dick. Durch das elastische Verhalten des Materials im Vergleich zu Edelstahl und der Marcor<sup>®</sup>-Glaskeramik kann Graphit eventuelle Unebenheiten und Spaltmaße besser ausgleichen. Zudem ist ein höherer Anpressdruck durch die in Abbildung 35 dargestellte Verschraubung möglich, ohne die Glaskeramik zu schädigen.

In Abbildung 43 (rechts) ist die Gasverteilung bei Verwendung der zusätzlichen Graphitdichtung wiedergegeben. Zu erkennen ist, dass auf der einen Seite höhere <sup>36</sup>Ar-Konzentrationen erzielt werden (vgl. Skalen) und auf der anderen Seite die Glockenform des Signals deutlich verringert werden kann. Weiter kommt es zu einer Angleichung der äußeren Bereiche, die jetzt zum größten Teil in grün, gelb bzw. rot erscheinen. Beide Beobachtungen sprechen für eine verbesserte Dichtigkeit des Screeningsystems und eine daraus resultierende geringere Fehleranfälligkeit bei späteren katalytischen Messungen.

### 3.2.3 Reaktion des Systems bei Vermessung eines Referenzkatalysators

Anhand eines Referenzkatalysators soll im Folgenden die Reaktion der Screeningmethode auf einen katalytischen Umsatz beschrieben und kurz auf die analyseseitigen Problematiken eingegangen werden. Hierbei werden abwechselnd ein leerer und ein mit Katalysator gefüllter Reaktionsraum angefahren. Experimentelle Details sind 2.8.3 zu entnehmen. In Abbildung 44 sind die Ionenströme der Komponenten N<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> und H<sub>2</sub>O als Funktion der Scannummer dargestellt. Ein Vergleich des leeren Reaktionsraums, welcher der Bestimmung der Eduktgaszusammensetzung dient, mit dem Katalysator gefüllten Reaktionsraum zeigt im linken Bereich der Abbildung eine Abnahme des <sup>30</sup>NO<sub>x</sub>-Signals. Gleichzeitig ist eine Zunahme des <sup>18</sup>H<sub>2</sub>O-Signals und des <sup>28</sup>N<sub>2</sub>-Signals als Produkte der NH<sub>3</sub>-SCR-Reaktion zu beobachten (Abbildung 44 (rechts)). Hierbei ist zu beachten, dass die Abstände zwischen den <sup>28</sup>N<sub>2</sub>- und <sup>30</sup>NO<sub>x</sub>- bzw. <sup>18</sup>H<sub>2</sub>O-Signalen bei gleicher Messposition bzw. Scannummer nicht äquidistant sind, sondern sich im Laufe der Zeit, bei wiederholtem Anfahren des mit Katalysator gefüllten Reaktionsraums annähern. Dieser Effekt (siehe 3.2.2) ist jedoch bei den Signalen <sup>18</sup>H<sub>2</sub>O-, <sup>28</sup>N<sub>2</sub>- und <sup>30</sup>NO<sub>x</sub> unterschiedlich stark ausgeprägt. Dies erschwert die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Bibliothekspositionen im Laufe langer Messzeiten erheblich. Um diesen Effekt teilweise kompensieren zu können, muss ein interner Standard verwendet werden, welcher zum einen nicht an der Reaktion teilnimmt und zum anderen einen ähnlich starken Intensitätsverlust erfährt wie die in Abbildung 44 (oben) gezeigten Analyten. Als interner Standard dient in diesem Fall das Inertgas Argon. Abbildung 44 (unten) zeigt die Signale <sup>28</sup>N<sub>2</sub> und <sup>30</sup>NO<sub>x</sub>, die auf das <sup>36</sup>Ar-Signal normiert wurden. Es ist zu erkennen, dass die Abstände zwischen den Signalen, bei gleicher Bibliotheksposition annähernd konstant sind und somit einen Vergleich zwischen katalytischen Aktivitäten der hier selben Probe gestatten.

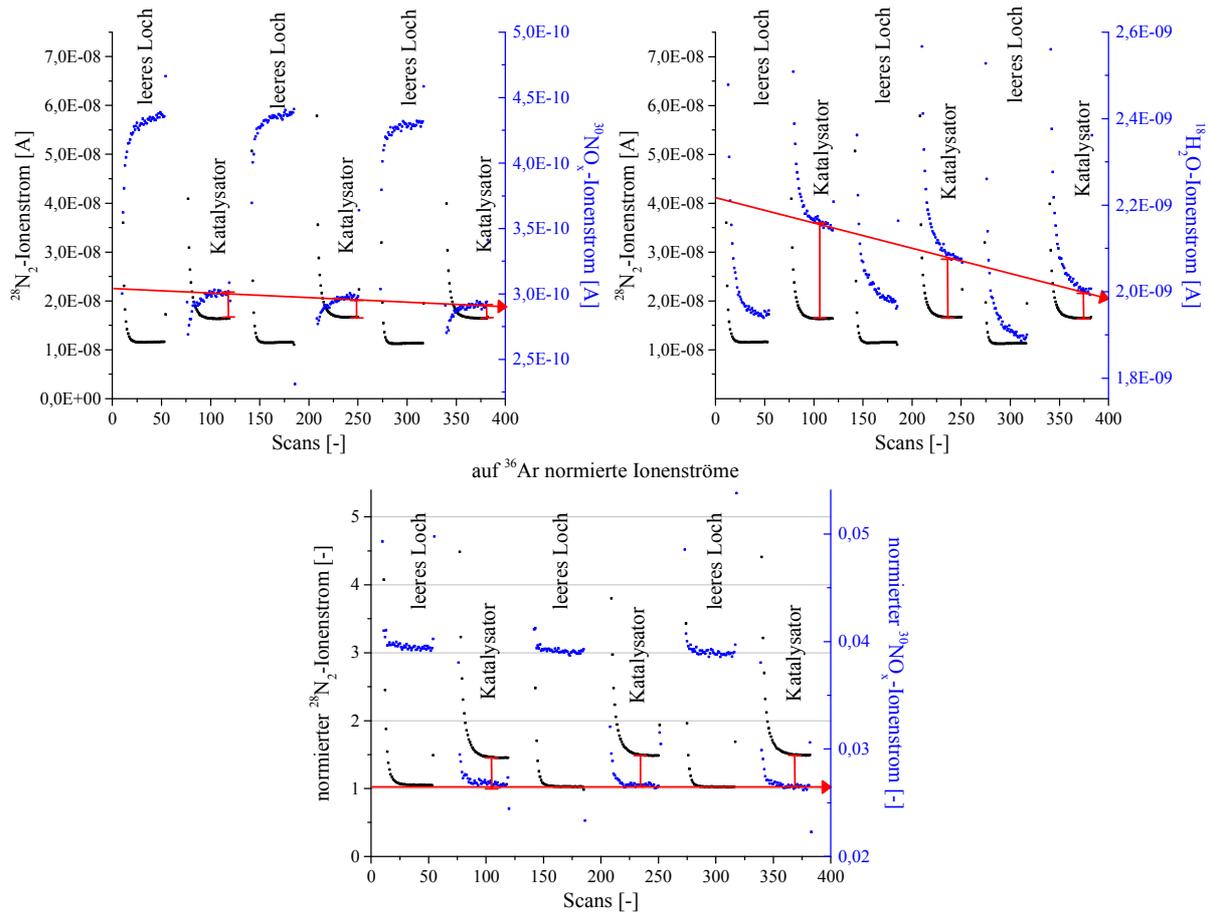


Abbildung 44:  $^{28}\text{N}_2$ -,  $^{30}\text{NO}_x$ - (links) und  $^{28}\text{N}_2$ -,  $^{18}\text{H}_2\text{O}$ -Signale (rechts) sowie die auf  $^{36}\text{Ar}$  normierten  $^{28}\text{N}_2$ - und  $^{30}\text{NO}_x$ -Signale (unten) in Abhängigkeit der Scannummer bzw. Bibliotheksposition bei einem *HT*-Screening (Setup1); (Signaländerungen und -abstände rot dargestellt).

Wie in Abbildung 35 (links) zu erkennen ist, handelt es sich bei dem vorliegenden *HT*-Screeningsystem um ein offenes System, bei dem sowohl Energie als auch Materie mit der Umgebung ausgetauscht werden kann. Da eine vollständige Verdrängung des in der Umgebungsluft befindlichen Stickstoffes aus dem Reaktionsraum bei einem Eingangsvolumenstrom von 10 ml/min nicht garantiert werden kann und somit vorhandene katalytisch bedingte Änderungen im vppm-Bereich des Reaktionsproduktes untergehen könnten, wird das  $^{28}\text{N}_2$ -Signal lediglich als Orientierungshilfe bei der Auswertung herangezogen. Auch die Luftfeuchtigkeit spielt als Adsorptionskonkurrent zu  $\text{NH}_3$  eine entscheidende Rolle und erschwert so die Vergleichbarkeit der Screeningergebnisse mit den Ergebnissen, die mittels Strömungsrohr unter wasserfreien Bedingungen erhalten werden. Unterschiedliche Wasserdampfanteile in der Umgebungsluft beeinflussen die Reproduzierbarkeit verschiedener Bibliotheksplatten, womit das  $^{18}\text{H}_2\text{O}$ -Signal als weiteres Reaktionsprodukt lediglich als Anhaltspunkt verwendet werden kann. Weiter liegt ein Fragmentationssignal des Wassers über dem  $^{17}\text{NH}_3$ -Signal. Dies schließt die Verwendung dieses Signals zur Berechnung eines katalytischen Umsatzes aus, da es bei einem Umsatz von  $\text{NH}_3$  gleichzeitig zu einer Zunahme des Reaktionsproduktes  $\text{H}_2\text{O}$  kommt. Um eventuelle Fehlinterpretationen von Ergebnissen vermeiden zu können, wird zur Bestimmung der katalytischen Aktivität bei einem Screening das  $^{30}\text{NO}$ -Signal zur Auswer-

tung herangezogen. Jedoch wird auch dieses Signal von weiteren Fragmentationssignalen überlagert. Einerseits setzt sich das  $^{30}\text{NO}$ -Signal aus dem Fragment des  $^{46}\text{NO}_2$  und andererseits aus dem Fragment des  $^{44}\text{N}_2\text{O}$  zusammen.  $\text{N}_2\text{O}$  kann, abhängig vom vorliegenden Katalysatorsystem, bei höheren Temperaturen in erheblichen Mengen gebildet werden und beeinflusst somit das  $^{30}\text{NO}$ -Signal in großem Maße. Zusätzlich stellt  $^{44}\text{CO}_2$  (offenes System) eine weitere Störquelle für das  $^{44}\text{N}_2\text{O}$ -Signal dar, sodass schwierig zwischen einem reinen  $\text{NO}$ - und  $\text{NO}_x$ -Umsatz unterschieden werden kann. Des Weiteren variieren die Fragmentationanteile einer Analytspezies abhängig von der jeweils eingestellten Ionisationsenergie. Daher wird das  $^{30}\text{NO}$ -Signal als „ $^{30}\text{NO}_x$ -Signal“ deklariert und so aus der Abnahme des, auf das  $^{36}\text{Ar}$ -Signal normierten,  $^{30}\text{NO}_x$ -Signals die  $\text{DeNO}_x$ -Aktivität eines jeweiligen Katalysators bestimmt. Die hier dargestellten äußeren Einflüsse auf das System und die Überlagerung von Analytsignalen stellen vornehmlich Problematiken der verwendeten Analysetechnik dar und führten im Verlauf der Arbeit zur Substitution dieser durch eine FT-IR-Analytik (vgl. Setup 2 und 3). Weitere Einflussfaktoren werden im Laufe der Arbeit erläutert und diskutiert.

### 3.2.4 Einfluss unterschiedlicher Bibliothekspositionen auf die katalytische Aktivität eines Referenzkatalysators

Nach Aufnahme der Temperatur- und Gasverteilung innerhalb aller Reaktionsräume soll der Einfluss der vorliegenden Temperaturunterschiede auf die Aktivität eines Referenzkatalysators an verschiedenen Positionen der Bibliothek untersucht werden. Hierzu wurde ein Katalysator in die in Abbildung 45 (unten) dargestellten Positionen gefüllt und in der Reihenfolge 1-14 vermessen. Die Aktivitäten des Katalysators (blau) in Abhängigkeit der Bibliothekstemperatur (schwarz) bzw. -position sind in Abbildung 45 (oben) dargestellt. In Abbildung 45 (links oben) ist zu erkennen, dass entlang des geringen Temperaturgradienten von ca. 1-2 °C (y-Richtung) die Aktivitäten des Referenzkatalysators sich dem Temperaturverlauf sehr gut anpassen und um einen mittleren Umsatzwert von ca. 15 % schwanken. Diese gute Übereinstimmung ist vermutlich eher zufälliger Natur, da trotz eines relativ stark ausgeprägten Temperaturgradienten in x-Richtung von ca. 6 °C (Abbildung 45 (rechts oben)) nur ein leichter Abfall der Aktivität des Katalysators mit sinkender Temperatur zu beobachten ist. Die Aktivität des Katalysators beträgt im Mittel ebenfalls ca. 15 %. Generell kann eine gewisse Temperaturabhängigkeit festgestellt werden, welche jedoch in Anbetracht der hohen Fehleranfälligkeit eines Einzelumsatzes bei dem aktuell vorliegenden *HT*-Setup (Setup 1) wenig Gewichtung findet. Obwohl die maximale relative Temperaturabweichung bei einer mittleren Screeningtemperatur von 200 °C bzw. 300 °C lediglich ca.  $\pm 2$  % beträgt (siehe 3.2.1), ist auf eine Temperatur- bzw. Positionsabhängigkeit hinsichtlich der  $\text{NO}$ -Umsätze bei künftigen Messungen zu achten. Insbesondere bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C, da hier der absolute Temperaturgradient über die gesamte Bibliothek stärker ausgeprägt ist als bei 200 °C.

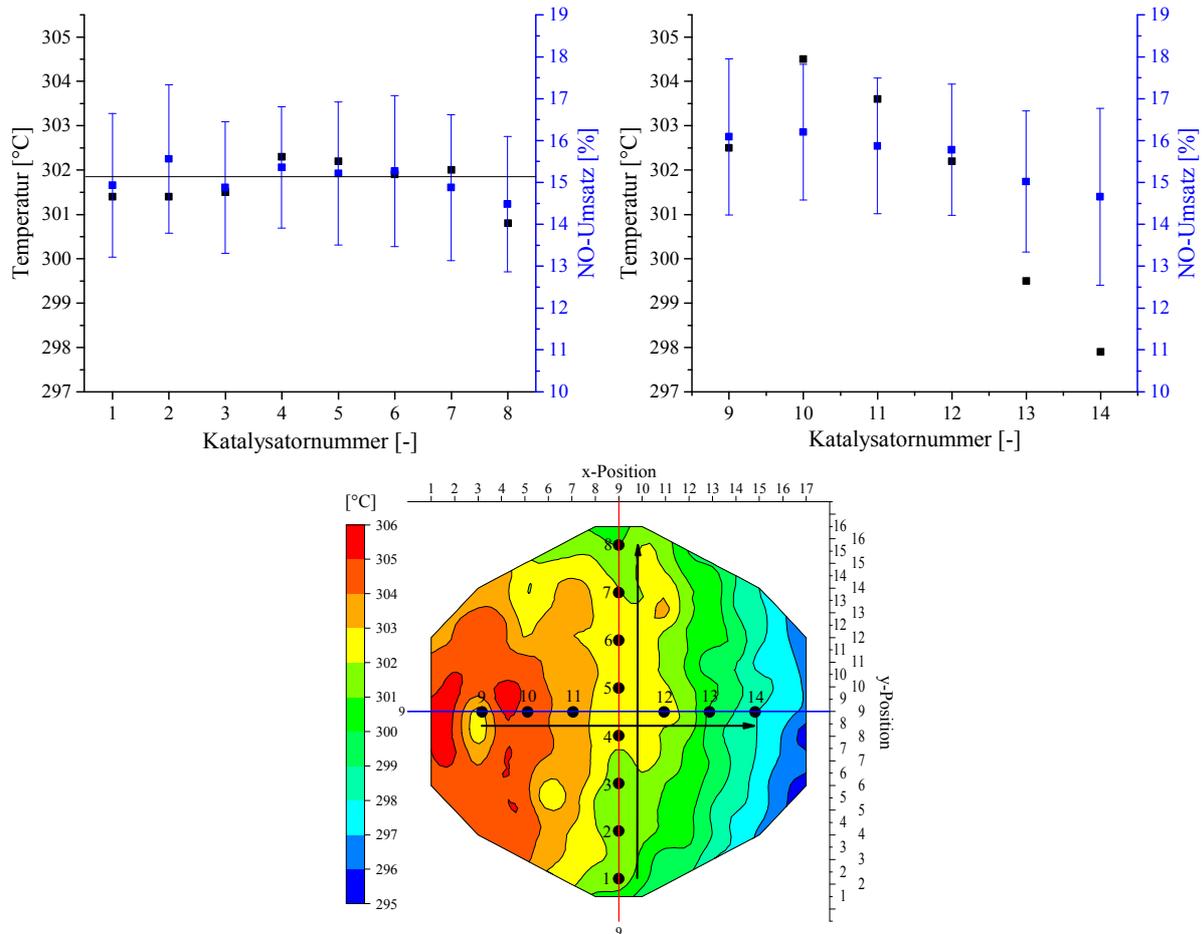


Abbildung 45: Aktivitätsverlauf bei *HT*-Messung (Setup 1) eines Referenzkatalysators entlang der 9,y- (links) und der x,9-Positionen (rechts) in Abhängigkeit der Bibliothekstemperatur bei einer Screeningtemperatur von 300 °C und Darstellung der exakten Positionen auf der Bibliotheksplatte (unten).

### 3.3 Kalibrierung des FT-IR-Spektrometers

Zur qualitativen wie auch quantitativen Analyse der sich im Reaktionsgas befindlichen Komponenten bei der Messung im Strömungsrohrreaktor muss das verwendete FT-IR-Spektrometer kalibriert werden. Zur Gasanalyse wird eine von der Firma Bruker speziell angefertigte Gasmesszelle verwendet, die mit Temperaturen bis zu 200 °C betrieben werden kann.

Die zu kalibrierenden Gase sind  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Zur Kalibrierung der Stickstoffkomponenten wird die in 2.2.1 erwähnte Gasversorgung verwendet. Zur  $\text{H}_2\text{O}$ -Kalibrierung wird das LFC-CEM-System verwendet. Die Konzentrationen von Ammoniak und den aufgeführten Stickstoffoxiden betragen ca. 4000 vppm in Helium. Die genauen Konzentrationen der zur Kalibrierung verwendeten Gase sind dem Chemikalienverzeichnis im Anhang (Kapitel 6.2 Tabelle 25) zu entnehmen.

Zur Identifizierung und Quantifizierung der auftretenden Komponenten soll eine multivariate Kalibrationsmethode erstellt werden. Die Vorteile<sup>[458]</sup> einer multivariaten gegenüber einer univariaten Kalibration sind, dass Ausreißer oder Störungen, verursacht durch unbekannte Komponenten, nicht unerkannt bleiben, weil die Systemeigenschaft des Analyten nicht nur

mit einem Punkt im Spektrum sondern über einen großen Bereich korreliert wird. Somit können teilweise Überlagerungen von zur Auswertung herangezogenen Peaks eines Mehrkomponentensystems toleriert werden. Dies ist besonders für den NIR-Bereich interessant. Messungen müssen nicht gezwungenermaßen mehrfach wiederholt werden, da statistische Signalschwankungen, verursacht durch Detektorrauschen, nicht direkt in die Komponentenwerte eingehen. Weiter ist die Voraussetzung für eine univariate Kalibration die lineare Korrelation zwischen Konzentration und Extinktion. Die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes ist bei Mehrkomponentensystemen aufgrund von z.B. Temperatureinflüssen und intermolekularen Wechselwirkungen nicht immer gegeben. Wegen der benötigten großen Anzahl an Kalibrationsproben und der daraus resultierenden großen Datenmenge an spektralen Informationen werden die Spektral- und Komponentenwertdaten in einer Matrixschreibweise kodiert, in Eigenvektoren zerlegt und die beste Korrelation zwischen der Spektren- und Komponentenwertmatrix über einen PLS1-Algorithmus ermittelt. Das Vorliegen eines Mehrkomponentensystems und die Überlagerung einiger Signale macht die multivariate Kalibration im Fall der SCR-Reaktion zu einem nützlichen Werkzeug.

### **3.3.1 Vorgehensweise und Problematiken bei der Erstellung einer multivariaten Kalibrationsmethode bei Verwendung von Gasmischungen und einer spektralen Auflösung von $4\text{ cm}^{-1}$**

Tabelle 21 im Anhang (6.1) gibt die Zusammensetzungen der Kalibrationsproben wieder, die zur Erstellung der multivariaten Kalibrationsmethode unter OPUS mit einer spektralen Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  verwendet wurden. Die Kalibrationsproben setzten sich aus folgenden Gaskombinationen zusammen, welche als Informationsgrundlage für das Kalibrationsmodell des Mehrkomponentensystems dienen sollen:

- Stickstoffeinzelkomponenten:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$
- Kombinationen der Stickstoffkomponenten untereinander und Sauerstoff
  - Eduktgasmischungen:  $\text{NH}_3 + \text{NO} + \text{O}_2$
  - $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Gleichgewicht:  $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$
  - Ammoniumnitratbildung:  $\text{NH}_3 + \text{NO}_2$

Nach der Aufnahme der Spektren zeigten sowohl die statistischen Parameter bei der Erstellung der multivariaten Kalibrationsmethode als auch die Test-Set-Validierung bzw. die Kreuzvalidierung des Modells, dass die Kalibration trotz weiterer Optimierungsversuche keine zufriedenstellenden Ergebnisse lieferte; v.a. bei einer zusätzlichen Dosierung von Wasserdampf wies das Modell erhebliche Schwächen auf. Gründe hierfür ergeben sich aus Abbildung 46 (wasserdampffreie Gasmischung) und Abbildung 47 (wasserdampfhaltig).

Abbildung 46 (oben) zeigt das Gesamtspektrum einer Gasmischung der vier Analyten  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  mit einer Konzentration von jeweils 600 vppm und einem Sauerstoffgehalt von 8 Vol%. Die spektrale Auflösung beträgt  $4\text{ cm}^{-1}$ . In dem wasserfreien Spektrum ist eine

Zuordnung der Absorptionsbanden und der zugehörigen Wellenzahl zu der jeweiligen Stickstoffkomponente und CO<sub>2</sub> dargestellt. In Abbildung 46 (unten) sind die aufgezeichneten einzelnen Spektren der vier Stickstoffkomponenten gezeigt, ebenfalls mit einer Konzentration von 600 vppm.

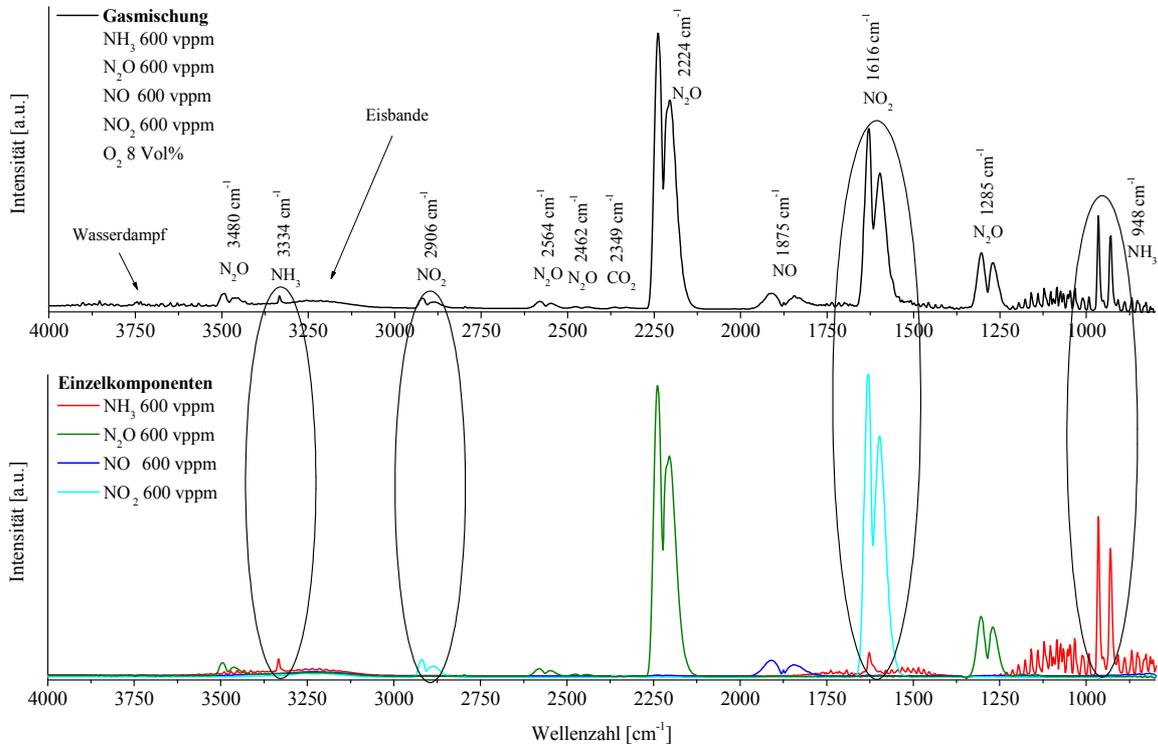
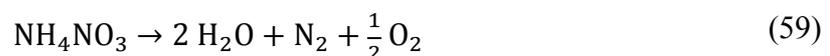


Abbildung 46: Gasmischung aller Stickstoffkomponenten und Sauerstoff mit Wellenzahl- und Bandenzuordnung der Analyten (oben) und Spektren der Einzelkomponenten (unten) bei gleicher Konzentration der Analyten (NH<sub>3</sub>: rot, N<sub>2</sub>O: grün, NO: dunkel blau, NO<sub>2</sub>: hell blau) bei einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup>.

Neben einer teilweisen Überlappung der NH<sub>3</sub>- und NO<sub>2</sub>-Bande bei ca. 1600 cm<sup>-1</sup> ist in Abbildung 46 (unten) zu erkennen, dass die Flächenintensitäten der NH<sub>3</sub>- und NO<sub>2</sub>-Banden innerhalb der Gasmischung signifikant geringer ausfallen als die der Einzelspektren (Ellipsen). Weiter kommt es zur Bildung von Wasserdampf, der im Wellenzahlenbereich zwischen 4000 cm<sup>-1</sup> und 3500 cm<sup>-1</sup> vorgefunden werden kann. Gleiches Verhalten zeigten Messungen von Mischungen, die ausschließlich aus NH<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> bestanden. Somit konnten Einflüsse anderer Komponenten ausgeschlossen werden. Dies lässt auf eine Abreaktion der beiden Spezies schließen, die zur Bildung von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> nach Gleichung (43) führt. Aufgrund der gewählten Temperaturen muss es im beheizten Bereich der Anlage zum direkten Zerfall des Intermediats kommen. Dieser Zerfall kann entweder nach Gleichung (50) oder (59) ablaufen.



Aufgrund identischer Flächenintensitäten von N<sub>2</sub>O in dem Gasmisch- und dem Einzelgasspektrum wie auch keiner beobachteten Bildung von N<sub>2</sub>O in der binären Mischung NH<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub>, ist der Zerfall nach Gleichung (59) in die IR-inaktiven Spezies N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> unter Bildung von Wasserdampf wahrscheinlich. Neben dem Zerfall des NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> kann es zu einer

Ablagerung des Feststoffs im unbeheizten Teil der Anlage zwischen Mischpunkt der Gase und CEM-Einheit kommen (vgl. Abbildung 31). Weiter wurde bei Spektren von NO in Verbindung mit O<sub>2</sub> die Bildung kleinster Anteile von NO<sub>2</sub> beobachtet, die durch das in Gleichung (40) dargestellte Gleichgewicht erklärt werden können. Das Ausmaß dieser Umwandlung ist abhängig von dem O<sub>2</sub>-Partialdruck und der eingestellten Temperatur.

Bei Betrachtung von Abbildung 47, welche einen Vergleich des in Abbildung 46 (oben) gezeigten Gesamtgasspektrums (schwarz) und der gleichen Gasmischung unter Zugabe von 3 Vol% Wasserdampf (rot) darstellt, ist eine weitere Abnahme der NH<sub>3</sub>- und NO<sub>2</sub>-Flächenintensität zu verzeichnen, welche auf auftretende Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Eine Bildung von Stickstoffsäuren kann in dem wasserhaltigen Spektrum nicht beobachtet werden, da die zu erwartenden Banden von z. B. HNO<sub>3</sub> von denen des Wassers überlagert werden (ca. 3600 cm<sup>-1</sup>, 1700 cm<sup>-1</sup>, 1250 cm<sup>-1</sup>). Des Weiteren ist in Abbildung 47 zu erkennen, dass es durch die Dosierung von Wasserdampf zu Überlappungen bzw. kompletten Überlagerungen des einzigen NO- (1875 cm<sup>-1</sup>), des zweitintensivsten N<sub>2</sub>O- (1285 cm<sup>-1</sup>) und intensivsten NO<sub>2</sub>-Signals (1616 cm<sup>-1</sup>) kommt. Ausschließlich N<sub>2</sub>O zeigt bei 2224 cm<sup>-1</sup> eine für die Kalibration verwendbare Bande.

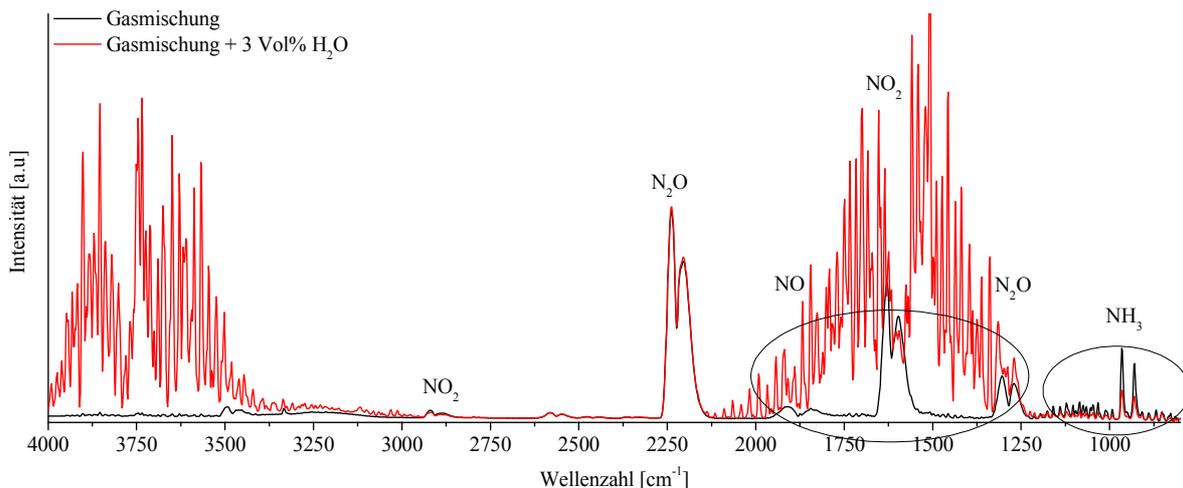


Abbildung 47: NH<sub>3</sub>- und NO<sub>2</sub>-Intensitätsabnahme (Ellipsen) bei Dosierung von 3 Vol% Wasserdampf (rot) im Vergleich zur wasserfreien Gasmischung (schwarz) bei identischen Analytkonzentrationen.

Die beschriebenen Umstände zeigen, warum das erstellte Kalibrationsmodell, mit den zur Kalibration verwendeten Gasmischungen und einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup>, keine zufriedenstellenden Ergebnisse lieferte. Zum einen kommt es bei trockenen Mischungen von NH<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> zu einer Abreaktion der beiden Spezies, zum anderen führt die Dosierung von Wasserdampf zu einer Verminderung der Flächenintensitäten. Das Ausbleiben von Reaktionen der Analyten untereinander in einem Gasmisch, welches zur Kalibrierung verwendet wird, ist auch für eine multivariate Kalibration unerlässlich.

Weiter zeigen NO und NO<sub>2</sub> überaus starke Überlagerungen mit Wasserbanden. Dies führt bei Kalibrationsmischungen, in denen Wasserdampf zusätzlich dosiert wird bzw. entsteht

(z.B.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Zerfall), zu Schwierigkeiten bei der Bestimmung des IR-Signals der genannten Stickstoffoxide. Die multivariate Kalibration toleriert jedoch lediglich Signale die frei von Überlagerung sind, aber sehr nahe beieinander liegen bzw. nur eine geringe Überlappung aufweisen. Dies ist besonders problematisch bei einer anschließenden Auswertung von katalytischen Messungen der SCR-Reaktion. Auf der einen Seite entsteht Wasser als Reaktionsprodukt, wobei das NO-Signal mit steigender Reaktionstemperatur abnimmt, während Wasser zu immer größeren Anteilen gebildet wird und auf der anderen Seite soll in späteren Versuchen eine Wasserdosierung im Eduktgas verwirklicht werden, die im Vol%-Bereich liegt. Lediglich  $\text{N}_2\text{O}$  kann über Mischungen kalibriert werden. Hieraus ergeben sich folgende Konsequenzen:

- Einzeldosierung der Gase zur Vermeidung beobachteter Flächenintensitätsabnahme
- Erhöhte Auflösung zur Reduktion der vorliegenden Überlagerungen

### **3.3.2 Erstellung eines multivariaten Kalibrationsmodells unter Verwendung einer spektralen Auflösung von $0,5 \text{ cm}^{-1}$**

Aufgrund der im vorhergehenden Abschnitt aufgezeigten Probleme, die zum Teil auf der Überlagerung von NO- und  $\text{NO}_2$ - mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Banden begründet sind, wurden weitere Testspektren von Gasmischungen sowie Einzelgasspektren mit einer höheren Auflösung aufgenommen. Durch die Wahl einer spektralen Auflösung von  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber  $4 \text{ cm}^{-1}$  konnten die Signale der jeweiligen Stickstoffkomponenten soweit aufgelöst werden, dass die einzelnen Schwingungsrotationsübergänge zu erkennen sind. Folge dieser gewählten Auflösung ist jedoch eine deutlich erhöhte Messzeit eines einzelnen Spektrums. Anhand der folgenden Abbildungen sollen Schwingungsrotationsbanden identifiziert werden, die überlappungsfrei vorliegen oder nur eine sehr geringe Überlappung aufweisen und sich somit für die Erstellung eines Kalibrationsmodells eignen.

Abbildung 48 zeigt das Spektrum einer Mischung von NO und  $\text{H}_2\text{O}$  (violett/blau) mit einer Konzentration von 600 vppm bzw. 0,7 Vol%. in einem Wellenzahlbereich von  $1955\text{-}1877 \text{ cm}^{-1}$ . Die beiden farblich gekennzeichneten Flächen geben hierbei den Flächenanteil in Form eines Einzelspektrums der jeweiligen Komponente wieder (NO: violett,  $\text{H}_2\text{O}$ : blau). Zu erkennen ist eine Vielzahl teilweiser bzw. gänzlicher Überlagerungen der Schwingungsrotationsbanden im NO-Spektrum durch Banden des Wassers. Der hier dargestellte R-Zweig von NO weist im Gegensatz zu seinem P-Zweig einzelne Banden auf, die trotz Wasserdosierung überlappungsfrei vorliegen und so zur Erstellung einer multivariaten Kalibrationsmethode verwendet werden können. Als überlappungsfrei werden die in Abbildung 48 markierten Banden bei  $1929 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1912 \text{ cm}^{-1}$  und  $1887 \text{ cm}^{-1}$  identifiziert und zur qualitativen bzw. quantitativen Analyse des NO herangezogen. Diese Vorgehensweise ermöglicht trotz eines erhöhten Wassergehalts, welcher im einstelligen Vol%-Bereich liegen kann (vgl. Kapitel 3.9.2.4 Wasserdampfeinfluss), NO als Analyten vertrauenswürdig auszuwerten.

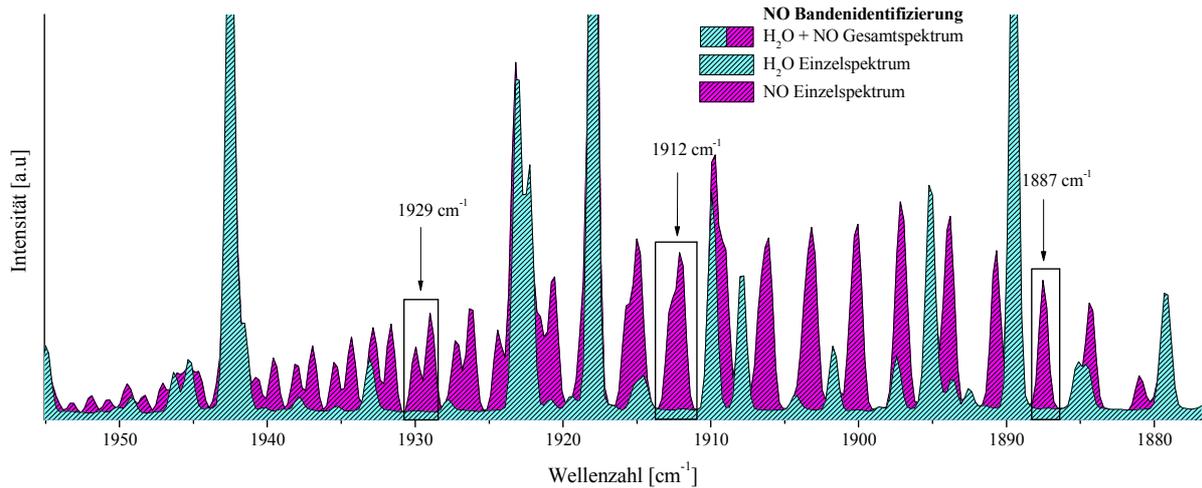


Abbildung 48: Darstellung der Einzelspektren von NO (violett), H<sub>2</sub>O (blau) und des Spektrums einer Mischung beider Analyten (violett/blau) zur Identifizierung überlappungsfreier Banden von NO (markierte Bereiche).

Abbildung 49 gibt die Überlappungsverhältnisse bzgl. des Analyten NO<sub>2</sub> wieder. Dargestellt sind die Spektren der einzelnen Gase NO<sub>2</sub> (violett, Konzentration: 600 vppm), NH<sub>3</sub> (gelb, Konzentration: 600 vppm), H<sub>2</sub>O (grün, Konzentration: 0,7 Vol%) und der binären Mischung von NO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O (violett/blau, identische Konzentrationen wie Einzelgase). Hierbei gibt der blaue Anteil des binären Gemisches den Wasserintensitätsanteil am Gesamtspektrum wieder. Das Gesamtspektrum von NO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zeigt im Vergleich zu dem Einzelspektrum des Wassers (grün) eine Summierung beider Spektren. Auf die Aufnahme eines Spektrums des ternären Gemisches aus NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O wurde verzichtet, aus den in 3.3.1 aufgeführten Gründen.

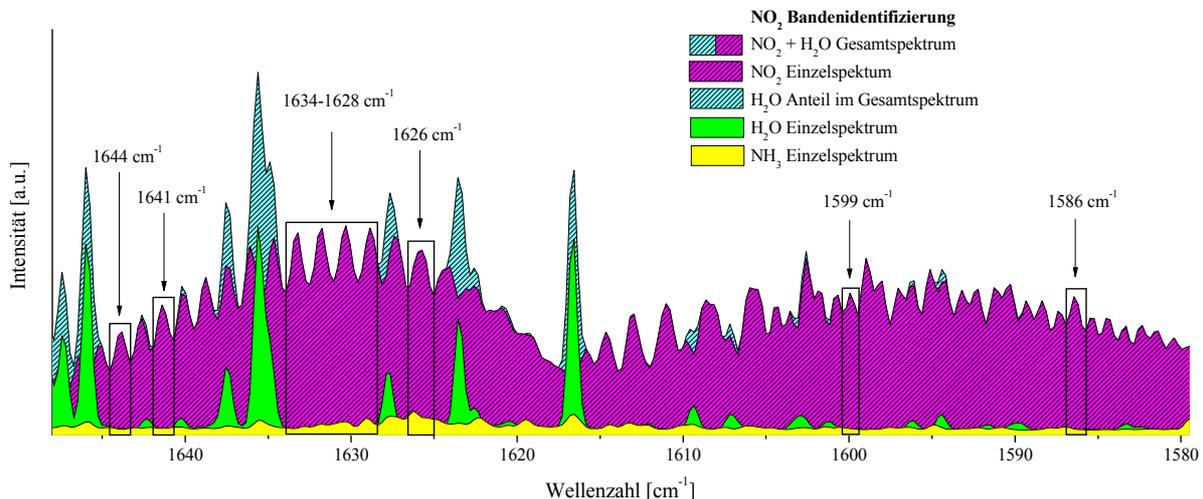


Abbildung 49: Darstellung der Einzelspektren von NO<sub>2</sub> (violett), NH<sub>3</sub> (gelb), H<sub>2</sub>O (grün) und des Spektrums einer Mischung aus NO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O (violett/blau (H<sub>2</sub>O-Flächenanteil)) zur Identifizierung überlappungsfreier Banden von NO<sub>2</sub> (markierte Bereiche) in einem Wellenzahlenbereich von 1648 cm<sup>-1</sup> bis 1579 cm<sup>-1</sup>.

Im Fall des NO<sub>2</sub> erweist sich die Identifizierung von zur Auswertung geeigneten Banden schwieriger, da neben der Überlagerung durch H<sub>2</sub>O auch Banden von NH<sub>3</sub> in diesem Bereich vorzufinden sind. Zwar illustriert Abbildung 49 eine Vielzahl von möglichen NO<sub>2</sub>-Banden, jedoch zeigte eine spätere Test-Set-Validierung, dass lediglich die Signale des NO<sub>2</sub> bei

1644  $\text{cm}^{-1}$ , 1599  $\text{cm}^{-1}$  und 1586  $\text{cm}^{-1}$  zufriedenstellende Analyseergebnisse liefern. Die  $\text{NO}_2$ -Banden im Bereich von 1634-1628  $\text{cm}^{-1}$  und bei 1641  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 1626  $\text{cm}^{-1}$ , welche zuerst zur Erstellung eines Kalibrationsmodells verwendet wurden, weisen zwar keine Überlagerung mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Banden auf, zeigten aber v. a. bei der Analyse binärer Mischungen von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_2$  mit diesem Modell einen Überbefund des Stickoxids. Dieses Ergebnis spricht für eine Beeinflussung des Modells durch  $\text{NH}_3$ -Banden.

Dieser Umstand ist besonders kritisch in Hinblick auf die verwendete Eduktgasmischung für die späteren katalytischen Messungen, weil hier  $\text{NH}_3$  mit einer Konzentration von 1000 vppm neben kleinsten Anteilen  $\text{NO}_2$  vorliegt (siehe Gleichung (40)). Um ein vertrauenswürdiges Kalibrationsmodell erhalten zu können, wurden daher die Banden von  $\text{NO}_2$  verwendet, welche neben einer Überlappungsfreiheit durch Wasser gleichzeitig ein Minimum des  $\text{NH}_3$  Signals aufweisen. Die exakten Wellenzahlenbereiche des jeweiligen Analyten, welche zur Erstellung der multivariaten Kalibrationsmethode herangezogen wurden, sowie die durchgeführte Datenvorbehandlung sind Tabelle 11 zu entnehmen. Die gewählte Datenvorbehandlungsmethode ergibt sich aus den besten Ergebnissen der Test-Set-Validierung bzw. Kreuzvalidierung eines Kalibrationsmodells. Die Kalibrationsproben sind dem Anhang (6.1) Tabelle 22 zu entnehmen.

Tabelle 11: Für die Kalibration gewählte Wellenzahlenbereiche und Datenvorbehandlungen für die Analyten  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$ .

Analyt	Wellenzahlenbereich [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Datenvorbehandlung
$\text{NH}_3$	1160,239 - 1156,864	Subtraktion einer Geraden
	1008,610 - 1006,200	
$\text{NO}$	1931,161 - 1928,027	Subtraktion eines konstanten Offsets
	1913,563 - 1911,152	
	1888,251 - 1886,082	
$\text{NO}_2$	1644,295 - 1642,848	Zweite Ableitung
	1600,421 - 1597,287	
	1585,957 - 1584,511	
$\text{N}_2\text{O}$	2273,700 - 2119,200	Zweite Ableitung

### 3.4 Automation katalytischer Mess- und Kalibrationsprozesse

#### 3.4.1 Automation der katalytischen Messung mittels Strömungsrohr

Im Laufe der Arbeit wurde der Messprozess der katalytischen Testung mittels Strömungsrohr vollkommen automatisiert. Zur Verknüpfung und Synchronisation aller an der Messung beteiligten Geräte, Programme und Computer (z.B. Jumoregler, Ventilschaltung, FT-IR-Spektroskopie, LN<sub>2</sub>-Befüllung etc.) wurden hauptsächlich die Programme LabVIEW der Firma National Instruments und Macro Toolworks von Pitrinec Software verwendet. Abbildung 50 zeigt schematisch die Softwarekommunikation der Programme untereinander.

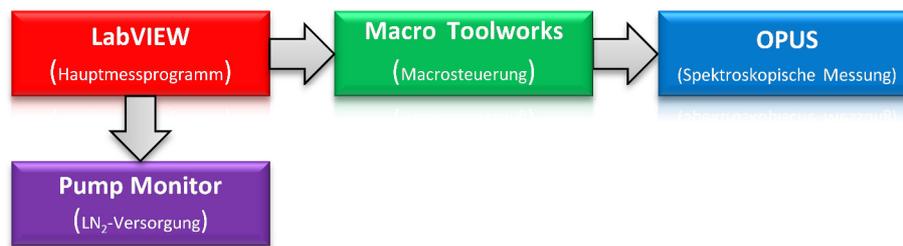


Abbildung 50: Schematische Darstellung der Softwarekommunikation zur Synchronisation aller Messprogrammabläufe.

LabVIEW stellt hierbei den Grundbaustein der Automatisierung und somit das Hauptmessprogramm dar, dessen Fließdiagramm Abbildung 52 zu entnehmen ist. Die Kernaufgaben bestehen in der Synchronisation der Abläufe, der Steuerung der MFCs, Temperaturregler sowie des Ventils, welches zur aktiven Luftkühlung des Reaktorblocks eingesetzt wird. Das Füllen des Dewargefäßes mit flüssigem Stickstoff zur Kühlung des MCT-Detektors übernimmt das Programm Pump Monitor von NORHOF. Ein von LabVIEW ausgegebener Befehl startet Macro-Programme der Software Macro Toolworks, welche zur Kommunikation mit dem Programm OPUS der Firma Bruker dienen. Dieses ist für die spektroskopische Messung der Gasmischungen verantwortlich. Zu erwähnen ist, dass die Kommunikation immer lediglich in eine Richtung stattfindet, d.h. es gibt keine Rückkopplung des Folgeprogramms. Dies bedeutet, dass z.B. bei Messung eines oder mehrerer Probenspektren LabVIEW eine bestimmte Wartezeit vorgegeben werden muss, bevor der Messablauf (siehe Abschnitt 2.7.2.1 Abbildung 39) weiter voranschreiten kann. Im Folgenden soll detailliert der Aufbau der LabVIEW-Benutzeroberfläche des Messprogramms „MessungV021“<sup>[447]</sup> (Abbildung 51) und das dazugehörige Fließdiagramm (Abbildung 52) in Verbindung mit dem Messablauf erläutert werden. Die in Klammern angegebenen Abkürzungen stellen die Codierung der einzelnen Werte in dem Fließdiagramm dar.

Die Benutzeroberfläche kann grob in sieben Teilbereiche eingeteilt werden, welche in Abbildung 51 farblich gekennzeichnet sind. Blau markiert ist der Bereich der Vorbehandlung. Hierbei können links die prozentualen Reglerwerte der MFCs für He und O<sub>2</sub> (VG) eingestellt werden. In der zweiten Spalte befinden sich oben die Vorbehandlungstemperatur (VT) mit 325 °C und unterhalb die Temperatur nach der Vorbehandlung mit 175 °C (TnV). Während

der Aufheiz- und Abkühlphase wird quelltextseitig ein Volumenstrom von 60 ml/min He (He\_A) vorgegeben. Ob eine natürliche Abkühlung oder eine aktive Luftkühlung durchgeführt werden soll, kann durch die Checkbox in der ersten Spalte angewählt werden.

The screenshot shows the LabVIEW interface for 'MessungV021'. It features several color-coded control panels:

- Vorbehandlung (Blue):** Includes sliders for He [%] Vb. (56.5), O2 [%] Vb. (100), and a checkbox for 'Kuehlung y: AUS/AN' (checked). It also has sliders for 'Vorbehandlungstemperatur [°C]' (325), 'Temperatur nach Vorbehandlung [°C]' (175), 'Temperaturpuffer Vb [°C]' (10), 'Vorbehandlungszeit [min]' (30), 'Vb 1 [min]' (5), and 'Vb 2 [min]' (8).
- Messung (Green):** Displays real-time values for NH3 [%] (78.2), NO [%] (86.7), NO2 [%] (0), O2 [%] (40), He [%] (26.1), N2O [%] (0), and H2O [%] (0). It also shows corresponding 'Ist-Wert' fields for each gas. A 'Kuehlung x: AUS/AN' checkbox is checked, and 'Temperaturpuffer Messung [°C]' is set to 6.
- Toleranz (Yellow):** Contains sliders for 'Toleranz [°C]' (1), 'Wartezeit für Toleranzbereich [min]' (1), and 'Temperatur Ist-Wert Aktualisierung [s]' (2).
- Nachbehandlung (Orange):** Includes sliders for 'He [%] Spülen' (100) and 'Spülzeit [min]' (10), and a slider for 'Temp nach der Messung [°C]' (200).
- Tabelle (Purple):** A table with columns: Temp [°C], Wartezeit nach T-Einstellung [min], and Messzeit FT-IR [min].

Temp [°C]	Wartezeit nach T-Einstellung [min]	Messzeit FT-IR [min]
175	5	11
200	5	11
225	5	11
250	5	11
275	5	11
300	5	11
325	5	11
300	5	11
275	5	11
250	5	11
225	5	11
200	5	11
175	5	11
0	1	1

Additional fields include 'Pfad LN2-Nachfüllung' (X:\), 'Pfad Referenzspektrum' (Z:\), and 'Probespektren' (Y:\).

Abbildung 51: Benutzeroberfläche des LabVIEW-Programms „MessungV021“ zur Automatisierung der katalytischen Messung im Strömungsrohr; spezielle Bereiche sind farbig gekennzeichnet (Erläuterung siehe Text).<sup>[447]</sup>

Mit Beginn der Kühlung wird auf einem Netzlaufwerk (X:\) eine Textdatei (x.txt) generiert, welche der Pump Monitor-Software den Befehl zur Füllung des Dewargefäßes gibt. Auf gleicher Höhe in der zweiten Spalte befindet sich der sogenannte Temperaturpuffer (TpV), der zu der Temperatur nach der Vorbehandlung hinzuaddiert wird und bei 185 °C die aktive Druckluftkühlung deaktiviert, um ein Einregeln der Temperaturregler zu ermöglichen. In der dritten Spalte befinden sich oberhalb die Vorbehandlungszeit (VZ) und unterhalb die Wartezeiten Vb 1 und Vb 2 nach Erreichen der vorgegebenen Temperatur von 175 °C und nach Beendigung der Vorbehandlung mit dem He/O<sub>2</sub>-Gasgemisch. Vb 1 stellt die Zeit dar, die zum Spülen der Gasmesszelle vorgegeben wird, während Vb 2 die Wartezeit darstellt, welche zur Aufnahme des Hintergrundspektrums in He notwendig ist. Der Befehl an Macro Toolworks ein automatisiertes Macro auszuführen, welches in OPUS die Hintergrundmessung startet, erfolgt durch Erstellen einer Textdatei (y.txt) auf einem weiteren Netzlaufwerk (Z:\).

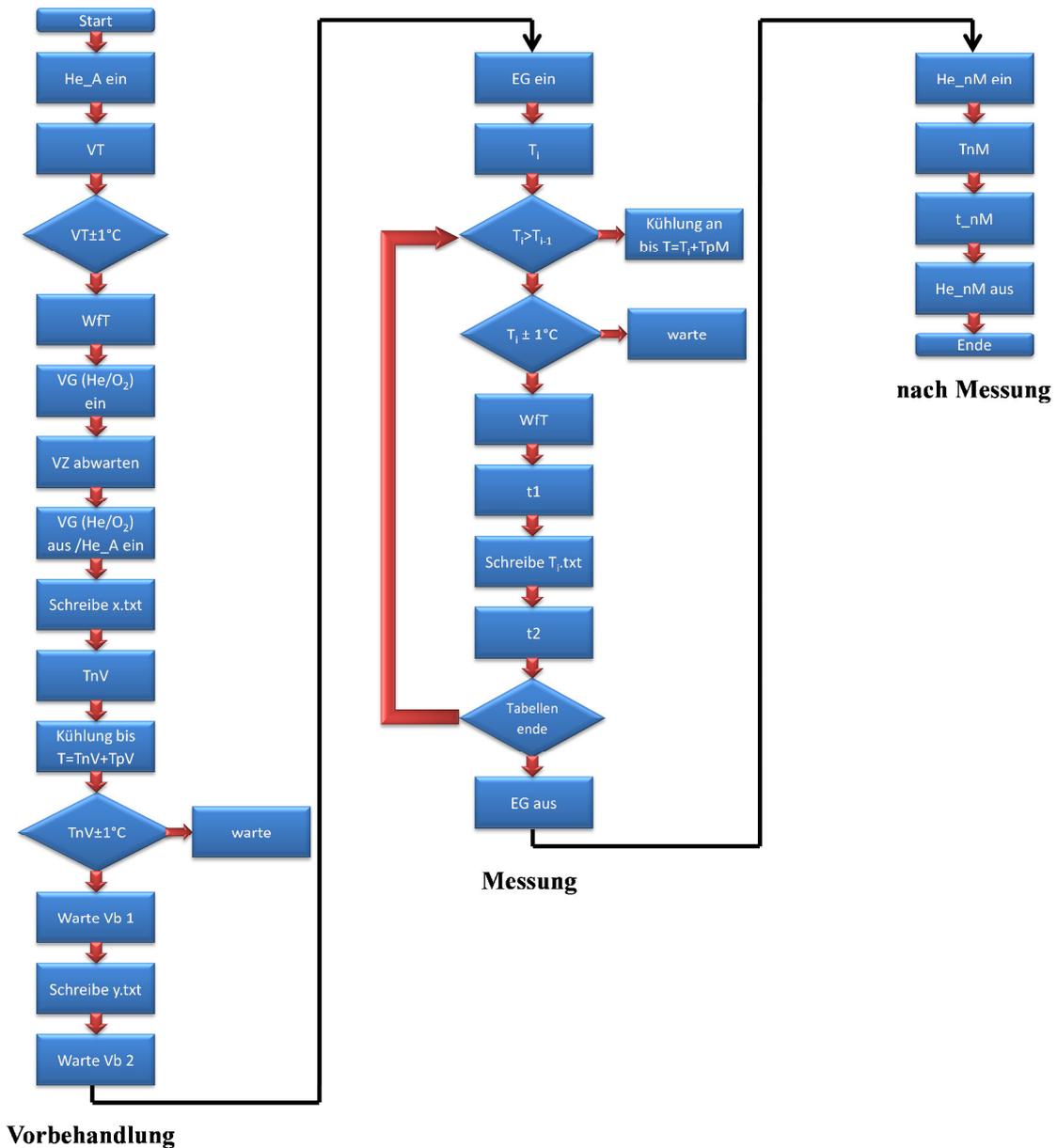


Abbildung 52: Fließdiagramm des zur katalytischen Messung verwendeten LabVIEW-Programms „MessungV021“.

Nach Aufnahme des Spektrums beginnt die Untersuchung der katalytischen Aktivität. Einstellungen betreffend die Untersuchung können in den grün bzw. violett gekennzeichneten Bereichen der Benutzeroberfläche getätigt werden. Das grüne Rechteck stellt den Bereich der Gasversorgung dar. Hier können in der linken Spalte die gewünschten prozentualen MFC-Reglersollwerte für die Eduktgasmischung vorgegeben werden, deren Istwerte in der rechten Spalte verfolgt werden können. Nach Beginn der Dosierung des Eduktgasgemisches (EG) wird die rechte Tabelle (violett) von LabVIEW abgearbeitet (Messparameter können über eine vorgefertigte txt-Datei in das Programm geladen werden). Hierin befinden sich in der ersten Spalte die einzelnen Reaktionstemperaturen ( $T_i$ ), in der zweiten Spalte die Wartezeit nach Einstellen des Temperaturwertes zum Spülen der Gasmesszelle mit Produktgas ( $t_1$ ) und in der dritten Spalte die Wartezeit zur Aufnahme der Probespektren ( $t_2$ ). Die Spektren-

aufnahme erfolgt ebenfalls durch Erstellen einer Textdatei ( $T_i.txt$ ) auf einem dritten Netzlaufwerk ( $Y:\backslash$ ) und Ausführung eines Macro-Programms. Die Tabellenwerte werden in einer Schleifenfunktion abgearbeitet bis zu dem Beendigungskriterium  $T_i=0$ . Am Anfang einer jeden Zeile steht die Überprüfung eines if-Kriteriums ( $T_i > T_{i-1}$ ). Ist diese Bedingung nicht erfüllt, wird die aktive Kühlung durch Ventilschaltung aktiviert. Auch hier kann zwischen einer natürlichen oder aktiven Kühlung gewählt werden (Checkbox, grüner Bereich). Ebenfalls ist ein Temperaturpuffer ( $T_pM$ ) zur frühzeitigen Abschaltung der Kühlung vorgesehen, welcher zu der jeweiligen Reaktionstemperatur  $T_i$  hinzuaddiert wird. Nach Erfüllung des Kriteriums  $T_i=0$  wird die Eduktgasversorgung unterbrochen und der He-MFC zum Spülen der gesamten Anlage aktiviert. Die Werte für die prozentuale MFC-Reglereinstellung ( $He\_nM$ ), die Spülzeit ( $t\_nM$ ) und die Temperatur nach der Spülung ( $T\_nM$ ) können im orangefarbenen Bereich festgesetzt werden. Nach Erreichen der Temperatur wird die He-Dosierung und somit das LabVIEW-Programm beendet. Die bisher nicht erwähnten farbigen Bereiche stellen die Pfade der Netzlaufwerke (rot) und die aktuell bearbeitete Zeile der Tabelle in Form von Ist- bzw. Sollwerten (grau) dar. Der gelbe Bereich gilt für alle vorgegebenen Temperaturen während des Programmdurchlaufs. Hierbei sind v. a. die beiden oberen Felder von Interesse. Die Temperaturtoleranz von  $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$  gibt den jeweiligen Bereich an, in dem sich die Temperatur für mindestens eine Minute (WfT) befinden muss, bevor der nächste Programmschritt durchgeführt wird. Dies ist insofern wichtig, da z.B. zu Beginn der Eduktgasdosierung ein starker Temperaturanstieg von mehreren Grad Celcius beobachtet werden kann und somit zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen würde.

### 3.4.2 Automation der Kalibrationsspektrenaufnahme

Um die benötigte Anzahl an Kalibrationsspektren (450-1000 Spektren, siehe Tabelle 21 und Tabelle 22 im Anhang Kapitel 6.1) für die Erstellung einer Kalibrationsmethode in einer angemessenen Zeitspanne bewältigen zu können, wurde die Aufnahme der Spektren teilweise automatisiert, sodass Aufnahmen über Nacht durchgeführt werden können. Dies ist insbesondere von Interesse, weil z.B. durch Instandhaltungsarbeiten, bei denen es zu Erschütterungen und somit zur Veränderung des Strahlengangs kommen kann, die Güte und Stabilität einer Kalibrationsmethode nicht mehr garantiert werden können. Daher ist aus folgenden Gründen eine mehrmalige Neukalibrierung des Spektrometers im Laufe der Arbeit notwendig gewesen:

- Austausch der  $BaF_2$ -Fenster des Spektrometers und der Gasmesszelle
- Neujustierung des Spiegelsystems und Evakuierung des MCT-Detektors
- Austausch der MIR-Strahlungsquelle
- Abbau und Neuaufbau der Versuchsanlage

Während die konventionelle Messung der Katalysatoren in Gänze automatisiert wurde, erfolgt hier die Füllung des Dewargefäßes des MCT-Detektors und die Aufnahme des Hintergrundspektrums in He manuell. Zur Generierung der Kalibrationsspektren wurde das

LabVIEW-Programm „KalibV05“<sup>[448]</sup> programmiert. Die Benutzeroberfläche des Programms ist in Abbildung 53 dargestellt. Die gewünschten Kalibrationsgasmischungen bzw. Wartezeiten können über eine vorgefertigte txt-Datei in das Programm geladen werden und sind in dem grün gekennzeichneten Bereich wiedergegeben. Dargestellt sind neben den einzelnen Analyten, die Probennummer und die Zeiten t1 und t2, deren Funktionen äquivalent zu denen in Abschnitt 3.4.1 sind. Die linke Spalte innerhalb des blauen Bereichs gibt die prozentualen MFC-Reglersollwerte der aktuellen Gasmischung und die rechte die Istwerte wieder. Die vorgegebenen Temperaturwerte des Reaktorblocks während und nach der Kalibration wie auch der dazugehörige Toleranzbereich (vgl. 3.4.1) sind rot gekennzeichnet. Zur Aufnahme der Kalibrationsspektren durch OPUS dient der violett dargestellte Pfad des verbundenen Netzlaufwerks. Durch Erstellen von jeweils die Zeile betreffenden (grün) txt-Dateien in diesem Pfad wird ein Macro-Programm gestartet, welches die Spektrenaufnahme initiiert. Die Kommunikationsschnittstellen der MFCs und des Temperaturreglers sind in dem gelb markierten Bereich zu wählen.

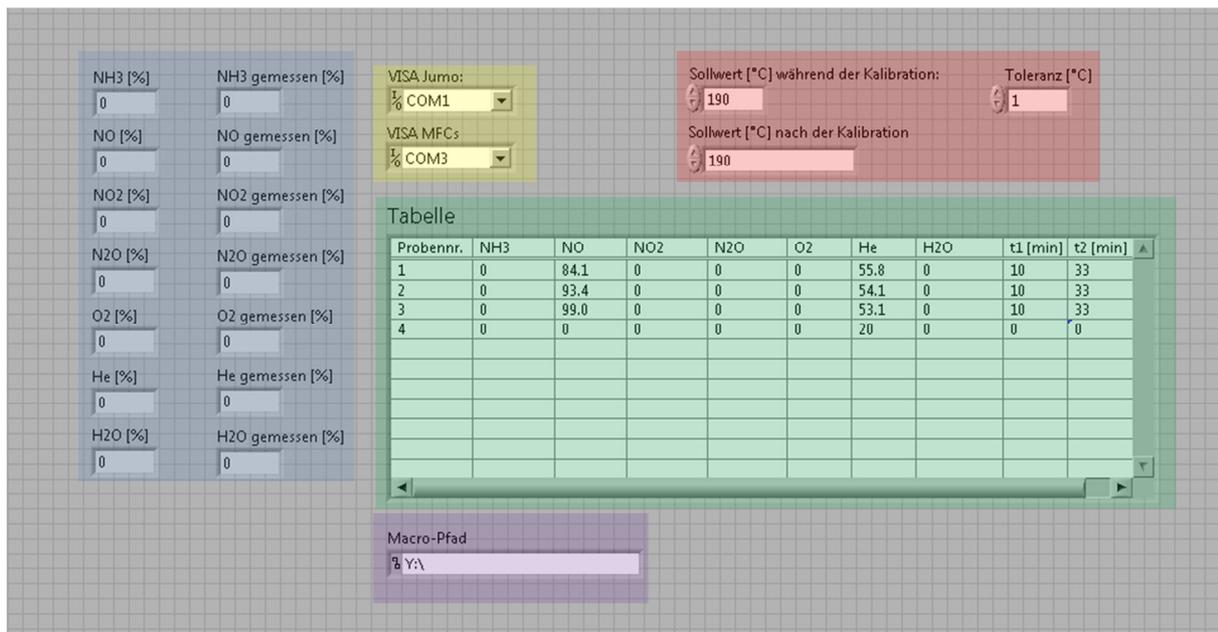


Abbildung 53: Benutzeroberfläche des LabVIEW-Programms „KalibV05“ zur Automatisierung der Aufnahme von Kalibrationsspektren; spezielle Bereiche sind farbig gekennzeichnet (Erläuterung siehe Text).<sup>[448]</sup>

### 3.5 Methodenentwicklung

#### 3.5.1 Optimierung der Synthese

Zu Beginn der Arbeit wurden die angesetzten Eduktlösungen ausschließlich in 5 ml Rollrandgläser pipettiert, mit deionisiertem Wasser aufgefüllt, der Träger hinzugegeben und anschließend unter Verdampfen des Lösemittels geschüttelt. Hierbei konnte einerseits eine starke Ablagerung an der Wandung der Rollrandgläser und andererseits eine gewisse Inhomogenität der Proben bzgl. der Beladung des Trägers mit Aktivkomponente beobachtet werden. Aktivitätsmessungen von Proben gleicher Zusammensetzung, welche im gleichen Ansatz synthetisiert wurden, zeigten nicht vernachlässigbare Standardabweichungen bei der Validierung mittels Strömungsrohr (Bsp.: Abbildung 55 rechts).

Abbildung 54 zeigt die Unterschiede im Erscheinungsbild des einfachsten Katalysatorsystems  $V_1@Ti_{99}$  (P) in Abhängigkeit des verwendeten Gefäßes (Glas- bzw. PTFE-Gefäß), wobei Aeroxide P 25 als Träger diente. In Abbildung 54 a) und b) ist der Katalysator dargestellt, wie er nach Eindampfen des Lösemittels unter Schütteln bei Verwendung eines Rollrandglases aussieht. Die Seitenansicht des Rollrandglases in Abbildung 54 a) zeigt deutlich die signifikant unterschiedlich farbigen Ablagerungen der eingedampften Aktivkomponente bis hin zur Hälfte der Gefäßhöhe. Grund hierfür ist einerseits die Schüttelbewegung des Laborschüttlers zur besseren Vermischung von Fest- und Flüssigphase und andererseits die nicht vernachlässigbare Benetzbarkeit der Glasoberfläche durch die Flüssigphase. Da beim Schütteln der Flüssigkeitsfilm mit zunehmender Höhe immer dünner wird, verdampft hier das Lösemittel schneller und es kommt zur Abscheidung von Feststoff. Dieser besteht vermutlich zum einen aus kleinsten beladenen Trägerpartikeln, da diese weniger stark sedimentieren, und zum anderen aus der reinen Aktivkomponente, die ebenfalls eine sehr feine Struktur aufweist.

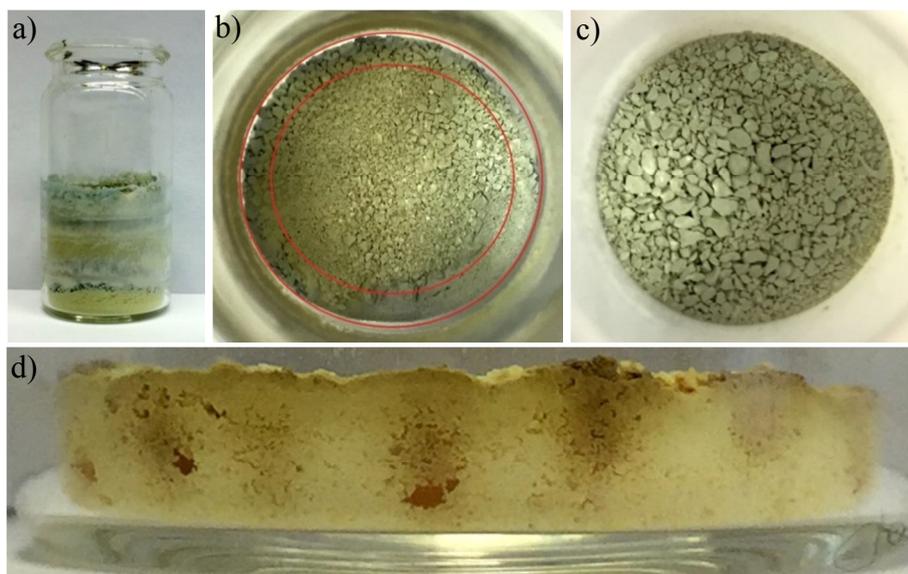


Abbildung 54: Vergleich der Homogenität des  $V_1@Ti_{99}$  (P)-Katalysators in Abhängigkeit des verwendeten Gefäßmaterials: a) Seitenan- und b) Aufsicht der im Glasgefäß und c) Aufsicht der im PTFE-Becher eingedampften Proben unter Schütteln; d) seitliche Bodenansicht einer im Glasgefäß synthetisierten Probe ohne Schütteln nach Kalzination (Gefäßinnendurchmesser jeweils ca. 1,8 cm).

Neben den dynamischen Vorgängen des Fluids spielt auch die Temperatur eine Rolle. Das Rollrandglas befindet sich bei dem Eindampfprozess bis zur Hälfte in einem Edelstahlrack, welches von unten beheizt wird. Hierdurch entsteht ein Temperaturgradient in z-Richtung, welcher ebenfalls lokale Unterschiede in der Verdampfungsgeschwindigkeit bewirkt (abhängig von Füllhöhe und Schüttelgeschwindigkeit). Weiter ist ein (x,y-)Temperaturgradient der unter der Probengefäßhalterung befindlichen Heizplatten zu beachten, wodurch es bei einer Maximalanzahl von 104 Positionen zu Unterschieden der Temperatur in Abhängigkeit der Probenposition kommen kann. Mit zeitlich schrumpfenden Volumen bei gleichzeitig zunehmender Viskosität und einer sich ändernden Wärmeleitfähigkeit der Suspension verändern sich die Verhältnisse kontinuierlich und abhängig voneinander während des Eindampfprozesses.

Die Aufsicht derselben Probe (Abbildung 54 b) zeigt weiter, dass neben einer vertikalen Inhomogenität ein Beladungsgradient rotationssymmetrisch zur z-Achse des Rollrandglases existiert (Bereich zwischen den beiden roten Kreisen). Wird bei der Synthese im Rollrandglas auf das Schütteln verzichtet, um die oben beschriebenen Erscheinungen zu vermeiden, wird das in Abbildung 54 d) dargestellte Bild erhalten. Dieses gibt die Seitenansicht des Rollrandglasbodens mit genanntem Katalysatorsystem nach der Kalzination wieder. Neben der Bildung von „Inseln“ mit einer hohen Beladung (dunkle Bereiche) ist ein Beladungsgradient entlang der z-Achse zu beobachten. All diese lokalen Beladungsunterschiede, sowohl mit als auch ohne Schütteln der Probe, stellen eines der Hauptprobleme bei der Synthese über nasse Imprägnation von geträgerten Katalysatoren bei Verwendung eines Glasgefäßes dar. Vor allem die Reproduzierbarkeit gleicher Katalysatorsysteme innerhalb eines Syntheseansatzes bzw. unterschiedlicher Ansätze sowie die Vergleichbarkeit verschiedener Systeme untereinander in Hinblick auf ihre katalytische Aktivität leiden unter diesem Umstand. Eine hohe Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit sind jedoch für die kombinatorische Hochdurchsatzforschung unabdinglich.

Eine teilweise Verbesserung der vorliegenden Verhältnisse sollten Gefäße bringen, die eine hydrophobe Oberfläche aufweisen, sodass die Benetzung durch das wässrige Medium verringert wird und welche gleichzeitig eine geringe Adhäsion gegenüber Feststoffen besitzen. Weiter sollte das Material chemisch inert und temperaturbeständig sein. Diese Anforderungen erfüllt das Material PTFE. Das Ergebnis des in einem 5 ml PTFE-Becher synthetisierten  $V_1@Ti_{99}$  (P)-Katalysatorsystems unter Schütteln ist in Abbildung 54 c) wiedergegeben (Aufsicht). Zu erkennen ist, dass die seitlichen Ablagerungen an der Gefäßwandung ausbleiben und kein rotationssymmetrischer Beladungsgradient entsteht. Die Probe zeigt eine gleichmäßige Färbung und somit eine optisch homogene Beladung des  $TiO_2$ -Trägers.

Zur Eruierung des Einflusses des bei der Synthese verwendeten Gefäßes wurden insgesamt sechs Proben des  $V_1@Ti_{99}$  (P)-Systems in einem Syntheseansatz hergestellt; drei in PTFE-Bechern und drei in Rollrandgläsern. Die synthetisierten Proben wurden mittels Mörsern homogenisiert und auf ihre katalytische Aktivität im Strömungsrohr untersucht. Die

Ergebnisse der katalytischen Messungen über einen Temperaturbereich von 175 °C bis 325 °C sind in Abbildung 55 dargestellt. Die linke Grafik zeigt hierbei den Mittelwert der Messungen ein und derselben Probe, von der dreimal jeweils ein Äquivalent vermessen wurde. Zu erkennen ist, dass die katalytische Aktivität der Probe, welche im PTFE-Gefäß dargestellt wurde, mit steigender Temperatur zunehmend über der der Glas-Probe liegt. Dieser Umstand ist vermutlich auf die beschriebene Abscheidung feinsten Aktivkomponentenpartikel an der Wandung des Glasgefäßes, welche bei der Verwendung der Siebfraktion (100-200 µm) nicht erfasst werden und die tatsächliche Beladung des TiO<sub>2</sub>-Trägers somit reduzieren, zurückzuführen. Neben einer signifikanten Verminderung der optischen Beladungsinhomogenität gegenüber den Proben, die in Glasgefäßen synthetisiert wurden (vgl. Abbildung 54 b+c), zeigen diese Proben weiter eine deutlich verringerte Standardabweichung hinsichtlich ihres katalytischen NO<sub>x</sub>-Umsatzes (±0,2-0,9 %) gegenüber den Proben, die in Glasgefäßen (±0,2-2,0 %) dargestellt wurden, wodurch bei Mehrfachmessung ein und derselben Probe die Vertrauenswürdigkeit der Ergebnisse gesteigert werden kann. Die Standardabweichung stellt daher bei Vermessung dreier Äquivalente derselben Probe u. a. ein Maß für die Inhomogenität einer Probe hinsichtlich der Beladung des Trägers, trotz Homogenisierung, dar.

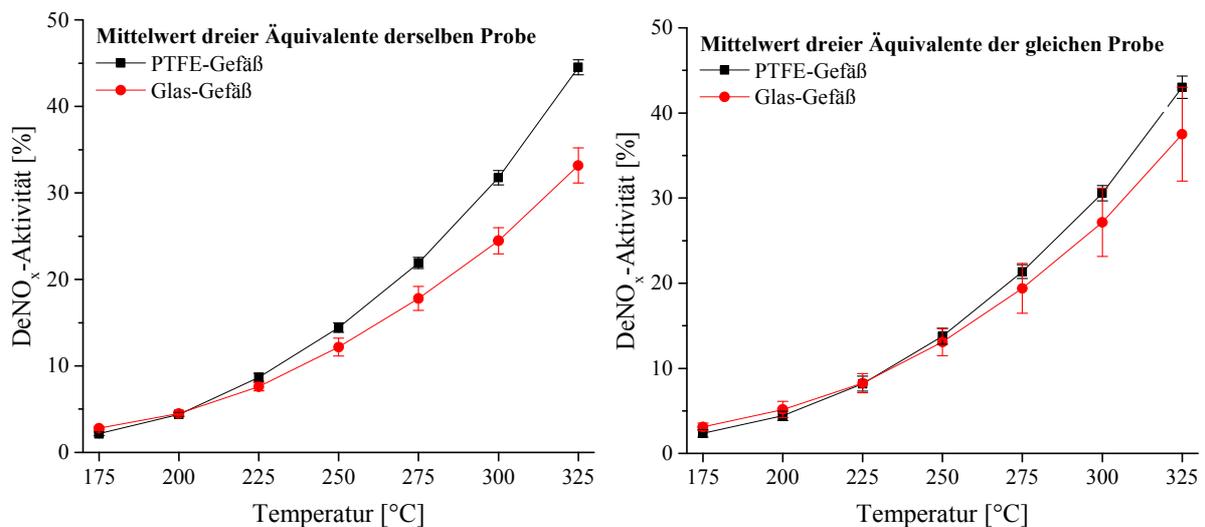


Abbildung 55: Vergleich der Fehleranfälligkeit der katalytischen Messungen mittels Strömungsrohr bei Verwendung eines PTFE- (schwarz) und eines Glasgefäßes (rot). Messung von dreimal einem Äquivalent derselben V<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P)-Probe (links) und Messung von dreimal einem Äquivalent drei unterschiedlicher V<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P)-Proben, welche in demselben Syntheseansatz dargestellt wurden (rechts), unter Standard-SCR-Bedingungen in einem Temperaturbereich von 175-325 °C.

Der Einfluss des verwendeten Probengefäßes wird bei Betrachtung der Messungen von drei Proben, die in drei unterschiedlichen PTFE-Bechern bzw. drei Rollrandgläsern hergestellt wurden, noch deutlicher (Abbildung 55 rechts). Zwar zeigen die Kurven im arithmetischen Mittel eine bessere Übereinstimmung der katalytischen DeNO<sub>x</sub>-Aktivität als die Werte der linken Grafik, weisen jedoch signifikant verschiedene Standardabweichungen auf. Die Einzelmessungen der Glas-Proben schwanken über den gesamten Temperaturbereich von

$\pm 0,5$ - $5,5$  %, während die Einzelmessungen der in PTFE-Gefäßen synthetisierten Proben Abweichungen von lediglich  $\pm 0,2$ - $1,3$  % aufweisen. Die hier illustrierten PTFE-Standardabweichungen sind vermutlich v. a. auf die unterschiedlichen Positionen der Gefäße im Rack (x-, y- bzw. z-Temperaturgradient, Eindampfgeschwindigkeit), die unterschiedliche Beschaffenheit der Gefäße (Rillen, Vertiefungen) und Volumenfehler bei Pipettiervorgängen zurückzuführen.

Neben einer erhöhten Wiederholbarkeit bei Mehrfachmessungen ein und derselben Probe zeigt v. a. Abbildung 55 (rechts) den enormen Vorteil der PTFE-Becher gegenüber Glasgefäßen, da hierdurch die Vergleichbarkeit verschiedener Katalysatorsysteme untereinander in hohem Maße gesteigert werden kann und so zu einer vertrauenswürdigen Hochdurchsatzsynthese beiträgt.

### 3.5.2 Neuentwicklung einer Bibliotheksfüllmethode und deren Vorteile

Bisher wurden im Arbeitskreis die Bibliotheksplatten für die emissivitätskorrigierte Infrarotthermographie (ecIRT) und für die Messung mittels der in dieser Arbeit verwendeten *HT*-Methode manuell mit Hilfe eines Spatels vorbereitet. Während dieser Arbeit wurde eine neue Füllmethode entwickelt, welche gegenüber der konventionellen Technik mehrere Vorteile aufweist. Zur Verwirklichung dieser Methode werden neben einem Spatel eine Kunststoffmaske mit gleichem hexagonalem Muster wie die Bibliotheksplatte, Glastrichter und Edelstahlstempel verwendet (Details siehe 2.4.1.2 und Abbildung 37).

Bei der konventionellen Befüllung wird jede einzelne Position der Bibliotheksplatte ausschließlich mit einem Spatel befüllt und anschließend mit diesem angedrückt. Hierdurch wird eine im Vergleich zur Masken-Stempel-Technik relativ große Probenmenge benötigt, da das Material beim Befüllen leicht aufliegt und durch das Andrücken zu den Seiten der Bohrung herausquillt. Dieser Vorgang muss so oft wiederholt (drei bis vier Mal) werden, bis das jeweilige Pulver mit der Bibliotheksplattenoberfläche abschließt. Überschüssiges Material um die Vertiefung herum wird hierbei u. U. ungewollt mit komprimiert und muss anschließend mittels Saugvorrichtung, Spatel und Wattestäbchen entfernt werden, wobei die vollständige Entfernung von Restmaterial außerhalb der Bibliotheksbohrungen nicht garantiert werden kann. Dies stellt für die beiden genannten *HT*-Screeningmethoden ein Problem dar. Bei der ecIRT kann dies eine Wärmestreuung bedingen und so eine Abgrenzung der Wärmespots bei der computergestützten Auswertung erschweren. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Screeningsystem kann Restmaterial zu einer fehlerhaften Abdichtung der Bibliothekspositionen untereinander führen und eventuelle Querempfindlichkeiten verursachen. Die räumliche Maskenbegrenzung während der Probenvorbereitung verhindert, dass sich Material auf der Bibliotheksoberfläche ablagern kann. Ein weiterer Vorteil zeigt sich in einer enormen Zeiterparnis von ca. 83 %. Bei Befüllung einer Bibliotheksplatte mit 206 bzw. 207 Vertiefungen dauert der erläuterte konventionelle Vorgang bis zu drei Arbeitstage, während mit der neu entwickelten Füllmethode bei Verwendung von 100 Trichtern und 206 Stempeln eine Platte

innerhalb von vier Stunden messbereit sein kann. Ein weiterer wichtiger Vorteil der Komprimierung der Proben mittels Stempel und somit einer verstärkten Fixierung in den Bibliotheksbohrungen ist die Möglichkeit einen signifikant erhöhten Eingangsvolumenstrom bei dem verwendeten *HT*-Screeningsystem einsetzen zu können (siehe 3.5.3.3). Bisher konnten maximal Flüsse von 10-15 ml/min realisiert werden (Setup 1). Diese Größenordnung ist in den meisten Fällen um den Faktor 5-6 geringer als die Volumenströme bei der Validierung der Screeningergebnisse im Strömungsrohr. Das heißt hierdurch kann sich dem „realen“ Messvorgang angenähert werden (siehe 3.5.3.3.2).

Neben einer sauberen Fülltechnik und einer enormen Zeitersparnis zeigt die neu entwickelte Methode zusätzlich Vorteile bei der Güte der Screeningergebnisse bei geringeren Flussraten. Die Proben der Zusammensetzungsvariation  $\text{Cu}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$  (P) wurden sowohl konventionell als auch mittels der neuen Methode auf eine Bibliotheksplatte aufgetragen und anschließend bei einer mittleren Temperatur von 300 °C gescreent (Setup 1, siehe 3.5.3.1). In Abbildung 56 sind die auf den jeweils höchsten Umsatz normierten NO-Umsätze aus dem Screening (schwarz, Anhang (6.1) Gleichung (75)) und den Validierungsmessungen mittels Strömungsrohr (rot, Anhang (6.1) Gleichung (74)) in Abhängigkeit des molaren Cu-Anteils wiedergegeben. Abbildung 56 (links) zeigt die Ergebnisse der konventionellen und Abbildung 56 (rechts) die der neu entwickelten Methode.

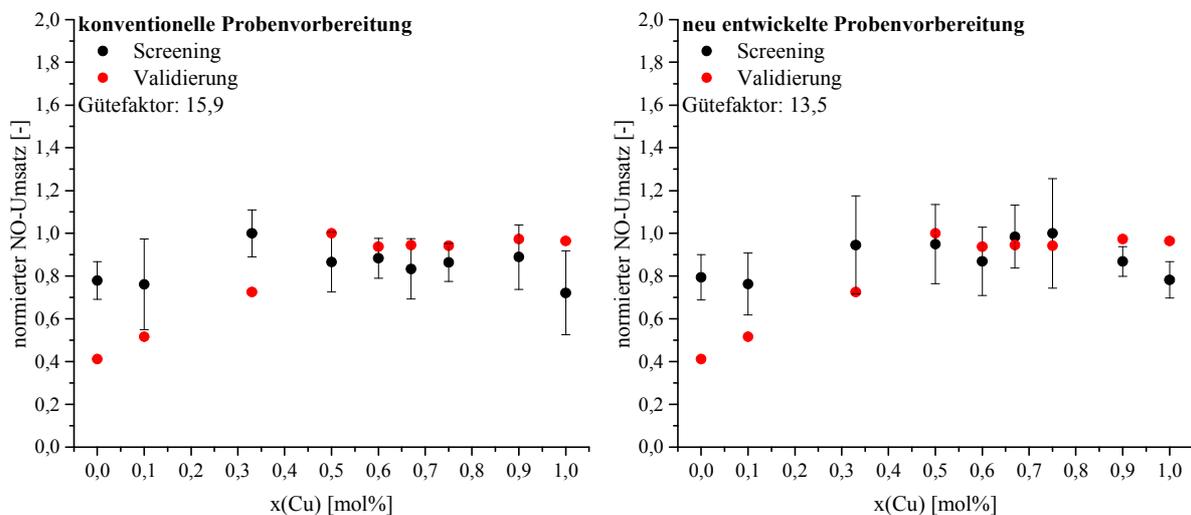


Abbildung 56: Vergleich der Ergebnisgüte bei konventioneller (links) und neu entwickelter (rechts) Probenvorbereitung am Beispiel der Variation der Zusammensetzung des  $\text{Cu}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$  (P)-Systems bei einer Screeningtemperatur von 300 °C; dargestellt sind die normierten Ergebnisse des *HT*-Screenings (schwarz, Setup 1) und der Validierung mittels Strömungsrohr (rot) in Abhängigkeit des molaren Cu-Anteils.

Um die beiden unterschiedlichen Probenvorbereitungsmethoden untereinander vergleichen zu können, wurde ein Gütefaktor entwickelt. Dieser stellt ein Maß für die Abweichung der Screeningergebnisse ( $X_{i,S}$ ) von den Validierungsergebnissen ( $X_{i,SR}$ ) dar und errechnet sich nach Gleichung (60). Hierbei werden die Differenzen zwischen den rot und schwarz illustrierten normierten Umsätzen aufsummiert und der Mittelwert über die Zahl der Zusammensetzungen gebildet. Je geringer der Gütefaktor ausfällt, desto besser ist die Über-

einstimmung der Screeningergebnisse mit den Ergebnissen, die mittels Strömungsrohr erhalten wurden.

$$\text{Gütefaktor} = 10 * \left( \overline{\sum_{i=0}^n |X_{i,SR} - X_{i,S}|} \right) \quad (60)$$

Die neu entwickelte Stempel-Technik zeigt mit einem Gütefaktor von 13,5 eine bessere Übereinstimmung der Screeningergebnisse mit den Validierungsergebnissen über den gesamten Zusammensetzungsbereich gegenüber der konventionellen Fülltechnik mit einem Faktor von 15,9. Mit den hier vorgestellten positiven Ergebnissen bzgl. Zeiteinsparung und Ergebnisgüte wird die neu entwickelte der konventionellen Methode zur Probenvorbereitung für das Screening vorgezogen.

### 3.5.3 Konstruktive und analytische Maßnahmen zur Optimierung des Screeningsystems

Zahlreiche Vergleiche zwischen den Ergebnissen des *HT*-Screenings und der Validation zeigten im Lauf der Arbeit v.a. innerhalb der ersten Katalysatorgeneration gewisse Schwächen des Screeningwerkzeugs auf, welche in den jeweiligen Kapiteln angesprochen und detailliert diskutiert werden. So seien z.B. die hohe Fehleranfälligkeit der Einzelergebnisse, Schwierigkeiten bei der Einordnung in die richtige Aktivitätsreihenfolge und grobe Fehlinterpretationen durch Überlagerung von Messsignalen zu nennen. Die vorliegenden Problematiken, die eine Generierung vertrauenswürdiger Ergebnisse erschweren, bedurften während dem Verlauf der Arbeit einiger (baulicher) Modifizierungen. Die einzelnen Optimierungsschritte können in drei Teilbereiche eingeordnet werden:

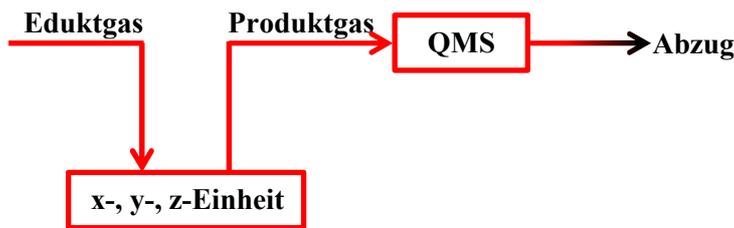
- Probenvorbereitung
- Konstruktive Veränderungen
- Gasanalytik

Der erste Punkt „Probenvorbereitung“ beinhaltet die Optimierung der Synthese mittels PTFE-Bechern, die zu einer signifikant besseren Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit unterschiedlicher bzw. gleicher Proben führte (vgl. 3.5.1). Neben der Gleichheit der Proben, welche eine Grundvoraussetzung darstellt, stellt die Art und Weise der Befüllung der Bibliotheksplatten einen weiteren wichtigen Einflussfaktor dar. Dieser konnte durch die in 3.5.2 beschriebene Stempel-Technik positiv beeinflusst werden. Es konnte nicht nur eine deutliche Zeitersparnis erzielt werden, sondern auch eine Verbesserung des Gütefaktors. Ein weiterer Aspekt, der die Probenvorbereitung betrifft, ist die Positionsabhängigkeit (vgl. 3.7.2), welche v.a. durch einen ab der zweiten Generation durchgeführten dreifachen Auftrag einer Probe reduziert werden konnte. Der zweite Punkt „konstruktive Veränderungen“ betrifft vornehmlich bauliche Maßnahmen, die zu einer Annäherung des Screenings an die konventionelle Messmethode mittels Strömungsrohr beitragen sollen. Ein konstruktiver Optimierungsschritt,

der durch Verwendung einer Graphitmaske zu einer Verbesserung der Gasverteilung über die gesamte Bibliotheksplatte führte wurde bereits in 3.2.2 diskutiert. Die beiden Punkte „konstruktive Veränderungen“ und „Gasanalytik“ sollen Hauptbestandteil der folgenden Kapitel werden und zeigen Modifizierungen auf, welche die Gaszu- und -abfuhr sowie die Gasförderung betreffen. Weiter soll eine alternative Analysetechnik untersucht werden, die einerseits zu einer ausbleibenden Überlagerung von Analytsignalen (siehe 3.2.3) und andererseits zu einer Annäherung an die konventionelle Messung führt. Durch die Verwendung einer neuen Analysetechnik (FT-IR) ist eine Unterscheidung von NO- und NO<sub>x</sub>-Umsatz möglich, sodass Proben mit Elementen wie z. B. Cr, die zu einer verstärkten N<sub>2</sub>O-Produktion neigen, ebenfalls identifiziert werden können.

### 3.5.3.1 Setup 1 – Problematiken bei dem ursprünglichen Aufbau des Screeningsystems

Abbildung 57 zeigt den ursprünglichen Aufbau des Screeningsystems. Hierbei wird das Eduktgasgemisch über die Gasversorgung, wie sie in Abbildung 31 dargestellt ist, durch eine auf 180 °C beheizte Leitung auf die Katalysatoren transportiert (Abbildung 36) und anschließend das Edukt-Produktgasgemisch mittels QMS analysiert. Der hier illustrierte Aufbau weist mehrere Nachteile auf. Aufgrund der Geometrie und Abmessungen des beheizten Stage-Kopfes samt Hohnadel, wie er in Abbildung 35 dargestellt ist, lässt lediglich eine Unterbringung der beiden Gasleitungen in Form von dünnen GC- bzw. MS-Kapillaren zu. Diese reichen von dem Dreiwegehahn in Abbildung 31 bis zum Ende der Hohnadel bzw. von diesem Ende bis zum Eingang der QMS. Begründet auf einem geringen Innendurchmesser und auf der Länge dieser Kapillaren konnten Volumenströme von maximal 10-15 ml/min erreicht werden. Dies hat auf der einen Seite zur Folge, dass der Eingangsvolumenstrom um den Faktor 6 niedriger liegt als bei der konventionellen Messung und somit eventuelle Transportlimitationen bei der Messung mittels *HT*-Screening nicht ausgeschlossen werden können. Auf der anderen Seite zeigen unterschiedliche Katalysator-Hohnadel-Abstände (z. B. unterschiedliche Füllhöhen der Bibliotheksbohrungen) veränderte Druckverhältnisse auf, welche die Analysetechnik beeinflussen können. Durch diese Druckänderungen kommt es zu einer simultanen Veränderung des Produktvolumenstroms, der bei kleinen Volumenströmen um 10 ml/min prozentual deutlich stärker ins Gewicht fällt als bei größeren. Bedingt durch leicht unterschiedliche Füllhöhen und durch eine nicht ideale Ausrichtung der Korpusplatte (vgl. 3.7.1.1) impliziert dies Schwankungen um den wahren Wert von Probe zu Probe. Weitere Schwächen zeigten sich hinsichtlich der verwendeten Analysetechnik in der Fehleranfälligkeit der Einzelergebnisse. Bei Betrachtung eines Katalysatorsports beeinflussen die Messzeit einer Probe, die Scanzahl und die damit verbundene Scanzeit die Fehlergröße. Das heißt bei einer hohen Scanzahl und einer dadurch verringerten Scanzeit zeigten sich Standardabweichungen vom Mittelwert eines Katalysators, welche die Aktivitätsunterschiede signifikant überstiegen.



— (beheizte) Gasleitung

Abbildung 57: Schematische Darstellung des ursprünglichen Aufbaus des Screeningsystems, welcher bis Ende der ersten Generation verwendet wurde (Setup 1).

Bei gleicher Messzeit einer Probe, reduzierter Scanzahl und dadurch erhöhter Scanzeit, kommt es zur Reduktion der Standardabweichung mit ähnlichem Mittelwert eines Einzelergebnisses. Um jedoch eine genügend große Anzahl an Messpunkten pro Katalysator zu erhalten, muss die Messzeit einer Probe erhöht werden, da u. a. die Reaktion bis zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts (Exothermie der Adsorption/Reaktion) einer gewissen Zeit bedarf und dieser Fehler nicht im Ergebnis erscheinen soll. Hierdurch wurde das Filament der QMS so stark beansprucht, dass es über den Messzeitraum einer Bibliothek zum Abfall der Signale kam und dieses nach mehreren *HT*-Messungen ausgetauscht werden musste. Neben der erhöhten Messzeit trägt auch die Korrosivität einiger Analyten gegenüber dem Filament zum Abbau bei. Der interne Standard Ar wird als inerter Gasbestandteil dazu verwendet, den bei allen Gaskomponenten auftretenden Abfall durch Verrechnung mit dem Ar-Signal zu kompensieren. Hierdurch wird der Fehler eines Einzelergebnisses durch Fehlerfortpflanzung weiter erhöht. Des Weiteren stellt die Messtemperatur der QMS einen Nachteil dar. Während alle Bauteile, die mit dem Gas in Kontakt stehen, auf mindestens 180 °C gebracht wurden, konnte die Kapillarverbindung zwischen x,y,z-Einheit und QMS nur bis auf 120 °C geheizt werden, um bei langandauernden Messungen Schäden zu vermeiden. Diese Temperatur unterscheidet sich einerseits von den 180 °C und andererseits von den Screeningtemperaturen von 200 °C bzw. 300 °C. Aufgrund der geringen Temperatur von 120 °C könnte es u.U. zur Abscheidung von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  gekommen sein, was die Ergebnisse bzw. die Gesamtstickstoffbilanz beeinflusst. Aufgrund auftretender Überlagerungen von Analytsignalen kann eine  $\text{N}_2$ -Bilanzierung jedoch rechnerisch nicht durchgeführt werden.

Als weiterer und signifikanter Nachteil stellte sich bei Verwendung der QMS gerade diese genannte Überlagerung heraus. Die sich hieraus ergebenden Probleme in Kombination mit einem offenen System, wie es das vorliegende Screeningsystem darstellt, wurden ausführlich in 3.2.3 diskutiert und sollen hier lediglich kurz zusammengefasst werden. Die Beeinflussung verschiedenster Fragmentationen aus der Umgebungsluft bzw. dem Gasgemisch führt zu einer nicht durchführbaren Unterscheidung zwischen NO- und  $\text{NO}_x$ -Umsatz, einer ausbleibenden Ergänzungshilfe durch Berechnung des  $\text{NH}_3$ -Umsatzes bzw. der  $\text{H}_2\text{O}$ -Produktion wie auch einer nicht zu bewerkstellenden Bilanzierung des Stickstoffs. Die Überlagerung der Analytsignale kann durch das begrenzte Auflösungsvermögen der QMS nicht eliminiert werden.

### 3.5.3.2 Setup 2 – Verwendung der FT-IR-Spektroskopie als Analysetechnik und einer vorgeschalteten Pump-MFC-Einheit

Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, stellte sich die verwendete Analysetechnik QMS als nicht zielführend heraus. Während zwar grobe Aussagen über die Aktivität verschiedener Katalysatoren getroffen werden konnten (vgl. 3.7.1.1), zeigte sich z.B. die Existenz von Systemen, die eine erhebliche Menge  $\text{N}_2\text{O}$  generieren, als problematisch. Diese beeinflussen das zur Analyse herangezogene  $^{30}\text{NO}$ -Analytsignal, welches nicht isoliert von Fragmentationen anderer Analyten betrachtet werden konnte. Dies bedingte eine Modifizierung des in Abbildung 57 dargestellten Aufbaus in Form des in Abbildung 58 illustrierten Setups.

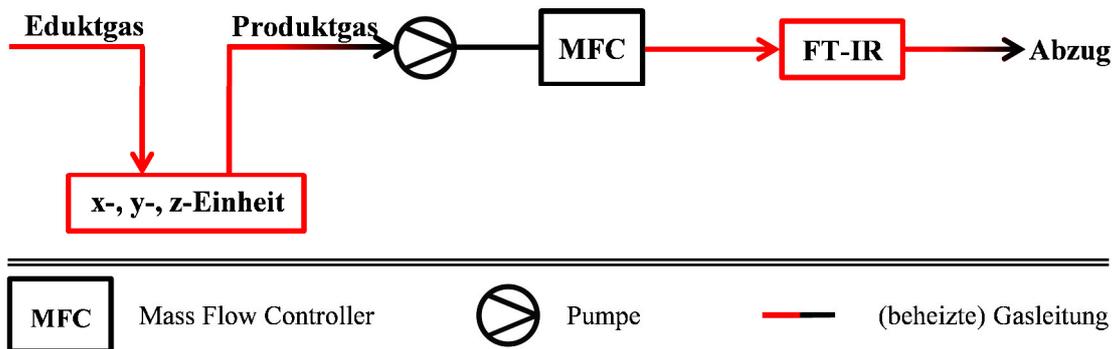


Abbildung 58: Schematische Darstellung des Aufbaus des Screening-Systems nach Substitution des QMS durch ein FT-IR-Spektrometer und Einbau eines Pump-MFC-Systems (Setup 2).

Die Verwendung der FT-IR-Spektroskopie und der unter 3.3 beschriebenen multivariaten Kalibration der Analyten  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  mit einer spektralen Auflösung von  $0,5\text{ cm}^{-1}$  bieten einige Vorteile gegenüber der QMS. Die FT-IR-Spektroskopie kristallisierte sich schon bei den konventionellen Untersuchungen als äußerst vertrauenswürdig und stabil heraus. Durch Substitution der QMS durch eine FT-IR-Analytik konnte die Überlagerung von Signalen eliminiert und ein reiner  $\text{NO}$ -Umsatz bestimmt werden. Des Weiteren ist es möglich, ergänzend den  $\text{NH}_3$ -Umsatz zur Klärung eines erhöhten Reduktionsmittelverbrauchs (RMV) heranzuziehen und so eine Generierung von  $\text{NO}_x$  durch Oxidation von  $\text{NH}_3$  bestimmen zu können. Da die Überlagerung von Fragmentationssignalen ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) durch die FT-IR-Spektroskopie unterbunden werden kann, stellt der Aufbau als offenes System keine Beeinflussung bzgl. der interessierenden Analytsignale mehr dar. Jedoch kann es immer noch zur Veränderung der Gasatmosphäre (Verdünnung, weitere Adsorbate, konkurrierende Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  etc.) innerhalb eines Reaktionsraumes durch Umgebungsluft kommen. Zusätzlich zu der vermiedenen Überlagerung kann die verwendete Gasmesszelle bis zu einer Temperatur von  $200\text{ °C}$  betrieben werden. Die Messtemperatur der Gaszelle konnte daher auf  $180\text{ °C}$  erhöht werden und wirkt somit eventuellen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Abscheidungen entgegen. Diese Gasmesszelle wurde speziell für korrosive Gasatmosphären konzipiert. Somit stellen die teils korrosiven Gase in Verbindung mit Wasserdampf keine Gefahr für die Analytik dar, insbesondere nicht, da der Probenraum von empfindlichen Geräteteilen getrennt ist.

Als weiterer Vorteil zeigt sich das Wegfallen des internen Standards Ar. Da bei der FT-IR-Spektroskopie kein mit der Messzeit abfallendes Analytsignal zu beobachten ist, entfällt die Verrechnung mit dem Standard und eine Fehlermultiplikation bleibt aus. Auch die Standardabweichungen der detektierten Analytkonzentrationen fallen signifikant niedriger aus (siehe 3.5.3.4), sodass diese geringer sind als die Konzentrationsunterschiede zwischen zwei Probenmessungen. Die Substitution des QMS bedingt gleichzeitig den Einbau einer Pump-MFC-Einheit zur Förderung und Dosierung des Gasgemisches durch die Gasmesszelle. Hierzu wurde ein vorgefertigtes Bauteil der Firma Gerstel (Box 505) verwendet.

### 3.5.3.3 Setup 3 – Finaler Aufbau des Screeningsystems - Modifizierung der Gaszu- und -abfuhr und Optimierung der Pump-MFC-Einheit

Der in Abbildung 58 illustrierte Aufbau weist trotz der genannten Vorteile noch Nachteile v. a. in der Gaszu- und -abfuhr auf. Weiter ist sowohl die Anordnung als auch die Position der Pump-MFC-Einheit nicht optimal gewählt worden. Abbildung 59 zeigt den finalen Aufbau des Screeningsystems.

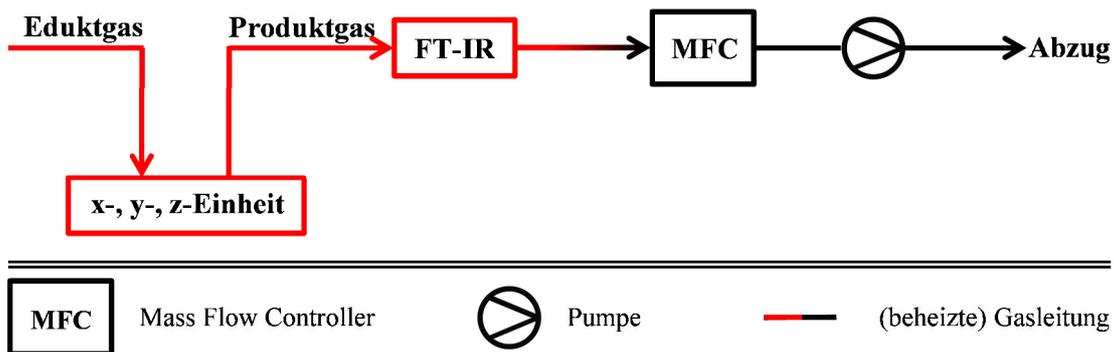


Abbildung 59: Schematische Darstellung des finalen Aufbaus des Screeningsystems nach Substitution des QMS, Einbau eines MFC-Vakuumpumpsystems und der Optimierung der Gaszu- und -abfuhr (Setup 3).

Zu erkennen ist eine umgekehrte Anordnung des MFC und der Pumpe sowie eine Positionierung beider Bauteile nach Durchgang des Gases durch die Gasmesszelle. Ein Vergleich von Abbildung 58 und Abbildung 59 lässt die Gründe für die Positionierung hinter der Gasmesszelle erkennen. Da der MFC und die Pumpe nicht beheizt werden können, kann es bei dem Aufbau in Abbildung 58 zu einer Abkühlung des Gasgemisches und einer damit verbundenen Abscheidung von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in den Förder-Dosierbauteilen kommen. Dies würde eine fehlerhafte Stickstoffbilanzierung und einen Unterbefund an  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_2$  verursachen. Ein weiteres Problem bei Setup 2 stellt die Gastemperatur vor Eintritt in die Pump-MFC-Einheit dar. Hierbei kann es zu eventuellen Schädigungen der Bauteile kommen, da eine ausreichende Abkühlung, abhängig von der Screeningtemperatur, nicht garantiert werden kann.

Die anfangs verwendete Pump-MFC-Einheit von Gerstel wurde bei dem finalen Aufbau ersetzt. Die Gründe hierfür liegen in der geräteseitig begrenzten Förderung des Produktvolumenstroms von maximal 15 ml/min und der Verwendung einer Vakuumpumpe

zur Realisierung des in Abbildung 59 gezeigten Aufbaus. Hierdurch spielt die fehlende Möglichkeit eines beheizbaren Förder-Dosiersystems keine Rolle mehr, da die Analyten vor Durchgang des Systems analysiert werden können. Eine ausreichend lange Strecke zwischen Gasmesszelle und MFC wirkt zusätzlich einer temperatur- und abscheidungsbedingten Schädigung der Bauteile entgegen. Die Begrenzung des Maximalvolumenstroms und somit eine signifikante Abweichung gegenüber der Validierungsmethode konnte durch eine Modifizierung der Gaszu- und -abfuhr, die es gestattet Volumenströme von über 10 ml/min zu generieren, eliminiert werden.

Durch Substitution des Gerstel Systems und durch Verwendung des FT-IR-Spektrometers ist es in Verbindung mit der Modifikation des Screeningkopfs, die in Abbildung 60 dargestellt ist (vgl. experimenteller Teil Abschnitt 2.2.1.2 ursprünglicher Aufbau des Kopfs in Abbildung 36 (links)), möglich, sowohl Edukt- als auch Produktvolumenströme von über 10 ml/min zu erreichen.

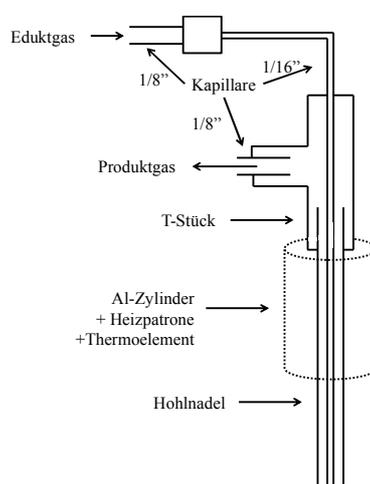


Abbildung 60: Schematische Darstellung des modifizierten Doppelrohraufbaus des Screeningkopfs (Setup 3).

Die schematische Darstellung zeigt, dass ein Doppelrohraufbau dies ermöglicht. Während bei den beiden vorhergehenden Setups noch eine GC-Kapillare von dem Dreiwegehahn bis zur Hohlzylinder-Heizpatrone als Eduktleitung eingesetzt wurde, wird hier nun ca. 80 % des Weges durch eine 1/8"-Edelstahlkapillare und die restlichen 20 % durch eine 1/16"-Edelstahlkapillare ersetzt, welche durch die Hohlzylinder-Heizpatrone geführt ist. Die Verwendung einer 1/16"-Kapillare mit größerem Innendurchmesser und dadurch erhöhtem Strömungsquerschnitt konnte durch das Entfernen der Produktleitung aus der Hohlzylinder-Heizpatrone erreicht werden. Hierbei fungiert die Hohlzylinder-Heizpatrone selbst als Produktleitung und weist somit ebenfalls einen signifikant größeren Strömungsquerschnitt auf als die zuvor verwendete ca. 1 m lange 1/16"-Kapillare.

Das hier gezeigte T-Stück dient zum einen als Führungsschiene für die Eduktleitung und zum anderen als Produktleitung, die über eine weitere 1/8"-Edelstahlkapillare an die Gasleitung zur Gasmesszelle adaptiert wird. Bedingt durch die Anschlüsse an der QMS bzw. der Pump-MFC-Einheit von Gerstel wurde das Produktgas bei den Aufbauten zuvor durch eine MS- bzw. GC-Kapillare transportiert. Der gesamte Doppelrohraufbau, bis auf die Hohlzylinder-Heizpatrone

unterhalb des Zylinders, ist durch Heizbänder bzw. durch die in den Al-Zylinder eingelassene Heizpatrone beheizt. Nach Hagen-Poiseuille führt eine Verringerung der Länge ( $\dot{V} \propto l^{-1}$ ) dünner Leitungen und die Vergrößerung des Innendurchmessers ( $\dot{V} \propto r^4$ ) eines Rohrs zu einem signifikant höheren Volumenstrom.<sup>[466]</sup> Durch die hier beschriebenen Modifikationen können nun Eduktvolumenströme generiert werden, welche dem der konventionellen Untersuchung eines Katalysators von 60 ml/min entsprechen. Weiter können Volumenströme der gleichen Größenordnung zur Analytik transportiert werden, die geringe Schwankungen des Volumenstroms durch variierende Füllhöhen bei konstanter Eintauchtiefe wie auch gerätespezifische Fehler kompensieren sollten (vgl. 3.7.1.1). Hierdurch kann sich der Validierung weiter angenähert werden und eventuelle Filmdiffusionslimitationen minimiert bzw. eliminiert werden.

### **3.5.3.3.1 Einfluss der Variation des Volumenstroms und der Distanz zwischen Hohl- nadel und Katalysatoroberfläche auf den Umsatz (Setup 3)**

Im Folgenden soll der Einfluss verschieden großer Volumenströme auf den Umsatz eines Katalysators bzgl. Gaszu- und -abfuhr untersucht werden. Außerdem wird der Einfluss des Abstands zwischen Katalysatoroberfläche und Eduktkapillare eruiert. Alle Messungen in diesem und dem folgenden Abschnitt wurden bei einer Screeningtemperatur von 300 °C durchgeführt (experimentelle Details siehe 2.9.1-2.9.3). Abbildung 61 gibt die Umsätze an NH<sub>3</sub> und NO bei einem konstanten Abstand von 1 mm wieder. Links wurde der Ausgangsvolumenstrom zwischen 20 ml/min und 60 ml/min bei einem gleichbleibenden Eingangsvolumenstrom von 60 ml/min variiert.

Zu erkennen ist einerseits, dass die Umsätze von NH<sub>3</sub> und NO bei den jeweiligen Ausgangsvolumenströmen in der jeweils gleichen Größenordnung liegen, was für einen stöchiometrischen Umsatz der beiden Reaktanden gemäß der Standard-SCR-Reaktion spricht. Andererseits zeigen die Umsätze keine Abhängigkeit von dem eingestellten Ausgangsvolumenstrom. Bei einem Ausgangsvolumenstrom von 60 ml/min kann bei NH<sub>3</sub> ein erhöhter Umsatz verzeichnet werden. Da hier der Katalysatorreaktionsraum zum ersten Mal mit Eduktgas geflutet wurde, kommt es wahrscheinlich zur Adsorption von NH<sub>3</sub> auf der Katalysatoroberfläche, wodurch ein erhöhter Umsatz neben dem eigentlich katalytischen Umsatz vorgetäuscht wird. Der zeitliche Verlauf der NH<sub>3</sub>-Konzentration, während sich die Nadel im Reaktionsraum befindet, spricht ebenfalls hierfür, da diese eine kontinuierliche Abnahme zeigt, während alle weiteren Analyten des Produktgasgemisches im selben Reaktionsraum einen minimalen Anstieg bzw. konstanten Verlauf aufweisen (hier nicht gezeigt). Die hier gewählte Zeit in einem Reaktionsraum wurde, im Vergleich zu den Messungen der übrigen in dieser Arbeit vermessenen Katalysatoren, kürzer angesetzt, sodass dieser Überbefund an katalytischem Umsatz durch Adsorptionsphänomene ausgeschlossen werden kann.

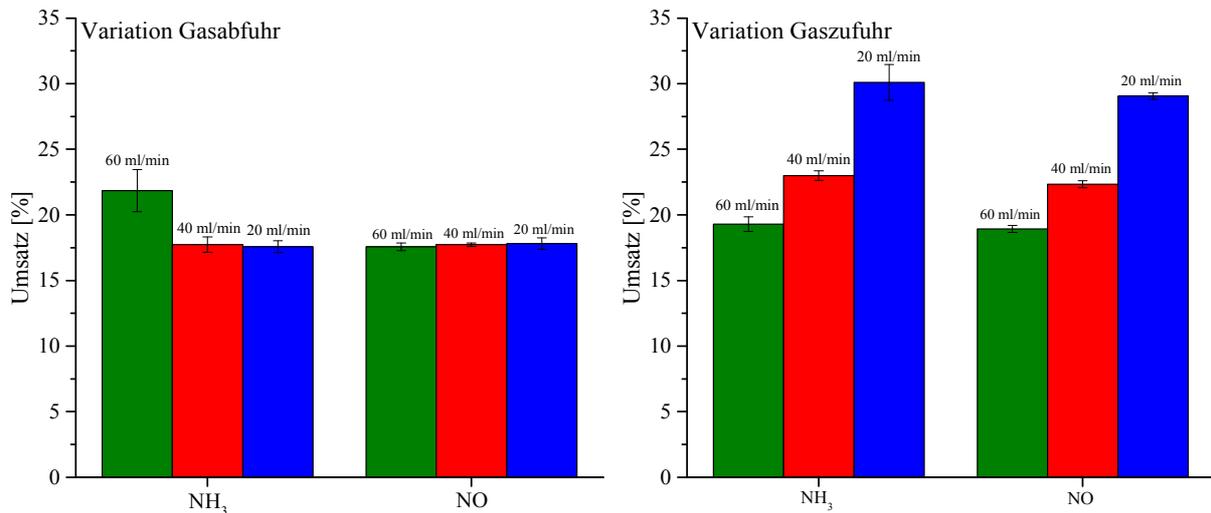


Abbildung 61: Aus dem *HT*-Screening (Setup 3) erhaltene NH<sub>3</sub>- und NO-Umsätze in Abhängigkeit des eingestellten Ausgangs- (links) und Eingangsvolumenstroms (rechts) bei 300 °C; bei der Variation des Ausgangsvolumenstroms wird der Eingangsvolumenstrom konstant auf 60 ml/min gehalten, während bei der Variation des Eingangsvolumenstroms der Ausgangsvolumenstrom jeweils um 10 ml/min zum eingestellten Eingangsvolumenstrom reduziert ist.

Abbildung 61 (rechts) gibt die Verhältnisse bei der Variation des Eduktgasvolumenstroms wieder. Hierbei wurden die angegebenen Volumenströme als Eingangsvolumenströme und ein um jeweils 10 ml/min reduzierter Ausgangsvolumenstrom gewählt, um das Ansaugen von Umgebungsluft zu vermeiden. Dies ist statthaft, da der Ausgangsvolumenstrom keinen Einfluss auf die Umsätze zeigte. Zu erkennen ist, dass sowohl der NH<sub>3</sub>- als auch der NO-Umsatz mit zunehmendem Eingangsvolumenstrom abnehmen. Dies ist auf einer steigenden GHSV (Anhang (6.1) Gleichung (82)) bzw. WHSV (Anhang (6.1) Gleichung (84)) und somit sinkenden Verweilzeit (Anhang (6.1) Gleichung (83)) begründet. Jedoch ist kein streng linearer Zusammenhang zu erkennen. Der Einfluss der GHSV ist zwischen 20 ml/min und 40 ml/min größer als zwischen 40 ml/min und 60 ml/min. Ein identisches Umsatzverhalten in Abhängigkeit der Gasgeschwindigkeit konnte bei Untersuchungen der katalytischen Aktivität des Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>@Ti<sub>98</sub> Systems mittels Strömungsrohr beobachtet werden (siehe 3.9.2.2). Dies illustriert, dass mit dem finalen Aufbau auch Einflüsse der Gasgeschwindigkeit untersucht und auf eine spätere Validierung übertragen werden können.

Wird der Konzentrationsverlauf der einzelnen Messungen betrachtet (Abbildung 62), fällt auf, dass mit abnehmendem Eingangsvolumenstrom bzw. sinkendem  $\dot{V}_{\text{aus}}/\dot{V}_{\text{ein}}$ -Verhältnis der detektierte relative Konzentrationsanstieg der Analyten sowohl im Referenz- als auch im Katalysatorreaktionsraum geringer wird. Des Weiteren kann eine Veränderung des Konzentrationsverhältnisses von NH<sub>3</sub> und NO beobachtet werden. Eine Folge dieser Änderung ist eine mit zunehmender Gasgeschwindigkeit verstärkte Annäherung des NH<sub>3</sub>- und NO-Umsatzes, sodass es zu einer mit der SCR-Reaktion übereinstimmenden Stöchiometrie kommt. Eine eventuelle Erklärung hierfür könnten alternative Reaktionspfade darstellen, die abhängig von der jeweiligen Gasgeschwindigkeit verstärkt auftreten. Untersuchungen mittels Strömungsrohr zeigten, dass es bei verminderter Gasgeschwindigkeit zu einem verstärkten

Blindumsatz beider Analyten kommt, welcher gleichzeitig eine erhöhte Divergenz zwischen  $\text{NH}_3$ - und  $\text{NO}$ -Konzentration durch verstärkte Umwandlung von  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  mit sich bringt (siehe Anhang (6.1) Abbildung 148 (oben links)). Weiter könnte dies auch für eine verminderte Verdrängung der Umgebungsluft aus dem Reaktionsraum und daraus resultierende geringere Konzentrationen sprechen.

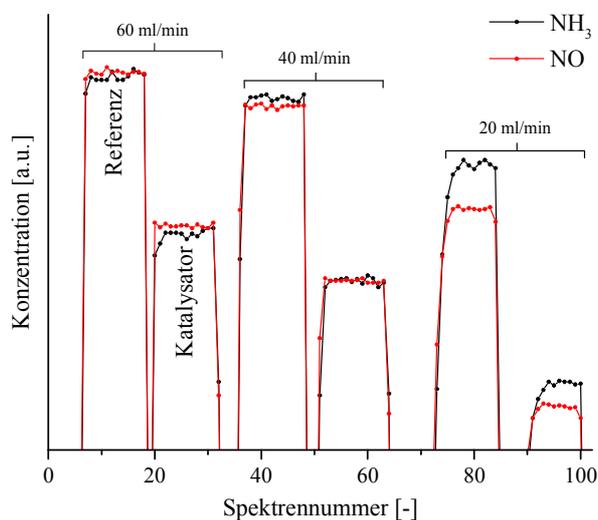


Abbildung 62: Aus dem *HT*-Screening (Setup 3) erhaltene  $\text{NH}_3$ - und  $\text{NO}$ -Konzentrationsverläufe innerhalb des Referenz- und Katalysatorreaktionsraums bei Eingangsvolumenströmen von 20 ml/min, 40 ml/min und 60 ml/min und einem jeweils um 10 ml/min reduzierten Ausgangsvolumenstrom bei 300 °C.

Wie bereits von P.-A. Weiß<sup>[467]</sup> beobachtet und unter 3.7.1.1 diskutiert, beeinflusst die Füllhöhe einer Bibliotheksbohrung bei konstanter Eintauchtiefe der Hohnadel den resultierenden Umsatz eines Katalysators. Zur Untersuchung des Effekts des Abstands zwischen Hohnadelspitze und Katalysatoroberfläche bei konstanter Füllhöhe wurde bei einem Eingangsvolumenstrom von 60 ml/min und einem Ausgangsvolumenstrom von 50 ml/min Distanzen von 1 mm, 3 mm und 5 mm angefahren. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 63 wiedergegeben. Die linke Grafik zeigt den  $\text{NO}$ -Umsatz in Abhängigkeit des Abstandes bei einem Volumenstrom von 60 ml/min. Zu erkennen ist, dass bei einem minimalen Abstand von 1 mm der  $\text{NO}$ -Umsatz maximal ist.

Abbildung 63 (links) zeigt die Konzentrationsverläufe von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}$  innerhalb des Reaktionsraumes der leeren Referenzbohrung und der mit Katalysator befüllten Bohrung bei variierendem Abstand. Zu erkennen ist ein ähnlicher Konzentrationsverlauf beider Analyten innerhalb des Referenzreaktionsraumes bei 60 ml/min Eingangsvolumenstrom (vgl. Abbildung 62). In Verbindung mit Abbildung 63 (rechts) zeigt sich, dass eine Verringerung des Abstandes von 5 mm auf 1 mm einen erhöhten  $\text{NO}$ -Umsatz generiert, welcher linear ansteigt.

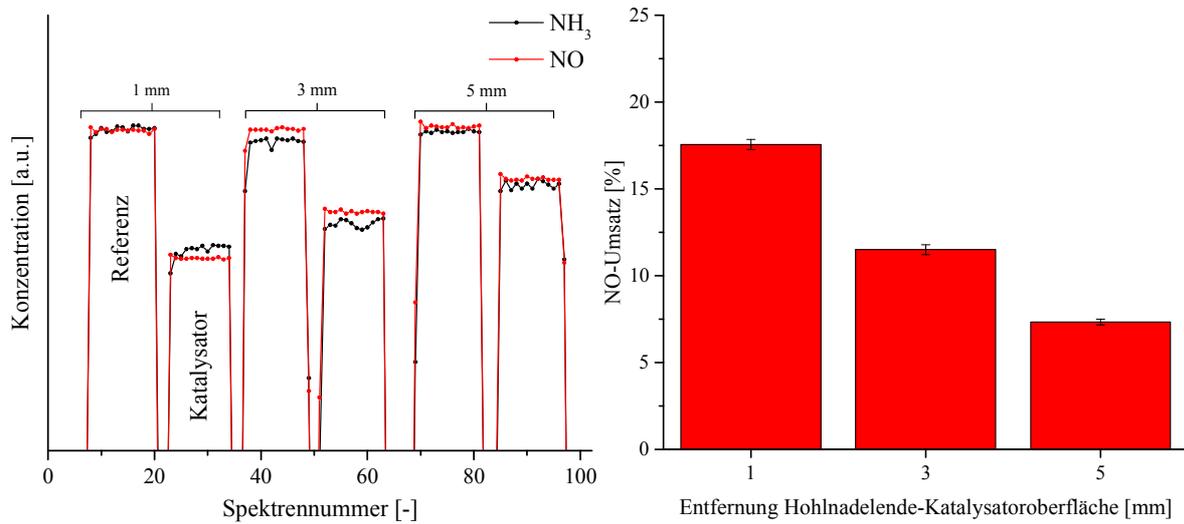


Abbildung 63: NH<sub>3</sub>- und NO-Konzentrationsverläufe während des *HT*-Screenings (Setup 3) innerhalb des Referenz- und Katalysatorreaktionsraums bei Abständen von 1 mm, 3 mm und 5 mm (links) sowie NO-Umsätze (Setup 3) in Abhängigkeit des Abstands zwischen Hohladelende und Katalysatoroberfläche (rechts) bei einem Eingangsvolumenstrom von 60 ml/min und einer Temperatur von 300 °C.

Die Abhängigkeit des Umsatzes von der Entfernung bei gleichbleibendem Eingangsvolumenstrom kann vermutlich u. a. auf eine Intensivierung des Stoffaustausches durch erhöhten Partial- und Totaldruck zurückgeführt werden. Eine erhöhte Distanz zwischen Eduktgasaustritt und Katalysatoroberfläche führt des Weiteren zu einer verstärkten Abbremsung des Eduktgases durch Stöße mit Gasteilchen innerhalb des in Abbildung 64 gekennzeichneten Reaktorvolumens und verringert so die Strömungsgeschwindigkeit.

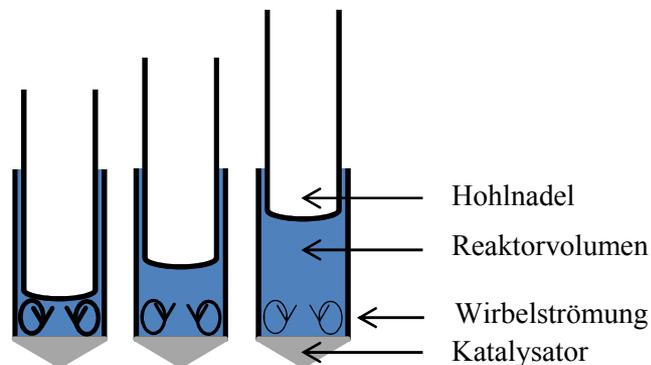


Abbildung 64: Verminderung des Reaktorvolumens (blau) und zunehmende Ausbildung von Wirbelströmungen mit abnehmender Distanz der Hohladelspitze zur Katalysatoroberfläche (Dicke der Kreispeile).

Gleichzeitig können beim Auftreffen des Eduktgasstroms auf die Katalysatoroberfläche Wirbelströmungen durch Wandreibung entstehen. Diese haben auf der einen Seite einen Einfluss auf den konvektiven Stofftransport innerhalb der Gasphase und auf der anderen Seite auf den Stofftransport durch molekulare Diffusion, begründet auf Konzentrationsgradienten zwischen Grenzschicht und Gasatmosphäre, sodass der Stoffaustausch zwischen Katalysatoroberfläche und darüber liegender Gasatmosphäre beschleunigt wird.<sup>[468, 469]</sup> Je weniger eine Strömung durch Stöße in dem Reaktorvolumen abbremsung wird, desto intensiver ist der auftretende

Stoffaustausch und führt damit zu einem höheren Umsatz (Dicke der Kreisfeile in Abbildung 64). Ein zusätzlicher Grund für einen geringen Umsatz bei großer Distanz zwischen Katalysatoroberfläche und Nadelspitze kann die Ausbildung von Kurzschlussströmungen sein. Hierbei wird bei gleich hoher Positionierung von Gaszu- und -abfuhr der Umsatz mit zunehmendem Abstand weniger stark von der katalytischen Reaktion beeinflusst und nimmt somit kleinere Werte als bei einer geringen Entfernung an.<sup>[470]</sup>

### 3.5.3.3.2 Einfluss des Eingangsvolumenstroms auf die Unterscheidbarkeit zwischen Einzelumsätzen am Beispiel der Variation der Zusammensetzung des $\text{Cu}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$ (P)-Systems (Setup 3)

Wie der vorherige Abschnitt zeigte, werden Umsätze einer einzelnen Probe maßgeblich durch den Abstand Katalysatoroberfläche-Hohlnadel und den Eingangsvolumenstrom beeinflusst, während der Ausgangsvolumenstrom keinen Effekt auf den Umsatz hat. Bei der Erhöhung des Eingangsvolumenstroms konnte eine Umsatzabnahme beobachtet werden, während eine Verringerung des Abstands eine annähernd lineare Umsatzzunahme suggeriert. Im Folgenden soll der Einfluss des Eingangsvolumenstroms auf die Fähigkeit des Screeningsystems (Setup 3), zwischen Umsätzen verschiedener Proben unterscheiden zu können, untersucht werden. Um einen signifikanten Umsatz bei 60 ml/min zu erhalten, wurde ein Abstand von 1 mm gewählt. Die eingestellten Volumenströme entsprechen denen in Abschnitt 3.5.3.3.1.

Die Ergebnisse des Einflusses des Eingangsvolumenstroms auf die Umsatzunterscheidung bei der Zusammensetzungsvariation des  $\text{Cu}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$  (P)-Systems bei 300 °C ist in Abbildung 65 (20 ml/min (oben), 40 ml/min (Mitte) und 60 ml/min (unten)) wiedergegeben. Jede Probe wurde dreimal aufgetragen. Die illustrierten Messpunkte und Fehler in Abbildung 65 stellen die Mittelwerte bzw. Standardabweichungen der NO- (links) und NH<sub>3</sub>-Umsätze (rechts) der drei Proben dar. Die Umsätze sind auf den jeweils höchsten Umsatz des HT-Screenings bzw. der Validierung nach Gleichung (74) im Anhang (6.1) normiert. Zu erkennen ist, dass die angegebenen Gütefaktoren (Gleichung (60) Abschnitt 3.5.2) mit zunehmendem Eingangsvolumenstrom sowohl bei NO als auch bei NH<sub>3</sub> immer kleiner werden, sodass die Faktoren bei 60 ml/min deutlich unter denen bei 20 ml/min liegen. Dies ist ein klares Indiz dafür, dass sich den Validierungsergebnissen, insbesondere im Bereich geringer Umsätze, angenähert werden kann. Eine Erklärung hierfür könnte die Reduktion vorhandener Filmdiffusionslimitierungen bei geringen Volumenströmen sein sowie die zunehmende Verdrängung von Umgebungsluft aus dem Reaktionsraum, sodass sich der Gasatmosphäre im Strömungsrohr angenähert werden kann. Ein weiterhin bestehend bleibender Unterschied zur Validierungsmethode stellt die Verdünnung der Katalysatorproben dar. Hierdurch können beim Screening innerhalb der unverdünnten Proben Hotspots entstehen, welche einen Einfluss auf die katalytische Aktivität ausüben. Das Maß der Temperaturerhöhung eines Hotspots ist jedoch von der Gasgeschwindigkeit abhängig und reduziert sich mit zunehmender Gasgeschwindigkeit.<sup>[470]</sup>

## Ergebnisse und Diskussion – Methodenentwicklung

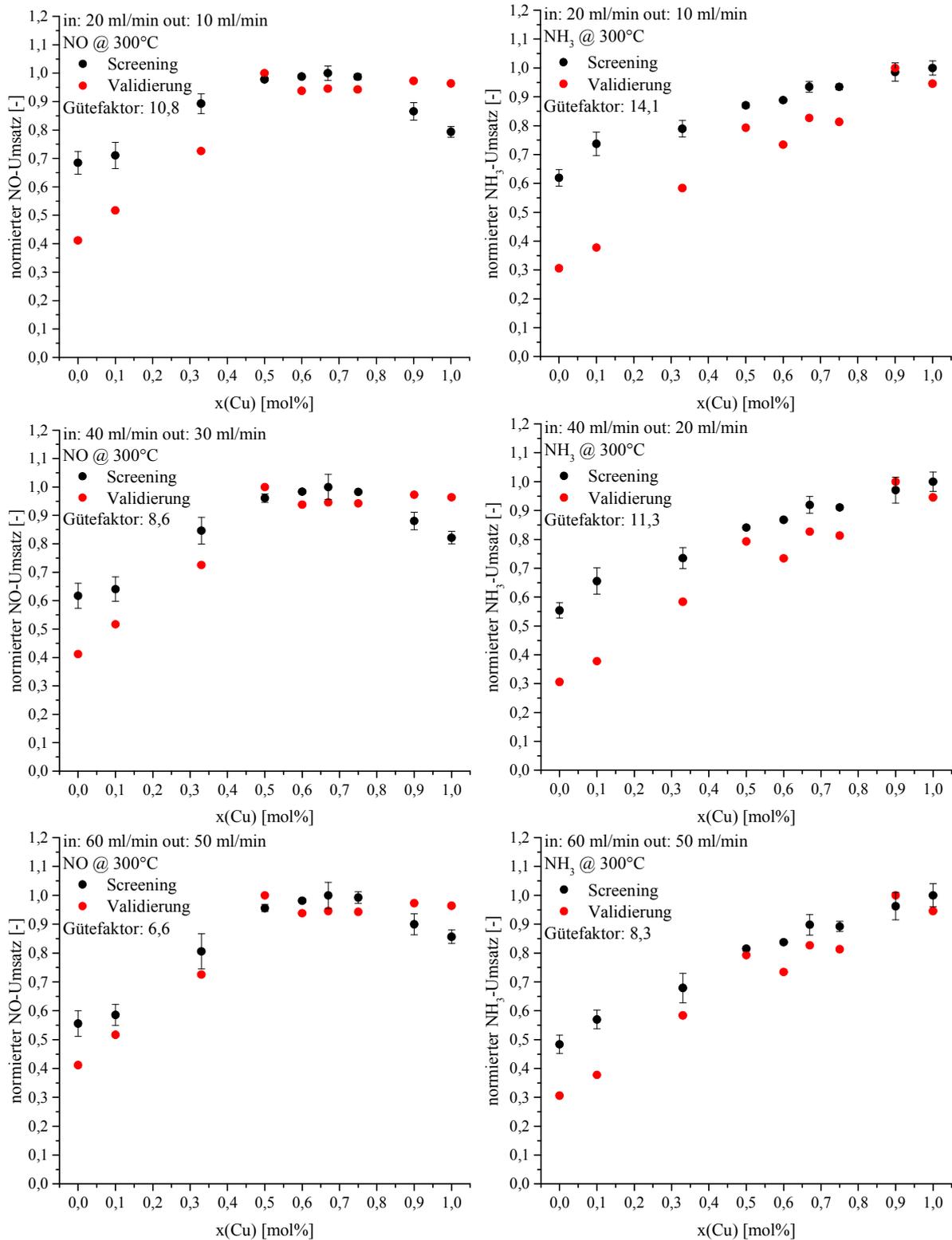


Abbildung 65: Einfluss des Eingangsvolumenstroms auf die Umsatzunterscheidung am Beispiel der Zusammensetzungsvariation des  $\text{Cu}_x\text{V}_{1-x}(\text{Ti})_{99}$  (P)-Systems bei einem Abstand zwischen Hohlzylinder und Katalysatoroberfläche von 1 mm (Setup 3). Gezeigt sind die Screening- (schwarz) und Validierungsergebnisse (rot) in Abhängigkeit des molaren Cu-Anteils sowie die sich aus dem Unterschied ergebenden Gütefaktoren der normierten NO- (links)- und  $\text{NH}_3$ -Umsätze (rechts) bei einer Screeningtemperatur von 300 °C bei Eingangsvolumenströmen von 20 ml/min (oben), 40 ml/min (Mitte) und 60 ml/min (unten).

Ein weiterer Vorteil des finalen Aufbaus, der unter 3.5.3.3 beschrieben wurde, zeigt sich in Abbildung 66. Dargestellt werden die Umsätze von  $\text{NH}_3$  und NO sowie die bei dem Scree-

ning detektierte  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentration in Abhängigkeit des molaren Cu-Anteils bei 300 °C und einem Eingangsvolumenstrom von 60 ml/min. Wie bereits erwähnt, kann durch die Verwendung der FT-IR-Spektroskopie neben der Darstellung der reinen NO- und  $\text{NH}_3$ -Umsätze auch eine eventuelle  $\text{NO}_x$ -Produktion erkannt werden und erklärt so die zunehmende Divergenz der beiden Umsätze in Abbildung 66 ab einem Cu-Anteil von ca. 0,6 mol% durch die Generierung von  $\text{N}_2\text{O}$ . Hierdurch können Katalysatoren mit einer geringen  $\text{DeNO}_x$ -Aktivität bei gleichzeitig hohem NO-Umsatz, wie z. B. Cr-haltige Proben, mit Hilfe des Screenings frühzeitig identifiziert und selektiert werden.

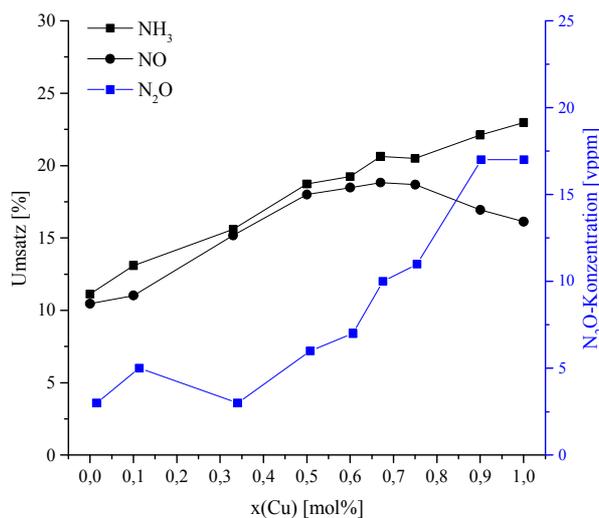


Abbildung 66: Aus dem *HT*-Screening (Setup 3) erhaltene  $\text{NH}_3$ -, NO-Umsätze und  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentrationen des  $\text{Cu}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$  (P)-Systems in Abhängigkeit des molaren Cu-Anteils bei 300 °C und einem Eingangsvolumenstrom von 60 ml/min.

### 3.5.3.4 Fehlerbetrachtung der Setups 1-3 am Beispiel der Variation der Zusammensetzung des $\text{Cu}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$ (P)-Systems

Um den Fortschritt, welcher mit der Optimierung des Screeningsystems im Laufe der Arbeit erzielt worden ist, zusammenzufassen, sollen im Folgenden die Ergebnisse der einzelnen Setups 1-3 anhand der Zusammensetzungsvariation des  $\text{Cu}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$  (P)-Systems illustriert werden. Hierbei interessieren v. a. die Fehler der Einzelumsätze einer Probe innerhalb eines Auftrags, die Abweichungen der einzelnen Aufträge untereinander und die Übereinstimmung der Screening- mit den Validierungsergebnissen über den gesamten Zusammensetzungsbereich des  $\text{Cu}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$  (P)-Systems, welche durch den Gütefaktor repräsentiert wird. Die Messungen erfolgten bei 300 °C an derselben  $\text{Cu}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$  (P)-Bibliothek bei identischer Eintauchtiefe der Hohlzylinder (Abstand: 1 mm). Die Bibliothek wurde über die in 3.5.2 vorgestellte Methode vorbereitet. Allen dargestellten Messungen ist ein dreifacher Auftrag einer einzelnen Probe gemein, sodass Einflüsse bzgl. der Bibliotheksposition minimiert sein sollten.

Abbildung 67 zeigt die Messergebnisse der einzelnen Aufträge (links) und die daraus resultierenden Mittelwerte sowie Standardabweichungen (rechts) des *HT*-Screenings (schwarz). Zum Vergleich der Güte der einzelnen Setups untereinander sind zusätzlich in den rechten Grafiken die konventionellen Ergebnisse (rot) und die berechneten Gütefaktoren illustriert (vgl. Abbildung 65). Alle DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten wurden nach Gleichung (74) normiert. Zu erkennen ist in Abbildung 67 (links) eine signifikante Abnahme der Fehler der Einzelumsätze innerhalb eines Auftrags (Standardabweichungen der Messwerte über den Messzeitraum innerhalb eines Reaktionsraumes) mit Fortschritt der Optimierung des Systems. Während die berechneten NO-Umsätze bei den Setups 1 und 2 Fehlerbalken aufweisen, die erheblich größer sind als die Aktivitätsunterschiede zwischen den einzelnen Proben, zeigt Setup 3 kaum vorhandene Abweichungen vom Mittelwert eines Umsatzes innerhalb eines Auftrages. Die Fehlerbelastung eines Umsatzwertes hängt maßgeblich von dem Verhältnis der mittleren Konzentration und der Schwankung der Einzelmesswerte um diesen Mittelwert ab. Das heißt bei einer konstanten gerätespezifischen Schwankung sinkt der Fehler mit Ansteigen der mittleren detektierten Konzentration, sodass der relative Fehler bei konstantem absoluten Fehler geringer wird. Wie bereits in Abbildung 62 dargestellt, nimmt die Verdrängung der Umgebungsluft mit sinkendem Eingangsvolumenstrom ab, somit auch die detektierte Konzentration innerhalb eines Reaktionsraumes.

Wenn der Ausgangsvolumenstrom gleich dem Eingangsvolumenstrom ist, besteht die Gefahr einer zusätzlichen Luftansaugung. Dies ändert zwar nichts an dem Umsatz einer Probe (vgl. Abbildung 61 (links)), aber an der Größenordnung der gemessenen mittleren Konzentration. Da die Gaszu- und -abfuhr erst bei Setup 3 optimiert wurde, waren zuvor lediglich Volumenströme von 10 ml/min sowohl für den Eingangs- als auch den Ausgangsvolumenstrom möglich. Da zwei verschiedene Analysetechniken zum Einsatz kamen und die Schwankung gerätespezifisch ist, unterscheiden sich Setup 1 und 2 trotz gleicher Volumenstromverhältnisse in ihrer Fehlerbelastung, sodass die erhöhten Fehler eines Einzelumsatzes erklärt werden können.

Wird in Abbildung 67 (links) der Verlauf der einzelnen Aufträge bzw. die Fehlerbalken der Mittelwerte (rechts), die sich aus den Standardabweichungen der drei Aufträge ergeben, betrachtet, so ist eine Annäherung der Aufträge mit voranschreitendem Fortschritt der Optimierung zwischen den Setups 1 bzw. 2 und Setup 3 zu beobachten. Während die beiden ersten Setups noch deutliche Standardabweichungen der rechten Mittelwerte aufweisen, zeigt Setup 3 eine signifikante Verbesserung der Abweichung über den gesamten Zusammensetzungsbereich. Insbesondere im mittleren und oberen Bereich des Cu-Anteils kommt es zur deutlich besseren Übereinstimmung der Aufträge. Dies bedeutet, dass ein erhöhter Eingangsvolumenstrom positionsabhängige Aktivitätseinflüsse teilweise kompensiert, sodass z.B. geringe Unterschiede in der Füllhöhe einer Bibliotheksvertiefung oder eine Verkippung des Korpus weniger stark ins Gewicht fallen.

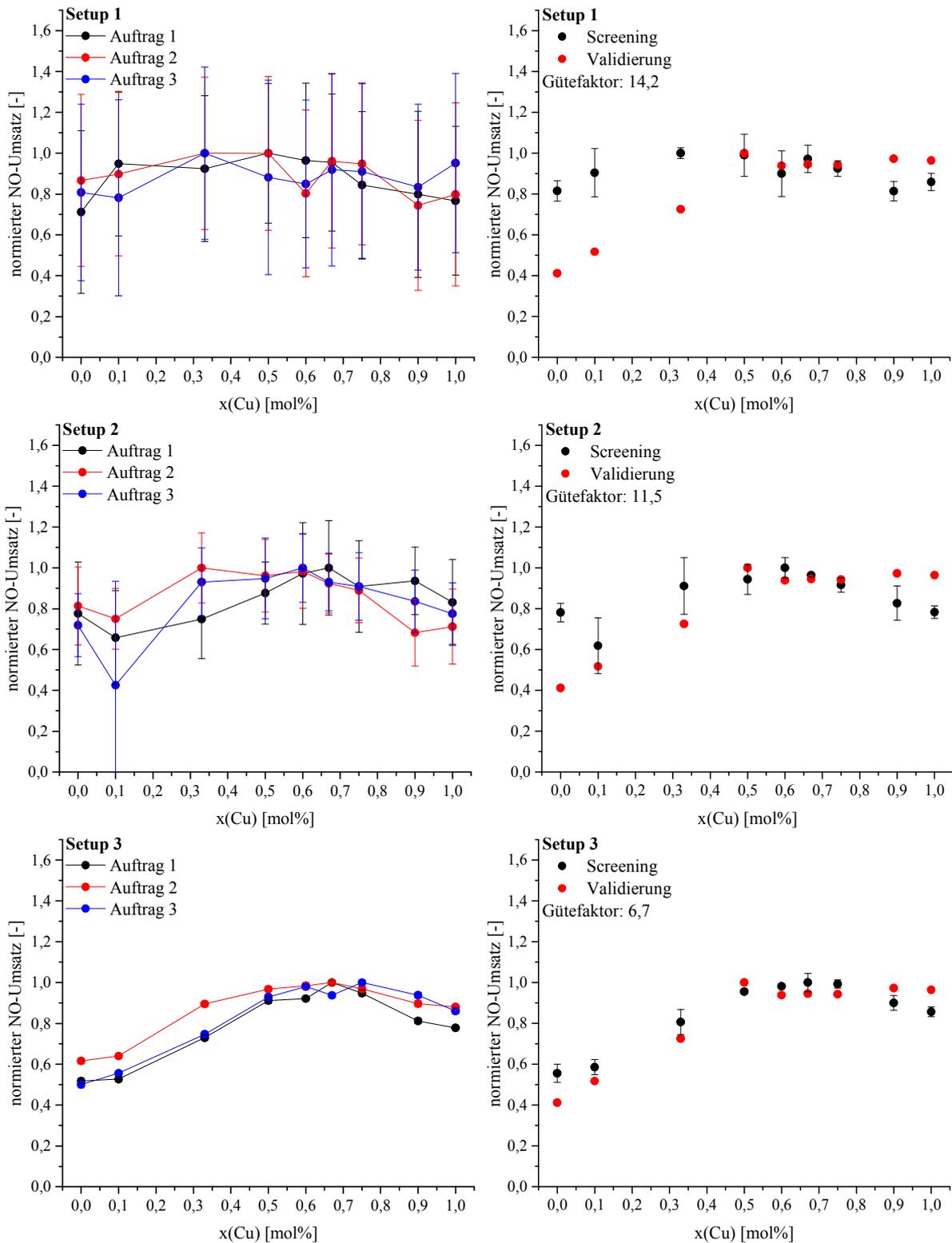


Abbildung 67: Vergleich der Setups 1 (oben), 2 (Mitte) und 3 (unten) hinsichtlich der Fehleranfälligkeit einzelner Probenaufträge bei einem identischen Nadelabstand von 1 mm sowie Vermessung derselben  $\text{Cu}_x\text{V}_{1-x}\text{@Ti}_{99}$  (P)-Bibliotheksplatte (links) und Vergleich der Übereinstimmung zwischen den aus den drei Aufträgen resultierenden Mittelwerten des *HT*-Screening- (schwarz) und den Validierungsergebnissen (rot) bei jeweils 300 °C (rechts).

Während Setup 1 schwierig zwischen den einzelnen Umsätzen unterscheiden kann, kommt es mit der Verwendung der FT-IR-Spektroskopie und der Modifizierung der Gasförderung

bzw. -dosierung insbesondere im Bereich geringerer Aktivitäten zu einer erhöhten Sensibilität der Screeningmethode. Dies zeigen auch die aufgeführten Gütefaktoren, die einen Fortschritt des Systems in Zahlenwerte fassen. So kann eine Verbesserung der Ergebnisse über den gesamten Zusammensetzungsbereich durch Setup 3 um den Faktor 2,2 im Vergleich zu Setup 1 erreicht werden. Probleme treten jedoch weiterhin bei der Unterscheidung geringster Aktivitätsunterschiede im Bereich mit einem Cu-Anteil zwischen 0,5 mol% und 1,0 mol% auf. Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich die beiden Messmethoden Screening und Validierung insbesondere in der Art der Strömung und der Art des thermodynamischen Systems (Stoff- und Wärmetransport). Während das Strömungsrohr ein geschlossenes System darstellt, bei dem die Katalysatorschüttung durchströmt wird, wird bei der Screeningmethode, welche ein offenes System darstellt, die kreisrunde mittels Stempel komprimierte Katalysatoroberfläche angeströmt. Beide Umstände beeinflussen die Ergebnisse der Messungen, sodass eine weitere Annäherung beider Methoden ausschließlich durch eine grundlegende konstruktive Veränderung des Screeningsystems zu erreichen ist. Hier wäre eine Art Multiströmungsrohrreaktor denkbar, welcher weiterhin eine modifizierte Bibliotheksplatte als Katalysatorhalterung innehat, sodass bis zu 207 bzw. 69 Katalysatoren automatisiert, sequentiell untersucht werden können (siehe Ausblick Kapitel 5).

### 3.6 Referenzmaterialien – Träger- und Promotoreinfluss auf die Aktivkomponente

#### 3.6.1 Ergebnisse des automatisierten, sequentiellen Hochdurchsatzscreenings

Zur Einordnung der in dieser Arbeit hergestellten Katalysatoren bzgl. ihrer Aktivität wurde zu Beginn der ersten Generation ein Satz von Referenzen synthetisiert (siehe Kapitel 2.1.1.2). Die Referenzen stellen zum einen Inert-Proben ( $\text{TiO}_2$ -Träger), zum anderen aus der Literatur bekannte, auf  $\text{TiO}_2$  geträgerte Katalysatoren mit der Aktivkomponente Vanadium in Form von  $\text{V}_2\text{O}_5$  wie auch die durch die Oxide  $\text{MoO}_3$  und  $\text{WO}_3$  promovierten  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Referenzen dar. Diese Referenzen sollen nicht nur als Orientierungshilfe dienen, sondern auch den Einfluss der beiden verwendeten  $\text{TiO}_2$  auf dieses spezielle System zeigen. Weiter sollen Unterschiede in der Wirkung der Promotoren auf die Aktivität der Aktivkomponente eruiert werden. Die synthetisierten Referenzproben werden mittels *HT*-Screeningsystem (Setup 1) und Strömungsrohr auf ihre  $\text{DeNO}_x$ -Aktivität untersucht (experimentelle Details siehe 2.7.1.1 und 2.7.2.1). In Abbildung 68 sind die aus dem Primär-Screening erhaltenen  $\text{DeNO}_x$ -Aktivitäten (Berechnung nach Gleichung (73) im Anhang (6.1)) der synthetisierten Referenzproben bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C (links) und 300 °C (rechts) wiedergegeben.

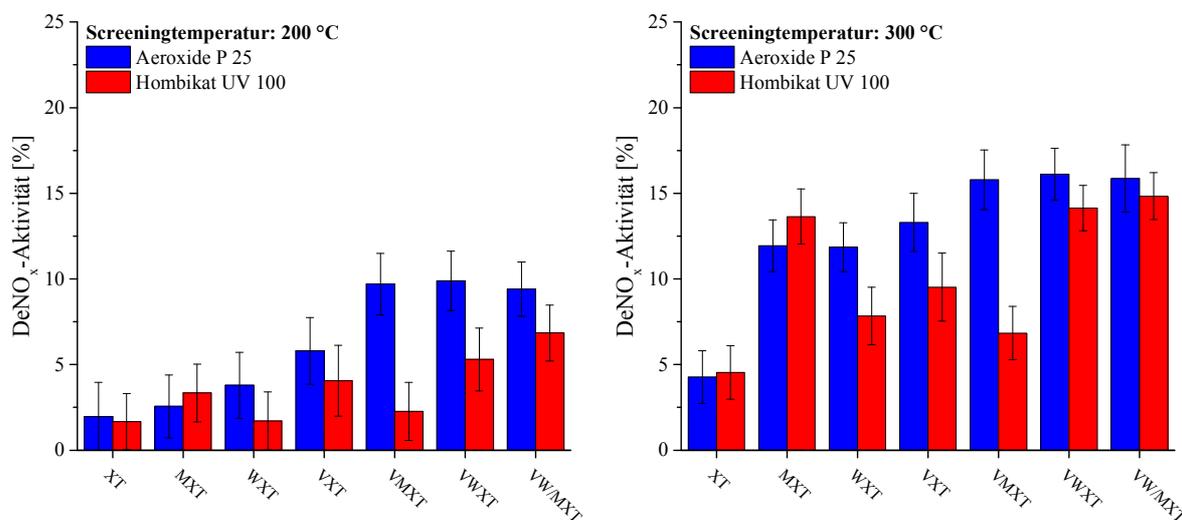


Abbildung 68: Aus dem Primär-Screening (Setup 1) erhaltene  $\text{DeNO}_x$ -Aktivitäten der synthetisierten Referenzproben (XT=HT (rot) bzw. XT=PT (blau), siehe 2.1.1.2) bei Temperaturen von 200 °C (links) und 300 °C (rechts).

Alle Proben zeigen eine höhere Aktivität bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C im Vergleich zu 200 °C. Generell weisen alle Referenzproben, die auf das  $\text{TiO}_2$  Hombikat UV 100 (rot) imprägniert wurden, sowohl bei 200 °C als auch bei 300 °C, bis auf die Proben MHT bzw. HT bei 300 °C, geringere Aktivitäten auf als die Proben, welche auf das  $\text{TiO}_2$  Aeroxide P 25 (blau) imprägniert wurden. Weiter ist bei den Hombikat UV 100-Proben eine nicht erwartete Aktivitätsreihenfolge zu beobachten. So zeigt z.B. die Probe MHT bei 200 °C eine ähnliche Aktivität wie die Probe mit der Aktivkomponente Vanadium VHT. Bei 300 °C liegt

sogar eine deutlich höhere Aktivität vor. Auch die Probe VMHT fällt sowohl bei 200 °C als auch bei 300 °C aus der Reihe, da sie eine geringere Aktivität aufweist als die Promotorprobe MHT und die Aktivkomponentenprobe VHT. Werden die Proben, die auf Aeroxide P 25 geträgert wurden, betrachtet, ist bei beiden Screeningtemperaturen eine Aktivitätszunahme zu beobachten, d. h. Träger < Promotor < Aktivkomponente < Promotor + Aktivkomponente. Zu erkennen ist, dass die Trägerproben einen Blindumsatz zwischen 2 % und 4 % aufweisen (siehe 3.7.1.1).

### 3.6.2 Validierung der Screeningergebnisse

Abbildung 69 gibt die auf die jeweils aktivste Probe normierten DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten (Gleichung (74) bzw. (75) im Anhang) der auf Aeroxide P 25 geträgerten Referenzkatalysatoren bei 200 °C (links) und 300 °C (rechts) wieder. Hierbei geben die blauen Balken die in Abbildung 68 gezeigten Aktivitäten wieder, welche aus dem Screening erhalten wurden, und die roten Balken stellen die Ergebnisse der Validierung im Strömungsrohr dar.

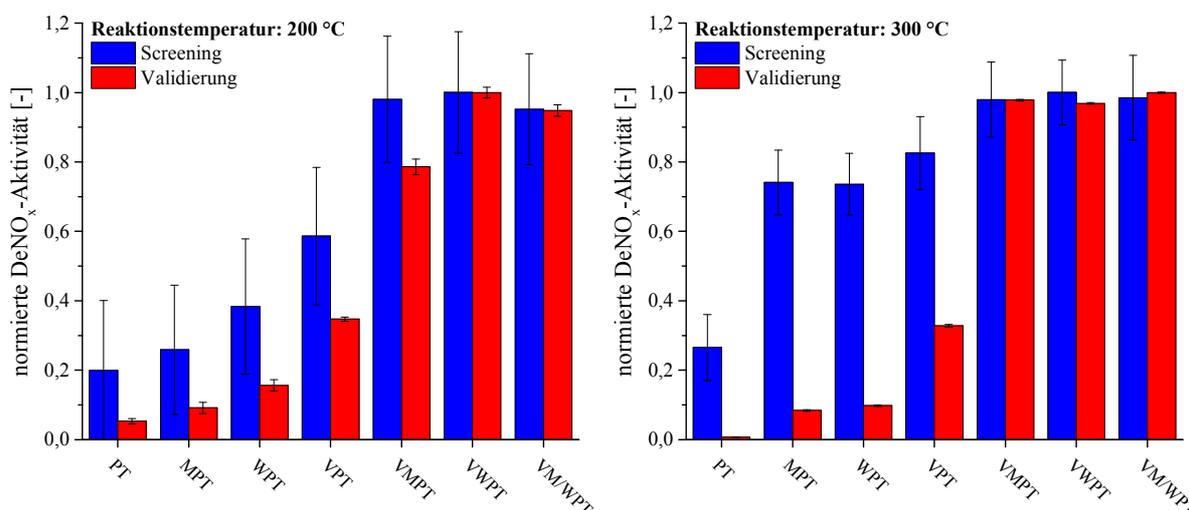


Abbildung 69: Vergleich der aus dem Primär-Screening (blau, Setup 1) und Validierung (rot) erhaltenen normierten DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der auf Aeroxide P 25 geträgerten Referenzmaterialien bei Reaktionstemperaturen von 200 °C (links) und 300 °C (rechts).

Das verwendete *HT*-Screeningsystem zeigt zufriedenstellende Ergebnisse in Hinblick auf die Einordnung in inaktive, aktive und sehr aktive Gruppierungen, d. h. sowohl bei 200 °C als auch bei 300 °C wird die inerte TiO<sub>2</sub>-Probe, trotz eines gewissen Blindumsatzes, als am wenigsten aktive Probe erkannt. Des Weiteren ordnet das Screening die Proben MPT, WPT und VPT in die Riege der mittelaktiven Proben unterhalb der aktivsten Mo- bzw. W-promovierten V-Materialien ein. Eine der Validierung entsprechende Aktivitätsreihenfolge kann bei einer Temperatur von 200 °C von PT bis VPT vorgefunden werden. Gleichzeitig zeigt das System jedoch auch Schwächen bei der Unterscheidung von Proben, die eine ähnliche Aktivität aufweisen. So wird eine Aktivitätsreihenfolge des Screenings ohne Beachtung der Fehler mit VWPT > VMPT > VM/WPT vorgegeben, die durch die anschließende Validierung zu

VWPT>VM/WPT>VMPT korrigiert wird. Bezüglich der genannten Gruppierung und hier gezeigten Einzelaktivitäten kann bei 200 °C eine bessere relative Abstufung beobachtet werden als bei 300 °C. Ein tendenzieller Aktivitätsüberbefund des Screenings im Vergleich zu den Validierungsergebnissen ist v. a. im Bereich niedriger Aktivitäten und höheren Temperaturen zu beobachten. Dieser Überbefund resultiert aus geringen Aktivitätsunterschieden (Screening), wodurch wenig aktive Proben durch die mathematische Normierung angehoben werden. Der Umstand einer Angleichung der Aktivitäten bei höheren Temperaturen könnte für eine Transportlimitation, begründet auf dem geringen Eingangsvolumenstrom von 10 ml/min, sprechen. Während bei niedrigen Temperaturen die chemische Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, zeigt sich bei höheren Temperaturen eine Beschleunigung dieser, welche jedoch wegen eines langsamen Stoffaustauschs gehemmt ist.

### 3.6.3 Verhalten der Referenzkatalysatoren bei Betrachtung eines höher aufgelösten Temperaturbereichs

Die synthetisierten und auf Aeroxide P 25 geträgerten Referenzmaterialien wurden in einem Temperaturfenster von 175-325 °C in 25 °C-Schritten im Strömungsrohr vermessen. In Abbildung 70 sind die DeNO<sub>x</sub>-Temperaturkurven der untersuchten Referenzen dargestellt.

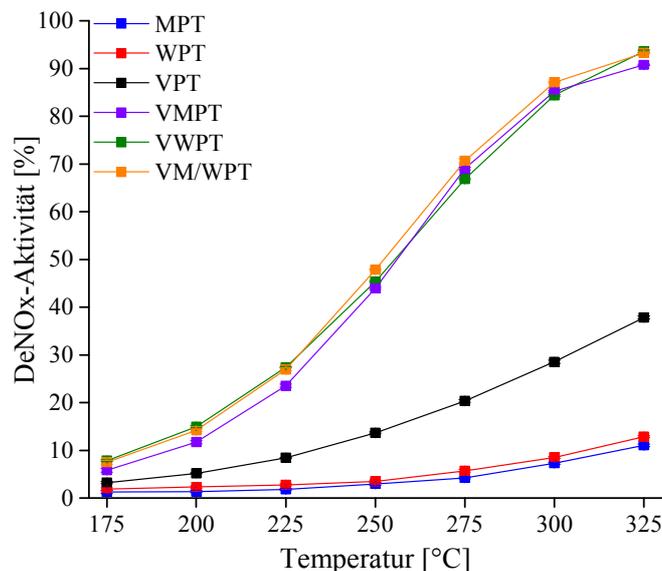


Abbildung 70: Konventionell erhaltene DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der synthetisierten Referenzen in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von 175 °C bis 325 °C.

Zu erkennen ist, dass die geträgerten Promotorkomponenten MPT bzw. WPT über den gesamten Temperaturbereich eine leicht ansteigende DeNO<sub>x</sub>-Aktivität aufweisen, die von ca. 1,7 % bis 12,5 % reicht, jedoch unterhalb der Aktivkomponentenprobe VPT verläuft. Die Kombination der aus der Literatur bekannten Promotoren mit der Aktivkomponente führt zu einer sehr stark ausgeprägten Aktivitätserhöhung v. a. im Mittel- und Hochtemperaturbereich. Die Referenzen VMPT, VWPT und VM/WPT liegen bzgl. ihres Stickoxidumsatzes sehr nahe beieinander und zeigen bereits ab einer Temperatur von 175 °C eine leicht, um ca. 3,5 % hö-

here Aktivität als die Probe VPT. Dieser Trend wird mit steigender Reaktionstemperatur ausgeprägter bis hin zu einem Aktivitätsunterschied von ca. 55 % bei 325 °C.

In Abbildung 71 ist der temperaturabhängige Einfluss der beiden verwendeten Promotorelemente Mo und W bzgl. des NO-Umsatzes wiedergegeben. In Abbildung 71 (links) ist zu erkennen, dass die Promotorproben MPT und WPT wie auch die zusätzlich mit der Aktivkomponente V versehenen Referenzmaterialien VMPT und VWPT sich in ihrem NO-Umsatz temperaturabhängig unterscheiden. Im Vergleich zu Abbildung 70 (NO<sub>x</sub>-Umsatz) zeigt der NO-Umsatz, dass VWPT und WPT im Niedertemperaturbereich von 175 °C bis ca. 255 °C bzw. 275 °C eine höhere Aktivität aufweisen als die Mo-haltigen Proben VMPT und MPT, die im Hochtemperaturbereich bis 325 °C einen höheren NO-Umsatz zeigen. Gleichzeitig weisen die Mo-haltigen Proben im oberen Temperatursegment eine geringe Abweichung zwischen NO- und NO<sub>x</sub>-Umsatz auf. Die Kombination der beiden Promotoren zu gleichen, aber jeweils im Vergleich zu den Proben VMPT und VWPT halbierten Anteilen, lässt erkennen, dass es zu einer positiven Ergänzung kommt, sodass der NO-Umsatz der Probe VM/WPT im Tieftemperaturbereich vorwiegend durch W promoviert wird und im Hochtemperaturbereich durch Mo unterstützt wird (Abbildung 71 rechts).

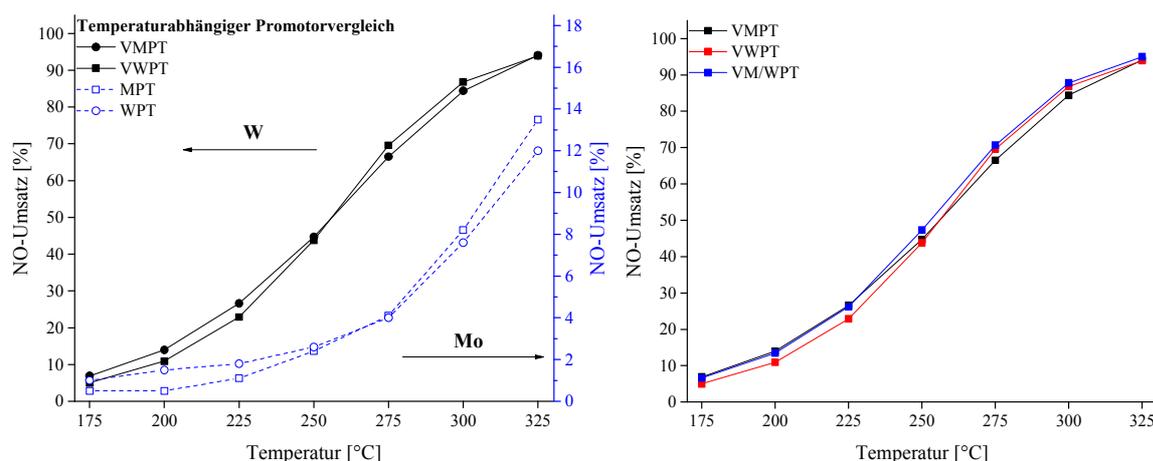


Abbildung 71: Vergleich der Promotorproben MPT und WPT sowie der mit der Aktivkomponente V kombinierten Proben VMPT und VWPT, W- bzw. Mo-promovierter Bereich mit Pfeilen gekennzeichnet (links); katalytische Ergänzung der Promotoren bei der Probe VM/WPT (rechts).

### 3.7 Erste Generation

#### 3.7.1 Die Systeme $M_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$ (X), $M_{0,5}V_{0,5}Mo_2@Ti_{97}$ (X) und $M_{0,5}V_{0,5}W_2@Ti_{97}$ (X)

In diesem Teil der ersten Generation sollen geträgerte 1:1-Zusammensetzungen mit V als aktives Basiselement (orange) und einem zusätzlichen Element (blau) dargestellt und untersucht werden. Abbildung 72 gibt die 31 verwendeten Metalle M wieder. Die Beladung des  $TiO_2$  Trägers (rot) soll hierbei 1 mol% betragen, um das Überschreiten einer Monolage zu vermeiden (vgl. 3.7.3). Des Weiteren soll der Einfluss der beiden aus der Literatur bekannten Promotorelemente W und Mo (grün/blau) auf die 1:1-Zusammensetzungen untersucht werden. Die Promotorelemente stellen jeweils einen Anteil von 2 mol%. Die (promovierten) Proben wurden auf zwei unterschiedliche  $TiO_2$  imprägniert. Zum einen wird das Aeroxide P 25 (X=P) und zum anderen das Hombikat UV 100 (X=H) verwendet. Die zu vermessenden Katalysatoren wurden, wie in 2.1.1.1 beschrieben, über robotergestützte nasse Imprägnierung hergestellt, wobei Rollrandgläser als Gefäße dienten (siehe 3.5.1).

1																	2
3	4											5	6	7	8	9	10
11	12											13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
87	88	89	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120
Lanthanoide		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
Actinoide		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103		

	verwendete Elemente		Trägerelement		Basiselement		Promotorelement
--	---------------------	--	---------------	--	--------------	--	-----------------

Abbildung 72: Darstellung der verwendeten Elementauswahl: Basiselement V (orange), Elemente des Metall-Pools M (blau), Promotorelemente (grün) und Trägerelement (rot).

Die oben beschriebenen (promovierten) Katalysatoren wurden in einem Syntheseansatz dargestellt (186 Proben). Die Proben werden in drei Teilgenerationen (1a-1c) untergliedert und sollen mittels robotergesteuertem Screening (Setup 1, Generationen 1a-1c auf drei Edelstahlbibliotheken verteilt) auf aktive Substanzen hinsichtlich der Standard-SCR-Reaktion untersucht werden, wobei die Screeningtemperaturen 200 °C und 300 °C betragen. Eventuell aktive Katalysatoren werden anschließend im Strömungsrohr über einen Temperaturbereich von 175 °C bis 325 °C in 25 °C-Schritten validiert. Ein Vergleich der aus dem Screening erhaltenen Ergebnisse mit denen der konventionellen Messung soll Aussagen über das robotergesteuerte Screening hinsichtlich der Treffergüte und der Fähigkeit, Substanzen in die

richtige Aktivitätsreihenfolge einordnen zu können, ermöglichen. Die in den folgenden Kapiteln aufgeführten Problematiken zeigen, dass die Ergebnisse der bestehenden Screeningmethode (Setup 1) von einigen Einflussfaktoren bestimmt werden und diese einer Optimierung bedarf. Eine Zusammenfassung der einzelnen Schritte, die im Laufe der Arbeit durchgeführt wurden, bis hin zum finalen Aufbau (Setup 3), sind Kapitel 3.5.3 zu entnehmen. Es ist festzuhalten, dass das Screeningwerkzeug in dem aktuell vorliegenden Zustand trotz einer Vielzahl an Einflussgrößen und Störfaktoren eine Einteilung in aktive und nicht aktive Proben ermöglicht, wobei geringe Aktivitätsunterschiede schwierig darzustellen sind. Mit Beginn der zweiten Generation konnte durch einen dreifachen Auftrag und durch die Verwendung von PTFE-Bechern die Positionsabhängigkeit bzw. die durch die Synthese bedingte Inhomogenität der Proben (vgl. 3.5.1) reduziert werden. Des Weiteren wurde die Gasanalysetechnik QMS durch die FT-IR-Spektroskopie ersetzt, um u. a. eine geringere Fehleranfälligkeit eines Einzelumsatzes erzielen zu können. Auch die Erhöhung des Eingangsvolumenstroms zeigte positive Auswirkungen auf die Ergebnisse. Eine detaillierte Beschreibung der Problematiken sowie Gründe hierfür sind dem Ende des Kapitels 3.7.1.1 und den Kapiteln 3.5.3.1-3.5.3.3 zu entnehmen.

### 3.7.1.1 Bibliothek 1a – Promotorfreie Proben $M_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$ (X)

Die aus der Synthese erhaltenen Proben wurden gemörsert, in eine Edstahlbibliothek überführt (siehe 3.5.2) und bei Temperaturen von 200 °C sowie 300 °C mittels automatisiertem Screening untersucht. Jeder Katalysator wurde einfach aufgebracht. Die Ergebnisse des Screenings sind in Abbildung 73 wiedergegeben. Gezeigt wird die Farbkodierung der auf die Probe  $V_1@Ti_{99}$  (P) (Position: 7,5) nach Gleichung (76) normierten  $DeNO_x$ -Aktivitäten bei 200 °C (links) und 300 °C (rechts) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls und verwendeten Trägers.

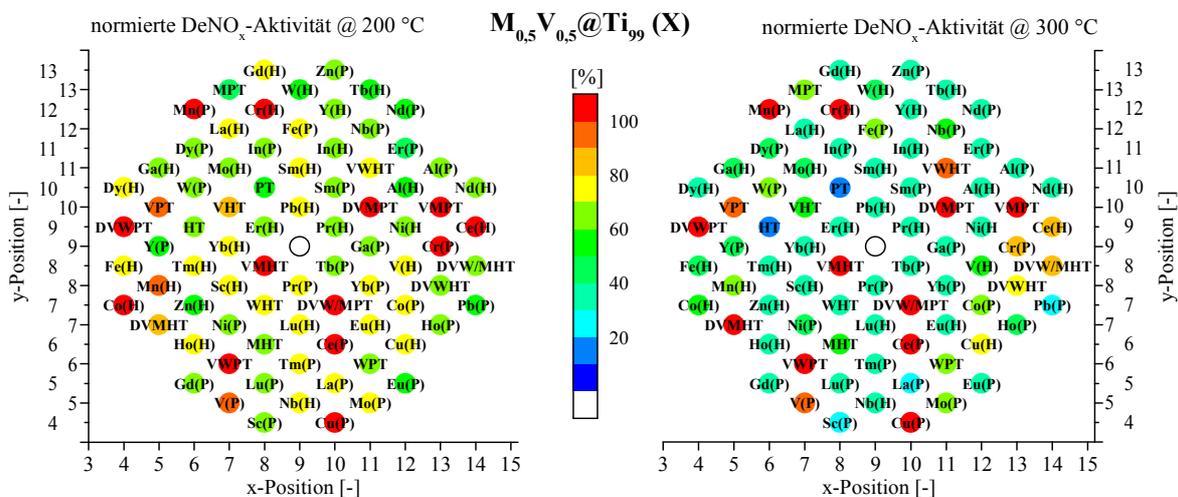


Abbildung 73: Farbkodierung der aus dem HT-Screening (Setup 1) erhaltenen und auf die Probe  $V_1@Ti_{99}$  (P) normierten  $DeNO_x$ -Aktivitäten der promotorfreien Proben  $M_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  (X) bei 200 °C (links) und 300 °C (rechts) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls und verwendeten Trägers (X=H bzw. X=P).

Bei einer Screeningtemperatur von 200 °C kann beobachtet werden, dass keine Probe eine normierte DeNO<sub>x</sub>-Aktivität von unter 40 % aufweist, nicht einmal die reinen Trägermaterialien PT und HT, welche bei der Validierung mittels Strömungsrohr über den gesamten Temperaturbereich lediglich eine DeNO<sub>x</sub>-Aktivität von maximal ca. 1 % zeigten. Dies lässt erkennen, dass das vorliegende System Blindumsätze generiert. Dieser Umstand hängt vermutlich mit der Art der Messung des Eduktgasgemisches zusammen. Die Ausgangskonzentration der Reaktanden zur Berechnung des Umsatzes wird in einem leeren Reaktionsraum bei Position 9,9 aufgenommen. Die Bohrung der Bibliotheksplatte enthält hierbei weder Sand noch inerten Träger, sodass der Blindumsatz durch einen veränderten Abstand zwischen Nadel und Oberfläche (Boden der Bohrung bzw. Probenoberfläche), bei konstanter Eintauchtiefe der Nadel, zustande kommen muss. Die verschiedenen Abstände können zu Druckänderungen im Reaktionsraum führen, welche die massenspektrometrische Analysetechnik beeinflussen. Das bedeutet weiter, dass pro Zeiteinheit (während eines Scans) bei einem leeren Reaktionsraum eine größere Anzahl an Analyt detektiert wird als bei einem befüllten Loch und führt so zu dem beobachteten Blindumsatz einer inerten Probe. Füllhöhe einer Bohrung, Eintauchtiefe der Nadel und somit Abstände zwischen Nadel und Katalysator haben einen entscheidenden Einfluss auf den katalytischen Umsatz (vgl. 3.5.3.3.1), v. a. bei Verwendung einer druckabhängigen Analysetechnik. Gleichzeitig ist anzunehmen, dass bei geringen Reaktionstemperaturen die Aktivitätsunterschiede der Proben untereinander eher als gering einzustufen sind, sodass sich die normierten Aktivitäten der meisten Proben im oberen Prozentbereich gruppieren (siehe Abbildung 73 (links) grün bis gelb).

In Abbildung 73 (rechts) sind die Screeningergebnisse bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C wiedergegeben. Zu erkennen ist, dass sich hier die reinen Trägermaterialien deutlich stärker von den restlichen imprägnierten Proben abheben, da die Referenz V<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) bei 300 °C eine deutlich höhere Aktivität aufweist als bei 200 °C (Abbildung 70) und somit der Blindumsatz weniger stark gewichtet ist. Jedoch ist weiterhin ein Blindumsatz zwischen 10 % und 20 % zu verzeichnen. Aufgrund dieser verstärkten Abstufung ist hier annähernd eine Verteilung über den gesamten Aktivitätsbereich, beginnend bei den Inertproben, zu beobachten. Die Generierung eines Blindumsatzes und die geringen Aktivitätsunterschiede bei 200 °C legen daher eine Normierung der Screeningergebnisse sowohl auf V<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) (obere Grenze  $\hat{=}$  100 %) als auch auf den reinen Träger PT (untere Grenze  $\hat{=}$  0 %) nahe.

Abbildung 74 gibt die Farbkodierung der auf die Proben V<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) und PT nach Gleichung (77) normierten DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten bei 200 °C (links) und 300 °C (rechts) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls und verwendeten Trägers wieder. Bei 200 °C sind keine signifikanten Einflüsse bzgl. des Trägermaterials zu beobachten. Neben den eigens synthetisierten promovierten Referenzmaterialien (siehe 3.6) zeigen weitere sieben in rot dargestellte Katalysatoren eine gegenüber der Normierungsreferenz V<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) erhöhte Aktivität. Hierbei handelt es sich um die Elemente Ce, Co, Cr, Cu und Mn, wobei lediglich Ce und Cr mit beiden Trägern eine erhöhte Aktivität aufweisen. Hingegen zeigen Cu und Mn

ausschließlich bei der Verwendung von Aeroxide P 25 bzw. Co von Hombikat UV 100 als Träger eine Verbesserung gegenüber der Referenz. Auch Mn(H) stellt bei 200 °C eine mit der Normierungsreferenz vergleichbare Aktivität dar (dunkel orange).

Ähnlich wie bei 200 °C ist im mittleren Aktivitätsbereich bei 300 °C keine eindeutige Zuordnung eines Aktivitätsvorteils hinsichtlich eines bestimmten Titandioxids möglich. Dementgegen sind im oberen Aktivitätsbereich ab 70 % (gelb-rot) deutliche Unterschiede hinsichtlich der verwendeten Träger zu erkennen. So sind in diesem Bereich v. a. auf Aeroxide P 25 imprägnierte Proben aktiv. Als Proben mit einer gegenüber der Normierungsreferenz erhöhten DeNO<sub>x</sub>-Aktivität können die Proben Mn(P), Cr(H), Ce(P) und Cu(P) identifiziert werden. Bis auf Cr zeigen die äquivalenten Proben, die auf Hombikat UV 100 imprägniert wurden, deutlich geringere Aktivitäten in einem Bereich zwischen 50-90 %.

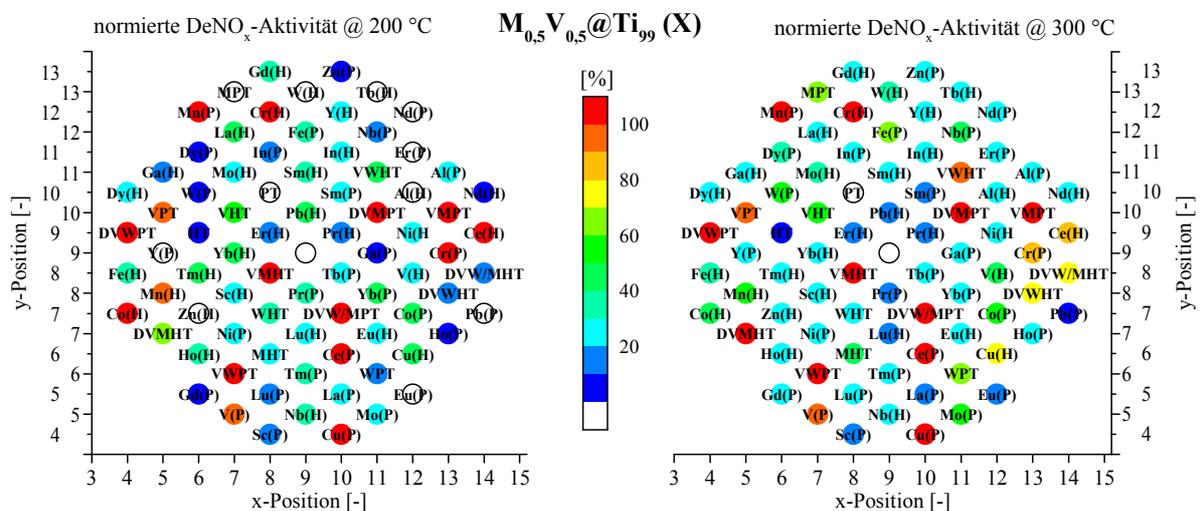


Abbildung 74: Farbkodierung der aus dem HT-Screening (Setup 1) erhaltenen und auf die Proben V<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) und PT normierten DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der promotorfreien Proben M<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (X) bei 200 °C (links) und 300 °C (rechts) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls und des verwendeten Trägers (X=H bzw. X=P).

Abbildung 75 gibt die nicht-normierten massenspektrometrischen DeNO<sub>x</sub>-Ergebnisse in Abhängigkeit des jeweiligen Metalls und Trägers bei Screeningtemperaturen von 200 °C (links) und 300 °C (rechts) der promotorfreien Systeme M<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (X) wieder. Wie Abbildung 73 schon vermuten ließ, zeigt Abbildung 75 deutlich, dass sich bei 200 °C keine signifikanten Aktivitätsunterschiede in Abhängigkeit des verwendeten Trägers bei gleicher Elementwahl erkennen lassen. Bei 300 °C kann jedoch eine im Schnitt höhere Aktivität der Proben, die auf das TiO<sub>2</sub> Aeroxide P 25 imprägniert wurden, verzeichnet werden. Diesen Sachverhalt gibt auch der in den Grafiken angegebene Wert „Aktivitätsvorteil“ wieder, der den Aktivitätsvorteil der Proben die auf Aeroxide P 25 geträgert wurden gegenüber denen, die auf Hombikat UV 100 aufgebracht wurden, widerspiegelt. Der hier angegebene Wert ergibt sich aus der nicht-normierten Aktivitätsdifferenz der Proben mit gleichem Element, aber sich unterscheidendem Trägermaterial. Diese Differenzen werden über alle Elemente bei der jeweiligen Messtemperatur aufsummiert und bestätigen, dass der generelle Unterschied bzgl. des Trägers bei 200 °C marginal ist, jedoch bei 300 °C die auf Aeroxide P 25 geträgerten Pro-

ben teilweise deutlich aktiver sind. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C bei den Elementen Cu, Mn und V sowie bei 300 °C bei Ce, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, V und W. Hingegen zeigen manche Elemente auch ein entgegengesetztes Verhalten, wie dies z.B. bei Co und Cr (200 °C) und bei Cr und Sc (300 °C) der Fall ist. Die erhöhte Aktivität der auf Aeroxide P 25 imprägnierten Proben ist überraschend, da Hombikat UV 100 im frischen Zustand einerseits eine ca. fünffach höhere spezifische Oberfläche von ca. 300 m<sup>2</sup>/g aufweist und andererseits das TiO<sub>2</sub> ausschließlich in der Anatas-Modifikation vorliegt, die laut Literaturangaben für auf V basierende Trägerkatalysatoren hinsichtlich der NH<sub>3</sub>-SCR-Reaktion die aktivere bzw. stabilere Modifikation darstellen sollte.<sup>[471, 472]</sup>

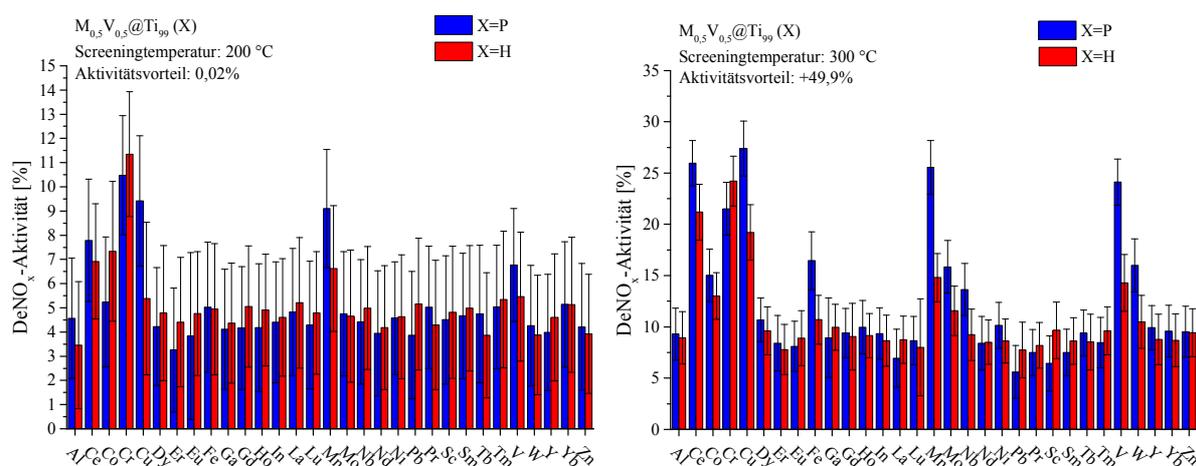


Abbildung 75: Vergleich der HT-Screeningergebnisse (Setup 1) der Bibliothek 1a bezüglich der beiden verwendeten Träger (X=H bzw. X=P) und ausgewählten Elemente bei 200 °C (links) und 300 °C (rechts) der Systeme M<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (X).

N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessungen der frischen und der nicht-imprägnierten kalzinierten TiO<sub>2</sub> zeigen, dass es während des Kalzinationsvorgangs (500 °C, 4 h) bei dem Hombikat UV 100-Träger zu einem signifikanten Verlust der spezifischen Oberfläche von 305 m<sup>2</sup>/g auf 83 m<sup>2</sup>/g kommt. Hingegen ist bei Aeroxide P 25 ein gering ausgeprägter Abbau der spezifischen Oberfläche von 55 m<sup>2</sup>/g auf 43 m<sup>2</sup>/g zu beobachten. Die hier bestimmten Oberflächen (und im späteren Verlauf durchgeführte Trägerphasenanalyse) sind mit einem gewissen Fehler behaftet, da Unterschiede in der spezifischen Oberfläche (und im Modifikationsverhältnis) innerhalb einer Trägercharge und zwischen verschiedenen Chargen auftreten können.<sup>[473]</sup> Werden die Adsorptionsisothermen beider Träger im frischen Zustand verglichen (Abbildung 76 (schwarz)), so zeigt Hombikat UV 100 eine Isotherme mit mikro- und mesoporösen Anteilen (exakte Charakterisierung mikroporöser Materialien jedoch nur über hochaufgelöste Ar-Physisorptionsmessung möglich)<sup>[474]</sup>, wohingegen Aeroxide P 25 eine Isotherme zeigt, die für nichtporöse Systeme typisch ist, sodass hier auf reine äußere Oberfläche des Trägers geschlossen werden kann. Ein Vergleich der Adsorptionsisothermen von Hombikat UV 100 im frischen und im kalzinierten Zustand (Abbildung 76 (links)) zeigt, dass bei geringen relativen Drücken eine deutliche Verringerung des adsorbierten Stickstoffvolumens beobachtet werden kann. Dies lässt auf einen Zusammenbruch kleinster Poren während des

Kalzinationsprozesses schließen. Des Weiteren kann eine Abnahme des spezifischen Porenvolumens von  $0,424 \text{ cm}^3/\text{g}$  auf  $0,370 \text{ cm}^3/\text{g}$  beobachtet und somit eine Abnahme der inneren Oberfläche angenommen werden. Da die Katalysatoren der ersten Generation ausschließlich auf frisches  $\text{TiO}_2$  imprägniert wurden und nicht auf den vorkalzinierten Träger, wird vermutet, dass die beobachteten Aktivitätsunterschiede im Vergleich zu den P 25-Proben auf Sintervorgänge und den damit zusammenhängenden teilweisen Zusammenbruch des Porensystems und Bildung von isolierten Poren zurückzuführen sind, wodurch es zu einer Verminderung der Zahl an zugänglichen aktiven Zentren durch Einschluss kommen muss.

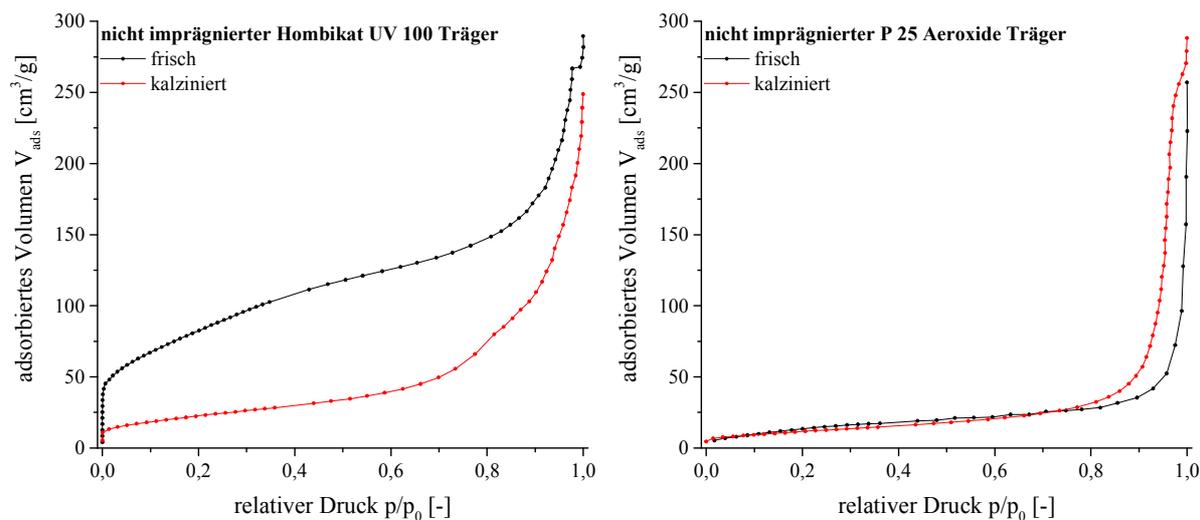


Abbildung 76: Adsorptionsisothermen der Träger Hombikat UV 100 (links) und Aeroxide P 25 (rechts) im nicht imprägnierten Zustand vor (schwarz) und nach (rot) einer Kalzination bei  $500 \text{ °C}$  für 4 h.

Die spätere Verwendung eines vorkalzinierten Hombikat UV 100-Trägers zur Synthese des  $\text{V}_1@\text{Ti}_{99}$  (H)-Systems (blau) zeigt in Abbildung 77 den Aktivitätsgewinn gegenüber dem Einsatz des frischen Trägermaterials (rot). Es kann eine deutliche Zunahme der  $\text{DeNO}_x$ -Aktivität über den gesamten Temperaturbereich von  $175\text{-}325 \text{ °C}$  verzeichnet werden, welche durch einen verminderten Einschluss und die daraus resultierende Bereitstellung einer erhöhten Anzahl an zugänglichen aktiven Zentren erklärt werden kann. Jedoch können, trotz einer erhöhten spezifischen Oberfläche, nicht die  $\text{DeNO}_x$ -Aktivitäten des auf Aeroxide P 25 getragenen Systems erreicht werden (schwarz). Trotz des teilweisen Verlusts an Porenvolumen weist Hombikat UV 100 weiterhin eine Porenverteilung auf, die einen nicht zu vernachlässigbaren Anteil an kleinen Poren zeigt (Abbildung 76 (links) rot dargestellt). Die geringere Aktivität der Hombikat UV 100-Proben kann u. U. auf einen geringen Anteil aktiverer oligomerer und polymerer Vanadatstrukturen (im Vergleich zu isolierten monomeren Vanadyl-Spezies), welcher bei einer Beladung von 1 mol% durch die größere spezifische Oberfläche des Hombikat UV 100-Trägers im Vergleich zu Aeroxide P 25 begründet ist, zurückgeführt werden. Ein Vergleich des vorbehandelten mit V imprägnierten (1 mol%) Hombikat-Trägers gegenüber dem vorkalzinierten nicht imprägnierten Träger lässt eine geringe Abnahme des Porenvolumens von  $0,370 \text{ cm}^3/\text{g}$  auf  $0,339 \text{ cm}^3/\text{g}$  erkennen, welche einen Hinweis auf die

Füllung der Poren des Trägers mit Aktivkomponente gibt. Ein weiterer Grund für erhöhte Aktivitäten der P 25-Systeme könnte die darstellungsbedingte Fe-Verunreinigung im ppm-Bereich des Aeroxide P 25 sein, welche einen positiven Einfluss auf die katalytische Aktivität ausüben kann.<sup>[475]</sup> Aufgrund der Porosität des Hombikat-Trägers wäre weiter eine Porendiffusionslimitierung der Reaktion denkbar. Um jedoch beide Träger unter den jeweiligen Messbedingungen vergleichen zu können, muss die Korngröße sowie die Beladung bei Verwendung des identischen Imprägnationsmittels gleich gehalten werden. Spätere Untersuchungen (siehe 3.9.1.2) hinsichtlich des Trägereinflusses zeigen eine Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung vor Imprägnation und von der Beladung des Trägers.

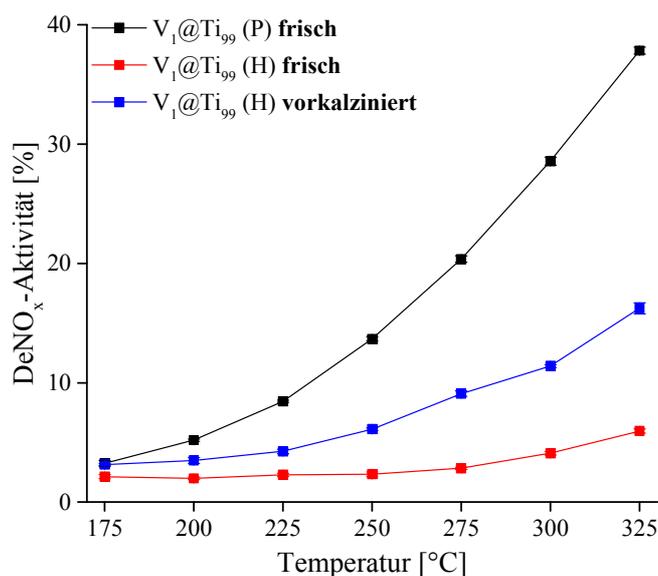


Abbildung 77: Einfluss eines vorkalzinierten Trägers (Hombikat) auf die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität des Systems V<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (H) sowie Vergleich mit der auf frisches Aeroxide geträgerten Probe V<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P); dargestellt sind die konventionell gemessenen DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten in Abhängigkeit der Temperatur.

Abbildung 78 zeigt das graphische Ranking bzgl. der DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten in Abhängigkeit der Elementauswahl bei 200 °C bzw. 300 °C und des verwendeten Trägers. Hieraus können die laut Screening aktivsten Katalysatoren extrahiert werden, wobei als Orientierungspunkt die Probe V<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (X) (Ellipse) deklariert wird. Für die auf Aeroxide P 25 geträgerten Proben ergeben sich Aktivitätsreihenfolgen von Cr>Cu≈Mn>Ce>V bei 200 °C und bei 300 °C von Cu>Ce≈Mn>V>Cr. Bei 300 °C können als weitere potentielle Kandidaten die Proben Fe, W, Mo, Co und Nb mit moderaten Aktivitäten identifiziert werden, welche jedoch geringer sind als die der V-Referenz. Bei den auf Hombikat UV 100 imprägnierten Proben ergibt sich bei 200 °C eine Reihenfolge von Cr>>Co≈Ce≈Mn>V. Bei 300 °C kann eine Aktivitätsreihenfolge der Elemente Cr>Ce>Cu>>Mn aufgestellt werden, wobei sich auch hier als weitere interessante Proben die Co-, Mo-, Fe- und W-haltigen Proben herausstellen.

Die aus dem HT-Screening (Setup 1) als aktiv identifizierten Proben werden zur Validierung der Ergebnisse Messungen im Strömungsrohr unterzogen. Hierbei soll v. a. die Fähigkeit beurteilt werden, ob und inwiefern das vorliegende Screeningsystem zwischen aktiven und

weniger aktiven Proben unterscheiden sowie ob eine vertrauenswürdige Aktivitätsreihenfolge angegeben werden kann. Neben dem Erkennen aktiver Zusammensetzungen soll die Überprüfung von falsch-negativen und falsch-positiven Ergebnissen eruiert werden. Hierzu werden neben den als aktiv eingestuften Materialien auch Proben vermessen, die im Screening eine geringere Aktivität aufweisen als die  $V_1@Ti_{99}$  (X)-Referenz. Als Testdatensatz sollen die auf Aeroxide P 25 geträgerten Proben dienen.

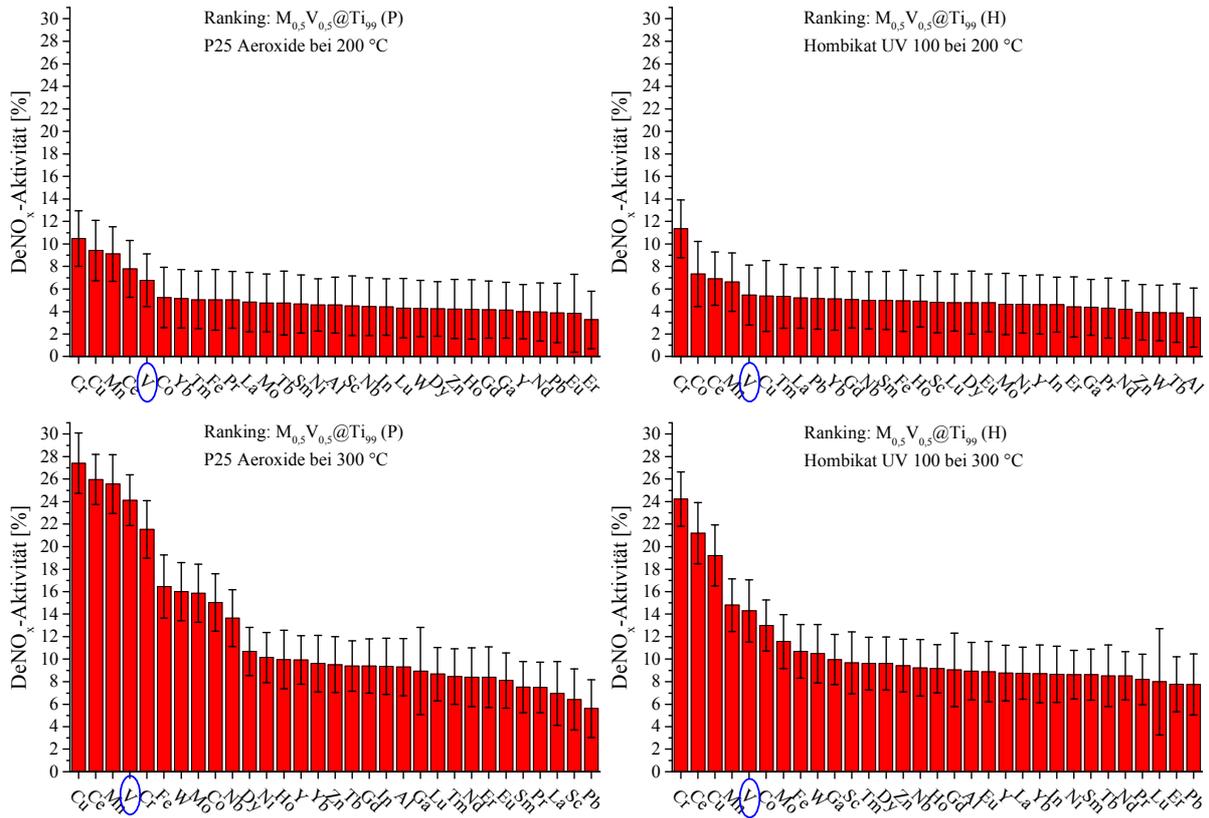


Abbildung 78: Aktivitätsranking des *HT*-Screenings (Setup 1) der promotorfreien Proben  $M_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  (X) bei 200 °C (oben) und 300 °C (unten) bei Verwendung der Träger Aeroxide P 25 (links, X=P) und Hombikat UV 100 (rechts, X=H) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls M; blau markiert ist jeweils die Probe  $V_1@Ti_{99}$  (X).

Abbildung 79 gibt den Rankingvergleich zwischen Screening- und Validierungsergebnissen der auf Aeroxide P 25 geträgerten Proben bei 200 °C bzw. 300 °C wieder. Die aus Screening bzw. Validierung erhaltenen DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten wurden ebenfalls nach Gleichung (77) auf die Proben  $V_1@Ti_{99}$  (P) und PT normiert. Werden die Aktivitäten, die aus der Validierung bei 200 °C erhalten wurden, betrachtet, wird erkenntlich, dass sich die Proben von Ce bis Fe in ihrer NO<sub>x</sub>-Reduktionfähigkeit kaum unterscheiden. Ausschließlich Cu zeigt einen deutlich erhöhten NO<sub>x</sub>-Umsatz gegenüber den genannten Proben. Die dazugehörigen Screeningergebnisse spiegeln die relativen Aktivitätsunterschiede lediglich wenig zufriedenstellend wider und zeigen gleichzeitig ein von der Validierung verschiedenes Aktivitätsranking auf. Somit ergibt sich aus der Validierung eine Reihenfolge von  $Cu \gg Ce \approx V > Mn > Cr$ , die sich mit der des Screenings ( $Cr > Cu \approx Mn > Ce > V$ ) nicht deckt. Vor allem Cr und Mn zeigen der Referenz gegenüber deutlich erhöhte Werte, die durch die Validierung im Strömungsrohr nicht bestätigt

werden können und stellen somit falsch-positive Ergebnisse dar. Bis auf diese beiden Proben zeigt das Screening bei 200 °C jedoch eine grob mit der Validierung übereinstimmende Abstufung in aktivere (links) und weniger aktive Proben (rechts) im Vergleich zur V-Referenz. Bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C zeigen die Validierungs- ( $\text{Cu} \gg \text{Ce} > \text{V} > \text{Mn} \approx \text{Cr}$ ) und Screeningergebnisse ( $\text{Cu} > \text{Ce} \approx \text{Mn} > \text{V} > \text{Cr}$ ) bis auf Mn sehr gute Übereinstimmungen der aktiven Proben bis hin zu Fe. Falsch-negative Ergebnisse bzgl. der Referenz können sowohl bei 200 °C als auch bei 300 °C ausgeschlossen werden. Auffällig v. a. bei 300 °C ist die eingeschränkte Fähigkeit der Screeningmethode zwischen signifikanten Aktivitätsunterschieden von Proben unterscheiden zu können. Ein Grund hierfür kann u. a. die konstruktiv bedingte Begrenzung des Volumenstroms auf 10 ml/min (Setup 1) sein, da dieser lediglich einem Sechstel im Vergleich zum Volumenstrom bei der Validierung im Strömungsrohr entspricht. Hierdurch kann eine Transportlimitierung, die durch die Dicke des laminaren Grenzfilms zwischen Katalysatorkorn und Gasphase begründet ist, nicht ausgeschlossen werden, sodass der Umsatz zum Teil durch die Kinetik der Filmdiffusion bestimmt ist. Dies würde bedeuten, dass sich die Proben in ihrer katalytischen Aktivität im oberen Temperaturbereich nur wenig voneinander unterscheiden (siehe hierzu Kapitel 3.5.3).

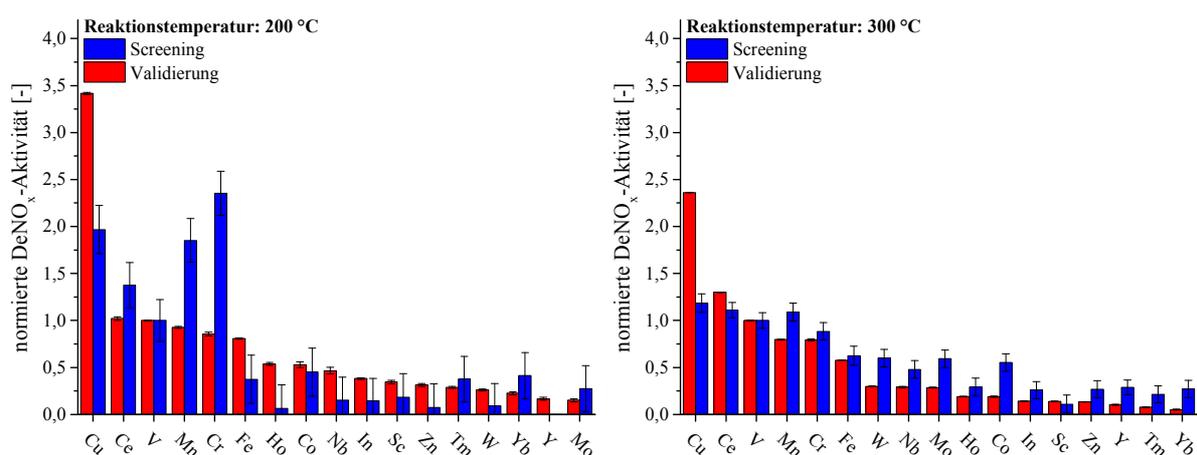


Abbildung 79: Vergleich der *HT*-Screening- (Setup 1, blau) und Validierungsergebnisse (rot); dargestellt sind die auf  $\text{V}_1@Ti_{199}$  (P) und PT normierten  $\text{DeNO}_x$ -Aktivitäten der auf Aeroxide P 25 geträgerten Systeme  $\text{M}_{0,5}\text{V}_{0,5}@Ti_{199}$  (P) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls M bei 200 °C (links) und 300 °C (rechts).

Da die Generation 1a samt Referenzen 80 Proben enthält und der Messbereich einer Edelstahlbibliothek auf den inneren Bereich eingegrenzt wurde (siehe 2.7.1.1), konnten die Proben jeweils lediglich einmal aufgetragen werden. Hierdurch erhöht sich die Fehleranfälligkeit eines Einzelergebnisses signifikant, da einige Einflussgrößen positionsabhängig sind. Hier sind v. a. die unter 3.2.1 dargestellten Temperaturverteilungen und die unter 3.2.2 beschriebene Gasverteilung anzuführen. So können bspw. zwei unterschiedliche Proben mit ähnlicher katalytischer Aktivität, die sich auf den Positionen 4,9 und 14,9 befinden, einem Temperaturunterschied von ca. 8 °C ausgesetzt sein und unterscheiden sich hierdurch folglich in ihrer Aktivität. Weitere Einflussfaktoren sind die Eintauchtiefe der Hohlzylinder und somit der Abstand zwischen Kapillarenden und Katalysatoroberfläche (siehe 3.5.3.3.1). Das heißt

auch wenn bei jeder Position eine konstante Eintauchtiefe der Nadel vorgegeben und darauf geachtet wird, dass die Plattform, auf der sich der Korpus befindet (vgl. 2.2.1.2), waagrecht ist, kann dennoch eine minimale Verkippung (Messfehler der für die Ausrichtung verwendeten Wasserwaage) in einer Richtung existieren. Bei Annahme einer idealen Eintauchtiefe und einer absolut planaren und waagerechten Plattform wird der Abstand zwischen Hohnadel und Katalysatoroberfläche weiter durch die Füllhöhe einer Bibliotheksbohrung beeinflusst. Schon Weiß<sup>[467]</sup> zeigte den Einfluss unterschiedlicher Füllhöhen bei konstanter Eintauchtiefe auf den Umsatz, lieferte jedoch keine Erklärung hierzu. Diese Höhenunterschiede können, u. a. abhängig von der verwendeten Analysetechnik, zu Druckschwankungen führen (vgl. 3.6), aber auch den Stoffaustausch beeinflussen (siehe 3.5.3.3.1). Da die Platten trotz verbesserter Probenvorbereitungsmethode immer noch manuell befüllt werden, lässt sich eine minimale Abweichung der Füllhöhe nicht gänzlich vermeiden.

Des Weiteren ist die Signalauswertung problematisch, da sich das zur Messung herangezogene <sup>30</sup>NO-Signal aus mehreren Fragmentationssignalen zusammensetzt und somit eine Mischung zwischen NO-Umsatz und DeNO<sub>x</sub>-Aktivität darstellt (siehe 3.2.3). Auch bei der Verwendung einer zusätzlichen Graphitmaske kann die absolute Gasdichtigkeit des Reaktionsraumes nicht garantiert werden, sodass sich nebeneinander liegende Katalysatoren durch Gasundichtigkeit der Reaktionsräume gegenseitig beeinflussen können und so zur Artefaktgenerierung führen. Weiter stellt das Screeningwerkzeug im Gegensatz zum Strömungsrohr ein offenes System dar, in dem Luftsauerstoff und -feuchte eine Rolle spielen, während bei der konventionellen Messung eine wohl definierte Gasatmosphäre geschaffen werden kann. Weitere Unterschiede im Vergleich zur konventionellen Messung stellen die verwendete Kornfraktion und die Kompression der Proben mittels Stempel dar. Während im konventionellen Betrieb ausschließlich die Kornfraktion 100-200 µm verwendet wird und das Katalysatorbett lediglich aufliegt, wird beim Screening keine spezielle Fraktion verwendet. Je nachdem welche Korngröße in das Bohrvolumen eingeführt wird, können sich zum einen die Masse der Proben, bedingt durch die Schüttdichte, und zum anderen die dadurch bereitgestellte mikroskopische Oberfläche stark voneinander unterscheiden. Ein weiterer Punkt ist die fehlende Verdünnung der Katalysatorpulver mit Quarzsand. Hierdurch kann es bei exothermen Vorgängen wie Adsorption oder Reaktion zur Bildung von Hot-Spots kommen, die u. U. zu einer Desaktivierung führt. Da die Proben der ersten Generation ausschließlich in 5 ml Rollrandgläsern synthetisiert wurden, ist auch eine gewisse Inhomogenität der Proben nicht auszuschließen (vgl. 3.5.1). Weiter beeinflusst die Art der Strömung die Ergebnisse. Während bei dem Screening eine Anströmung der komprimierten Katalysatoroberfläche erfolgt, wird im Strömungsrohr der gesamte Katalysator durchströmt bzw. die Katalysatorpartikel umströmt. Turbulente bzw. laminare Strömungsverhältnisse können die Intensität des Stoffaustauschs beeinflussen (siehe 3.5.3.3.1).

Abbildung 80 gibt die Validierungsergebnisse der fünf aktivsten Proben und V<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) über den gesamten Temperaturbereich von 175 °C bis 325 °C wieder. Hierbei zeigt sich im

linken Teil der Abbildung, dass die Cu-Probe über den gesamten Bereich ein höheres NO<sub>x</sub>-Reduktionspotential aufweist als die V-Referenzprobe. Die Ce-Probe zeigt ab 175 °C identisches Reduktionsverhalten wie die V-Probe und lässt erst ab 250 °C eine höhere Aktivität erkennen. Die Mn- und Cr-Probe verlaufen bis zu einer Temperatur von 300 °C deckungsgleich; erst ab diesem Punkt lässt Mn ein leicht höheres Reduktionspotential erkennen. Beide Proben zeigen jedoch eine geringere DeNO<sub>x</sub>-Aktivität als die V-Referenzprobe. Fe weist das geringste NO<sub>x</sub>-Reduktionsvermögen auf.

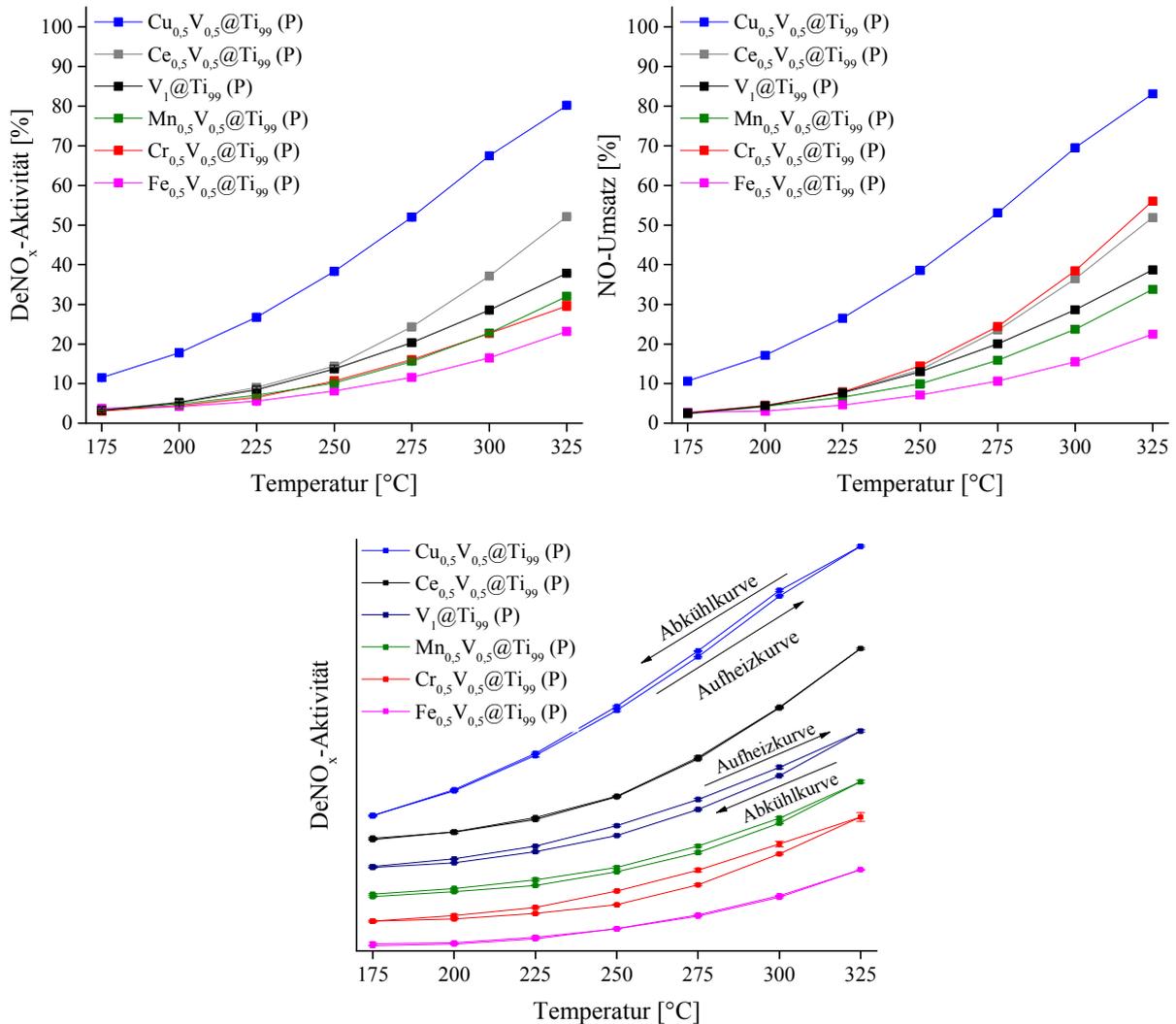


Abbildung 80: Konventionell erhaltene DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten (links), NO-Umsätze (rechts) sowie gestapelte Aufheiz- und Abkühlkurven (unten) der Proben M<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) (M=Cu, Ce, V, Mn, Cr, Fe) in Abhängigkeit der Temperatur.

Abbildung 80 (rechts) gibt die NO-Umsätze der einzelnen Proben wieder. Hierbei zeigen alle Proben bis auf Cr (rot) einen annähernd gleichen Verlauf wie die DeNO<sub>x</sub>-Kurven. Die Cr-haltige Probe lässt hier sogar leicht verbesserte NO-Umsätze gegenüber der Ce-Probe erkennen. Die verminderte DeNO<sub>x</sub>-Aktivität ist durch eine mit steigender Temperatur zunehmende N<sub>2</sub>O-Produktion zu erklären. Der parallele Verlauf von NH<sub>3</sub>- und NO-Umsatz bis ca. 275 °C spricht für ein nicht ausreichend starkes Reduktionspotential des Cr bis hin

zum  $N_2$ , sodass es zur Bildung von  $N_2O$  kommt. Der danach verstärkt auftretende Reduktionsmittelverbrauch (Berechnung nach Gleichung (72) Anhang (6.1)) bei höheren Temperaturen weist auf das Einsetzen der  $NH_3$ -Oxidation hin, welche zusätzliche Mengen  $N_2O$  generiert. Abbildung 80 (unten) zeigt die gestapelten  $DeNO_x$ -Aktivitätskurven der gleichen Proben, wobei nun die Aufheiz- und Abkühlkurven wiedergegeben sind. Hierbei ist zu erkennen, dass sich bei Cu, V, Mn und Cr im Gegensatz zu Ce und Fe verstärkt Hysterese ausbilden. Die Ausprägung der Hysterese fläche nimmt betragsmäßig in der Reihenfolge  $Cr > V > Mn > Cu > Ce > Fe$  ab (Tabelle 12). Auffällig ist, dass bis auf die Fläche von Cu und Fe alle Flächenwerte einen negativen Wert aufweisen, d.h. diese Proben generieren während des Abkühlvorgangs geringere  $DeNO_x$ -Aktivitäten als bei dem Aufheizvorgang und zeigen somit eine Art Desaktivierung. Der größte Unterschied zwischen Aufheiz- und Abkühlkurve zeigt sich im mittleren bis hohen Temperaturbereich. Eine Verringerung des Desaktivierungsverhaltens gegenüber der V-Referenz kann bei allen Proben bis auf Cr verzeichnet werden. Das Hystereseverhalten der Proben wurde nicht weiter untersucht, könnte jedoch u.a. einen Hinweis auf eine Desaktivierung durch Ausbleiben oder Verlangsamung der Reoxidation reduzierter V-Spezies oder anderer katalytisch aktiver Zentren darstellen.

Tabelle 12: Flächendifferenz zwischen Abkühl- und Aufheizkurve bei Ausbildung einer Hysterese fläche der in Abbildung 80 (unten) dargestellten Proben.

Probe	Cu	Ce	V	Mn	Cr	Fe
Fläche [%·°C]	+116	-27	-242	-165	-302	+3

### 3.7.1.2 Bibliotheken 1b und 1c – Literaturbekannte Promotoren Mo und W

Parallel zu den Proben der Zusammensetzung  $M_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  (X) wurden die Proben  $M_{0,5}V_{0,5}Pro_2@Ti_{97}$  (X) synthetisiert, wobei auch hier sowohl Aeroxide P 25 (X=P) als auch Hombikat UV 100 (X=H) als Träger verwendet wurden. Hierbei soll der Einfluss der aus der Literatur bekannten Promotoren (Pro) Mo und W des V-Mo-Ti- bzw. V-W-Ti-Systems auf die 31 binären 1:1-Zusammensetzungen  $M_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  (M=Metall-Pool siehe Abbildung 72) untersucht werden. Die Mo- bzw. W-Beladung stellt einen Anteil von 2 mol% dar, sodass die Gesamtbeladung bzgl. Kationen insgesamt 3 mol% entspricht. Hieraus ergeben sich insgesamt weitere 124 Proben, die bei Temperaturen von 200 °C und 300 °C mittels automatisiertem Screening untersucht wurden.

#### 3.7.1.2.1 Screeningergebnisse – Mo als Promotorkomponente: $M_{0,5}V_{0,5}Mo_2@Ti_{97}$ (X)

Die Ergebnisse des HT-Screenings der Proben  $M_{0,5}V_{0,5}Mo_2@Ti_{97}$  (X) sind in Abbildung 81 wiedergegeben. Gezeigt wird die Farbkodierung der auf die Proben  $V_1Mo_2@Ti_{97}$  (P) (Position: 9,8) und PT nach Gleichung (78) normierten  $DeNO_x$ -Aktivitäten bei 200 °C (links) und 300 °C (rechts) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls und verwendeten Trägers. Auch wenn  $V_1Mo_2@Ti_{97}$  (P) und VMPT die gleiche Zusammensetzung darstellen, werden die

DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der getesteten Katalysatoren auf die Probe V<sub>1</sub>Mo<sub>2</sub>@Ti<sub>97</sub> (P) normiert, da diese, im Gegensatz zu VMPT, mit den zu normierenden Proben im gleichen Syntheseansatz hergestellt wurde.

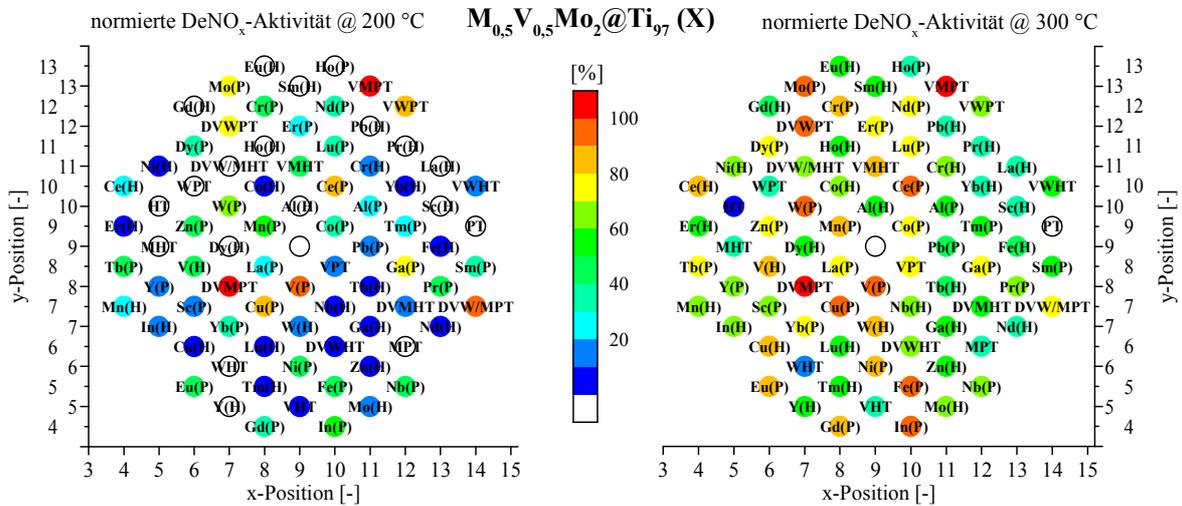


Abbildung 81: Farbige Kodierung der aus dem *HT*-Screening (Setup 1) erhaltenen und auf die Probe V<sub>1</sub>Mo<sub>2</sub>@Ti<sub>97</sub> (P) und PT normierten DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der Proben M<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Mo<sub>2</sub>@Ti<sub>97</sub> (X) bei 200 °C (links) und 300 °C (rechts) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls und verwendeten Trägers (X=H bzw. X=P).

Bei 200 °C ergeben sich neben den eigens hergestellten promovierten Referenzmaterialien (siehe 3.6) keine weiteren Proben mit einer gegenüber der Normierungsreferenz erhöhten Aktivität. Jedoch können Ce(P) und Cu(P) mit 80-90 % (hellorange) und Mo(P) und Ga(P) mit 70-80 % (gelb) der Aktivität bzgl. der Normierungsreferenz als aktive Proben identifiziert werden. Gleichzeitig weisen Proben wie z. B. Tb(H), Pb(H) und La(H) deutliche Aktivitätsverluste gegenüber der Referenz auf. Ähnlich wie bei 200 °C zeigen ausschließlich die promovierten Referenzen bei 300 °C eine erhöhte Aktivität. Im Bereich von 90-100 % (dunkelorange) können die Proben Ce(P), Cu(P), Fe(P), In(P), Mo(P) und W(P) als aktiv identifiziert werden. Eine Vielzahl von Proben wie Cr(P), Eu(P), Gd(P), Mn(P), Ni(P), Ce(H), Cu(H), V(H) und W(H) liegen in einem Bereich von 80-90 % (hellorange) der Aktivität der Normierungsreferenz. Zu erkennen ist, dass auch hier sowohl bei 200 °C als auch bei 300 °C die auf Hombikat UV 100 geträgerten Proben signifikant geringere Aktivitäten aufweisen. Ce, Cu, Mo und W zeigen unter Verwendung von Mo als Promotorelement bei beiden Temperaturen ähnlich hohe Aktivitäten wie die Normierungsreferenz und sollten daher eingehender untersucht werden.

### 3.7.1.2.2 Screeningergebnisse – W als Promotorkomponente: M<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>W<sub>2</sub>@Ti<sub>97</sub> (X)

Die Ergebnisse des Screenings der Proben M<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>W<sub>2</sub>@Ti<sub>97</sub> (X) sind in Abbildung 82 wiedergegeben. Gezeigt wird die Farbkodierung der auf die Proben V<sub>1</sub>W<sub>2</sub>@Ti<sub>97</sub> (P) (Position: 8,8) und PT nach Gleichung (78) normierten DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten bei 200 °C (links) und 300 °C (rechts) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls und des verwendeten Trägers.

Auch hier wird trotz gleicher Zusammensetzung der Proben  $V_1W_2@Ti_{97}$  (P) und VWPT, aus dem im vorangegangenen Kapitel genannten Grund, auf  $V_1W_2@Ti_{97}$  (P) normiert.

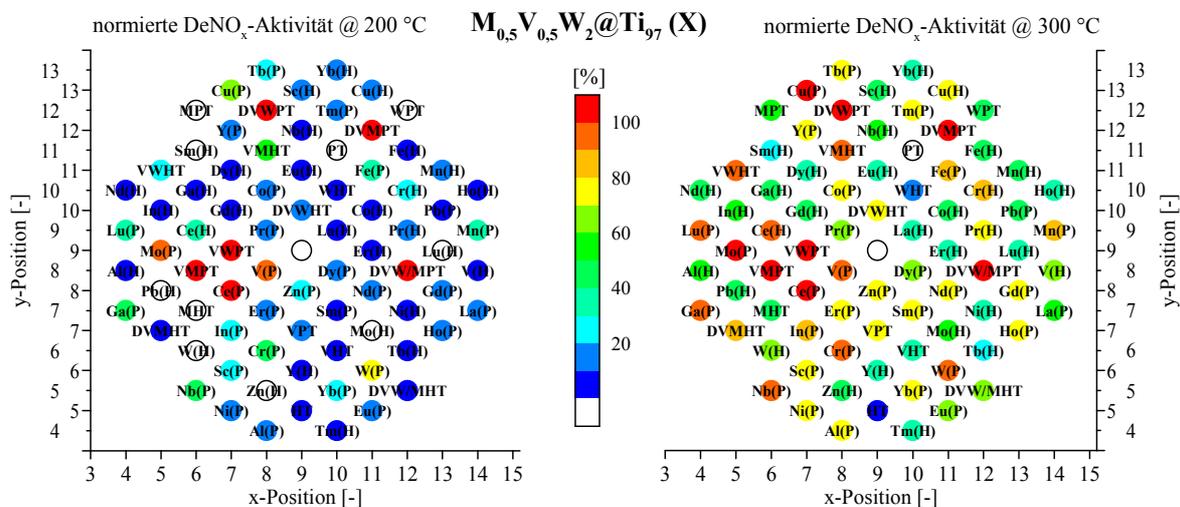


Abbildung 82: Farbige Kodierung der aus dem *HT*-Screening (Setup 1) erhaltenen und auf die Probe  $V_1W_2@Ti_{97}$  (P) und PT normierten  $DeNO_x$ -Aktivitäten der Proben  $M_{0,5}V_{0,5}W_2@Ti_{97}$  (X) bei 200 °C (links) und 300 °C (rechts) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls und verwendeten Trägers (X=H bzw. X=P).

Bei 200 °C zeigt Ce(P) neben den promovierten Referenzmaterialien eine gegenüber der Normierungsreferenz erhöhte Aktivität (rot). Die Proben Mo(P), W(P) und Cu(P) weisen mit 90-100 %, 70-80 % bzw. 60-70 % der relativen  $DeNO_x$ -Aktivität auf ein ähnlich gutes  $NO_x$ -Reduktionsvermögen wie die  $V_1W_2@Ti_{97}$  (P)-Referenz hin. Bei 300 °C können neben den eben genannten Referenzproben Ce(P), Cu(P) und Mo(P) als Proben mit einer verbesserten Aktivität identifiziert werden.

Cr(P), Ga(P), Lu(P), Nb(P), W(P) und Ce(H) weisen Aktivitäten im Bereich von 90-100 % (dunkelorange) auf. Fe(P), In(P), Mn(P) und Cr(H) liegen zwischen 80-90 % (hellorange) der relativen Aktivität. Bis auf wenige Ausnahmen kann auch hier wieder die im Durchschnitt erhöhte Aktivität der Aeroxide P 25-Proben beobachtet werden. Bei der Verwendung von Wolfram als Promotorelement spiegelt sich ein ähnliches Bild wieder wie bei Molybdän, so dass sich die Elemente Ce, Cu, Mo und W als vielversprechende Kandidaten für weitere Untersuchungen mittels Strömungsrohr herausstellen.

### 3.7.1.2.3 Einfluss der Promotoren auf die katalytische Aktivität der 1:1 Zusammensetzungen – Screening und Validierung

Nach der Identifizierung der Proben Ce(P), Cu(P), Mo(P) und W(P) als u. U. beste Treffer soll vor der Validierung der Ergebnisse der Einfluss des jeweiligen Promotors und dessen Stärke hinsichtlich der promotorfreien Proben qualifiziert bzw. quantifiziert werden. Dargestellt werden die Ergebnisse der auf Aeroxide P 25 geträgerten Proben. Um eine Vergleichbarkeit der Messung unterschiedlicher Bibliotheksplatten (Bibliotheken 1a-c) ermöglichen zu können, werden alle aus dem jeweiligen Screening erhaltenen  $DeNO_x$ -Aktivitäten auf die

Referenzprobe VMPT normiert, da diese auf jede Bibliotheksplatte aufgetragen wurde und mit die höchste Aktivität aufweist (Werte wurden zur Identifizierung der aktiven Proben verwendet, siehe Tabelle 14). Nach der Berechnung dieser Werte wird die Aktivitätsänderung einer einzelnen promotorhaltigen Probe  $M_{0,5}V_{0,5}Pro_2@Ti_{97}$  (P) gegenüber der promotorfreien Probe  $M_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  (P) über einen Ausdruck, welcher der Berechnung eines chemischen Umsatzes gleicht, errechnet. Hierdurch wird einerseits die Grundaktivität der promotorfreien Probe beachtet und andererseits eine Aussage über die Stärke des Einflusses möglich. Für eine übersichtliche Darstellung des Einflusses wird auf Zahlenwerte verzichtet und eine Symbolnotation eingeführt. Einer negativen Änderung gegenüber der promotorfreien Probe ( $\Delta DeNO_x < 0\%$ ) wird ein „-“ und einer positiven Änderung ( $\Delta DeNO_x > 0\%$ ) ein „+“ zugeordnet. Je nachdem wie ausgeprägt die Änderung bzw. die Stärke des Einflusses ist, wird das jeweilige Zeichen vervielfacht:

- $0\% \leq \Delta DeNO_x \leq 100\%$ : „+“
- $100\% < \Delta DeNO_x < 200\%$ : „++“
- $\Delta DeNO_x \geq 200\%$ : „+++“

In Tabelle 13 ist die Stärke des Promotoreinflusses gegenüber der promotorfreien Probe  $M_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  (P) in Abhängigkeit des eingesetzten Elementes M und Promotors Pro (Pro=Mo, W) der Proben  $M_{0,5}V_{0,5}Pro_2@Ti_{97}$  (P) bei 200 °C und 300 °C wiedergegeben. Zusätzlich ist im rechten Teil der Tabelle („Vorteil“) das stärker promovierende Element bei 200 °C bzw. 300 °C angegeben.

Tabelle 13 lässt erkennen, dass ein Großteil der Proben durch die Verwendung eines Promotors an Aktivität gewinnt. Während die Beeinflussung der beiden verwendeten Promotoren bei 300 °C ein ähnlich positives Bild widerspiegelt, ist im Tieftemperaturbereich bei 200 °C ein genereller leichter Aktivitätsvorteil der mit Mo promovierten Proben zu erkennen. Dies gibt die Spalte „Vorteil 200 °C“ wieder. Als Proben, die sowohl bei 200 °C als auch bei 300 °C mit beiden Promotoren eine Verbesserung aufweisen, können Ce, Dy, Eu, Fe, Ga, In, Lu, Mo, Nb, Nd, Sc, Tb, V, W, Y und Zn identifiziert werden.

Eine Aktivitätssteigerung ausschließlich bei 300 °C kann bei Cr beobachtet werden, hier jedoch sowohl bei der Mo- als auch W-promovierten Probe. Als Proben, welche bei beiden Screeningtemperaturen Mo als vorteiligen Promotor aufweisen, sind Eu, La und Ni zu nennen. Hingegen zeigt sich W als Promotor ausschließlich bei der Ho-Probe als vorteilhaft gegenüber Mo. Bis auf die Mn-Probe zeigen alle Proben bei der Verwendung eines Promotors entweder bei 200 °C oder bei 300 °C einen Aktivitätsgewinn, sodass laut Screening auf eine Desaktivierung der Mn-Probe geschlossen werden kann. Auffällig ist, dass v. a. die Lanthanoide bis auf Ce bei 300 °C eine, um mindestens 100 % erhöhte, Aktivität gegenüber den promotorfreien Proben aufweisen. Die Mo-promovierten Proben von Eu, La und Sc (auch W-promoviert) zeigen sogar eine mindestens dreimal höhere Aktivität als zuvor.

## Ergebnisse und Diskussion – Erste Generation

Tabelle 13: Mittels *HT*-Screening (Setup 1) bestimmte Qualität und Quantität des jeweiligen Promotoreinflusses gegenüber der promotorfreien Probe  $M_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  (P) in Abhängigkeit des eingesetzten Elementes M und Promotors Pro (Pro=Mo, W) bei 200 °C und 300 °C (Spalten 1-5) nach dem Grenzkriterium  $\Delta DeNO_x$  und vorteiliges Promotorelement bei 200 °C bzw. 300 °C (Spalten 6-7).

Element	Promotoreinfluss					
	Mo		W		Vorteil	
	200 °C	300 °C	200 °C	300 °C	200 °C	300 °C
Al	+	+	-	++	Mo	W
Ce	+	+	+	+		
Co	+	+	-	+	Mo	
Cr	-	+	-	+		
Cu	+	+	-	+	Mo	
Dy	+	++	+	+		Mo
Er	+	++	+	++		
Eu	++	+++	+	++	Mo	Mo
Fe	+	+	+	+		
Ga	++	++	+	++	Mo	
Gd	+	++	-	++	Mo	
Ho	-	+	+	++	W	W
In	+	++	+	++		
La	+	+++	-	++	Mo	Mo
Lu	+	++	+	++		
Mn	-	-	-	-		
Mo	++	+	++	+		
Nb	+	+	+	+		
Nd	+	++	+	++		
Ni	+	++	-	+	Mo	Mo
Pb	+	++	-	++	Mo	
Pr	+	++	-	++	Mo	
Sc	+	+++	+	+++		
Sm	+	++	-	++	Mo	
Tb	+	++	+	++		
Tm	+	+	-	++	Mo	W
V	++	+	+	+	Mo	
W	++	+	+	+	Mo	
Y	+	+	+	+		
Yb	+	++	-	++	Mo	
Zn	+	++	+	++		

Tabelle 13 stellt ausschließlich die Stärke des Promotoreinflusses dar, d. h., dass Proben, die mit einem „+++“ versehen sind nicht auch gleichzeitig die aktivsten Proben sind, sondern lediglich eine deutliche Verbesserung der Aktivität gegenüber den promotorfreien Proben erfahren haben. Auch wenn Eu, La und Sc eine um mindestens 200 % gesteigerte Aktivität der promovierten Proben aufweisen, liegen diese mit ihren Aktivitätswerten immer noch unterhalb von promotorfreien Materialien, wie z. B.  $Ce_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  (P) oder  $Cu_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  (P). Dies bedeutet, dass zur Maximierung des katalytischen Umsatzes solche Katalysatoren vor-

erst nicht weiter verfolgt werden sollten. Jedoch stellen die genannten Lanthanoide eine interessante Gruppe für zukünftige Untersuchungen dar.

Zur Identifizierung aktiver promovierter Proben aus den Bibliotheken 1b und 1c, welche der Validation mittels Strömungsrohr unterzogen werden sollen, werden solche Katalysatoren ausgewählt, die bei 200 °C mindestens 60 % oder bei 300 °C mindestens 80 % der normierten Aktivität leisten. Diesen Kriterien (mit „o“ gekennzeichnet) entsprechen laut Screening die nachfolgenden Proben in Tabelle 14, wobei Mn trotz der fehlenden Kriterienerfüllung mit in die Reihe aufgenommen wird, da schon die promotorfreie Probe gute Aktivitäten zeigte.

Tabelle 14: Darstellung der Auswahl der aus den *HT*-Screenings (Setup 1) als aktiv identifizierten Proben  $M_{0,5}V_{0,5}Pro_2@Ti_{97}$  (P) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls M und Promotors Pro (Pro=Mo, W) bei 200 °C und 300 °C. Kriterienerfüllung mit „o“, andernfalls mit „x“ gekennzeichnet.

		Element														
		Ce	Cr	Cu	Eu	Fe	Ga	In	Lu	Mn <sup>a)</sup> (Mo)	Nb	Ni	(V)	(W)		
Promotor	Mo	200 °C	o	x	o	x	x	o	x	x	x	o	x	x	o	o
		300 °C	o	o	o	o	o	x	o	x	x	o	x	o	o	o
	W	200 °C	o	x	x	x	x	x	x	x	x	o	x	x	o	x
		300 °C	o	o	o	x	x	o	x	o	x	o	o	x	o	o

<sup>a)</sup>: Ausnahme.

Die Proben  $M_{0,5}V_{0,5}Mo_2@Ti_{97}$  (P) und  $M_{0,5}V_{0,5}W_2@Ti_{97}$  (P) (M=Mo, V, W) sollen bei den nachfolgenden Betrachtungen außen vor gelassen werden, da sie das Basiselement bzw. die Promotorelemente selbst enthalten und somit keine neue Katalysatorklasse darstellen, sondern lediglich eine Variation des Promotor- bzw. Basisanteils. Somit ergeben sich als Auswahl insgesamt elf Elemente. Da die aktiven Proben laut Screening entweder Mo- bzw. W-promoviert sind oder sogar beide Formen als aktiv befunden werden, bilden die elf Elemente insgesamt 20 Proben, die zur Überprüfung der Stärke des Promotoreinflusses und der Aktivität mittels Strömungsrohr herangezogen werden.

Tabelle 15 stellt die Ergebnisse aus der Messung im Strömungsrohr (links) und dem Screening (rechts) bzgl. des Promotoreinflusses bei 200 °C und 300 °C gegenüber. Für die Zellen, die mit „k. A.“ versehen sind, konnte die Stärke des Einflusses nicht berechnet werden, da die promotorfreien Proben, aufgrund eines durch das Screening der Bibliothek 1a nicht als Hit identifizierten Treffers, nicht konventionell vermessen wurden. Leere Zellen ergeben sich aus der Probenauswahl von Tabelle 14 und stellen konventionell nicht vermessene promovierte Proben dar. Die Symbolnotation („-“ bzw. „+“) entspricht den oben beschriebenen Grenzkriterien von  $\Delta DeNO_x$  (vgl. Tabelle 13).

Werden die Ergebnisse der Validation mit denen aus dem Screening verglichen, fällt auf, dass das Screening den positiven Einfluss der Promotoren bis auf Mn sehr gut wiedergibt. Hier zeigt sich ein inverses Bild zur Validation. Statt einer Desaktivierung der promovierten Proben wird sowohl für die Mo- als auch die W-promovierte Probe bei der Validation eine Verbesserung der Aktivität beobachtet, welche v. a. bei 300 °C zu einer Zunahme der Aktivi-

tät um mindestens 100 % führt. Auch bei Cu(Mo) und Cr(Mo/W) wird bei 200 °C eine Falschinterpretation der Aktivitätsänderung erkenntlich. Trotz dessen zeigen alle anderen Proben bei dem Screening gefundenen positiven Effekt der Promotion durch die Komponenten Mo und W. Auffällig ist jedoch, dass die Aktivitätsänderung der promovierten gegenüber den promotorfreien Proben bei der Validation trotz Wahl gleicher Grenzkriterien generell deutlich ausgeprägter ist.

Für die Elemente Cu, Mn und V lassen sich bei der vorliegenden Betrachtung der Validationsergebnisse keine eindeutigen Aussagen über einen besser geeigneten Promotor treffen, jedoch zeigt Ce bei der Verwendung von W als Promotor einen Vorteil bei 200 °C gegenüber der Mo-promovierten Probe. Die Mo-promovierten Proben von Cr als auch von Fe weisen eine verstärkte Aktivität bei 300 °C gegenüber den W-promovierten Katalysatoren auf. Sehr starke Promotoreinflüsse mit einer um mindestens 200 % erhöhten Aktivität gegenüber der promotorfreien Probe können z.B. bei Fe(Mo) und Nb(W) bei 300 °C vorgefunden werden. Zusätzlich zeigt In(Mo) einen außergewöhnlichen Aktivitätsgewinn sowohl bei 200 °C als auch bei 300 °C. Eu, Ga und Lu weisen signifikante Aktivitätsgewinne bei beiden Reaktionstemperaturen sowohl in der W- als auch in der Mo-promovierten Form auf.

Tabelle 15: Gegenüberstellung der Ergebnisse aus Validierung und HT-Screening (Setup 1) bzgl. des Promotoreinflusses bei 200 °C und 300 °C nach dem Grenzkriterium  $\Delta\text{DeNO}_x$ ; „k.A.“ und leere Zellen stellen konventionell nicht gemessene promotorfreie bzw. promovierte Proben dar.

Element	Promotoreinfluss							
	Validierung				Screening			
	Mo		W		Mo		W	
200 °C	300 °C	200 °C	300 °C	200 °C	300 °C	200 °C	300 °C	
Ce	+	++	++	++	+	+	+	+
Cr	+	++	+	+	-	+	-	+
Cu	-	+	-	+	+	+	-	+
Eu	+++	+++	+++	+++	++	+++	+	++
Fe	+	+++	+	++	+	+	+	+
Ga	+++	+++	+++	+++	++	++	+	++
In	+++	+++			+	++	+	++
Lu	+++	+++	+++	+++	+	++	+	++
Mn	+	++	+	++	-	-	-	-
Nb			++	+++	+	+	+	+
Ni	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	+	++	-	+
V	++	++	++	++	++	+	+	+

Die hier benannten Proben bzw. Elemente zeigen, trotz eines starken Aktivitätsgewinns, nicht die beste Leistung bzgl. der  $\text{NO}_x$ -Reduktion. Im Nachfolgenden sollen daher die Validierungsergebnisse über den gesamten Temperaturbereich von 175 °C bis 325 °C der Proben Ce, Cu und V gezeigt werden. Des Weiteren wird auf die Elemente Cr, Fe und Mn eingegangen, da diese bei der Validierung der promotorfreien Proben der Generation 1a ebenfalls gute Aktivitäten aufwiesen. Bei den genannten Elementen soll eine Gegenüberstellung der Proben  $\text{M}_1@Ti_{99}$  (P),  $\text{M}_{0,5}\text{V}_{0,5}@Ti_{99}$  (P) und  $\text{M}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{PrO}_2@Ti_{97}$  (P) erfolgen. Die Proben  $\text{M}_1@Ti_{99}$  (P) (M=Ce, Cr, Cu, Fe, Mn) wurden über eine separate Synthese dargestellt.

Bevor jedoch auf die Gegenüberstellung dieser Systeme eingegangen wird, werden in Abbildung 83 zunächst die DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der Einzelsysteme M<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) (M=Ce, Cr, Cu, Fe, Mn, V) vorgestellt, da diese Systeme im nächsten Schritt mit den (promovierten) V-haltigen Proben verglichen werden sollen. Hierbei zeigt sich, dass die Systeme Ce, Cu und Mn über den gesamten Temperaturbereich erhöhte Aktivitäten gegenüber der V<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P)-Referenz aufweisen, während Cr und Fe darunter liegen, sodass sich eine mittlere Aktivitätsreihenfolge von Cu>Mn>Ce>V≈Fe>Cr ergibt.

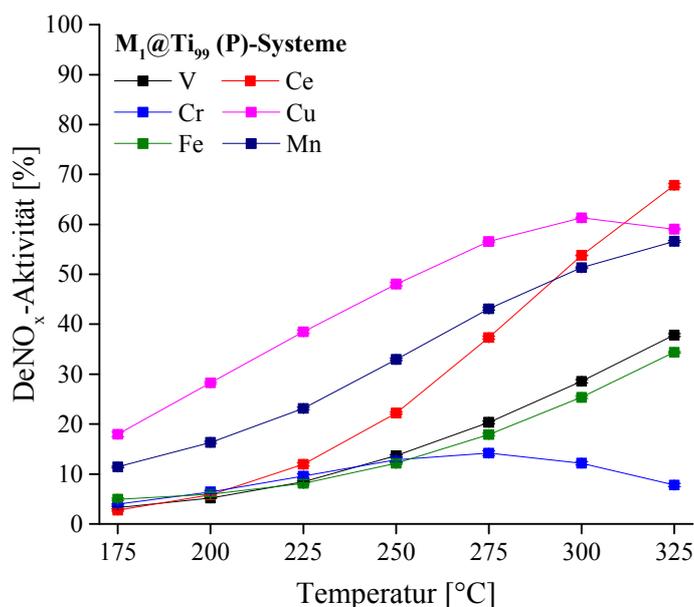


Abbildung 83: Vergleich der konventionellen DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der M<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P)-Systeme (M=Ce, Cr, Cu, Fe, Mn, V) in Abhängigkeit der Temperatur.

In Abbildung 84 sind die konventionellen DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der Systeme M<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P), M<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (P), M<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Mo<sub>2</sub>@Ti<sub>97</sub> (P) und M<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>W<sub>2</sub>@Ti<sub>97</sub> (P) (M=Ce, Cr, Cu, Fe, Mn, V) über einen Temperaturbereich von 175 °C bis 325 °C wiedergegeben. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass eine generelle Verbesserung des NO<sub>x</sub>-Reduktionsvermögens für den Einsatz von V in Verbindung mit den Elementen Ce, Cr, Cu, Fe und Mn im Vergleich zu den V-freien Proben M<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) nicht beobachtet werden kann. Hierbei kommt es bei einer 1:1-Zusammensetzung entweder zu einer über den gesamten Temperaturbereich ausgeprägten Minderung (Ce, Fe, Mn) oder lediglich zu einer teilweisen Verbesserung im Hochtemperaturbereich bei gleichzeitigen Einbußen im Niedertemperaturbereich (Cr, Cu). Das Hinzufügen der literaturbekannten Promotoren zu den M<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (P)-Systemen führt in den meisten Fällen zu einer Promotion der katalytischen Aktivität zwischen 175 °C und 325 °C, bis auf Cu. Dieser positive Effekt ist bei Fe<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Mo<sub>2</sub>@Ti<sub>97</sub> (P) und Ce<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>W<sub>2</sub>@Ti<sub>97</sub> (P) am stärksten ausgeprägt, sodass bei der Probe Ce<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>W<sub>2</sub>@Ti<sub>97</sub> (P) sogar ähnliche Aktivitätswerte wie bei der VMoTi- bzw. VWTi-Kombination erzielt werden können.

## Ergebnisse und Diskussion – Erste Generation

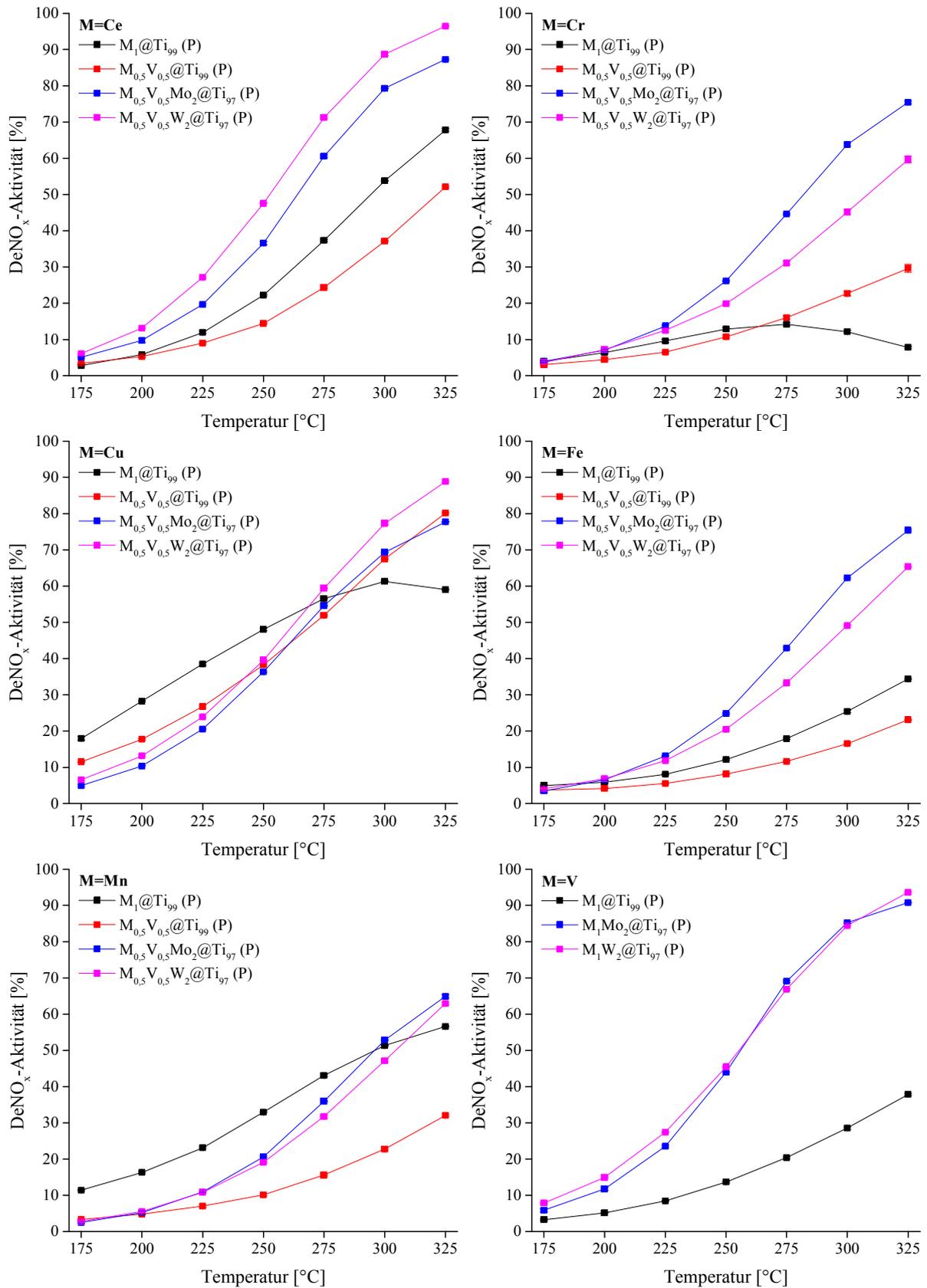


Abbildung 84: Gegenüberstellung der aus der Validierung erhaltenen DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten über einen Temperaturbereich von 175-325 °C der Katalysatorsysteme  $M_1@Ti_{99} (P)$ ,  $M_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99} (P)$ ,  $M_{0,5}V_{0,5}Mo_2@Ti_{97} (P)$  und  $M_{0,5}V_{0,5}W_2@Ti_{97} (P)$  (M=Ce, Cr, Cu, Fe, Mn, V).

Die hier durch den Einsatz der Promotorelemente W und Mo beobachteten  $\text{NO}_x$ -Umsatzsteigerungen können vielerlei Gründe haben, welche bereits unter 1.4.3.6.1 beschrieben wurden. Hier sei lediglich z. B. auf die zusätzliche Bereitstellung von Säurezentren und eine dadurch verbesserte  $\text{NH}_3$ -Versorgung, die verstärkte Bildung polymerer Vanadatstrukturen, ein verbessertes Redoxverhalten der V-Spezies oder Phasensegregation verwiesen. Weitere Gründe können die Bildung multinärer Phasen sowie deren Phasenverhältnisse zueinander sein, die u. a. von den jeweiligen präparativen Bedingungen abhängig sind. Die Bestimmung der Phasenzusammensetzung von geträgerten Katalysatoren mittels PXRD und die damit verbundenen Problematiken werden in Kapitel 3.7.3 erläutert.

### 3.7.2 *HT*-Screening bei Variation der Zusammensetzung der promotorfreien Systeme $\text{M}_x\text{V}_{1-x}@\text{Ti}_{99}$ (P) (M=Ce, Cr, Cu, Fe, Mn)

Wie bereits aus der Gegenüberstellung der Proben  $\text{M}_1@\text{Ti}_{99}$  (P) und  $\text{M}_{0,5}\text{V}_{0,5}@\text{Ti}_{99}$  (P) in Abschnitt 3.7.1.2.3 erkenntlich wurde, zeigen diese Proben deutliche Unterschiede in ihrem  $\text{DeNO}_x$ -Verhalten. Um den Einfluss des M/V-Verhältnisses besser verstehen und eventuell aktivere Katalysatoren finden zu können, sollen im Folgenden die Ergebnisse der Variation der Zusammensetzung der  $\text{M}_x\text{V}_{1-x}@\text{Ti}_{99}$  (P)-Systeme (M=Ce, Cr, Cu, Fe, Mn) dargestellt werden. Die Untersuchung erstreckt sich für alle Elemente von  $x=0-1$  ( $x=0; 0,1; 0,33; 0,5; 0,67; 0,9$  und  $1$ ). Hierbei wurde ausschließlich der Träger Aeroxide P 25 verwendet, da er sich bisher gegenüber dem Hombikat UV 100 als vorteilhaft herausgestellt hat. Die Katalysatoren werden einem Screening bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$  und  $300\text{ }^\circ\text{C}$  unterzogen und anschließend konventionell im Strömungsrohr vermessen.

In Abbildung 85 sind die normierten  $\text{DeNO}_x$ -Aktivitäten in Abhängigkeit der molaren Zusammensetzung  $\text{M}_x\text{V}_{1-x}@\text{Ti}_{99}$  (P) bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$  und  $300\text{ }^\circ\text{C}$  wiedergegeben. Es werden jeweils die Screening- (schwarz) und Validationsergebnisse (rot) in einer Grafik gemeinsam dargestellt. Wie bereits erwähnt, sind die Aktivitätsunterschiede, die aus dem Screening erhalten werden, relativ gesehen weniger stark ausgeprägt als bei Messungen im Strömungsrohr; daher werden sowohl die Validations- als auch Screeningergebnisse nach Gleichung (79) im Anhang (6.1) normiert, um den y-Wertebereich beider Messmethoden anpassen zu können. Hierdurch können die bei dem *HT*-Screening vorliegenden geringen Aktivitätsunterschiede stärker herausgearbeitet und ein Vergleich zwischen Screening und Validation erleichtert werden. Dazu wird von der  $\text{DeNO}_x$ -Aktivität einer bestimmten Zusammensetzung die kleinste  $\text{DeNO}_x$ -Aktivität in der Reihe  $\text{M}_x\text{V}_{1-x}@\text{Ti}_{99}$  (P) (z. B. M=Ce) subtrahiert und das Ergebnis durch die Differenz des maximalen und minimalen  $\text{DeNO}_x$ -Wertes dividiert, sodass der aktivsten Probe die normierte  $\text{DeNO}_x$ -Aktivität 1 und der am wenigsten aktiven Probe die normierte  $\text{DeNO}_x$ -Aktivität 0 zugewiesen wird. Zwar werden die Aktivitätsunterschiede hierdurch gedehnt, jedoch geht die Proportionalität verloren, d. h. eine Probe, die bei 1 liegt hat nicht automatisch eine doppelt so hohe Aktivität wie eine Probe, die bei 0,5 angesiedelt ist. Dies ist insofern statthaft, da es in diesem Kapitel ausschließlich um die Güte der Überein-

stimmung zwischen Screening- und Validationsergebnissen und nicht um die Interpretation der katalytischen Aktivität in Abhängigkeit der Zusammensetzung  $M_xV_{1-x}@Ti_{99}$  (P) geht. Die hier illustrierten Validationsergebnisse sollen lediglich der Orientierung hinsichtlich der Güte des Screenings dienen. Die Diskussion der katalytischen Aktivität wird im darauffolgenden Kapitel 3.7.2.1 anhand der Validationsergebnisse durchgeführt, weswegen hier auf eine absolute Aktivitätsskala verzichtet wird.

Ein Vergleich der Screening- und Validationsergebnisse in Abbildung 85 zeigt für die einzelnen Systeme gute Übereinstimmungen bis auf einige Ausnahmen ( $|\Delta| \geq 0,3$  mit Ellipse gekennzeichnet), sodass durch ein vorhergehendes *HT*-Screening Tendenzen bezüglich der Aktivität abgeschätzt werden können. Jedoch zeigen die vorliegenden Graphen auch, dass das bestehende Screeningsystem teilweise an seine Grenzen stößt. Dies wird v. a. bei der Betrachtung der Graphen für Cr und Mn bei 300 °C deutlich.

Die Screeningergebnisse zeigen bei  $Ce_xV_{1-x}@Ti_{99}$  bis auf die Zusammensetzungen  $Ce_{0,9}V_{0,1}@Ti_{99}$  (200 °C) und  $Ce_{0,1}V_{0,9}@Ti_{99}$  (300 °C) sehr gute Übereinstimmungen mit den Validationsergebnissen und spiegeln so die relativen Aktivitäten zufriedenstellend (Anzahl der Abweichungen pro Temperaturstufe  $\leq 2$ ) wider. Die Fehlinterpretation des Screenings bei den genannten Zusammensetzungen lässt sich nicht eindeutig auf einen bestimmten Faktor zurückführen, sodass diese Abweichungen von den konventionellen Messdaten wahrscheinlich eine Kombination mehrerer Einflüsse darstellen, die bereits in 3.7.1.1 diskutiert wurden.

Der Vergleich zwischen Screening und Validierung bei der Variation des Cu/V-Verhältnisses zeigt deutlich, dass sowohl bei 200 °C als auch bei 300 °C Diskrepanzen bei den Proben  $Cu_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  und  $Cu_1@Ti_{99}$  beobachtet werden können. Ein Unterbefund bei beiden Temperaturstufen weist u. U. auf ein positionsabhängiges Problem hin, d. h. hier können Faktoren wie Füllhöhe, Temperatur oder Inhomogenität der Probe (siehe 3.7.1.1 und 3.5.3.1) für die Fehlinterpretation verantwortlich sein. Hier ist wahrscheinlich die Temperaturverteilung ein ausschlaggebender Punkt, da diese beiden Proben eher im kühleren Bereich der Bibliotheksplatte positioniert wurden und der Effekt der Abweichung mit der Temperatur zunimmt (erhöhter Temperaturgradient bei Screeningtemperatur von 300 °C; siehe 3.2.1).

Auch bei dem System  $Fe_xV_{1-x}@Ti_{99}$  können Fehlinterpretationen vorgefunden werden. So weisen  $Fe_1@Ti_{99}$ ,  $Fe_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  und  $Fe_{0,67}V_{0,33}@Ti_{99}$  bei 200 °C sowie  $Fe_{0,33}V_{0,67}@Ti_{99}$  und  $Fe_1@Ti_{99}$  bei 300 °C Abweichungen gegenüber den Validationsergebnissen auf. Eine exakte Fehlerursache kann, ähnlich wie bei den Ce Proben, nicht festgestellt werden. Ein zufriedenstellendes Screeningergebnis kann lediglich bei 300 °C erzielt werden.

Die Screeningergebnisse des CrV-Systems geben bei 200 °C die relative katalytische Aktivität im Vergleich zu den validierten Ergebnissen gut wieder. Hingegen kann bei 300 °C nur eine geringe Übereinstimmung beider Ergebnisdatensätze beobachtet werden.

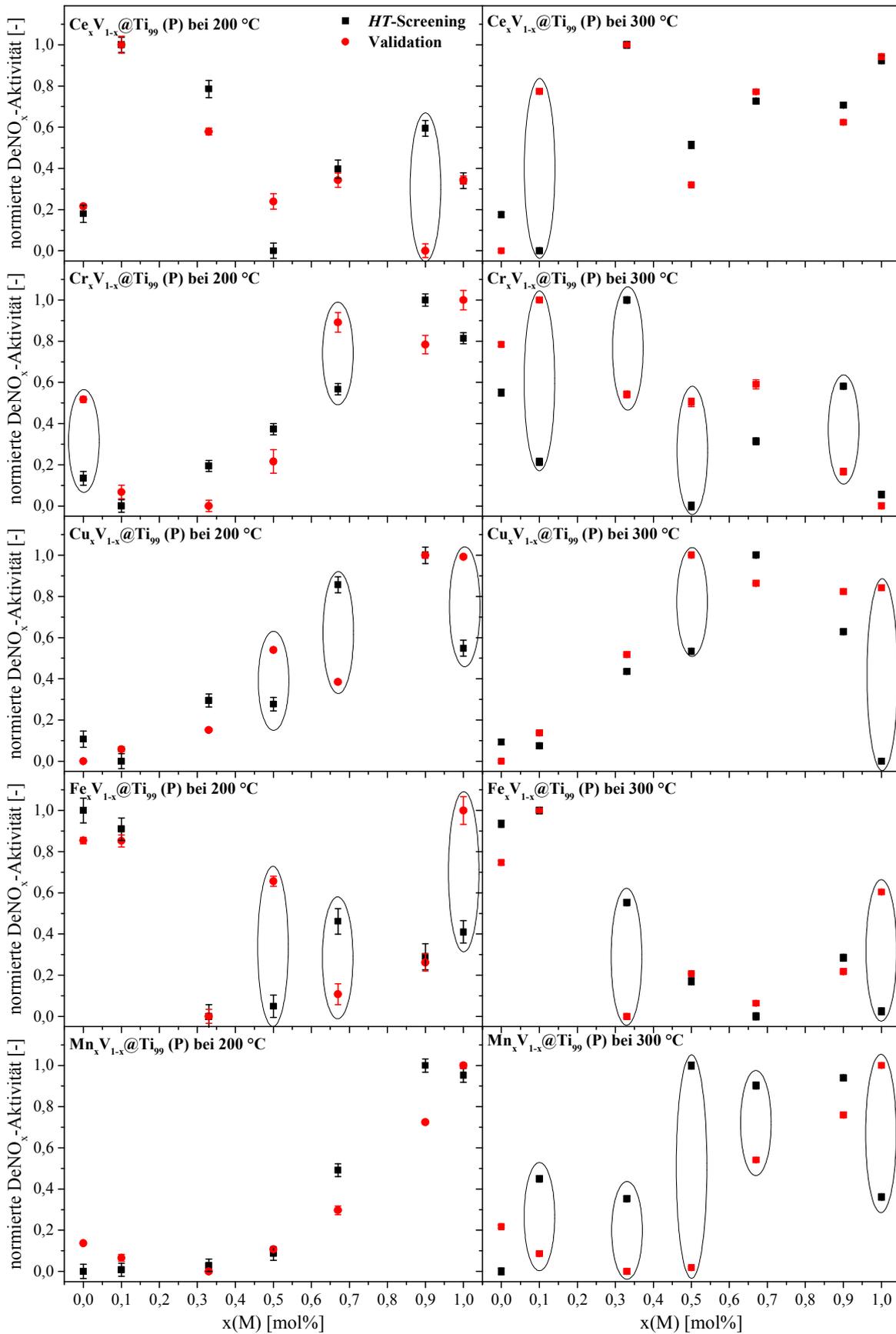


Abbildung 85: Vergleich der normierten DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten von *HT*-Screening (Setup1, rot) und Validation (schwarz) in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Systeme M<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) (M=Ce, Cr, Cu, Fe, Mn; x=0; 0,1; 0,33; 0,5; 0,67; 0,9; 1) bei 200 °C und 300 °C; Ellipsen markieren signifikante Abweichungen ( $|\Delta| \geq 0,3$ ).

Ein ähnliches Verhalten hinsichtlich der Übereinstimmung der konventionellen und mittels *HT*-Screening erhaltenen Ergebnisse in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur lässt sich bei dem MnV-System erkennen. Auch hier wird bei 200 °C eine erheblich bessere Trefferqualität als bei 300 °C erreicht. Die hier beobachtete geringe Treffergüte bei dem *HT*-Screening der Systeme CrV und MnV bei einer Temperatur von 300 °C muss u. a. auf die Bildung signifikanter Mengen N<sub>2</sub>O mit steigendem Cr- bzw. Mn-Gehalt bei hohen Temperaturen zurückgeführt werden, die das <sup>30</sup>NO<sub>x</sub>-Signal, welches zur Auswertung der Screeningergebnisse herangezogen wurde, stark beeinflusst. Wie die Ergebnisse der Validation (Abbildung 87 bzw. Abbildung 89) zeigen, kommt es zwar mit ansteigendem Cr/V- bzw. Mn/V-Verhältnis zu einem zunehmenden NO-Umsatz, also einer Abnahme des <sup>30</sup>NO<sub>x</sub>-Signals, aber auch gleichzeitig zu einer verstärkten Bildung von N<sub>2</sub>O und somit zu einer Zunahme des <sup>30</sup>NO<sub>x</sub>-Signals. Da eine teilweise Umwandlung des anfänglich vorhandenen NO in N<sub>2</sub> bzw. N<sub>2</sub>O auftritt, ist hier die isolierte Exklusion des Einflusses des Fragmentations von N<sub>2</sub>O bei der massenspektrometrischen Analyse der *HT*-Screeningergebnisse nicht möglich. Dies wird weiter durch den Einfluss der Umgebungsluft erschwert, da N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> die Signale von <sup>28</sup>N<sub>2</sub> und <sup>44</sup>N<sub>2</sub>O stören (siehe 3.2.3), sodass es zu den beobachteten Abweichungen der Screening- von den Validationsergebnissen bei 300 °C kommt.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass das Screeningwerkzeug (Setup 1) auf der einen Seite bis zu diesem Zeitpunkt der Arbeit weitestgehend zufriedenstellende Ergebnisse liefert, jedoch auch Schwächen aufweist. Es kann einerseits sehr gut zwischen sehr aktiven und inaktiven Proben unterscheiden, sodass eine grobe Auswahl aktiver Proben für die SCR-Reaktion gefunden werden konnte, andererseits ist die Differenzierung geringer Aktivitätsunterschiede lediglich befriedigend. Zwar können Tendenzen innerhalb einer Zusammensetzungsreihe erkannt werden, jedoch Einzelergebnisse aufgrund analytischer und baulicher Gegebenheiten nicht immer in die richtige Aktivitätsreihenfolge eingeordnet werden. Dies zeigen v. a. Katalysatorsysteme, die nicht vernachlässigbare N<sub>2</sub>O- bzw. NO<sub>2</sub>-Mengen und somit Störionen bei der massenspektrometrischen Analyse generieren. Weiter stellt das Screeningwerkzeug als offenes System einige Schwierigkeiten dar, da aufgrund der Luftfeuchte bzw. des Luftstickstoffs wie auch dem vorhandenen CO<sub>2</sub> weitere Analytsignale wie <sup>17</sup>NH<sub>3</sub>, <sup>18</sup>H<sub>2</sub>O, <sup>28</sup>N<sub>2</sub> und <sup>44</sup>N<sub>2</sub>O nicht zur Analyse bzw. zur Unterstützung bei der Interpretation herangezogen werden können. Hierzu sollte eine Analytik verwendet werden, die klar zwischen diesen Analyten ohne gegenseitige Beeinflussung unterscheiden kann. Des Weiteren stellt die Positionsabhängigkeit ein Problem dar. Aufgrund einer großen Probenzahl innerhalb der ersten Katalysatorgeneration konnten die Bibliotheksplatten jeweils nur mit einer Probe beaufschlagt werden, sodass Schwankungen, die durch Füllhöhe, Temperatur-, Gasverteilung und Inhomogenität einer Probe verursacht werden, nicht statistisch eliminiert werden können. Trotz dieser zahlreichen Umstände zeigte das Screeningwerkzeug bisher gute Ergebnisse. Für genauere bzw. verlässliche Untersuchungen späterer Generationen wurden die Screeningmethode (vgl. 3.5.3) und die Probensynthese (vgl. 3.5.1) optimiert.

### 3.7.2.1 Erweiterte Zusammensetzungsvariation

Wie bereits in Abbildung 85 zu erkennen ist, zeigten die Messungen im Strömungsrohr sowohl bei 200 °C als auch bei 300 °C insbesondere bei mittleren bis hohen Cu-Gehalten erhöhte Aktivitäten gegenüber der  $V_1@Ti_{99}$  (P)-Probe. Die molaren Anteile mit  $x(\text{Cu})=0,5$  mol% und  $x(\text{Cu})=0,67$  mol% entsprechen hierbei 1:1- bzw. 2:1-Zusammensetzungen bzgl. der Metalle Cu und V. Neben der Existenz der einzelnen Phasen CuO und  $V_2O_5$  ist bei diesen Verhältnissen auch die Bildung von Cu-Vanadaten aus den genannten Vorstufen möglich. Das quasi-binäre Phasendiagramm CuO- $V_2O_5$  zeigt insgesamt vier mögliche Vanadatverbindungen des Kupfers.<sup>[476]</sup> Hierbei kann es bei einem molaren Cu/V-Verhältnis von 1:1 zur Bildung eines Cu(II)-Pyrovanadats  $Cu_2V_2O_7$  kommen. Als weitere mögliche Verbindung bei einem molaren Verhältnis von 1:2 ( $x(\text{Cu})=0,33$  mol%) stellt sich das Cu(II)-Metavanadat  $Cu(VO_3)_2$  dar.

Aufgrund der guten DeNO<sub>x</sub>-Leistung der Probe  $Cu_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  wurden weitere Vanadatzusammensetzungen hinsichtlich des quasi-binären Systems CuO- $V_2O_5$  ( $Cu_3(VO_4)_2$  und  $Cu_5V_2O_{10}$ ) und  $Cu_2O$ - $V_2O_5$  synthetisiert. In Anlehnung an das CuV-System sollen auch nach den Phasendiagrammen theoretisch mögliche Vanadatzusammensetzungen für die Systeme  $M_xV_{1-x}@Ti_{99}$  (P) (M=Ce, Cr, Fe, Mn) dargestellt werden. Dabei werden die Zusammensetzungen so gewählt, dass neben den eingesetzten Oxidationsstufen des Präkursors auch andere theoretisch mögliche Oxidationsstufen der Metalle, welche sich durch Redoxprozesse im Laufe der Synthese bilden können, beachtet werden. Die in den folgenden Graphen (Abbildung 86) mit senkrechten Linien gekennzeichneten Zusammensetzungen entsprechen hierbei den literaturbekannten Metallvanadaten mit der durch den Präkursor jeweilig vorgegebenen Oxidationsstufe (siehe Tabelle 25 im Anhang Kapitel 6.2) (quasibinäre Systeme:  $V_2O_5$ - $M_2O_3$  (M=Ce, Cr, Fe) bzw.  $V_2O_5$ -MO (M=Cu, Mn)).<sup>[476-481]</sup>

Röntgenographische Untersuchungen zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung der geträgerten Proben erwiesen sich aufgrund der geringen Beladung des Trägers als schwierig, sodass ausschließlich durch Messung einer trägerfreien Probe oder Proben mit signifikant erhöhter Beladung Informationen über die vorliegenden Phasen gewonnen werden konnten (siehe CuV-Beladungsreihe Kapitel 3.7.3: An dieser Stelle sei darauf verwiesen, dass es zur Bildung von Vanadaten kommt). Aufgrund der großen Anzahl und in Anbetracht der teilweise mäßigen Aktivität der in diesem Kapitel vorgestellten Proben, ist es wenig effizient für jede Zusammensetzung eine zusätzliche trägerfreie Probe darzustellen und einer röntgenographischen Messung zu unterziehen. Neben der Phasenzusammensetzung besitzen auch die Natur des eingesetzten Metalls, Trägerwechselwirkungen und Oberflächenmorphologie einen Einfluss auf die Aktivität. Aus den genannten Gründen ist das Bestimmen des exakten Aktivitätsverhaltens in Abhängigkeit der Proben- bzw. Phasenzusammensetzung nur bedingt möglich, v. a. unter Beachtung des Aspekts der möglichen Bildung verschiedener Oxidationsstufen während der Synthese und somit der Möglichkeit des Auftretens weiterer Verbindungen anderer quasi-binärer oder sogar quasi-ternärer Systeme. Daher werden im

Folgenden lediglich Aktivitäts- und Selektivitätstendenzen der Zusammensetzungsvariation beschrieben und auf Besonderheiten bei der katalytischen Umsetzung hingewiesen.

Abbildung 86 gibt die mittels Strömungsrohr erhaltenen DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der beschriebenen Systeme M<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) (M=Ce, Cr, Cu, Fe, Mn) bei 200 °C und 300 °C wieder. Die im Vergleich zu Abbildung 85 zusätzlich illustrierten Probenzusammensetzungen wurden in einem separaten Syntheseansatz dargestellt.

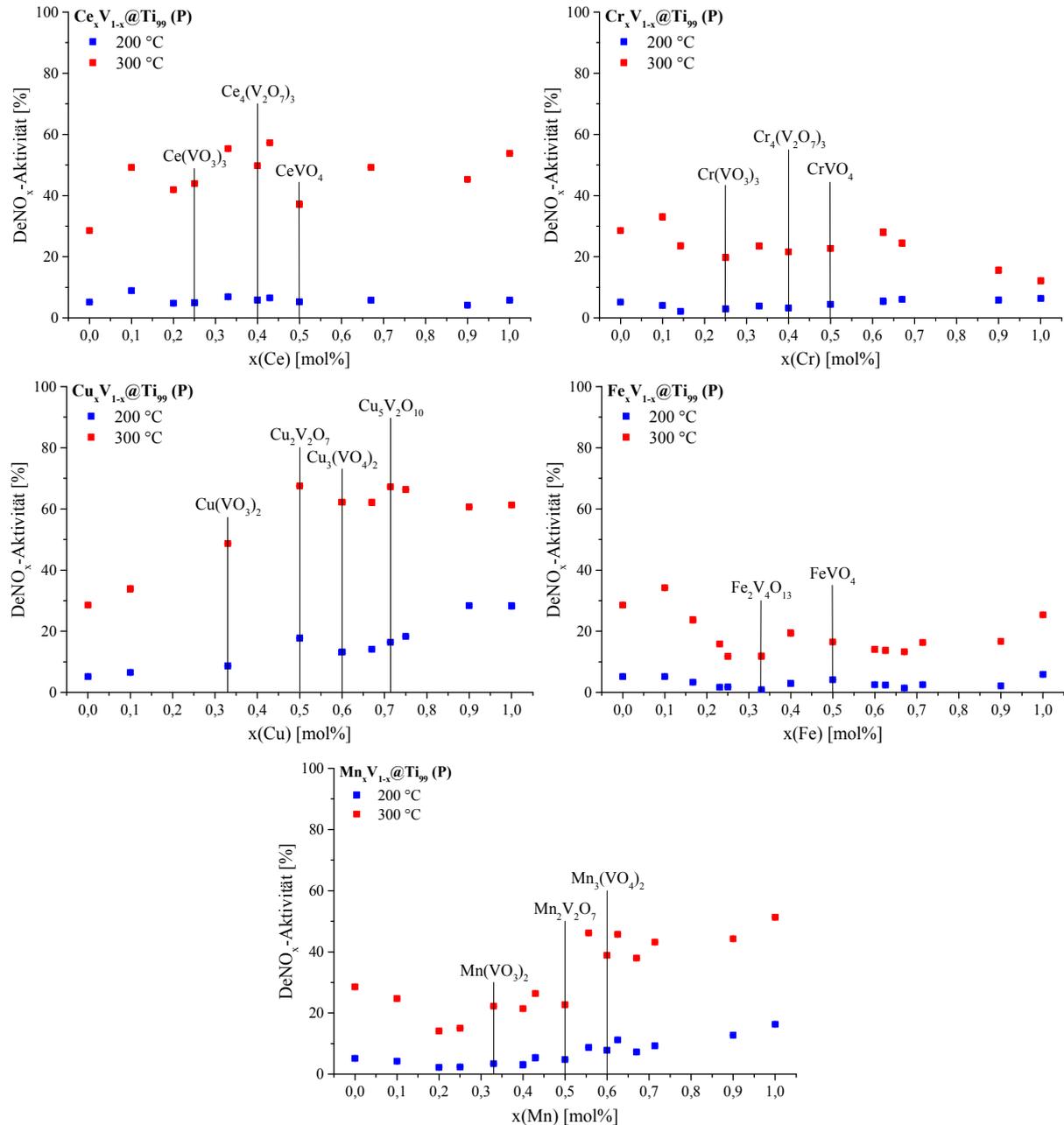


Abbildung 86: Konventionelle DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der Systeme M<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) (M=Ce [oben links], Cr [oben rechts], Cu [Mitte links], Fe [Mitte rechts], Mn [unten]) bei 200 °C (blau) und 300 °C (rot) in Abhängigkeit des molaren M-Anteils; senkrechte Linien kennzeichnen Zusammensetzungen literaturbekannter M-Vanadate mit der durch den Präkursor jeweilig festgesetzten Oxidationsstufe (siehe Tabelle 25 im Anhang Kapitel 6.2) (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Ce, Cr, Fe) bzw. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MO (M=Cu, Mn)).

Die in den Graphen nicht erkennbaren Fehlerbalken zeigen, dass die über Fehlerfortpflanzung berechneten Fehler der Umsätze äußerst klein sind. Wird das System  $\text{Ce}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$  betrachtet, so stellt  $\text{CeVO}_4$  eines der möglichen Ce(III)-Vanadate dar. Diese 1:1-Zusammensetzung zeigt in der Reihe der Ce-haltigen Proben die geringste DeNO<sub>x</sub>-Aktivität bzgl. der SCR-Reaktion (Messungen belegen, dass NO<sub>x</sub>- und NO-Umsätze bei dem System  $\text{Ce}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$  annähernd gleichgesetzt werden können). Die  $\text{Ce}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$ -Proben weisen gegenüber  $\text{V}_1@Ti_{99}$  und  $\text{Ce}_{0,5}\text{V}_{0,5}@Ti_{99}$  teilweise signifikante Aktivitätsgewinne bis zu ca. 29 % auf. Eine erhöhte Aktivität kann insbesondere in einem Bereich von  $x(\text{Ce})=0,33-0,429$  mol% festgestellt werden.

Das System  $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$  zeigt im Bereich der theoretisch möglichen Vanadatverbindungen ein ausgeprägtes Aktivitätsplateau, welches unterhalb der Proben  $\text{V}_1@Ti_{99}$  bzw.  $\text{Cr}_{0,1}\text{V}_{0,9}@Ti_{99}$  und oberhalb der Proben  $\text{Cr}_{0,9}\text{V}_{0,1}@Ti_{99}$  bzw.  $\text{Cr}_1@Ti_{99}$  liegt. Während das  $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$ -System mit zunehmendem Cr-Gehalt tendenziell verminderte NO<sub>x</sub>-Umsätze generiert, zeigt Abbildung 87 ein gegenläufiges Verhalten des NO-Umsatzes. Das kontinuierliche Auseinanderdriften beider Umsätze tritt verstärkt ab der Probe mit der Zusammensetzung  $\text{Cr}_{0,33}\text{V}_{0,67}@Ti_{99}$  zu höheren Cr-Gehalten auf und spricht ab hier, aufgrund der Divergenz des NO- und NO<sub>x</sub>-Umsatzes und einem äquivalenten NO- und NH<sub>3</sub>-Umsatz, für das Auftreten der NSCR-Reaktion nach Gleichung (35) neben der Standard-SCR-Reaktion. Zusätzlich kann ein nicht-stöchiometrisches Verhalten des NO- und NH<sub>3</sub>-Umsatzes (erhöhter Reduktionsmittelbedarf) ab der Probe mit der Zusammensetzung  $\text{Cr}_{0,5}\text{V}_{0,5}@Ti_{99}$  beobachtet werden, welches auf das Einsetzen einer partiellen NH<sub>3</sub>-Oxidation nach Gleichung (39) hindeutet. Dies könnte ein Indiz für einen positiven Einfluss des möglichen literaturbekannten Cr(III)-Vanadats  $\text{CrVO}_4$  des quasi-binären Systems  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$  darstellen, sodass ein erhöhter Reduktionsmittelverbrauch >1 bis zu einer 1:1-Zusammensetzung zurückgedrängt werden kann. Die Umsatzverläufe lassen vermuten, dass ein zunehmender Cr-Anteil zu einer Promotion der NH<sub>3</sub>-Oxidation führt.

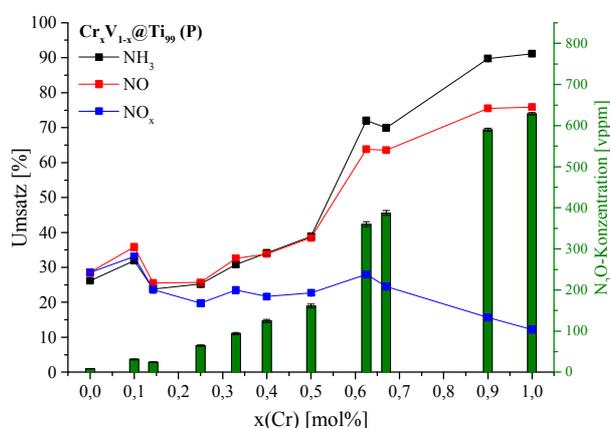


Abbildung 87: Konventionell erhaltene NH<sub>3</sub>-, NO- und NO<sub>x</sub>-Umsätze sowie N<sub>2</sub>O-Konzentrationen bei 300 °C in Abhängigkeit des molaren Cr-Anteils des  $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$  (P)-Systems.

Das System  $\text{Cu}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$  zeigt ein ähnliches Verhalten wie  $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$  bzgl. einer Plateaubildung im Bereich der Cu-reicheren Zusammensetzungen bei 300 °C. Als aktivste Probe in Hinsicht auf den  $\text{NO}_x$ -Umsatz wird weiterhin die 1:1-Zusammensetzung  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@Ti_{99}$  identifiziert mit einer gegenüber der Probe  $\text{V}_1@Ti_{99}$  (P) um ca. 38 % erhöhten Aktivität. Auch bei den Cu-haltigen Proben kann eine geringe Diskrepanz zwischen  $\text{NO}_x$ - und  $\text{NO}$ -Umsatz beobachtet werden, welche jedoch erst ab einem molaren Anteil von  $x(\text{Cu})=0,6$  mol% verstärkt auftritt (Abbildung 88). Ein annähernd konstanter  $\text{NO}$ -Umsatz bei gleichzeitig tendenziell sinkendem  $\text{NO}_x$ -Umsatz und steigendem  $\text{NH}_3$ -Umsatz bei 300 °C spricht für eine Oxidation des  $\text{NH}_3$  zu  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}$  nach Gleichung (38) bzw. (39) im Cu-reichen Bereich.

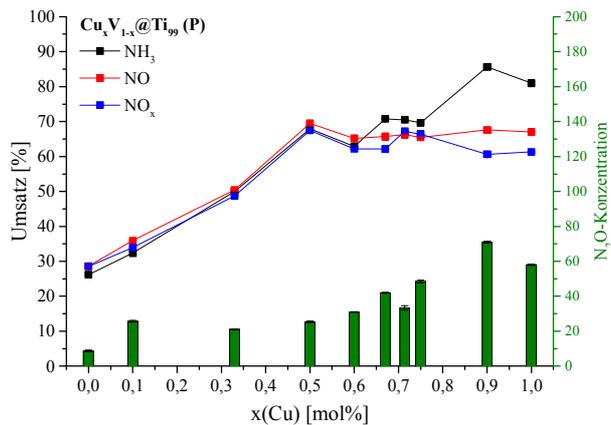


Abbildung 88: Konventionell erhaltene  $\text{NH}_3$ -,  $\text{NO}$ - und  $\text{NO}_x$ -Umsätze sowie  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentrationen bei 300 °C in Abhängigkeit des molaren Cu-Anteils des  $\text{Cu}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$  (P)-Systems.

Bei dem System  $\text{Mn}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$  kann eine maximale  $\text{DeNO}_x$ -Aktivität bei  $\text{Mn}_1@Ti_{99}$  (P) von ca. 65 % vorgefunden werden während in einem Bereich um  $x(\text{Mn})=0,2$  mol% minimale  $\text{NO}_x$ -Umsätze beobachtet werden. Auch das  $\text{Mn}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$ -System zeigt verstärkt bei 300 °C ab  $x(\text{Mn})=0,67$  mol% eine Divergenz zwischen  $\text{NO}_x$ - und  $\text{NO}$ -Umsatz, jedoch bei einem dem  $\text{NO}$ -Umsatz angepassten Reduktionsmittelverbrauch (Abbildung 89). Dies ist durch die lediglich teilweise Reduktion von  $\text{NO}$  durch  $\text{NH}_3$  bis auf die Stufe des  $\text{N}_2\text{O}$  nach Gleichung (35) zu erklären.

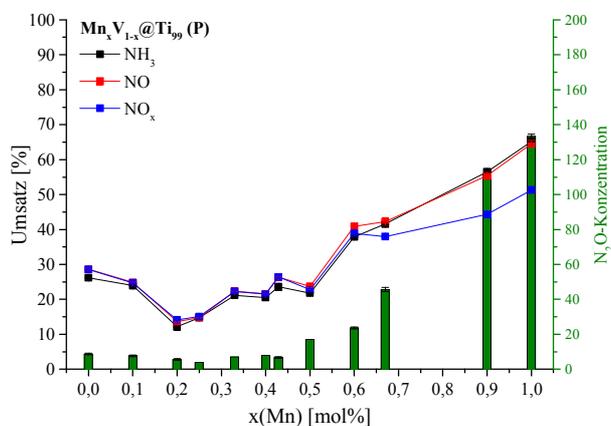


Abbildung 89: Konventionell erhaltene  $\text{NH}_3$ -,  $\text{NO}$ - und  $\text{NO}_x$ -Umsätze sowie  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentrationen bei 300 °C in Abhängigkeit des molaren Mn-Anteils des  $\text{Mn}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$  (P)-Systems.

Das  $\text{Fe}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$ -System weist über den gesamten Zusammensetzungsbereich zwei theoretisch mögliche Vanadatzusammensetzungen innerhalb des quasi-binären Systems  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  von 1:2 ( $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ ) und 1:1 ( $\text{FeVO}_4$ ) auf. Die 1:2-Zusammensetzung lässt in Hinsicht auf den katalytischen  $\text{NO}_x$ -Umsatz ein globales Minimum erkennen, während das globale Maximum des Zusammensetzungsbereichs mit einer jedoch nur geringen Steigerung der  $\text{DeNO}_x$ -Aktivität gegenüber  $\text{V}_1@Ti_{99}$  (P) um ca. 5 % bei der Probe  $\text{Fe}_{0,1}\text{V}_{0,9}@Ti_{99}$  (P) vorgefunden werden kann. Ähnlich wie das  $\text{Ce}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$  System zeigt Fe hier über den gesamten Bereich einen NO-Umsatz, der dem  $\text{NO}_x$ -Umsatz gleichzusetzten ist.

Bei den hier vorliegenden Untersuchungen kann eine erhöhte Aktivität des in der Einleitung vorgestellten geträgerten  $\text{FeVO}_4$ -Systems nicht beobachtet werden. Dies legt die Vermutung nahe, dass Präparationsmethode, Kalzinationstemperatur bzw. -dauer, verwendeter Träger und Trägerbeladung einen erheblichen Einfluss auf die Aktivität ausüben. Da bei der hier durchgeführten Variation der Zusammensetzung keine signifikante Verbesserung gegenüber der  $\text{V}_1@Ti_{99}$  (P)-Referenz erkannt werden konnte, wird das vorliegende  $\text{Fe}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$ -System nicht weiterverfolgt.

Abbildung 90 zeigt die Auswahl der vier aktivsten Proben hinsichtlich  $\text{NO}_x$ - (links) bzw. NO-Umsatz (rechts) der Systeme  $\text{M}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$  (P) (M=Ce, Cr, Cu, Mn), welche als Grundlage für die Weiterentwicklung eines neuen SCR-Katalysators in der zweiten Generation dienen sollen.

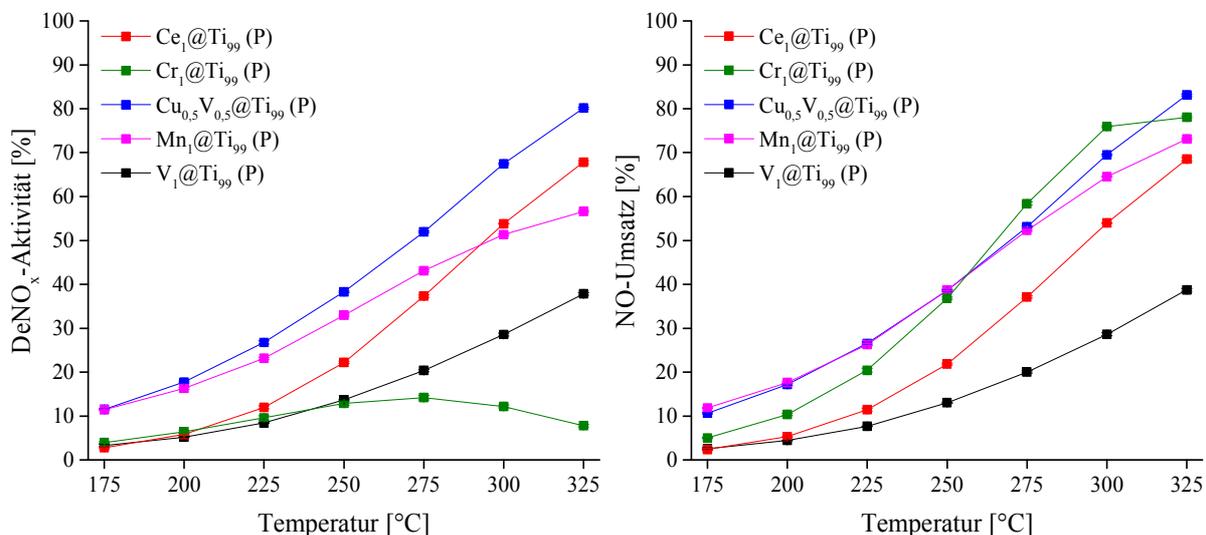


Abbildung 90: Konventionelle  $\text{NO}_x$ - (links) und NO-Umsätze (rechts) der vier aktivsten Katalysatoren der ersten Generation und der  $\text{V}_1@Ti_{99}$  (P)-Referenz in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von 175 °C bis 325 °C.

Als vielversprechendste Probe wird  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@Ti_{99}$  identifiziert. Sie zeigt von allen Proben über den gesamten Temperaturbereich die besten  $\text{NO}_x$ -Umsätze, welche den NO-Umsätzen annähernd gleichzusetzen sind.  $\text{Ce}_1@Ti_{99}$  weist einen ähnlichen Verlauf auf, jedoch ist die Aktivität bei gleicher Reaktionstemperatur um ca. 10-15 % zu geringeren Umsätzen verschoben. Als weitere interessante Proben für nachfolgende Untersuchungen werden die

Mn<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub>- und Cr<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub>-Probe deklariert. Zwar weist Mn<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> im Vergleich zu der ausgewählten Ce<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub>-Probe bereits zwischen 300 °C und 325 °C verminderte NO<sub>x</sub>-Umsätze auf, zeigt hierfür jedoch unterhalb dieser Temperaturen deutlich bessere DeNO<sub>x</sub>-Werte, die bei 175 °C sogar den der Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub>-Probe entsprechen. Des Weiteren ist ein über den gesamten Temperaturbereich erhöhter NO-Umsatz zu beobachten, der sich erst ab einer Temperatur von 275 °C von der aktivsten Cu-Probe unterscheidet. Ein ähnliches Verhalten zeigt Cr<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub>, das sogar einen gegenüber der Cu-Probe erhöhten NO-Umsatz zwischen ca. 250 °C und 300 °C erkennen lässt, jedoch im unteren Temperaturbereich zwischen der Aktivität der Cu- und der der Ce-Probe liegt.

Als gegenüber der V<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P)-Referenz „aktive“ Proben können v. a. V-freie Systeme (bis auf Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (P)) identifiziert werden, welche jedoch gegenüber dem V-haltigen System erhebliche Nachteile aufweisen. Zwar zeigt Cr<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) einen überaus guten NO-Umsatz, weist aber gleichzeitig ein sehr geringes NO<sub>x</sub>-Reduktionsvermögen auf. Mn<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) generiert hingegen gute NO<sub>x</sub>-Umsätze, produziert jedoch bei einem NO<sub>x</sub>-Umsatz von ca. 57 % N<sub>2</sub>O-Konzentrationen von bis zu 165 vppm (325 °C), die für einen SCR-Katalysator nicht statthaft sind. Ausschließlich Ce<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) lässt als V-freie Probe gute NO<sub>x</sub>-Umsätze erkennen, die den NO-Umsätzen gleichzusetzen sind, welche sich u. U. auf das Redoxverhalten des Ce zurückführen lassen. Lediglich Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (P), als aktivstes DeNO<sub>x</sub>-System, kann sowohl durch seinen NO- als auch NO<sub>x</sub>-Umsatz über den gesamten Temperaturbereich überzeugen und zeigt gegenüber V<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) eine Verbesserung der DeNO<sub>x</sub>-Aktivität von ca. 8-43 %.

### 3.7.3 Beladungsreihe des aktivsten Systems Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (P)

Nach der Identifizierung von Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) als aktivstes System bzgl. des NO<sub>x</sub>-Umsatzes wurde eine Beladungsreihe (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>k</sub>@Ti<sub>100-k</sub> (P) bis hin zur trägerfreien Probe angefertigt. Hierbei stellt k ein Vielfaches der Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>-Beladung dar und kann in diesem Fall dem molaren Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>-Anteil gleichgesetzt werden. Zur Aufklärung der vorliegenden Phasen wurden Untersuchungen mittels TGA/DSC, ATR-IR und PXRD an der Beladungsreihe durchgeführt. Am Ende des Kapitels wird das NO<sub>x</sub>-Reduktionsvermögen in Abhängigkeit der Beladung dargestellt und versucht Zusammenhänge zwischen DeNO<sub>x</sub>-Aktivität, spezifischer Oberfläche, Oberflächenspezies und vorliegenden Phasen zu finden. Die in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse wurden in zwei Syntheseansätzen dargestellt, wobei sich diese in der Art des verwendeten Gefäßes unterschieden (siehe 2.1.2.1.1). Die Proben mit k < 10 wurden in PTFE-Bechern und die mit k ≥ 10 in 5 ml Rollrandgläsern synthetisiert (vgl. 3.5.1).

In Abbildung 91 (links) sind die thermogravimetrischen Ergebnisse dargestellt. Der TiO<sub>2</sub>-Träger Aeroxide P 25 zeigt einen zweistufigen Massenverlust zwischen ca. 25 °C und 110 °C bzw. 110 °C und 330 °C. Die erste Stufe ist auf die Desorption von physisorbiertem Wasser zurückzuführen und beträgt ca. 1 %. Der zweite Bereich ist durch den Verlust an chemisorbiertem Wasser (ca. 0,6 %) zu erklären und ergibt sich durch die Kondensation von

Ti-OH-Gruppen auf der Trägeroberfläche.<sup>[482]</sup> Die Beladung mit Aktivkomponente zeigt zweierlei Effekte. Zum einen verschiebt sich die erste Stufe leicht zu geringeren Temperaturen und zum anderen geht der Massenverlust der ersten Stufe mit zunehmender Beladung weiter zurück, bei der trägerfreien Probe  $\text{Cu}_{50}\text{V}_{50}$  bis auf 0 %. Weiter kann beobachtet werden, dass die zweite Stufe des Masseverlusts, begründet auf der Kondensation der Ti-OH-Gruppen, mit zunehmender Beladung zurückgedrängt wird und bei  $\text{Cu}_5\text{V}_5@\text{Ti}_{90}$  lediglich noch vermutet werden kann. Hierdurch kommt es zu einem verminderten bzw. ausbleibenden Massenverlust bis hin in den mittleren Temperaturbereich. Eindeutig nicht mehr vorhanden ist eine zweite Stufe bei höheren Beladungen. Der beobachtete, zunehmend geringer werdende, Massenverlust innerhalb der ersten Stufe ist v. a. auf die Reduktion der Oberfläche zurückzuführen. Während der Träger eine spezifische Oberfläche von ca.  $57 \text{ m}^2/\text{g}$  besitzt, zeigt die trägerfreie Probe eine ca. um den Faktor 10 verringerte Oberfläche. Hieraus ergeben sich signifikant weniger Adsorptionsmöglichkeiten für sorbierte Komponenten. Das Verschwinden der zweiten Stufe ist auf die vollständige Bedeckung der Trägeroberfläche zurückzuführen, sodass die Kondensation der Oberflächen-OH-Gruppen unterbunden wird. Zwischen  $330 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $740 \text{ }^\circ\text{C}$  zeigt keine der Proben signifikante Massenverluste. Oberhalb von  $740 \text{ }^\circ\text{C}$  kommt es mit zunehmender Beladung bis auf  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@\text{Ti}_{99}$  zu deutlichen Massenabnahmen zwischen 0,2-3,2 %. Die Kurven von  $\text{Cu}_{50}\text{V}_{50}$  und  $\text{Cu}_{40}\text{V}_{40}@\text{Ti}_{20}$  zeigen hierbei zwei Wendepunkte, die in Abbildung 91 (rechts) durch die erste Ableitung deutlich zu erkennen sind.

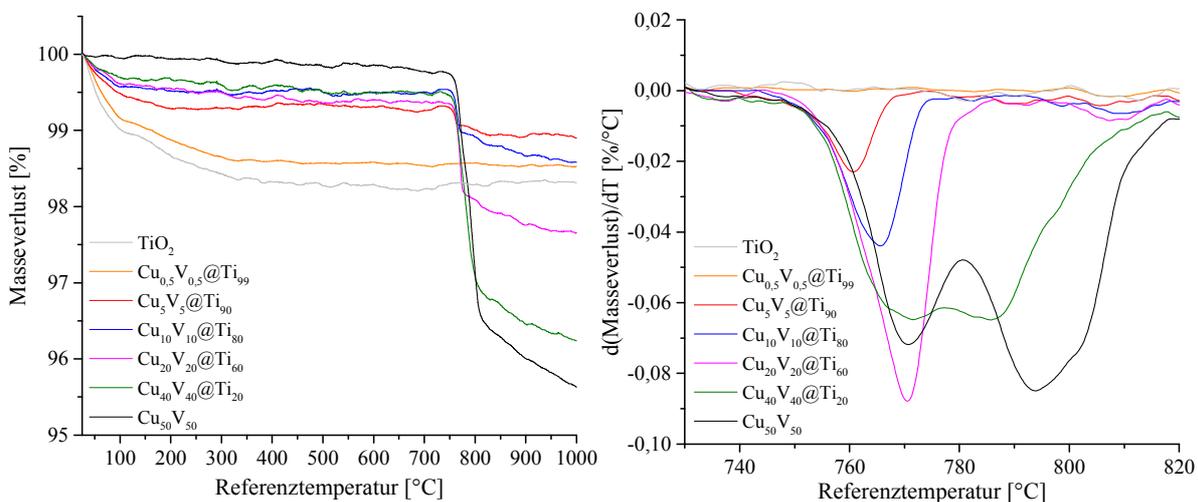


Abbildung 91: Thermogravimetrische Analyse der aufgeführten Proben des Systems  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_k@\text{Ti}_{100-k}$  (P) von 25-1000 °C unter synthetischer Luft (links) und erste Ableitung des Massenverlusts in einem Temperaturbereich von 730-820 °C (rechts).

Die hier dargestellten Verluste ab  $740 \text{ }^\circ\text{C}$  werden verständlicher bei Betrachtung der dazugehörigen DSC-Kurven, welche in Abbildung 92 (rechts) dargestellt sind, und anhand der trägerfreien Probe (links) exemplarisch erklärt werden sollen. Es können drei bzw. vier endotherme Signale bei ca.  $620 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $713 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $770 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $799 \text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet werden, die eine sehr gute Übereinstimmung mit Literaturdaten aufweisen.<sup>[483]</sup> Bei einer Temperatur von  $620 \text{ }^\circ\text{C}$

wird bei ausbleibender Massenänderung die Schmelze des Eutektikums  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7\text{-CuV}_2\text{O}_6$ <sup>[484]</sup> vermutet, die laut Literatur<sup>[485]</sup> bei 638 °C auftritt. Das hier auftretende Eutektikum lässt sich durch die simultane Bildung von  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  während der Synthese bzw. des Kalzinationsprozesses bei 500 °C erklären, welches als Intermediat entsteht und vermutlich nicht gänzlich abreagieren konnte.<sup>[486]</sup> Bei 713 °C ist ein endothermes Signal zu erkennen, das der Phasentransformation von geringen Anteilen  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  zu  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  entspricht.<sup>[476, 487]</sup> Der beginnende Massenverlust bei 740 °C mit einem Wendepunkt bei ca. 770 °C geht mit einem breiten endothermen Ereignis einher, welches u. a. dem inkongruenten Schmelzvorgang von  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  zugeordnet wird.<sup>[486, 488]</sup> Vor Beginn der Schmelze kommt es ab 740 °C gleichzeitig zu einer Verarmung an Sauerstoff und somit zu einer partiellen Reduktion, gefolgt von einer Zersetzung des  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  bei 799 °C.<sup>[486, 489, 490]</sup> Die auftretenden Produkte sind hierbei abhängig von der Temperatur und dem vorliegenden  $\text{O}_2$ -Partialdruck<sup>[486]</sup> (z. B.  $\text{CuVO}_3$ ,<sup>[489]</sup>  $\text{CuVO}_{3-x}$ ,<sup>[491]</sup>  $\text{CuV}_{1-x}\text{O}_{3-2x}$ ,<sup>[492]</sup>  $\text{Cu}_3\text{VO}_4 + \text{V}_2\text{O}_4$ <sup>[493]</sup>). Zu erkennen ist zwischen den beiden endothermen Signalen eine schwache Schulter. Diese könnte nach Krasnenko *et al.*<sup>[483]</sup> dem peritektischen Schmelzpunkt zugeordnet werden. Eine schwarze Verfärbung und der leicht metallische Glanz der Probe nach Beendigung der Messung könnte in Verbindung mit der weiteren langsamen Abnahme der Masse über 800 °C ein Hinweis auf die Reduktion von bei der Zersetzung entstandenem  $\text{CuO}$  bzw.  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu  $\text{Cu}$  sein.<sup>[483]</sup> Dotiervorgänge zwischen Tiegel und Probe sind ebenfalls nicht auszuschließen.

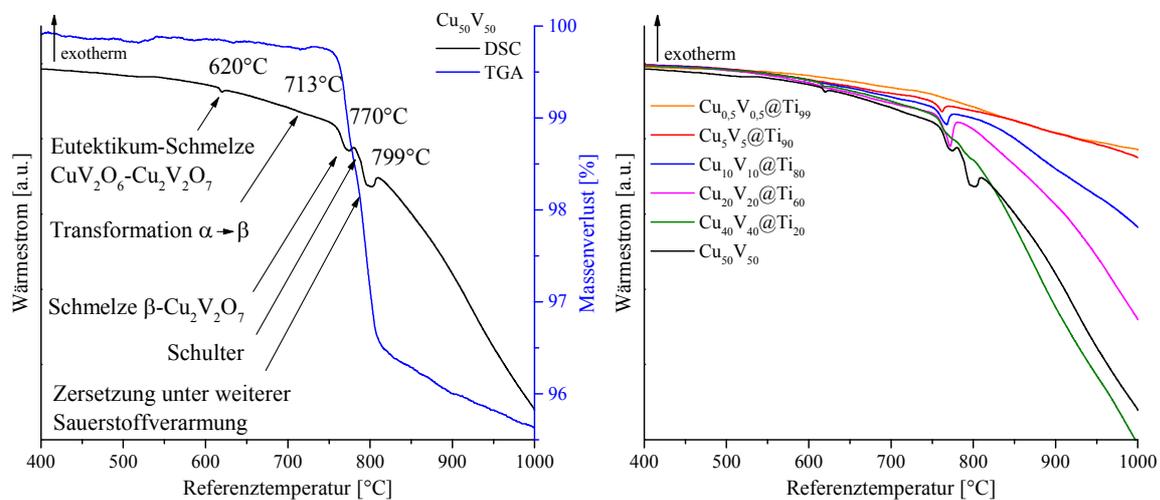


Abbildung 92: Zuordnung der kalorischen Ereignisse anhand der Aufheizkurve der trägerfreien Probe  $\text{Cu}_{50}\text{V}_{50}$  mittels Wärmestrom und Massenänderung in Abhängigkeit der Referenztemperatur (links) und Wärmestrom aller vermessenen Proben des Systems  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_k@Ti_{100-k}$  (P) in Abhängigkeit der Referenztemperatur (rechts).

Abbildung 92 (rechts) zeigt die DSC-Kurven aller gemessenen Proben. Die Proben zeigen einen kontinuierlichen endothermen Abfall über den gezeigten Temperaturbereich. Dieser ist auf die unterschiedliche thermische Masse bzw. die spezifische Wärmekapazität einer jeweiligen Probe zurückzuführen. Während bei  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@Ti_{99}$  ein endothermes Ereignis bei 716 °C vermutet werden kann, kommt es zu einer deutlichen Ausprägung des Schmelzsignals ab einer Beladungsmenge von 10 mol % (762 °C). Erst ab einer Beladung von 80 mol% kann

eine Zersetzung unter Reduktion beobachtet werden. Hierbei fällt auf, dass es zu einer Verringerung der Flächenintensität des Schmelzsignals und einer geringen Ausprägung des Zersetzungssignals kommt. Neben der Zunahme der Fläche des Schmelzsignals mit steigender Beladung (bis auf 80 mol%) und somit einer erhöhten Menge an kristallin vorliegendem Cu(II)-Pyrovanadat könnte die Verschiebung der Schmelzpunkte auf einen Anstieg der Kristallitgröße hinweisen (siehe XRD-Ergebnisse). Die eutektische Schmelze von  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ - $\text{CuV}_2\text{O}_6$  bei 620 °C kann ausschließlich bei 80 mol% und 100 mol% beobachtet werden. Die hier gezeigten TGA- bzw. DSC-Kurven weisen keine detektierbaren Signale auf, welche den reinen Phasen CuO oder  $\text{V}_2\text{O}_5$  zugeordnet werden könnten, sodass auf eine vollständige Umsetzung der Oxide geschlossen werden kann oder diese lediglich in sehr geringen Mengen vorliegen. Des Weiteren kann die Aussage getroffen werden, dass sich unter den gegebenen Synthesebedingungen vermutlich  $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  als Hauptphase mit den genannten CuV-Nebenphasen gebildet hat. In welchen Anteilen diese zueinander vorliegen und wie kristallin oder amorph, kann hier jedoch nicht bestimmt werden.

Die mittels ATR-IR-Spektroskopie erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 93 dargestellt. Illustriert sind die Spektren der CuV-Proben sowie ein Referenzspektrum von  $\text{V}_2\text{O}_5$  (gepunktete Kurve). Unter Annahme der Bildung von reinem  $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  sind aufgrund des monoklinen Kristallsystems mit vier Moleküleinheiten pro Elementarzelleinheit (EZ) und der Raumgruppe  $C2/c$ , Nr. 15 (ICSD# 23479) 63 optische Modi (+drei akustische Modi) möglich, wovon 30 IR-aktiv sind ( $A_u$ - und  $B_u$ -Symmetrie). Dies ergibt sich aus der Anzahl der Atome in der kleinsten primitiven Bravais-Zelle (BZ) mit 22 Atomen und der Formel  $3M-6$  (mit  $M=N/r$ ,  $N$ =Atome in EZ,  $r$ =Moleküleinheiten in der BZ,  $EZ=2BZ$ ).<sup>[494]</sup>

Wird Abbildung 93 betrachtet, können deutlich weniger Banden in den Spektren beobachtet werden. Dies liegt v. a. an der Verwendung der ATR-IR-Spektroskopie und einer MIR-Quelle zur Messung, sodass Schwingungen im FIR-Bereich nicht dargestellt werden können. Die hier vorliegenden Banden der trägerfreien Probe über  $750\text{ cm}^{-1}$  können den Streckschwingungen der terminalen V-O-Bindungen der Pyrovanadat-Einheit zugeordnet werden, während in einem Bereich von ca.  $500\text{-}750\text{ cm}^{-1}$  vorwiegend die Streckschwingungen der V-O-V-Brückenbindungen präsent sein sollten. In dem Bereich kleiner  $500\text{ cm}^{-1}$  sollten vielfach Schwingungsbanden der Deformationsschwingungen der V-O-Bindungen der  $\text{VO}_3$ -Einheiten und Gittermodi der Streckschwingungen der Cu-O-Bindung vorzufinden sein, die einen Großteil der 30 IR-aktiven Modi ausmachen.<sup>[484]</sup>

Eine exakte Zuordnung der einzelnen Schwingungen des Systems  $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  ist schwierig zu bewerkstelligen, da gewisse Diskrepanzen in der Literatur herrschen. Pedregosa *et al.*<sup>[495]</sup> zeigen ein Spektrum eines  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , jedoch kann dieses aufgrund der Synthesebedingungen (600 °C) eher dem  $\alpha$ - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  zugeordnet werden. Die dort genannten Banden können somit hier nicht vorgefunden werden. Resini *et al.*<sup>[484]</sup> erhielten ein Spektrum, welches mit dem der trägerfreien Probe einen identischen Verlauf aufweist, definieren jedoch die Bereiche der je-

weiligen Schwingungen nur sehr grob. Resini *et al.* konnten hierbei ebenfalls leichte Verunreinigungen mit  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  vorfinden (siehe Abbildung 92 (links)). Sivakumar *et al.*<sup>[496]</sup> nehmen eine teilweise Zuordnung der Banden vor, jedoch existieren die angegebenen Literaturstellen nicht bzw. werden diesen andere Schwingungsmodi zugeordnet als die von ihm deklarierten.  $\alpha\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  als isostrukturelle Verbindung<sup>[497]</sup> zu  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  weist sehr gute Übereinstimmungen im Bereich der Valenzschwingungen auf, jedoch unterscheidet sich der V-O-V-Winkel von dem des  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , wodurch die Schwingungsmodi der V-O-V-Einheit sehr geringe Intensitäten aufweisen bzw. Aufspaltungen erfahren. Trotz dieses Unterschieds wird u. a. dieses System zur Zuordnung der hier vorliegenden Banden verwendet. Des Weiteren wurde von Frost *et al.*<sup>[498]</sup> eine mineralische Phase namens Volborthit untersucht, die abgesehen von ihrer Hydratstruktur sehr gut mit  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  übereinstimmt. Neben den beiden genannten Systemen wird eine Arbeit von Busca *et al.*<sup>[499]</sup> bzgl.  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$  verwendet, welche die Verhältnisse im Bereich der V-O-V-Schwingungen gut wiedergibt. Die Zuordnung der jeweiligen Schwingungsbande in Hinblick auf Wellenzahl und Struktureinheit ist in Tabelle 16 sowie in Abbildung 93 dargestellt. Die intensive Bande bei  $936\text{ cm}^{-1}$  und die Schulter bei  $910\text{ cm}^{-1}$  können der symmetrischen Valenzschwingung der  $\text{VO}_3$ -Gruppe zugeordnet werden, während die antisymmetrischen Valenzschwingung der  $\text{VO}_3$ -Gruppe den Wellenzahlen  $884\text{ cm}^{-1}$  (Schulter),  $843\text{ cm}^{-1}$  (mittel),  $805\text{ cm}^{-1}$  (mittel) und  $750\text{ cm}^{-1}$  (Schulter) entsprechen.

Tabelle 16: Zuordnung der Schwingungsmodi, Wellenzahlen und Signalstärke zu den jeweiligen Struktureinheiten bzgl. der trägerfreien Probe  $\text{Cu}_{50}\text{V}_{50}$ .<sup>[495, 498, 500, 501]</sup>

Struktureinheit [-]	$\text{VO}_3$	$\text{VO}_3$	$\text{VO}_3$	$\text{VO}_3$	$\text{VO}_3$	$\text{VO}_3$	VOV	VOV	VOV	$\text{VO}_3$
Schwingung [-]	$\nu_s$	$\nu_s$	$\nu_{as}$	$\nu_{as}$	$\nu_{as}$	$\nu_{as}$	$\nu_{as}$	$\nu_s$	$\delta$	$\delta$
Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	936	910	884	843	805	750	636	555	506	406
Signalstärke [-]	st	sch	sch	m	m	sch	b,st	s	st	m

st: stark, m: mittel, s: schwach, b: breit, sch: Schulter.

Die Vielzahl der Banden für die antisymmetrischen Streckschwingungen ist auf den unterschiedlichen Längen der V-O-Bindungen begründet. Während zwei der drei V-O-Bindungen der  $\text{VO}_3$ -Gruppe ähnliche Bindungslängen aufweisen, zeigt die dritte einen geringeren Bindungsabstand, wodurch es zur Aufspaltung der antisymmetrischen Modi kommt. Die antisymmetrische und symmetrische Valenzschwingung der gewinkelten V-O-V-Brücke kann bei  $636\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $555\text{ cm}^{-1}$  vorgefunden werden und stellen aufgrund des verringerten Winkels von ca.  $130^\circ$  eine starke Absorptionsbande dar. Jedoch kommt es nicht zur gänzlichen Aufspaltung der einzelnen Schwingungsbanden.<sup>[495, 502]</sup> Eine Deformationsschwingung der V-O-V-Brücke kann vermutlich dem Signal bei der Wellenzahl  $506\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Bei  $406\text{ cm}^{-1}$  ist eine Deformationsschwingung der  $\text{VO}_3$ -Gruppe zu erkennen.

Abbildung 93 ist zu entnehmen, dass keine der Proben Streckschwingungen der V=O-Bindung von kristallinem oder amorphem  $\text{V}_2\text{O}_5$  (ca.  $1000\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1020\text{ cm}^{-1}$ ) aufweist.<sup>[503-506]</sup> Auch eine breite Bande der Deformationsschwingungen<sup>[507]</sup> in dem Bereich um

$800\text{ cm}^{-1}$  kann nicht vorgefunden werden und bestätigt somit die TGA/DSC-Ergebnisse. Eine deutliche Ausbildung der V-O-V-Schwingungen ist erst ab einer Beladung von 40 mol% zu erkennen. Die Stärke in der Ausprägung dieser Bande von 40 mol% im Vergleich zu 80 mol% weist Parallelen zu den beobachteten signifikanten Aktivitätsverlusten auf (vgl. Abbildung 97). Abbildung 93 zeigt weiter, dass sich unterhalb einer Beladung von 20 mol% der Einfluss des Trägermaterials bemerkbar macht. Mit abnehmender Beladung kommt es allmählich zu einer ähnlichen Verschiebung der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingungen von  $936\text{ cm}^{-1}$  auf  $955\text{ cm}^{-1}$  bzw. von  $843\text{ cm}^{-1}$  auf  $864\text{ cm}^{-1}$  (nach oben gerichtete Pfeile).

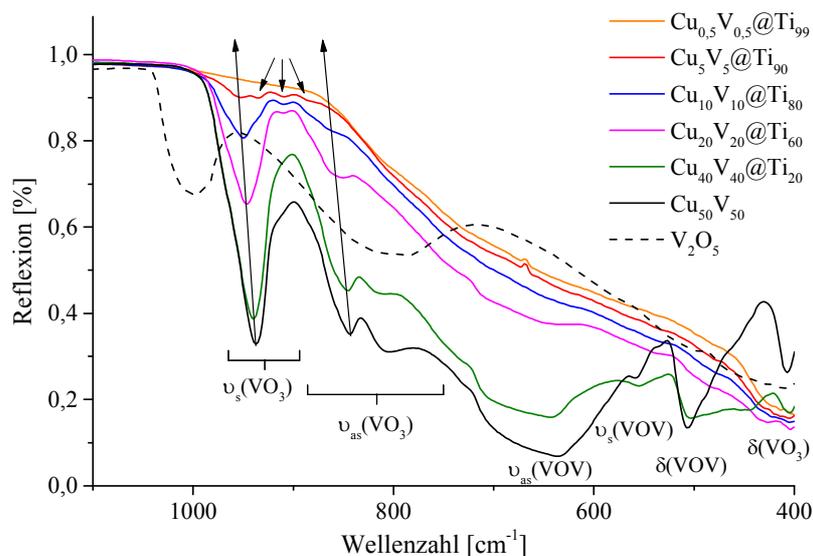


Abbildung 93: Reflexion der Proben des Systems  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_k@Ti_{100-k}$  (P) und  $\text{V}_2\text{O}_5$  in Abhängigkeit der Wellenzahl (1100-400  $\text{cm}^{-1}$ ).

Im Bereich der symmetrischen Streckenschwingungen der V-O-Bindungen ist mit abnehmender Beladung eine Ausbildung neuer schwacher Banden bei  $934\text{ cm}^{-1}$ ,  $910\text{ cm}^{-1}$  und  $884\text{ cm}^{-1}$  (10 mol% bzw. 20 mol%, nach unten gerichtete Pfeile) zu beobachten. Die Bande bei  $934\text{ cm}^{-1}$  verschwindet aufgrund von Überlappung mit der symmetrischen Streckenschwingung der V-O-Bindungen mit zunehmender Beladung und ist ab 40 mol% nicht mehr zu erkennen. Gleiches gilt für die Bande bei  $884\text{ cm}^{-1}$ , welche durch die asymmetrische Valenzschwingung überdeckt wird. Die Bande bei  $910\text{ cm}^{-1}$  überlagert ebenfalls mit der asymmetrischen Valenzschwingung. Auffällig bei diesen neuen Signalen ist, dass sie zum Teil den symmetrischen ( $910\text{ cm}^{-1}$ ) bzw. antisymmetrischen ( $884\text{ cm}^{-1}$ ) Wellenzahlen der trägerfreien Probe entsprechen und sich in ihrer Intensität wenig mit zunehmender Beladung ändern.

Dies könnte ein Hinweis auf Banden einer vorhandenen, durch den Träger beeinflussten, CuV-Phase sein. Sollte es sich um Valenzschwingungen der dispergierten Phase handeln, liegen auf der einen Seite die Banden der symmetrischen und antisymmetrischen Modi näher beieinander und auf der anderen Seite kommt es zu einer verminderten Aufspaltung der antisymmetrischen Valenzschwingungen. XRD-Messungen bestätigen das Vorliegen mehrerer

verschiedener Phasen, sodass es weiter zur Überlagerung unterschiedlicher Schwingungen der hier auftretenden  $\text{VO}_3$ - bzw.  $\text{VOV}$ -Gruppen kommen kann. Diese sind abhängig von der Kristallinität der jeweiligen Phase, dem vorliegenden Anteil und der Phase selbst.

Abbildung 94 gibt die pulverröntgenographische Analyse der trägerfreien Probe in einem  $2\theta$ -Bereich von  $15^\circ$  bis  $90^\circ$  wieder (Strukturdaten sind Tabelle 23 im Anhang Kapitel 6.1 zu entnehmen). Die Rietveldverfeinerung zeigt, dass unter den gegebenen Synthesebedingungen die vermutete Phase  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  mit  $90,6 \pm 0,4$  m% die Hauptphase darstellt. Die Nebenphase  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  und die Cu-arme Phase  $\text{CuV}_2\text{O}_6$ , erklären die schwachen Signale in der thermogravimetrischen Analyse bei  $620^\circ\text{C}$  (Schmelze des Eutektikums  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7\text{-CuV}_2\text{O}_6$ ) und  $713^\circ\text{C}$  ( $\alpha \rightarrow \beta$ -Transformation). Die hier vorliegenden Phasen  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  und  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  entstammen dem Syntheseprozess. Clark *et al.*<sup>[486]</sup> zeigten anhand von insitu-XRD-Messungen über einen Reaktionszeitraum von ca. 125 h, dass es bei einer Reaktionstemperatur von  $500^\circ\text{C}$  während der Festphasenreaktion zwischen  $\text{CuO}$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  in einem Verhältnis von 2:1 zu einer anfänglich parallelen Formation von  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  neben  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  kommt. Nach einem starken Anstieg beider Konzentrationen und dem Erreichen der maximalen Konzentration des  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  von 35 mol% wird mit anschließendem Abfall dieser, eine Verringerung in der Bildungsrate von  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  beobachtet. Gleichzeitig kommt es zur initialen Bildung von  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . Nach Erreichen des Maximums dieser Komponente ist wiederum ein deutlicher Anstieg in der Bildungsrate von  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  zu verzeichnen. Das Vorliegen der hier beschriebenen Nebenphasen  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  und  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  deutet auf eine zu geringe Reaktionszeit während des Kalzinationsprozesses hin, sodass es bei der trägerfreien Probe nicht zu einer ausreichenden Abreaktion der Intermediatphasen kommen konnte. Wie bereits die TGA/DSC-Ergebnisse vermuten ließen (Peritektikum), liegen als weitere Cu-reiche Nebenphasen triklinen ( $2,3 \pm 0,2$  m%) und monoklines ( $4,8 \pm 0,2$  m%)  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$  vor.

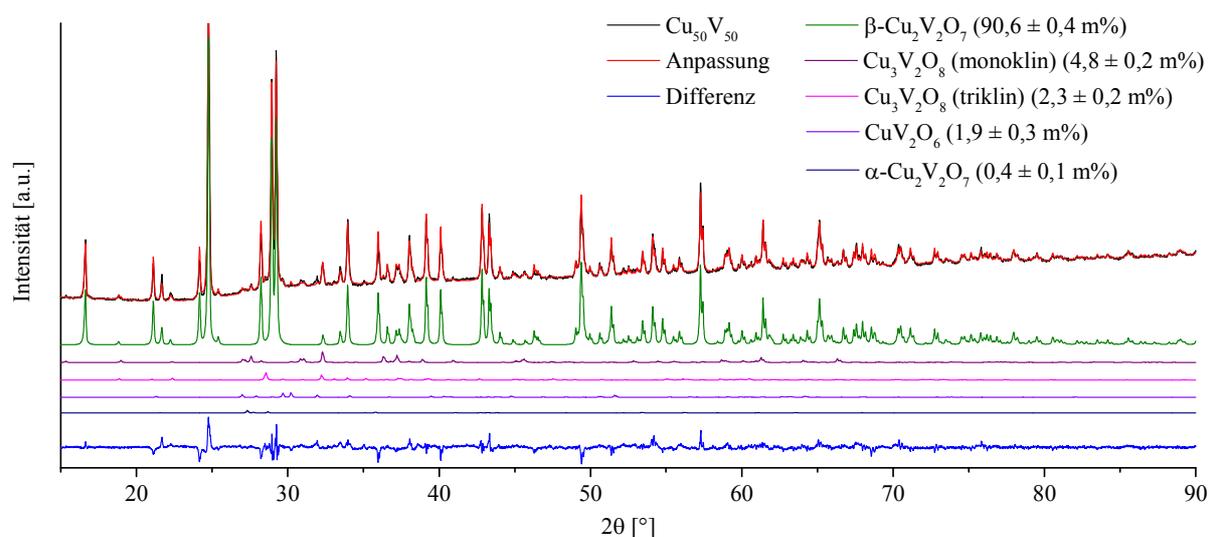


Abbildung 94: Röntgenographische Analyse (schwarz) und verfeinerte Gesamtkurve (rot) der trägerfreien Probe  $\text{Cu}_{50}\text{V}_{50}$  sowie Darstellung der Differenzkurve (hellblau) und Rietveldverfeinerungen der Phasen  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$  (mono- bzw. triklin) und  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  in einem  $2\theta$ -Bereich von  $15^\circ$  bis  $90^\circ$ .

Die in Tabelle 17 aufgeführten Werte der Proben mit  $k=0,1-10$  mol%, die mittels ICP-OES erhalten wurden (siehe experimenteller Teil Abschnitt 2.10.3), zeigen eine gute Übereinstimmung von Soll- ( $k(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})$ ) und Ist-Anteil ( $\text{Cu}+\text{V}$ ) der Imprägnationsmittel. Andererseits jedoch lässt das Verhältnis  $\text{Cu}/\text{V}$  erkennen, dass es mit steigender Beladung zu einer zunehmenden Divergenz zwischen  $\text{Cu}$ - und  $\text{V}$ -Anteil kommt. Die Phasenanalyse der trägerfreien Probe bestätigt die Tendenz der ICP-OES-Ergebnisse durch die Identifizierung der entstandenen  $\text{Cu}$ -reichen Phasen, welche massenanteilig die  $\text{Cu}$ -armen Phasen übersteigen, und so zu einem erhöhten  $\text{Cu}/\text{V}$ -Verhältnis beitragen. Hiermit gibt das erhöhte Verhältnis einen Hinweis auf die Sublimation von geringen Mengen des  $\text{V}$ -Präkursors bzw.  $\text{V}_2\text{O}_5$  während des Kalzinationsvorgangs (siehe Einleitung 1.4.3.6.1), wodurch  $\text{Cu}$ -reichere Phasen entstehen können.

Tabelle 17: Ergebnisse der ICP-OES-Messungen des Systems  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_k\text{Ti}_{100-k}$  (P) mit Beladungen von  $k=0,1-10$ . Darstellung der Istanteile ( $\text{Cu}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Ti}$ ), Summe der Imprägnationsmittel ( $\text{Cu}+\text{V}$ ) und dem Verhältnis der beiden Imprägnationsmittel ( $\text{Cu}/\text{V}$ ) sowie deren Fehler  $\Delta(\text{Cu}+\text{V})$  bzw.  $\Delta(\text{Cu}/\text{V})$ .

$k(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})$ [mol%]	0,1	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Cu}$ [mol%]	0,06	0,26	0,52	1,02	1,52	2,00	2,48	3,31	3,80	4,31	4,49	5,16
$\text{V}$ [mol%]	0,09	0,26	0,48	0,98	1,45	1,91	2,32	2,89	3,36	3,83	4,12	4,71
$\text{Ti}$ [mol%]	99,85	99,49	99,00	98,00	97,04	96,09	95,20	93,80	92,84	91,86	91,40	90,13
$\text{Cu}+\text{V}$ [mol%]	0,15	0,51	1,00	2,00	2,97	3,91	4,80	6,20	7,16	8,14	8,60	9,87
$\Delta(\text{Cu}+\text{V})$ [mol%]	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$	$\pm 0,01$	$\pm 0,08$	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$				
$\text{Cu}/\text{V}$ [-]	0,64	1,00	1,04	1,04	1,05	1,05	1,07	1,15	1,13	1,12	1,09	1,10
$\Delta(\text{Cu}/\text{V})$ [-]	$\pm 0,04$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,00$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$	$\pm 0,02$	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$

Abbildung 95 zeigt die Diffraktogramme der aufgeführten Proben in einem  $2\theta$ -Bereich von  $15^\circ$  bis  $45^\circ$ . Mit senkrechten Linien gekennzeichnet sind die Reflexe der Phasen  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  (schwarz) sowie die der  $\text{TiO}_2$ -Modifikationen Anatas (rot) und Rutil (blau). In Verbindung mit Tabelle 18, in der die kristallinen Anteile aller identifizierten Phasen und die Kristallitgrößen von  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  angegeben sind, ist zu erkennen, dass mit abnehmender Beladung die Phasenanteile der  $\text{CuV}$ -Phase(n) kontinuierlich abnehmen und die der  $\text{TiO}_2$ -Modifikationen zunehmen.

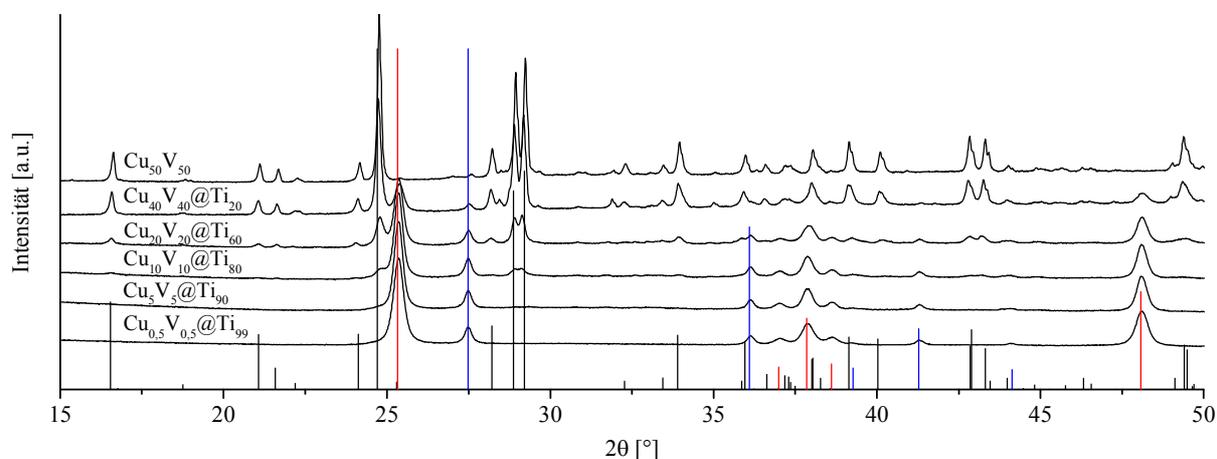


Abbildung 95: Pulverdiffraktogramme der aufgeführten Proben des Systems  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_k\text{Ti}_{100-k}$  (P) in einem  $2\theta$ -Bereich von  $15^\circ$  bis  $45^\circ$ . Senkrechte Linien kennzeichnen Reflexe der Phase  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  (schwarz, ICSD# 23479) und der Trägermodifikationen Anatas (rot, ICSD# 202243) und Rutil (blau, ICSD# 53601).

Tabelle 18 zeigt, dass bereits für Beladungen  $k \leq 80$  mol% keine kristallinen Anteile der Phasen  $\alpha$ - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  und der monoklinen Phase  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$  mehr nachgewiesen werden können. Auffällig ist das deutlich verringerte Verhältnis von  $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  und der triklinen Phase  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$  bei der geträgerten  $\text{Cu}_{40}\text{V}_{40}@\text{Ti}_{20}$ -Probe im Vergleich zu der trägerfreien Probe  $\text{Cu}_{50}\text{V}_{50}$  und der geträgerten Probe  $\text{Cu}_{20}\text{V}_{20}@\text{Ti}_{60}$  (vgl. DSC-Ergebnisse). Werden die Kristallitgrößen von  $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  in Tabelle 18 betrachtet, so zeigen die Ergebnisse mit sinkender Beladung eine geringer werdende Kristallitgröße an, die schon bei den thermogravimetrischen Messungen vermutet wurde und somit bestätigt werden kann.

Tabelle 18: Durch Rietveldverfeinerung bestimmte kristalline Phasenanteile der enthaltenen Phasen und Kristallitgrößen von  $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  der trägerfreien Probe und geträgerten Proben des Systems  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_k\text{Ti}_{100-k}$  (P) in Abhängigkeit der Beladung. „t- $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ “ und „m- $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ “ entsprechen der triklinen bzw. monoklinen Phase von  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ; eingeklammerte Kristallitgröße wird nicht zur Betrachtung herangezogen.

$k(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})$ [mol%]	$\beta$ - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$	$\alpha$ - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$	m- $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$	t- $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [m%]	$\text{CuV}_2\text{O}_6$	Anatas	Rutil	Kristallitgröße [nm]
100	90,6±0,4	0,4±0,1	4,8±0,2	2,3±0,2	1,9±0,3	-	-	194±2
80	72,8±0,3	-	-	5,5±0,2	-	18,0±0,2	3,8±0,2	117±1
40	33,5±0,2	-	-	1,6±0,2	-	52,8±0,2	12,1±0,1	59±1
20	12,7±0,2	-	-	-	-	70,8±0,2	16,6±0,1	38±1
10	1,8±0,1	-	-	-	-	80,9±0,2	17,3±0,1	(120±27)
1	-	-	-	-	-	83,9±0,1	16,1±0,1	-

In Abbildung 96 (links) ist das Phasenverhältnis der  $\text{TiO}_2$ -Modifikationen Rutil und Anatas in Abhängigkeit der  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ -Beladung (0,1-80 mol%) wiedergegeben. Zu erkennen ist ein tendenzieller Anstieg des Rutil/Anatas-Verhältnisses in einem Beladungsbereich von 0,1-40 mol% (80 mol% wird aufgrund der erhöhten Fehlerbelastung nicht mit in die Betrachtung einbezogen). Unter der Annahme, dass es bei der durchgeführten Synthese im ersten Schritt zur Zersetzung des  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$  bzw. des  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  zu  $\text{CuO}$  bzw.  $\text{V}_2\text{O}_5$  kommt, welche anschließend in einer Festkörperreaktion zu  $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  reagieren, könnte ein mit steigender Beladung erhöhter intermediärer  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Anteil zur beschleunigten Modifikationstransformation beitragen (siehe Einleitung 1.4.3.6.1 und 1.4.3.6.4). Die Betrachtung des Kristallitgrößenverlaufs in einen Beladungsbereich von 0,1-80 mol% (Abbildung 96 (rechts)) lässt eine Zunahme der Kristallinität beider  $\text{TiO}_2$ -Modifikationen erkennen. So weist Rutil eine maximale mittlere Kristallitgröße von ca. 60 nm bei einer Beladung von 1 mol% auf, während eine maximale mittlere Kristallitgröße von Anatas bei 20 mol% mit ca. 41 nm vorgefunden werden kann. Die erhöhten Fehler bei der Anatas-Kristallitgrößenbestimmung gegenüber der von Rutil sprechen für eine geringe Signifikanz der beobachteten Kristallitgrößenänderung von Anatas und sollten daher lediglich als Trend angesehen werden.

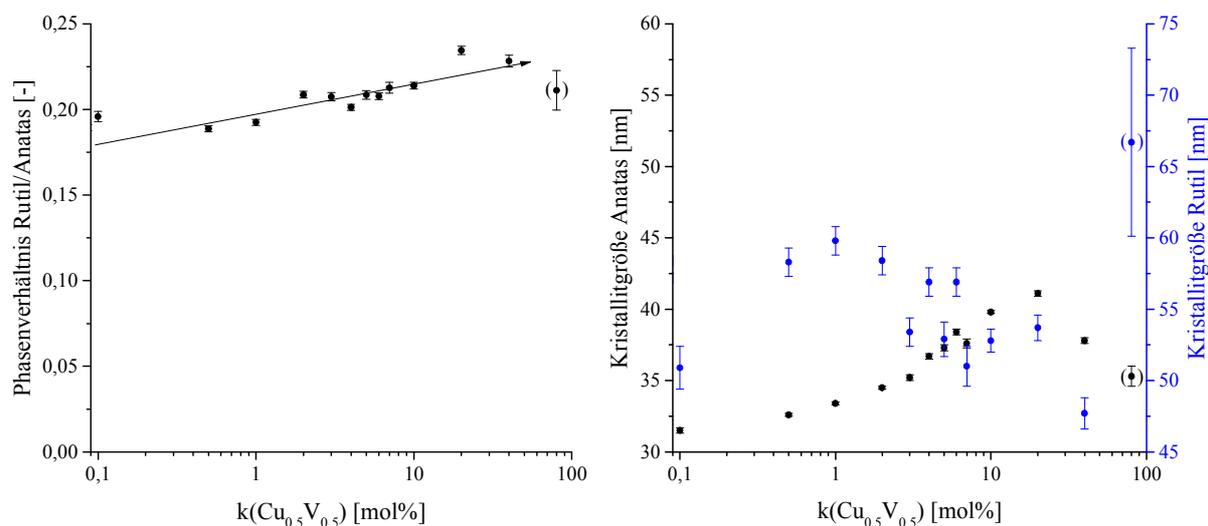


Abbildung 96: Phasenverhältnis der  $\text{TiO}_2$ -Modifikationen Rutil/Anatas (links) und Kristallitgrößen der Trägermodifikationen Anatas (schwarz) und Rutil (blau) des  $\text{TiO}_2$ -Trägers (rechts) nach Kalzination bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$  des Systems  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_k\text{Ti}_{100-k}$  (P) in Abhängigkeit der  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ -Beladung; eingeklammerte Messwerte dienen lediglich der Vollständigkeit, werden jedoch nicht in die Betrachtungen mit einbezogen.

Röntgenographische Untersuchungen und anschließende Rietveldverfeinerungen der gering beladenen Proben  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_k\text{Ti}_{100-k}$  mit  $k=0,1-7$  zeigen ausschließlich Reflexe der Trägerphasen Anatas und Rutil. Signifikante Änderungen in den Gitterparametern der  $\text{TiO}_2$ -Modifikationen gegenüber dem nicht imprägnierten Träger können nicht beobachtet werden, sodass ein teilweiser Einbau der Aktivkomponenten in das Gitter als unwahrscheinlich erscheint.

Die röntgenographischen Charakterisierungen zeigen, dass die Identifizierung einer katalytisch aktiven Phase im niedrig beladenen Bereich, begründet auf amorph bzw. fein dispergiertem Vorliegen der Phase(n) auf dem  $\text{TiO}_2$ -Träger, nicht zu verwirklichen ist. Dies erschwert, v. a. in Anbetracht der erhöhten katalytischen Umsätze in einem Beladungsbereich um 3 mol% (siehe Abbildung 97), die Aufklärung. Somit kann aufgrund der durchgeführten Charakterisierungen, Analysen und Berechnungen für die Beladungsreihe  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_k@\text{Ti}_{100-k}$  lediglich vermutet werden, dass die hier vorliegende Hauptphase  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  die katalytisch aktive darstellt.

In Analogie zu dem in der Einleitung (vgl. 1.4.3.6.4) vorgestellten  $\text{FeVO}_4$ -System ist eine Zersetzung des  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  in aktive  $\text{VO}_x$ -Spezies und Cu-Oxid während des Kalzinationsprozesses denkbar.<sup>[433]</sup> Der inkongruente Schmelzvorgang der in der Einleitung vorgestellten Reinphase  $\text{FeVO}_4$  tritt bei einer Temperatur von ca.  $860\text{ }^\circ\text{C}$  auf. Eine beginnende Zersetzung in  $\text{VO}_x$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  des geträgerten  $\text{FeVO}_4$  konnte jedoch schon indirekt bereits ab einer Temperatur von ca.  $575\text{ }^\circ\text{C}$  (10 h) röntgenographisch nachgewiesen werden. Beachtet man die um ca.  $90\text{ }^\circ\text{C}$  geringere Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur der Reinphase  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  gegenüber  $\text{FeVO}_4$ , so ist auch bei den geträgerten  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_k@\text{Ti}_{100-k}$ -Proben die Bildung aktiver  $\text{VO}_x$ -Spezies bei der gewählten Kalzinationstemperatur von  $500\text{ }^\circ\text{C}$  denkbar. Indizien hierfür könnten u. a. das Trägermodifikationsverhältnis und die nicht identifizierten Schwingungsbanden sein, jedoch sind weitere Untersuchungen hinsichtlich der aktiven Spezies bzw.

Phase(n) mittels geeigneter Methoden notwendig. Da der Fokus der Arbeit nicht auf der Aufklärung der aktiven Spezies bzw. der Aufstellung eines Reaktionsmechanismus liegt, sondern der Aufbau einer Versuchsanlage, die Optimierung des *HT*-Screenings sowie die Entwicklung eines neuartigen Katalysators die Schwerpunkte darstellen, sind dies Herausforderungen für zukünftige Arbeiten.

In Abbildung 97 sind die konventionell erhaltenen DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der synthetisierten Proben (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>k</sub>@Ti<sub>100-k</sub> (P) in Abhängigkeit der Aktivkomponentenbeladung  $k(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})$  und der Temperatur zwischen 175 °C und 325 °C in Form eines farbkodierten Konturdiagramms (Interpolationsmethode siehe experimenteller Teil Abschnitt 2.5) wiedergegeben. Die Minima der Konturlinien lassen erkennen, dass die Probe mit einer Beladung von  $k=3$  (Cu<sub>1,5</sub>V<sub>1,5</sub>@Ti<sub>97</sub>) das beste NO<sub>x</sub>-Reduktionsvermögen über den gesamten Temperaturbereich aufweist. In einem Beladungsfenster zwischen  $0,1 \leq k < 3$  kann, insbesondere bis  $k=1$ , ein steiler Anstieg des NO<sub>x</sub>-Umsatzes mit zunehmender Beladung beobachtet werden. Beladungen zwischen  $3 < k \leq 10$  zeigen sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Temperaturen eine erhebliche Abnahme der Aktivität. Für  $k$ -Werte  $> 10$  kommt es in Abhängigkeit der Beladung zu einem weniger signifikanten Abfall der Aktivität, welcher jedoch bei hohen Temperaturen im Vergleich zu niedrigen Temperaturen stärker ausgeprägt ist. Die trägerfreie Probe ( $k=100$ ) lässt über den gesamten Temperaturbereich lediglich äußerst geringe NO<sub>x</sub>-Umsätze erkennen.

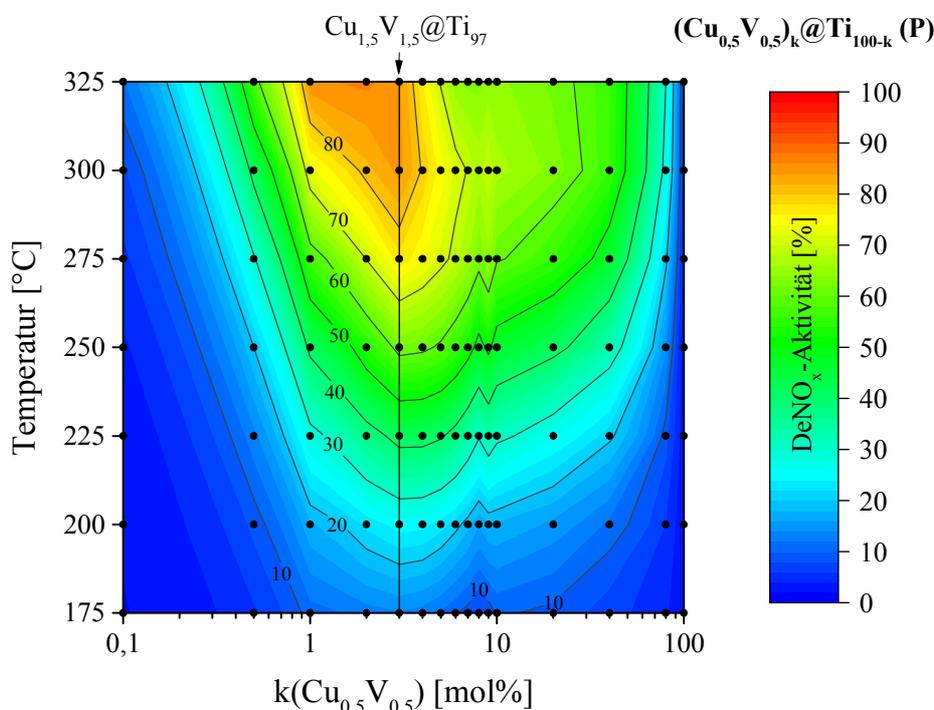


Abbildung 97: Farbkodierte Darstellung der konventionellen DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten des Systems (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>k</sub>@Ti<sub>100-k</sub> (P) in Abhängigkeit der Temperatur und Trägerbeladung  $k(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})$ ; schwarze Punkte geben Messpunkte wieder; Cu<sub>1,5</sub>V<sub>1,5</sub>@Ti<sub>97</sub> durch senkrechte Linie gekennzeichnet.

Abbildung 98 stellt die NO-Umsätze der Beladungsreihe in Abhängigkeit der Aktivkomponentenbeladung  $k(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})$  und der Temperatur zwischen 175 °C und 325 °C dar. Zum einen können gegenüber Abbildung 97 erhöhte Umsätze und zum anderen eine leichte Verschiebung der Maximalumsätze zu höheren  $k$ -Werten im oberen Temperaturbereich beobachtet werden. Die besten NO-Umsätze über den untersuchten Temperaturbereich können für  $k$ -Werte zwischen  $3 \leq k \leq 5$  identifiziert werden. Die Unterschiede zwischen NO- und  $\text{NO}_x$ -Umsatz ergeben sich durch die Formation von  $\text{N}_2\text{O}$ .

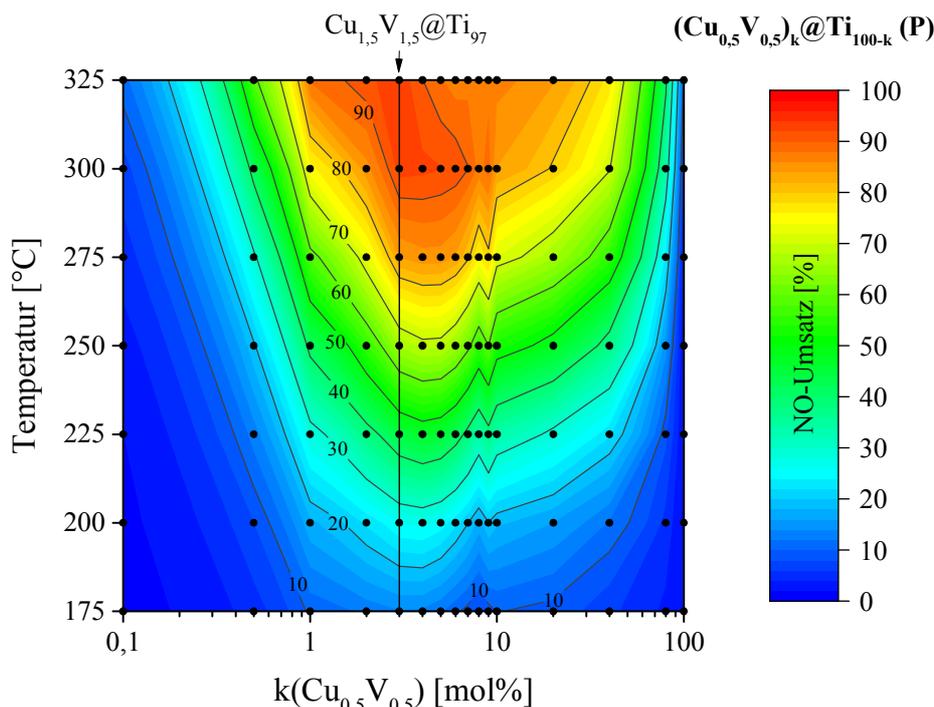


Abbildung 98: Farbkodierte Darstellung des konventionellen NO-Umsatzes des Systems  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_k@Ti_{100-k}(\text{P})$  in Abhängigkeit der Temperatur und Trägerbeladung  $k(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})$ ; schwarze Punkte geben Messpunkte wieder;  $\text{Cu}_{1,5}\text{V}_{1,5}@Ti_{97}$  durch senkrechte Linie gekennzeichnet.

Die mittels  $\text{N}_2$ -Physisorptionsmessung erhaltenen spezifischen Oberflächen und die dazugehörigen  $\text{DeNO}_x$ -Werte bei 300 °C in Abhängigkeit der Beladung sind in Abbildung 99 wiedergegeben. Illustriert wird eine Auswahl an Beladungswerten, da nicht für alle Proben die Oberfläche bestimmt wurde. Wird der Verlauf der Oberfläche mit zunehmender Beladung betrachtet, so lässt sich bis auf die  $k$ -Werte vier und fünf ein annähernd linearer Verlauf erkennen, der bei  $k=0,5$  mit ca.  $60 \text{ m}^2/\text{g}$  beginnt und bei der trägerfreien Probe mit ca.  $7 \text{ m}^2/\text{g}$  endet. Der Wiederanstieg der Oberfläche bei  $k=4$  und  $k=5$  in Abbildung 99 kann entweder durch Bildung von „Kristallinseln“, wodurch es zu einem Wiederanstieg der Oberfläche kommen würde, erklärt werden oder durch eventuell vorliegende Messfehler. Ein direkter Zusammenhang zwischen Aktivität und Oberfläche kann bei kleinen  $k$ -Werten bis  $k=3$  (bzw.  $k=5$ ) nicht erkannt werden, während die beobachtete Aktivitätsabnahme bei großen  $k$ -Werten auf einen Verlust der katalytischen Oberfläche zurückzuführen ist.

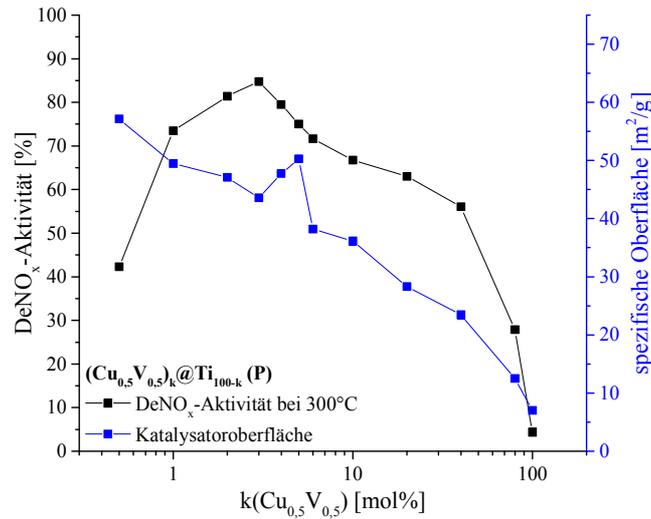


Abbildung 99: Konventionelle DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten bei 300 °C und mittels N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung erhaltene spezifische Oberflächen des Systems  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_k@Ti_{100-k} \text{ (P)}$  in Abhängigkeit der Trägerbeladung  $k(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})$ .

Die in Abbildung 97 und Abbildung 98 beobachteten Unterschiede in den NO- und NO<sub>x</sub>-Umsätzen sind graphisch in Abbildung 100 zusammengefasst. Hierbei wurden die Differenzen der beiden Umsätze auf den jeweiligen NO-Umsatz bei der entsprechenden Reaktionstemperatur nach Gleichung (80) normiert.

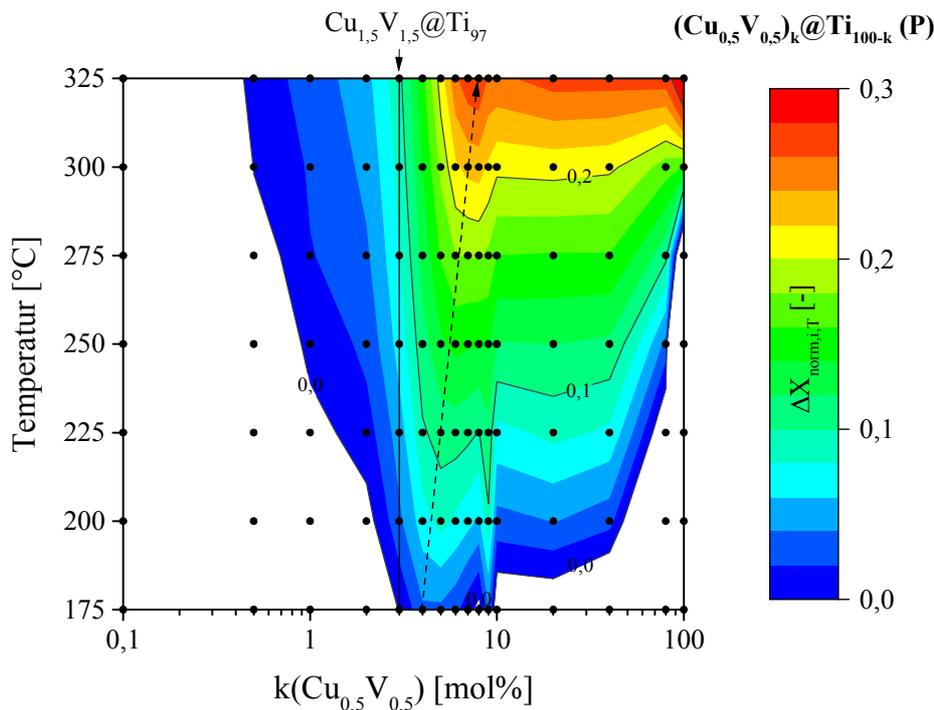


Abbildung 100: Farbkodierte auf den konventionellen NO-Umsatz normierte Umsatzdifferenzen des Systems  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_k@Ti_{100-k} \text{ (P)}$  in Abhängigkeit der Temperatur und Trägerbeladung  $k(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})$ ; schwarze Punkte geben Messpunkte wieder;  $\text{Cu}_{1,5}\text{V}_{1,5}@Ti_{97}$  durch senkrechte Linie gekennzeichnet.

Die farblosen Bereiche stellen negative Werte dar und ergeben sich aus den im Eduktgas enthaltenen geringen Mengen NO<sub>2</sub> bzw. aus der nicht-selektiven NH<sub>3</sub>-Oxidation. Generell kann eine mit der Temperatur ansteigende Umsatzdifferenz beobachtet werden. Die größten Ab-

weichungen zwischen NO- und NO<sub>x</sub>-Umsatz über den gesamten Temperaturbereich ergeben sich zwischen  $4 \leq k \leq 8$ . In diesem Bereich kommt es zu sehr guten NO-Umsätzen, welche jedoch gleichzeitig von einer verstärkten N<sub>2</sub>O-Bildung begleitet werden. Eine Beladungsabhängigkeit der normierten Umsatzdifferenz kann zwischen ca.  $0,5 \leq k \leq 7$  vorgefunden werden, während für Werte  $10 \leq k \leq 40$  eine äußerst geringe Abhängigkeit beobachtet wird.

Es konnte für auf TiO<sub>2</sub> geträgerte V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Katalysatoren gezeigt werden, dass maximale katalytische Aktivitäten durch Formation einer theoretisch möglichen Monolage ( $N = 1 \triangleq N_m$ ) der Aktivkomponente auf dem Träger erreicht werden können.<sup>[304]</sup> Bei einer ausreichenden Anzahl an Molekülen, welche notwendig ist, um eine abgeschlossene Monolage ( $N_m$ ) bilden zu können, muss es jedoch nicht zwingend zur Ausbildung dieser kommen. Bei einem Wert von  $N=1$  besteht des Weiteren u. a. die Möglichkeit der Formation von Kristalliten oder der einer festen Lösung von Aktivkomponente und Trägersubstanz.<sup>[508-510]</sup>

Hengstum *et al.*<sup>[511]</sup> fanden für die Bildung exakt einer Monolage von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durch Adsorptionsversuche eine Konzentration von 0,145 g/m<sup>2</sup>. Hieraus leitet sich folgende Relation ab:

$$N_{\text{Hengstum}} = \frac{\omega_{\text{V}_2\text{O}_5}}{0,145 \text{ g/m}^2 \cdot A} \quad (61)^{[511]}$$

$N_{\text{Hengstum}}$ : Zahl der theoretischen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Lagen nach Hengstum [-]

$\omega_{\text{V}_2\text{O}_5}$ : Massenanteil V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [-]

A: Spezifische Oberfläche der geträgerten Proben [m<sup>2</sup>/g]

Auch Mori *et al.*<sup>[512]</sup> berechneten die Lagen von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, wobei hier die Berechnung nach Gleichung (62) über kristallographische Daten erfolgte. Die in Gleichung (61) und (62) angegebene spezifische Oberfläche A entspricht laut Hengstum *et al.* und Mori *et al.* der Oberfläche der geträgerten Proben und nicht der des reinen Trägers.

$$N_{\text{Mori}} = \frac{N_A \cdot x \cdot \sigma(\text{V}_2\text{O}_5)}{(x \cdot M(\text{V}_2\text{O}_5) + (1 - x) \cdot M(\text{Träger})) \cdot A} \quad (62)^{[512]}$$

$N_{\text{Mori}}$ : Zahl der theoretischen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Lagen nach Mori [-]

$N_A$ : Avogadro-Konstante  $6,022 \cdot 10^{23}$  [1/mol]

x: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Molenbruch [-]

$\sigma(\text{V}_2\text{O}_5)$ : Platzbedarf einer V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Einheit  $20,6 \cdot 10^{-20}$  [m<sup>2</sup>]

$M(\text{V}_2\text{O}_5)$ : Molmasse V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [g/mol]

$M(\text{Träger})$ : Molmasse Träger [g/mol]

Die Rietveldverfeinerungen der (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>k</sub>@Ti<sub>100-k</sub> (P)-Proben (Tabelle 18) ergaben als kristalline Hauptphase  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> mit einem Massenanteil von bis zu 90,6 m%. Im Folgenden soll überprüft werden, ob die maximale DeNO<sub>x</sub>-Aktivität der Probe Cu<sub>1,5</sub>V<sub>1,5</sub>@Ti<sub>97</sub> (P) (siehe Abbildung 97) eventuell auf die Ausbildung einer theoretisch möglichen Monolage an  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> zurückzuführen ist. Unter Annahme eines vollständigen Umsatzes und der Bildung des  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> unter den gegebenen Synthesebedingungen werden zur Berechnung der

$\beta$ -Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lagen die Gleichungen nach Hengstum *et al.* bzw. Mori *et al.* modifiziert. Hierbei wird bei der Modifikation der Hengstum-Formel die Konzentration an  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> mit  $7,63 \cdot 10^{-2} \text{ g/m}^2$  angenommen (Verhältnis der molaren Massen des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und des  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bei annähernd gleicher Dichte). Die Formel von Mori *et al.* wird durch Substitution der molaren Masse von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Träger durch die der molaren Massen von Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und TiO<sub>2</sub> transformiert. Aufgrund einer Vielzahl von möglichen Orientierungen der  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Elementarzelle auf der Trägeroberfläche und keiner bekannten Vorzugsorientierung, soll sich bei der Berechnung des  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Platzbedarfes auf die durch die Vektoren a, b und c aufgespannten Flächen ab ( $61,6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ ), bc ( $80,8 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ ) und ac ( $72,7 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ ) der Elementarzelle beschränkt und somit ein mittlerer Platzbedarf  $\bar{\sigma}$  von  $71,7 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  angenommen werden. Hieraus ergeben sich die modifizierten Gleichungen (63) bzw. (64). Zur Berechnung der Zahl der Lagen wird zum einen, analog der Vorgabe der Autoren, die spezifische Oberfläche der jeweiligen geträgerten Probe ( $N_{\text{Hengstum,CuV}}$  bzw.  $N_{\text{Mori,CuV}}$ ) und zum anderen die des reinen nicht imprägnierten Trägers mit  $57 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $N_{\text{Hengstum,CuV,T}}$  bzw.  $N_{\text{Mori,CuV,T}}$ ) herangezogen.

$$N_{\text{Hengstum,CuV,(T)}} = \frac{\omega_{\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7}}{7,63 \cdot 10^{-2} \text{ g/m}^2 \cdot A_{\text{(T)}}} \quad (63)$$

$N_{\text{Hengstum,CuV,(T)}}$ : Zahl der theoretischen  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lagen nach Hengstum [-]

$\omega_{\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7}$ : Massenanteil Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [-]

$A_{\text{(T)}}$ : Spezif. Oberfläche der geträgerten Proben bzw. des nicht imprägnierten Trägers [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]

$$N_{\text{Mori,CuV,(T)}} = \frac{N_A \cdot x_{\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7} \cdot \bar{\sigma}(\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7)}{(x_{\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7} \cdot M(\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7) + (1 - x_{\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7}) \cdot M(\text{TiO}_2)) \cdot A_{\text{(T)}}} \quad (64)$$

$N_{\text{Mori,CuV,(T)}}$ : Zahl der theoretischen  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lagen nach Mori [-]

$x_{\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7}$ : Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Molenbruch [-]

$\bar{\sigma}(\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7)$ : Mittlerer Platzbedarf einer  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Einheit  $71,7 \cdot 10^{-20} \text{ [m}^2\text{]}$

$M(\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7)$ : Molmasse Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [g/mol]

$M(\text{TiO}_2)$ : Molmasse TiO<sub>2</sub> [g/mol]

Die mit den Gleichungen (63) und (64) berechnete Anzahl der  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lagen ist in Tabelle 19 für Werte zwischen  $0,5 \leq k(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}) \leq 6$  wiedergegeben. Zu erkennen ist zum einen eine gute Übereinstimmung zwischen  $N_{\text{Hengstum,CuV,(T)}}$  und  $N_{\text{Mori,CuV,(T)}}$  sowie eine Zunahme der Zahlenwerte mit steigender Beladung des Trägers. Eine annähernd vollständige Monolage des Pyrovanadats wird jeweils bei ca.  $k(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})=3$  mit  $N_{\text{Hengstum,CuV}}=0,96$  bzw.  $N_{\text{Mori,CuV}}=0,93$  erreicht und sollte laut Theorie zu einer maximalen SCR-Aktivität führen. Die DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten in Abbildung 97 zeigen bei dem genannten molaren Anteil von 3 mol% die höchsten Werte. Hingegen zeigen die mittels der spezifischen Oberfläche des reinen Trägers berechneten Werte erst bei  $k(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})=4$  eine mögliche, annähernd vollständige Bedeckung der Trägeroberfläche mit  $N_{\text{Hengstum,CuV,T}}=0,98$  bzw.  $N_{\text{Mori,CuV,T}}=0,95$ .

Grund für die Maximalaktivität bei  $N_{\dots\text{CuV}}=1$  ist die maximale Anzahl an terminalen V=O-Bindungen pro Quadratmeter Katalysatoroberfläche durch die Entstehung zweidimensionaler Metavanadat-Strukturen, die für die  $\text{NH}_3$ -SCR essenziell sind.<sup>[295]</sup> Hierzu kommt es, sobald eine Monolage erreicht wird. Des Weiteren zeigen diese Strukturen eine erhöhte Aktivität gegenüber den isolierten monomeren Spezies<sup>[513]</sup> ( $k < 3$ ), welche eine geringere Anzahl an endständigen V=O-Bindungen aufweisen und keine binären Aktivzentren aufweisen. Der Aktivitätsanstieg zwischen  $k=0,5$  und  $k=2$  kann durch die stetige Zunahme mono- und oligomerer Vanadyl-Spezies erklärt werden. Die Aktivitätsabnahme bei Werten größer drei ist auf dem Abbau terminaler Gruppen und Ausbildung dreidimensionaler kristalliner Strukturen bei gleichzeitigem Verlust an spezifischer Oberfläche (siehe Abbildung 99) begründet und führt somit zu einer Verringerung der SCR-Aktivität.<sup>[514, 515]</sup> Die Neuberechnung von  $N_{\dots\text{CuV}}$  für die  $k$ -Werte vier und fünf (siehe Tabelle 19 Werte in Klammern) unter Annahme einer Linearität der spezifischen Oberflächen in Abhängigkeit der Beladung zeigt, dass diese beiden Werte weiterhin zwischen Mono- und Bilayer liegen würden und stellen daher keinen direkten Widerspruch zu den modifizierten Gleichungen (63) und (64), sondern einen Messfehler dar. Ein Vergleich von Tabelle 17 und Tabelle 19 lässt erkennen, dass es zwischen  $k=5$  und  $k=6$  zu einem Abschluss eines theoretischen Bilayers kommt, gleichzeitig weisen die ICP-OES-Ergebnisse zwischen diesen beiden Beladungen einen sprunghaften Anstieg des Cu/V-Verhältnisses auf.

Tabelle 19: Berechnete Anzahl an theoretischen  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ -Lagen des Systems  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_k@\text{Ti}_{100-k}$  (P) für  $k$ -Werte von 0,5-6 unter Verwendung der modifizierten Gleichung (63) bzw. Gleichung (64) in Abhängigkeit der  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ -Beladung; die Werte wurden unter Zuhilfenahme der spezifischen Oberfläche der geträgerten Proben ( $N_{\dots\text{CuV}}$ ) bzw. des reinen nicht imprägnierten Trägers ( $N_{\dots\text{CuV,T}}$ ) berechnet; Werte in Klammern stellen Werte unter Annahme eines linearen Verlaufs der spezifischen Oberfläche bei den Beladungen  $k=5$  und  $k=6$  dar. Grau hervorgehoben sind Werte einer annähernd vollständigen theoretischen Monolage.

$k(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})$ [mol%]	0,5	1	2	3	4	5	6
$N_{\text{Hengstum,CuV}}$ [-]	0,12	0,28	0,59	0,96	1,17 (1,36)	1,39 (1,75)	2,19
$N_{\text{Mori,CuV}}$ [-]	0,12	0,27	0,57	0,93	1,13 (1,31)	1,34 (1,68)	2,11
$N_{\text{Hengstum,CuV,T}}$ [-]	0,12	0,25	0,49	0,73	0,98	1,22	1,47
$N_{\text{Mori,CuV,T}}$ [-]	0,12	0,24	0,47	0,71	0,95	1,18	1,42

Anhand der in Kapitel 3.7.3 durchgeführten Analysen und Charakterisierungen der Beladungsreihe  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_k@\text{Ti}_{100-k}$  (P) lassen sich folgende Erkenntnisse zusammenfassen. Die ATR-IR-Untersuchung der trägerfreien Probe  $\text{Cu}_{50}\text{V}_{50}$  zeigte charakteristische Schwingungsbanden der vermuteten Vanadatphase  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , welche mit sinkender Beladung des Trägers zurückgingen. Gering beladene Proben ließen das Auftreten neuer nicht identifizierbarer, u. U. durch den Träger beeinflusste, Schwingungsbanden erkennen. Die TGA/DSC-Ergebnisse der gleichen trägerfreien Probe wiesen, aufgrund unerwarteter Signale für  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  auf Verunreinigung durch weitere Cu-V-O-Phasen hin, welche durch röntgenographische Analysen eindeutig identifiziert und quantifiziert werden konnten. Sowohl die ATR-IR- als auch die

TGA/DSC-Ergebnisse gaben keinen Hinweis auf vorhandenes  $V_2O_5$ . Mit geringer werdender Beladung gestaltet sich die Phasenanalyse als schwierig, sodass lediglich angenommen werden kann, dass  $\beta\text{-Cu}_2V_2O_7$  als Hauptphase des geträgerten Bestandteils die katalytisch aktive Phase darstellt. Durch Testung der DeNO<sub>x</sub>-Aktivität konnte einerseits eine Beladungs- andererseits eine Oberflächenabhängigkeit beobachtet und eine maximale Aktivität des Systems  $(Cu_{0,5}V_{0,5})_k@Ti_{100-k}$  (P) bei einer Beladung von  $k=3$  mol% festgestellt werden. Berechnungen der Zahl der  $\beta\text{-Cu}_2V_2O_7$ -Lagen ließen bei dieser Beladung einen Wert von ca. 1 erkennen, sodass die maximalen Aktivitäten der Probe  $Cu_{1,5}V_{1,5}@Ti_{97}$  (P) vermutlich auf die Ausbildung einer theoretisch möglichen  $\beta\text{-Cu}_2V_2O_7$ -Monolage zurückzuführen sind.

### 3.8 Zweite Generation

Wie Abschnitt 3.7.2 zeigte, wurden die Systeme  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@Ti_{99}$ ,  $\text{Ce}_1@Ti_{99}$ ,  $\text{Cr}_1@Ti_{99}$  und  $\text{Mn}_1@Ti_{99}$  als vielversprechende Proben identifiziert. Zur Fortführung der Entwicklung eines Katalysators wurden zwei unterschiedliche Wege gewählt. Einerseits soll die Kombination der genannten aktivsten Systeme in Abhängigkeit der Beladung des zusätzlichen Systems untersucht und andererseits das bisher aktivste System  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@Ti_{99}$  unter Hinzufügen eines weiteren Metalls aus dem Metall-Pool weiterentwickelt werden. Ersteres beinhaltet die Kombinationen  $\text{M}_1\text{M}^*_y@Ti_{99-y}$  ( $\text{M}, \text{M}^* = \text{Ce}, \text{Cr}, \text{Mn}; \text{M} \neq \text{M}^*$ ),  $\text{M}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_y@Ti_{99-y}$  ( $\text{M} = \text{Ce}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ) und  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{M}^*_y@Ti_{99-y}$  ( $\text{M}^* = \text{Ce}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ) und kann in die folgenden Subsysteme untergliedert werden, wobei  $y=0; 0,1; 1$  und  $2$  entspricht:

- $\text{Cr}_1\text{M}^*_y@Ti_{99-y}$  (P) ( $\text{M}^* = \text{Ce}, \text{Mn}$ ) und  $\text{Cr}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_y@Ti_{99-y}$  (P)
- $\text{Mn}_1\text{M}^*_y@Ti_{99-y}$  (P) ( $\text{M}^* = \text{Ce}, \text{Cr}$ ) und  $\text{Mn}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_y@Ti_{99-y}$  (P)
- $\text{Ce}_1\text{M}^*_y@Ti_{99-y}$  (P) ( $\text{M}^* = \text{Cr}, \text{Mn}$ ) und  $\text{Ce}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_y@Ti_{99-y}$  (P)
- $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{M}^*_y@Ti_{99-y}$  (P) ( $\text{M}^* = \text{Ce}, \text{Cr}, \text{Mn}$ )

Im zweiten Teil der zweiten Generation (siehe 3.8.2) soll das System  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@Ti_{99}$  unter Hinzufügen eines weiteren Metalls optimiert werden. Hierbei ergeben sich die Systeme  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{M}'_y@Ti_{99-y}$ , wobei  $\text{M}'$  ( $\text{M}' \in \text{M}'$ ) eine Auswahl der in Abbildung 72 illustrierten Elemente darstellt, die mit einem molaren Anteil von  $y=0,1$  und  $1$  eingesetzt werden sollen. Die in den folgenden Kapiteln dargestellten Proben wurden ausschließlich über die in Abschnitt 3.5.1 beschriebene PTFE-Synthesemethode erhalten. Auf ein *HT*-Screening der synthetisierten Proben wurde verzichtet, sodass in den Kapiteln 3.8.1.1-3.8.1.5 ausschließlich die mittels Strömungsrohr erhaltenen Aktivitäten wiedergegeben sind.

#### 3.8.1 Kombination der Aktivkomponenten untereinander

##### 3.8.1.1 Die Systeme $\text{Cr}_1\text{M}^*_y@Ti_{99-y}$ (P) ( $\text{M}^* = \text{Ce}, \text{Mn}$ ) und $\text{Cr}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_y@Ti_{99-y}$ (P)

Das CrV-System zeigte bei der Variation der Zusammensetzung von 0-1 mol% (vgl. 3.7.2.1) mit zunehmendem Cr/V-Verhältnis kontinuierlich abnehmende  $\text{NO}_x$ -Umsätze bei gleichzeitigem NO-Umsatzanstieg. Diese Divergenz war v. a. im Hochtemperaturbereich signifikant und wurde auf eine verstärkte  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung (NSCR, nichtselektive  $\text{NH}_3$ -Oxidation) zurückgeführt. In Anbetracht der alleinigen Existenz von NO im Eduktgas als Stickoxid neben  $\text{NH}_3$  und  $\text{O}_2$  und einem erheblichen NO-Umsatz der Probe, wurde u. a.  $\text{Cr}_1@Ti_{99}$  als potentieller Katalysator zur Weiterentwicklung gewählt. Durch die Kombination von Cr mit den genannten aktiven Systemen soll ein positiver Einfluss dieser auf das Basissystem bzgl. eines u.U. verbesserten  $\text{NO}_x$ -Umsatzes untersucht werden. Als interessanteste Systeme zur Verbesserung der  $\text{DeNO}_x$ -Aktivität erscheinen Ce und  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ , da diese mit einer sehr hohen Aktivität NO annähernd quantitativ zu  $\text{N}_2$  umsetzten. Die mittels Strömungsrohr erhaltenen Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 101 wiedergegeben. Dargestellt ist der NO-Umsatz in

## Ergebnisse und Diskussion – Zweite Generation

Abhängigkeit der DeNO<sub>x</sub>-Aktivität der Systeme Cr<sub>1</sub>M<sub>y</sub><sup>\*</sup>@Ti<sub>99-y</sub> (P) (M<sup>\*</sup>=Ce, Mn) und Cr<sub>1</sub>(Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> (P) über einen Temperaturbereich von 175-325 °C. Schwarz bzw. grün gekennzeichnet ist die Basis Cr<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> bzw. das bisher aktivste System Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub>, welche als Orientierungshilfen dienen sollen. Jeder Punkt einer Kurve stellt den Messpunkt bei der jeweiligen Reaktionstemperatur dar, welche durch Pfeile miteinander verbunden sind (siehe Bsp. oben links anhand der Probe Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub>).

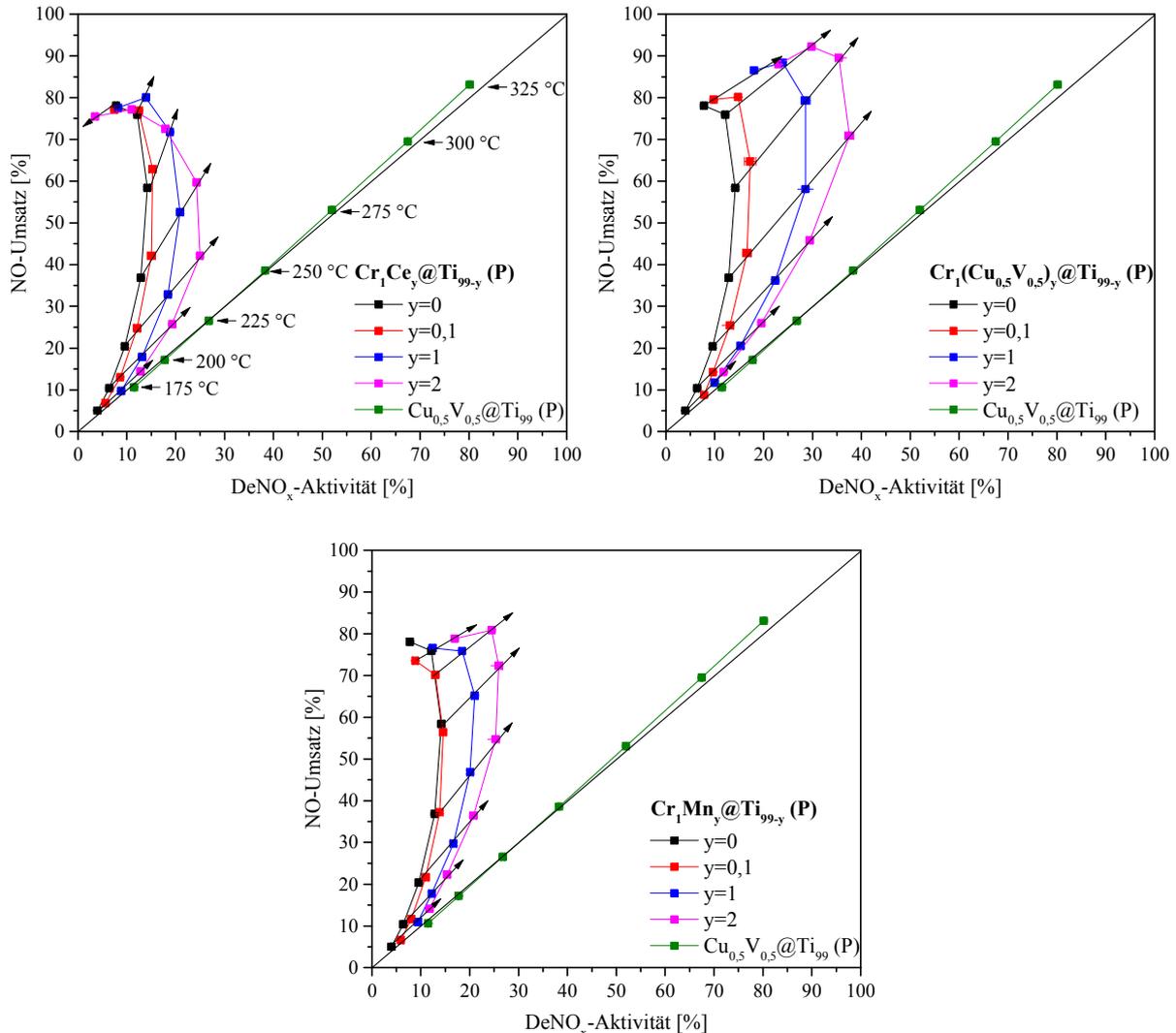


Abbildung 101: Auftragung der konventionell erhaltenen NO-Umsätze gegen die konventionellen DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der Systeme Cr<sub>1</sub>M<sub>y</sub><sup>\*</sup>@Ti<sub>99-y</sub> (P) (M<sup>\*</sup>=Ce (oben links), Mn (unten)) und Cr<sub>1</sub>(Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> (P) (oben rechts) in einem Temperaturbereich von 175-325 °C (Messpunkt stellt jeweilige Temperatur dar); schwarz (Cr<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P)) bzw. grün (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (P)) gekennzeichnet sind die Referenzen; Pfeile geben Auskunft über die Art und Stärke des Einflusses der zusätzlichen Komponente M<sup>\*</sup> bzw. Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub> auf die Basis Cr<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub>.

Abbildung 101 lässt erkennen, dass die Systeme durch die Kombination der Aktivkomponenten zwar teils sowohl erhöhte NO- als auch NO<sub>x</sub>-Umsätze gegenüber der Basis-Referenz Cr<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> aufweisen, jedoch der erhoffte positive Effekt einer signifikanten Verbesserung des Verhältnisses von NO- und NO<sub>x</sub>-Umsatz bei allen drei Systemen lediglich zu geringen Anteilen vorzufinden ist. Eine Verbesserung im niedrigen und mittleren Temperaturbereich ist allen

drei Systemen gemein. Insbesondere der Vergleich der Referenz  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@Ti_{99}$  zeigt, dass es immer noch zu einer signifikanten Formation von  $\text{N}_2\text{O}$  kommt, was die Kurvengestalt der Messergebnisse eindeutig wiedergibt.

Die eingezeichneten Pfeile geben Auskunft über die Art und Stärke des Einflusses der zusätzlichen Komponente auf die Basis  $\text{Cr}_1@Ti_{99}$ . Liegt die Steigung eines Pfeils nahe eins, so wachsen  $\text{NO}$ - und  $\text{NO}_x$ -Umsatz in Abhängigkeit der Zusammensetzung gleich schnell an. Liegt die Steigung über eins bzw. unter eins, so kommt es abhängig von dem jeweiligen Komponentenanteil zu einer zunehmenden bzw. verringerten Produktion an Stickoxiden ( $\text{N}_2\text{O}$ ) im Vergleich zur  $\text{Cr}_1@Ti_{99}$ -Basis. Dies darf nicht mit der Steigung innerhalb eines Kurvenverlaufs verwechselt werden, der lediglich eine Produktion an  $\text{NO}_x$  wiedergibt mit ausbleibendem Vergleich zu anderen Zusammensetzungen. Die Länge eines Pfeils repräsentiert die Stärke des jeweiligen Einflusses.

Festzuhalten ist, dass der Einfluss der hinzugefügten Komponenten bei den Systemen  $\text{Cr}_1\text{Ce}_y@Ti_{99-y}$  und  $\text{Cr}_1\text{Mn}_y@Ti_{99-y}$  mit Zunahme von  $y$  bei jeder Reaktionstemperatur bis auf wenige Ausnahmen im Temperaturbereich zwischen  $300\text{ °C}$  und  $325\text{ °C}$  linear verläuft. Der hier vorgefundene lineare Verlauf deutet auf das Ausbleiben von Verbindungsbildungen bei den vorliegenden Zusammensetzungen zwischen den eingesetzten Komponenten mit signifikant unterschiedlichen katalytischen Eigenschaften hin, sodass eine Koexistenz zweier Aktivphasen vermutet werden kann. Eine übereinstimmende Aktivität der meisten Zusammensetzungen des  $\text{Cr}_1\text{Ce}_y@Ti_{99-y}$ -Systems ( $\text{DeNO}_x$ -Aktivität  $\approx 12\%$ ,  $\text{NO}$ -Umsatz  $\approx 77\%$ ) bis auf  $\text{Cr}_1\text{Ce}_1@Ti_{98}$  kann bei  $300\text{ °C}$  vorgefunden werden.  $\text{Cr}_1\text{Ce}_1@Ti_{98}$  weist hier sowohl einen erhöhten  $\text{NO}$ - als auch  $\text{NO}_x$ -Umsatz auf.

Während  $\text{Cr}_1\text{Ce}_y@Ti_{99-y}$  v. a. im mittleren Temperaturbereich Verbesserungen zeigt, können diese bei  $\text{Cr}_1\text{Mn}_y@Ti_{99-y}$  und  $\text{Cr}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_y@Ti_{99-y}$  auch im Hochtemperaturbereich erkannt werden. Unterschiede zwischen  $\text{Mn}$  und  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}$  als zusätzliche Komponente ergeben sich in der Ausprägung ihres Einflusses auf die Basis  $\text{Cr}_1@Ti_{99}$ . Beide Systeme weisen ähnliche Steigungen der Pfeile nahe eins bei den jeweiligen Reaktionstemperaturen auf. Dies bedeutet, dass  $\text{NO}$ - und  $\text{NO}_x$ -Umsatz in gleicher Weise mit der Zusammensetzung ansteigen und es somit nicht zu einer vermehrten  $\text{NO}_x$ -Bildung kommt. Jedoch zeigt das  $\text{CuV}$ -System eine deutlich stärkere Ausprägung betreffend den positiven Einfluss. Die leicht geringer werdende Steigung der Pfeile bei  $300\text{ °C}$  bis  $325\text{ °C}$  weist auf eine im Vergleich zur Basis verringerte  $\text{N}_2\text{O}$  Produktion bezogen auf den  $\text{NO}$ -Umsatz hin. Das  $\text{Ce}$ -System zeigt den umgekehrten Fall. Hier kommt es mit zunehmender Reaktionstemperatur zwar zu einem größeren positiven Effekt mit Ansteigen des  $\text{Ce}$ -Gehalts bis hin in den mittleren Temperaturbereich, jedoch bei gleichzeitiger Zunahme der Steigung der Pfeile. Das heißt, dass es im oberen Temperaturbereich zu einer immer geringer werdenden positiven Wirkung des  $\text{Ce}$  kommt und die Reaktionsführung durch  $\text{Cr}$  übernommen wird. Dieser Effekt ist sehr deutlich bei  $\text{Cr}_1\text{Ce}_2@Ti_{97}$  zu erkennen. Hier liegt die  $\text{DeNO}_x$ -Aktivität sogar noch unter der der Basis, sodass sich der im mittleren Temperaturbereich anfänglich positive Effekt bei Temperaturen

über 300 °C in einen negativen Effekt umwandelt (Richtungsumkehr des Pfeils). Die Reaktionsdominanz im hohen Temperaturbereich ist bei den beiden anderen Systemen ebenfalls zu erkennen, jedoch deutlich geringer ausgeprägt.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass bei den Kombinationen durchaus positive Effekte beobachtet werden konnten, insbesondere bei  $\text{Cr}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_y@\text{Ti}_{99-y}$ , die jedoch hinsichtlich einer  $\text{DeNO}_x$ -Aktivitätssteigerung keine signifikante Verbesserung zeigten. Daher stellen die untersuchten Proben kein Alternativsystem zu dem aktivsten System  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@\text{Ti}_{99}$  dar. Jedoch konnten die schon hohen NO-Umsätze von  $\text{Cr}_1@\text{Ti}_{99}$  (Abbildung 90 (rechts)) deutlich gesteigert werden, sodass diese weit über denen der bisher aktivsten Probe liegen (siehe Anhang (6.1) Abbildung 140). Aufgrund der hier gezeigten Ergebnisse werden die Systeme  $\text{Cr}_1\text{M}^*_y@\text{Ti}_{99-y}$  ( $\text{M}^* = \text{Ce}, \text{Mn}$ ) und  $\text{Cr}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_y@\text{Ti}_{99-y}$  nicht weiter verfolgt.

### 3.8.1.2 Die Systeme $\text{Mn}_1\text{M}^*_y@\text{Ti}_{99-y}$ (P) ( $\text{M}^* = \text{Ce}, \text{Cr}$ ) und $\text{Mn}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_y@\text{Ti}_{99-y}$ (P)

Die Variation der Zusammensetzung (siehe Abschnitt 3.7.2.1) zeigte bei einem Mn-Anteil von 0,2 mol% ein Minimum der  $\text{DeNO}_x$ -Aktivität. Mit steigendem Mn-Gehalt konnte danach ein Wiederanstieg der Aktivität sowie eine zunehmende Divergenz zwischen  $\text{NO}_x$ - und NO-Umsatz ab einem Mn-Anteil von ca. 0,6 mol% beobachtet werden.  $\text{Mn}_1@\text{Ti}_{99}$  stellte sich aufgrund seiner gegenüber der  $\text{V}_1@\text{Ti}_{99}$ -Probe signifikant erhöhten  $\text{DeNO}_x$ -Aktivität als äußerst interessant dar. Die Mn-Systeme zeigten im Gegensatz zu den Cr-Systemen eine deutlich verringerte Umsatzdivergenz auf. Während diese im Hochtemperaturbereich als nicht vernachlässigbar verzeichnet werden konnte, lässt der Tieftemperaturbereich eine marginale Aufspaltung erkennen. Somit stellt Mn in der Form von  $\text{Mn}_1@\text{Ti}_{99}$  einen potentiellen Kandidaten zur Weiterentwicklung eines SCR-Katalysators dar.

Die mittels Strömungsrohr erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 102 wiedergegeben. Dargestellt ist die  $\text{DeNO}_x$ -Aktivität des jeweiligen Systems  $\text{Mn}_1\text{M}^*_y@\text{Ti}_{99-y}$  (P) ( $\text{M}^* = \text{Ce}, \text{Cr}$ ) bzw.  $\text{Mn}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_y@\text{Ti}_{99-y}$  (P) in Abhängigkeit der Temperatur von 175-325 °C. Schwarz bzw. grün gekennzeichnet sind die Basis  $\text{Mn}_1@\text{Ti}_{99}$  und das System  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@\text{Ti}_{99}$ .

Wird Abbildung 102 betrachtet, zeigt sich, dass das Hinzufügen von Cr mit zunehmendem Cr-Anteil verstärkt einen negativen Einfluss auf das  $\text{NO}_x$ -Reduktionsvermögen ausübt. Hingegen kann bei den beiden Systemen mit Ce und  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}$  eine Verbesserung der Aktivität beobachtet werden, wobei erst ein Ce-Gehalt von 1 mol% eine Steigerung des  $\text{NO}_x$ -Umsatzes über den gesamten Temperaturbereich von 5-11 % aufweist. Eine Erhöhung des Ce-Gehalts auf 2 mol% lässt keine signifikante Aktivitätssteigerung erkennen. Sowohl  $\text{Mn}_1\text{Ce}_1@\text{Ti}_{98}$  als auch  $\text{Mn}_1\text{Ce}_2@\text{Ti}_{97}$  führen von 175-275 °C zu gegenüber der  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@\text{Ti}_{99}$ -Referenz erhöhten Aktivitätswerten. Die Verwendung von  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}$  als zusätzliche Aktivkomponente zeigt bei einem Gehalt von 0,1 mol% lediglich geringe Verbesserungen gegenüber der Basis-Referenz  $\text{Mn}_1@\text{Ti}_{99}$ . Ein zehner- bzw. 20-facher Gehalt an  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}$  lässt signifikante Steigerungen über den gesamten Temperaturbereich erkennen. Beide Proben erreichen sogar Aktivitätswerte, die bis 300 °C deutlich über denen der  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@\text{Ti}_{99}$ -Referenz liegen.

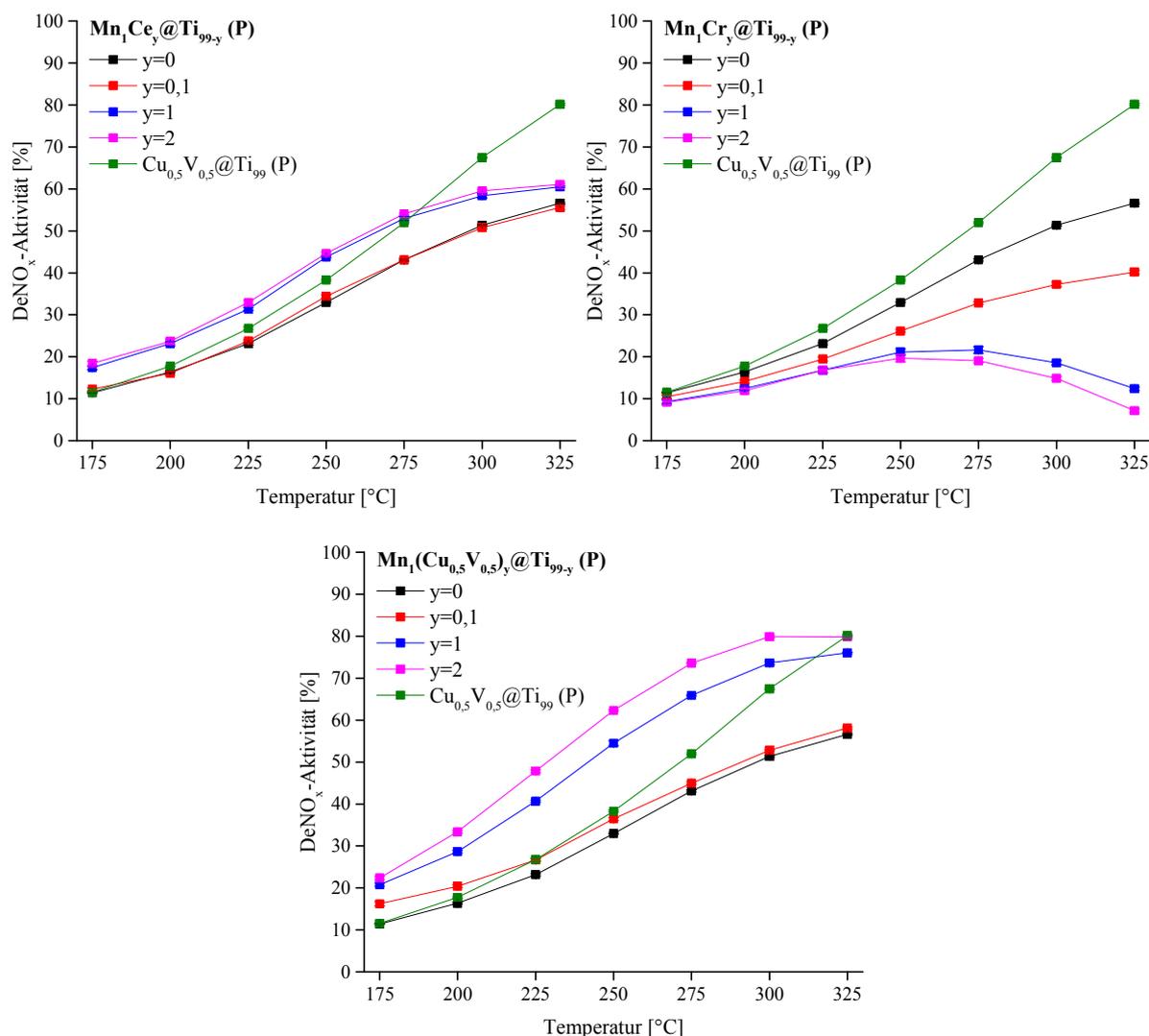


Abbildung 102: Konventionell erhaltene DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der Systeme Mn<sub>1</sub>M<sup>\*</sup><sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> (P) (M<sup>\*</sup>=Ce (oben links), Cr (oben rechts)) und Mn<sub>1</sub>(Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> (P) (unten) in Abhängigkeit der Temperatur in einem Temperaturbereich von 175-325 °C; schwarz (Mn<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P)) bzw. grün (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (P)) gekennzeichnet sind die Referenzen.

Der Einfluss von Ce und Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub> auf die Divergenz zwischen NO- und NO<sub>x</sub>-Umsatz im Vergleich zur Basis-Referenz (Gleichung (81) Anhang (6.1)) ist in Abbildung 103 wiedergegeben. Beide Komponenten zeigen einen Kurvenverlauf im negativen Bereich und somit positive Auswirkungen hinsichtlich der auftretenden Divergenz. Während die Proben Mn<sub>1</sub>(Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> zunächst mit steigender Temperatur einen annähernd linearen Verlauf zeigen, stagniert die positive Wirkung ab ca. 250 °C zunehmend. Es können Verbesserungen von bis zu ca. 10 % beobachtet werden. Das System Mn<sub>1</sub>Ce<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> lässt maximale Werte von bis zu 8 % im mittleren Temperaturbereich erkennen. Während die Ce-Systeme keinen eindeutigen Ce-Gehaltseinfluss aufweisen, zeigen die CuV-Systeme bei 1 mol% und 2 mol% im mittleren bis hohen Temperaturbereich einen verstärkten Einfluss. Das heißt sowohl Ce als auch Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub> führen über den gesamten Temperaturbereich zu einer Annäherung von NO<sub>x</sub>- und NO-Umsatz.

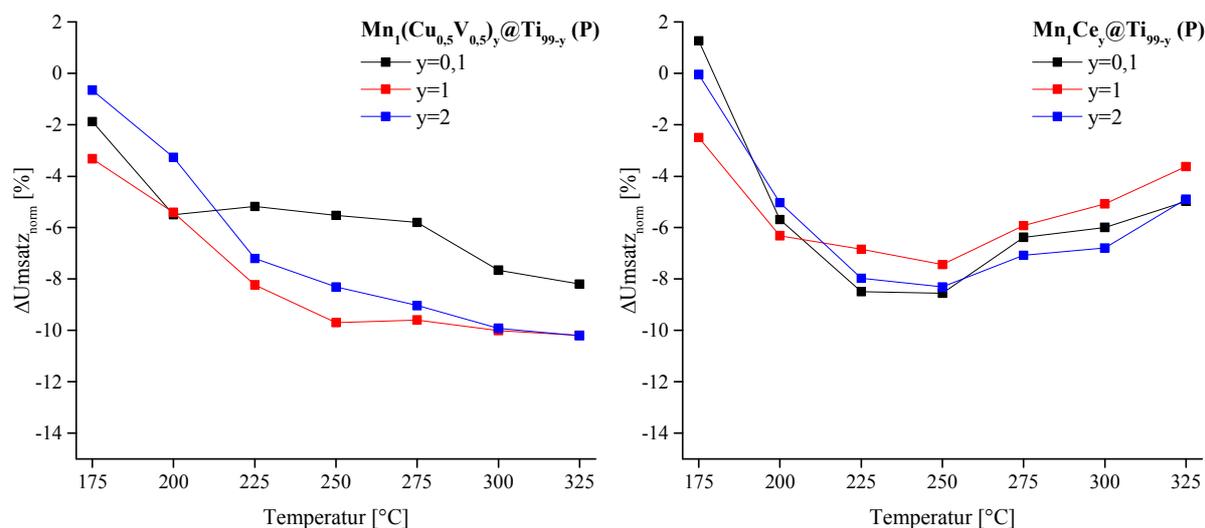


Abbildung 103: Auf die Basis  $\text{Mn}_1@\text{Ti}_{99}$  normierte, konventionell erhaltene, NO-NO<sub>x</sub>-Umsatzdifferenzen der Systeme  $\text{Mn}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_y@\text{Ti}_{99-y}$  (links) und  $\text{Mn}_1\text{Ce}_y@\text{Ti}_{99-y}$  (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur in einem Bereich von 175-325 °C.

### 3.8.1.3 Die Systeme $\text{Ce}_1\text{M}^*_y@\text{Ti}_{99-y}$ (P) ( $\text{M}^* = \text{Cr}, \text{Mn}$ ) und $\text{Ce}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_y@\text{Ti}_{99-y}$ (P)

Die Variation der Zusammensetzung (siehe Kapitel 3.7.2.1) zeigte eine deutlich erhöhte DeNO<sub>x</sub>-Aktivität von  $\text{Ce}_1@\text{Ti}_{99}$  gegenüber der  $\text{V}_1@\text{Ti}_{99}$ -Referenz v. a. im mittleren und hohen Temperaturbereich. Als potentielles System neben  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@\text{Ti}_{99}$  weist Ce als interessanteste Eigenschaft, im Gegensatz zu allen anderen Systemen, ein X(NO)/X(NO<sub>x</sub>)-Verhältnis von eins auf. Dies deklariert Ce als potentielles Kombinationselement für Systeme mit einem erhöhten X(NO)/X(NO<sub>x</sub>)-Verhältnis.

Dargestellt ist in Abbildung 104 die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität des jeweiligen Systems  $\text{Ce}_1\text{M}^*_y@\text{Ti}_{99-y}$  (P) ( $\text{M}^* = \text{Cr}, \text{Mn}$ ) bzw.  $\text{Ce}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_y@\text{Ti}_{99-y}$  (P) in Abhängigkeit der Temperatur über einen Bereich von 175-325 °C. Schwarz bzw. grün gekennzeichnet sind die Basis  $\text{Ce}_1@\text{Ti}_{99}$  und das System  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@\text{Ti}_{99}$ .

Durch die Kombination mit Cr kann gegenüber der  $\text{Ce}_1@\text{Ti}_{99}$ -Referenz zwar eine Tieftemperatursteigerung der Aktivität erreicht werden, die jedoch mit zunehmendem Cr-Gehalt zu Lasten der Performance im mittleren bis hohen Temperaturbereich ausfällt.

Die Kombination der beiden bisher aktivsten Systeme der ersten Generation führt bei 0,1 mol%  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}$  lediglich zu einer geringen Steigerung der Aktivität bis hin zu 275 °C während bei 1 mol% eine signifikante Aktivitätssteigerung über den gesamten Temperaturbereich beobachtet werden kann, wobei hier nicht nur die  $\text{Ce}_1@\text{Ti}_{99}$ -Referenz, sondern auch die  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@\text{Ti}_{99}$ -Referenz übertroffen wird. Der Einsatz eines 1:2-Verhältnisses lässt keine nennenswerte Erhöhung des NO<sub>x</sub>-Reduktionsvermögen mehr erkennen. Eine leicht zunehmende Abweichung von der Winkelhalbierenden kann mit steigendem  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ -Gehalt verzeichnet werden (siehe Abbildung 106 (rechts)).

Zwar kann mit Mn, als drittes Kombinationselement, eine deutliche Verbesserung der Tieftemperaturperformance gegenüber  $\text{Ce}_1@\text{Ti}_{99}$  erreicht werden, die sogar die Aktivität der

$\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@Ti_{99}$ -Referenz bei einem Gehalt von 1 mol% bzw. 2 mol% übertrifft, jedoch wird diese durch eine Minderung im Hochtemperaturbereich bzgl. der  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@Ti_{99}$ -Referenz wieder kompensiert. Eine Steigerung bis in den mittleren Bereich gegenüber  $\text{Ce}_1@Ti_{99}$  ist zum einen deutlich zu erkennen, aber zum anderen mit zunehmendem Mn-Gehalt zu tieferen Temperaturen hin verschoben.

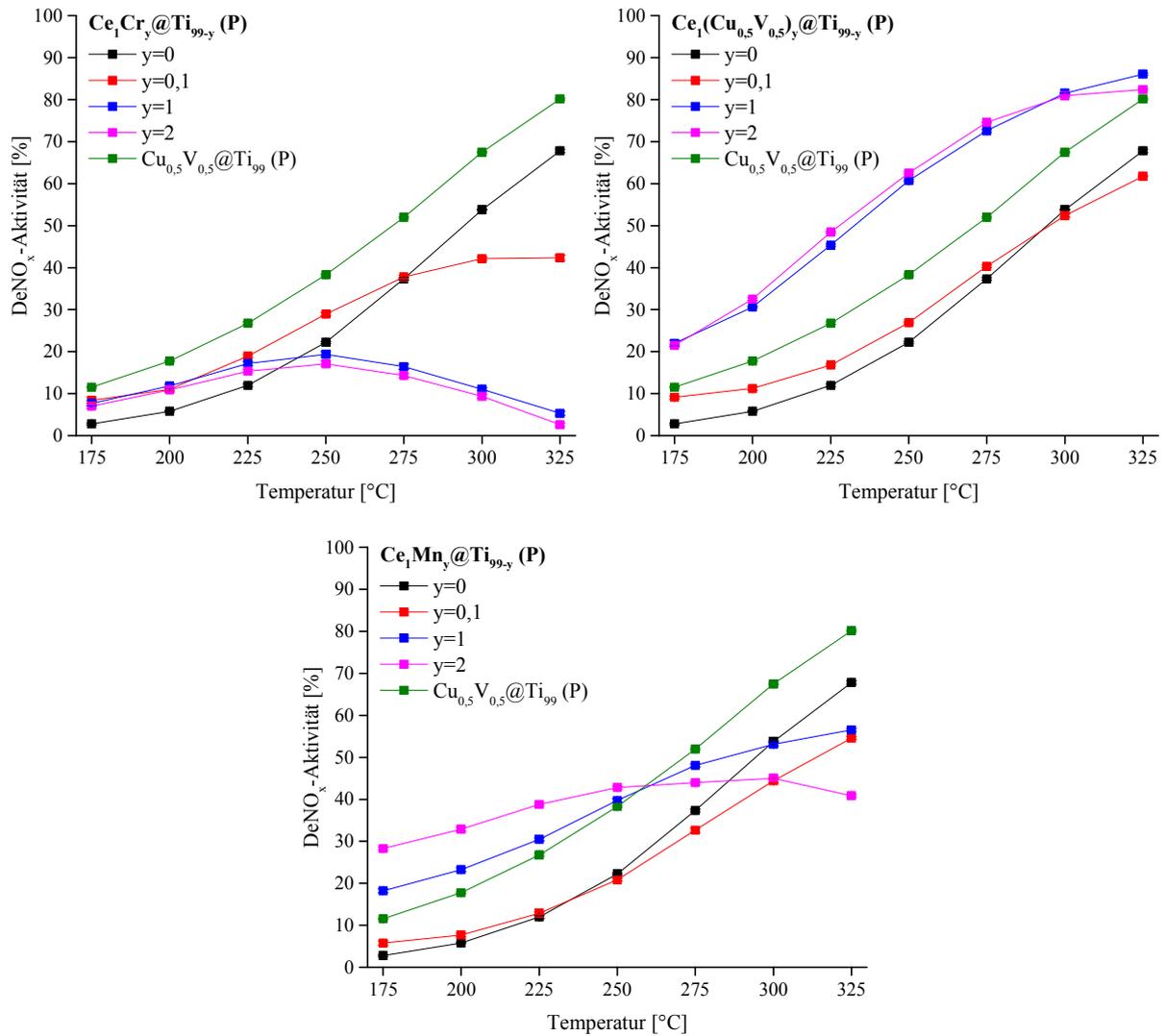


Abbildung 104: Konventionell erhaltene DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der Systeme  $\text{Ce}_1\text{M}^*_y@Ti_{99-y}(\text{P})$  ( $\text{M}^* = \text{Cr}$  (oben links), Mn (unten)) und  $\text{Ce}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_y@Ti_{99-y}(\text{P})$  (oben rechts) in Abhängigkeit der Temperatur in einem Temperaturbereich von 175-325 °C; schwarz ( $\text{Ce}_1@Ti_{99}(\text{P})$ ) bzw. grün ( $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@Ti_{99}(\text{P})$ ) gekennzeichnet sind die Referenzen.

### 3.8.1.4 Das System $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{M}^*_y@Ti_{99-y}(\text{P})$ ( $\text{M}^* = \text{Ce}, \text{Cr}, \text{Mn}$ )

$\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@Ti_{99}$  als aktivstes System der ersten Generation zeigte über den gesamten Temperaturbereich hervorragende DeNO<sub>x</sub>-Werte, die annähernd mit den NO-Umsätzen gleichgesetzt werden können. In Abbildung 105 ist die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität in Abhängigkeit der Temperatur des jeweiligen Systems  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{M}^*_y@Ti_{99-y}(\text{P})$  ( $\text{M}^* = \text{Ce}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ) über einen Bereich von 175-325 °C dargestellt. Schwarz gekennzeichnet ist die Basis  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@Ti_{99}$ .

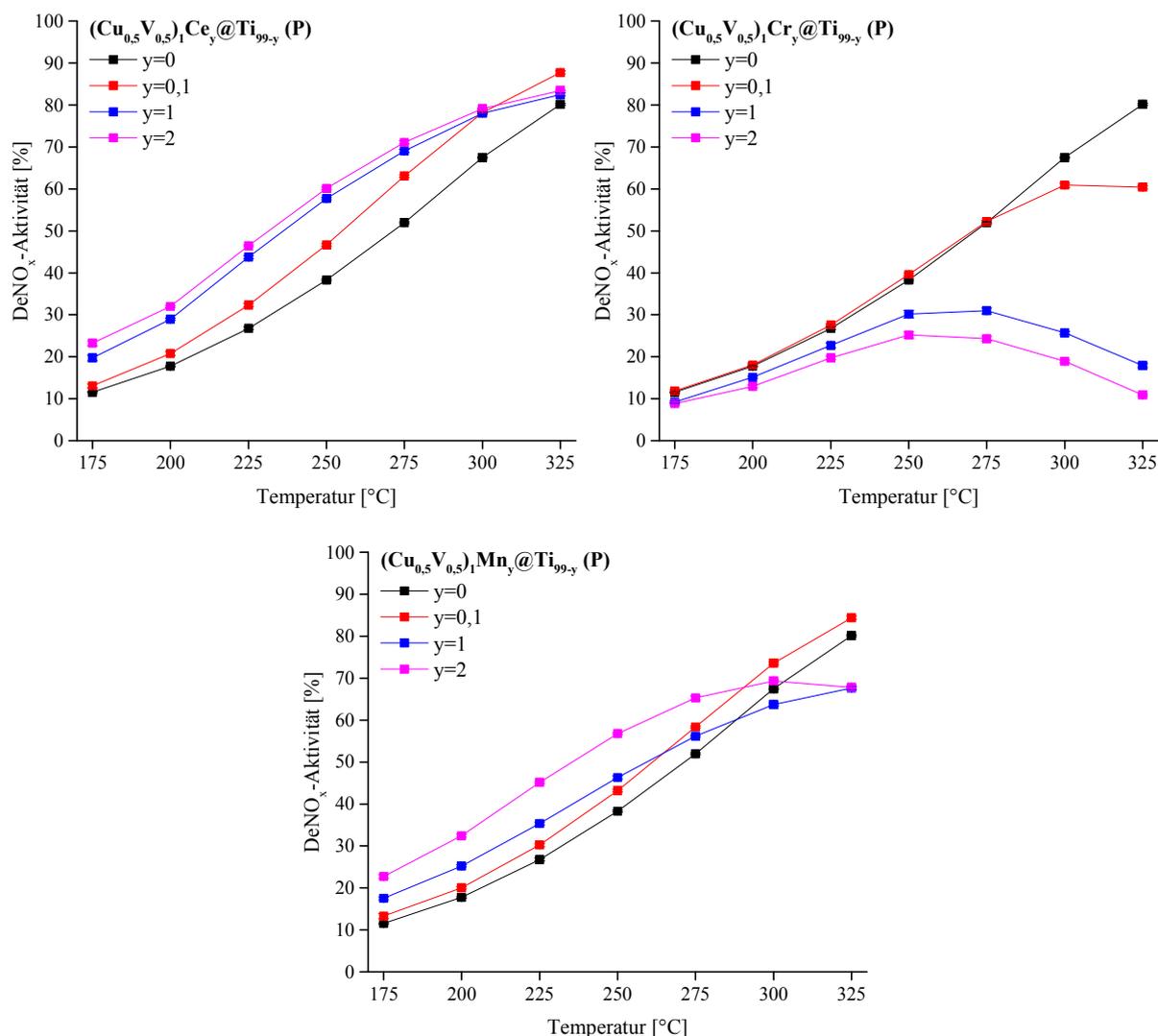


Abbildung 105: Konventionell erhaltene DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten des Systems Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>M<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> (P) (M<sup>\*</sup> = Ce (oben links), Cr (oben rechts), Mn (unten)) in Abhängigkeit der Temperatur in einem Temperaturbereich von 175-325 °C; schwarz gekennzeichnet ist die Basis Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (P).

Die Kombinationen mit den Elementen Ce und Mn zeigen eine Steigerung der NO<sub>x</sub>-Reduktionsfähigkeit. Die Verwendung von Cr als zusätzliches Element weist zwar einen deutlich verbesserten NO-Umsatz über den gesamten Temperaturbereich bis auf 175 °C und 325 °C auf (siehe Anhang (6.1) Abbildung 141), zeigt aber auch wie bei allen anderen Kombinationen mit Cr eine kontinuierliche Abnahme der DeNO<sub>x</sub>-Aktivität mit zunehmendem Cr-Gehalt und steigender Temperatur. Hingegen zeigen die Systeme (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>Mn<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> eine mit dem Mn-Gehalt zunehmende Verbesserung der NO<sub>x</sub>-Reduktionsfähigkeit im Tieftemperaturbereich. Während (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>Mn<sub>0,1</sub>@Ti<sub>98,9</sub> eine Steigerung über den gesamten Bereich aufweist, kommt es bei erhöhten Mn-Gehalten zwar zu der gerade beschriebenen Tieftemperaturerhöhung, jedoch zu einer gegenüber der Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub>-Referenz erniedrigten Aktivität zwischen 275 °C und 325 °C. Die Verwendung von Ce zeigt überaus positive Auswirkungen auf das System Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub>. Schon die Verwendung von 0,1 mol% Ce bringt eine mit der Temperatur zunehmende Verbesserung der DeNO<sub>x</sub>-Aktivität mit sich, die über

den gesamten Temperaturbereich beobachtet werden kann. Eine weitere Erhöhung des Ce-Anteils führt v.a. bei Temperaturen bis zu 300 °C zu signifikant verbesserten NO<sub>x</sub>-Umsätzen, während bei 325 °C ein leichter Einbruch beobachtet werden kann. (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>Ce<sub>1</sub>@Ti<sub>98</sub> und (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>Ce<sub>2</sub>@Ti<sub>97</sub> unterscheiden sich wenig voneinander, jedoch kann ein geringer Vorteil der letztgenannten Probe verzeichnet werden.

### 3.8.1.5 Zusammenfassung der aktivsten Systeme

Die Abschnitte 3.8.1.1 bis 3.8.1.4 zeigten die Auswirkungen der Kombinationen der Aktivkomponenten in verschiedenen Verhältnissen untereinander. Hierbei konnte ein grundsätzlich negativer Einfluss des Cr bzgl. der DeNO<sub>x</sub>-Aktivität aller Basiskomponenten bei einer gleichzeitigen Verbesserung des NO-Umsatzes festgestellt werden. Dieser Effekt wird mit steigendem Cr-Gehalt verstärkt. Mn zeigte teils positive, teils negative Einflüsse auf die Basiskomponenten, die v.a. stark temperaturabhängig sind. Ähnlich wie bei Cr konnten auch hier weiterhin Unterschiede in dem NO<sub>x</sub>- und NO-Reduktionsverhalten vorgefunden werden, jedoch auch eine geringe Verbesserung dieses Verhaltens durch Kombination von Mn<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> mit den Komponenten Ce und Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub> (vgl. Abbildung 103). Eine Verringerung der Diskrepanz zwischen NO<sub>x</sub>- und NO-Umsatz durch die Verwendung der genannten Komponenten konnte bei den Systemen Cr<sub>1</sub>M<sub>y</sub>\*@Ti<sub>99-y</sub> und Mn<sub>1</sub>M<sub>y</sub>\*@Ti<sub>99-y</sub> lediglich in begrenztem Maße vorgefunden werden. Die Kombination der beiden aktivsten Systeme in Form von (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>Ce<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> und Ce<sub>1</sub>(Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> erbrachte in beiden Fällen eine deutliche Verbesserung der NO<sub>x</sub>- und NO-Umsätze. Eine Zusammenfassung der aktivsten Systemkombinationen ist in Abbildung 106 illustriert. Gezeigt werden die konventionell erhaltenen DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten in Abhängigkeit der Temperatur (links) und eine Auftragung des NO-Umsatzes gegen die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität (rechts) in einem Bereich von 175 °C bis 325 °C.

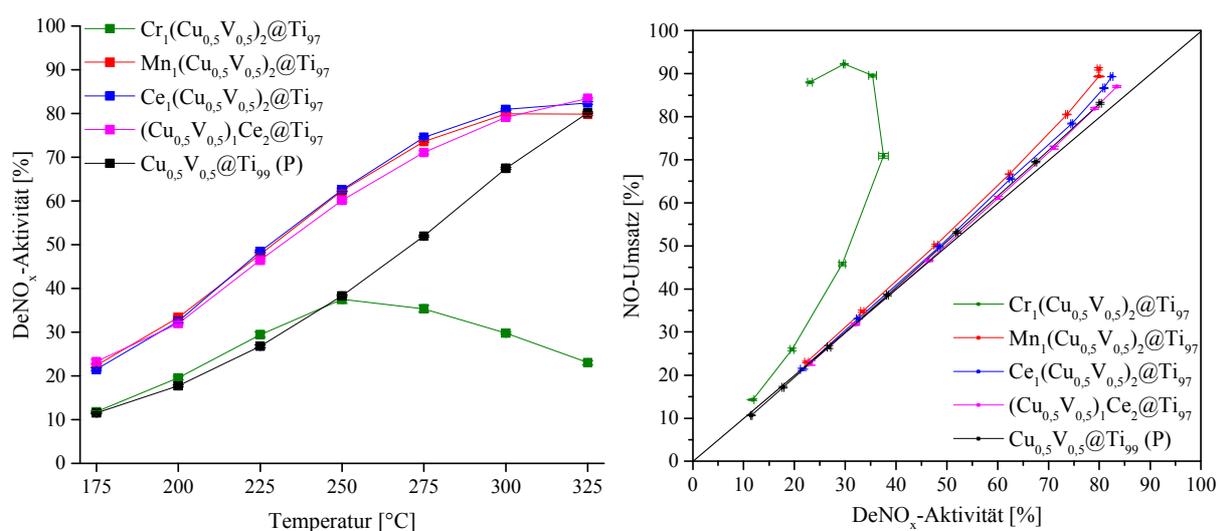


Abbildung 106: Konventionell erhaltene DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten in Abhängigkeit der Temperatur (links) und NO-Umsätze gegen DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten (rechts) zwischen 175 °C und 325 °C der aktivsten Kombinationen der Systeme M<sub>1</sub>M<sub>y</sub>\*@Ti<sub>99-y</sub> (M, M\* = Ce, Cr, Mn; M ≠ M\*), M<sub>1</sub>(Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> (M = Ce, Cr, Mn) und Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>M<sub>y</sub>\*@Ti<sub>99-y</sub> (M\* = Ce, Cr, Mn); aktivste Probe der ersten Generation Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ti<sub>99</sub> (P) (schwarz).

Wird Abbildung 106 (links) betrachtet, kann festgestellt werden, dass aus den Kombinationen  $M_1M^*_y@Ti_{99-y}$  ( $M, M^* = Ce, Cr, Mn; M \neq M^*$ ) bzw.  $M_1(Cu_{0,5}V_{0,5})_y@Ti_{99-y}$  ( $M = Ce, Cr, Mn$ ) als aktivste Zusammensetzungen lediglich die Proben  $M_1(Cu_{0,5}V_{0,5})_2@Ti_{97}$  ( $M = Ce, Cr, Mn$ ) hervorgehen. Bis auf Cr zeigen die Systeme  $M_1(Cu_{0,5}V_{0,5})_2@Ti_{97}$  sehr ähnliche Aktivitäten. Auch  $(Cu_{0,5}V_{0,5})_1Ce_2@Ti_{97}$  weist eine annähernd gleiche Aktivität auf. Eine Abstufung in der Güte der katalytischen Aktivität kann durch Betrachtung der rechten Abbildung erfolgen. Je näher die jeweilige Kurve an der eingezeichneten Winkelhalbierenden liegt, desto besser ist das NO/NO<sub>x</sub>-Umsatzverhältnis. Hieraus ergibt sich eine Gütereihenfolge nach  $(Cu_{0,5}V_{0,5})_1Ce_2@Ti_{97} > Ce_1(Cu_{0,5}V_{0,5})_2@Ti_{97} > Mn_1(Cu_{0,5}V_{0,5})_2@Ti_{97} \gg Cr_1(Cu_{0,5}V_{0,5})_2@Ti_{97}$ . Somit kristallisieren sich als potentielle Katalysatorsysteme für die Standard-SCR-Reaktion die Systeme  $(Cu_{0,5}V_{0,5})_1Ce_2@Ti_{97}$  und  $Ce_1(Cu_{0,5}V_{0,5})_2@Ti_{97}$  heraus. Eine nähere Untersuchung hinsichtlich des  $M^*$ - bzw.  $Cu_{0,5}V_{0,5}$ -Gehalts findet sich im folgenden Kapitel.

### 3.8.1.6 Variation des y-Gehalts der Systeme $(Cu_{0,5}V_{0,5})_1Ce_y@Ti_{99-y}$ und $Ce_1(Cu_{0,5}V_{0,5})_y@Ti_{99-y}$

Zur genaueren Untersuchung der aktivsten Systeme  $(Cu_{0,5}V_{0,5})_1Ce_y@Ti_{99-y}$  und  $Ce_1(Cu_{0,5}V_{0,5})_y@Ti_{99-y}$  wurde der Gehalt an Zusatzkomponente in kleineren Schritten von  $\Delta y = 0,1$  zwischen  $y = 0$  und  $y = 1$  und somit auch die Beladung des Trägers variiert. Auch wenn die in den Abschnitten 3.8.1.3 und 3.8.1.4 dargestellten Komponentenverhältnisse der genannten Proben ein kontinuierliches Anwachsen der katalytischen Aktivität mit steigendem  $M^*$ - bzw.  $Cu_{0,5}V_{0,5}$ -Gehalt vermuten lassen, so soll eine eventuelle Verbindungsbildung höherer Aktivität in diesem Bereich ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse des *HT*-Screenings der Systeme  $(Cu_{0,5}V_{0,5})_1Ce_y@Ti_{99-y}$  (links) und  $Ce_1(Cu_{0,5}V_{0,5})_y@Ti_{99-y}$  (rechts) bei 200 °C und 300 °C sind in Abbildung 107 dargestellt.

Zu erwähnen ist, dass die hier vorliegenden Screeningergebnisse durch unterschiedliche Aufbauten des Screeningwerkzeugs erhalten wurden, welche sich von dem bisherigen Aufbau (Setup 1) v. a. in der verwendeten Analytik unterscheiden. Zudem liegen zwischen den hier gezeigten Ergebnissen der beiden Systeme in Abbildung 107 weitere Optimierungsschritte (vgl. Setup 2 und Setup 3 Abschnitt 3.5.3.2 bzw. 3.5.3.3). Durch die Optimierungen bedingt, ergeben sich differenzierte Messparameter, die auf der einen Seite signifikante Unterschiede in den Fehlern der Einzelumsätze und auf der anderen Seite in der Größenordnung der Umsätze aufweisen, sodass das System  $Ce_1(Cu_{0,5}V_{0,5})_y@Ti_{99-y}$  im Vergleich zu dem System  $(Cu_{0,5}V_{0,5})_1Ce_y@Ti_{99-y}$  v. a. im niedrigen  $y$ -Bereich höhere Umsätze zeigt. Beiden Messungen ist jedoch ein Dreifachauftrag einer Probe auf der Bibliotheksplatte gemein, um Positionsabhängigkeiten zu minimieren.

Das *HT*-Screening von  $(Cu_{0,5}V_{0,5})_1Ce_y@Ti_{99-y}$  lässt mit zunehmendem Ce-Gehalt bei 200 °C einen leichten linearen Anstieg des NO-Umsatzes bis ca.  $y = 1,6$  mol% erkennen. Die darauffolgenden Proben zeigen jedoch eine Verringerung der katalytischen Aktivität, sodass  $y = 1,9$  mol% auf einem annähernd gleichen Niveau wie die Ce-freie Probe liegt. Bei einer

Screeningtemperatur von 300 °C kann weder eine signifikante Zu- noch eine Abnahme des NO-Umsatzes mit steigendem Ce-Gehalt beobachtet werden. Im Gegensatz hierzu kann sowohl bei 200 °C als auch bei 300 °C mit steigendem y eine deutliche Verbesserung der Aktivität des Systems  $\text{Ce}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_y@\text{Ti}_{99-y}$  verzeichnet werden. Die Kurven beider Reaktionstemperaturen zeigen einen annähernd parallelen Verlauf, deren Steigung v. a. im niedrigen y-Bereich steiler ist. Deutliche Minima bzw. Maxima der Aktivität können bei beiden Systemen über den gesamten Bereich nicht beobachtet werden, sodass eine ausbleibende Verbindungsbildung mit erheblich unterschiedlichem Aktivitätsverhalten vermutet werden kann.

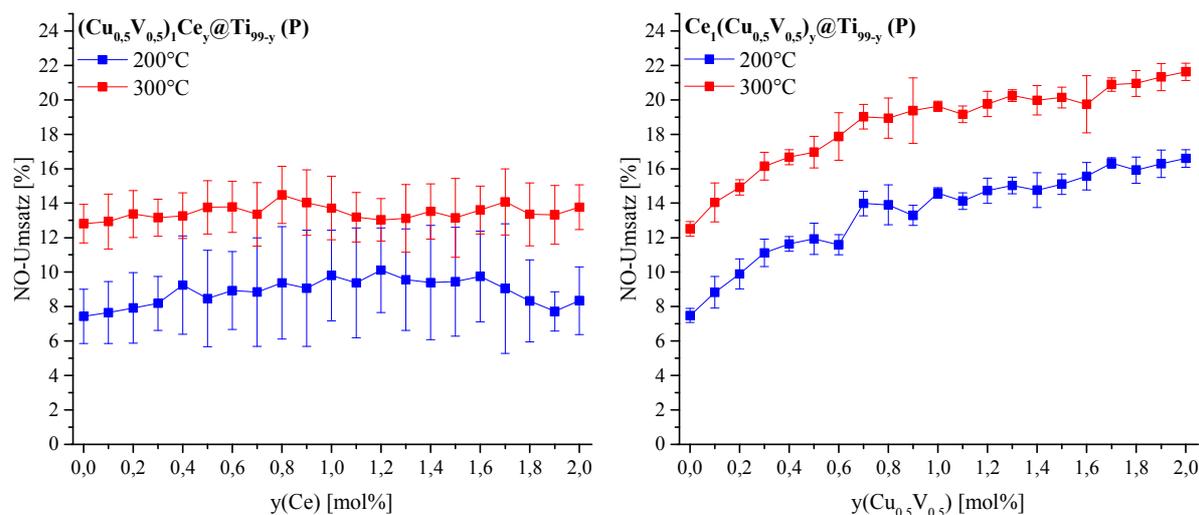


Abbildung 107: HT-Screeningergebnisse der Systeme  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{Ce}_y@\text{Ti}_{99-y}$  (links, Setup 2) und  $\text{Ce}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_y@\text{Ti}_{99-y}$  (rechts, Setup 3) in Abhängigkeit des Ce- bzw.  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ -Anteils bei 200 °C und 300 °C.

Ein Vergleich von Abbildung 107 (HT-Screening) und Abbildung 108 (Validation) bestätigt die gerade beschriebenen Aktivitätsverhältnisse. Bis auf den leichten Abfall ab 1,6 mol% bei 200 °C bei dem System  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{Ce}_y@\text{Ti}_{99-y}$  zeigen die Screeningergebnisse eine hervorragende Übereinstimmung mit den konventionell erhaltenen Ergebnissen in Abbildung 108. Wie Abbildung 104 und Abbildung 105 schon vermuten ließen, führt ein zunehmender Ce-Gehalt v. a. zu einer Nieder- bis Mitteltemperaturpromotion der katalytischen Umsätze bei  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{Ce}_y@\text{Ti}_{99-y}$ , während die Zusatzkomponente  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}$  zu einer sich einstellenden Stagnierung der Aktivität ab ca.  $y=1$  mol% führt. Gering von dem Aktivitätstrend abweichende Proben bei z. B.  $y=0,1$  mol%,  $y=1$  mol% oder 2 mol% sind wahrscheinlich entweder auf nicht absolut identisch sitzende Thermoelementpositionen während der Messung oder auf synthetische Abweichungen zurückzuführen, da die Proben zwei unterschiedlichen Synthesansätzen entstammen. Neben den NO-Umsätzen der Proben bei 200 °C und 300 °C sind in Abbildung 108 zusätzlich die  $\text{NO}_x$ -Umsätze illustriert. Während die beiden genannten Umsätze bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C noch deckungsgleich verlaufen, zeigen sich bei 300 °C Unterschiede. Zu erkennen ist, dass es bei dem System  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{Ce}_y@\text{Ti}_{99-y}$  zu einer konstanten Differenz der Umsätze kommt, deren Ausmaß durch die Basis  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1@\text{Ti}_{99}$

bestimmt ist und somit den neutralen Einfluss des Ce bzgl. der Aufspaltung widerspiegelt. Dementsprechend zeigt das System  $Ce_1(Cu_{0,5}V_{0,5})_y@Ti_{99-y}$  eine mit  $y$  zunehmende Divergenz. Dies führt trotz ähnlicher Aktivitäten (Abbildung 106) der beiden höchst beladenen Proben zur Wahl der Probe  $(Cu_{0,5}V_{0,5})_1Ce_2@Ti_{97}$  für weitere Optimierungsschritte.

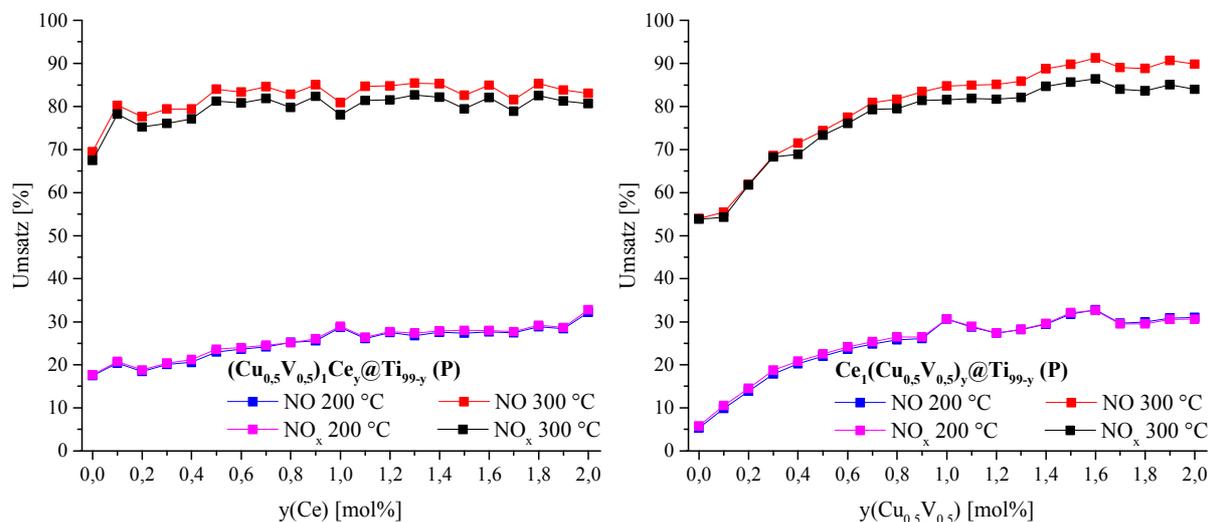


Abbildung 108: Vergleich von konventionell erhaltenen NO- und NO<sub>x</sub>-Umsätzen der Systeme  $(Cu_{0,5}V_{0,5})_1Ce_y@Ti_{99-y}$  (links) und  $Ce_1(Cu_{0,5}V_{0,5})_y@Ti_{99-y}$  (rechts) in Abhängigkeit des molaren Ce- bzw.  $Cu_{0,5}V_{0,5}$ -Anteils bei 200 °C und 300 °C.

An dieser Stelle sei darauf verwiesen, dass die gleichzeitige freie Variation der in Kapitel 3.8.1 vorgestellten Komponenten Ce, Cr, Cu, V, Mn in Form von  $M_xM'_yM''_z@Ti_{100-(x+y+z)}$  ( $M, M', M'' = Ce, Cr, Cu, V, Mn; M \neq M' \neq M''$ ) eine weitere Möglichkeit zur Findung eines aktiven Katalysatorsystems darstellt. Jedoch ergibt sich hierdurch ein signifikant vergrößerter Parameterraum, der neben der implizierten Beladungsänderung durch Variation von  $x, y$  bzw.  $z$  als zusätzlichen Parameter die Änderung der Beladung des Trägers mit einem Vielfachen einer gefundenen Zusammensetzung in Form von  $(M_xM'_yM''_z)_k@Ti_{100-k(x+y+z)}$  beinhaltet, sodass die freie Variation eine Herausforderung für zukünftige Arbeiten darstellt.

### 3.8.2 Das System $(Cu_{0,5}V_{0,5})_1M'_y@Ti_{99-y}$ (P)

Neben der Kombination der Aktivkomponenten der ersten Generation untereinander (vgl. 3.8.1) wurde das aktivste System  $Cu_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  mit Elementen des Metall-Pools, um weitere aktive Elementkombinationen nicht zu übergehen, dotiert. Hierbei wurden insgesamt 28 der 31 in Abbildung 72 dargestellten Metalle (ausgenommen: Cu, V, Sc) verwendet. Es wurden zwei verschiedene Probensätze in demselben Synthesansatz mit einem  $M'$ -Gehalt von 0,1 mol% ( $(Cu_{0,5}V_{0,5})_1M'_{0,1}@Ti_{98,9}$ ) bzw. 1 mol% ( $(Cu_{0,5}V_{0,5})_1M'_1@Ti_{98}$ ) über nasse Imprägnation hergestellt. Die Proben  $(Cu_{0,5}V_{0,5})_1M'_1@Ti_{98}$  wurden mittels Screening und Strömungsrohr untersucht. Die Systeme  $(Cu_{0,5}V_{0,5})_1M'_{0,1}@Ti_{98,9}$  wurden ausschließlich konventionell vermessen, da Schwierigkeiten bei der Detektion kleinster Aktivitätsunterschiede mittels *HT*-Screening vermutet wurden.

Abbildung 109 gibt die Ergebnisse des *HT*-Screenings (oben, Setup 3) bzw. der konventionellen Messung (unten rechts) der Proben  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{M}'_1@\text{Ti}_{98}$  wieder. Alle hier illustrierten NO-Umsätze sind auf die Basis  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@\text{Ti}_{99}$  bezogen, um eine eventuelle Verbesserung direkt erkennen zu können. Die folgenden Graphen enthalten des Weiteren die in dem vorhergehenden Abschnitt 3.8.1.4 diskutierten Proben  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{M}'_y@\text{Ti}_{99-y}$  ( $\text{M}' \in \text{M}'$ ,  $\text{M}' = \text{Ce}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ;  $y=0,1 \text{ mol\%}$  und  $y=1 \text{ mol\%}$ ). In Abbildung 109 (oben) sind die Screeningergebnisse bei 200 °C und 300 °C dargestellt. Die Abbildung lässt erkennen, dass La, Nb, Nd, Pb und Zn v. a. bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C einen stark negativen Einfluss auf die Basis ausüben. Neben den Proben Ce, Cr und Mn zeigen v. a. Fe und Ga bei 300 °C und Mo bei 200 °C positive Auswirkungen auf die Basis.

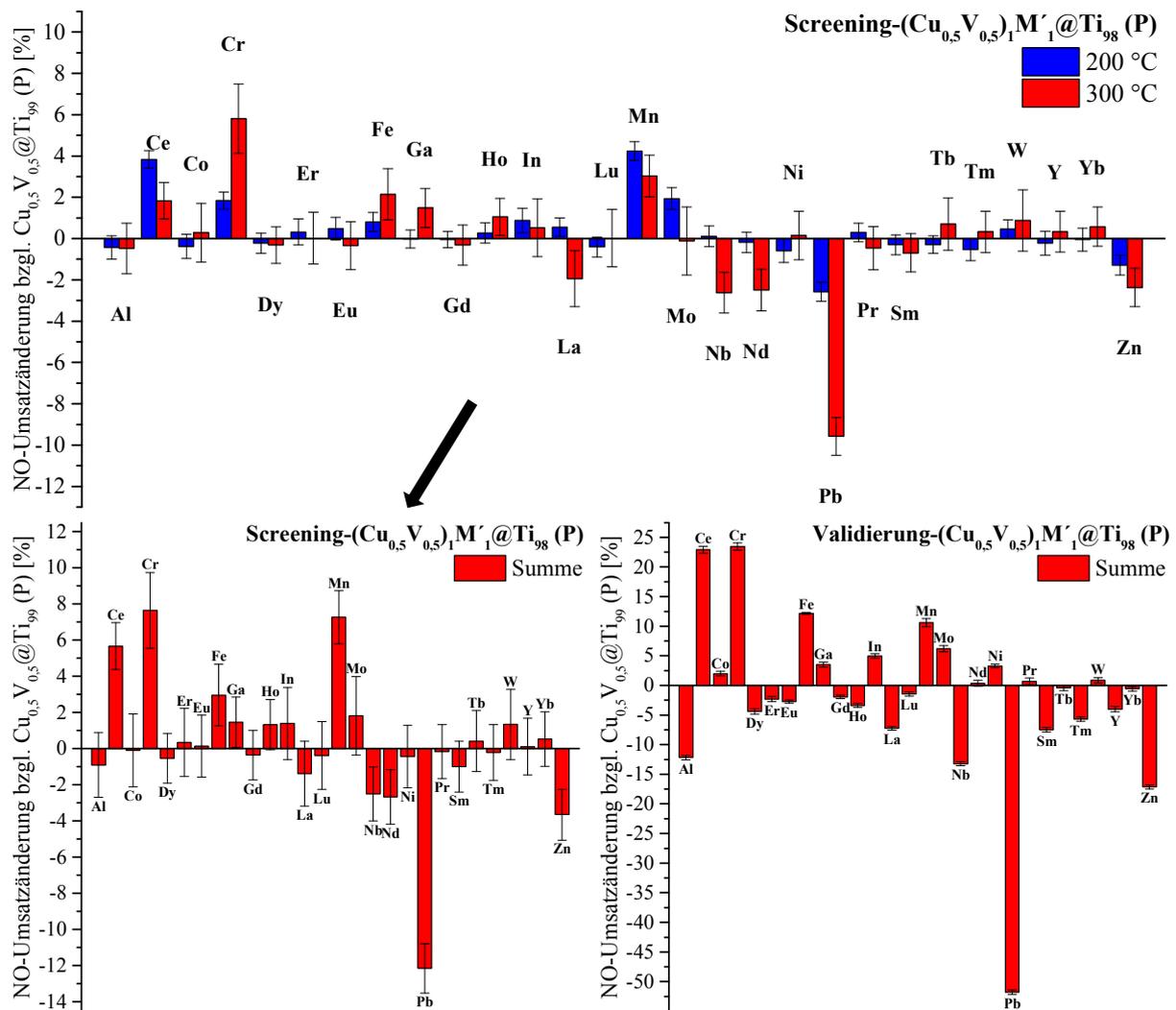


Abbildung 109: NO-Umsatzänderung bzgl. der Referenz  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@\text{Ti}_{99}$  (P) des Systems  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{M}'_1@\text{Ti}_{98}$  in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls  $\text{M}'$ ; *HT*-Screeningergebnisse (Setup 3) bei 200 °C und 300 °C (oben), Summe der *HT*-Screeningergebnisse (unten links) und Summenergebnisse der Validierung (unten rechts) bei 200 °C und 300 °C.

Zur besseren Übersicht werden die Ergebnisse der oberen Grafik in der unteren linken Grafik von Abbildung 109 zusammengefasst. Die hier gezeigten Ergebnisse spiegeln die Summe der NO-Umsatzänderungen bzgl. der Referenz  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@\text{Ti}_{99}$  (P) bei 200 °C und 300 °C wieder.

Das heißt, dass die hier beobachteten positiven Ausschläge entweder ein Hinweis auf eine Verbesserung der Aktivität über den gesamten Temperaturbereich (repräsentiert durch die beiden Screeningtemperaturen) darstellen oder der NO-Umsatz bei einer der beiden Temperaturstufen größer ist, auch wenn es zu einer Minderung des Umsatzes (betraglich kleiner) bei einer Temperaturstufe kommen sollte. Dies bedeutet, dass in beiden Fällen eine Besserung der Aktivitätswerte im Vergleich zur Referenz  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@\text{Ti}_{99}$  (P) verzeichnet werden kann.

Die Screeningsummenergebnisse sagen somit eine nicht vernachlässigbare, erhöhte Aktivität der Proben Fe, Ga, Ho, In, Mo und W voraus. Die hier dargestellten Screeningergebnisse wurden nachträglich mit dem finalen Aufbau des Screeningwerkzeugs erhalten (Setup 3, siehe 3.5.3.3). Die signifikant erscheinenden Fehler dieser Ergebnisse sind bedingt durch die ein- bzw. zweimalige Summation (Differenz Probe-Referenz und Summe der Werte bei 200 °C und 300 °C) der geringen Messwertfehler (Standardabweichung der drei Probenmessungen) und durch den aus der Differenz resultierenden geringen y-Achsenbereich.

Wie Abbildung 109 (unten rechts) erkennen lässt, liefert das Screening hinsichtlich der NO-Summenumsätze sehr gute Übereinstimmungen mit der Validierung. Neben Ce, Cr und Mn als aktivste Vertreter des Metall-Pools zeigt die Validierung erhöhte NO-Umsätze bei den Proben Co, Fe, Ga, In, Mo, Ni und W an. Als Treffer mit einer positiven Änderung gegenüber der Referenz von mindestens 5 % können Fe, Mo und In identifiziert werden.

Wie die vorhergehenden Abschnitte bereits zeigten, interessiert neben dem NO-Umsatz v. a. die  $\text{DeNO}_x$ -Aktivität einer Probe. Diese sind in Abbildung 110 für die Systeme  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{M}'_{0,1}@\text{Ti}_{98,9}$  (links) und  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{M}'_1@\text{Ti}_{98}$  (rechts) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls  $\text{M}'$  dargestellt. Illustriert wird die Summe der konventionell erhaltenen  $\text{DeNO}_x$ -Aktivitäten bei den Temperaturen 200 °C und 300 °C. Die Einzelaktivitäten bei 200 °C und 300 °C sind der Abbildung 142 im Anhang (6.1) zu entnehmen.

Ein Vergleich des  $\text{M}'$ -Gehalts zeigt den verstärkt negativen bzw. positiven Einfluss der Metalle Al, Ce, Cr, Fe, Ga, Mo, Pb, W und Zn bei einem Gehalt von 1 mol%. Hingegen weisen die übrigen Metalle keine signifikante Änderung (z. B. In, Nd, Pr) bzw. eine betraglich ähnliche, jedoch in die entgegengesetzte Richtung wirkende Veränderung (z. B. Dy, Eu, Y) in Abhängigkeit des Gehalts auf. Zur Identifizierung weiterer potentieller Katalysatoren wurde eine willkürliche Aktivitätsmarke von mindestens 5 %  $\text{DeNO}_x$ -Aktivitätsänderung gesetzt (eingekreiste Elemente in Abbildung 110 erfüllen das Aktivitätskriterium).

Hieraus ergeben sich als interessante Kandidaten für eine Weiterentwicklung die Systeme  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{M}'_{0,1}@\text{Ti}_{98,9}$  ( $\text{M}' = \text{Dy}, \text{Sm}, \text{Tm}$ ) und  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{M}'_1@\text{Ti}_{98}$  ( $\text{M}' = \text{Fe}, \text{Mo}$ ). Die Lanthanoide Dy, Sm und Tm zeigen ein identisches Verhalten. Während sie im niedrigen Beladungsbereich eine erhöhte Aktivität aufweisen, kommt es bei einem erhöhten Gehalt dieser zu einer Aktivitätsumkehr, sodass ein Aktivitätsmaximum um die Zusammensetzung  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{M}'_{0,1}@\text{Ti}_{98,9}$  vermutet werden kann. Hingegen zeigen Fe und Mo v. a. bei 1 mol% Beladung erhöhte Aktivitäten, sodass eine maximale  $\text{NO}_x$ -Reduktionsfähigkeit u. U. um die Zusammensetzung  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{M}'_1@\text{Ti}_{98}$  gefunden werden kann.

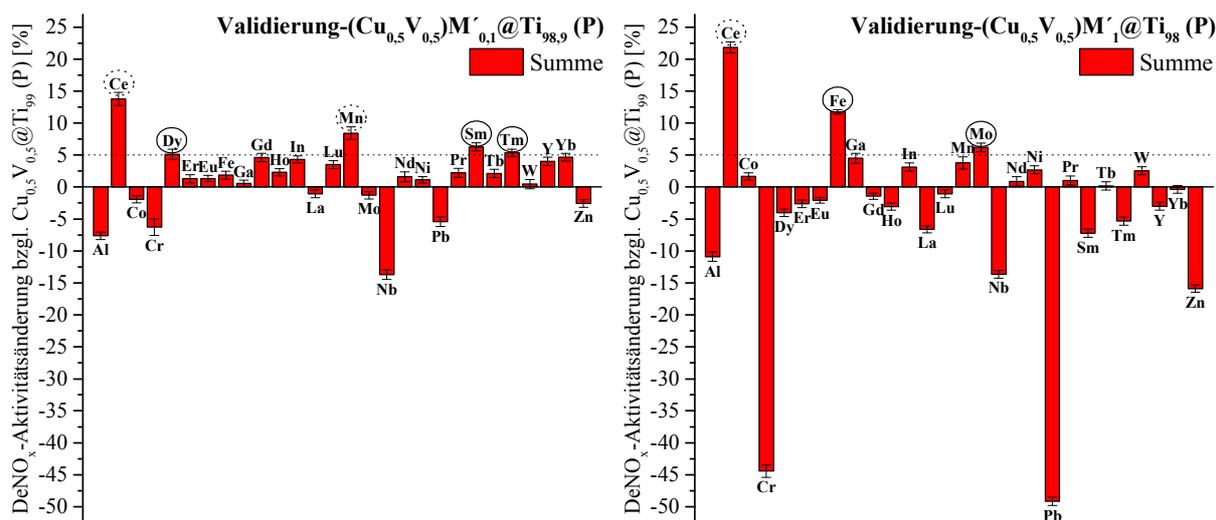


Abbildung 110: Mittels Strömungsrohr erhaltene DeNO<sub>x</sub>-Aktivitätsänderung bzgl. der Referenz Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (P), dargestellt als Summenwerte der Einzelaktivitäten bei 200 °C und 300 °C, in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls M' der Systeme (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>M'<sub>0,1</sub>@Ti<sub>98,9</sub> (links) und (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>M'<sub>1</sub>@Ti<sub>98</sub> (rechts); eingekreiste Elemente erfüllen das Kriterium von mindestens 5 % positiver Aktivitätsänderung.

### 3.8.2.1 Variation des M'-Gehalts von (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>M'<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> (P) (M' = Dy, Sm, Tm)

Zur Untersuchung der Systeme (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>M'<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> (M' = Dy, Sm, Tm) wurde eine M'-Gehaltsreihe zwischen 0,01 mol% und 0,5 mol% synthetisiert. Die mittels Strömungsrohr erhaltenen Ergebnisse bei 200 °C und 300 °C sind in Abbildung 111 dargestellt. Trotz der in Abbildung 110 festgestellten Ähnlichkeiten der Lanthanoide bzgl. ihres Verhaltens bei den Gehalten von 0,1 mol% bzw. 1 mol% zeigen die hier dargestellten Ergebnisse bei einer verringerten Schrittweite Δy deutliche Unterschiede innerhalb der Gehaltsvariationen der Systeme auf.

Bei dem System (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>Dy<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> ist sowohl bei 200 °C als auch bei 300 °C eine Zunahme der DeNO<sub>x</sub>-Aktivität von 0,01 mol% bis 0,2 mol% bzw. 0,3 mol% zu beobachten. Während die Hochtemperaturaktivität mit weiter steigendem Dy-Gehalt abnimmt, stagniert die NO<sub>x</sub>-Reduktionsfähigkeit des Systems bei 200 °C. Somit kann eine Gesamtmaximalaktivität bei den Proben (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>Dy<sub>0,2</sub>@Ti<sub>98,8</sub> und (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>Dy<sub>0,3</sub>@Ti<sub>98,7</sub> verzeichnet werden. Sm weist ein weniger einheitliches Aktivitätsverhalten auf. So zeigt sich v. a. zwischen 0,01 mol% und 0,05 mol% eine deutliche Verbesserung der Aktivität gegenüber der Basis Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> sowohl bei 200 °C als auch 300 °C, die jedoch mit zunehmendem Sm-Gehalt bis 0,2 mol% nur langsam ansteigt. Eine weitere Erhöhung des Gehalts führt bei 300 °C zu einem abrupten Einbruch des NO<sub>x</sub>-Umsatzes zwischen 0,3 mol% und 0,4 mol%, dem ein Wiederanstieg bei 0,5 mol% folgt. In diesem Bereich kann bei 200 °C ein weiteres Ansteigen der Aktivität im Vergleich zu 0,2 mol% beobachtet werden, welches jedoch bis 0,5 mol% stagniert. Als aktivste Probe dieses Systems kann die Probe (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>Sm<sub>0,2</sub>@Ti<sub>98,8</sub> identifiziert werden. (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>Tm<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> als letztes Katalysatorsystem zeigt einen sprunghaften Anstieg der Hochtemperaturaktivität bei 0,1 mol% Tm. Dieser kann für 200 °C erst bei einem

Gehalt von 0,2 mol% verzeichnet werden. Vor dieser abrupten Änderung weist die Tieftemperaturaktivität ein konstantes Verhalten auf, während im Hochtemperaturbereich nach einer anfänglichen Verringerung der Aktivität gegenüber der Basis bei 0,01 mol% eine leichte Aktivitätszunahme bei 0,05 mol% beobachtet werden kann. Als aktivste Probe des vorliegenden Systems kristallisiert sich die Probe  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{Tm}_{0,5}@\text{Ti}_{98,5}$  heraus.

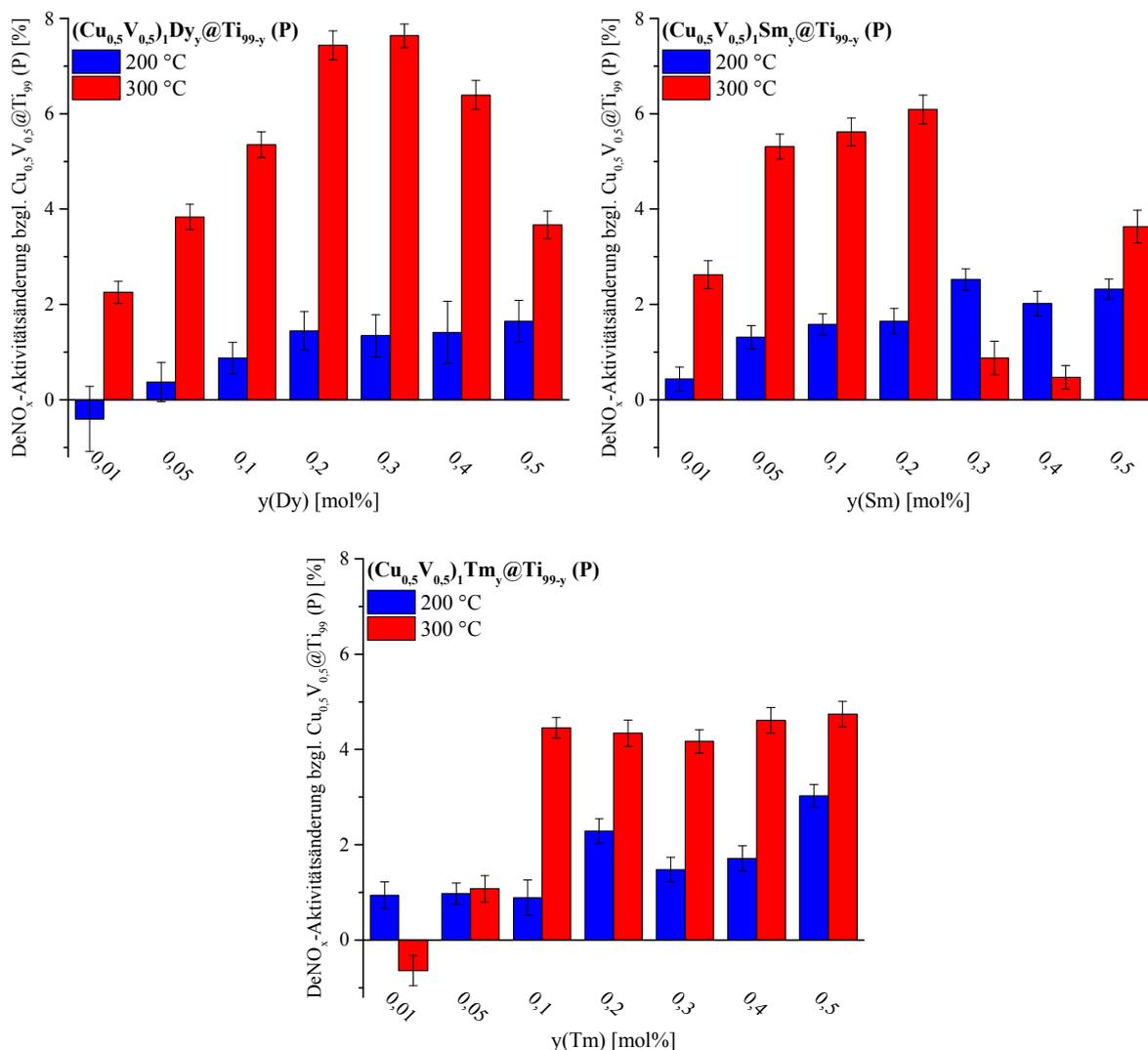


Abbildung 111: Konventionell erhaltene DeNO<sub>x</sub>-Aktivitätsänderung bzgl. der Referenz  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{Ti}_{99}$  (P) der Systeme  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{M}'_y@\text{Ti}_{99-y}$  ( $\text{M}' = \text{Dy}$  (oben links),  $\text{Sm}$  (oben rechts),  $\text{Tm}$  (unten)) in Abhängigkeit des molaren  $\text{M}'$ -Gehalts bei 200 °C und 300 °C.

Obwohl bei der Variation des  $\text{M}'$ -Gehalts teilweise deutliche Verbesserungen gegenüber den Proben  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{M}'_{0,1}@\text{Ti}_{98,9}$  ( $\text{M}' = \text{Dy}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Tm}$ ) gefunden werden konnten, zeigt keines der untersuchten Systeme ein besseres Aktivitätsverhalten als die bisher als am aktivsten befundene Probe  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{Ce}_2@\text{Ti}_{97}$ .

### 3.8.2.2 Variation des $\text{M}'$ -Gehalts von $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{M}'_y@\text{Ti}_{99-y}$ (P) ( $\text{M}' = \text{Fe}$ , $\text{Mo}$ )

Zur Untersuchung der Systeme  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{M}'_y@\text{Ti}_{99-y}$  ( $\text{M}' = \text{Fe}$ ,  $\text{Mo}$ ) wurde eine  $\text{M}'$ -Gehaltsreihe zwischen 0,8 mol% und 1,5 mol% bzw. 1,6 mol% synthetisiert. Die mittels

Strömungsrohr erhaltenen Ergebnisse bei 200 °C und 300 °C sind in Abbildung 112 dargestellt. Die Fe-Gehaltsvariation zeigt sowohl bei 200 °C als auch bei 300 °C eine positive Veränderung der DeNO<sub>x</sub>-Aktivität zum einen gegenüber der Referenz Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> und zum anderen gegenüber (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>@Ti<sub>98</sub> im mittleren Gehaltsbereich zwischen 1,2 mol% und 1,3 mol%. Beide Temperaturstufen zeigen bis hin bzw. nach diesen molaren Anteilen einen linearen Anstieg bzw. Abfall mit steigendem Fe-Gehalt. Zwei Auffälligkeiten sind zu beobachten. Auf der einen Seite zeigt Fe eine deutlich ausgeprägtere Verbesserung bei 200 °C als bei 300 °C und auf der anderen Seite können bei 1,1 mol% und 1,4 mol% Aktivitätseinbrüche verzeichnet werden. Die Aktivitätsunterschiede zwischen den beiden Temperaturstufen weisen bei jedem Fe-Gehalt ungefähr die gleiche Größenordnung auf und sprechen somit für eine Verschiebung der gesamten Aktivitäts-Temperaturkurve um einen konstanten Faktor, abhängig von dem jeweiligen Gehalt. Die Einbrüche bei den genannten Fe-Gehalten könnten Messfehler darstellen, jedoch spricht die Symmetrie des Auftretens links bzw. rechts der beiden aktivsten Zusammensetzungen und der anschließende Verlauf der benachbarten Proben gegen diese Theorie.

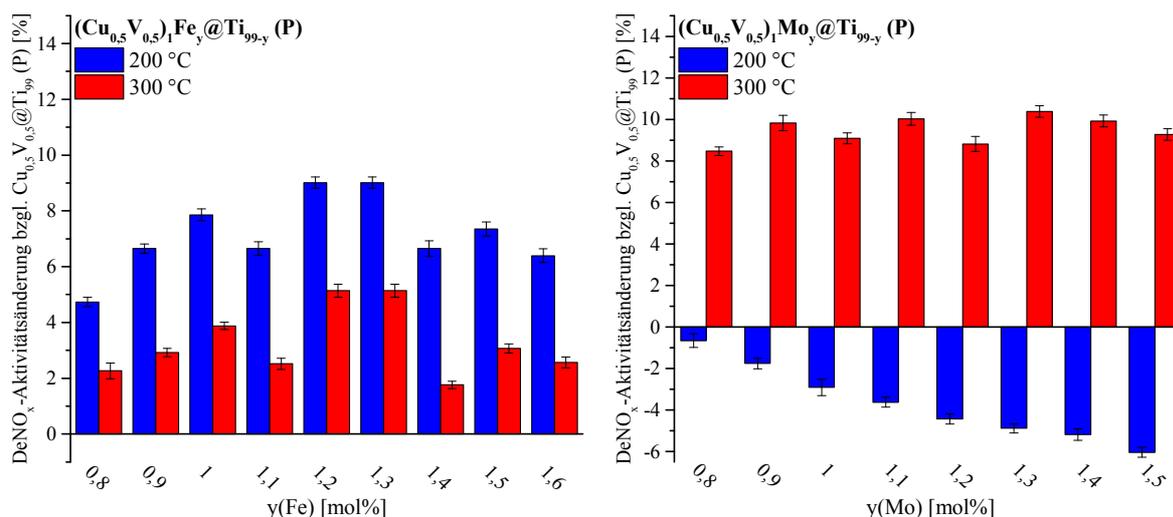


Abbildung 112: Konventionell erhaltene DeNO<sub>x</sub>-Aktivitätsänderung bzgl. der Referenz Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) der Systeme (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>M'<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> (M'=Fe (links), Mo (rechts)) in Abhängigkeit des molaren M'-Gehalts bei 200 °C und 300 °C.

Im Vergleich zu den Fe-Proben verhalten sich die Mo-Proben in Hinblick auf den Temperatureinfluss konträr. Die hier auftretenden Änderungen des Systems (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>Mo<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> zeigen bei 300 °C einen betragslich größeren Ausschlag über den gesamten Gehaltsbereich. Des Weiteren ist mit zunehmendem Mo-Gehalt eine deutlich abnehmende DeNO<sub>x</sub>-Aktivität bei 200 °C gegenüber der Referenz Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> zu beobachten. Während es zwischen 0,8 mol% und 1,5 mol% zu einem linearen Abfall bei 200 °C kommt, weisen die Aktivitäten in diesem Bereich bei 300 °C keine signifikanten Änderungen auf, sodass hier auf eine Gehaltsunabhängigkeit geschlossen werden kann.

Die hier dargestellten Systeme (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>M'<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> (M'=Fe, Mo) zeigen zwar positiv zu

bewertende Veränderungen gegenüber der Basis  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{@Ti}_{99}$  und den Proben  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{M}'_1\text{@Ti}_{98}$  ( $\text{M}' = \text{Fe}, \text{Mo}$ ), jedoch stellen diese bei Betrachtung der Summenaktivitäten keine Verbesserung gegenüber der bisher aktivsten Probe  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{Ce}_2\text{@Ti}_{97}$  dar. Trotz dieser Feststellung bieten die beiden hier vorliegenden Systeme eine interessante Kombinationsmöglichkeit. Während Mo eine gute Hochtemperaturperformance leistet, die unabhängig von dem gewählten Mo-Gehalt scheint, könnte Fe zu einer überaus positiven Beeinflussung der verminderten Tieftemperaturleistung des Mo beitragen, bei gleichzeitiger Promotion des Fe bei erhöhten Reaktionstemperaturen durch Mo. Vertiefte Untersuchung des Systems  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{Fe}_y\text{Mo}_z\text{@Ti}_{99-(y+z)}$  sind jedoch nicht Bestandteil dieser Arbeit.

### 3.9 Dritte Generation

Die Kombination der vier aktivsten Systeme untereinander (siehe 3.8.1), das Hinzufügen eines Metalls  $M'$  des Metall-Pools zur Basis  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@Ti_{99}$  (P) (vgl. 3.8.2) und die Variation des  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ ,  $M^*$ - bzw.  $M'$ -Gehalts bei  $\text{Ce}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_y@Ti_{99-y}$  (P),  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}M^*_y@Ti_{99-y}$  (P) bzw.  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}M'_y@Ti_{99-y}$  (P) (siehe 3.8.1.6, 3.8.2.1 und 3.8.2.2) brachten als bisher aktivsten geträgerten Standard-SCR-Katalysator die Probe  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2@Ti_{97}$  (P) hervor. Als potentieller Katalysator soll diese Probe weiter optimiert werden. Hierzu wurde der Einfluss eines Ausschnittes der in Abbildung 72 dargestellten Dotierelemente auf die Basis  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2@Ti_{97}$  (P) mittels *HT*-Screening und Strömungsrohrreaktor untersucht. Die aus diesen Untersuchungen als aktiv identifizierten Proben sollen hinsichtlich der Menge an eingesetztem Dotierelement weiterentwickelt werden. Zur anschließenden Optimierung wird eine Beladungsreihe der aktivsten Zusammensetzung dargestellt und die Phasenanalyse anhand einer trägerfreien Probe durchgeführt. Des Weiteren wird der neu entwickelte Katalysator mit einem aus der Literatur bekannten geträgerten Katalysator, verschiedenen Industriereferenzen sowie einer zeolithischen Referenz unter gleichen Messbedingungen verglichen. Schließlich soll der gefundene Katalysator unter variierenden Messbedingungen bzgl. Gasatmosphäre und Temperatur untersucht werden.

#### 3.9.1 Das System $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2M''_z@Ti_{97-z}$ (P)

Der erste Schritt der Weiterentwicklung des Systems  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2@Ti_{97}$  stellt die Dotierung der genannten Basis dar. Hierbei wurden alle Metalle der in Abbildung 72 dargestellten Elemente bis auf Pb, Nb und die, welche bereits in der Basis enthalten sind, verwendet. Der Gehalt der eingesetzten Elemente beträgt 0,1 mol% und 1 mol%, sodass sich die beiden Systeme  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2M''_{0,1}@Ti_{96,9}$  und  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2M''_1@Ti_{96}$  ergeben. Beide Systeme wurden einem *HT*-Screening (Setup 3) bei 200 °C und 300 °C unterzogen. Die Summenergebnisse der Änderung des NO-Umsatzes im Vergleich zur Basis bei beiden Reaktionstemperaturen in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls sind in Abbildung 113 wiedergegeben.

Positive Ausschläge der Systeme  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2M''_{0,1}@Ti_{96,9}$  sind bei den Elementen Dy, Er, Eu, Fe, Ga und Lu zu erkennen, jedoch sind die Ergebnisse wenig verlässlich, da der Aktivitätsunterschied der Proben untereinander (maximal 3,5 %) bzw. die Aktivitätsänderung gegenüber der Basis (maximal 2,3 %) deutlich geringer ausfallen als die Fehlerbelastung eines Einzelumsatzes, sodass eine annähernd gleiche Aktivität angenommen werden kann. Weiter ist zwar eine erhöhte Aktivität der durch das *HT*-Screening als aktiv identifizierten Proben (bis auf Dy und Fe) durch neue noch nicht untersuchte Elementkombinationen möglich, aber, begründet auf den Erkenntnissen der ersten und zweiten Generation, eher als unwahrscheinlich einzustufen. Werden die Screeningergebnisse mit einer zehnfach erhöhten  $M''$ -Beladung betrachtet, zeigen sich bei den Systemen  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2M''_1@Ti_{96}$  die Proben Cr, Ga und Mo als eventuelle Treffer für einen potentiellen neuen Katalysator. Weiter weisen

Mn und W zwar leicht negative Änderungen gegenüber der Referenz  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{@Ti}_{97}$  auf, unterscheiden sich jedoch signifikant in der Stärke der Ausprägung der negativen Summenaktivität von anderen Proben mit ebenfalls negativen Werten, sodass auch Mn und W als interessante Kandidaten identifiziert werden können. Auch wenn die Optimierung des in der Arbeit verwendeten Screeningsystems eine signifikante Besserung der Ergebnislage zeigte (Setup 3), besteht insbesondere bei geringen Aktivitätsunterschieden die Gefahr falsch-negativer bzw. falsch-positiver Ergebnisse, sodass zur Sicherheit die hier vorgestellten Proben zusätzlich konventionell mittels Strömungsrohr vermessen wurden.

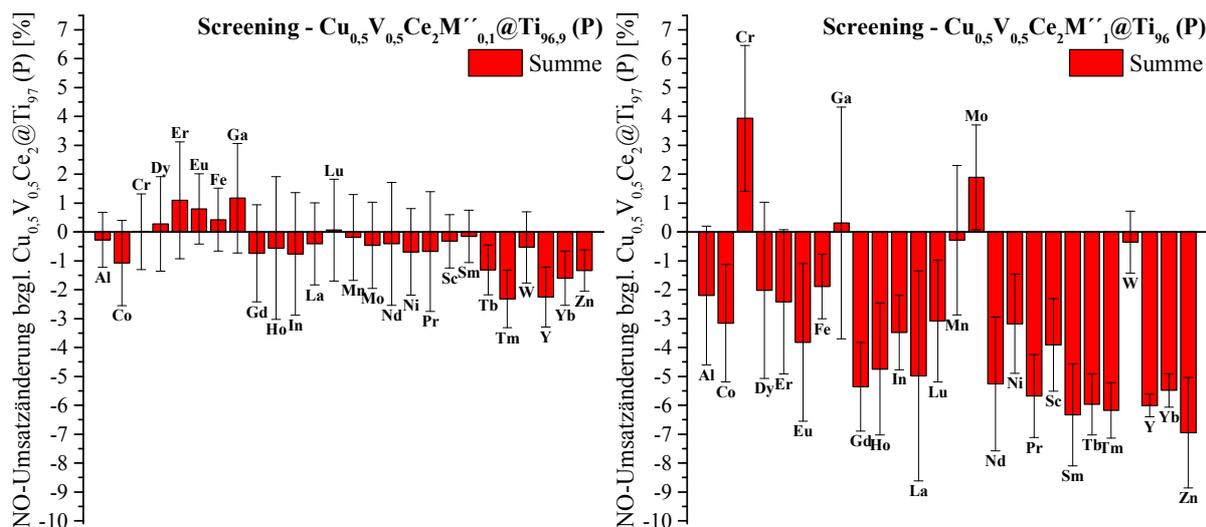


Abbildung 113: Mittels *HT*-Screening (Setup 3) erhaltene NO-Umsatzänderungen der Systeme  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{M}'_{0,1}\text{@Ti}_{96,9}(\text{P})$  (links) und  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{M}'_1\text{@Ti}_{96}(\text{P})$  (rechts) gegenüber der Referenz  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{@Ti}_{97}(\text{P})$  in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls  $\text{M}'$ , dargestellt als Aktivitätssumme der beiden Screeningtemperaturen von 200 °C und 300 °C.

Die Ergebnisse der  $\text{DeNO}_x$ -Aktivitätsänderung gegenüber der Basis bei konventioneller Messung im Strömungsrohr bei einer  $\text{M}'$ -Beladung von 0,1 mol% (links) und 1 mol% (rechts) sind in Abbildung 114 wiedergegeben. Dargestellt sind die Ergebnisse bei 200 °C (oben) und 300 °C (unten). Ein Vergleich der  $\text{DeNO}_x$ -Aktivität und des NO-Umsatzes aller Proben ist Abbildung 143 im Anhang (6.1) zu entnehmen.

Die Ergebnisse der Validierung der Systeme  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{M}'_{0,1}\text{@Ti}_{96,9}$  (links) zeigen sowohl bei 200 °C als auch bei 300 °C eine annähernd durchgängige  $\text{DeNO}_x$ -Aktivitätsabnahme im Vergleich zur Basis  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{@Ti}_{97}$  bis auf In, Lu, Sm und Tm bei 200 °C sowie In und Lu bei 300 °C. Ein ähnliches Bild ist bei den Proben mit einem zehnfach erhöhten  $\text{M}'$ -Gehalt zu erkennen (rechts). Während Fe, La, Mn, Sm und W bei 200 °C eine Verbesserung der Aktivität zeigen, können bei 300 °C zusätzlich noch Ga und Mo als aktive Proben identifiziert werden. Jedoch weist Mn bei 300 °C eine Verminderung der  $\text{NO}_x$ -Reduktionsfähigkeit auf.

Eine generelle Aussage über die Entwicklung der Richtung der Aktivitätsänderung in Abhängigkeit des  $\text{M}'$ -Gehalts in Abbildung 114 kann nicht getroffen werden. Während Proben wie z.B. Cr, Gd oder Zn bei gleicher Reaktionstemperatur mit Zunahme des  $\text{M}'$ -Gehalts eine verstärkte Aktivitätsänderung zeigen, kommt es z.B. bei Mn, W und Sm zur Umkehrung der

Aktivitätsänderung von negativen hin zu positiven Werten. Jedoch kann bei allen Proben eine verstärkte Änderung der Aktivität mit zunehmendem Gehalt bei gleicher Richtung oder Umkehrung der Änderung beobachtet werden. Eine Richtungsumkehr der Aktivität in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur (z.B.  $Tm_{0,1}$  und  $Mn_1$ ) bzw. die zunehmende Ausprägung der Änderung bei steigender Temperatur jeweils bei gleichem  $M''$ -Gehalt (z.B.  $Gd_{0,1}$  und  $W_1$ ) können lediglich teilweise beobachtet werden.

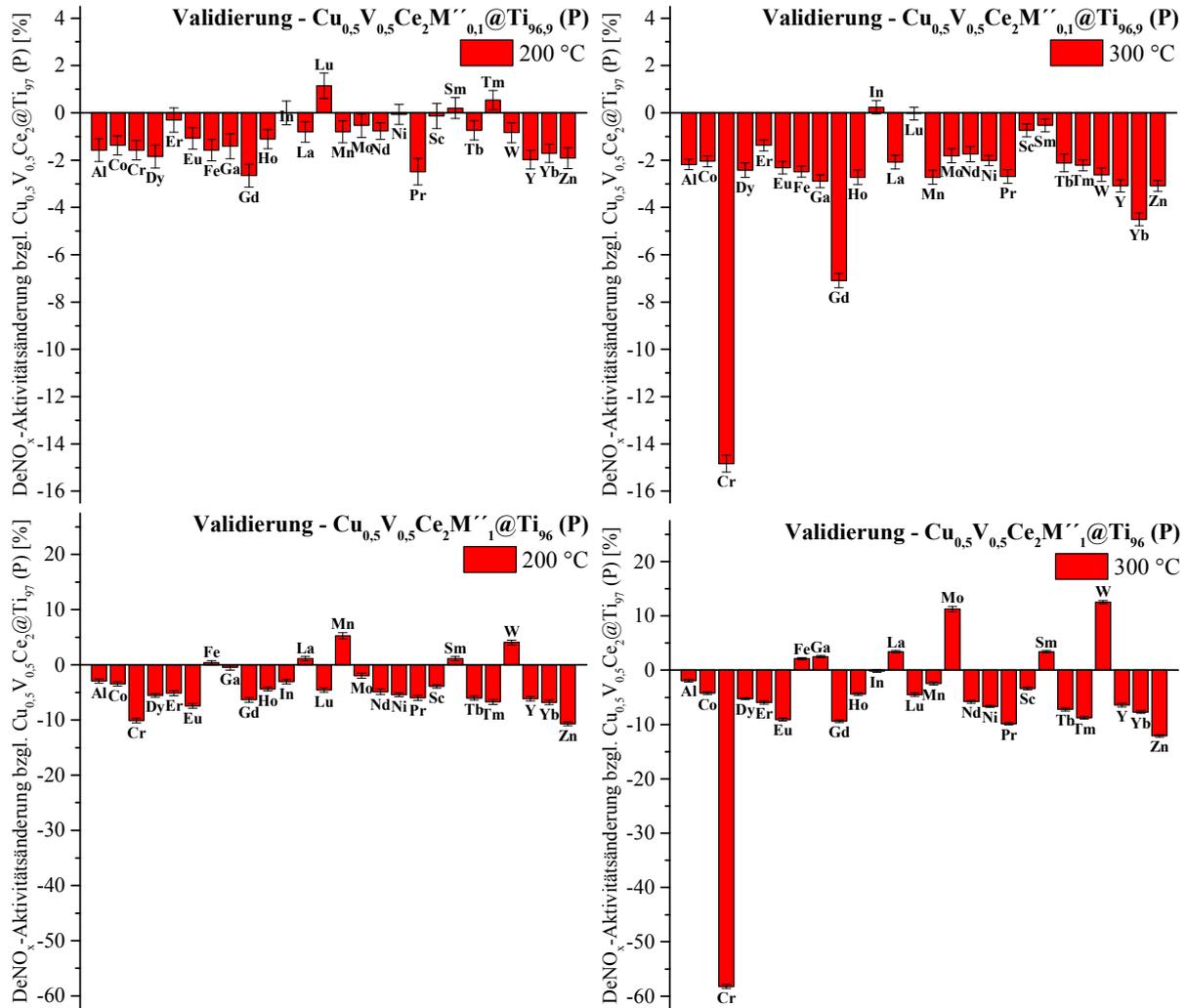


Abbildung 114: Konventionell erhaltene DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der Systeme Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>M''<sub>0,1</sub>@Ti<sub>96,9</sub> (P) (oben) und Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>M''<sub>1</sub>@Ti<sub>96</sub> (P) (unten) bei 200 °C (links) und 300 °C (rechts). Dargestellt ist die DeNO<sub>x</sub>-Aktivitätsänderung gegenüber der Referenz Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>@Ti<sub>97</sub> (P) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls M''; man beachte die unterschiedlichen Ordinaten der beiden Systeme.

Die in Abbildung 115 dargestellten Graphen stellen die Summenergebnisse der Änderungen bei 200 °C und 300 °C dar und dienen der Auswahl aktiver Katalysatoren. Als Auswahlkriterium wird eine Gesamt-DeNO<sub>x</sub>-Aktivitätsänderung eines jeweiligen Katalysators von  $\geq 7,5$  % definiert. Dieses Kriterium wird von keinem der Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>M''<sub>0,1</sub>@Ti<sub>96,9</sub>-Systeme erfüllt, jedoch zeigen die Proben Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>Mo<sub>1</sub>@Ti<sub>96</sub> und Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>W<sub>1</sub>@Ti<sub>96</sub> eine Verbesserung des NO<sub>x</sub>-Reduktionsvermögens von insgesamt 9,3 % bzw. 16,6 % auf, sodass diese Elementkombinationen als Katalysatoren für weitere Optimierungsschritte gewählt werden.

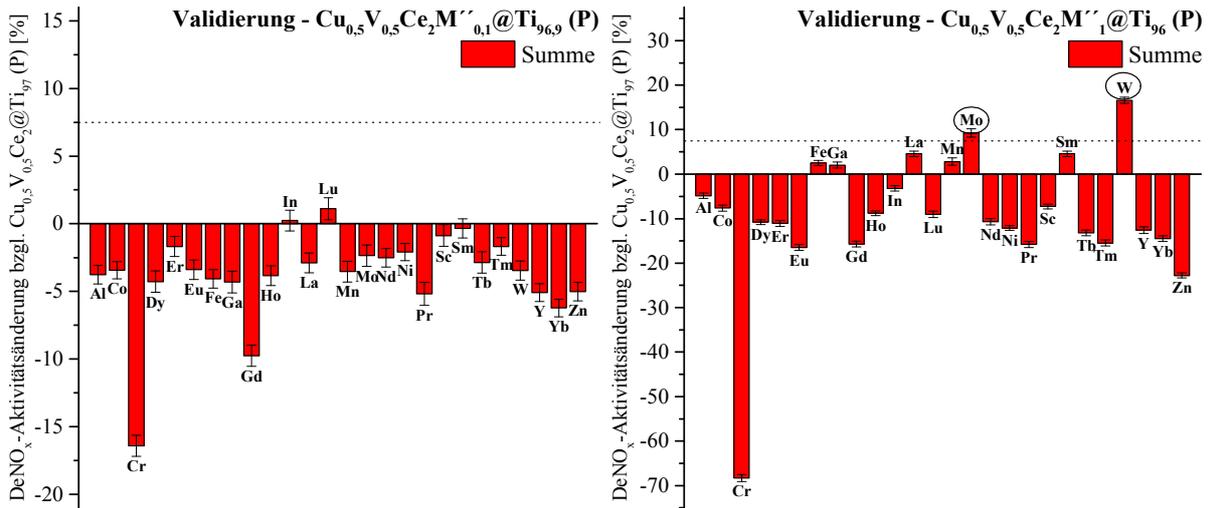


Abbildung 115: Konventionell erhaltene DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der Systeme Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>M''<sub>0,1</sub>@Ti<sub>96,9</sub> (P) (links) und Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>M''<sub>1</sub>@Ti<sub>96</sub> (P) (rechts) als Summenergebnisse beider Reaktionstemperaturen. Dargestellt sind die DeNO<sub>x</sub>-Aktivitätsänderungen gegenüber der Referenz Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>@Ti<sub>97</sub> (P) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls M''. Durch Ellipsen gekennzeichnet sind Elemente, welche das Aktivitätskriterium (Gesamtänderung ≥ 7,5 %) erfüllen; man beachte die unterschiedlichen Ordinaten der beiden Systeme.

### 3.9.1.1 Variation des M''-Gehalts Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>M''<sub>z</sub>@Ti<sub>97-z</sub> (P) (M'' = Mo, W)

Nach Identifikation der beiden aktivsten Proben Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>Mo<sub>1</sub>@Ti<sub>96</sub> und Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>W<sub>1</sub>@Ti<sub>96</sub> sollen Katalysatorsysteme synthetisiert werden, bei denen der Gehalt des jeweiligen Metalls in einem Bereich von 0,7 mol% bis 1,5 mol% mit einer Schrittweite von 0,1 mol% variiert wird. Die zuvor dargestellten Proben Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>Mo<sub>1</sub>@Ti<sub>96</sub> und Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>W<sub>1</sub>@Ti<sub>96</sub> zeigen überaus gute Übereinstimmungen mit den hier nochmals synthetisierten Proben. Abbildung 116 zeigt die Ergebnisse der konventionellen Messungen im Strömungsrohr bei 200 °C und 300 °C. Hierbei sind die DeNO<sub>x</sub>-Aktivitätsänderungen gegenüber dem Basissystem Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>@Ti<sub>97</sub> wiedergegeben.

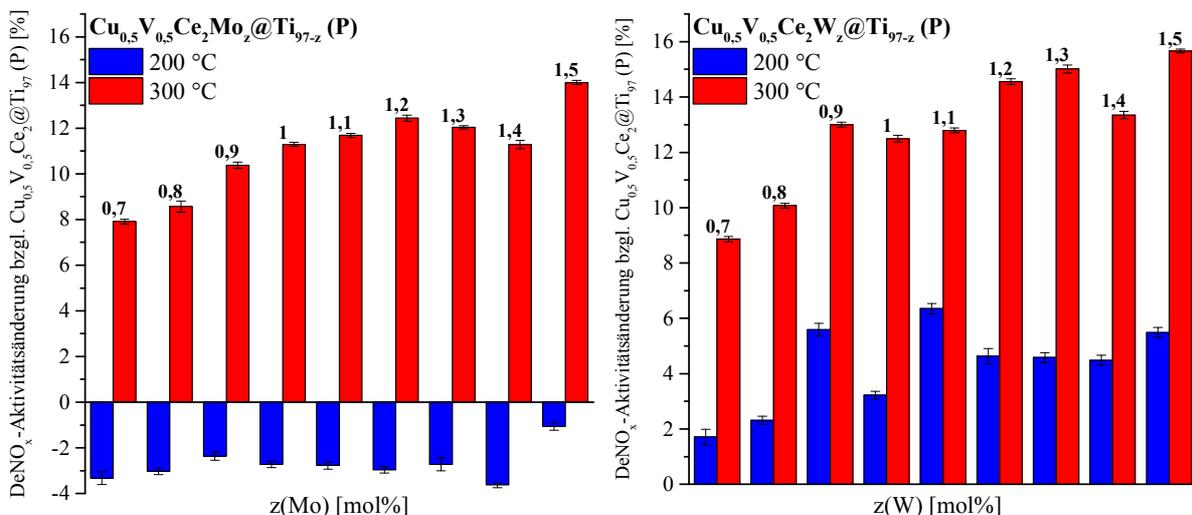


Abbildung 116: Konventionelle DeNO<sub>x</sub>-Aktivitätsänderungen gegenüber der Referenz Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>@Ti<sub>97</sub> der Systeme Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>Mo<sub>z</sub>@Ti<sub>97-z</sub> (links) und Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>W<sub>z</sub>@Ti<sub>97-z</sub> (rechts) bei Variation des M''-Gehalts zwischen 0,7 mol% und 1,5 mol% mit einer Schrittweite von 0,1 mol% bei 200 °C und 300 °C.

Das quasi-quinäre System  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{Mo}_z@\text{Ti}_{97-z}$  (links) lässt in dem Bereich von 0,7 mol% bis 1,2 mol% eine annähernd lineare Aktivitätszunahme in Abhängigkeit des Metallgehalts bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C erkennen. Eine weitere Erhöhung des Mo-Gehalts führt zu einer Wiederabnahme der Hochtemperaturaktivität bis zu 1,4 mol%. Die Probe  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{Mo}_{1,5}@\text{Ti}_{95,5}$  zeigt ein unerwartetes Verhalten bzgl. der vorhergehenden Aktivitätstendenz. Die erhöhte Aktivität sowohl bei 200 °C als auch bei 300 °C weist auf eine irreguläre Positionierung des Thermoelements oberhalb des Katalysators hin, sodass eine erhöhte Reaktionstemperatur im Katalysatorbett herrscht, als vorgegeben ist. Während bei allen Proben ein Aktivitätsgewinn gegenüber der Basis  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2@\text{Ti}_{97}$  bei 300 °C verzeichnet werden kann, kommt es bei 200 °C zu einer Minderung der  $\text{DeNO}_x$ -Aktivität.

Im Gegensatz zu dem  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{Mo}_z@\text{Ti}_{97-z}$ -System zeigen die  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_z@\text{Ti}_{97-z}$ -Proben über den gesamten Temperatur- und Zusammensetzungsbereich positive Resultate bei beiden Temperaturstufen. Eine eindeutige W-Gehaltsabhängigkeit kann nicht festgestellt werden, sodass mit steigendem W-Anteil, insbesondere bei einer Temperatur von 300 °C, eine Aktivitätszunahme lediglich vermutet werden kann. Bei 200 °C scheinen die Proben mit 0,9 mol% und 1,1 mol% W Ausreißer darzustellen. Die Probe mit 0,9 mol% zeigt im Vergleich zu den beiden benachbarten Proben bei beiden Temperaturen einen leichten Überbefund, sodass der Fehler vermutlich auf eine nicht exakte Positionierung des Thermoelements oder der Schüttung zurückzuführen ist.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass das  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_z@\text{Ti}_{97-z}$ -System aufgrund seines besseren Hochtemperaturverhaltens, aber v. a. aufgrund der positiven  $\text{DeNO}_x$ -Aktivität im Vergleich zu den Mo-Systemen bei 200 °C das vielversprechendere System darstellt. Zur weiteren Entwicklung eines neuen SCR-Katalysators wird die Probe  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_{1,5}@\text{Ti}_{95,5}$  gewählt, da diese von allen Proben die besten  $\text{DeNO}_x$ -Ergebnisse über den gesamten Temperaturbereich liefert (Ein Vergleich der aktivsten Proben  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_{1,5}@\text{Ti}_{95,5}$  und  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{Mo}_{1,2}@\text{Ti}_{95,8}$  bzw.  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{Mo}_{1,5}@\text{Ti}_{95,5}$  über einen Temperaturbereich von 175 °C bis 325 °C ist dem Anhang (6.1) Abbildung 144 zu entnehmen).

### 3.9.1.2 Beladungsreihe des aktivsten Systems $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_{1,5}@\text{Ti}_{95,5}$

Wie bereits in Kapitel 3.7.3 diskutiert kann eine Variation der Beladung des Trägers zu einer weiteren Aktivitätssteigerung führen. Hierzu wurde eine Beladungsreihe des aktivsten Systems nach  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_{1,5})_q@\text{Ti}_{100-4,5q}$  (X) ( $q=0,1; 0,5; 0,7; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10$ ) dargestellt. Zusätzlich zu den geträgerten Proben wurde eine trägerfreie Probe hergestellt (vgl. experimenteller Teil 2.1.2.1.2). Neben dem bisher verwendeten  $\text{TiO}_2$  Aeroxide P 25 (X=P) soll hier noch einmal der anfangs ebenfalls verwendete Träger Hombikat UV 100 (X=H) imprägniert werden. Obwohl das frische, nicht kalzinierte  $\text{TiO}_2$  Hombikat UV 100 eine ca. sechsmal höhere spezifische Oberfläche als Aeroxide P 25 aufweist, zeigten vergleichbare Proben, d.h. gleiche Aktivkomponente, Zusammensetzung und Beladung, eine geringere  $\text{DeNO}_x$ -Aktivität (vgl. 3.7.1.1 Abbildung 77). Die Messungen der BET-Oberfläche vor und

nach Imprägnation bzw. Kalzination bei 500 °C zeigten einen starken Oberflächenabbau der Hombikat UV 100-Proben um ca. zweidrittel im Vergleich zu den auf P 25 geträgerten Proben, die lediglich minimal an Oberfläche verloren. Vermutet wurde eine Unzugänglichkeit der aktiven Zentren durch verstärktes Sintern bzw. Abbau und/oder Füllung des Mikroporensystems der Hombikat UV 100-Proben (siehe 3.7.1.1 Abbildung 76). Um eine Aktivitätsminderung durch den Zusammenbruch des Porensystems bzw. den Einschluss von Aktivkomponente ausschließen zu können, wurden beide Träger vor der Imprägnation bei 500 °C kalziniert.

Abbildung 117 gibt die DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten in Abhängigkeit der Temperatur und Trägerbeladung der auf Aeroxide P 25 (links) und auf Hombikat UV 100 (rechts) geträgerten (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>W<sub>1,5</sub>)<sub>q</sub>@Ti<sub>100-4,5q</sub> (X)-Systeme wieder (Interpolationsmethode siehe 2.5).

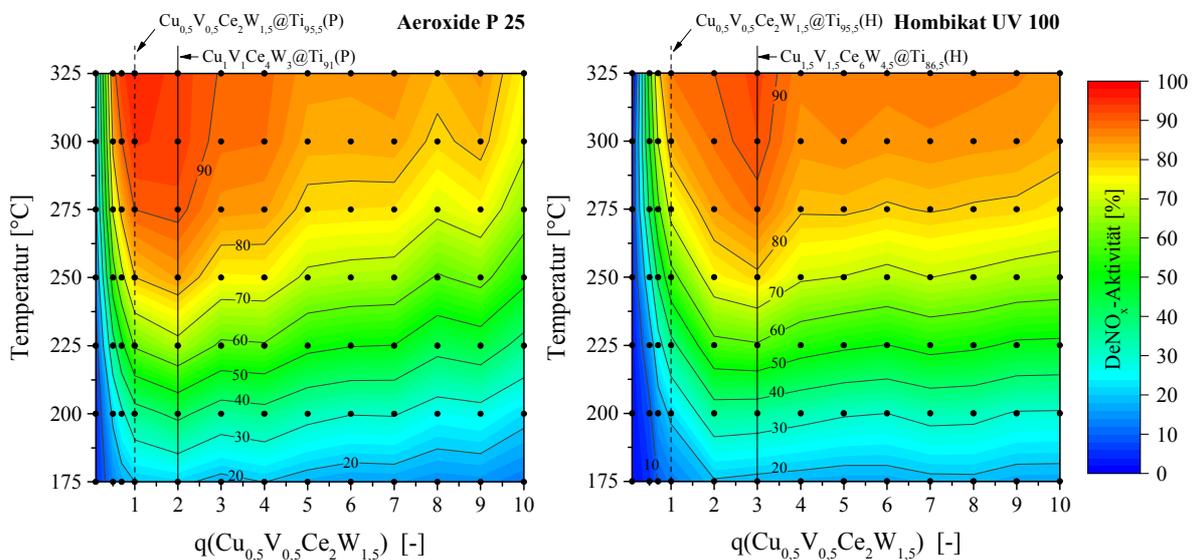


Abbildung 117: Farb-kodierte Darstellung der konventionellen DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten in Abhängigkeit der Temperatur (175-325 °C) und Trägerbeladung (0,45-45 mol%) der auf Aeroxide P 25 (links) und Hombikat UV 100 (rechts) geträgerten (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>W<sub>1,5</sub>)<sub>q</sub>@Ti<sub>100-4,5q</sub> (X)-Systeme; schwarze Punkte geben Messpunkte wieder.

Bei beiden Trägersystemen kann ein steiler Anstieg der DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten zwischen  $0,1 \leq q \leq 1$  beobachtet werden, welcher jedoch bei den Aeroxide-Proben stärker ausgeprägt ist. Aktive Beladungen können im niedrigen Beladungsbereich zwischen  $0,5 < q < 4$  vorgefunden werden. Unterschiede hinsichtlich der verwendeten Träger zeigen sich bei erhöhten Beladungen ( $q > 4$ ) im niederen bis mittleren Temperaturbereich. Während die Hombikat-Systeme mit steigender Beladung nur eine geringe Abhängigkeit der Aktivität von der Beladung zeigen, weisen die auf Aeroxide geträgerten Proben bei gleichbleibender Temperatur eine verstärkte Abnahme der Aktivität auf. Hingegen zeigen die Aeroxide-Systeme zwischen  $0,5 < q < 4$  im Hochtemperaturbereich ein größeres Beladungsfenster in dem mindestens 90 % des NO<sub>x</sub> umgesetzt werden. Gleichzeitig kann eine Verschiebung der Maximalaktivitäten zu höheren Beladungen bei den Hombikat-Proben im Vergleich zu den Aeroxide-Proben beobachtet werden, sodass das auf Aeroxide geträgerte Referenzsystem  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_{1,5}@Ti_{95,5}$  (P) (gestrichelte Linie) eine gegenüber dem auf Hombikat geträgerten Referenzsystem höhere

katalytische Aktivität aufweist. Als aktivste Proben der jeweiligen Beladungsreihe (durchgängige Linie) können  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (P) ( $q=2$ ) und  $\text{Cu}_{1,5}\text{V}_{1,5}\text{Ce}_6\text{W}_{4,5}@\text{Ti}_{86,5}$  (H) ( $q=3$ ) identifiziert werden. Während  $\text{Cu}_{1,5}\text{V}_{1,5}\text{Ce}_6\text{W}_{4,5}@\text{Ti}_{86,5}$  (H) bei mittleren bis hohen Temperaturen eine Verbesserung gegenüber der (H)-Referenzprobe erkennen lässt, werden bei  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (P) über den gesamten Temperaturbereich erhöhte Aktivitätswerte gegenüber der (P)-Referenz erhalten.

Das Vorkalziniere beider Träger zeigt einen positiven Effekt bzgl. des  $\text{NO}_x$ -Reduktionsvermögens der Hombikat UV 100-Proben (vgl.  $\text{V}_1@\text{Ti}_{99}$  (H)-System in Abbildung 77 Kapitel 3.7.1.1), sodass dieses in einer vergleichbaren Größenordnung liegt wie das der Aeroxide P 25-Proben. Dies lässt vermuten, dass die verminderte katalytische Aktivität der Hombikat UV 100-Proben innerhalb der ersten Generation vorrangig auf den Zusammenbruch des Mikroporensystems zurückzuführen ist bzw. die Oberflächen der beiden vorkalzinierten Trägermaterialien (vgl. Kapitel 3.7.1.1) teilweise angeglichen wurden. Aktivkomponenten-Träger-Wechselwirkungseffekte sind jedoch nicht auszuschließen.

Abbildung 118 gibt die röntgenographische Analyse (schwarz) und Rietveldverfeinerung (rot) der trägerfreien Probe  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3$  wieder (Strukturdaten der einzelnen verfeinerten Phasen sind Tabelle 24 im Anhang (6.1) zu entnehmen). Die Anpassung der trägerfreien Probe lässt keine Reflexe der in Kapitel 3.7.3 beobachteten  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ -Hauptphase oder anderer CuV-Phasen (vgl. trägerfreie Probe  $\text{Cu}_{50}\text{V}_{50}$  der CuV-Beladungsreihe) erkennen, weist jedoch ein komplexes Phasengemisch, bestehend aus  $\alpha\text{-Ce}_2\text{WO}_6$  ( $37,0 \pm 0,3$  m%),  $\text{CeO}_2$  ( $29,1 \pm 0,3$  m%),  $\text{CuWO}_4$  ( $23,7 \pm 0,4$  m%) und  $\text{CeVO}_4$  ( $10,2 \pm 0,3$  m%), auf, wobei durch die Anpassung nicht alle Reflexe optimal wiedergegeben werden können ( $R_{\text{WP}}$ -Wert: 4,284).

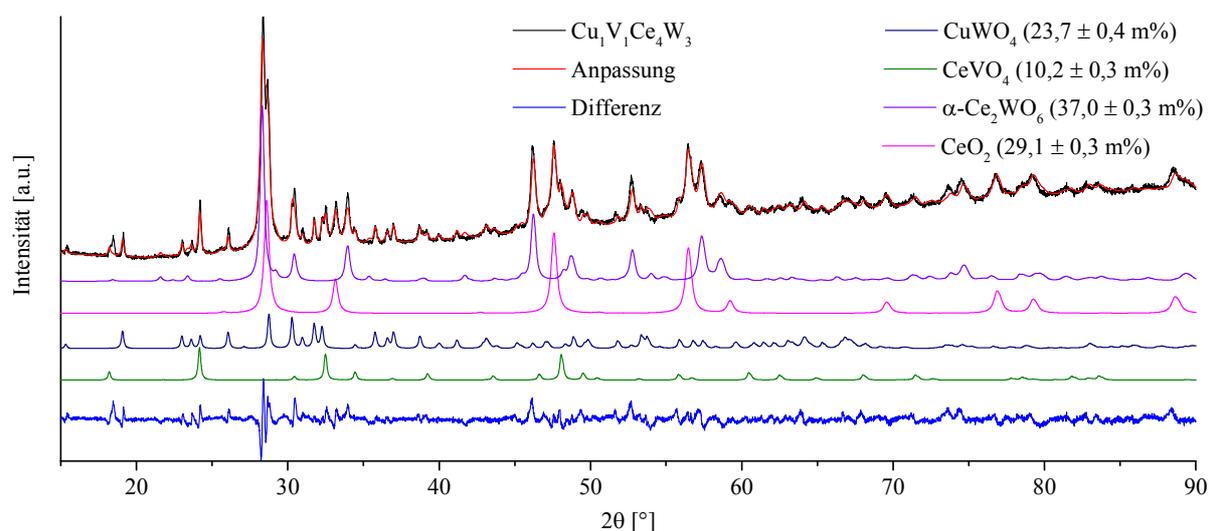


Abbildung 118: Röntgenographische Analyse (schwarz) und verfeinerte Gesamtkurve (rot) der trägerfreien Probe  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3$  sowie Darstellung der Differenzkurve (hellblau) und Rietveldverfeinerungen der Phasen  $\alpha\text{-Ce}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CuWO}_4$  und  $\text{CeVO}_4$  in einem  $2\theta$ -Bereich von  $15^\circ$  bis  $90^\circ$  sowie deren Massenanteile.

Die Bildung eines Phasengemisches sowie das Vorliegen ähnlicher Massenanteile erschwert die Bestimmung einer katalytisch aktiven Phase in hohem Maße. Zur Klärung müssten rein-

phasige Proben hergestellt, auf ihre katalytische Aktivität getestet und sukzessive der Einfluss jeder einzelnen Phase, durch Zweier- und Dreierkombinationen dieser, sowie der Einfluss derer Verhältnisse zueinander auf die katalytische Umsetzung untersucht werden. Die so erhaltenen Erkenntnisse können dann in einem weiteren Schritt u. U. auf ein geträgertes System übertragen werden.

Der hier bestimmte kristalline  $\text{CeO}_2$ -Anteil könnte jedoch aufgrund seiner Sauerstoffspeicherkapazität (OSC) als Promotor für Redoxvorgänge fungieren. Des Weiteren weist ein aus den W-Phasenmassenanteilen berechneter W-Unterbefund von ca. 10 mol% im Vergleich zur Sollzusammensetzung auf eine amorphe W-haltige Phase hin, welche, falls diese in Form von  $\text{WO}_3$  vorliegen sollte, z.B. zu einer erhöhten Acidität und somit zu einer verbesserten  $\text{NH}_3$ -Versorgung beitragen könnte. Trotz dieser Interpretationsansätze sind weitere Untersuchungen (siehe oben) in zukünftigen Arbeiten zu diesem System unumgänglich.

Pulverdiffraktogramme ausgewählter geträgerter Proben ( $q=5, 10$ ) der Beladungsreihe sind in Abbildung 145 im Anhang (6.1) dargestellt und zeigen neben wenig intensiven Reflexen der in Abbildung 118 vorgestellten Phasen lediglich zusätzliche Reflexe der Trägermodifikationen, wobei die Hombikat-Probe ( $q=10$ ) eine beginnende Trägertransformation von Anatas zu Rutil erkennen lässt.

Abbildung 119 gibt den Wärmestrom und den prozentualen Massenverlust der trägerfreien Probe in Abhängigkeit der Referenztemperatur unter synthetischer Luft wieder. Es können zwischen 800 °C und 900 °C zwei endotherme Ereignisse bei gleichzeitigem Massenverlust beobachtet werden. Die hier auftretenden Signale können vermutlich  $\text{CuWO}_4$  zugeordnet werden.  $\text{CuWO}_4$  zersetzt sich in zwei Stufen unter Abgabe von  $\text{O}_2$  zu  $\text{CuWO}_{4-x}$  bzw.  $\text{Cu}_2\text{WO}_4$  und  $\text{WO}_3$ . Der Massenverlust von ca. 0,5 % stimmt in guter Näherung mit dem berechneten Massenverlust von 0,6 % bei einem kristallinen Massenanteil von 23,4 m%  $\text{CuWO}_4$  überein.<sup>[516]</sup> Die Bildung anderer neuer Phasen ist nicht auszuschließen.

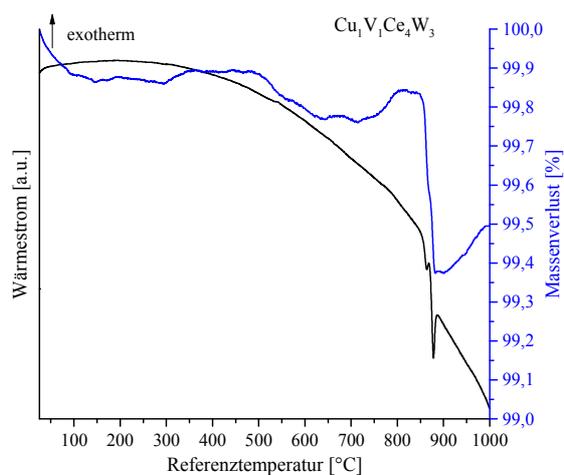


Abbildung 119: Wärmestrom und Massenverlust der trägerfreien Probe  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3$  unter synthetischer Luft in Abhängigkeit der Referenztemperatur von 25 °C bis 1000 °C.

Werden die nach Gleichung (80) (Anhang (6.1)) auf den jeweiligen NO-Umsatz normierten Differenzen zwischen NO- und NO<sub>x</sub>-Umsatz in Abhängigkeit der Temperatur und Beladung in Abbildung 120 betrachtet, ist zu erkennen, dass die auf Hombikat geträgerten Proben zwischen  $0,1 \leq q \leq 0,5$  erhebliche Abweichungen von ca.  $\pm 1,5$  im unteren und oberen Temperaturbereich zeigen, während höhere Beladungen beider Träger lediglich geringe Unterschiede ( $\approx 0-0,1$ ) aufweisen. Bei den Aeroxide-Proben ( $q=2-10$ ) ist bereits ab einer Temperatur von ca. 200 °C (Hombikat-Proben ab ca. 225 °C) eine leicht erhöhte Umsatzdifferenz ( $>0$ ) zu erkennen. Die hier synthetisierten Beladungsreihen zeigen bis auf den gering beladenen Bereich eine signifikante Reduktion der Umsatzdifferenz im Vergleich zu der Beladungsreihe der ersten Generation ( $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_k @ \text{Ti}_{100-k}$  (P)), welche Werte von bis zu 0,3 generierten (Abbildung 100). Eine starke, mit der Temperatur steigende, Umsatzdifferenz kann hier v. a. für die auf Aeroxide geträgerten Proben nicht beobachtet werden.

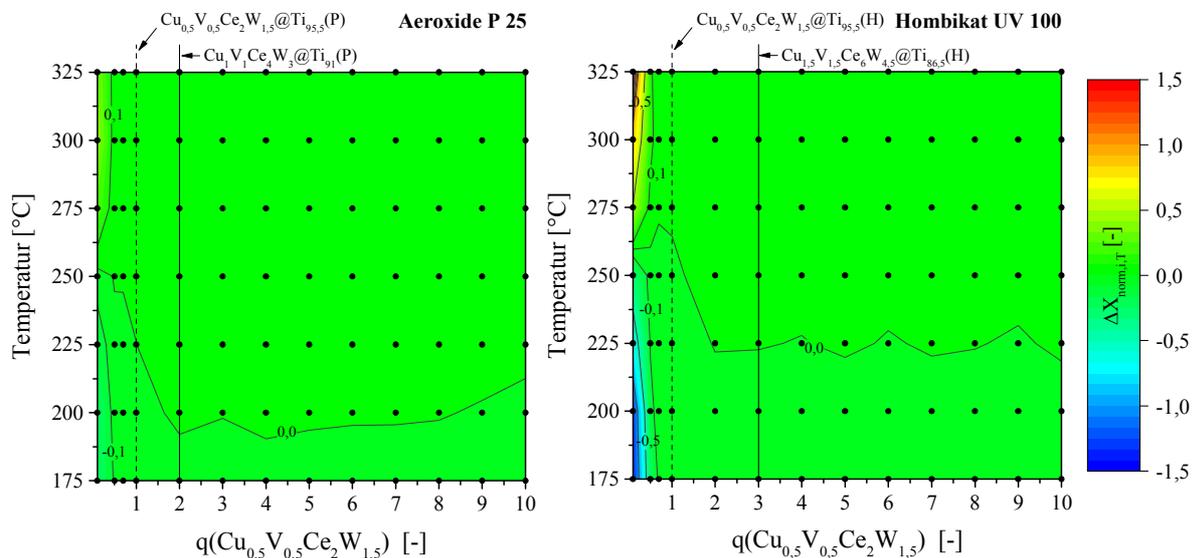


Abbildung 120: Farbkodierte Darstellung der konventionellen normierten Umsatzdifferenzen in Abhängigkeit der Temperatur (175-325 °C) und Trägerbeladung (0,45-45 mol%) der auf Aeroxide P 25 (links) und Hombikat UV 100 (rechts) geträgerten  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_{1,5})_q @ \text{Ti}_{100-4,5q}$  (X)-Systeme; schwarze Punkte geben Messpunkte wieder.

Die in Abbildung 120 dargestellten normierten Unterschiede zwischen NO- und NO<sub>x</sub>-Umsatz können auf die Bildung von N<sub>2</sub>O zurückgeführt werden (vgl. Abbildung 121). Sowohl die Aeroxide- als auch die Hombikat-Proben zeigen in dem Bereich  $0,1 \leq q \leq 0,5$  eine sehr starke N<sub>2</sub>O-Entwicklung, welche insbesondere bei den Katalysatoren, die auf Hombikat geträgert wurden, ausgeprägt ist und Werte von bis zu 210 vppm bei 325 °C erreicht. Eine minimale N<sub>2</sub>O-Produktion ist bei einer Zusammensetzung von  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_{1,5})_{0,7} @ \text{Ti}_{96,85}$  bei beiden Beladungsreihen zu erkennen. Hiernach erfolgt ein Wiederanstieg der N<sub>2</sub>O-Bildung, welcher im mittleren Beladungsbereich nun nicht bei den Hombikat-, sondern bei den Aeroxide-Proben verstärkt auftritt.

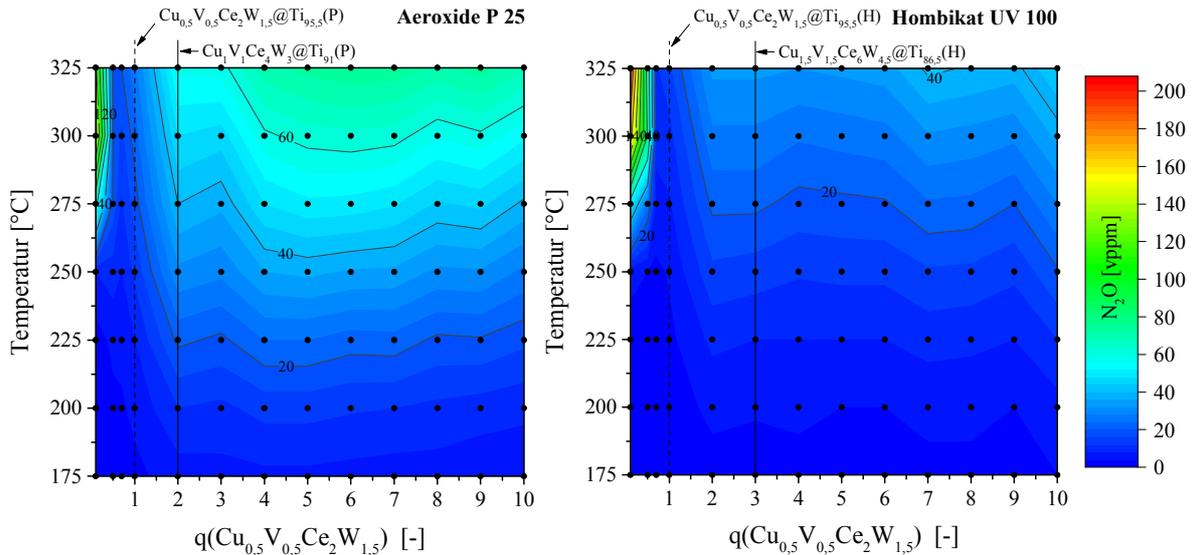


Abbildung 121: Farbgekodierte Darstellung der konventionellen  $N_2O$ -Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur (175-325 °C) und Trägerbeladung (0,45-45 mol%) der auf Aeroxide P 25 (links) und Hombikat UV 100 (rechts) geträgerten  $(Cu_{0,5}V_{0,5}Ce_2W_{1,5})_q@Ti_{100-4,5q}(X)$ -Systeme; schwarze Punkte geben Messpunkte wieder.

Werden die Reduktionsmittelverbräuche (RMV: Gleichung (72) Anhang (6.1)) in Abbildung 122 betrachtet, kann erkannt werden, dass die  $N_2O$ -Produktion bei niedrigen Beladungswerten ( $q=0,1-0,7$ ) auf die nicht-selektive Oxidation von  $NH_3$  (RMV=1,5-5) zurückzuführen ist, während das Auftreten von  $N_2O$  im mittleren Bereich aufgrund eines annähernden 1:1-Verbrauchs (RMV=0,9-1,0) durch die NSCR nach Gleichung (35) erklärt werden kann.

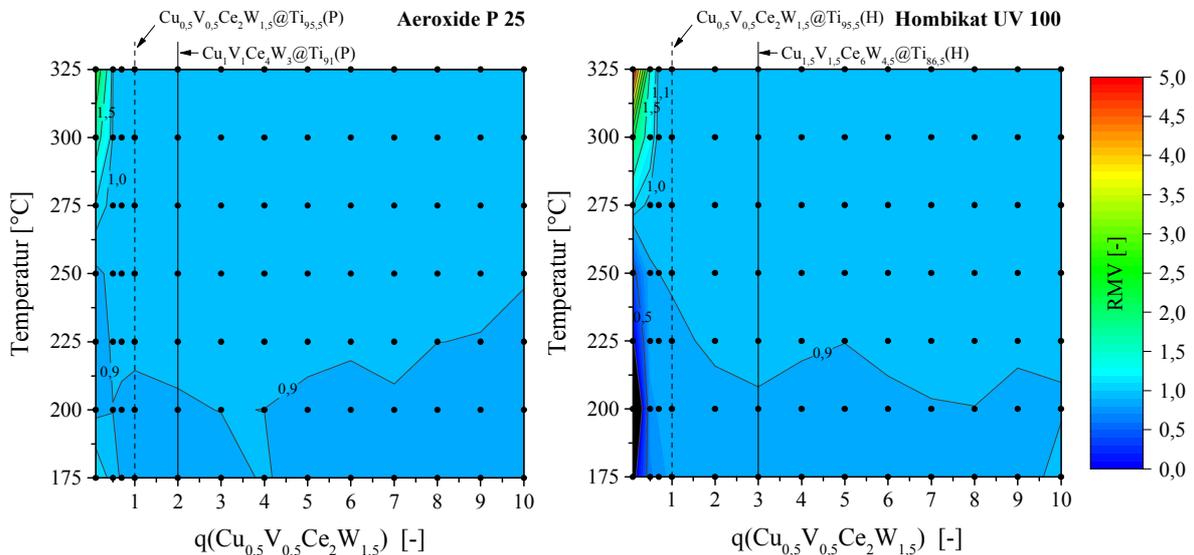


Abbildung 122: Farbgekodierte Darstellung des konventionellen Reduktionsmittelverbrauchs (RMV) in Abhängigkeit der Temperatur (175-325 °C) und Trägerbeladung (0,45-45 mol%) der auf Aeroxide P 25 (links) und Hombikat UV 100 (rechts) geträgerten  $(Cu_{0,5}V_{0,5}Ce_2W_{1,5})_q@Ti_{100-4,5q}(X)$ -Systeme; schwarze Punkte geben Messpunkte wieder.

Abbildung 123 zeigt die  $NO$ - (links) und  $NO_x$ -Umsätze (rechts) der aktivsten Probe der jeweiligen Beladungsreihe über einen Temperaturbereich von 175 °C bis 325 °C. Zu erkennen ist, dass die  $Cu_1V_1Ce_4W_3@Ti_{91}(P)$ -Probe über den gesamten Temperaturbereich sowohl höhere

NO- (21,1 %-99,0 %) als auch NO<sub>x</sub>-Umsätze (21,4 %-93,3 %) trotz einer leicht erhöhten N<sub>2</sub>O-Produktion aufweist und sich somit als potentieller Standard-SCR-Katalysator darstellt.

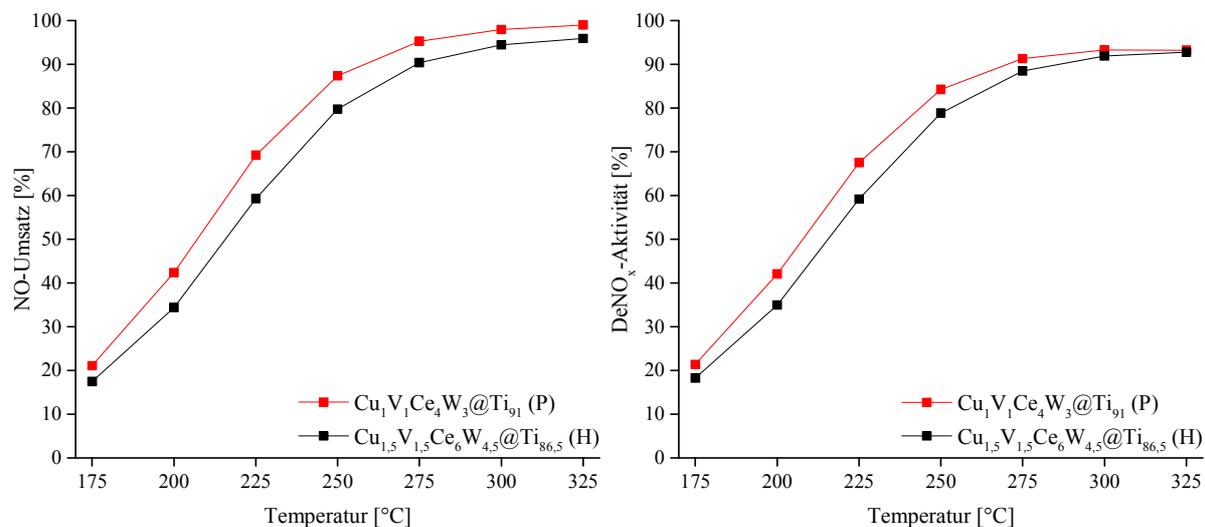


Abbildung 123: Vergleich der beiden aktivsten Proben Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub> (P) (rot) und Cu<sub>1,5</sub>V<sub>1,5</sub>Ce<sub>6</sub>W<sub>4,5</sub>@Ti<sub>86,5</sub> (H) (schwarz) der Beladungsreihen bzgl. konventionellem NO- (links) und NO<sub>x</sub>-Umsatz (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von 175 °C bis 325 °C.

### 3.9.1.3 Einordnung des potentiellen Katalysators in die Reihe verschiedener Referenzen und Zusammenfassung des katalytischen Fortschritts

Im Folgenden soll der neu entwickelte potentielle Katalysator mit verschiedenen Referenzen verglichen und ein kurzer Zusammenschritt der Entwicklung bis hin zu diesem Katalysator gegeben werden. Abbildung 124 gibt die NO- (links) und NO<sub>x</sub>-Umsätze (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von 175 °C bis 325 °C wieder. Dargestellt sind der neu entwickelte Katalysator Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub> (P), zwei Industriereferenzen (IRZ), eine zeolithische Referenz und ein aus der Literatur bekannter Katalysator. Alle Katalysatoren wurden unter den gleichen Reaktionsbedingungen vermessen. Bei beiden Industriereferenzen handelt es sich um FeVO<sub>4</sub>. Hierbei stellt IRZ 2 die Reinsubstanz dar und IRZ 1 das geträgerte FeVO<sub>4</sub> (Informationen über Beladung und Träger liegen nicht vor). Bei der zeolithischen Referenz handelt es sich um einen Cu-ZSM-5, welcher aus früheren Arbeiten eines ehemaligen Doktoranden (B. Weidenhof) des Lehrstuhls für Technische Chemie in Saarbrücken entstammt (Austauschgrad nicht bekannt). V<sub>0,1</sub>Ce<sub>5,12</sub>W<sub>2,28</sub>@Ti<sub>92,5</sub> (P) entspricht einer aus der Literatur nachsynthetisierten, ebenfalls auf Aeroxide P 25 geträgerten Referenz nach Chen *et al.*<sup>[338]</sup> mit einer Beladung von 7,5 mol%. Neben der fehlenden Cu-Komponente unterscheiden sich die Verhältnisse der eingesetzten Komponenten (V, Ce, W) bei Betrachtung dieser ohne die Trägerkomponente insbesondere von V und Ce erheblich von denen des hier neu entwickelten Cu-haltigen Katalysators (Cu:V:Ce:W 11,1:11,1:44,4:33,3 im Vergleich zu 0:1,3:68,3:30,4 (Chen *et al.*)).

Abbildung 124 zeigt eine nicht zufriedenstellende Leistung beider Industriereferenzen über den gesamten Temperaturbereich, die durch einen Umsatz zwischen 5 % und 76 % begründet ist. Die zeolithische Referenz weist sehr gute Umsätze im Tieftemperaturbereich auf. Ein signifikanter Aktivitätseinbruch sowohl bei der Umsetzung von NO als auch von NO<sub>x</sub> ist ab einer Temperatur von ca. 250 °C zu erkennen, sodass es mit steigender Temperatur zu einer Abnahme der Umsätze kommt (275-325 °C). Dies ist auf die Oxidation von NH<sub>3</sub> zurückzuführen, wodurch es zu einer erhöhten Bildungsrate von NO<sub>x</sub>, insbesondere NO, kommt. Trotz der bemerkenswert guten Aktivität im niedrigen bis mittleren Temperaturbereich übertrifft der Cu-ZSM-5 nicht die auf Aeroxide P 25 geträgerten Proben bis auf den Wert bei 250 °C. Ein Vergleich dieser beiden Katalysatoren lässt hinsichtlich des NO-Umsatzes ein ausgewogenes Bild erkennen. Während im mittleren Temperaturbereich der Katalysator nach Chen *et al.* einen leichten Vorteil aufweist, zeigt der neu entwickelte Cu-haltige Katalysator im Tieftemperaturbereich eine bessere Leistung. Auch wenn dieser Vorteil bei den NO<sub>x</sub>-Umsätzen erhalten bleibt, zeigen sich Aktivitätsunterschiede von bis zu 7 % ab ca. 225 °C.

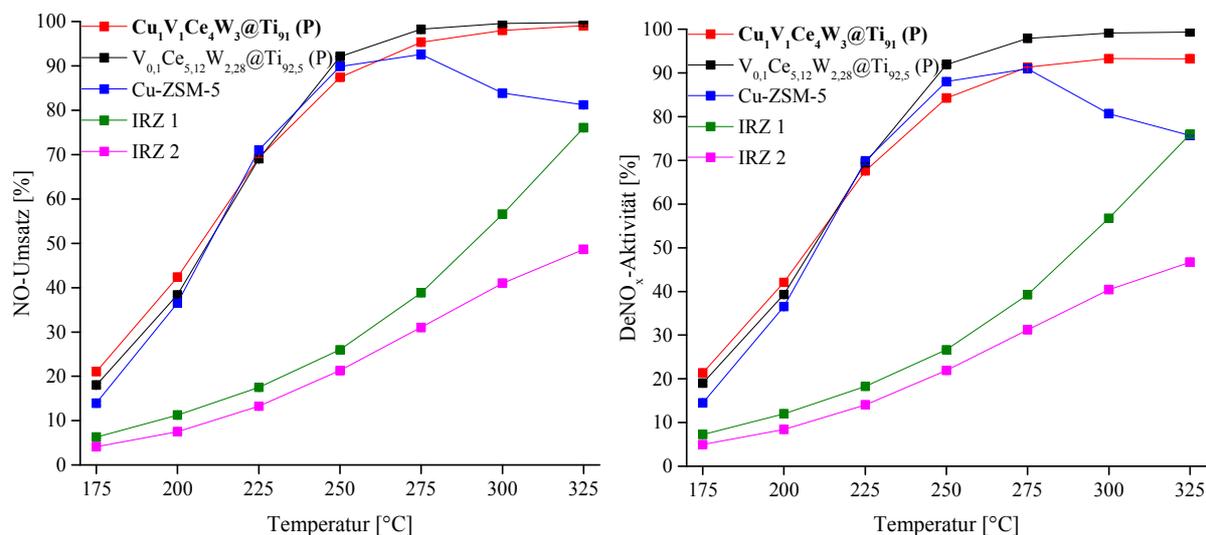


Abbildung 124: Darstellung der konventionellen NO- (links) und NO<sub>x</sub>-Umsätze (rechts) des neu entwickelten Katalysators Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub> (P) sowie der Referenzen V<sub>0,1</sub>Ce<sub>5,12</sub>W<sub>2,28</sub>@Ti<sub>92,5</sub> (P), Cu-ZSM-5, IRZ 1 und IRZ 2 in Abhängigkeit der Temperatur über einen Bereich von 175 °C bis 325 °C.

Warum die Zusammensetzung nach Chen *et al.* bei der in dieser Arbeit durchgeführten Katalysatorentwicklung nicht entdeckt wurde soll anhand von Abbildung 125, welche das quasi-quaternäre Zusammensetzungsdiagramm der Komponenten Ce, Cu, V und W bzgl. der trägerfreien molaren Zusammensetzungen wiedergibt, illustriert werden. V<sub>100</sub> stellt den Ausgangspunkt der Optimierung dar. Innerhalb der ersten Generation wurden 1:1-Zusammensetzungen des Basiselements V und eines weiteren Metalls untersucht. Hierbei stellten sich u.a. Cu und Ce als aktive Komponenten dar, während W bei einem äquimolaren Verhältnis als inaktiv eingestuft und nicht weiter verfolgt wurde. Wie das literaturbekannte VWTi-System (siehe Einleitung 1.4.3.6.1) zeigt sind jedoch auch von einem 1:1-Verhältnis (rotes b) abweichende Zusammensetzungen durchaus aktiv. Aufgrund ausbleibender Untersuchungen

hinsichtlich weiterer V/W-Verhältnisse wurde der in Abbildung 125 mit grünen Pfeilen dargestellte Optimierungspfad hin zur Chen-Zusammensetzung nicht verfolgt. Stattdessen wurde eine Zusammensetzungsvariation der Elemente Ce, Cu, Mn, Cr und Fe in Verbindung mit V durchgeführt. Der Optimierungspfad hin zur Chen-Zusammensetzung über den mit blauen Pfeilen dargestellten Weg wurde durch die bei der Ce/V-Zusammensetzungsvariation gewählte Schrittweite nicht erkannt. Zwar wurden die Zusammensetzungen  $\text{Ce}_{90}\text{V}_{10}$  und  $\text{Ce}_{100}$  hergestellt und untersucht, jedoch der Bereich dazwischen (rotes a), aufgrund ausbleibender signifikanter Aktivitätshinweise, nicht höher aufgelöst betrachtet, sodass die Zusammensetzung  $\text{Cu}_{50}\text{V}_{50}$  als aktivster Vertreter der ersten Generation identifiziert wurde (erster roter Pfeil). Durch Dotierung mit den in Abbildung 72 dargestellten Elementen wurde als optimierte Zusammensetzung der zweiten Generation  $\text{Cu}_{16,7}\text{V}_{16,7}\text{Ce}_{66,6}$  erkannt (zweiter roter Pfeil). Die Untersuchung des Ce-Gehalts innerhalb der zweiten Generation (siehe 3.8.1.6) wurde hierbei auf ein Ce/(Cu+V)-Verhältnis von 2:1 beschränkt, sodass das hohe Ce/V-Verhältnis des Chen-Katalysators nicht erreicht werden konnte (V:Ce:W **1,3:68,3:30,4** (Chen *et al.*)). Dadurch, dass der neu entwickelte Katalysator mit Beginn der zweiten Generation schon Cu beinhaltet, konnte keine Optimierung hin zur Chen-Zusammensetzung stattfinden. Im letzten Schritt der dritten Generation konnte durch Dotierung und Variation der W-Beladung  $\text{Cu}_{11,1}\text{V}_{11,1}\text{Ce}_{44,4}\text{W}_{33,3}$  ( $\cong \text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3$ ) als aktivste Zusammensetzung erkannt werden (dritter roter Pfeil). Als mögliche Alternative zu den bereits beschriebenen Optimierungspfaden, wäre zur Findung der Chen-Zusammensetzung auch eine Ce/W-Zusammensetzungsvariation unter anschließendem Hinzufügen von V (cyan-farbener Pfeil) denkbar gewesen, wobei dieser Pfad jedoch bei Verwendung von V als Basiselement entfällt.

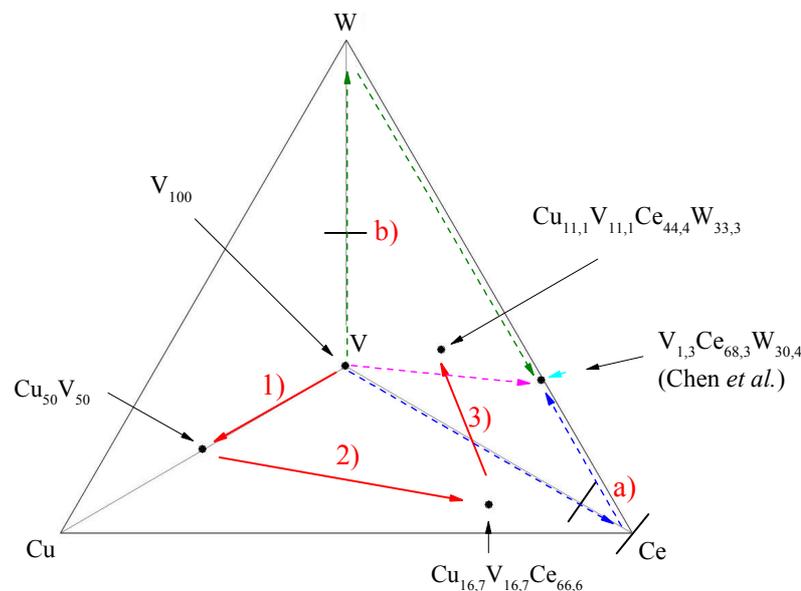


Abbildung 125: Molares, schematisch dargestelltes, quasi-quaternäres Zusammensetzungsdiagramm der Komponenten Ce, Cu, V und W; als schwarze Punkte dargestellt sind die trägerfreien Zusammensetzungen der aktivsten Proben einer jeweiligen Katalysatorgeneration sowie die Zusammensetzung nach Chen *et al.*; sowohl der jeweilig tatsächlich durchgeführte Optimierungspfad von Generation zu Generation (rote Zahlen und rote Pfeile) als auch mögliche nicht verfolgte Pfade (gestrichelte farbige Pfeile) sind illustriert; a) und b) stellen Zusammensetzungsbereiche bzw. -punkte dar (Näheres siehe Text).

Die freie gleichzeitige Zusammensetzungsvariation des Dreikomponentensystems V-W-Ce (magenta-farbener Pfeil) bzw. V-M-M' (M, M' = Elemente des Metall-Pools in Abbildung 72) bietet eine weitere Möglichkeit, die jedoch insbesondere bei dem letzteren Dreikomponentensystem eine Anzahl von 435 Kombinationsmöglichkeiten bei lediglich einem einzigen M/M'-Zusammensetzungsverhältnis ergibt, welche sich durch die gewählte Schrittweite bei einer zusätzlichen Zusammensetzungsvariation dementsprechend erhöht. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass durch eine gewisse Limitation der Optimierungsparameter (M/V-Verhältnis bzw. Schrittweite), v. a. in der ersten Generation, der Chen-Katalysator nicht gefunden werden konnte. Trotz eingeschränkter Optimierungsparameter konnte durch die in dieser Arbeit gewählte Entwicklungsrouten, welche auch die katalytische Testung einiger noch nicht publizierter Elementkombinationen beinhaltete, der Cu-haltige nicht literaturbekannte auf TiO<sub>2</sub> geträgerte Katalysator Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub> (P) gefunden werden.

Eine kurze graphische Zusammenfassung der Entwicklung des gefundenen Katalysators und die Einflüsse der mit Voranschreiten der Generationen eingesetzten Metalle gibt Abbildung 126 wieder. Dargestellt sind NO- und NO<sub>x</sub>-Umsätze des jeweiligen Katalysators über einen Temperaturbereich von 175 °C bis 325 °C.

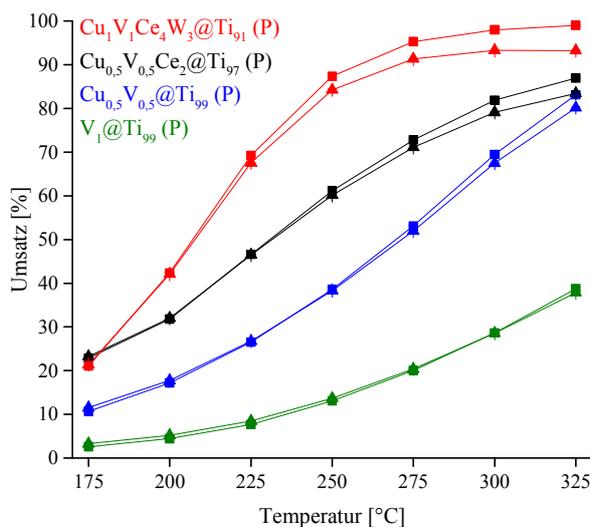


Abbildung 126: Fortschritt der katalytischen Aktivität und Einfluss der jeweiligen neu eingesetzten Komponente bei den Proben V<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P), Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (P), Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>@Ti<sub>97</sub> (P) und Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub> (P); dargestellt sind NO- (Quadrate) und NO<sub>x</sub>-Umsätze (Dreiecke) des jeweiligen Katalysators über einen Temperaturbereich von 175 °C bis 325 °C.

Die Ausgangsprobe V<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) weist geringe Umsätze zwischen 3,0 % und 38,8 % über den gesamten Temperaturbereich auf. Die Einführung von Cu bei gleichbleibender Beladung im Verhältnis von 1:1 (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (P)) führte zu einer signifikanten Aktivitätssteigerung über den gesamten Bereich. Als zusätzliches Element zeigte Ce mit einem gewählten Verhältnis von 2:1 bzgl. der CuV-Beladung (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>@Ti<sub>97</sub> (P)) eine positive Wirkung v. a. im niedrigen und mittleren Temperatursegment. Als Folge des Einsatzes der vierten Komponente W und einer doppelten Beladung aller vier Spezies (Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub> (P)) konnte eine deutliche Steigerung der Umsätze insbesondere im mittleren aber auch oberen Temperaturbereich

erzielt werden. Mit zunehmender Gesamtaktivität der einzelnen Proben ist ein tendenziell ansteigender Unterschied zwischen NO- und NO<sub>x</sub>-Umsatz zu beobachten, was auf eine verstärkte Bildung von N<sub>2</sub>O zurückzuführen ist.

Abschließend ist zu erwähnen, dass die Untersuchungen hinsichtlich der CuVCeW-Elementkombination nicht abgeschlossen sind. Zukünftige Arbeiten zu diesem Vierkomponentensystem (bzw. Fünfkomponentensystem bei geträgerten Systemen) sollten sich mit einer freien Variation der Zusammensetzung innerhalb des in Abbildung 125 dargestellten Tetraeders mit einer geringen Schrittweite beschäftigen, um so u.U. eine aktivere Zusammensetzung als die hier gefundene Cu<sub>11,1</sub>V<sub>11,1</sub>Ce<sub>44,4</sub>W<sub>33,3</sub> (bzw. Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub>) zu erhalten.

### 3.9.2 Untersuchung des Einflusses verschiedener Messbedingungen auf die katalytische Aktivität

Um das Verhalten des neu entwickelten Katalysators bei abweichenden Versuchsbedingungen und einen eventuellen Einfluss der Komponenten Ce und W eruieren zu können, werden die Systeme  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$ ,  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  auf ihre katalytische Aktivität unter verschiedenen Gasatmosphären untersucht. Neben einer Variation der Eduktgaszusammensetzung soll gleichzeitig ein größerer Temperaturbereich von 125 °C bis 375 °C abgerastert werden. Hierbei wird der Einfluss unterschiedlicher Gasgeschwindigkeiten, Sauerstoffkonzentrationen, ein Unter- bzw. Überschuss an Reaktanden und die Reaktion auf den Einsatz von Wasserdampf überprüft. Die Stabilität eines Katalysators stellt eine wichtige Größe dar, sodass Langzeitmessungen sowohl unter wasserfreier als auch wasserhaltiger Atmosphäre durchgeführt werden. Die Einführung von  $\text{NO}_2$  und die Variation des  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Verhältnisses soll Aufschluss über die Reaktion der Katalysatoren bzgl. eines zusätzlichen Stickoxids geben. Weiter wird die Aktivität bzw. Selektivität der Katalysatoren in Hinblick auf Reaktionen wie  $\text{NH}_3$ -Oxidation, Fast-SCR und  $\text{NO}$ -Zersetzung bewertet. Eventuell auftretende Blindumsätze bei den untersuchten Gasatmosphären und Gasgeschwindigkeiten wurden überprüft und werden in dem jeweiligen Abschnitt angesprochen. Veränderte Verhältnisse der Analytkonzentrationen in Abhängigkeit der Gasatmosphäre bzw. Gasgeschwindigkeit sind dem graphischen Anhang Kapitel 6.1 zu entnehmen. Die in diesem Teil gezeigten Umsätze stellen ausschließlich blindumsatzkorrigierte dar und wurden, wenn nicht anders erwähnt, bei einer GHSV von  $127324 \text{ h}^{-1}$  generiert. In den folgenden Kapiteln wird zumeist die  $\text{DeNO}_x$ -Aktivität in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Die entsprechenden  $\text{NO}$ -Umsätze sind falls nötig ebenfalls dem Anhang zu entnehmen. Um repräsentative Ergebnisse und eine ausreichend große Menge an Katalysator bereitstellen zu können, wurden zum einen die Cu-, V- bzw. Ce-Beladungen der Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  (P) und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  (P) denen des neu entwickelten Katalysators  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (P) angepasst und zum anderen in einem hochskalierten Ansatz von 50 mmol dargestellt (siehe experimenteller Teil 2.1.2.2). Die Vergleiche zwischen den drei genannten Proben bzw. die Bestimmung des Einflusses eines neu eingeführten Elements (Ce, W) sollen lediglich als Trend verstanden werden, da diese sich in ihrem Gesamtaktivkomponentengehalt unterscheiden (2 mol%, 6 mol% bzw. 9 mol%).

#### 3.9.2.1 Vergleich der synthetisierten Proben unter Standardbedingungen

Abbildung 127 gibt die Verhältnisse der synthetisierten Proben unter Standardbedingungen wieder, d. h. bei jeweils 1000 vppm  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{NO}$ , 8 Vol%  $\text{O}_2$  und He als Trägergas sowie einer GHSV von  $127324 \text{ h}^{-1}$ . Dargestellt sind die  $\text{NO}$ - (links) und  $\text{NH}_3$ -Umsätze (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von 125 °C bis 375 °C.

Die Überprüfung des hochskalierten Ansatzes zeigte sehr gute Übereinstimmungen mit der

katalytischen Aktivität der Probe  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (P), welche innerhalb der Beladungsreihe dargestellt wurde (siehe Anhang (6.1) Abbildung 146). Geringe Abweichungen sind vermutlich präparativ bedingt, da bei dem hochskalierten Ansatz eine zehnfach erhöhte Einwäge an Citronensäure Monohydrat gegenüber der Beladungsreihe gewählt werden musste. Dies führte während des Eindampfprozesses zur Ausbildung eines feinen, zähflüssigen Schaumes, der optisch einen Teil der Flüssigphase eingeschlossen zu halten schien, sodass eine leicht verringerte Aktivkomponentenbeladung auf dem Träger vermutet wird.

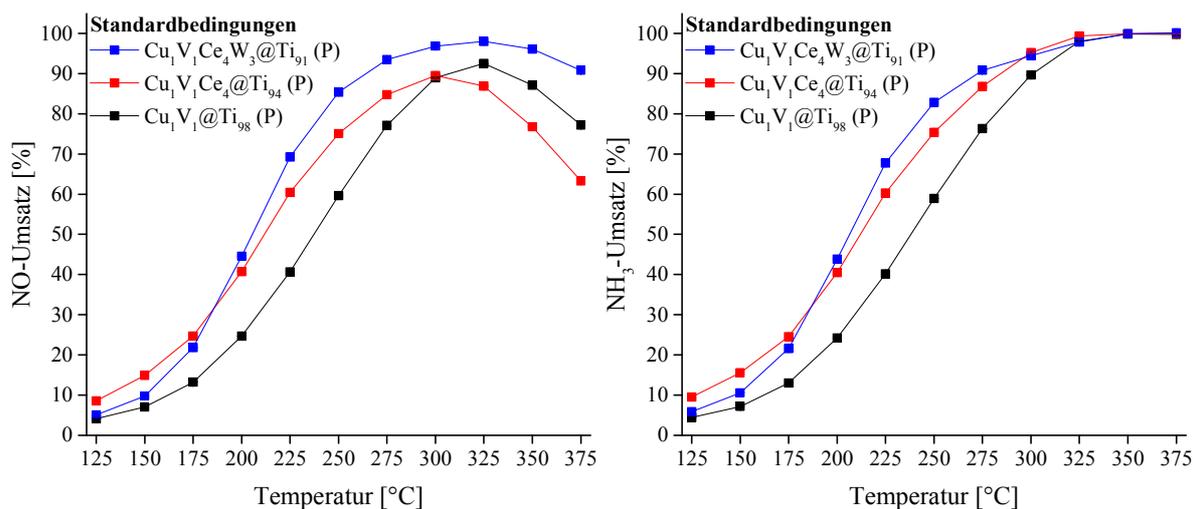


Abbildung 127: Vergleich der Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  (schwarz),  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  (rot) und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (blau) unter Standardbedingungen; konventionelle NO- (links) und  $\text{NH}_3$ -Umsätze (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von 125 °C bis 375 °C.

Die in Abbildung 127 gezeigten Aktivitäten von  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  unterscheiden sich deutlich von denen der in Abbildung 126 dargestellten Proben  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@\text{Ti}_{99}$  und  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2@\text{Ti}_{97}$ . Die Verdopplung der Aktivkomponentenbeladung bei gleichem Elementeneinsatz führt bei beiden Proben zu einer Erhöhung der Aktivität über den gesamten Temperaturbereich bis auf  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  bei 325 °C (vgl. Abbildung 147 Anhang (6.1)). Jedoch bleiben die Einflüsse von Ce und W generell gesehen die gleichen, sodass durch die Einführung von Ce eher im unteren und durch W eher im oberen Temperaturbereich ein Aktivitätsgewinn verzeichnet werden kann. Abbildung 127 lässt weiter erkennen, dass die Umsätze von  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  die der Probe  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  von 125 °C bis 375 °C übertreffen, während dies für  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  erst ab einer Temperatur von 200 °C zutrifft. Gleichzeitig zeigt jedoch  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  ab 300 °C ein inverses Verhalten beider Umsätze gegenüber  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$ , sodass diese oberhalb dieser Temperatur ein vermindertes  $\text{NO}_x$ -Reduktionsvermögen aufweist. Die Maximalaktivitäten liegen bei 300 °C ( $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  mit  $X(\text{NO})=89,4\%$  bzw.  $X(\text{NO}_x)=84,3\%$ ) und 325 °C ( $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  mit  $X(\text{NO})=92,7\%$  bzw.  $X(\text{NO}_x)=87,2\%$  und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  mit  $X(\text{NO})=98,0\%$  bzw.  $X(\text{NO}_x)=92,8\%$ ). Nach Durchgang der Maximalaktivität kommt es mit steigender Temperatur bis zu 375 °C bei allen drei Proben zu einem Abfall der Umsätze. Grund hierfür ist das Eintreten der  $\text{NH}_3$ -Oxidation. Diese führt zur Bildung zusätzlicher Mengen an NO und  $\text{N}_2\text{O}$ .

(vgl. 3.9.2.8.1), aber auch gleichzeitig zur Verarmung des für die SCR zur Verfügung stehenden  $\text{NH}_3$ . Hierdurch wird weniger Edukt- $\text{NO}$  abgebaut und es kommt zu einem verstärkten Abfall des  $\text{NO}$ -Umsatzes bzw. der  $\text{DeNO}_x$ -Leistung. Dieser beschriebene Aktivitätsrückgang tritt verstärkt in der Reihenfolge  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94} > \text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98} > \text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  auf.

### 3.9.2.2 Variation der Gasgeschwindigkeit

Der Einfluss der Gasgeschwindigkeit auf den katalytischen Umsatz eines Katalysators stellt eine zentrale Größe bei der Behandlung von Autoabgasen bzw. allgemein in der heterogenen Gasphasenkatalyse dar. Die Abgasgeschwindigkeit wird maßgeblich durch die aktuell auftretende Last bei Fahrzeugen bestimmt, d. h. befindet sich ein Kraftfahrzeug im Leerlauf, bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten oder im Beschleunigungsprozess, so herrschen verschiedene Gasgeschwindigkeiten. Während die Beschleunigung eines Fahrzeugs einen dynamischen Prozess darstellt, zeigen der Leerlauf und das Fahren bei konstanter Geschwindigkeit statische Charakteristika. Letztere sollen im Folgenden untersucht werden. Hierzu wurden die Volumenströme bei gleichbleibender Eduktgaszusammensetzung und Katalysatorreinwaage von 20 ml/min bis 60 ml/min variiert. Die eingestellten Volumenströme und die daraus resultierenden volumen- (GHSV) bzw. massenbezogenen (WHSV) Gasgeschwindigkeiten, welche über die Gleichungen (82) und (84) im Anhang (6.1) berechnet wurden, sind Tabelle 10 (vgl. 2.7.2.2.1) zu entnehmen.

Abbildung 148 (links) im Anhang (6.1) gibt die Konzentrationsverhältnisse der Analyten  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  bei den drei gewählten Raumgeschwindigkeiten über den gesamten Temperaturbereich bei Messung im Leerrohr wieder. Zu erkennen ist, dass es mit abnehmender Gasgeschwindigkeit zu einem erhöhten Blindumsatz der Reaktanden  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}$  durch vermehrt auftretende Molekül-Molekül-Stöße pro Zeiteinheit bei gleichzeitig starkem Ansteigen der  $\text{NO}_2$ -Konzentration kommt. Auffällig ist der erhöhte Blindumsatz bei einer GHSV von  $42441 \text{ h}^{-1}$  im Vergleich zu der Änderung zwischen  $84883 \text{ h}^{-1}$  und  $127324 \text{ h}^{-1}$ . Die auftretenden Konzentrationsänderungen in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit können auf der verstärkten Bildung von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in unbeheizten Bereichen der Anlage oder nicht katalytischen Redoxreaktionen der Reaktanden begründet sein. Des Weiteren lässt sich bei  $42441 \text{ h}^{-1}$  im Vergleich zu den höheren GHSV mit steigender Temperatur eine verstärkte Umwandlung von  $\text{NO}_2$  in  $\text{NO}$  beobachten, welche über das in Gleichung (40) dargestellte temperaturabhängige Gleichgewicht zu erklären ist.

Die blindumsatzkorrigierten  $\text{DeNO}_x$ -Aktivitäten bei den drei unterschiedlichen GHSV der synthetisierten Katalysatoren  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  (oben links)  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  (oben rechts) und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (unten) sind in Abbildung 128 sowie in Tabelle 20 dargestellt. Die in Abbildung 128 illustrierten drei Proben zeigen ein ähnliches Verhalten, sodass bei allen Proben mit abnehmender Raumgeschwindigkeit bei konstanter Katalysatormasse eine  $\text{NO}_x$ -Umsatzsteigerung bei gleicher Reaktionstemperatur bis  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $325 \text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet werden kann. Die Umsatzerhöhung ist auf einer längeren Verweilzeit bzw. Reaktionszeit der

Reaktanden begründet, deren Einfluss vermutlich den eines dickeren laminaren Phasengrenzfilms übersteigt und die Standard-SCR-Reaktion in diesem Temperaturbereich somit reaktionskontrolliert abläuft. Im oberen Temperaturbereich scheinen die Umsätze unabhängig von dem gewählten Volumenstrom zu sein, sodass hier auf eine Massentransportlimitation (Filmdiffusion, da unporös) geschlossen werden kann, welche von einer beginnenden  $\text{NH}_3$ -Oxidation begleitet wird. Die Arrhenius-Plots bei dem jeweiligen Volumenstrom am Beispiel des Systems  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  sind Abbildung 153 im Anhang (6.1) zu entnehmen. (Versuche bei konstanter Verweilzeit und Temperatur zur Bestimmung des Volumenstroms bei dem ein Übergang zwischen reaktions- und transportkontrolliert stattfindet wurden nicht durchgeführt).

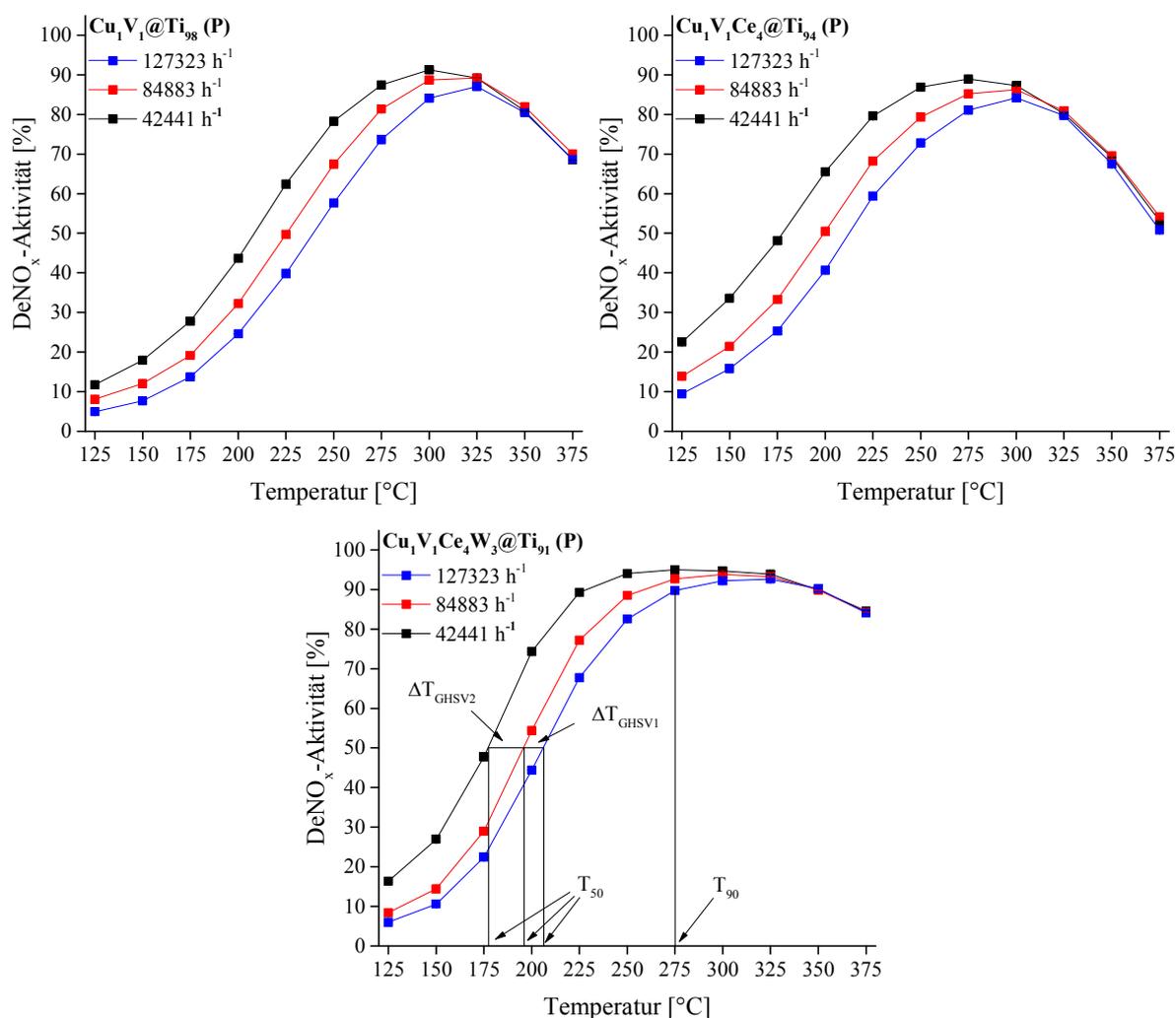


Abbildung 128: Vergleich der konventionell erhaltenen katalytischen Aktivität der Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  (oben links),  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  (oben rechts) und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (unten) bei unterschiedlichen Gasgeschwindigkeiten (GHSV: 42441 h<sup>-1</sup> (schwarz), 84883 h<sup>-1</sup> (rot), 127323 h<sup>-1</sup> (blau)); dargestellt sind DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von 125 °C bis 375 °C.

Werden die Temperaturwerte der Probe  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$ , bei denen 50 % ( $T_{50}$ ) bzw. 90 % ( $T_{90}$ ) der NO<sub>x</sub> umgesetzt werden (Tabelle 20), betrachtet, zeigt sich mit sinkender Raumgeschwindigkeit eine Verschiebung der Temperaturen von 206 °C auf 177 °C bzw. von 275 °C

auf 227 °C. Die Temperaturen der beiden anderen Proben liegen bei den jeweiligen Raumgeschwindigkeiten in allen Fällen über denen des neu entwickelten Katalysators ( $\Delta T_{50}$  bzw.  $\Delta T_{90}$ ; k. A. = keine Angabe möglich, da keine 90 % Umsatz erreicht wurden). Ein Vergleich der Werte  $\Delta T_{\text{GHSV1}}$  und  $\Delta T_{\text{GHSV2}}$  (Temperaturverschiebung eines jeweiligen Katalysators zwischen zwei benachbarten GHSV und gleichbleibendem Umsatz von 50 % bzw. 90 %) lässt erkennen, dass bei den Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  die Verschiebung  $\Delta T_{\text{GHSV2}}$  (19 °C und 30 °C bzw. 22 °C) jeweils ca. doppelt so groß ist wie  $\Delta T_{\text{GHSV1}}$  (10 °C und 18 °C bzw. 12 °C), während  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  eine gleichbleibende Verschiebung von 15-16 °C aufweist, sodass hier auf einen positiven Einfluss des Ce bzgl. geringer Raumgeschwindigkeiten geschlossen werden kann. Dieser positive Effekt scheint jedoch durch den Einsatz von W vermindert zu werden, da die  $\Delta T_{\text{GHSV}}$ -Werte sich um jeweils ca. 1/3 im Vergleich zur W-freien Probe unterscheiden.

Tabelle 20:  $T_{50}$ - und  $T_{90}$ -Werte des Katalysators  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  sowie  $\Delta T_{50}$ -,  $\Delta T_{90}$ -Werte der Katalysatoren  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  bei GHSV von 42441 h<sup>-1</sup>, 84883 h<sup>-1</sup> und 127324 h<sup>-1</sup>.

Katalysator	T-Werte	42441 h <sup>-1</sup>	$\Delta T_{\text{GHSV2}}$	84883 h <sup>-1</sup>	$\Delta T_{\text{GHSV1}}$	127324 h <sup>-1</sup>
$\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$	$T_{50}$ [°C]	177	19	196	10	206
	$T_{90}$ [°C]	227	30	257	18	275
$\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$	$\Delta T_{50}$ [°C]	+1	22	+4	12	+6
	$\Delta T_{90}$ [°C]	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
$\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$	$\Delta T_{50}$ [°C]	+32	16	+29	15	+34
	$\Delta T_{90}$ [°C]	+65	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.

### 3.9.2.3 Variation des Sauerstoffgehalts

Die bisherigen katalytischen Messungen wurden bei einem Sauerstoffgehalt von 8 Vol% durchgeführt. Während der Verbrennung von Dieselkraftstoff (qualitative Gemischregulierung) kann es zu Schwankungen des Sauerstoffanteils im Rohabgas kommen. Das heißt ein SCR-Katalysator muss in der Lage sein, auf diese Schwankungen angemessen schnell zu reagieren, wie auch bei unterschiedlichen Gehalten seine katalytische Aktivität entfalten zu können. Zur Untersuchung des Sauerstoffeinflusses wurden die Katalysatoren in einem Sauerstofffenster zwischen 3 Vol% und 12 Vol% getestet. Die dazugehörigen Bypassmessungen zur Blindumsatzbestimmung zeigen Einflüsse des Sauerstoffanteils. Abbildung 148 (rechts oben) im Anhang (6.1) gibt die Konzentrationsverhältnisse der Analyten NH<sub>3</sub>, NO und NO<sub>2</sub> bei den drei gewählten O<sub>2</sub>-Partialdrücken wieder. Ein ausgeprägter temperaturabhängiger Blindumsatz zwischen 125 °C und 375 °C ist bei keinem der drei Bypassmessungen erkennbar. Jedoch kann eine Zunahme des Analyten NO<sub>2</sub> mit steigendem Sauerstoffgehalt von ca. 8 vppm bis auf 26 vppm bei gleichzeitiger NO- und leichter NH<sub>3</sub>-Abnahme verzeichnet werden. Dies spricht entweder für eine gering ansteigende NH<sub>3</sub>-Oxidation oder für eine erhöhte Bildungsrate von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> und für eine verstärkte Beeinflussung des NO/NO<sub>2</sub>-Gleichgewichts nach Gleichung (40).

Abbildung 129 zeigt den Einfluss eines steigenden Sauerstoffanteils auf die katalytische DeNO<sub>x</sub>-Aktivität der drei Proben. Alle drei Katalysatoren zeigen bei einer Erhöhung von 3 Vol% auf 8 Vol% O<sub>2</sub> eine Verbesserung der NO<sub>x</sub>-Reduktionsfähigkeit bis ca. 325 °C. Dies ist vermutlich auf eine verstärkte Reoxidation der während der SCR auftretenden reduzierten Vanadiumspezies auf der Trägeroberfläche zurückzuführen, sodass ein erhöhter Umsatz an NO bzw. NO<sub>x</sub> ermöglicht wird. Die Steigerung des Umsatzes zwischen 3 Vol% und 8 Vol% lässt eine Reihenfolge nach Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub> > Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>@Ti<sub>94</sub> > Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>@Ti<sub>98</sub> erkennen. Eine weitere Erhöhung des Sauerstoffanteils auf 12 Vol% zeigt lediglich bei Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>@Ti<sub>98</sub> einen deutlichen Effekt. Die katalytische Aktivität im oberen Temperaturbereich lässt eine geringe Abhängigkeit des eingestellten Sauerstoffgehalts, v. a. bei der Probe Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>@Ti<sub>98</sub>, erkennen. Die Ce-haltigen Proben, insbesondere Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub>, scheinen ihre Maximalaktivitäten bei 8 Vol% bereits annähernd erreicht zu haben. Ein positiver Einfluss des Ce hinsichtlich einer eventuellen Promotion der Reoxidation der Aktivzentren wäre denkbar.

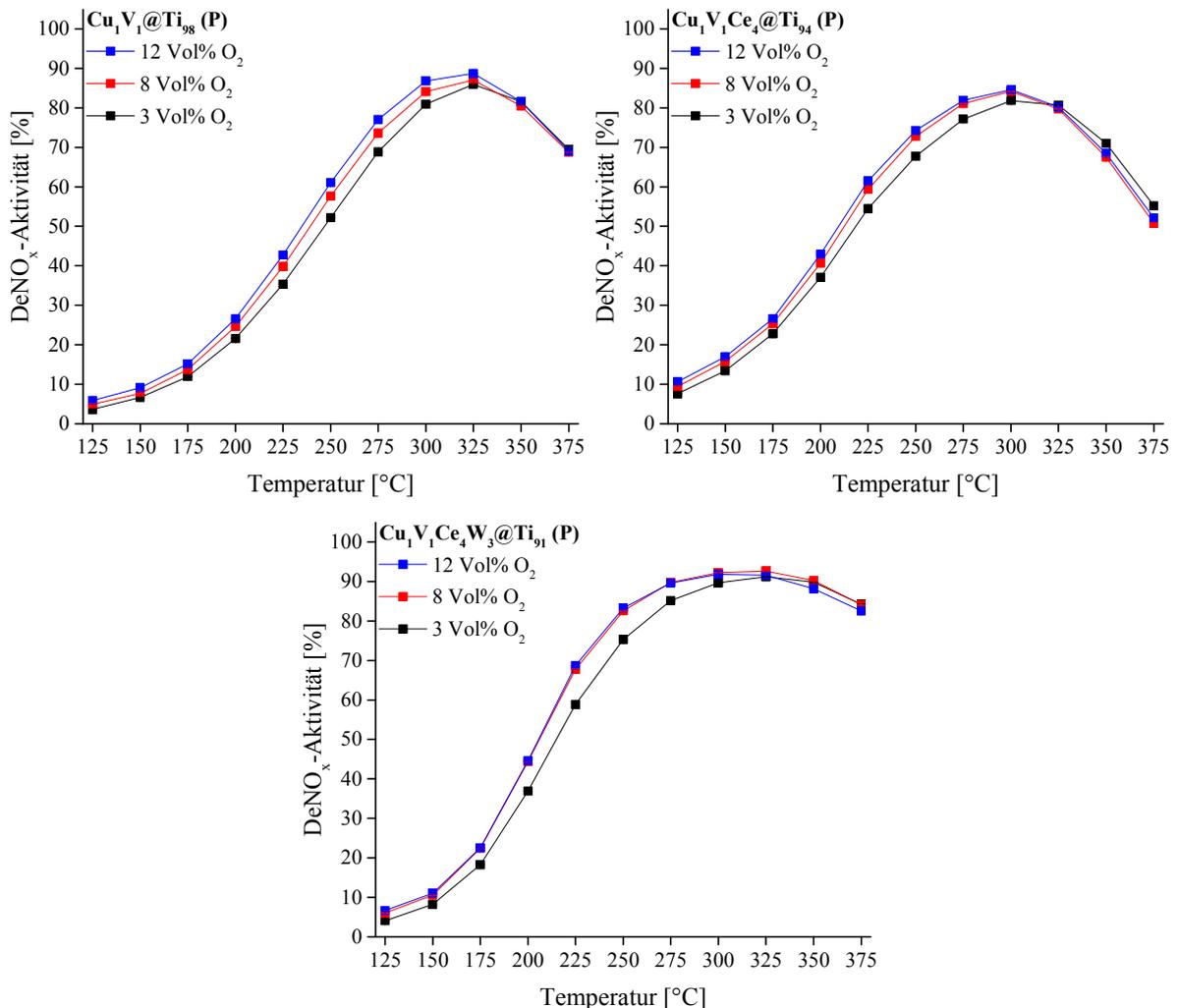


Abbildung 129: Vergleich der konventionell erhaltenen katalytischen Aktivität der Proben Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>@Ti<sub>98</sub> (oben links), Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>@Ti<sub>94</sub> (oben rechts) und Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub> (unten) bei unterschiedlichen Sauerstoffgehalten (3 Vol% (schwarz), 8 Vol% (rot), 12 Vol% (blau)); dargestellt sind DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von 125 °C bis 375 °C.

### 3.9.2.4 Einfluss von Wasserdampf und Variation des Wasserdampfgehalts

Die bisherigen Messungen wurden unter einer wasserdampffreien Atmosphäre durchgeführt. Das Rohabgas eines Dieselmotors weist jedoch einen durchschnittlichen Anteil an Wasserdampf von ca. 9 Vol% auf (siehe Abbildung 2 (rechts)). Zur Testung der Katalysatoren wurden verschiedene Wasserdampfgehalte von 2 Vol%, 5 Vol% und 8 Vol% untersucht. Hierbei soll einerseits der allgemeine Einfluss von Wasserdampf und andererseits die Gehaltsabhängigkeit eruiert werden. Die Leerrohrmessungen (Anhang (6.1) Abbildung 148 (links unten)) zeigen leicht verringerte Analytkonzentrationen, die durch Assoziatbildung zu erklären sind (siehe 3.3.1). Abbildung 130 gibt die katalytischen Aktivitäten der drei Katalysatoren bei unterschiedlichen Wasserdampfgehalten wieder. Dargestellt sind die DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von 125 °C bis 375 °C. Als Orientierungshilfe dient die wasserfreie Messung (grün dargestellt).

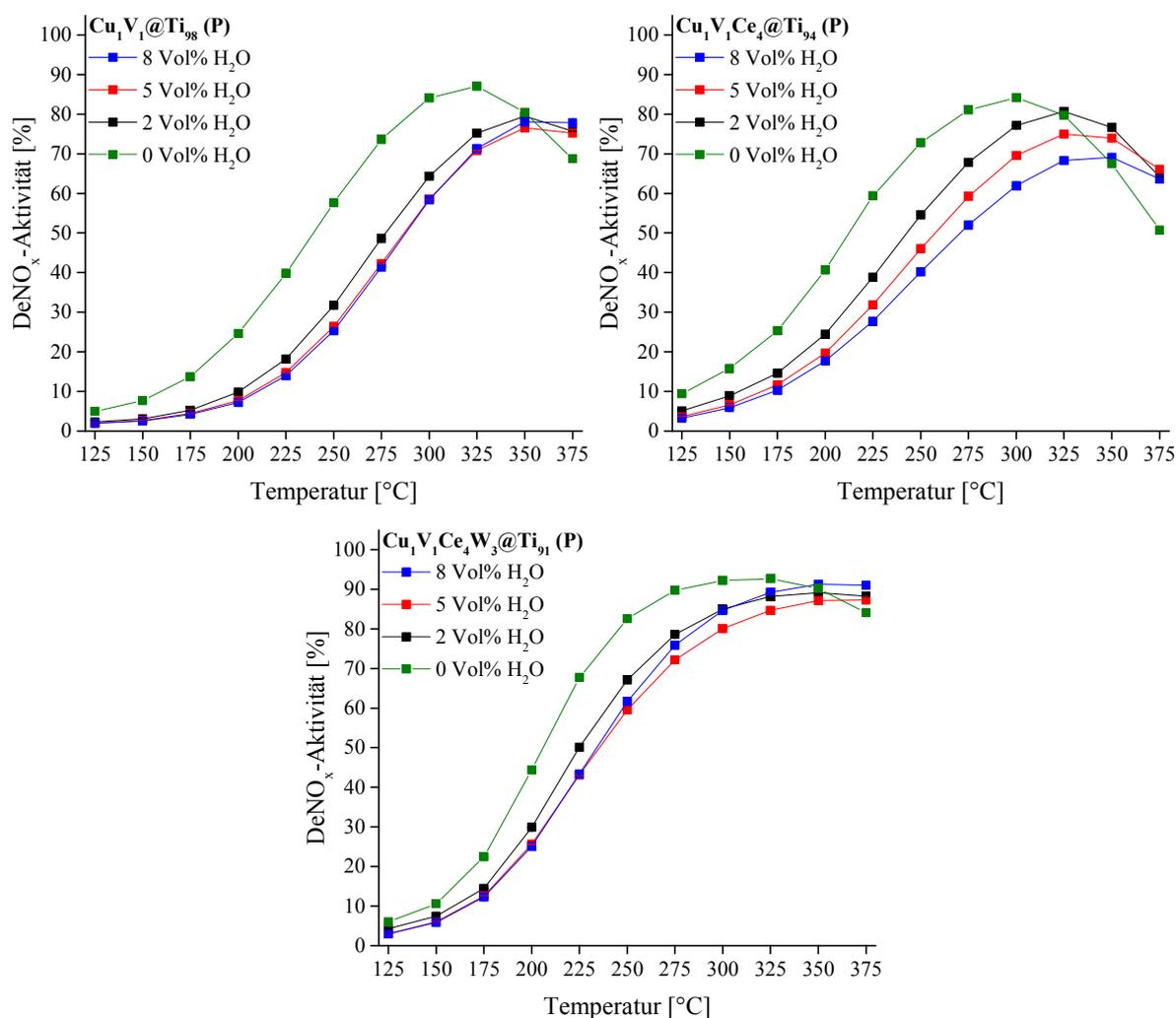


Abbildung 130: Vergleich der konventionell erhaltenen katalytischen Aktivität der Proben Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>@Ti<sub>98</sub> (oben links), Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>@Ti<sub>94</sub> (oben rechts) und Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub> (unten) bei unterschiedlichen Wasserdampfgehalten (0 Vol% (grün), 3 Vol% (schwarz), 8 Vol% (rot), 12 Vol% (blau)); dargestellt sind DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von 125 °C bis 375 °C.

Die drei Proben lassen ein ähnliches Bild erkennen. In allen Fällen kommt es zur literaturbekannten Aktivitätsminderung der Proben im unteren bis mittleren Temperaturbereich im Vergleich zur wasserfreien Messung. Eine verstärkte Ausprägung dieses Einflusses ist in der Reihenfolge  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98} > \text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94} > \text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  zu erkennen. Der inhibierende Effekt des Wassers kann entweder durch kompetitive Adsorption mit  $\text{NH}_3$  oder durch die Umwandlung von Lewis- in Brønsted-Zentren erklärt werden. Die Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  und  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  zeigen jedoch ein abweichendes Verhalten von der dritten Probe bzgl. eines ansteigenden Wasserdampfgehalts. Während  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  eine deutliche Aktivitätsminderung mit zunehmendem  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt zeigt, unterscheiden sich die Messungen bei 5 Vol% und 8 Vol% der Probe  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  lediglich marginal. Dieses Verhalten ist auch bei  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  vorzufinden, jedoch ausschließlich bis zu einer Temperatur von ca. 225 °C. Oberhalb dieser Temperatur zeigt die katalytische Aktivität einen verstärkten Anstieg des  $\text{NO}_x$ -Umsatzes.

Die Katalysatoren weisen bei Einsatz von Wasserdampf eine positive Veränderung der Aktivität im oberen Temperaturbereich gegenüber der wasserfreien Messung auf. So liegen die Umsätze im Bereich, in dem die  $\text{NH}_3$ -Oxidation verstärkt auftritt, oberhalb derer, der wasserfreien Messung. Jedoch erreicht der finale Katalysator Aktivitäten, die im Bereich der Maximalaktivität der grünen Referenzmessung liegen. Somit kann durch die zusätzliche Dosierung von Wasserdampf eine leichte Verschiebung der SCR-Reaktion zu höheren Temperaturen beobachtet werden, jedoch gleichzeitig eine Verbreiterung des SCR-Temperaturfensters im Bereich erhöhter Temperaturen durch Zurückdrängen der  $\text{NH}_3$ -Oxidation. Weiter zeigen die erhaltenen Daten eine erhöhte  $\text{N}_2$ -Selektivität gegenüber den wasserfreien Bedingungen.

### 3.9.2.5 Langzeitstabilität des Systems $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$

Neben den bisher angesprochenen Parametern wie GHSV,  $\text{O}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt spielt v. a. die Langzeitstabilität eines Katalysators eine entscheidende Rolle. Zur Testung der Reaktion des neu entwickelten Katalysators auf eine Langzeitexposition wurde dieser einer katalytischen Messung von 160 h bei einer Reaktionstemperatur von 325 °C unterzogen. Hierbei wurde das Verhalten des Katalysators unter wasserfreien Standardbedingungen (vgl. 3.9.2.1) und einem Wasserdampfanteil von 8 Vol% untersucht. Abbildung 131 gibt die  $\text{DeNO}_x$ -Aktivitäten des Katalysators unter wasserfreien (rot) und wasserhaltigen (schwarz) Bedingungen in Abhängigkeit der Betriebszeit wieder. Die roten Messpunkte lassen eine konstante Aktivität des Katalysators erkennen und sprechen für eine außerordentlich gute Langzeitstabilität. Hingegen zeigt die Messung über 160 h bei einem Wasserdampfgehalt von 8 Vol% eine anfänglich schnelle Abnahme der Aktivität von ca. 91,0 % auf ca. 88,5 % innerhalb von 5 h. Über den restlichen Zeitraum ist eine annähernd lineare Abnahme des  $\text{NO}_x$ -Umsatzes zu erkennen, deren Größe über eine lineare Regression zwischen 20 h und 155 h mit einer Steigung von  $-5,38 \cdot 10^{-2} \pm 6 \cdot 10^{-4} \text{ \%}/\text{h}$  bestimmt wurde.

Der anfänglich starke Abfall in wasserhaltiger Gasatmosphäre lässt vermuten, dass die im vorhergehenden Abschnitt dargestellten Aktivitäten des Systems  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  neben der Reduktion des  $\text{NO}_x$ -Umsatzes, begründet auf einer wasserhaltigen Umgebung, auch eine zeitabhängige Komponente beinhalten, da die Messung eines Katalysators innerhalb eines Temperaturbereichs von 125 °C bis 375 °C bis zu 3,5 h (bzw. 7 h bei Aufnahme der Aufheiz- und Abkühlkurve) andauert. Inwieweit die Langzeitstabilität des vorliegenden Katalysatorsystems von verschiedenen Wasserdampfgehalten abhängt, wurde in dieser Arbeit nicht untersucht. Sollte es jedoch zu einem Auswaschen, einer Reaktion oder chemischen Transportreaktionen einer der Komponenten im Laufe der Messung kommen, so sollte die katalytische Aktivität eine Abhängigkeit mit fallendem Wasserdampfgehalt und somit eine verminderte Steigung zeigen. Ob und welche Komponente während einer Messung bspw. ausgewaschen wird, könnte z. B. über ICP-OES-Messungen vor und nach einer Langzeitmessung geklärt werden. Des Weiteren spielt die jeweilige Reaktionstemperatur eine wichtige Rolle, die Gegenstand weiterer Untersuchungen sein sollte.

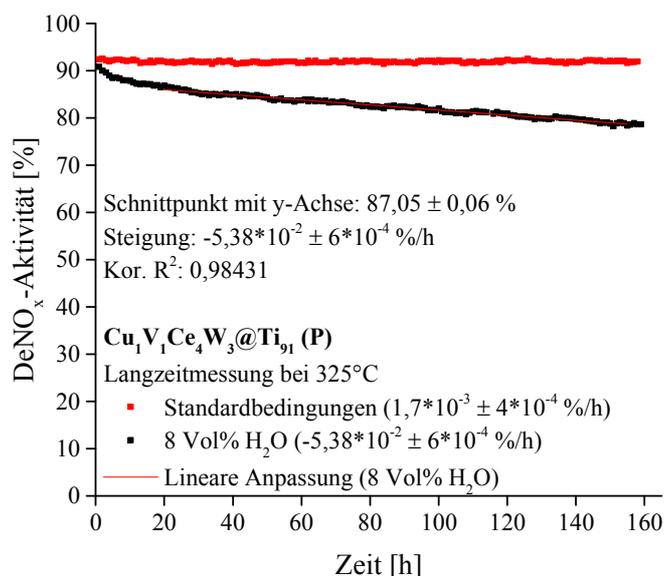


Abbildung 131: Vergleich der konventionell erhaltenen Langzeitstabilität des Systems  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  unter wasserfreien (rot) und wasserhaltigen (8 Vol%  $\text{H}_2\text{O}$ ; schwarz) Bedingungen bei 325 °C über einen Zeitraum von 160 Stunden.

### 3.9.2.6 Variation des Reduktionsmittelgehalts

Das Bereitstellen des Reduktionsmittels  $\text{NH}_3$  erfolgt in der Praxis über eine wässrige Harnstofflösung. Hierbei erfolgt eine thermische Zersetzung des Harnstoffs zu  $\text{NH}_3$  und Isocyanensäure, welche in einem zweiten Schritt hydrolytisch wiederum in  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  zerfällt. Da die beiden Schritte zum einen temperaturabhängig sind und zum anderen ein mobiles SCR-System neben dem Katalysator aus einem Dosier- und Sensoriksystem besteht, kann es während dem Dosiervorgang des Reduktionsmittels zu nicht-stöchiometrischen Verhältnissen kommen, sodass die Reduktion der  $\text{NO}_x$ , abhängig von dem Katalysatorsystem, gehemmt sein

kann. Um die Reaktion der drei Katalysatoren auf einen Unter- bzw. Überschuss an Reduktionsmittel untersuchen zu können, wurden die Proben wasserfreien Gasmischen mit variierender  $\text{NH}_3$ -Konzentration ausgesetzt. Hierbei wurden  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen von  $\pm 75$  vppm gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis gewählt. Die Leerrohrmessungen der jeweiligen Mischung ist in Abbildung 148 im Anhang (6.1) dargestellt. Das veränderte  $\text{NH}_3$ -Angebot lässt keinen Einfluss bei  $\text{NO}_2$  und einen nur marginalen bei  $\text{NO}$  erkennen. Die katalytischen Ergebnisse der simulierten Gasmischungen sind Abbildung 132 zu entnehmen.

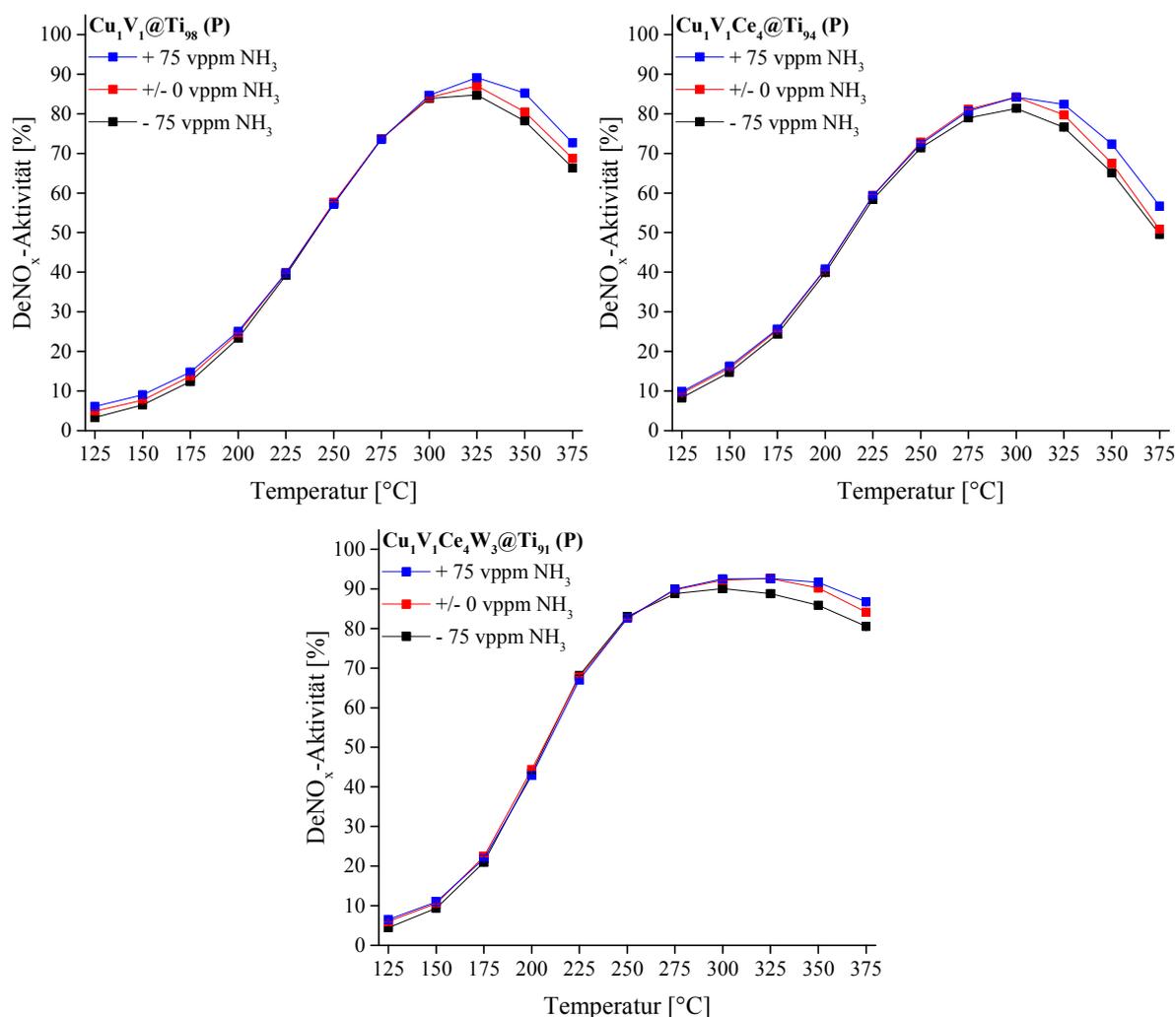


Abbildung 132: Vergleich der konventionell erhaltenen katalytischen Aktivität der Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  (oben links),  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  (oben rechts) und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (unten) bei einem stöchiometrischen Verhältnis von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}$  (rot), einem Überschuss an  $\text{NH}_3$  (blau) und  $\text{NH}_3$ -Defizit (schwarz) von jeweils 75 vppm; dargestellt sind  $\text{DeNO}_x$ -Aktivitäten in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von 125 °C bis 375 °C.

Während bei allen drei Proben im mittleren Temperaturbereich keine Veränderungen zu beobachten sind, weisen die Katalysatoren im niederen lediglich geringe und im oberen Bereich deutliche Unterschiede auf. Zwar zeigen die Proben bei einem Überangebot an  $\text{NH}_3$  im Bereich hoher Temperaturen eine minimal erhöhte Produktion an  $\text{N}_2\text{O}$ , was für eine Abnahme der  $\text{DeNO}_x$ -Aktivität spricht, jedoch wird dies überaus gut durch einen verstärkten

NO-Umsatz kompensiert, woraus mit steigendem  $\text{NH}_3$ -Gehalt eine Verbesserung des  $\text{NO}_x$ -Umsatzes resultiert. So beeinflusst ein leicht überstöchiometrisches Verhältnis die Standard-SCR-Reaktion im Bereich hoher Temperaturen positiv, da durch die  $\text{NH}_3$ -Oxidation fehlendes Ammoniak kompensiert wird und so die Ammoniakoxidation relativ gesehen zurückdrängt. Der neu entwickelte Katalysator  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  unterscheidet sich insofern von den beiden anderen Proben, dass er auf ein Überangebot an Reduktionsmittel weniger ausgeprägt reagiert, während ein Unterschuss an  $\text{NH}_3$  zu einem erhöhten Abfall im Vergleich zu einem stöchiometrischen Verhältnis führt.

### 3.9.2.7 Einfluss von $\text{NO}_2$ auf die katalytische Aktivität

Da das Verhältnis von NO und  $\text{NO}_2$  in einem Rohabgas variieren kann, sollte ein guter SCR-Katalysator mit einem veränderten  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Verhältnis arbeiten können. Im Folgenden soll der Einfluss größerer Mengen  $\text{NO}_2$  im Eduktgasgemisch untersucht werden. Die bisher auftretenden  $\text{NO}_2$ -Anteile von ca. 20 vppm, die dem  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Gleichgewicht entstammen, zeigten keinen merklichen Einfluss auf die katalytische Aktivität der einzelnen Proben. Zur Testung der drei Proben wurde das Eingangsverhältnis von NO und  $\text{NO}_2$ , bei einem identischen  $\text{NO}_x$ -Gesamtgehalt von 1000 vppm, mit 3:1 und 1:3 gewählt bei gleichbleibender  $\text{NH}_3$ - und  $\text{O}_2$ -Konzentration. Die Leerrohrmessungen der jeweiligen Eduktgaszusammensetzung sind Abbildung 149 im Anhang (6.1) zu entnehmen. Hierbei zeigt sich, dass es insbesondere bei einem Verhältnis von 1:3 zu einer starken  $\text{NH}_3$ - (ca. 970 vppm  $\rightarrow$  ca. 820 vppm) und  $\text{NO}_2$ -Abnahme (ca. 740 vppm  $\rightarrow$  ca. 590 vppm) kommt, während NO unbeeinflusst bleibt. Der beobachtete Konzentrationsabfall zeigt jedoch eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit in dem untersuchten Temperatursegment. Diese erhebliche Divergenz zwischen den dosierten und detektierten Analytkonzentrationen von ca 150 vppm kann auf die Bildung von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  nach Gleichung (43) zurückgeführt werden. Eine Aussage darüber, ob es zu einer Ablagerung des Feststoffes in dem unbeheizten Teil der Anlage (nach Mischung der Gase und vor Eintritt in die CEM-Einheit (siehe Abbildung 31)) oder einer direkten Zersetzung nach Gleichung (59) kommt, kann nicht getroffen werden. Eine Gesamtstickstoffbilanz lässt sich aufgrund der verwendeten Analysetechnik und des bei der Zersetzung gebildeten elementaren  $\text{N}_2$  nicht aufstellen. Der Zerfall nach Gleichung (50) kann jedoch ausgeschlossen werden, da keine Banden von  $\text{N}_2\text{O}$  in den FT-IR-Spektren vorgefunden werden.

Die Ergebnisse der Messungen mittels Strömungsrohr sind in Abbildung 133 dargestellt. Gezeigt ist ein Vergleich der blindumsatzkorrigierten katalytischen  $\text{DeNO}_x$ -Aktivitäten der Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$ ,  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  über einen Temperaturbereich von 175 °C bis 375 °C bei einem  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Verhältnis von 3:1 (links) und 1:3 (rechts). Der geringer gewählte Temperaturbereich ist begründet auf der Bildung von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Hierdurch soll eine eventuelle Ablagerung des Feststoffs auf der Katalysatoroberfläche und der Reaktorwandung verhindert werden.

Die Untersuchung der drei Proben zeigt ein überaus positives Verhalten der Katalysatoren bzgl. der DeNO<sub>x</sub>-Aktivität bei dem Einsatz von NO<sub>2</sub>. Bei einem NO/NO<sub>2</sub>-Verhältnis von 3:1 weisen die Proben im mittleren und insbesondere im niedrigeren Temperaturbereich deutliche Verbesserungen im Vergleich zu den Standardbedingungen (siehe 3.9.2.1) auf. Hierbei führt der Einsatz von 250 vppm NO<sub>2</sub> bei Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>@Ti<sub>98</sub> zu einer Aktivitätssteigerung von bis zu ca. 23 % zwischen 175 °C und 300 °C. Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>@Ti<sub>94</sub> zeigt sogar über den gesamten Temperaturbereich eine Erhöhung der Aktivität von bis zu 23 %, während der Katalysator Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub> bis 275 °C ein erhöhtes NO<sub>x</sub>-Reduktionsvermögen von maximal ca. 25 % erkennen lässt. Hingegen kann bei einem NO/NO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:3, d.h. bei 750 vppm NO<sub>2</sub>, eine Steigerung von ca. 18 % zwischen 175 °C bis 225 °C und eine geringfügige Erhöhung bei 375 °C beobachtet werden. Eine ebenfalls starke Verbesserung der Probe Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>@Ti<sub>94</sub> wird von 200 °C bis 375 °C um bis zu ca. 22 % erkannt. Eine deutlich bessere Performance der Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>@Ti<sub>98</sub> Probe wird auch im gleichen Temperaturbereich um maximal ca. 20 % erreicht.

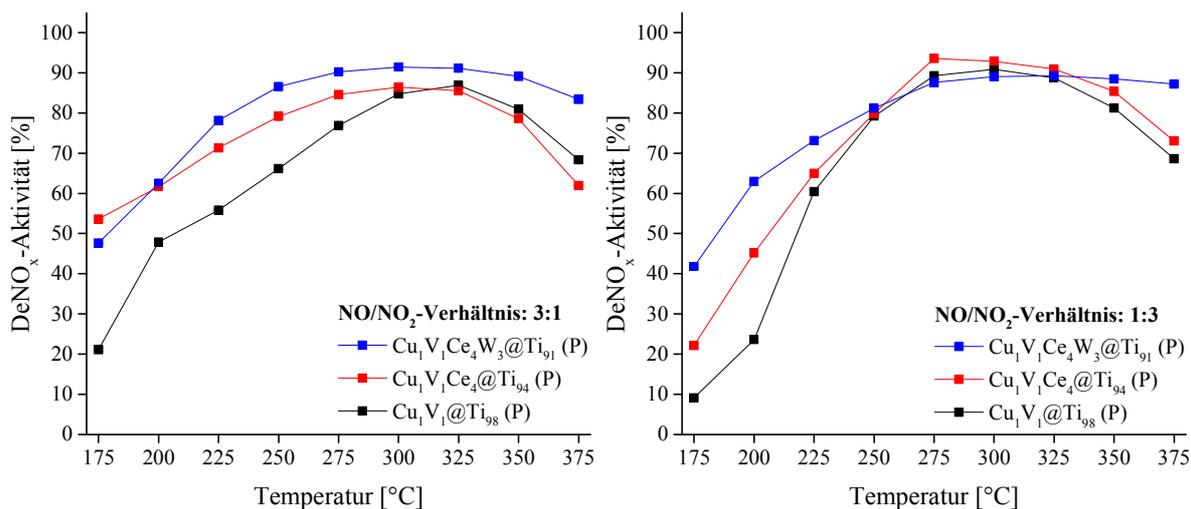


Abbildung 133: Vergleich der konventionell erhaltenen katalytischen Aktivität der Proben Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>@Ti<sub>98</sub> (schwarz), Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>@Ti<sub>94</sub> (rot) und Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub> (blau) bei einer Gesamtkonzentration an NO<sub>x</sub> von 1000 vppm und einem NO/NO<sub>2</sub>-Verhältnis von 3:1 (links) und 1:3 (rechts); dargestellt sind DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von 175 °C bis 375 °C.

Ein Vergleich der Proben untereinander weist bei einem NO/NO<sub>2</sub>-Verhältnis von 3:1 sehr gute katalytische Umsätze der Ce-haltigen Proben auf, wobei die Probe Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub> ab 200 °C die besten Aktivitätswerte zeigt. Bei einem Verhältnis von 1:3 ist bis 250 °C ein überaus hoher katalytischer Umsatz dieser Probe zu beobachten, der im mittleren Temperaturbereich jedoch eine leicht geringere Leistung zeigt als die beiden anderen Proben. Bei 350 °C und 375 °C kann wiederum ein Vorteil von bis zu 19 % erkannt werden.

Wie sich die dargestellten NO<sub>x</sub>-Umsätze aus NO- (Mitte) und NO<sub>2</sub>-Umsatz (unten) bei einem NO/NO<sub>2</sub>-Verhältnis von 3:1 (links) und 1:3 (rechts) zusammensetzen ist den Graphen in Abbildung 152 im Anhang (6.1) zu entnehmen (man beachte bei dem jeweiligen Verhältnis die Umkehrung der WHSV von NO und NO<sub>2</sub> ineinander bei gleichbleibender GHSV). Weiter

sind die  $\text{NH}_3$ -Umsätze (oben) dargestellt. Während bei einem Verhältnis von 3:1 ein annähernd quantitativer  $\text{NO}_2$ -Umsatz aller Proben über den gesamten Temperaturbereich (außer  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  bei  $175\text{ °C}$ ) zu beobachten ist, kann dieser bei einem Verhältnis von 1:3 erst ab ca.  $275\text{ °C}$  festgestellt werden. Zuvor ist ein fast linearer Anstieg der Umsätze zu erkennen. Die  $\text{NO}$ -Umsätze bei einem Verhältnis von 3:1 ähneln grob der Form der entsprechenden  $\text{NO}_x$ -Kurven in Abbildung 133 (links). Hingegen sind die  $\text{NO}$ -Maximalumsätze (97-100 %) der drei Proben bei einem Verhältnis von 1:3 zu niedrigeren Temperaturen im mittleren Bereich verschoben. Ein starker Abfall des katalytischen Umsatzes folgt auf das Aktivitätsmaximum, v. a. bei den Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$ , der durch eine verstärkte Umsetzung von  $\text{NH}_3$  zu  $\text{NO}$  zu erklären ist (siehe Abbildung 135 Abschnitt 3.9.2.8.1).

### 3.9.2.8 Aktivität und Selektivität der Katalysatoren gegenüber weiteren Reaktionen

In den folgenden Abschnitten sollen u. a. weitere Reaktionen der Reaktanden  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}$  untersucht werden. So wird die katalytische Wirkung der Proben unter  $\text{NO}$ -freier ( $\text{NH}_3$ -Oxidation) bzw.  $\text{NH}_3$ -freier ( $\text{NO}$ -Zersetzung) Gasatmosphäre getestet. Weiter interessiert die Aktivität der Katalysatoren gegenüber dem  $\text{DeNO}_x$ -Verfahren der Fast-SCR.

#### 3.9.2.8.1 $\text{NH}_3$ -Oxidation

Da die drei Proben unter den bisher getesteten Reaktionsbedingungen im oberen Temperaturbereich eine nicht zu vernachlässigende  $\text{NO}_x$ -Generierung zeigten, soll in diesem Kapitel die katalytische Wirkung der Proben bzgl. der Oxidation von  $\text{NH}_3$  untersucht und das Verhältnis der dabei auftretenden Produkte geklärt werden. Die Auswertung der Leerrohrmessung zeigt unter den gegebenen Bedingungen keine Veränderungen der Analytkonzentrationen über den gesamten Temperaturbereich, sodass Blindumsätze ausgeschlossen werden können.

Die Ergebnisse der katalytischen Messungen sind in Abbildung 134 in Form der auftretenden  $\text{NH}_3$ -Umsätze dargestellt. Hierbei zeigen die drei Proben ein ähnliches Bild, sodass es ab ca.  $225\text{ °C}$  zu einem beginnenden Umsatz von Ammoniak kommt, der bis zu einer Maximaltemperatur von  $375\text{ °C}$  steil ansteigt und schließlich eine annähernd quantitative Umsetzung aufweist. Ein Vergleich der drei Proben lässt erkennen, dass  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  am stärksten zur Ammoniakoxidation neigt.  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  weisen bis  $275\text{ °C}$  einen identischen Kurvenverlauf auf, der mit zunehmender Temperatur eine verstärkte Oxidationstendenz bei  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  illustriert.

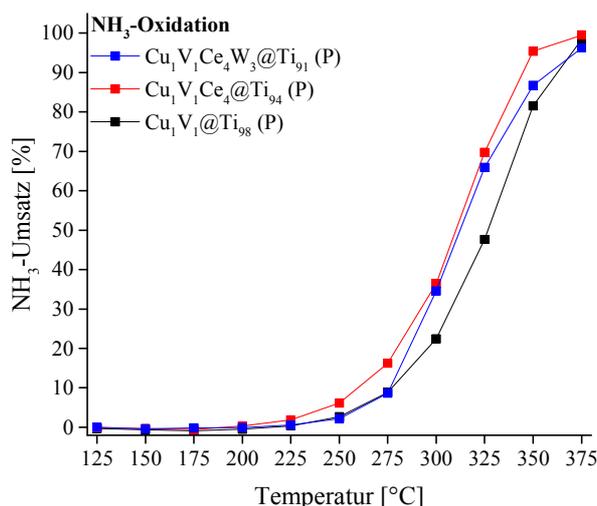


Abbildung 134: Vergleich der konventionell erhaltenen katalytischen Aktivität der Proben Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>@Ti<sub>98</sub> (schwarz), Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>@Ti<sub>94</sub> (rot) und Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub> (blau) bzgl. der Oxidation von NH<sub>3</sub>; dargestellt ist der NH<sub>3</sub>-Umsatz in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von 125 °C bis 375 °C.

Werden die während des NH<sub>3</sub>-Umsatzes auftretenden Produkte betrachtet, so zeigen sich in der Verteilung und der Menge der gebildeten Stickstoffoxide gewisse Gemeinsamkeiten aber auch Unterschiede (siehe Abbildung 135). Alle drei Proben weisen eine beginnende NO<sub>x</sub>-Bildung bei ca. 275 °C auf und generieren vornehmlich N<sub>2</sub>O und NO. Unterschiede können v. a. in dem auftretenden Verhältnis der beiden Stickstoffoxide gefunden werden.

Während bei Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>@Ti<sub>94</sub> bis 300 °C ein nahezu identischer Konzentrationsverlauf von N<sub>2</sub>O und NO zu beobachten ist, kann bei 375 °C eine signifikante N<sub>2</sub>O-Produktion und ein leichter NO<sub>2</sub>-Anstieg beobachtet werden. Unterschiede in Hinblick auf das Produktverhältnis zeigen Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>@Ti<sub>98</sub> und Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub> im Vergleich zu Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>@Ti<sub>94</sub>. Hier wird ein erhöhtes N<sub>2</sub>O/NO-Verhältnis vorgefunden, welches bei Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub> aufgrund eines späteren Anstiegs der NO-Konzentration größer ist. Die Gesamtausbeute an Stickstoffoxiden (Abbildung 151 (links) bzw. Gleichung (69) im Anhang (6.1)) ist bei Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub> gegenüber den beiden anderen Proben im oberen Temperatursegment erniedrigt, jedoch bei 300 °C und 325 °C leicht erhöht. Unter Annahme (eine quantitative NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Bestimmung durch Aufstellen einer N-Bilanz kann bei keiner der in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen, aufgrund der verwendeten Analysetechnik, durchgeführt werden) einer ausschließlichen Bildung von NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub> bei der NH<sub>3</sub>-Oxidation zeigen die Katalysatoren eine gute nach der Stöchiometrie der selektiven NH<sub>3</sub>-Oxidation (Gleichung (34)) berechnete N<sub>2</sub>-Selektivität (Gleichung (71) im Anhang (6.1)) zwischen 80 % und 90 % in einem Temperaturbereich von 250-375 °C (Abbildung 151 (rechts) im Anhang (6.1)).

Da die hier auftretenden NO<sub>x</sub>-Konzentrationen ausschließlich aus der direkten Oxidation des NH<sub>3</sub> (Gleichungen (37)-(39)) stammen können, kann die bei der Messung unter Standardbedingungen (vgl. 3.9.2.1) beobachtete N<sub>2</sub>O-Bildung bis 250°C auf die in Gleichung (35) beschriebene NSCR-Reaktion zurückgeführt werden und oberhalb dieser Temperatur vornehmlich auf die der Reduktionsmitteloxidationsreaktion.

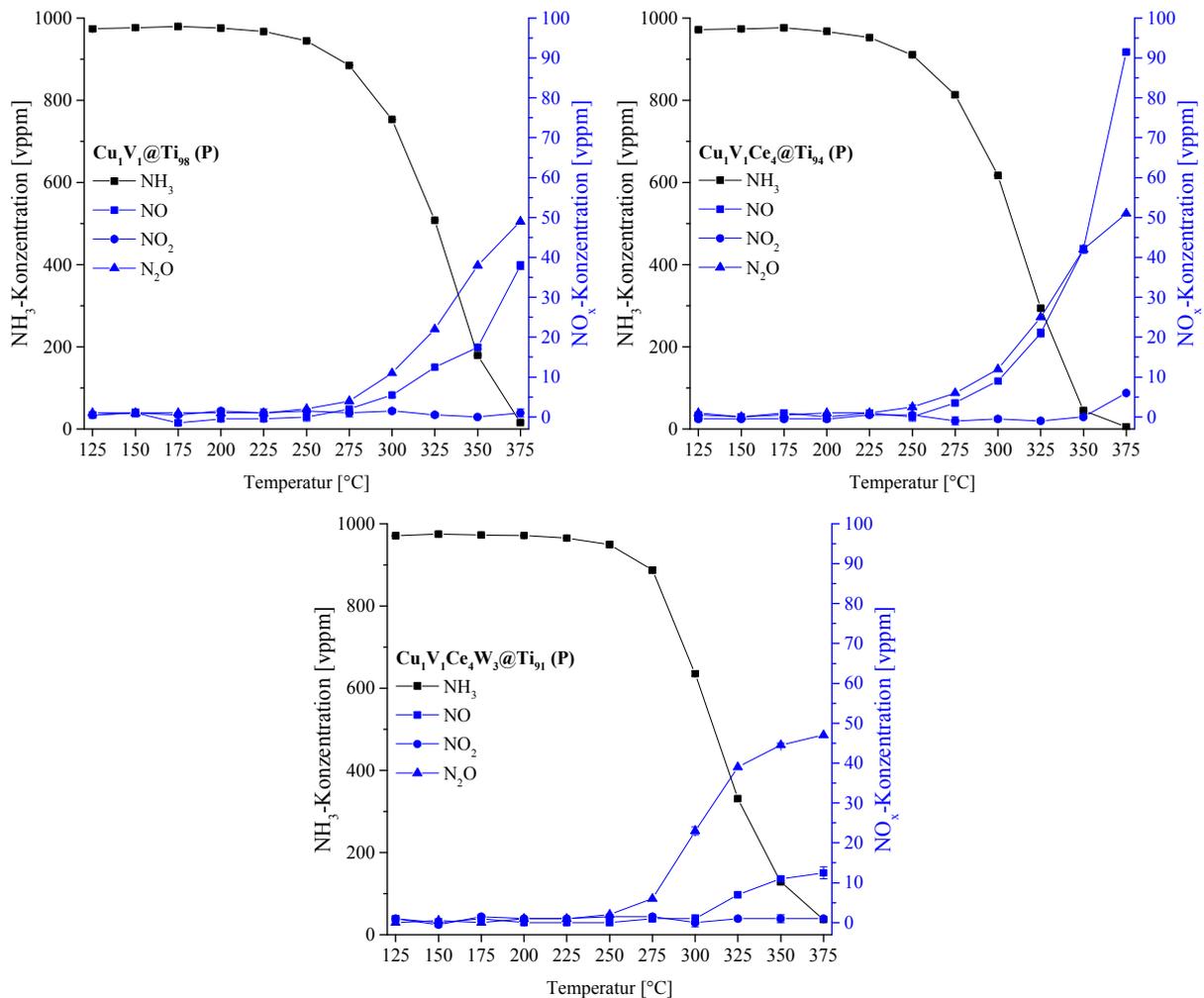


Abbildung 135: Konventionell erhaltene Konzentrationsverläufe der Analyten und Produktspektren der Proben Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>@Ti<sub>98</sub> (oben links), Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>@Ti<sub>94</sub> (oben rechts) und Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub> (unten) in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von 125 °C bis 375 °C bei der katalytischen Oxidation von NH<sub>3</sub>.

### 3.9.2.8.2 NO-Zersetzung

Die eleganteste Methode bzgl. der Reduktion von NO stellt die katalytische Zersetzung zu N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> dar. Hierbei sollen die drei Katalysatoren unter NH<sub>3</sub>-freier aber O<sub>2</sub>-haltiger Gasatmosphäre getestet werden. Die Leerrohrmessung zur Bestimmung eines Blindumsatzes zeigt bis auf das vorliegende NO/NO<sub>2</sub>-Gleichgewicht (vgl. Gleichung (40)) keine weiteren Auffälligkeiten, sodass lediglich eine konstante NO<sub>2</sub>-Konzentration über den gesamten Temperaturbereich von ca. 20 vppm beobachtet werden kann.

Abbildung 136 gibt einen Vergleich der katalytischen Aktivität der Proben Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>@Ti<sub>98</sub>, Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>@Ti<sub>94</sub> und Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub> hinsichtlich der NO-Zersetzung in NH<sub>3</sub>-freier Gasatmosphäre wieder; dargestellt ist der NO-Umsatz in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von 125 °C bis 375 °C. Der Graph lässt minimale, mit der Temperatur steigende NO-Umsätze erkennen. Hierbei zeigt die Probe Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>@Ti<sub>94</sub> den höchsten Umsatz, während die beiden anderen Materialien einen annähernd identischen Verlauf aufweisen. Trotz eines gewissen Umsatzes kann dieser nicht auf die gewünschte katalytische

NO-Zersetzung in die elementaren Bestandteile zurückgeführt werden, da es ausschließlich zu einer oxidativen Umwandlung von NO zu NO<sub>2</sub> kommt.

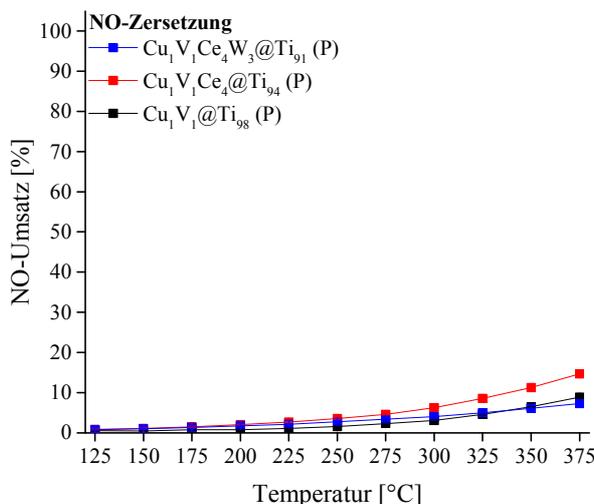


Abbildung 136: Vergleich der konventionell erhaltenen katalytischen Aktivität der Proben Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>@Ti<sub>98</sub> (schwarz), Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>@Ti<sub>94</sub> (rot) und Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub> (blau) bzgl. der NO-Zersetzung in NH<sub>3</sub>-freier Gasatmosphäre; dargestellt ist der NO-Umsatz in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von 125 °C bis 375 °C.

### 3.9.2.8.3 Fast-SCR-Reaktion

Eine weitere interessante katalytische DeNO<sub>x</sub>-Reaktion stellt die Fast-SCR dar (vgl. 1.4.3). Hierbei wird vor der eigentlichen Reaktion durch geeignete Oxidationskatalysatoren ein Teil des im Abgas befindlichen NO in NO<sub>2</sub> umgewandelt (NO/NO<sub>2</sub>-Verhältnis  $\hat{=}$  1) und anschließend beide NO<sub>x</sub> durch das Reduktionsmittel NH<sub>3</sub> zu N<sub>2</sub> reduziert.

Die Auswertung der Leerrohrmessung weist eine über den gesamten Temperaturbereich konstante Analytkonzentrationsabnahme von NH<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> von ca. 80 vppm auf, was auf die Bildung von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> zurückzuführen ist (siehe 3.9.2.7). Abbildung 137 gibt den Vergleich der katalytischen Aktivitäten bei der Fast-SCR-Reaktion wieder; dargestellt sind die blindumsatzkorrigierten DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der drei Proben Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>@Ti<sub>98</sub>, Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>@Ti<sub>94</sub> und Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub> in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von 175 °C bis 375 °C.

Die drei Materialien zeigen in einem Temperaturfenster von 100 °C zwischen 225 °C und 325 °C ähnliche katalytische NO<sub>x</sub>-Umsätze im Bereich von 80-90 %. Erhöhte Temperaturen führen zu einem leichten Abfall bis auf 70-80 % NO<sub>x</sub>-Umsatz. Deutliche Unterschiede kristallisieren sich zwischen 175 °C und 200 °C heraus. So zeigen die Ce-haltigen Proben in diesem Bereich, insbesondere Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub>, sehr gute Umsätze von mindestens 50 %, während Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>@Ti<sub>98</sub> weit geringere Umsätze generiert. Die Einzelumsätze der Reaktanden sind Abbildung 150 im Anhang (6.1) zu entnehmen und zeigen, dass ein quantitativer NO<sub>2</sub>-Umsatz ab einer Temperatur von 225 °C beobachtet werden kann und sich somit mit einem NO/NO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:1 sehr gut in die Reihe der Verhältnisse 3:1 bzw. 1:3 einfügt. Ein

ähnliches Verhalten weist das NO-Umsatzmaximum auf, das mit ca. 300 °C zwischen den Temperaturen der Umsatzmaxima der beiden genannten Verhältnisse liegt (siehe 3.9.2.7 und Abbildung 152 im Anhang (6.1)). Der bei hohen Temperaturen mit der Reaktionstemperatur steigende NH<sub>3</sub>-Umsatz während der Fast-SCR-Reaktion bei gleichzeitig abfallendem NO-Umsatz lässt auf die Bildung von NO schließen, die von einer parallelen N<sub>2</sub>O-Generierung begleitet wird.

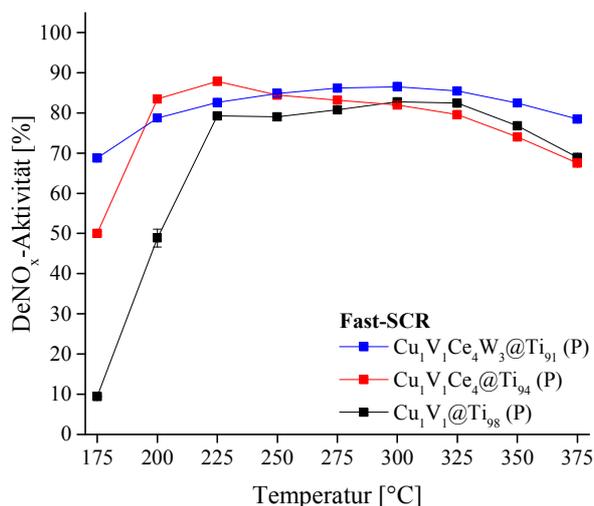


Abbildung 137: Vergleich der konventionell erhaltenen katalytischen Aktivität der Proben Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>@Ti<sub>98</sub> (schwarz), Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>@Ti<sub>94</sub> (rot) und Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub> (blau) bzgl. der Fast-SCR-Reaktion; dargestellt ist die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von 175 °C bis 375 °C.

## 4 Zusammenfassung

### Zusammenfassung der technischen und methodischen Entwicklungen

Im Rahmen der Promotion wurde eine neue Anlage aufgebaut, welche Screening und Validation miteinander vereint. Durch den Einsatz einer neu konzipierten Reaktorblockeinheit mit aktiver Druckluftkühlung konnten katalytische Messprozesse mit Aufheiz- und Abkühlkurve erheblich beschleunigt werden. Die Testung von Katalysatorproben wurde vollständig automatisiert, sodass eine hohe Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit von Messvorgängen sowie eine höhere Zeiteffizienz erreicht werden konnte. Zusätzlich bietet der Aufbau die Möglichkeit zur parallelen Messung von bis zu drei Katalysatoren und stellt somit eine Vorstufe für ein Multireaktorsystem dar.

Vorversuche zu der in dieser Arbeit verwendeten *HT*-Screeningmethode (Setup 1) zeigten Positionsabhängigkeiten des katalytischen Umsatzes. Die Temperaturverteilung über die gesamte Bibliotheksplatte ließ relative Abweichungen von der mittleren Screeningtemperatur von bis zu  $\pm 2\%$  erkennen. Durch die Untersuchung der Gasverteilung konnte eine inhomogene, zu den Rändern der Bibliotheksplatte hin abfallende Konzentrationsverteilung festgestellt werden. Die Inhomogenität der Verteilung und die gegenseitige Beeinflussung von benachbarten Bibliothekspositionen wurden durch die Einführung einer Graphitdichtungsmaske reduziert. Um bei dem Aktivitätsscreening die Abweichung durch die Einflussfaktoren Temperatur und Konzentration möglichst gering zu halten, wurde der Messbereich räumlich begrenzt. Bei entsprechender Probenzahl sollte ein Dreifachauftrag einer Probe durchgeführt werden, um Positionsabhängigkeiten weiter reduzieren und eventuelle Beladungsunterschiede identischer bzw. unterschiedlicher Proben ausgleichen zu können. Letzterer Einflussfaktor wurde durch die Optimierung der Synthesemethode durch Verwendung von PTFE-Gefäßen erheblich verbessert. Durch die Neuentwicklung einer Bibliotheksfüllmethode konnte eine Verbesserung des Gütefaktors bei gleichzeitiger Zeiterparnis von ca. 83 % gegenüber der konventionellen Füllmethode erzielt werden. Des Weiteren ließ die verstärkte Fixierung der Proben in den Bibliotheksbohrungen die Anwendung eines signifikant erhöhten Volumenstroms zu.

Der anfängliche Einsatz der QMS zur Analyse des Reaktionsgases führte zu einem von der Validation abweichenden Aktivitätsranking und der Generierung von Blindumsätzen bei Inertproben durch Anfälligkeit der Analysetechnik gegenüber Druckschwankungen. Des Weiteren konnten Probleme bei der Bildung von Fragmentationen und der Überlagerung einiger Analytsignale erkannt werden, was sich insbesondere bei der Screeningeinheit als offenes System und der untersuchten Reaktion als kritisch erwies. Somit konnte keine exakte Unterscheidung zwischen NO- und NO<sub>x</sub>-Umsatz getroffen und kein NH<sub>3</sub>-Umsatz bestimmt werden. Die Möglichkeit der Einstellung lediglich geringer Eingangs- bzw. Ausgangsvolumenströme, welche um den Faktor sechs kleiner waren als bei den Messungen im Strömungsrohr, führten zu einer hohen Fehlerbelastung eines Einzelumsatzes und von der Validierung abweichenden

Stofftransportbedingungen. Die beschriebenen Problematiken ermöglichten daher lediglich eine Einteilung in sehr aktive, aktive und inaktive Proben ohne eine feinere Abstufung der Aktivitätsunterschiede in den genannten Aktivitätsgruppen vornehmen zu können. Um vertrauenswürdiger Screeningergebnisse erhalten zu können und die Auflösung zwischen ähnlich aktiven Systemen zu verbessern, wurde die Screeningmethode im Laufe der Arbeit modifiziert und optimiert. Durch die Substitution der QMS durch die FT-IR-Spektroskopie und der Verwendung der multivariaten Kalibration war die Bestimmung des reinen NO- bzw. NO<sub>x</sub>- sowie des NH<sub>3</sub>-Umsatzes möglich. Durch die Modifikation der Gaszu- und -abfuhr konnte eine Erhöhung sowohl des Eingangs- als auch Ausgangsvolumenstroms erreicht werden. Neben einer erheblichen Reduktion des Fehlers eines Einzelumsatzes konnte durch Intensivierung des Stoffaustausches der Gütefaktor in hohem Maße verbessert werden, sodass eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse des *HT*-Screenings mit denen der konventionellen Messmethode erreicht wurde. Hierdurch zeigte das Screeningsystem eine erheblich höhere Trefferqualität in frühen Katalysatorgenerationen und stellt dieses weiter als sehr hilfreiches Werkzeug auch in späteren Katalysatorgenerationen aufgrund einer verbesserten Auflösung hinsichtlich des katalytischen Umsatzes dar.

Um vertrauenswürdige Ergebnisse bei der konventionellen Messung von Katalysatorproben zu erhalten, wurde eine multivariate Kalibration durchgeführt. Hierbei zeigte sich die Notwendigkeit einer Erhöhung der spektralen Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> auf 0,5 cm<sup>-1</sup>. Die so erhaltenen überlappungsfreien Banden von NO, NO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O konnten zur Quantifizierung der Analyten herangezogen werden. Aufgrund auftretender Reaktionen zwischen den Analyten musste auf Gasmischungen verzichtet werden, sodass die Kalibration mit Hilfe von Einzelgasen durchgeführt wurde. Die Aufnahme der Kalibrationsspektren wurde ebenfalls automatisiert. Hiermit konnte eine weitere Effizienzsteigerung der Arbeitszeit erzielt werden. Synthetisierte Katalysatoren zeigten optisch wahrnehmbare Beladungsunterschiede des Trägers und verstärkte Ablagerungen des Imprägnationsmittels an der Wandung der verwendeten Rollrandgläser. Anhand eines Vergleichs der katalytischen Aktivität von jeweils drei V<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P)-Systemen, welche auf der einen Seite in Glasgefäßen und auf der anderen Seite in PTFE-Bechern hergestellt wurden, konnte ein erheblicher Vorteil der in PTFE-Bechern synthetisierten Proben nachgewiesen werden. Neben einer optisch wahrnehmbaren homogeneren Beladung des Trägers zeigten sich geringere Standardabweichungen bei den in PTFE-Bechern dargestellten Proben sowohl bei Messungen von drei Äquivalenten derselben Probe als auch bei Messungen von drei Äquivalenten, welche in drei unterschiedlichen Gefäßen synthetisiert wurden. Somit trägt die Verwendung von PTFE-Bechern bei der Katalysatorsynthese zu einer Verbesserung der Vergleichbarkeit zwischen unterschiedlichen Proben, der Reproduzierbarkeit zwischen gleichen Proben und Proben, die in unterschiedlichen Syntheseansätzen dargestellt wurden, bei. Die hier optimierten Verhältnisse sind für eine Hochdurchsatzsynthese und -testung neben einem automatisierten Messverfahren bei der Entwicklung neuer Katalysatorsysteme unabdinglich.

### Zusammenfassung der Katalysatorentwicklung

Die Entwicklung eines neuen Katalysatorsystems für die Standard-SCR-Reaktion wurde innerhalb von drei Generationen verwirklicht. In der ersten Generation wurden  $M_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  (X)-Systeme entworfen, welche eine Kombination des literaturbekannten Aktivelements V und eines weiteren Elements der in Abbildung 72 illustrierten 31 Elemente darstellten. Die Elementkombinationen wurden in einem äquimolaren Verhältnis mit einer Beladung von 1 mol% sowohl auf das frische  $TiO_2$  Aeroxide P 25 (X=P) als auch auf das  $TiO_2$  Hombikat UV 100 (X=H) imprägniert. Hierbei zeigte sich bei dem Screening der Proben ein genereller Aktivitätsvorteil der auf P 25 geträgerten Proben, welcher auf einen teilweisen Zusammenbruch des Mikroporensystems (bzw. Füllung der Poren) des Hombikat UV 100-Trägers und eine daraus resultierende Unzugänglichkeit aktiver Zentren zurückgeführt wurde. Diese Aktivitätsminderung ließ sich in der dritten Generation durch Vorbehandlung des Hombikat UV 100 reduzieren.

Durch Validation der *HT*-Screeningergebnisse konnten erste Schwächen der ursprünglich verwendeten Screeningmethode (Setup 1) aufgezeigt werden, woraus sich die Notwendigkeit einer Optimierung dieser ergab. Die Proben  $M_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  (P) (M=Ce, Cu) wurden als Systeme mit einer gegenüber der  $V_1@Ti_{99}$  (P)-Referenz erhöhten Aktivität identifiziert. Hierbei konnte bei  $Cu_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  (P) ein über den gesamten Temperaturbereich erhöhter  $NO_x$ -Umsatz beobachtet werden, während  $Ce_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  (P) erst ab 275 °C ein erhöhtes Reduktionsvermögen erkennen ließ. Weitere potentielle Elementkombinationen konnten bei den Proben  $M_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  (P) (M=Cr, Fe, Mn) vorgefunden werden, welche jedoch im Vergleich zur  $V_1@Ti_{99}$  (P)-Referenz eine leicht verringerte Aktivität aufwiesen.

Zur Untersuchung des Einflusses der literaturbekannten Promotorelemente W und Mo auf die beschriebenen Systeme wurden Proben der Zusammensetzung  $M_{0,5}V_{0,5}Pro_2@Ti_{97}$  (X) (Pro=W, Mo) synthetisiert und einem Screening unterzogen. Auch hier konnte ein Aktivitätsvorteil der auf Aeroxide P 25 geträgerten Proben beobachtet werden. Bis auf wenige Ausnahmen wurde eine Verbesserung der Aktivität gegenüber den promotorfreien  $M_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  (P)-Systemen beobachtet, wobei die Mo-promovierten Proben laut *HT*-Screening eine generell höhere Aktivität zeigten als die W-promovierten Proben. Die Validation ausgewählter Proben bestätigte den positiven Einfluss beider Promotoren, zeigte jedoch auch erhebliche Fehlinterpretationen des Screenings z. B. bei  $Mn_{0,5}V_{0,5}Pro_2@Ti_{97}$  (P) auf. Eine Gegenüberstellung der Systeme  $M_1@Ti_{99}$  (P),  $M_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  (P),  $M_{0,5}V_{0,5}Mo_2@Ti_{97}$  (P) und  $M_{0,5}V_{0,5}W_2@Ti_{97}$  (P) der Kombinationselemente M=Ce, Cr, Cu, Fe zeigte bei den Systemen  $M_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  (P) (M=Ce, Fe, Mn) eine Reduktion der katalytischen Aktivität über den gesamten Temperaturbereich gegenüber den V-freien Proben  $M_1@Ti_{99}$  (P) (M=Ce, Fe, Mn). Hingegen konnte bei  $M_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  (P) (M=Cr, Cu) eine Verbesserung der Hochtemperaturleistung bei gleichzeitiger Minderung der Tieftemperaturaktivität beobachtet werden. Eine Steigerung des katalytischen Umsatzes der promovierten Proben gegenüber den promotorfreien  $M_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  (P)-Systemen konnte über den gesamten

Temperaturbereich für alle Kombinationselemente bis auf Cu beobachtet werden. Die stärkste Promotion wurde bei  $\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Mo}_2@\text{Ti}_{97}$  (P) und  $\text{Ce}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{W}_2@\text{Ti}_{97}$  (P) vorgefunden.

Im nächsten Schritt der ersten Generation wurde eine Variation der Zusammensetzung der aktivsten promotorfreien Systeme in der Form  $\text{M}_x\text{V}_{1-x}@\text{Ti}_{99}$  (P) ( $\text{M}=\text{Ce}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ) durchgeführt. Die Ergebnisse der konventionellen Messungen zeigten keine Proben mit einer signifikanten Aktivitätssteigerung im Vergleich zu den Systemen  $\text{V}_1@\text{Ti}_{99}$  (P),  $\text{M}_{0,5}\text{V}_{0,5}@\text{Ti}_{99}$  (P) und  $\text{M}_1@\text{Ti}_{99}$  (P). Als aktivste Proben wurden die Systeme  $\text{M}_1@\text{Ti}_{99}$  (P) ( $\text{M}=\text{Ce}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ) und  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@\text{Ti}_{99}$  (P) identifiziert und dienten daher als Grundlage für die zweite Katalysatorgeneration.

Zur Untersuchung der  $\text{DeNO}_x$ -Aktivität in Abhängigkeit der Aktivkomponentenbeladung und zur Identifizierung der aktiven Phase wurde von der aktivsten Probe  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@\text{Ti}_{99}$  (P) eine Beladungsreihe  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_k@\text{Ti}_{100-k}$  (P) synthetisiert. Mit steigender Beladung konnte eine Abnahme der spezifischen Oberfläche, ein tendenziell steigendes Cu/V-Verhältnis und eine verstärkte Trägermodifikationstransformation von Anatas zu Rutil beobachtet werden.

TGA/DSC-Messungen der trägerfreien Probe ließen  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  als Hauptphase vermuten, welche neben weiteren CuV-Phasen durch XRD-Messung der trägerfreien Probe bestätigt wurde. Jedoch konnte für die aktivsten Beladungen um 3 mol% keine röntgenographische Bestimmung der Aktivphase, aufgrund zu schwacher Reflexintensitäten, vorgenommen werden, sodass die Phasenidentifizierung anhand einer trägerfreien Probe erfolgte. Die mittels ATR-IR beobachtete Verschiebung und Neubildung nicht identifizierbarer Schwingungsbanden mit abnehmender Beladung könnte auf die Bildung von  $\text{VO}_x$ -Spezies hinweisen, welche analog dem literaturbekannten  $\text{FeVO}_4$ -System, durch Zersetzung des  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  entstanden sein könnten. Die maximale Aktivität über den gesamten Temperaturbereich konnte für  $k=3$  gefunden werden und wurde durch Berechnungen der Trägeroberflächenbelegung auf die Bildung einer theoretisch möglichen  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ -Monolage zurückgeführt.

Die zweite Katalysatorgeneration bestand zum einen aus der Kombination der Aktivkomponenten der ersten Generation untereinander und zum anderen aus der Kombination des bis dahin aktivsten Systems  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@\text{Ti}_{99}$  mit einem weiteren Metall des Metall-Pools. In beiden Fällen wurde ausschließlich das  $\text{TiO}_2$  Aeroxide P 25 als Trägermaterial verwendet.

Die Kombination der Aktivkomponenten untereinander in Form der Systeme  $\text{M}_1\text{M}^*_y@\text{Ti}_{99-y}$  (P) ( $\text{M}, \text{M}^*=\text{Ce}, \text{Cr}, \text{Mn}; \text{M}\neq\text{M}^*$ ),  $\text{M}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_y@\text{Ti}_{99-y}$  (P) ( $\text{M}=\text{Ce}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ) und  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{M}^*_y@\text{Ti}_{99-y}$  (P) ( $\text{M}^*=\text{Ce}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ) in Verbindung mit einer Variation des  $\text{M}^*$ - bzw.  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ -Gehalts zeigte eine Aktivitätsabstufung in der Reihenfolge  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{Ce}_2@\text{Ti}_{97}\approx\text{Ce}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_2@\text{Ti}_{97}\approx\text{Mn}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_2@\text{Ti}_{97}>\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@\text{Ti}_{99}>\text{Cr}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_2@\text{Ti}_{97}$ . Eine höhere Auflösung der Zusammensetzungsvariation der beiden aktivsten Systeme  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{Ce}_y@\text{Ti}_{99-y}$  (P) und  $\text{Ce}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_y@\text{Ti}_{99-y}$  (P) zeigte keine weitere Erhöhung der Aktivität.

Die Kombination des aktivsten Systems der ersten Generation mit 28 Elementen des Metall-Pools  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{M}'_y@\text{Ti}_{99-y}$  (P) ( $\text{M}'\in\text{M}', y=0,1; 1$ ) ließ neben Ce und Mn eine

gegenüber dem Basissystem  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{@Ti}_{99}$  (P) erhöhte Aktivität bei den Elementen Dy, Sm und Tm bei  $y=0,1$  erkennen, während Fe und Mo bei  $y=1$  zur Verbesserung führten. Eine anschließende Variation des M'-Gehalts zeigte zwar bei Dy, Sm und Fe eine weitere Erhöhung der katalytischen Aktivität, jedoch konnten diese nicht die Aktivität des aktivsten Systems  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{Ce}_2\text{@Ti}_{97}$  (P) übertreffen, wodurch Letztgenanntes als Leitmaterial für die dritte Generation verwendet wurde.

In der dritten Katalysatorgeneration wurden die Proben  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{M}'_z\text{@Ti}_{97-z}$  (P) ( $z=0,1; 1$ ) hergestellt, wobei M'' einer Auswahl von 26 Elementen des Metall-Pools entspricht. Signifikante Verbesserungen gegenüber dem Basismaterial konnten bei den Proben  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{Mo}_1\text{@Ti}_{96}$  (P) und  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_1\text{@Ti}_{96}$  (P) vorgefunden werden. Die Untersuchung des M''-Gehaltes um  $z=1$  zeigte eine geringe Erhöhung der Aktivität mit steigendem z-Gehalt, wobei  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_{1,5}\text{@Ti}_{95,5}$  (P) die aktivste Zusammensetzung darstellte.

Die Darstellung einer auf Aeroxide P 25 und Hombikat UV 100 geträgerten Beladungsreihe  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_{1,5})_q\text{@Ti}_{100-4,5q}$  (X), wobei die Träger vorkalziniert wurden, zeigten eine erhöhte Aktivität der Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3\text{@Ti}_{91}$  (P) und  $\text{Cu}_{1,5}\text{V}_{1,5}\text{Ce}_6\text{W}_{4,5}\text{@Ti}_{86,5}$  (H) gegenüber der Zusammensetzung  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_{1,5}\text{@Ti}_{95,5}$  (X) insbesondere im Hochtemperaturbereich. Hierbei konnten über den gesamten Temperaturbereich sowohl höhere  $\text{NO}_x$ -Umsätze als auch höhere NO-Umsätze bei der auf Aeroxide P 25 geträgerten Probe erzielt werden. Röntgenographische Untersuchungen der trägerfreien Probe  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3$  ließen keine Reflexe der  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ -Phase erkennen, jedoch ein Phasengemisch bestehend aus  $\alpha\text{-Ce}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{CuWO}_4$ ,  $\text{CeVO}_4$  und  $\text{CeO}_2$ . Aufgrund eines aus den Massenanteilen berechneten W-Unterbefunds wurde weiter das Vorliegen von  $\text{WO}_3$  in amorpher Form vermutet.

Der entwickelte Katalysator  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3\text{@Ti}_{91}$  (P) zeigte bei einem Vergleich mit zwei Industriereferenzen, einer zeolithischen Cu-haltigen sowie einer ebenfalls auf Aeroxide P 25 geträgerten Cu-freien Referenz nach Chen *et al.* sehr gute Aktivitätswerte, wobei Letztere im oberen Temperatursegment einen geringen Vorteil aufwies während im Tieftemperaturbereich eine leicht höhere Aktivität des  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3\text{@Ti}_{91}$  (P)-Systems erkannt werden konnte.

Zur weiteren Untersuchung des neu entwickelten Katalysators wurde dieser unter verschiedenen Gasatmosphären und in einem erweiterten Temperaturfenster getestet. Die Variation der Gasgeschwindigkeit zeigte einen erhöhten Umsatz mit sinkender GHSV. Eine geringe Abhängigkeit der katalytischen Aktivität vom  $\text{O}_2$ -Gehalt konnte unterhalb von 8 Vol% festgestellt werden. Die Einführung von  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf führte zu einer literaturbekannten Minderung der Aktivität im niederen bis mittleren Temperaturbereich, gleichzeitig jedoch zu einer Verbesserung der  $\text{N}_2$ -Selektivität v. a. bei hohen Temperaturen. Eine Abhängigkeit des katalytischen Umsatzes vom  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt konnte lediglich in geringem Maße beobachtet werden. Langzeitmessungen bei 325 °C zeigten eine hervorragende Beständigkeit unter wasserfreien Bedingungen, während die Messung in wasserdampfhaltiger Atmosphäre eine langsame stetige Desaktivierung erkennen ließ. Ein variierendes Reduktionsmittelangebot zeigte bei einem leichten  $\text{NH}_3$ -Überschuss eine erhöhte  $\text{DeNO}_x$ -Leistung im oberen Temperaturbereich. Die

Einführung von  $\text{NO}_2$  als weiteres Stickoxid neben  $\text{NO}$  führte zu einer signifikanten Aktivitätserhöhung im Tieftemperaturbereich bei beiden untersuchten  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Verhältnissen von 1:3 bzw. 3:1. Die Testung des Katalysators auf andere Reaktionen zeigte erst ab ca.  $250\text{ }^\circ\text{C}$  eine beginnende katalytische Aktivität bei der  $\text{NH}_3$ -Oxidation bei jedoch gleichzeitig sehr guter  $\text{N}_2$ -Selektivität. Hingegen wies der Katalysator bzgl. der direkten Zersetzung von  $\text{NO}$  in  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  keine Aktivität auf, sondern lediglich eine Umwandlung von  $\text{NO}$  in  $\text{NO}_2$ . Für die Fast-SCR-Reaktion konnten über den getesteten Temperaturbereich  $\text{NO}_x$ -Umsätze zwischen ca. 69 % und 87 % erreicht werden.

## 5 Ausblick

Zur weiteren Steigerung der Arbeitszeiteffizienz während des konventionellen Messvorgangs von Katalysatoren sollte eine Weiterentwicklung der bestehenden Anlage angestrebt werden. Hier sei die Auslegung des Aufbaus hin zu einem Multireaktorsystem durch geeignete Ventilinstallationen zu nennen, welche die automatisierte, sequentielle bzw. parallele Messung von bis zu drei Proben ermöglicht.

Trotz einer erheblichen Verbesserung der Trefferqualität des Screeningsystems sollten weitere Optimierungsschritte betreffend den Aufbau und die Probenvorbereitung durchgeführt werden. Um atmosphärische Einflüsse wie z.B. durch Luftfeuchte und -sauerstoff auf die katalytische Umsetzung zu eliminieren, sollte versucht werden den Gesamtaufbau der Screeningeinheit von einem offenen hin zu einem geschlossenen System zu entwickeln. Hierbei wäre ein „Multi-Einfachströmungsrohrreaktorsystem“ denkbar. Die Bibliotheksplatte müsste derart modifiziert werden, dass einerseits die Bohrungen durchgängig sind und andererseits die Katalysatorproben auf ein eingearbeitetes feinmaschiges Netz aufgebracht werden können, wobei die Temperierung der Platte konzentrisch erfolgt. Ein zweigeteiltes Strömungsrohr könnte von oben bzw. von unten mit geeigneten Dichtungen gegen die Bibliotheksplatte um eine einzelne Katalysatorschüttung gepresst werden. Nach Messung der Probe erfolgt die Testung des nächsten Katalysators entweder durch x,y-Bewegung der beiden Rohrhälften oder der Bibliotheksplatte.

Eine Verbesserung des Gütefaktors könnte durch einen identischen Probeneinsatz wie bei der Validation erzielt werden, d.h. es sollte auch bei dem Screening eine Verdünnung des Pulvermaterials vorgenommen sowie die gleiche Siebfraktion verwendet werden. Dies könnte durch den Einsatz von Multisieben mit gleichen Abmessungen und gleichem hexagonalen Muster wie die Bibliothek selbst verwirklicht werden. Die Überführung der gesiebten, verdünnten Proben in die Bibliotheksvertiefungen sollte in einem Schritt erfolgen.

Um die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit von Proben weiter erhöhen zu können, bei gleichzeitiger Minderung des manuellen Einsatzes des Operateurs, sollte eine Automatisierung des gesamten Syntheseprozesses im Mittelpunkt stehen, sodass Pipettierschritte, Trägereinwaage/-überführung, Heizprozess sowie Rühr-/Schüttelvorgang von einem Syntheseroboter übernommen werden. Hierbei stellt sich, aufgrund der mit der Zeit zunehmenden Viskosität der Ansätze, die Frage eines geeigneten Rührerwerkzeugs. Als äußerst zeitintensiv stellt sich bei einer großen Probenanzahl die Probenvorbereitung mittels Mörsern dar und sollte ebenfalls versucht werden zu optimieren.

Bezüglich des neu gefundenen Katalysatorsystems  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (P) stellt der Einfluss von Vergiftungsgasen wie z.B.  $\text{SO}_2$  auf die Aktivität und die Langzeitstabilität des Systems wichtige Punkte dar und sollten Bestandteil zukünftiger Arbeiten sein. Hydrothermale bzw. Alterungsversuche im Strömungsrohrreaktor bei verschiedenen Reaktionstemperaturen, Gasgeschwindigkeiten, Wasserdampf- und  $\text{SO}_2$ -Gehalten in Verbindung mit der Bestimmung der

Zusammensetzung vor und nach einer Messung könnten weitere Informationen über die Art und Stärke der beobachteten Desaktivierung in Abhängigkeit der verwendeten Parameter liefern. Nach Identifizierung des Desaktivierungsmechanismus sollten Lösungsansätze für eine Alterungsstabilisation entwickelt werden. Um eine eventuelle thermische Aktivierung oder Desaktivierung überprüfen zu können, stellen Versuche mit unterschiedlichen Alterungstemperaturen und -zeiten wichtige Aspekte dar.

Der Einfluss jeder einzelnen Komponente des Katalysators bzw. deren Verhältnisse zueinander auf die Phasenbildung und die Aktivität sollte analysiert werden. Hierbei steht die Wahl geeigneter Analyse- und Charakterisierungsmethoden zur Aufklärung der katalytisch aktiven Phase und der Promotorphasen im Mittelpunkt. Hilfreiche Vorversuche können hierbei die freie Variation der Zusammensetzung aller möglichen quasi-binären bzw. quasi-ternären trägerfreien Systeme der Elementkombination Cu-V-Ce-W (Cu-V, Cu-Ce, Cu-W, V-Ce, V-W, Ce-W bzw. Cu-V-Ce, Cu-V-W, V-Ce-W, Ce-W-Cu), welche über die in der Arbeit angewendete Synthesemethode hergestellt werden, darstellen. Nach Identifikation der Phasen sollten diese in geträgerter Form bei konstanter Beladung auf ihre katalytische Aktivität untersucht werden.

Zur Optimierung der Zusammensetzung des entwickelten Katalysators hinsichtlich der Anteile der geträgerten Komponenten sollte ein geträgerter Composition Spread des quasi-quaternen CuVCeW-Systems (freie Variation) mit konstanter Beladung angefertigt und auf eventuell erhöhte Aktivität getestet werden. Eine weitere Verbesserung des CuVCeW@Ti-Systems könnte durch die Untersuchung der Abhängigkeit der katalytischen Aktivität der im quasi-quaternen Composition Spread gefundenen Zusammensetzung von der Beladung erzielt werden. Eine Alternative hierzu ist die katalytische Testung des quasi-quinären Systems CuVCeW@Ti, in welchem nicht nur das Verhältnis von Träger zu Gesamtbeladung, sondern die Verhältnisse aller beteiligten Komponenten zueinander variiert werden. Auch die Einführung eines weiteren Metalls M''' unter Bildung eines quasi-senären Systems CuVCeWM'''@Ti kann eine Erhöhung des katalytischen Umsatzes bewirken.

Die Synthese erfolgte in dieser Arbeit über Lösen der Präkursoren und anschließende Imprägnation des Trägers mit dieser Lösung in einer Eintopfreaktion. Die Beladungsreihe  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_k@(\text{Ti}_{100-k})$  (P) zeigte bei der Bestimmung der Phasenzusammensetzung anhand der trägerfreien Probe neben der Hauptphase  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  eine nicht vernachlässigbare Phasenverunreinigung mit weiteren CuV-Phasen, die auf unvollständig abreagierte Intermediate während der Synthese zurückgeführt werden konnte. Aus diesem Grund sollten alternative Synthesemethoden und/oder längere Kalzinationszeiten bzw. höhere Kalzinationstemperaturen zur Darstellung von Reinphasen untersucht werden. Die erhaltenen Reinphasensuspensionen könnten in einem nächsten Schritt auf den Träger aufgebracht werden. Bei der Verwendung mehrerer Präkursorlösungen bzw. -suspensionen sollte der Einfluss einer parallelen bzw. sukzessiven Applikation sowie die Applikationsreihenfolge auf die Phasenzusammensetzung bzw. katalytische Aktivität untersucht werden.

Aufgrund einer guten Tieftemperaturleistung des finalen Katalysators  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (P) unter Standard-SCR-Bedingungen wird eine Art teilweiser in-situ-Fast-SCR-Mechanismus vermutet, wobei  $\text{Cu}^{2+}$  NO unter Bildung von  $\text{Cu}^+$  zu  $\text{NO}_2$  oxidiert, welches an V-Zentren mit  $\text{NH}_3$  zu  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  umgesetzt wird. Eine Reoxidation der Cu- und V-Spezies könnte entweder über  $\text{CeO}_2$  oder Oberflächennitrat erfolgen. Hierbei sorgt der W-Anteil des Katalysators wahrscheinlich für eine Erhöhung der Säurezentrenzahl. Welcher exakte Mechanismus jedoch tatsächlich für die Reduktion des NO verantwortlich ist bzw. welche Funktion jeder einzelnen Komponente zugesprochen werden kann, muss über die Bestimmung der Oberflächenspezies unter verschiedenen Gasatmosphären aufgeklärt und verifiziert werden.

## 6 Anhang

### 6.1 Wertetabellen, Formeln und Grafiken

Tabelle 21: Gasmischungen zur multivariaten Kalibration des FT-IR-Spektrometers unter Verwendung einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  (Kalibration 1).

Mischung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
NH <sub>3</sub> [vppm]	0	420	480	180	620	0	870	200	0	500	350	520	120	840	0
NO [vppm]	960	450	0	930	550	100	660	610	330	980	470	900	300	470	0
NO <sub>2</sub> [vppm]	0	410	480	880	0	720	220	960	0	110	490	0	750	220	870
N <sub>2</sub> O [vppm]	0	870	0	150	0	0	400	380	0	560	840	0	970	610	0
O <sub>2</sub> [Vol%]	0	8	0	8	0	8	8	8	0	8	8	8	8	8	0
Mischung	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
NH <sub>3</sub> [vppm]	340	370	750	640	490	820	0	850	360	560	0	440	830	480	720
NO [vppm]	840	750	100	780	0	440	670	200	180	910	270	890	0	880	660
NO <sub>2</sub> [vppm]	190	260	780	620	0	490	0	320	970	340	920	150	90	570	570
N <sub>2</sub> O [vppm]	790	770	520	110	0	390	0	770	640	330	0	670	0	220	190
O <sub>2</sub> [Vol%]	8	8	8	8	0	8	0	8	8	8	8	8	0	8	8
Mischung	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
NH <sub>3</sub> [vppm]	820	320	640	130	570	130	0	210	570	930	0	0	120	750	460
NO [vppm]	530	230	0	960	330	460	190	480	90	330	0	0	990	460	520
NO <sub>2</sub> [vppm]	300	870	0	790	680	880	0	870	500	560	170	0	140	390	0
N <sub>2</sub> O [vppm]	500	730	0	270	560	680	0	590	980	330	0	90	890	550	0
O <sub>2</sub> [Vol%]	8	8	0	8	8	8	0	8	8	8	0	0	8	8	8
Mischung	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
NH <sub>3</sub> [vppm]	240	850	0	560	350	210	640	0	720	0	320	650	370	970	580
NO [vppm]	780	100	60	100	500	950	350	630	330	0	720	440	0	70	610
NO <sub>2</sub> [vppm]	220	510	0	540	920	90	740	460	860	570	310	160	730	580	380
N <sub>2</sub> O [vppm]	900	680	0	940	370	890	410	0	230	0	790	900	0	530	580
O <sub>2</sub> [Vol%]	8	8	0	8	8	8	8	8	8	0	8	8	0	8	8
Mischung	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
NH <sub>3</sub> [vppm]	0	1000	860	490	310	80	830	610	320	0	470	0	180	970	0
NO [vppm]	0	730	540	0	80	630	150	690	760	0	610	410	240	880	0
NO <sub>2</sub> [vppm]	0	270	660	0	780	970	0	650	570	330	950	570	780	140	0
N <sub>2</sub> O [vppm]	910	150	90	0	980	470	0	190	500	0	120	0	940	150	380
O <sub>2</sub> [Vol%]	0	8	8	0	8	8	8	8	8	0	8	8	8	8	0
Mischung	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
NH <sub>3</sub> [vppm]	170	590	670	660	210	550	120	880	500	140	0	0	930	70	0
NO [vppm]	750	330	0	920	0	770	560	200	680	510	0	330	0	810	0
NO <sub>2</sub> [vppm]	0	650	380	280	0	640	900	210	0	690	150	760	0	480	0
N <sub>2</sub> O [vppm]	0	560	0	280	0	190	560	860	0	800	0	0	0	780	520
O <sub>2</sub> [Vol%]	8	8	0	8	0	8	8	8	8	8	0	8	0	8	0
Mischung	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100					
NH <sub>3</sub> [vppm]	510	520	780	110	620	340	980	740	0	400					
NO [vppm]	90	890	560	0	900	70	260	480	0	920					
NO <sub>2</sub> [vppm]	820	650	390	700	320	820	380	680	0	440					
N <sub>2</sub> O [vppm]	730	90	410	0	310	920	520	250	990	390					
O <sub>2</sub> [Vol%]	8	8	8	0	8	8	8	8	0	8					

## Anhang

Tabelle 22: Proben der Einzelgase zur multivariaten Kalibration des FT-IR-Spektrometers unter Verwendung einer Auflösung von  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  (Kalibration 2-4).

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
NH <sub>3</sub> [vppm]	890	360	240	950	780	60	70	510	590	100	1020	0	0	0	0
NO [vppm]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	280	410	100	950
NO <sub>2</sub> [vppm]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N <sub>2</sub> O [vppm]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Probe	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
NH <sub>3</sub> [vppm]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NO [vppm]	660	110	770	1020	220	50	60	0	0	0	0	0	0	0	0
NO <sub>2</sub> [vppm]	0	0	0	0	0	0	0	80	200	90	300	100	150	370	130
N <sub>2</sub> O [vppm]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Probe	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
NH <sub>3</sub> [vppm]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NO [vppm]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NO <sub>2</sub> [vppm]	450	500	550	610	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N <sub>2</sub> O [vppm]	0	0	0	0	400	500	130	80	330	110	240	70	90	150	0

$$X(\text{NO}_x) = \text{DeNO}_{x\text{FT-IR}} = 100\% \cdot \frac{((c_{\text{N}_2\text{O},0} + c_{\text{NO},0} + c_{\text{NO}_2,0}) - (c_{\text{N}_2\text{O}} + c_{\text{NO}} + c_{\text{NO}_2}))}{(c_{\text{N}_2\text{O},0} + c_{\text{NO},0} + c_{\text{NO}_2,0})} \quad (65)$$

$$X(\text{NO}) = 100\% \cdot \frac{(c_{\text{NO},0} - c_{\text{NO}})}{c_{\text{NO},0}} \quad (66)$$

$$X(\text{NO}_2) = 100\% \cdot \frac{(c_{\text{NO}_2,0} - c_{\text{NO}_2})}{c_{\text{NO}_2,0}} \quad (67)$$

$$X(\text{NH}_3) = 100\% \cdot \frac{(c_{\text{NH}_3,0} - c_{\text{NH}_3})}{c_{\text{NH}_3,0}} \quad (68)$$

$$A(\text{NO}_x) = 100\% \cdot \frac{(2 \cdot c_{\text{N}_2\text{O}} + c_{\text{NO}} + c_{\text{NO}_2})}{c_{\text{NH}_3,0}} \quad (69)$$

$$S(\text{NO}_x) = 100\% \cdot \frac{A(\text{NO}_x)}{X(\text{NH}_3)} \quad (70)$$

$$S(\text{N}_2) = 100\% - S(\text{NO}_x) \quad (71)$$

$$\text{RMV} = \frac{X(\text{NH}_3)}{X(\text{NO})} \quad (72)$$

$c_{i,0}$ : Ausgangskonzentration der Komponente  $i$  [vppm]

$c_i$ : Konzentration der Komponente  $i$  [vppm]

$X$ : Umsatz [%]

$A$ : Ausbeute [%]

$S$ : Selektivität [%]

RMV: Reduktionsmittelverbrauch [-]

$$\text{DeNOx}_{\text{MS}} = 100\% \cdot \frac{(I_0(^{30}\text{NO}_x) - I(^{30}\text{NO}_x))}{I_0(^{30}\text{NO}_x)} \quad (73)$$

$I_0(^{30}\text{NO}_x)$ : Ausgangsionenstrom des  $^{30}\text{NO}_x$ -Signals [A]

$I(^{30}\text{NO}_x)$ : Ionenstrom des  $^{30}\text{NO}_x$ -Signals [A]

$$\text{DeNOx}_{\text{FT-IR,norm,max}} = \frac{\text{DeNOx}_{\text{FT-IR,i}}}{\text{DeNOx}_{\text{FT-IR,max}}} \quad (74)$$

$\text{DeNOx}_{\text{FT-IR,i}}$ : DeNOx-Aktivität der Probe i (FT-IR) [%]

$\text{DeNOx}_{\text{FT-IR,max}}$ : maximale DeNOx-Aktivität in der Reihe der Aktivitäten (FT-IR) [%]

$$\text{DeNOx}_{\text{MS,norm,max}} = \frac{\text{DeNOx}_{\text{MS,i}}}{\text{DeNOx}_{\text{MS,max}}} \quad (75)$$

$\text{DeNOx}_{\text{MS,i}}$ : DeNOx-Aktivität der Probe i (MS) [%]

$\text{DeNOx}_{\text{MS,max}}$ : maximale DeNOx-Aktivität in der Reihe der Aktivitäten (MS) [%]

$$\text{DeNOx}_{\text{MS,norm,V1}} = 100\% \cdot \frac{\text{DeNOx}_{\text{MS,i}}}{\text{DeNOx}_{\text{MS,V1Ti99(P)}}} \quad (76)$$

$\text{DeNOx}_{\text{MS,i}}$ : DeNOx-Aktivität der Probe i (MS) [%]

$\text{DeNOx}_{\text{MS,V1Ti99(P)}}$ : DeNOx-Aktivität der Probe  $V_1\text{Ti}_{99}$  (P) (MS) [%]

$$\text{DeNOx}_{\text{MS,norm,V1,PT}} = 100\% \cdot \frac{(\text{DeNOx}_{\text{MS,i}} - \text{DeNOx}_{\text{MS,PT}})}{(\text{DeNOx}_{\text{MS,V1Ti99(P)}} - \text{DeNOx}_{\text{MS,PT}})} \quad (77)$$

$\text{DeNOx}_{\text{MS,i}}$ : DeNOx-Aktivität der Probe i (MS) [%]

$\text{DeNOx}_{\text{MS,PT}}$ : DeNOx-Aktivität des Trägers PT (MS) [%]

$\text{DeNOx}_{\text{MS,V1Ti99(P)}}$ : DeNOx-Aktivität der Probe  $V_1\text{Ti}_{99}$  (P) (MS) [%]

$$\text{DeNOx}_{\text{MS,norm,V1Pro2,PT}} = 100\% \cdot \frac{(\text{DeNOx}_{\text{MS,i}} - \text{DeNOx}_{\text{MS,PT}})}{(\text{DeNOx}_{\text{MS,V1Pro2Ti97(P)}} - \text{DeNOx}_{\text{MS,PT}})} \quad (78)$$

$\text{DeNOx}_{\text{MS,i}}$ : DeNOx-Aktivität der Probe i (MS) [%]

$\text{DeNOx}_{\text{MS,PT}}$ : DeNOx-Aktivität des Trägers PT (MS) [%]

$\text{DeNOx}_{\text{MS,V1Pro2Ti97(P)}}$ : DeNOx-Aktivität der Probe  $V_1\text{Pro}_2\text{Ti}_{97}$  (P) (Pro=Mo bzw. W) [%]

$$\text{DeNOx}_{\min,\max} = \frac{(\text{DeNOx}_{x,T} - \text{DeNOx}_{\min,T})}{(\text{DeNOx}_{\max,T} - \text{DeNOx}_{\min,T})} \quad (79)$$

$\text{DeNOx}_{x,T}$ : DeNOxWert der Zusammensetzung x bei Temperatur T [%]

$\text{DeNOx}_{\min,T}$ : minimaler DeNOxWert bei Temperatur T [%]

$\text{DeNOx}_{\max,T}$ : maximaler DeNOxWert bei Temperatur T [%]

$$\Delta X_{\text{norm},i,T} = \left( \frac{X_{i,T}(\text{NO}) - X_{i,T}(\text{NO}_x)}{X_{i,T}(\text{NO})} \right) \quad (80)$$

$\Delta X_{\text{norm},i,T}$ : normierte Umsatzdifferenz der Komponente i bei der Temperatur T [-]

$X_{i,T}(\text{NO}_x)$ :  $\text{NO}_x$ -Umsatz der Komponente i bei der Temperatur T [%]

$$\Delta X_{\text{norm,Basis},i,T} = 100 \% \cdot \left( \frac{|\Delta X_{i,T}(\text{NO})|}{X_{i,T}(\text{NO})} - \frac{|\Delta X_{\text{Basis},T}(\text{NO})|}{X_{\text{Basis},T}(\text{NO})} \right) \quad (81)$$

$\Delta X_{\text{norm,Basis},i,T}$ : Basis-norm. Umsatzdifferenz der Komponente i bei der Temperatur T [%]

$\Delta X_{i,T}(\text{NO})$ :  $X(\text{NO}) - X(\text{NO}_x)$  der Komponente i bei der Temperatur T [%]

$X_{i,T}(\text{NO})$ : NO-Umsatz der Komponente i bei der Temperatur T [%]

$\Delta X_{\text{Basis},T}(\text{NO})$ :  $X(\text{NO}) - X(\text{NO}_x)$  der Basis bei der Temperatur T [%]

$X_{\text{Basis},T}(\text{NO})$ : NO-Umsatz der Basis bei der Temperatur T [%]

$$\text{GHSV} = \frac{\dot{V}}{V_K} = \frac{\dot{V}}{\pi \cdot r^2 \cdot h_K} \quad (82)$$

GHSV: gas hourly space velocity [ $\text{h}^{-1}$ ]

$\dot{V}$ : Gesamtvolumenstrom [ $\text{m}^3/\text{h}$ ]

$V_K$ : Katalysatorvolumen [ $\text{m}^3$ ]

r: Innenradius Strömungsrohr [m]

$h_K$ : Schütthöhe Katalysator [m]

$\pi$ : Kreiszahl Pi [-]

$$\tau = V_K / \dot{V} \quad (83)$$

$\tau$ : Verweilzeit [ $\text{m}^3/\text{h}$ ]

$$\text{WHSV}_i = \frac{\dot{m}_i}{m_K} = \frac{p \cdot \dot{V} \cdot c_i \cdot M_i}{R \cdot T \cdot m_K} \quad (84)$$

WHSV<sub>i</sub>: weight hourly space velocity der Komponente i [h<sup>-1</sup>]

$\dot{m}_i$ : Massenstrom der Komponente i [kg/h]

$m_K$ : Katalysatormasse [kg]

p: Druck [kg/(m·s<sup>2</sup>)]

$c_i$ : Konzentration der Komponente i [10<sup>6</sup> vppm]

$M_i$ : Molare Masse der Komponente i [kg/mol]

R: universelle Gaskonstante [(kg·m<sup>2</sup>)/(s<sup>2</sup>·mol·K)]

T: Temperatur [K]

## Anhang

Tabelle 23: Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen ( $R_{WP}$ -Wert: 2,316) der Phasen  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, t-Cu<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, m-Cu<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und  $\alpha$ -Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> der trägerfreien Probe Cu<sub>50</sub>V<sub>50</sub>; Gitterparameter (GP) a, b und c, die Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  sowie die Kristallitgrößen (KG).

$\beta$ -Cu <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>1)</sup>					t-Cu <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2)</sup>									
GP [Å]			Winkel [°]	KG [nm]	GP [Å]			Winkel [°]			KG [nm]			
a	b	c	$\beta$		a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$				
7,7003(1)	8,0350(1)	10,1168(2)	110,270(1)	194(2)	5,162(2)	5,373(3)	6,545(2)	68,69(4)	88,72(4)	67,69(4)	200(87)			
m-Cu <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>3)</sup>					CuV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>4)</sup>						$\alpha$ -Cu <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>5)</sup>			
GP [Å]			Winkel [°]	KG [nm]	GP [Å]			Winkel [°]			KG [nm]	GP [Å]		
a	b	c	$\beta$		a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$		a	b	c
6,255(1)	7,991(2)	6,376(1)	111,48(2)	148(26)	3,555(1)	4,738(3)	6,523(3)	69,52(4)	87,41(6)	69,53(5)	185(87)	8,49(1)	20,62(4)	6,558(9)

<sup>1)</sup>  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ziesit), ICSD# 23479, RG: *C12/c1* (15), a: 7,6870 Å, b: 8,0070 Å, c: 10,0900 Å,  $\beta$ : 110,4500°.

<sup>2)</sup> Cu<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Mcbirneyit), ICSD# 27184, RG: *P-1* (2), a: 5,1960 Å, b: 5,3550 Å, c: 6,5050 Å,  $\alpha$ : 69,2200°,  $\beta$ : 110,4500°,  $\gamma$ : 68,0800°.

<sup>3)</sup> Cu<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, ICSD# 27310, RG: *P2<sub>1</sub>/c* (14), a: 6,2490 Å, b: 7,9940 Å, c: 6,3780 Å,  $\beta$ : 111,4900°.

<sup>4)</sup> CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, ICSD# 28151, RG: *P-1* (2), a: 3,5429 Å, b: 4,8600 Å, c: 6,4780 Å,  $\alpha$ : 69,9910°,  $\beta$ : 87,7480°,  $\gamma$ : 70,5080°.

<sup>5)</sup>  $\alpha$ -Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Blossit), ICSD# 1831, RG: *Fdd2* (43), a: 8,3830 Å, b: 20,6450 Å, c: 6,4420 Å.

Tabelle 24: Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen ( $R_{WP}$ -Wert: 4,284) der Phasen CuWO<sub>4</sub>,  $\alpha$ -Ce<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, CeVO<sub>4</sub> und CeO<sub>2</sub> der trägerfreien Probe Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>; Gitterparameter (GP) a, b und c, die Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  sowie die Kristallitgrößen (KG).

CuWO <sub>4</sub> <sup>1)</sup>									
GP [Å]			Winkel [°]			KG [nm]			
a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$				
4,6885(6)	5,8218(8)	4,8649(6)	91,74(1)	92,64(1)	82,75(1)	64(3)			
$\alpha$ -Ce <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> <sup>2)</sup>					CeVO <sub>4</sub> <sup>3)</sup>			CeO <sub>2</sub> <sup>4)</sup>	
GP [Å]			Winkel [°]	KG [nm]	GP [Å]		KG [nm]	GP [Å]	KG [nm]
a	b	c	$\beta$		a	c		a	
16,699(3)	11,748(1)	5,2691(8)	108,18(2)	38(1)	7,3604(8)	6,493(1)	61(4)	5,4031(2)	28(1)

<sup>1)</sup> CuWO<sub>4</sub>, ICSD# 4189, RG: *P-1* (2), a: 4,6964 Å, b: 5,8287 Å, c: 4,8736 Å,  $\alpha$ : 91,63°,  $\beta$ : 92,44°,  $\gamma$ : 82,79°.

<sup>2)</sup>  $\alpha$ -Ce<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, Linus Pauling File database sd\_1900162, RG: *C12/c1* (15), a: 16,7230 Å, b: 11,5240 Å, c: 5,5700 Å,  $\beta$ : 107,6150°.

<sup>3)</sup> CeVO<sub>4</sub> (Wakefieldit), ICSD# 66033, RG: *I4<sub>1</sub>/amd* (141), a: 7,383 Å, c: 6,485 Å.

<sup>4)</sup> CeO<sub>2</sub>, ICSD# 88759, RG: *Fm-3m* (225), a: 5,4112 Å.

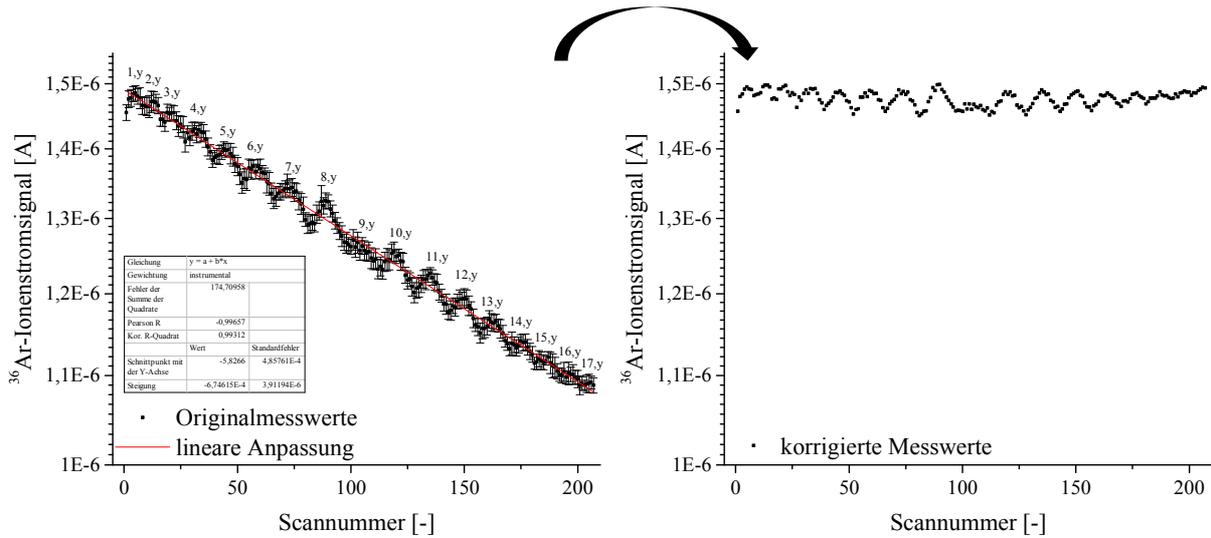


Abbildung 138: Bestimmung der Regressionsgeradengleichung des Signalabfalls der Originalmesswerte (links) und die über die Geradengleichung korrigierten Messwerte (rechts) zur Darstellung der ortsabhängigen Analytkonzentration (siehe Abbildung 43); Werteoszillationen sind auf Undichtigkeiten des HT-Screeningtools begründet (siehe Kapitel 3.2.2).

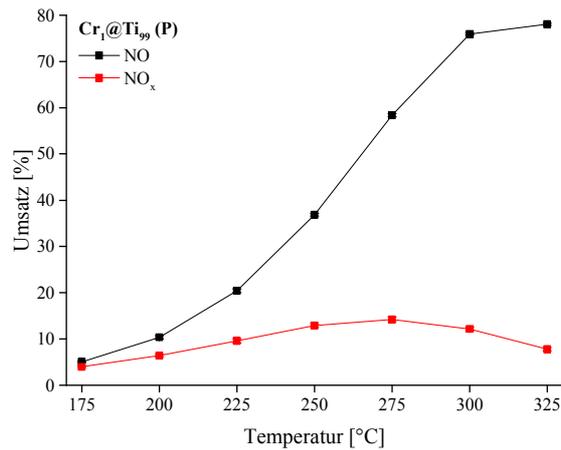


Abbildung 139: Vergleich der konventionell erhaltenen NO- (schwarz) und NO<sub>x</sub>-Umsätze (rot) der Probe Cr<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) in Abhängigkeit der Temperatur zwischen 175 °C und 325 °C.

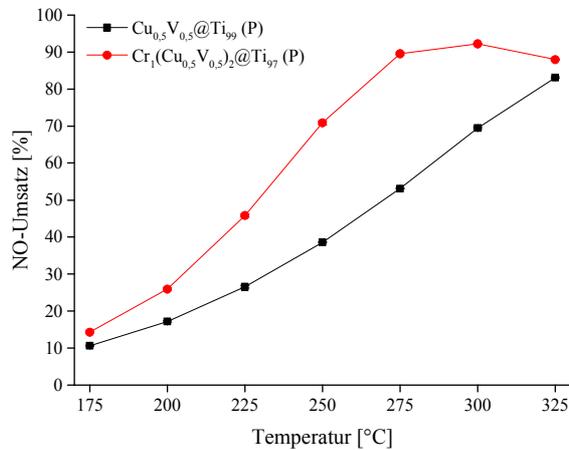


Abbildung 140: Vergleich der konventionell erhaltenen NO-Umsätze der Proben Cr<sub>1</sub>(Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>2</sub>@Ti<sub>97</sub> (P) (rot) und Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) (schwarz) in Abhängigkeit der Temperatur zwischen 175 °C und 325 °C.

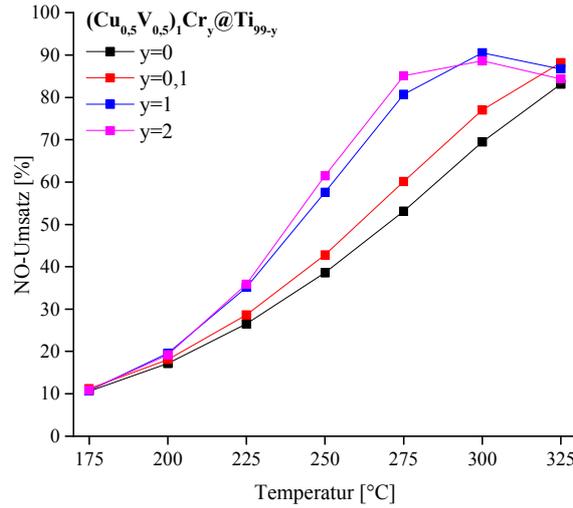


Abbildung 141: Vergleich der konventionell erhaltene NO-Umsätze des Systems  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{Cr}_y@\text{Ti}_{99-y}$  (P) in Abhängigkeit der Temperatur zwischen 175 °C und 325 °C.

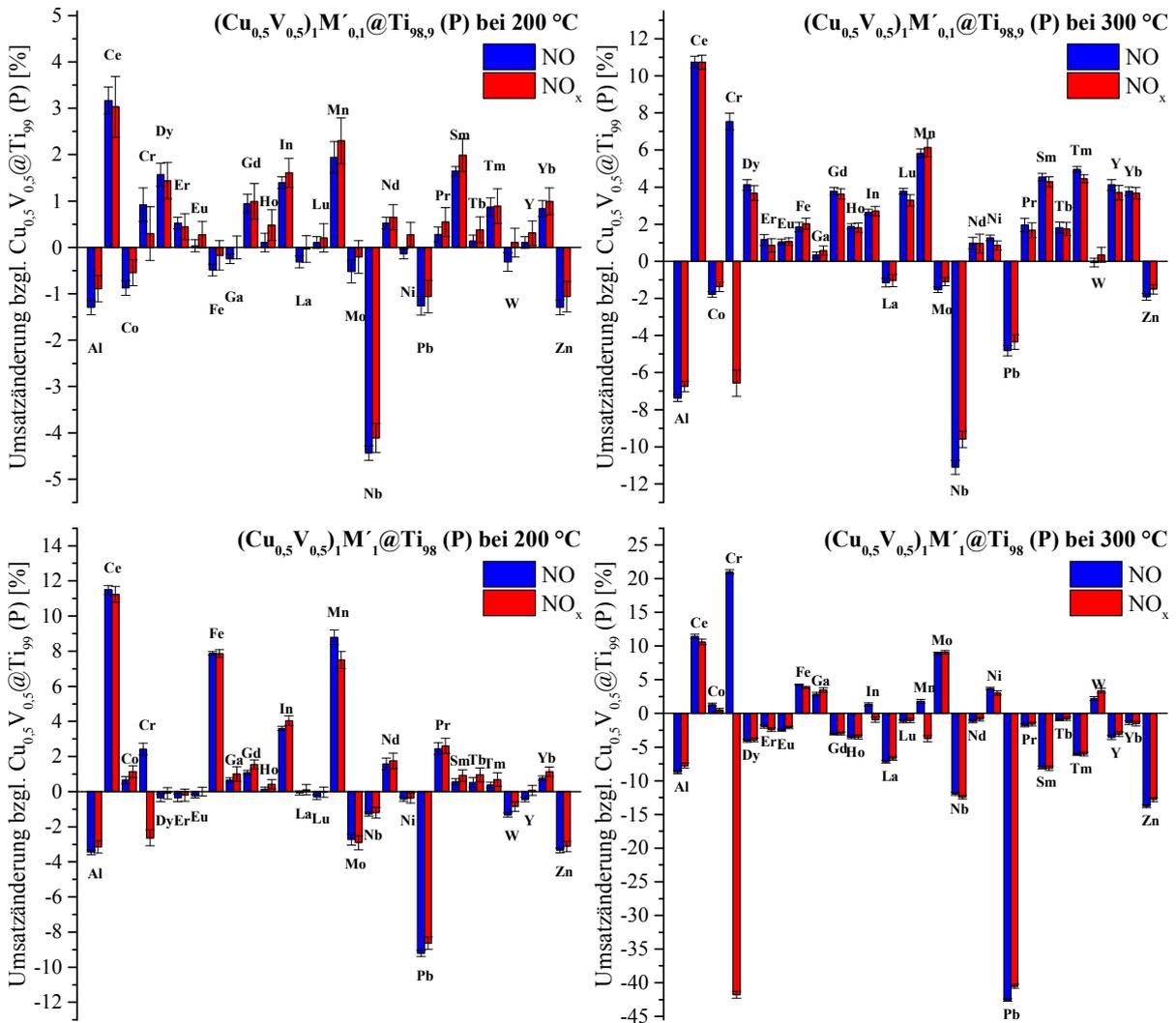


Abbildung 142: Konventionell erhaltene NO- (blau) bzw.  $\text{NO}_x$ -Umsatzänderungen (rot) der Systeme  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{M}'_{0,1}@\text{Ti}_{98,9}$  (P) (oben) und  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{M}'_1@\text{Ti}_{98}$  (P) (unten) gegenüber der Referenz  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@\text{Ti}_{99}$  (P) bei 200 °C (links) und 300 °C (rechts) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls  $M'$ ; man beachte die unterschiedlichen Ordinaten.

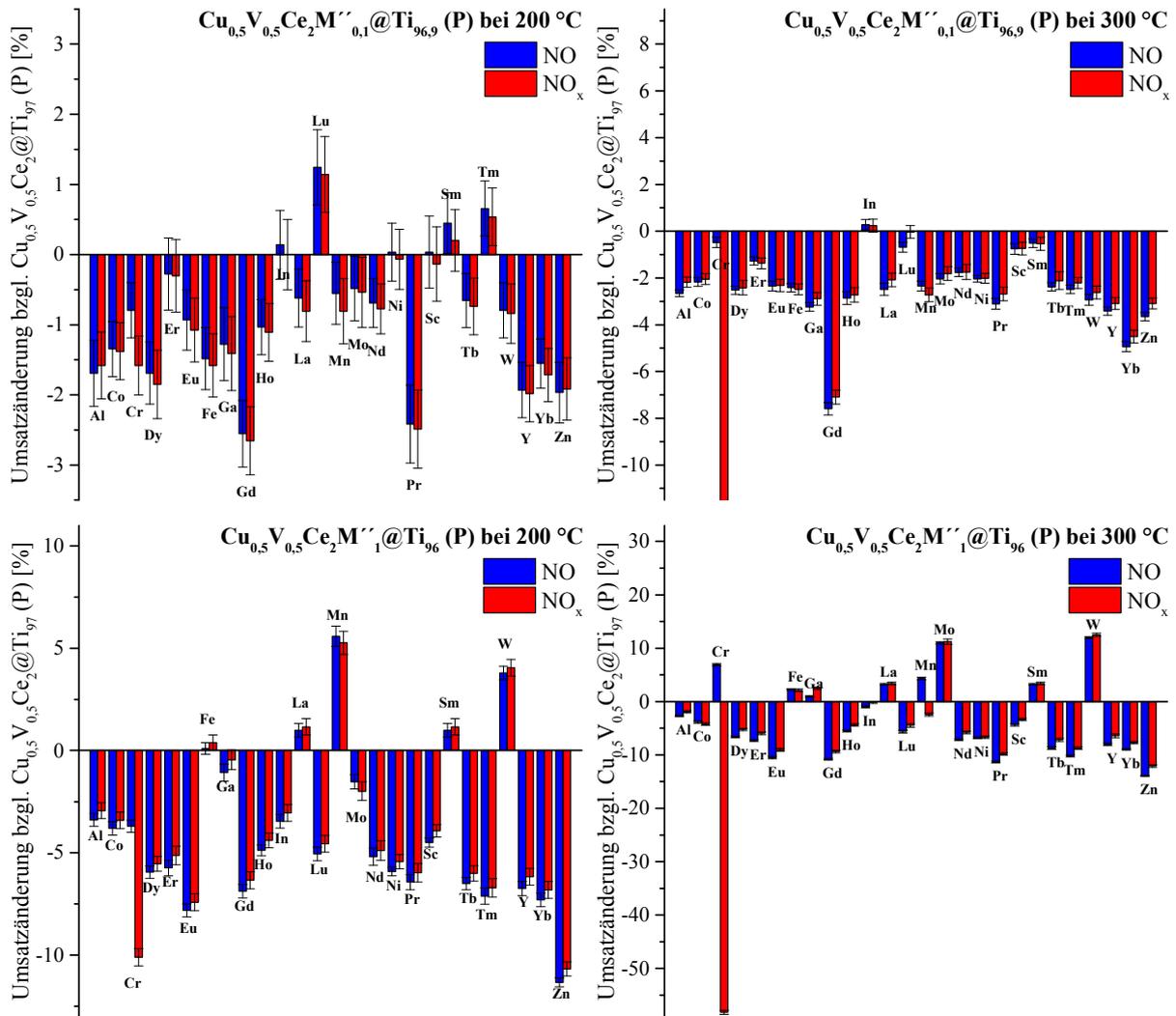


Abbildung 143: Konventionell erhaltene NO- (blau) bzw. NO<sub>x</sub>-Umsatzänderungen (rot) der Systeme Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>M'<sub>0,1</sub>@Ti<sub>96,9</sub> (P) (oben) und Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>M'<sub>1</sub>@Ti<sub>96</sub> (P) (unten) gegenüber der Referenz Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>@Ti<sub>97</sub> (P) bei 200 °C (links) und 300 °C (rechts) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls M'; man beachte die unterschiedlichen Ordinaten.

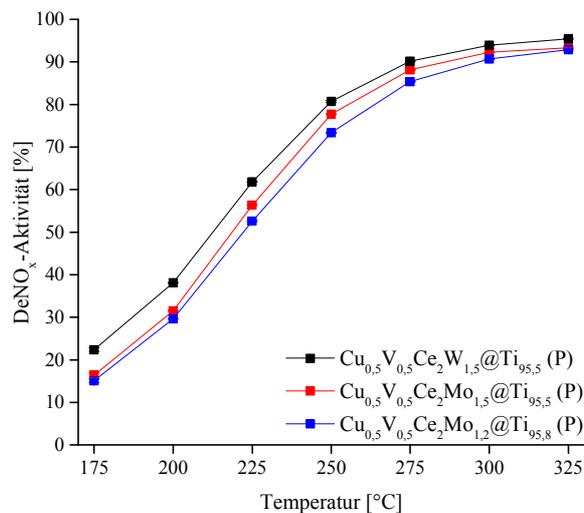


Abbildung 144: Vergleich der drei aktivsten Proben der dritten Generation Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>W<sub>1,5</sub>@Ti<sub>95,5</sub> (P) (schwarz), Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>Mo<sub>1,5</sub>@Ti<sub>95,5</sub> (P) (rot) und Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>Mo<sub>1,2</sub>@Ti<sub>95,8</sub> (P) (blau) bzgl. der konventionellen DeNO<sub>x</sub>-Aktivität in einem Temperaturbereich von 175 °C bis 325 °C.

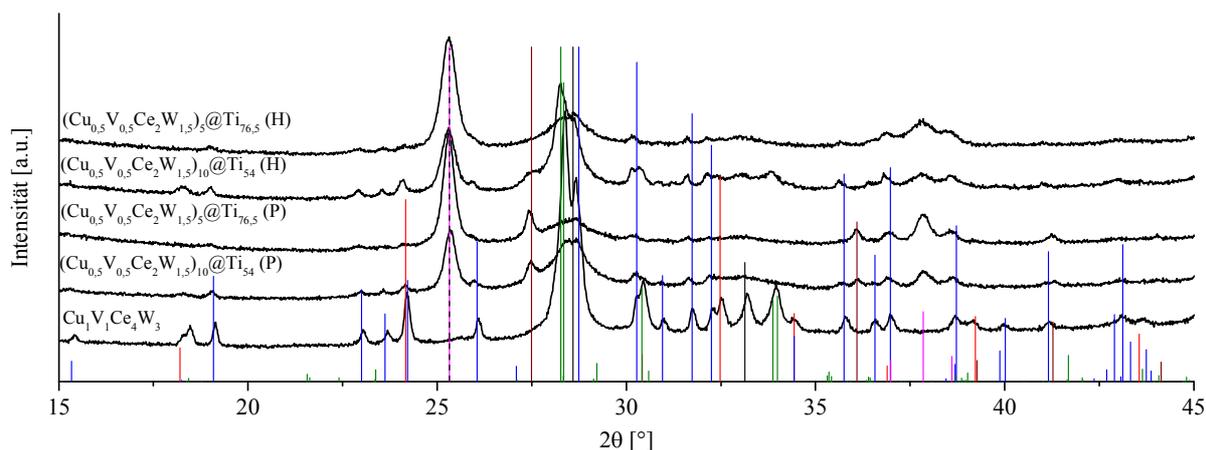


Abbildung 145: Pulverdiffraktogramme der Beladungsreihe  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_{1,5})_q@Ti_{100-4,5q}$  (X) in einem  $2\theta$ -Bereich von  $15^\circ$  bis  $45^\circ$ . Senkrechte Linien zeigen Reflexe der Phasen  $\alpha\text{-Ce}_2\text{WO}_6$  (grün),  $\text{CuWO}_4$  (blau),  $\text{CeVO}_4$  (rot) und  $\text{CeO}_2$  (schwarz), welche durch Rietveldverfeinerung der trägerfreien Probe erhalten wurden, sowie Reflexe der  $\text{TiO}_2$ -Modifikationen Anatase (magenta, ICSD# 202243) und Rutile (braun, ICSD# 53601).

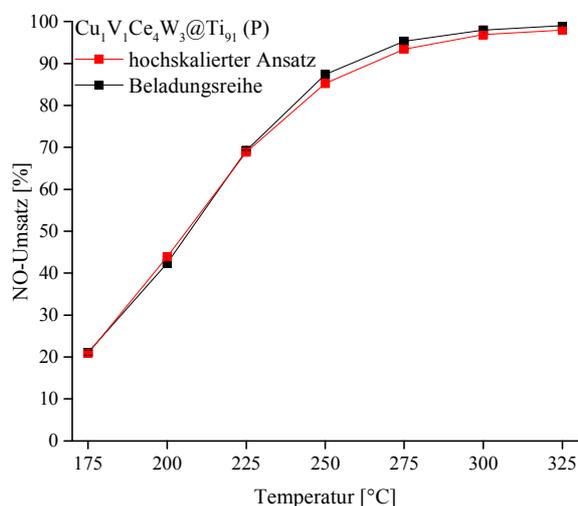


Abbildung 146: Vergleich der konventionell erhaltenen NO-Umsätze der Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@Ti_{91}$  (P), welche dem Synthesansatz der Beladungsreihe (siehe 3.9.1.2) bzw. dem hochskalierten Ansatz (siehe 3.9.2) entstammen, in Abhängigkeit der Temperatur zwischen  $175^\circ\text{C}$  und  $325^\circ\text{C}$ .

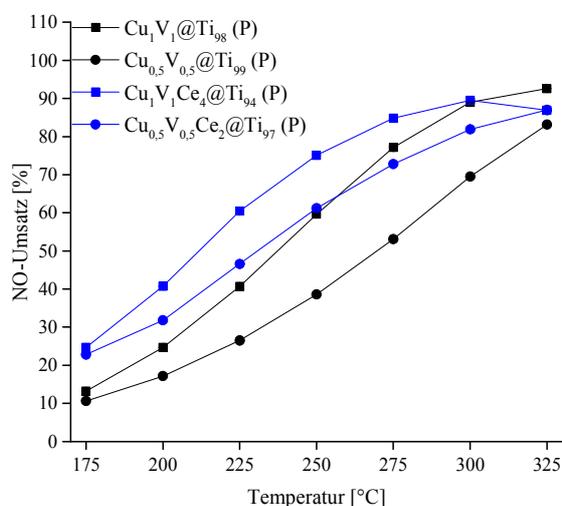


Abbildung 147: Vergleich der konventionell erhaltenen NO-Umsätze von  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2)_k@Ti_{100-3k}$  (P) bzw.  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_k@Ti_{100-k}$  (P) mit  $k=1$  bzw.  $k=2$  in einem Temperaturbereich von  $175^\circ\text{C}$  bis  $325^\circ\text{C}$ .

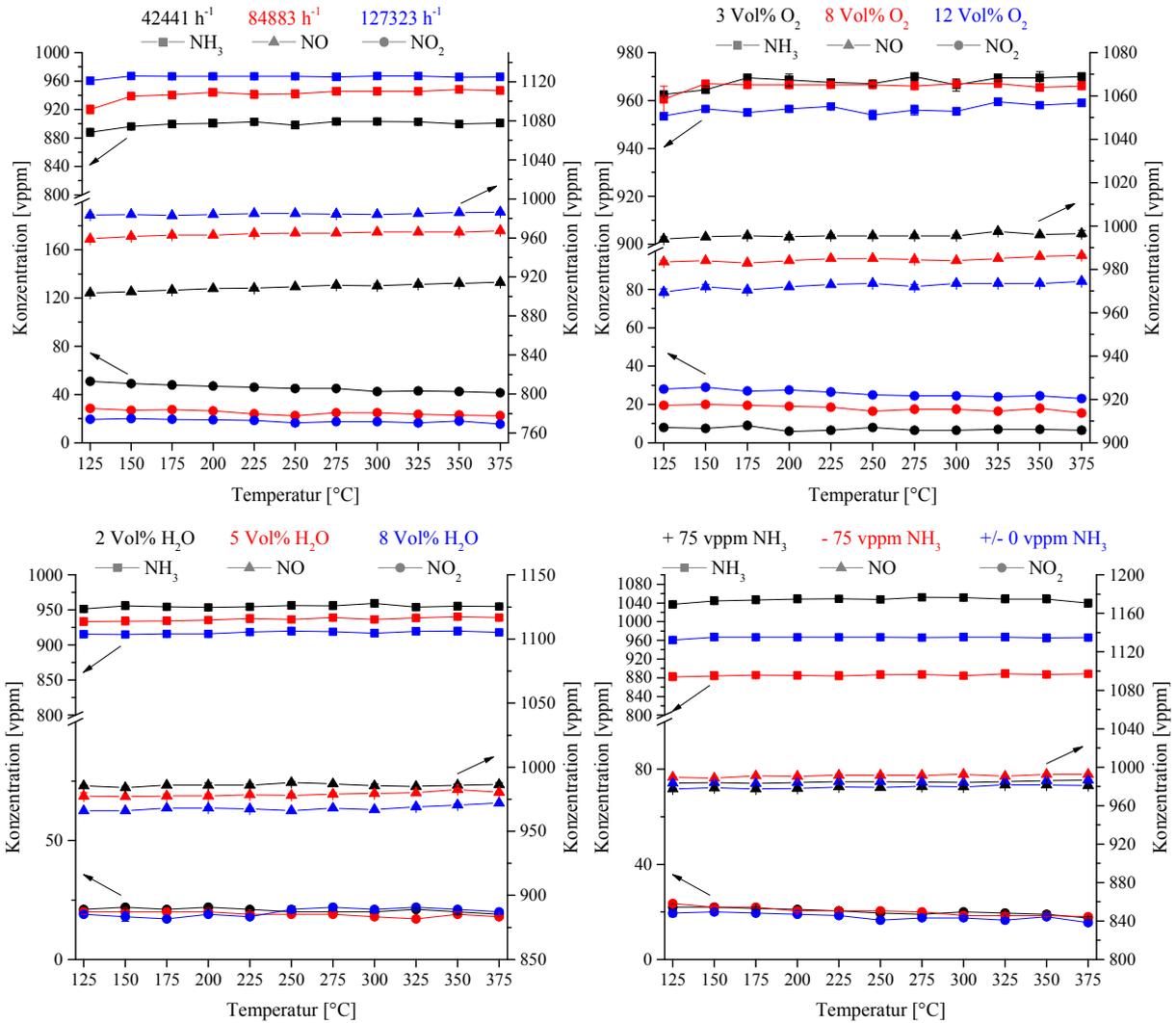


Abbildung 148: Konzentrationsverläufe der Analyten NH<sub>3</sub>, NO und NO<sub>2</sub> bei Blindmessung im Strömungsrohrreaktor in Abhängigkeit der Temperatur von 125 °C bis 375 °C bei Variation der GHSV (oben links), des O<sub>2</sub>- (oben rechts), H<sub>2</sub>O- (unten links) und NH<sub>3</sub>-Gehalts (unten rechts).

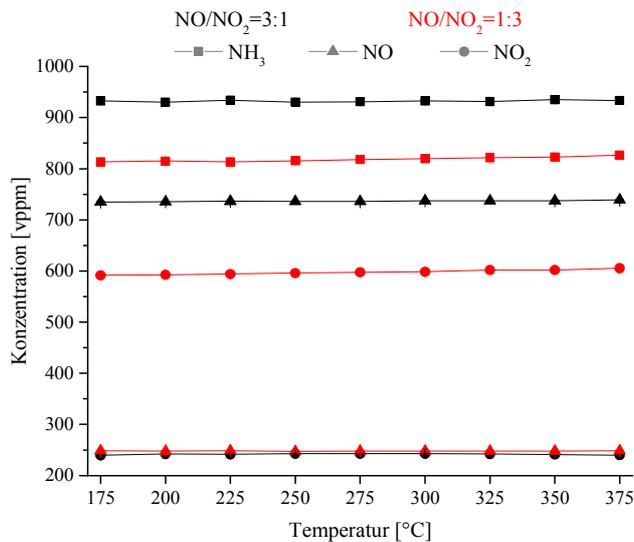


Abbildung 149: Analytkonzentrationen von NH<sub>3</sub>, NO und NO<sub>2</sub> bei Blindmessung im Strömungsrohrreaktor in Abhängigkeit der Temperatur von 175 °C bis 375 °C bei einem NO/NO<sub>2</sub>-Verhältnis von 3:1 (schwarz, 750 vppm NO/250 vppm NO<sub>2</sub>) bzw. 1:3 (rot, 250 vppm NO/750 vppm NO<sub>2</sub>).

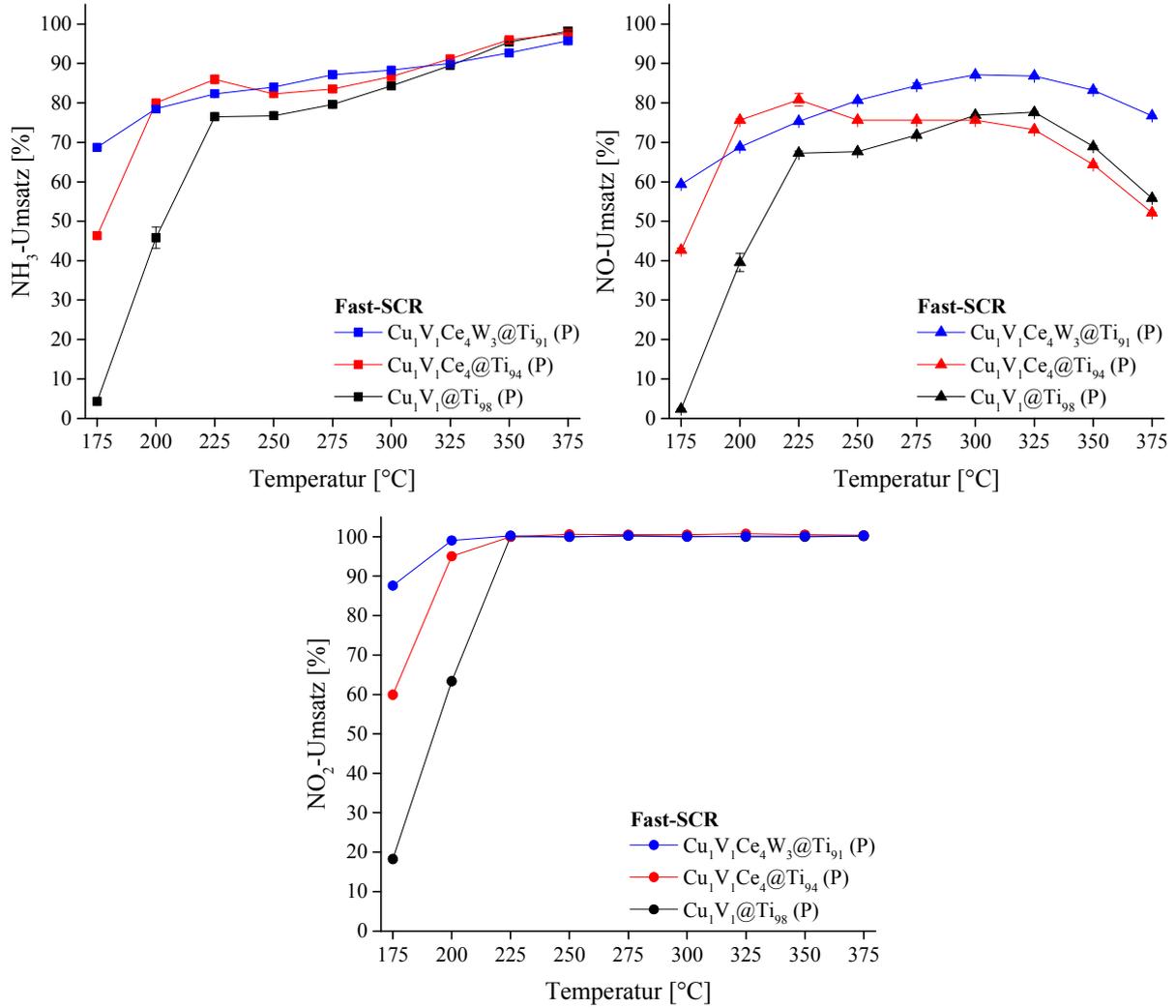


Abbildung 150: Konventionelle katalytische Umsätze der Reaktanden  $\text{NH}_3$  (links), NO (rechts) und  $\text{NO}_2$  (unten) der Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  (schwarz)  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  (rot) und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (blau) in Abhängigkeit der Temperatur von 175 °C bis 375 °C unter Fast-SCR-Bedingungen.

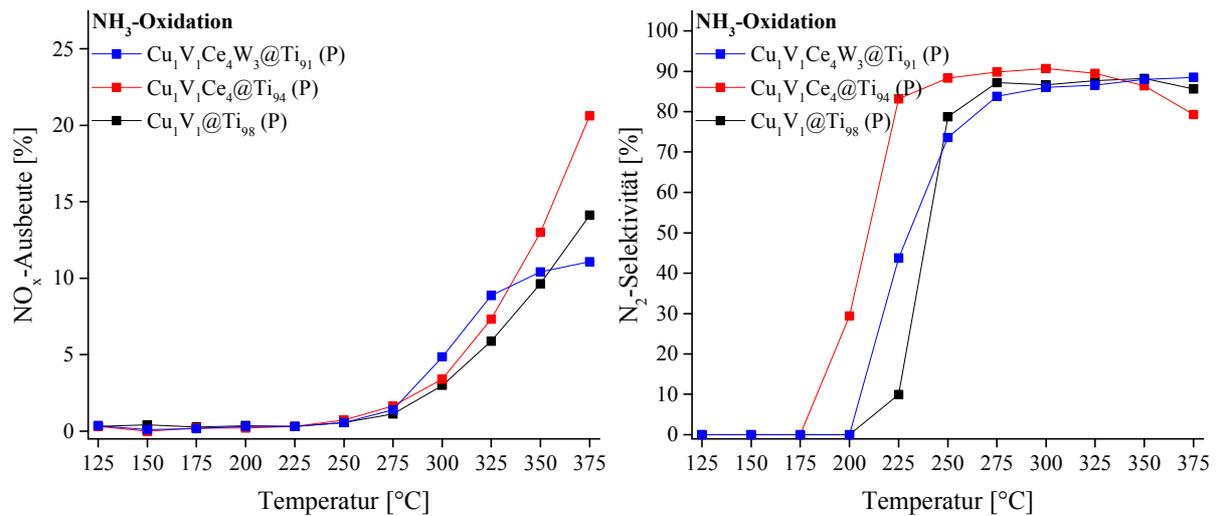


Abbildung 151: Berechnete konventionelle  $\text{NO}_x$ -Ausbeute (links) und  $\text{N}_2$ -Selektivität (rechts) der Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  (schwarz)  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  (rot) und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (blau) in Abhängigkeit der Temperatur von 125 °C bis 375 °C bei der katalytischen Oxidation von  $\text{NH}_3$  unter der Annahme einer ausschließlichen Bildung von  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$  ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Bestimmung durch Aufstellen einer N-Bilanz, aufgrund der verwendeten Analysetechnik, nicht möglich).

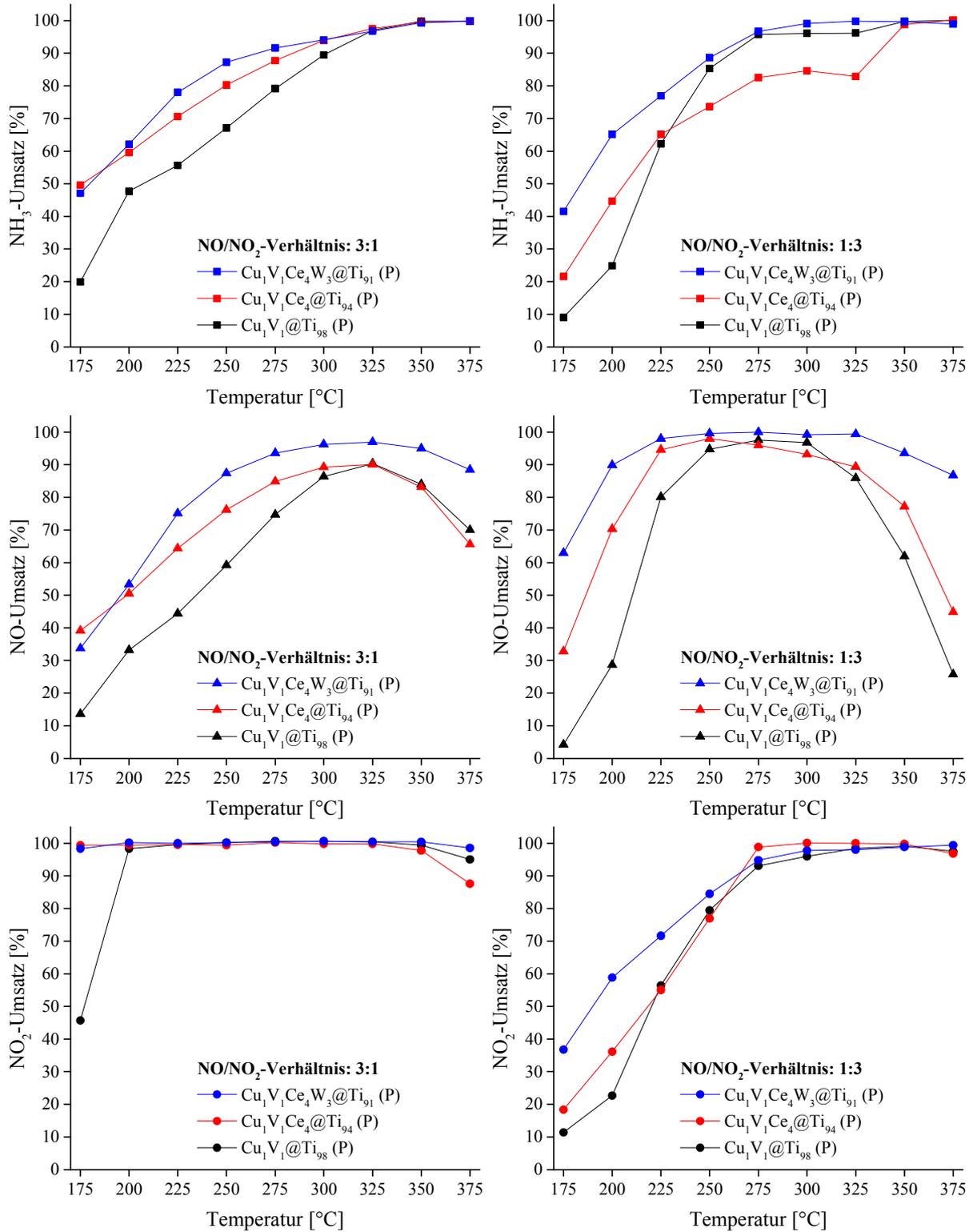


Abbildung 152: Konventionelle katalytische Umsätze der Reaktanden NH<sub>3</sub> (oben), NO (Mitte) und NO<sub>2</sub> (unten) der Proben Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>@Ti<sub>98</sub> (schwarz) Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>@Ti<sub>94</sub> (rot) und Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub>@Ti<sub>91</sub> (blau) in Abhängigkeit der Temperatur von 175 °C bis 375 °C bei einem NO/NO<sub>2</sub>-Verhältnis von 3:1 (links) und 1:3 (rechts).

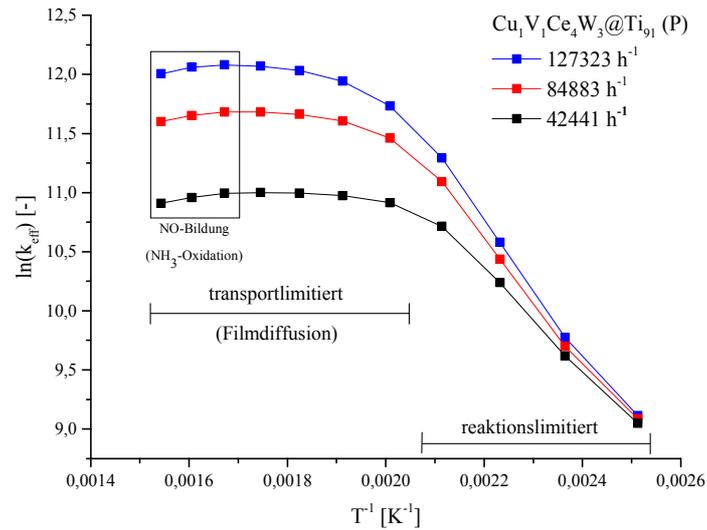


Abbildung 153: Darstellung der Arrhenius-Plots (Standard-SCR-Reaktion) bei konventionellen GHSV von 42441, 84883 bzw. 127323  $\text{h}^{-1}$  über einen Temperaturbereich von 125-375 °C am Beispiel des Katalysators  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$ ; gezeigt sind durch Filmdiffusion und Reaktion kontrollierte Bereiche sowie die Abnahme von  $\ln(k_{\text{eff}})$  durch die Bildung zusätzlicher Mengen NO begründet durch die  $\text{NH}_3$ -Oxidation.

## 6.2 Chemikalienverzeichnis

Tabelle 25: Auflistung der zur Synthese verwendeten Chemikalien und der für die Kalibrierung und Messung benötigten Prüf- und Reingase.

Chemikalie/Gas	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Ammoniumheptamolybdat Tetrahydrat	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99,98 %	ABCR
Ammoniak in Helium	$\text{NH}_3/\text{He}$	3710 vppm	Praxair
Ammoniak in Helium	$\text{NH}_3/\text{He}$	3836 vppm	Praxair
Ammoniumheptamolybdat Tetrahydrat	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99,98 %	Fluka
Ammoniummetavanadat	$\text{NH}_4\text{VO}_3$	99 %	Sigma-Aldrich
Ammoniummetavanadat	$\text{NH}_4\text{VO}_3$	99 %	Merck
Ammoniumparawolframat	$(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$	99,9 %	Sigma-Aldrich
Argon	Ar	5.0	Praxair
Blei(II)nitrat	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	99,5 %	Merck
Cer(III)nitrat Hexahydrat	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	ABCR
Cer(III)nitrat Hexahydrat	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	Chempur
Chrom(III)nitrat Nonahydrat	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99 %	ABCR
Chrom(III)nitrat Nonahydrat	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99 %	Sigma-Aldrich
Citronensäure Monohydrat	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$	99 %	ZChL
Cobalt(II)nitrat Hexahydrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,999 %	ABCR
Cobalt(II)nitrat Hexahydrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	Merck
Distickstoffmonoxid in Helium	$\text{N}_2\text{O}/\text{He}$	4073 vppm	Praxair
Distickstoffmonoxid in Helium	$\text{N}_2\text{O}/\text{He}$	3990 vppm	Praxair
Dysprosium(III)nitrat Pentahydrat	$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	ABCR
Eisen(III)nitrat Nonahydrat	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99,99 %	Sigma-Aldrich
Erbium(III)nitrat Pentahydrat	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	Sigma-Aldrich
Europium(III)nitrat Hexahydrat	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	ABCR
Gadolinium(III)nitrat Hexahydrat	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	ABCR
Gallium(III)nitrat Hydrat	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3\cdot \text{H}_2\text{O}$	99,99 %	ABCR
Helium	He	5.0	Praxair
Holmium(III)nitrat Hydrat	$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3\cdot \text{H}_2\text{O}$	99,9 %	ABCR
Indium(III)nitrat Hydrat	$\text{In}(\text{NO}_3)_3\cdot \text{H}_2\text{O}$	99,99 %	ABCR
IRZ 1	$\text{FeVO}_4$	k. A.	k. A.

Fortsetzung siehe nächste Seite

## Anhang

Auflistung der zur Synthese verwendeten Chemikalien und der für die Kalibrierung und Messung benötigten Prüf- und Reingase (Fortsetzung 1).

Chemikalie/Gas	Summenformel	Reinheit	Hersteller
IRZ 2	FeVO <sub>4</sub>	k. A.	k. A.
Katalysator-Referenz	V <sub>0,1</sub> Ce <sub>5,12</sub> W <sub>2,28</sub> @Ti <sub>92,5</sub> (P)	k. A.	k. A.
Kupfer(II)nitrat Trihydrat	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	99,999 %	ABCR
Kupfer(II)nitrat Trihydrat	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	99,9 %	Merck
Kupfer-Zeolith (Cu-ZSM-5)	k. A.	k. A.	B. Weidenhof
Lanthan(III)nitrat Hexahydrat	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	99,9 %	ABCR
Lutetium(III)nitrat Hydrat	Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	99,9 %	ABCR
Mangan(II)nitrat Tetrahydrat	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	98 %	ABCR
Mangan(II)nitrat Tetrahydrat	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	≥ 97 %	Sigma-Aldrich
Neodym(III)nitrat Hexahydrat	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	99,9 %	ABCR
Nickel(II)nitrat Hexahydrat	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	99,9985 %	ABCR
Nickel(II)nitrat Hexahydrat	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	99,99 %	Merck
Niob(V)oxalat Hydrat	Nb(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H) <sub>5</sub>	k. A.	ABCR
Praseodymnitrat Hexahydrat	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	99,9 %	ABCR
Samarium(III)nitrat Hexahydrat	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	99,9 %	ABCR
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	3.6	Praxair
Scandium(III)nitrat Pentahydrat	Sc(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	99,9 %	ABCR
Stickstoff (flüssig)	N <sub>2</sub>	k. A.	ZChL
Stickstoff (gasförmig)	N <sub>2</sub>	k. A.	ZChL
Stickstoffdioxid in Helium	NO <sub>2</sub> /He	3868 vppm	Praxair
Stickstoffdioxid in Helium	NO <sub>2</sub> /He	4000 vppm	Praxair
Stickstoffmonoxid in Helium	NO/He	4239 vppm	Praxair
Stickstoffmonoxid in Helium	NO/He	3950 vppm	Praxair
Stickstoffmonoxid in Helium	NO/He	4149 vppm	Praxair
Terbium(III)nitrat Hexahydrat	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	99,9 %	ABCR
Thulium(III)nitrat Hexahydrat	Tm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	99,9 %	ABCR
Titandioxid	TiO <sub>2</sub> (Aeroxide P 25)	≥ 99,5 %	Evonik
Titandioxid	TiO <sub>2</sub> (Hombikat UV 100)	99 %	Sachtleben
Ytterbium(III)nitrat Pentahydrat	Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	99,9 %	ABCR

Fortsetzung siehe nächste Seite

## Anhang

Auflistung der zur Synthese verwendeten Chemikalien und der für die Kalibrierung und Messung benötigten Prüf- und Reingase (Fortsetzung 2).

Chemikalie/Gas	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Yttrium(III)nitrat Hexahydrat	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,9 %	ABCR
Zink(II)nitrat Hexahydrat	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99 %	ABCR
Zink(II)nitrat Hexahydrat	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99 %	Merck

### 6.3 Geräteverzeichnis

Tabelle 26: Auflistung verwendeter Geräte, Arbeitsmaterialien sowie Bauteile zur Synthese, Probenvorbereitung und zum Aufbau wie auch zur Optimierung der Strömungsrohrapparatur bzw. des Screeningsystems.

Gerät	Hersteller	Bezeichnung
$\mu$ -FLOW MFC ( $H_2O$ )	Bronkhorst/Wagner	L01-RAD-99-0-70S
ATR-Messeinheit	Bruker Optik GmbH	Platinum ATR 225
Befüll-Maske Stage	Werkstatt UdS	Eigenbau
CEM	Bronkhorst/Wagner	W-101A-911-K
Druckluftspeicher	FESTO	CRVZS-0,75
Druckluftventil	SNC	VX210LZ1U
Edelstahlbibliotheken	Werkstatt UdS	Eigenbau
Edelstahlleitungen	Swagelok	Diverse
EL-FLOW MFC (He)	Bronkhorst/Wagner	F-201CV-100-RAD-33-V
EL-FLOW MFC ( $N_2O/Ar$ )	Bronkhorst/Wagner	F-201CV-020-RAD-33-V
EL-FLOW MFC ( $NH_3$ )	Bronkhorst/Wagner	F-201CV-020-RAD-33-E
EL-FLOW MFC (NO)	Bronkhorst/Wagner	F-201CV-020-RAD-33-K
EL-FLOW MFC ( $NO_2$ )	Bronkhorst/Wagner	F-201CV-020-RAD-33-K
EL-FLOW MFC ( $O_2$ )	Bronkhorst/Wagner	F-201CV-020-RAD-33-V
EL-FLOW MFC ( $O_2$ -Screening)	Bronkhorst/Wagner	F-200DV-RAD-99-Z
FT-IR-Spektrometer	Bruker Optik GmbH	Vertex 70
Gas-Controller	Mettler Toledo	GC 200
Gasmesszelle	Bruker Optik GmbH	1016025
Glastrichter (Screening)	Glasbläserei UdS	Eigenbau
Heizband	HORST	Diverse
Heizpatrone Reaktorblock	HS-Heizelemente	1400 W
Heizpatrone Reaktorfuß	HS-Heizelemente	200 W
Heizrührer	Heidolph	MR 3001 K

Fortsetzung siehe nächste Seite

## Anhang

Auflistung verwendeter Geräte, Arbeitsmaterialien sowie Bauteile zur Synthese, Probenvorbereitung und zum Aufbau wie auch zur Optimierung der Strömungsrohrapparatur bzw. des Screeningsystems (Fortsetzung 1).

Gerät	Hersteller	Bezeichnung
Hochtemperatur Dreiwegehahn	FITOK	BVSS-ML3-02-3
Hochtemperatur Dreiwegehahn	Swagelok	k. A.
Kontrolleinheit (Siebmaschine)	Adolf Kühner AG	ES-W
Laborschüttler	IKA	KS 260 basic
LN <sub>2</sub> -Dewargefäß+ Pumpe	NORHOF	#608-2012-12-04-66-06
Manometer	Norgren	R06-1D7-NGEA
MFC (Reaktivgas)	Analyt-MTC GmbH	GFC17
MFC (Screening)	Brooks	5850E
Multiportadapter	Bronkhorst	7.03.299
Muffelofen	Nabertherm	L15/11
Netzspannungssteller	Bürklin	Voltron-Plus
N <sub>2</sub> -Physisorptionsmessgerät	Fisons Instruments	Sorpty 1750
N <sub>2</sub> -Physisorptionsmessgerät	Fisons Instruments	Sorptomatic 1990
Pipettierroboter	Zinsser Analytic	Lissy
PTFE-Becher 5 ml	VWR	213-0233
Pulverdiffraktometer	Bruker AXS	D8 Advance
Pulverdiffraktometer	PANalytical	X'Pert
Pump-MCF-System	Gerstel	Controller 505
Quadrupol-Massenspektrometer	Pfeiffer Vacuum GmbH	QMS 200 M2 Prisma™
Reaktorblock	Werkstatt UdS	Eigenbau
Reinstwasseranlage	ELGA	ELGA Classic UVF
Rohrverbindungsstücke	Swagelok	Diverse
Screeningsystem	k. A.	Eigenbau
Siebmaschine	Werkstatt UdS	Eigenbau
Signalwandler	Advantech	ADAM-4520
Stempel	Werkstatt UdS	Eigenbau
Steuereinheit MFC	Bronkhorst	E-7100-13-15-33-RAA
Steuereinheit MFC	WMR	Compact 2
Strömungsrohr	Glasbläserei UdS	Eigenbau
Synthesehalterungen	Werkstatt UdS	Eigenbau
Temperaturkontrolleinheit	Bruker Optik GmbH	10850
Temperaturkontrolleinheit	JUMO	LR 316

Fortsetzung siehe nächste Seite

## Anhang

Auflistung verwendeter Geräte, Arbeitsmaterialien sowie Bauteile zur Synthese, Probenvorbereitung und zum Aufbau wie auch zur Optimierung der Strömungsrohrapparatur bzw. des Screeningsystems (Fortsetzung 2).

Gerät	Hersteller	Bezeichnung
Temperaturkontrolleinheit (Screening)	JUMO	k. A.
Temperaturregler	Eurotherm	2216e
Temperaturregler	JUMO	dTRON 316
Temperaturregler (Screening)	JUMO	dTRON 16.1
Thermoelemente	JUMO	K-Typ (Ni-Cr-Ni)
Thermogravimetrische Analyse	Mettler Toledo	TGA/DSC 1/HT/266
Membranvakuumpumpe	Vacuubrand	MD_4C
Ventilsteuerungseinheit	A. Gärtner/Werkstatt UdS	Eigenbau
Waage	Mettler Toledo	XS204 DeltaRange

## 6.4 Verwendete Software und Programme

Tabelle 27: Auflistung verwendeter Fremdsoftware und eigens programmierter Software.

Programm	Version	Hersteller
Diffrac.Suite	V2.2.2.47.1	Bruker AXS
Endnote	X6.0.1	Thomson Reuters
Excel 2010	14.0.4760.1000	Microsoft
FlowDDE	4.67	Bronkhorst
FlowPlot	3.30	Bronkhorst
FlowView	1.19	Bronkhorst
IR TestRig	0.9.10	Jens Scheidtman/Christof Thome
Kalib	V05	Jure Malenica/Christof Thome
LabVIEW	11.0/12.0	National Instruments
Macro Toolworks	7.5.5 Free	Pitrinec Software
Messung	V021	Jure Malenica/Christof Thome
OPUS	6.5	Bruker
Origin	9.0/2015 (Pro)	OriginLab
Photoshop	CS 6	Adobe
Picasa	3	Google
Plattenbau	1.1.3	Jens Scheidtmann
PowerPoint 2010	14.0.4760.1000	Microsoft
Pump Monitor	7.51	NORHOF

Fortsetzung siehe nächste Seite

## Anhang

Auflistung verwendeter Fremdsoftware und eigens programmierter Software (Fortsetzung).

Programm	Version	Hersteller
Quadstar Package	32 bit	Pfeiffer Vacuum
Remotedesktopverbindung	Windows 8.1	Microsoft
Star <sup>e</sup> System	12.00a	Mettler Toledo
TOPAS	4.2	Bruker
VESTA	3.1.6	Koichi Momma/Fujio Izumi
Word 2010	14.0.4760.1000	Microsoft
X'Pert High Score Plus	2.2c (2.2.3)	PANalytical

## 6.5 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Tabelle 28: Auflistung der verwendeten Wortabkürzungen, Symbole, Formelzeichen und Einheiten.

Wortabkürzungen	
Abkürzung	Erklärung
AC	activated carbon
AG	Aktiengesellschaft
ATR	attenuated total reflection
BET	Brunauer, Emmett, Teller
Bsp.	Beispiel
bspw.	beispielsweise
BZ	Bravaiszelle
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
ca.	zirka
CEM	controlled evaporator mixer
d. h.	das heißt
DeNO <sub>x</sub>	Reduktion von Stickoxiden
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DGMK	Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V.
DoE	Design of Experiments
DRIFTS	diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy
DSC	differential scanning calorimetry
ecIRT	emissivity corrected infrared thermography

Fortsetzung siehe nächste Seite

## Anhang

Auflistung der verwendeten Wortabkürzungen, Symbole, Formelzeichen und Einheiten (Fortsetzung 1).

Abkürzung	Erklärung
etc.	et cetera
EZ	Elementarzelle
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
FIR	ferner Infrarotbereich
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot
GC	Gaschromatographie
GHSV	gas hourly space velocity
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
HC/KW	Hydrocarbons/Kohlenwasserstoffe
HCCI	Homogeneous Charge Compression Ignition
<i>HT</i>	high-throughput
ICP-OES	inductively coupled plasma optical emission spectroscopy
IRZ	Industriereferenz
k. A.	keine Angabe
KG	Kristallitgröße
Kpx.	Komplex
LFC	liquid flow controller
LN <sub>2</sub>	flüssiger Stickstoff
M, M', M'', M*	Metall
MCT	mercury cadmium tellurid
MFC	mass flow controller
MIR	mittlerer Infrarotbereich
NEFZ	Neuer Europäischer Fahrzyklus
NIR	naher Infrarotbereich
NSR	NO <sub>x</sub> storage and reduction
PAN	Peroxyacetylnitrat
PEEK	Polyetheretherketon
PKW	Personenkraftwagen
PLS	partial least squares regression
PM	particulate matter
PN	particle number
PTFE	Polytetrafluorethylen

Fortsetzung siehe nächste Seite

## Anhang

Auflistung der verwendeten Wortabkürzungen, Symbole, Formelzeichen und Einheiten (Fortsetzung 2).

Abkürzung	Erklärung
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
RG	Raumgruppe
RMSECV	root mean square error of cross-validation
RMV	Reduktionsmittelverbrauch
RT	Raumtemperatur
S	Screening
SCR	selective catalytic reduction
SR	Strömungsrohr
TGA	thermogravimetric analysis
TM	Unregistered Trade Mark
u. a.	unter anderem
UdS	Universität des Saarlandes
u. U.	unter Umständen
UV	ultraviolett
vgl.	vergleiche
VOC	volatile organic compound
WHSV	weight hourly space velocity
XANES	X-ray absorption near-edge structure
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	X-ray diffraction
z. B.	zum Beispiel
ZChL	zentrales Chemikalienlager

### Symbole und Formelzeichen

Symbol/Formelzeichen	Erklärung
$\dot{m}_i$	Massenstrom der Komponente i
$\dot{V}$	Volumenstrom
$\dot{V}_{\text{aus}}$	Ausgangsvolumenstrom
$\dot{V}_{\text{ein}}$	Eingangsvolumenstrom
$\dot{V}_{\text{ges}}$	Gesamtstrom
$\dot{V}_{\text{max}}$	maximaler Volumenstrom des MFC
$x_{\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7}$	Molenbruch $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$
$\bar{\sigma}$	(mittlerer) Platzbedarf

Fortsetzung siehe nächste Seite

## Anhang

Auflistung der verwendeten Wortabkürzungen, Symbole, Formelzeichen und Einheiten (Fortsetzung 3).

Symbol/Formelzeichen	Erklärung
$\omega_{\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7}$	Massenanteil $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$
$\omega_{\text{V}_2\text{O}_5}$	Massenanteil $\text{V}_2\text{O}_5$
©	copyright
®	registered
$\mu$	mikro
A(T)	spezifische Oberfläche
a, b, c	Gitterparameter a, b, c
A, B, C, D	Elemente A, B, C, D
$c_i$	Konzentration der Komponente i
$c_{i,0}$	Ausgangskonzentration der Komponente i
$\text{DeNO}_x(\text{FT-IR/MS})$	$\text{DeNO}_x$ -Aktivität aus FT-IR- bzw. MS-Messung
$\text{DeNO}_x(\text{FT-IR/MS})_i$	$\text{DeNO}_x$ -Aktivität der Probe i
$\text{DeNO}_x(\text{FT-IR/MS})_{\text{max}}$	maximale $\text{DeNO}_x$ -Aktivität
$\text{DeNO}_x(\text{FT-IR/MS})_{\text{norm}}$	normierte $\text{DeNO}_x$ -Aktivität
$\text{DeNO}_x(\text{FT-IR/MS})_{\text{norm,max}}$	auf maximale Aktivität normierte $\text{DeNO}_x$ -Aktivität
$\text{DeNO}_x_{\text{max},T}$	maximaler $\text{DeNO}_x$ -Wert bei Temperatur T
$\text{DeNO}_x_{\text{min},T}$	minimaler $\text{DeNO}_x$ -Wert bei Temperatur T
$\text{DeNO}_x_{\text{MS,PT}}$	$\text{DeNO}_x$ -Aktivität des Trägers Aeroxide P 25
$\text{DeNO}_x_{\text{MS},V_1\text{Pro}_2\text{Ti}97(\text{P})}$	$\text{DeNO}_x$ -Aktivität der Probe $V_1\text{Pro}_2@\text{Ti}97$ (P)
$\text{DeNO}_x_{\text{MS},V_1\text{Ti}99(\text{P})}$	$\text{DeNO}_x$ -Aktivität der Probe $V_1@\text{Ti}99$ (P)
$\text{DeNO}_x_{x,T}$	$\text{DeNO}_x$ -Wert der Zusammensetzung x bei Temperatur T
EG	Eduktgasmischung
H	Hombikat UV 100
$\text{He}_A$	Heliumvolumenstrom während Aufheiz-/Abkühlphase
$h_K$	Schütthöhe Katalysator
i	Komponente i
$I(^{30}\text{NO}_x)$	$\text{NO}_x$ -Ionenstrom
$I_0(^{30}\text{NO}_x)$	$\text{NO}_x$ -Ausgangionenstrom
$l^{-1}$	Reziproke Länge
$M_i$	molare Masse der Komponente i
$M_K$	Katalysatormasse
MXT	Mo als Promotor

Fortsetzung siehe nächste Seite

## Anhang

Auflistung der verwendeten Wortabkürzungen, Symbole, Formelzeichen und Einheiten (Fortsetzung 4).

Symbol/Formelzeichen	Erklärung
N	Zahl der Atome in der Elementarzelle
$N_A$	Avogadrokonstante
$n_i$	Messpunktzahl einer Bibliotheksplatte
N	Zahl der $V_2O_5$ -Lagen
$N_{\dots CuV,(T)}$	Zahl der $\beta$ - $Cu_2V_2O_7$ -Lagen (Träger)
$N_{Hengstum,CuV,(T)}$	Zahl an $\beta$ - $Cu_2V_2O_7$ -Lagen nach Hengstum (Träger)
$N_{Mori,CuV,(T)}$	Zahl an $\beta$ - $Cu_2V_2O_7$ -Lagen nach Mori (Träger)
NO	Stickstoffmonoxid
$NO_x$	Stickoxide (NO, $NO_2$ bzw. $N_2O$ )
P	Aeroxide P 25
p	Druck
PLS	partial least squares
Pro	Promotor
q	Vielfaches der $Cu_{0,5}V_{0,5}Ce_2W_{1,5}$ -Beladung
r	Zahl an Moleküleinheiten in der Bravaiszelle/(Innen)radius
R	Prozentuale MCF-Reglereinstellung/ideale Gaskonstante
RS	radio sector
$R_{WP}$	Gütefaktor der Rietveldverfeinerung
T	Titandioxid/Temperatur
t	Zeit
t1	Wartezeit zur Spülung der Gasmesszelle (Messung)
t2	Wartezeit zur Aufnahme der Probenspektren
$T_{50}$	Temperatur bei der $X(NO_x)=50\%$
$T_{90}$	Temperatur bei der $X(NO_x)=90\%$
$T_i$	Reaktionstemperatur
$t_{in}$	Zeit innerhalb eines Reaktionsraumes
$t_{mess}$	Messzeit einer Bibliothek
$T_{nM}$	Temperatur nach Messung
$T_{nV}$	Temperatur nach Vorbehandlung
$t_{out}$	Zeit außerhalb eines Reaktionsraumes
$T_{pM}$	Temperaturpuffer Messung
$T_{pV}$	Temperaturpuffer Vorbehandlung
Vb 1	Wartezeit zur Spülung der Gasmesszelle (Vorbehandlung)

Fortsetzung siehe nächste Seite

## Anhang

Auflistung der verwendeten Wortabkürzungen, Symbole, Formelzeichen und Einheiten (Fortsetzung 5).

Symbol/Formelzeichen	Erklärung
Vb 2	Wartezeit zur Aufnahme des Hintergrundspektrums
VG	Gasmischung zur Vorbehandlung
$V_K$	Katalysatorvolumen
VMXT	V als Aktivkomponente und Mo als Promotor
VW/MXT	V als Aktivkomponente, W und Mo als Promotor
VWXT	V als Aktivkomponente und W als Promotor
VXT	V als Aktivkomponente
VZ	Vorbehandlungszeit
WfT	Wartezeit zur Temperaturkonstanzüberprüfung
WXT	W als Promotor
X	Umsatz/allgemeine Trägerbezeichnung (X=P oder H)
$x(y,z, k)$	molare Anteile einer Komponente
$X(\text{NH}_3)$	$\text{NH}_3$ -Umsatz
$X(\text{NO})$	NO-Umsatz
$X(\text{NO}_x)$	$\text{NO}_x$ -Umsatz
$X_{\text{Basis},T}(\text{NO})$	NO-Umsatz der Basis bei der Temperatur T
$X_{i,T}(\text{NO})$	NO-Umsatz der Probe i bei der Temperatur T
$X_{i,T}(\text{NO}_x)$	$\text{NO}_x$ -Umsatz der Probe i bei der Temperatur T
XT	Inert-Referenz
$\alpha$	Alpha, Winkel, Bezeichnung von Phase
$\beta$	Beta, Winkel, Bezeichnung von Phase
$\gamma$	Gamma, Winkel, Bezeichnung von Phase
$\delta$	Deformationsschwingung
$\Delta X_{\text{Basis},T}(\text{NO})$	Differenz aus NO- und $\text{NO}_x$ -Umsatz der Basis bei T
$\Delta X_{i,T}(\text{NO})$	Differenz aus NO- und $\text{NO}_x$ -Umsatz der Probe i bei T
$\Delta X_{\text{norm},\text{Basis},i,T}$	auf Basis normierte Differenz aus NO- und $\text{NO}_x$ -Umsatz der Probe i bei T
$\Delta X_{\text{norm},i,T}$	Norm. NO- und $\text{NO}_x$ -Umsatz Differenz der Probe i bei T
$\theta$	Theta, Einfallswinkel des Röntgenstrahls
$\lambda$	Lambda, Luftzahl
$\pi$	Kreiszahl Pi
$v_{\text{as}}$	Antisymmetrische Valenzschwingung
$v_{\text{s}}$	Symmetrische Valenzschwingung

Fortsetzung siehe nächste Seite

## Anhang

Auflistung der verwendeten Wortabkürzungen, Symbole, Formelzeichen und Einheiten (Fortsetzung 6).

### Einheiten

Einheit	Erklärung
%	Prozent
°C	Grad Celsius
cm	Zentimeter
cm <sup>3</sup>	Kubikzentimeter
g	Gramm
h	Stunde
kJ	Kilojoule
kt	Kilotonne
m%	Massenprozent
m <sup>2</sup>	Quadratmeter
mbar	Millibar
mg	Milligramm
min	Minute
ml	Milliliter
mmol	Millimol
mol	Mol
mol%	Molprozent
s	Sekunde
Vol%	Volumenprozent
vppm	parts per million (volume)
μmol	Mikromol

## 6.6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	NO <sub>x</sub> -Emissionen (gesamt: 2162 kt) der 27 Mitgliedsstaaten der EU im Jahr 2010 nach Sektoren. <sup>[7]</sup> .....	1
Abbildung 2:	Mittlere Rohabgaszusammensetzung eines Ottomotors (links) und eines Dieselmotors (rechts) in Vol%. <sup>[16]</sup> .....	2
Abbildung 3:	Vereinfachte schematische Darstellung des komplexen NO <sub>x</sub> -Reaktionsnetzwerks innerhalb der Erdatmosphäre. <sup>[4]</sup> .....	4
Abbildung 4:	Zusammensetzung von Diesel und Benzin gemäß DGMK e.V. (links) und Oktanzahl (bzgl. Ottokraftstoff) in Abhängigkeit der Kettenlänge und KW-Klasse (rechts). <sup>[16, 51, 52]</sup> .....	6
Abbildung 5:	Abgastemperaturen während des NEFZ eines Benzin- und Dieselmotors des gleichen Fahrzeugtyps in Abhängigkeit der Geschwindigkeit und Laufzeit (unterste Linie entspricht Geschwindigkeitsprofil). <sup>[61]</sup> .....	7
Abbildung 6:	Über 32 Zyklen gemittelte Strahlkontur des Einspritzstrahls und Selbstzündorte (links), wie auch mittlere Luftzahl $\lambda$ innerhalb des Strahls (rechts) für einen Einkomponentenmodellkraftstoff ( <i>n</i> -Heptan) bei 500 °C und einem Druck von 45 bar. <sup>[72]</sup> .....	8
Abbildung 7:	Produktbildungszonen und Temperaturbereiche bei der Verbrennung von eingespritztem Dieselkraftstoff; konzeptionelles Modell nach Dec. <sup>[83]</sup> .....	9
Abbildung 8:	Ruß- und NO <sub>x</sub> -Bildungsbereiche in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses ( $1/\lambda$ ) und der Temperatur nach Kamimoto <i>et al.</i> <sup>[103]</sup> und Dec. <sup>[102]</sup> .....	13
Abbildung 9:	Darstellung der Effizienz der katalytischen Umsetzung bzgl. der Schadstoffe KW (HC), CO und NO <sub>x</sub> in Abhängigkeit der $\lambda$ und Eingrenzung des typischen $\lambda$ -Arbeitsbereichs eines TWC bei der ottomotorischen Abgasnachbehandlung. <sup>[110]</sup> .....	15
Abbildung 10:	Mechanismus der NO <sub>x</sub> -Einspeicherung unter mageren Bedingungen (links) und deren Reduktion unter stöchiometrischen Bedingungen im Abgas (rechts) nach Liu <i>et al.</i> <sup>[17]</sup> und Kanazawa <sup>[155]</sup> .....	18
Abbildung 11:	Zwei unterschiedliche Pfade für die NO-Oxidation und die NO <sub>x</sub> -Einspeicherung nach Forzatti <i>et al.</i> <sup>[172]</sup> .....	19
Abbildung 12:	Umsatz- und Temperaturbereiche verschiedener DeNO <sub>x</sub> -Strategien. <sup>[237]</sup> .....	22
Abbildung 13:	Schematische Darstellung eines typischen Kontrollsystems zur Regulierung der NO <sub>x</sub> -Dieselemmissionen über die Harnstoff-SCR. <sup>[252]</sup> .....	24
Abbildung 14:	Globales SCR-Reaktionsnetzwerk in Abhängigkeit der Temperatur und des NO <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub> -Verhältnisses. <sup>[256]</sup> .....	26

Abbildung 15: Vorgeschlagene Strukturen für monomere Vanadyl- (a), mono- und dioxo Dimer- (b) oligomere bzw. polymere Metavanadat-Spezies (c) und Aufbau kristalliner V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Nanopartikel (d) in ihrer dehydratisierten Form auf der Oberfläche eines V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub> Katalysators in Abhängigkeit der V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Beladung. <sup>[286, 301, 307]</sup> .....	29
Abbildung 16: Generierung Brønsted saurer Zentren durch Reaktion von Wasser mit Oberflächen Vanadyl-Spezies. <sup>[286]</sup> .....	30
Abbildung 17: Vorgeschlagene Strukturen für adsorbiertes NH <sub>3</sub> an einem V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub> Katalysator: a) Lewis gebundenes NH <sub>3</sub> an Ti-Zentren; b) H-gebundenes NH <sub>3</sub> an oxidischen Zentren; c) Lewis gebundenes NH <sub>3</sub> an Vanadyl-Zentren; d) Brønsted gebundenes NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> an Vanadyl-Zentren. <sup>[286]</sup> .....	30
Abbildung 18: Vorgeschlagener Mechanismus der katalytischen NO-Reduktion mittels NH <sub>3</sub> über V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nach Inomata <i>et al.</i> <sup>[274]</sup> und Miyamoto <i>et al.</i> <sup>[278]</sup> .....	31
Abbildung 19: Vorgeschlagener katalytischer Zyklus der SCR-Reaktion an einem V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> Katalysator nach Topsøe <i>et al.</i> <sup>[279]</sup> .....	31
Abbildung 20: Katalytischer Redoxzyklus der Fast-SCR-Reaktion über einen V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -Katalysator nach Tronconi <i>et al.</i> <sup>[269]</sup> .....	33
Abbildung 21: Vorgeschlagener Reaktionspfad bei der Reduktion von NO mittels NH <sub>3</sub> über einen Fe-ZSM-5-Katalysator nach Long <i>et al.</i> <sup>[386]</sup> .....	38
Abbildung 22: Umsatzunterschiede der bei 750 °C gealterten Proben gegenüber den frischen Proben als Funktion des Ionenradius des Seltenerdelements bei Reaktionstemperaturen von 250 °C, 270 °C und 290 °C (links) und TPR-Profil der frischen und gealterten V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TWS und TbVO <sub>4</sub> /TWS Proben (rechts). <sup>[431]</sup> .....	40
Abbildung 23: Ladungsverschiebung bei FeVO <sub>4</sub> (C) im Vergleich zu Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A) und V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (B); dargestellt sind Fe (blaue Kugeln), V (graue Kugeln) und O (rote Kugeln). <sup>[432]</sup> .....	41
Abbildung 24: Generierung katalytisch aktiver VO <sub>x</sub> -Spezies bei der Zersetzung von geträgertem FeVO <sub>4</sub> . <sup>[433]</sup> .....	42
Abbildung 25: Katalytische Aktivität von Fe <sub>x</sub> Er <sub>1-x</sub> VO <sub>4</sub> /TWS (x=0; 0,2; 0,5; 0,8 und 1) nach ansteigender Alterungstemperatur: NO-Umsatzkurven im Niedertemperaturbereich (oben, 200-270 °C); NO-Umsatzkurven im Hochtemperaturbereich (unten, 420-500 °C). <sup>[434]</sup> .....	43
Abbildung 26: Katalytische Aktivität von FeVO <sub>4</sub> (8,4 m%)/TWS (pH=1-9) nach ansteigender Alterungstemperatur (650-750 °C): NO-Umsatzkurven im Niedertemperaturbereich (oben, 200-270 °C); NO-Umsatzkurven im Hochtemperaturbereich (unten, 420-500 °C). <sup>[435]</sup> .....	44

Abbildung 27:	NO-Umsatz der (A) frischen (650 °C /2 h) und der (B) gealterten (700 °C /10 h) FeVO <sub>4</sub> (1-15 m%)/TWS-Proben in Abhängigkeit der Beladung und Temperatur. <sup>[435]</sup> .....	45
Abbildung 28:	Vergleich eines klassisch-traditionellen (a) und eines kombinatorischen (b) Arbeitsablaufs am Beispiel optisch aktiver Nanopartikel nach Chan <sup>[437]</sup> (links) und iterative Strategie zur kombinatorischen HT-Entwicklung eines Materials nach Potyrailo <i>et al.</i> <sup>[438]</sup> (rechts). .....	46
Abbildung 29:	Überblick über die Stadien eines Entwicklungsprozesses unter Einsatz von HT-Technologien nach Jandeleit <i>et al.</i> <sup>[442]</sup> . .....	47
Abbildung 30:	Temperaturprogramm zur Trocknung bei 110 °C für 12 h und Kalzination bei 500 °C für 4 h der Katalysatorsysteme mit einer vorgegebenen Heizrate von 20 °C/h. ....	52
Abbildung 31:	Finaler, schematischer Aufbau der aus Strömungsrohr und HT-Screeningeinheit kombinierten Versuchsanlage (gepunktete Bauteile entsprechen dem ursprünglichen HT-Screeningaufbau (Setup 1 siehe 3.5.3.1)). .....	57
Abbildung 32:	Lichtbild des Realaufbaus der Gesamtanlage ohne Gasversorgung (links) und der FT-IR-Analytik mit LN <sub>2</sub> -Nachfülleinheit (rechts). .....	58
Abbildung 33:	Volumenmodell der Reaktorblockeinheit (links) und Realbau (rechts). .....	58
Abbildung 34:	Explosionszeichnung des Volumenmodells der Reaktorblockeinheit; dargestellt sind Standfuß, Mittelteil und Reaktorblockoberteil und die einzelnen Bestandteile des Gesamtaufbaus. ....	59
Abbildung 35:	Lichtbild des realen Aufbaus (links) und vertikaler Schnitt durch den Korpus der HT-Screeningeinheit (Setup 1) sowie Markierung des in Abbildung 36 rechts dargestellten Ausschnittes (rechts). .....	60
Abbildung 36:	Detaillierte schematische Zeichnung der Hohnadel und -halterung (links) sowie vergrößerter Ausschnitt des in Abbildung 35 markierten Bereichs (rechts) des HT-Screeningsystems (Setup 1). .....	61
Abbildung 37:	Lichtbilder des zur Bibliotheksbefüllung verwendeten Aufbaus und der benötigten Utensilien (links) und eine mit der neu entwickelten Methode befüllte Bibliotheksplatte der ersten Generation (rechts). .....	63
Abbildung 38:	Schematische Darstellung der mit Katalysator befüllten Bibliothekspositionen (schwarze kompakte Positionen geben den reduzierten Messbereich bei angemessener Probenzahl wieder) und des zur Eduktgasbestimmung genutzten Reaktionsraums bei 9,9 (rot). .....	65
Abbildung 39:	Automatisierter Messvorgang zur katalytischen Testung der SCR-Katalysatoren unter Standardbedingungen bei einer Vorbehandlungszeit von 60 min und einem Temperaturbereich von 175-325 °C. ....	67

- Abbildung 40: Automatisierter Messvorgang zur katalytischen Testung der SCR-Katalysatoren unter Verwendung verschiedener Eduktgaszusammensetzungen bei einer reduzierten Vorbehandlungszeit von 30 min und einem erweiterten Temperaturbereich von 125-375 °C. .... 68
- Abbildung 41: Reihenfolge der angefahrenen Positionen einer Edelstahlbibliothek bei der Überprüfung der Dichtigkeit der einzelnen Bibliothekspositionen untereinander und der Gasverteilung..... 71
- Abbildung 42: Temperaturverteilung und -profile in x,9- und 9,y-Richtung einer leeren Edelstahlbibliothek bei Screeningtemperaturen (Setup1) von 200 °C (links) und 300 °C (rechts); Messpunkte (schwarz). .... 80
- Abbildung 43: Anhand des korrigierten  $^{36}\text{Ar}$ -Analytsignals bestimmte Gasverteilung ohne (links) und mit Graphitdichtung (rechts) sowie Lichtbild der Dichtung (unten) zur Verbesserung der Materialauflage und Reduktion von Querempfindlichkeiten benachbarter Reaktionsräume (Setup1); Messpunkte (schwarz). .... 81
- Abbildung 44:  $^{28}\text{N}_2$ -,  $^{30}\text{NO}_x$ - (links) und  $^{28}\text{N}_2$ -,  $^{18}\text{H}_2\text{O}$ -Signale (rechts) sowie die auf  $^{36}\text{Ar}$  normierten  $^{28}\text{N}_2$ - und  $^{30}\text{NO}_x$ -Signale (unten) in Abhängigkeit der Scannummer bzw. Bibliotheksposition bei einem *HT*-Screening (Setup1); (Signaländerungen und -abstände rot dargestellt)..... 83
- Abbildung 45: Aktivitätsverlauf bei *HT*-Messung (Setup 1) eines Referenzkatalysators entlang der 9,y- (links) und der x,9-Positionen (rechts) in Abhängigkeit der Bibliothektemperatur bei einer Screeningtemperatur von 300 °C und Darstellung der exakten Positionen auf der Bibliotheksplatte (unten)..... 85
- Abbildung 46: Gasmischung aller Stickstoffkomponenten und Sauerstoff mit Wellenzahl- und Bandenzuordnung der Analyten (oben) und Spektren der Einzelkomponenten (unten) bei gleicher Konzentration der Analyten ( $\text{NH}_3$ : rot,  $\text{N}_2\text{O}$ : grün,  $\text{NO}$ : dunkel blau,  $\text{NO}_2$ : hell blau) bei einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$ . .... 87
- Abbildung 47:  $\text{NH}_3$ - und  $\text{NO}_2$ -Intensitätsabnahme (Ellipsen) bei Dosierung von 3 Vol% Wasserdampf (rot) im Vergleich zur wasserfreien Gasmischung (schwarz) bei identischen Analytkonzentrationen. .... 88
- Abbildung 48: Darstellung der Einzelspektren von  $\text{NO}$  (violett),  $\text{H}_2\text{O}$  (blau) und des Spektrums einer Mischung beider Analyten (violett/blau) zur Identifizierung überlappungsfreier Banden von  $\text{NO}$  (markierte Bereiche)..... 90
- Abbildung 49: Darstellung der Einzelspektren von  $\text{NO}_2$  (violett),  $\text{NH}_3$  (gelb),  $\text{H}_2\text{O}$  (grün) und des Spektrums einer Mischung aus  $\text{NO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (violett/blau ( $\text{H}_2\text{O}$ -Flächenanteil)) zur Identifizierung überlappungsfreier Banden von  $\text{NO}_2$  (markierte Bereiche) in einem Wellenzahlenbereich von  $1648\text{ cm}^{-1}$  bis  $1579\text{ cm}^{-1}$ ..... 90

Abbildung 50:	Schematische Darstellung der Softwarekommunikation zur Synchronisation aller Messprogrammabläufe. ....	92
Abbildung 51:	Benutzeroberfläche des LabVIEW-Programms „MessungV021“ zur Automatisierung der katalytischen Messung im Strömungsrohr; spezielle Bereiche sind farbig gekennzeichnet (Erläuterung siehe Text). <sup>[447]</sup> .....	93
Abbildung 52:	Fließdiagramm des zur katalytischen Messung verwendeten LabVIEW-Programms „MessungV021“ .....	94
Abbildung 53:	Benutzeroberfläche des LabVIEW-Programms „KalibV05“ zur Automatisierung der Aufnahme von Kalibrationsspektren; spezielle Bereiche sind farbig gekennzeichnet (Erläuterung siehe Text). <sup>[448]</sup> .....	96
Abbildung 54:	Vergleich der Homogenität des $V_1@Ti_{99}$ (P)-Katalysators in Abhängigkeit des verwendeten Gefäßmaterials: a) Seitenan- und b) Aufsicht der im Glasgefäß und c) Aufsicht der im PTFE-Becher eingedampften Proben unter Schütteln; d) seitliche Bodenansicht einer im Glasgefäß synthetisierten Probe ohne Schütteln nach Kalzination (Gefäßinnendurchmesser jeweils ca. 1,8 cm). ....	97
Abbildung 55:	Vergleich der Fehleranfälligkeit der katalytischen Messungen mittels Strömungsrohr bei Verwendung eines PTFE- (schwarz) und eines Glasgefäßes (rot). Messung von dreimal einem Äquivalent derselben $V_1@Ti_{99}$ (P)-Probe (links) und Messung von dreimal einem Äquivalent drei unterschiedlicher $V_1@Ti_{99}$ (P)-Proben, welche in demselben Syntheseansatz dargestellt wurden (rechts), unter Standard-SCR-Bedingungen in einem Temperaturbereich von 175-325 °C. ....	99
Abbildung 56:	Vergleich der Ergebnisgüte bei konventioneller (links) und neu entwickelter (rechts) Probenvorbereitung am Beispiel der Variation der Zusammensetzung des $Cu_xV_{1-x}@Ti_{99}$ (P)-Systems bei einer Screeningtemperatur von 300 °C; dargestellt sind die normierten Ergebnisse des <i>HT</i> -Screenings (schwarz, Setup 1) und der Validierung mittels Strömungsrohr (rot) in Abhängigkeit des molaren Cu-Anteils. ....	101
Abbildung 57:	Schematische Darstellung des ursprünglichen Aufbaus des Screeningsystems, welcher bis Ende der ersten Generation verwendet wurde (Setup 1). ....	104
Abbildung 58:	Schematische Darstellung des Aufbaus des Screeningsystems nach Substitution des QMS durch ein FT-IR-Spektrometer und Einbau eines Pump-MFC-Systems (Setup 2). ....	105
Abbildung 59:	Schematische Darstellung des finalen Aufbaus des Screeningsystems nach Substitution des QMS, Einbau eines MFC-Vakuumpumpsystems und der Optimierung der Gaszu- und -abfuhr (Setup 3). ....	106
Abbildung 60:	Schematische Darstellung des modifizierten Doppelrohraufbaus des Screeningkopfs (Setup 3). ....	107

- Abbildung 61: Aus dem *HT*-Screening (Setup 3) erhaltene  $\text{NH}_3$ - und  $\text{NO}$ -Umsätze in Abhängigkeit des eingestellten Ausgangs- (links) und Eingangsvolumenstroms (rechts) bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ; bei der Variation des Ausgangsvolumenstroms wird der Eingangsvolumenstrom konstant auf  $60\text{ ml/min}$  gehalten, während bei der Variation des Eingangsvolumenstroms der Ausgangsvolumenstrom jeweils um  $10\text{ ml/min}$  zum eingestellten Eingangsvolumenstrom reduziert ist..... 109
- Abbildung 62: Aus dem *HT*-Screening (Setup 3) erhaltene  $\text{NH}_3$ - und  $\text{NO}$ -Konzentrationsverläufe innerhalb des Referenz- und Katalysatorreaktionsraums bei Eingangsvolumenströmen von  $20\text{ ml/min}$ ,  $40\text{ ml/min}$  und  $60\text{ ml/min}$  und einem jeweils um  $10\text{ ml/min}$  reduzierten Ausgangsvolumenstrom bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . ..... 110
- Abbildung 63:  $\text{NH}_3$ - und  $\text{NO}$ -Konzentrationsverläufe während des *HT*-Screenings (Setup 3) innerhalb des Referenz- und Katalysatorreaktionsraums bei Abständen von  $1\text{ mm}$ ,  $3\text{ mm}$  und  $5\text{ mm}$  (links) sowie  $\text{NO}$ -Umsätze (Setup 3) in Abhängigkeit des Abstands zwischen Hohladelende und Katalysatoroberfläche (rechts) bei einem Eingangsvolumenstrom von  $60\text{ ml/min}$  und einer Temperatur von  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . ..... 111
- Abbildung 64: Verminderung des Reaktorvolumens (blau) und zunehmende Ausbildung von Wirbelströmungen mit abnehmender Distanz der Hohladelspitze zur Katalysatoroberfläche (Dicke der Kreispeile). ..... 111
- Abbildung 65: Einfluss des Eingangsvolumenstroms auf die Umsatzunterscheidung am Beispiel der Zusammensetzungsvariation des  $\text{Cu}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$  (P)-Systems bei einem Abstand zwischen Hohladel und Katalysatoroberfläche von  $1\text{ mm}$  (Setup 3). Gezeigt sind die Screening- (schwarz) und Validierungsergebnisse (rot) in Abhängigkeit des molaren Cu-Anteils sowie die sich aus dem Unterschied ergebenden Gütefaktoren der normierten  $\text{NO}$ - (links)- und  $\text{NH}_3$ -Umsätze (rechts) bei einer Screeningtemperatur von  $300\text{ }^\circ\text{C}$  bei Eingangsvolumenströmen von  $20\text{ ml/min}$  (oben),  $40\text{ ml/min}$  (Mitte) und  $60\text{ ml/min}$  (unten). ..... 113
- Abbildung 66: Aus dem *HT*-Screening (Setup 3) erhaltene  $\text{NH}_3$ -,  $\text{NO}$ -Umsätze und  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentrationen des  $\text{Cu}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$  (P)-Systems in Abhängigkeit des molaren Cu-Anteils bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$  und einem Eingangsvolumenstrom von  $60\text{ ml/min}$ . ..... 114
- Abbildung 67: Vergleich der Setups 1 (oben), 2 (Mitte) und 3 (unten) hinsichtlich der Fehleranfälligkeit einzelner Probenaufträge bei einem identischen Nadelabstand von  $1\text{ mm}$  sowie Vermessung derselben  $\text{Cu}_x\text{V}_{1-x}@Ti_{99}$  (P)-Bibliothekspalte (links) und Vergleich der Übereinstimmung zwischen den aus den drei Aufträgen resultierenden Mittelwerten des *HT*-Screening- (schwarz) und den Validierungsergebnissen (rot) bei jeweils  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (rechts). ..... 116

- Abbildung 68: Aus dem Primär-Screening (Setup 1) erhaltene DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der synthetisierten Referenzproben (XT=HT (rot) bzw. XT=PT (blau), siehe 2.1.1.2) bei Temperaturen von 200 °C (links) und 300 °C (rechts). .. 118
- Abbildung 69: Vergleich der aus dem Primär-Screening (blau, Setup 1) und Validierung (rot) erhaltenen normierten DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der auf Aeroxide P 25 geträgerten Referenzmaterialien bei Reaktionstemperaturen von 200 °C (links) und 300 °C (rechts). ..... 119
- Abbildung 70: Konventionell erhaltene DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der synthetisierten Referenzen in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von 175 °C bis 325 °C. .... 120
- Abbildung 71: Vergleich der Promotorproben MPT und WPT sowie der mit der Aktivkomponente V kombinierten Proben VMPT und VWPT,W- bzw. Mo-promovierter Bereich mit Pfeilen gekennzeichnet (links); katalytische Ergänzung der Promotoren bei der Probe VM/WPT (rechts). ..... 121
- Abbildung 72: Darstellung der verwendeten Elementauswahl: Basiselement V (orange), Elemente des Metall-Pools M (blau), Promotorelemente (grün) und Trägerelement (rot). ..... 122
- Abbildung 73: Farbkodierung der aus dem HT-Screening (Setup 1) erhaltenen und auf die Probe V<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) normierten DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der promotorfreien Proben M<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (X) bei 200 °C (links) und 300 °C (rechts) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls und verwendeten Trägers (X=H bzw. X=P). ..... 123
- Abbildung 74: Farbkodierung der aus dem HT-Screening (Setup 1) erhaltenen und auf die Proben V<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) und PT normierten DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der promotorfreien Proben M<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (X) bei 200 °C (links) und 300 °C (rechts) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls und des verwendeten Trägers (X=H bzw. X=P). ..... 125
- Abbildung 75: Vergleich der HT-Screeningergebnisse (Setup 1) der Bibliothek 1a bezüglich der beiden verwendeten Träger (X=H bzw. X=P) und ausgewählten Elemente bei 200 °C (links) und 300 °C (rechts) der Systeme M<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (X). ..... 126
- Abbildung 76: Adsorptionsisothermen der Träger Hombikat UV 100 (links) und Aeroxide P 25 (rechts) im nicht imprägnierten Zustand vor (schwarz) und nach (rot) einer Kalzination bei 500 °C für 4 h. .... 127
- Abbildung 77: Einfluss eines vorkalzinierten Trägers (Hombikat) auf die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität des Systems V<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (H) sowie Vergleich mit der auf frisches Aeroxide geträgerten Probe V<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P); dargestellt sind die konventionell gemessenen DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten in Abhängigkeit der Temperatur. .... 128

- Abbildung 78: Aktivitätsranking des *HT*-Screenings (Setup 1) der promotorfreien Proben  $M_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  (X) bei 200 °C (oben) und 300 °C (unten) bei Verwendung der Träger Aeroxide P 25 (links, X=P) und Hombikat UV 100 (rechts, X=H) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls M; blau markiert ist jeweils die Probe  $V_1@Ti_{99}$  (X). ..... 129
- Abbildung 79: Vergleich der *HT*-Screening- (Setup 1, blau) und Validierungsergebnisse (rot); dargestellt sind die auf  $V_1@Ti_{99}$  (P) und PT normierten  $DeNO_x$ -Aktivitäten der auf Aeroxide P 25 geträgerten Systeme  $M_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  (P) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls M bei 200 °C (links) und 300 °C (rechts). ..... 130
- Abbildung 80: Konventionell erhaltene  $DeNO_x$ -Aktivitäten (links), NO-Umsätze (rechts) sowie gestapelte Aufheiz- und Abkühlkurven (unten) der Proben  $M_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  (P) (M=Cu, Ce, V, Mn, Cr, Fe) in Abhängigkeit der Temperatur..... 132
- Abbildung 81: Farbige Kodierung der aus dem *HT*-Screening (Setup 1) erhaltenen und auf die Probe  $V_1Mo_2@Ti_{97}$  (P) und PT normierten  $DeNO_x$ -Aktivitäten der Proben  $M_{0,5}V_{0,5}Mo_2@Ti_{97}$  (X) bei 200 °C (links) und 300 °C (rechts) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls und verwendeten Trägers (X=H bzw. X=P). ..... 134
- Abbildung 82: Farbige Kodierung der aus dem *HT*-Screening (Setup 1) erhaltenen und auf die Probe  $V_1W_2@Ti_{97}$  (P) und PT normierten  $DeNO_x$ -Aktivitäten der Proben  $M_{0,5}V_{0,5}W_2@Ti_{97}$  (X) bei 200 °C (links) und 300 °C (rechts) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls und verwendeten Trägers (X=H bzw. X=P). ..... 135
- Abbildung 83: Vergleich der konventionellen  $DeNO_x$ -Aktivitäten der  $M_1@Ti_{99}$  (P)-Systeme (M=Ce, Cr, Cu, Fe, Mn, V) in Abhängigkeit der Temperatur..... 140
- Abbildung 84: Gegenüberstellung der aus der Validierung erhaltenen  $DeNO_x$ -Aktivitäten über einen Temperaturbereich von 175-325 °C der Katalysatorsysteme  $M_1@Ti_{99}$  (P),  $M_{0,5}V_{0,5}@Ti_{99}$  (P),  $M_{0,5}V_{0,5}Mo_2@Ti_{97}$  (P) und  $M_{0,5}V_{0,5}W_2@Ti_{97}$  (P) (M=Ce, Cr, Cu, Fe, Mn, V). ..... 141
- Abbildung 85: Vergleich der normierten  $DeNO_x$ -Aktivitäten von *HT*-Screening (Setup1, rot) und Validation (schwarz) in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Systeme  $M_xV_{1-x}@Ti_{99}$  (P) (M=Ce, Cr, Cu, Fe, Mn; x=0; 0,1; 0,33; 0,5; 0,67; 0,9; 1) bei 200 °C und 300 °C; Ellipsen markieren signifikante Abweichungen ( $|\Delta| \geq 0,3$ ). ..... 144

Abbildung 86: Konventionelle DeNO <sub>x</sub> -Aktivitäten der Systeme M <sub>x</sub> V <sub>1-x</sub> @Ti <sub>99</sub> (P) (M=Ce [oben links], Cr [oben rechts], Cu [Mitte links], Fe [Mitte rechts], Mn [unten]) bei 200 °C (blau) und 300 °C (rot) in Abhängigkeit des molaren M-Anteils; senkrechte Linien kennzeichnen Zusammensetzungen literaturbekannter M-Vanadate mit der durch den Präkursor jeweilig festgesetzten Oxidationsstufe (siehe Tabelle 25 im Anhang Kapitel 6.2) (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M=Ce, Cr, Fe) bzw. V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -MO (M=Cu, Mn)).	147
Abbildung 87: Konventionell erhaltene NH <sub>3</sub> -, NO- und NO <sub>x</sub> -Umsätze sowie N <sub>2</sub> O-Konzentrationen bei 300 °C in Abhängigkeit des molaren Cr-Anteils des Cr <sub>x</sub> V <sub>1-x</sub> @Ti <sub>99</sub> (P)-Systems.	148
Abbildung 88: Konventionell erhaltene NH <sub>3</sub> -, NO- und NO <sub>x</sub> -Umsätze sowie N <sub>2</sub> O-Konzentrationen bei 300 °C in Abhängigkeit des molaren Cu-Anteils des Cu <sub>x</sub> V <sub>1-x</sub> @Ti <sub>99</sub> (P)-Systems.	149
Abbildung 89: Konventionell erhaltene NH <sub>3</sub> -, NO- und NO <sub>x</sub> -Umsätze sowie N <sub>2</sub> O-Konzentrationen bei 300 °C in Abhängigkeit des molaren Mn-Anteils des Mn <sub>x</sub> V <sub>1-x</sub> @Ti <sub>99</sub> (P)-Systems.	149
Abbildung 90: Konventionelle NO <sub>x</sub> - (links) und NO-Umsätze (rechts) der vier aktivsten Katalysatoren der ersten Generation und der V <sub>1</sub> @Ti <sub>99</sub> (P)-Referenz in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von 175 °C bis 325 °C.	150
Abbildung 91: Thermogravimetrische Analyse der aufgeführten Proben des Systems (Cu <sub>0,5</sub> V <sub>0,5</sub> ) <sub>k</sub> @Ti <sub>100-k</sub> (P) von 25-1000 °C unter synthetischer Luft (links) und erste Ableitung des Massenverlusts in einem Temperaturbereich von 730-820 °C (rechts).	152
Abbildung 92: Zuordnung der kalorischen Ereignisse anhand der Aufheizkurve der trägerfreien Probe Cu <sub>50</sub> V <sub>50</sub> mittels Wärmestrom und Massenänderung in Abhängigkeit der Referenztemperatur (links) und Wärmestrom aller vermessenen Proben des Systems (Cu <sub>0,5</sub> V <sub>0,5</sub> ) <sub>k</sub> @Ti <sub>100-k</sub> (P) in Abhängigkeit der Referenztemperatur (rechts).	153
Abbildung 93: Reflexion der Proben des Systems (Cu <sub>0,5</sub> V <sub>0,5</sub> ) <sub>k</sub> @Ti <sub>100-k</sub> (P) und V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in Abhängigkeit der Wellenzahl (1100-400 cm <sup>-1</sup> ).	156
Abbildung 94: Röntgenographische Analyse (schwarz) und verfeinerte Gesamtkurve (rot) der trägerfreien Probe Cu <sub>50</sub> V <sub>50</sub> sowie Darstellung der Differenzkurve (hellblau) und Rietveldverfeinerungen der Phasen α-Cu <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , β-Cu <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Cu <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (mono- bzw. triklin) und CuV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> in einem 2θ-Bereich von 15° bis 90°.	157
Abbildung 95: Pulverdiffraktogramme der aufgeführten Proben des Systems (Cu <sub>0,5</sub> V <sub>0,5</sub> ) <sub>k</sub> @Ti <sub>100-k</sub> (P) in einem 2θ-Bereich von 15° bis 45°. Senkrechte Linien kennzeichnen Reflexe der Phase β-Cu <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (schwarz, ICSD# 23479) und der Trägermodifikationen Anatas (rot, ICSD# 202243) und Rutil (blau, ICSD# 53601).	158

- Abbildung 96: Phasenverhältnis der TiO<sub>2</sub>-Modifikationen Rutil/Anatas (links) und Kristallitgrößen der Trägermodifikationen Anatas (schwarz) und Rutil (blau) des TiO<sub>2</sub>-Trägers (rechts) nach Kalzination bei 500 °C des Systems (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>k</sub>Ti<sub>100-k</sub> (P) in Abhängigkeit der Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>-Beladung; eingeklammerte Messwerte dienen lediglich der Vollständigkeit, werden jedoch nicht in die Betrachtungen mit einbezogen. .... 160
- Abbildung 97: Farbkodierte Darstellung der konventionellen DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten des Systems (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>k</sub>@Ti<sub>100-k</sub> (P) in Abhängigkeit der Temperatur und Trägerbeladung k(Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>); schwarze Punkte geben Messpunkte wieder; Cu<sub>1,5</sub>V<sub>1,5</sub>@Ti<sub>97</sub> durch senkrechte Linie gekennzeichnet. .... 161
- Abbildung 98: Farbkodierte Darstellung des konventionellen NO-Umsatzes des Systems (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>k</sub>@Ti<sub>100-k</sub> (P) in Abhängigkeit der Temperatur und Trägerbeladung k(Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>); schwarze Punkte geben Messpunkte wieder; Cu<sub>1,5</sub>V<sub>1,5</sub>@Ti<sub>97</sub> durch senkrechte Linie gekennzeichnet. .... 162
- Abbildung 99: Konventionelle DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten bei 300 °C und mittels N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung erhaltene spezifische Oberflächen des Systems (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>k</sub>@Ti<sub>100-k</sub> (P) in Abhängigkeit der Trägerbeladung k(Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>). .... 163
- Abbildung 100: Farbkodierte auf den konventionellen NO-Umsatz normierte Umsatzdifferenzen des Systems (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>k</sub>@Ti<sub>100-k</sub> (P) in Abhängigkeit der Temperatur und Trägerbeladung k(Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>); schwarze Punkte geben Messpunkte wieder; Cu<sub>1,5</sub>V<sub>1,5</sub>@Ti<sub>97</sub> durch senkrechte Linie gekennzeichnet. .... 163
- Abbildung 101: Auftragung der konventionell erhaltenen NO-Umsätze gegen die konventionellen DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der Systeme Cr<sub>1</sub>M<sup>\*</sup><sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> (P) (M<sup>\*</sup>=Ce (oben links), Mn (unten)) und Cr<sub>1</sub>(Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> (P) (oben rechts) in einem Temperaturbereich von 175-325 °C (Messpunkt stellt jeweilige Temperatur dar); schwarz (Cr<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P)) bzw. grün (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (P)) gekennzeichnet sind die Referenzen; Pfeile geben Auskunft über die Art und Stärke des Einflusses der zusätzlichen Komponente M<sup>\*</sup> bzw. Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub> auf die Basis Cr<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub>. .... 169
- Abbildung 102: Konventionell erhaltene DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der Systeme Mn<sub>1</sub>M<sup>\*</sup><sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> (P) (M<sup>\*</sup>=Ce (oben links), Cr (oben rechts)) und Mn<sub>1</sub>(Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> (P) (unten) in Abhängigkeit der Temperatur in einem Temperaturbereich von 175-325 °C; schwarz (Mn<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P)) bzw. grün (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (P)) gekennzeichnet sind die Referenzen. .... 172
- Abbildung 103: Auf die Basis Mn<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> normierte, konventionell erhaltene, NO-NO<sub>x</sub>-Umsatzdifferenzen der Systeme Mn<sub>1</sub>(Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> (links) und Mn<sub>1</sub>Ce<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur in einem Bereich von 175-325 °C. .... 173

- Abbildung 104: Konventionell erhaltene DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der Systeme Ce<sub>1</sub>M<sub>y</sub>\*@Ti<sub>99-y</sub> (P) (M\* = Cr (oben links), Mn (unten)) und Ce<sub>1</sub>(Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> (P) (oben rechts) in Abhängigkeit der Temperatur in einem Temperaturbereich von 175-325 °C; schwarz (Ce<sub>1</sub>@Ti<sub>99</sub> (P)) bzw. grün (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (P)) gekennzeichnet sind die Referenzen. .... 174
- Abbildung 105: Konventionell erhaltene DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten des Systems Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>M<sub>y</sub>\*@Ti<sub>99-y</sub> (P) (M\* = Ce (oben links), Cr (oben rechts), Mn (unten)) in Abhängigkeit der Temperatur in einem Temperaturbereich von 175-325 °C; schwarz gekennzeichnet ist die Basis Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (P). .... 175
- Abbildung 106: Konventionell erhaltene DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten in Abhängigkeit der Temperatur (links) und NO-Umsätze gegen DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten (rechts) zwischen 175 °C und 325 °C der aktivsten Kombinationen der Systeme M<sub>1</sub>M<sub>y</sub>\*@Ti<sub>99-y</sub> (M, M\* = Ce, Cr, Mn; M ≠ M\*), M<sub>1</sub>(Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> (M = Ce, Cr, Mn) und Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>M<sub>y</sub>\*@Ti<sub>99-y</sub> (M\* = Ce, Cr, Mn); aktivste Probe der ersten Generation Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ti<sub>99</sub> (P) (schwarz). .... 176
- Abbildung 107: HT-Screeningergebnisse der Systeme (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>Ce<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> (links, Setup 2) und Ce<sub>1</sub>(Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> (rechts, Setup 3) in Abhängigkeit des Ce- bzw. Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>-Anteils bei 200 °C und 300 °C. .... 178
- Abbildung 108: Vergleich von konventionell erhaltenen NO- und NO<sub>x</sub>-Umsätzen der Systeme (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>Ce<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> (links) und Ce<sub>1</sub>(Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> (rechts) in Abhängigkeit des molaren Ce- bzw. Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>-Anteils bei 200 °C und 300 °C. .... 179
- Abbildung 109: NO-Umsatzänderung bzgl. der Referenz Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) des Systems (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>M'<sub>1</sub>@Ti<sub>98</sub> in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls M'; HT-Screeningergebnisse (Setup 3) bei 200 °C und 300 °C (oben), Summe der HT-Screeningergebnisse (unten links) und Summenergebnisse der Validierung (unten rechts) bei 200 °C und 300 °C. .... 180
- Abbildung 110: Mittels Strömungsrohr erhaltene DeNO<sub>x</sub>-Aktivitätsänderung bzgl. der Referenz Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (P), dargestellt als Summenwerte der Einzelaktivitäten bei 200 °C und 300 °C, in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls M' der Systeme (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>M'<sub>0,1</sub>@Ti<sub>98,9</sub> (links) und (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>M'<sub>1</sub>@Ti<sub>98</sub> (rechts); eingekreiste Elemente erfüllen das Kriterium von mindestens 5 % positiver Aktivitätsänderung. .... 182
- Abbildung 111: Konventionell erhaltene DeNO<sub>x</sub>-Aktivitätsänderung bzgl. der Referenz Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) der Systeme (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>M'<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> (M' = Dy (oben links), Sm (oben rechts), Tm (unten)) in Abhängigkeit des molaren M'-Gehalts bei 200 °C und 300 °C. .... 183

- Abbildung 112: Konventionell erhaltene DeNO<sub>x</sub>-Aktivitätsänderung bzgl. der Referenz Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>@Ti<sub>99</sub> (P) der Systeme (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>M'<sub>y</sub>@Ti<sub>99-y</sub> (M' = Fe (links), Mo (rechts)) in Abhängigkeit des molaren M'-Gehalts bei 200 °C und 300 °C. .... 184
- Abbildung 113: Mittels HT-Screening (Setup 3) erhaltene NO-Umsatzänderungen der Systeme Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>M'<sub>0,1</sub>@Ti<sub>96,9</sub> (P) (links) und Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>M'<sub>1</sub>@Ti<sub>96</sub> (P) (rechts) gegenüber der Referenz Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>@Ti<sub>97</sub> (P) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls M', dargestellt als Aktivitätssumme der beiden Screeningtemperaturen von 200 °C und 300 °C. .... 187
- Abbildung 114: Konventionell erhaltene DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der Systeme Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>M'<sub>0,1</sub>@Ti<sub>96,9</sub> (P) (oben) und Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>M'<sub>1</sub>@Ti<sub>96</sub> (P) (unten) bei 200 °C (links) und 300 °C (rechts). Dargestellt ist die DeNO<sub>x</sub>-Aktivitätsänderung gegenüber der Referenz Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>@Ti<sub>97</sub> (P) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls M'; man beachte die unterschiedlichen Ordinaten der beiden Systeme. .... 188
- Abbildung 115: Konventionell erhaltene DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der Systeme Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>M'<sub>0,1</sub>@Ti<sub>96,9</sub> (P) (links) und Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>M'<sub>1</sub>@Ti<sub>96</sub> (P) (rechts) als Summenergebnisse beider Reaktionstemperaturen. Dargestellt sind die DeNO<sub>x</sub>-Aktivitätsänderungen gegenüber der Referenz Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>@Ti<sub>97</sub> (P) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls M'. Durch Ellipsen gekennzeichnet sind Elemente, welche das Aktivitätskriterium (Gesamtänderung ≥ 7,5 %) erfüllen; man beachte die unterschiedlichen Ordinaten der beiden Systeme. .... 189
- Abbildung 116: Konventionelle DeNO<sub>x</sub>-Aktivitätsänderungen gegenüber der Referenz Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>@Ti<sub>97</sub> der Systeme Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>Mo<sub>z</sub>@Ti<sub>97-z</sub> (links) und Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>W<sub>z</sub>@Ti<sub>97-z</sub> (rechts) bei Variation des M'-Gehalts zwischen 0,7 mol% und 1,5 mol% mit einer Schrittweite von 0,1 mol% bei 200 °C und 300 °C. .... 189
- Abbildung 117: Farbkodierte Darstellung der konventionellen DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten in Abhängigkeit der Temperatur (175-325 °C) und Trägerbeladung (0,45-45 mol%) der auf Aeroxide P 25 (links) und Hombikat UV 100 (rechts) geträgerten (Cu<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub>Ce<sub>2</sub>W<sub>1,5</sub>)<sub>q</sub>@Ti<sub>100-4,5q</sub> (X)-Systeme; schwarze Punkte geben Messpunkte wieder. .... 191
- Abbildung 118: Röntgenographische Analyse (schwarz) und verfeinerte Gesamtkurve (rot) der trägerfreien Probe Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub> sowie Darstellung der Differenzkurve (hellblau) und Rietveldverfeinerungen der Phasen α-Ce<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, CeO<sub>2</sub>, CuWO<sub>4</sub> und CeVO<sub>4</sub> in einem 2θ-Bereich von 15° bis 90° sowie deren Massenanteile. .... 192
- Abbildung 119: Wärmestrom und Massenverlust der trägerfreien Probe Cu<sub>1</sub>V<sub>1</sub>Ce<sub>4</sub>W<sub>3</sub> unter synthetischer Luft in Abhängigkeit der Referenztemperatur von 25 °C bis 1000 °C. .... 193

- Abbildung 120: Farbkodierte Darstellung der konventionellen normierten Umsatzdifferenzen in Abhängigkeit der Temperatur (175-325 °C) und Trägerbeladung (0,45-45 mol%) der auf Aeroxide P 25 (links) und Hombikat UV 100 (rechts) geträgerten  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_{1,5})_q@\text{Ti}_{100-4,5q}$  (X)-Systeme; schwarze Punkte geben Messpunkte wieder. .... 194
- Abbildung 121: Farbkodierte Darstellung der konventionellen  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur (175-325 °C) und Trägerbeladung (0,45-45 mol%) der auf Aeroxide P 25 (links) und Hombikat UV 100 (rechts) geträgerten  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_{1,5})_q@\text{Ti}_{100-4,5q}$  (X)-Systeme; schwarze Punkte geben Messpunkte wieder. .... 195
- Abbildung 122: Farbkodierte Darstellung des konventionellen Reduktionsmittelverbrauchs (RMV) in Abhängigkeit der Temperatur (175-325 °C) und Trägerbeladung (0,45-45 mol%) der auf Aeroxide P 25 (links) und Hombikat UV 100 (rechts) geträgerten  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_{1,5})_q@\text{Ti}_{100-4,5q}$  (X)-Systeme; schwarze Punkte geben Messpunkte wieder. .... 195
- Abbildung 123: Vergleich der beiden aktivsten Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (P) (rot) und  $\text{Cu}_{1,5}\text{V}_{1,5}\text{Ce}_6\text{W}_{4,5}@\text{Ti}_{86,5}$  (H) (schwarz) der Beladungsreihen bzgl. konventionellem  $\text{NO}$ - (links) und  $\text{NO}_x$ -Umsatz (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von 175 °C bis 325 °C. .... 196
- Abbildung 124: Darstellung der konventionellen  $\text{NO}$ - (links) und  $\text{NO}_x$ -Umsätze (rechts) des neu entwickelten Katalysators  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (P) sowie der Referenzen  $\text{V}_{0,1}\text{Ce}_{5,12}\text{W}_{2,28}@\text{Ti}_{92,5}$  (P), Cu-ZSM-5, IRZ 1 und IRZ 2 in Abhängigkeit der Temperatur über einen Bereich von 175 °C bis 325 °C. .... 197
- Abbildung 125: Molares, schematisch dargestelltes, quasi-quaternäres Zusammensetzungsdiagramm der Komponenten Ce, Cu, V und W; als schwarze Punkte dargestellt sind die trägerfreien Zusammensetzungen der aktivsten Proben einer jeweiligen Katalysatorgeneration sowie die Zusammensetzung nach Chen *et al.*; sowohl der jeweilig tatsächlich durchgeführte Optimierungspfad von Generation zu Generation (rote Zahlen und rote Pfeile) als auch mögliche bzw. nicht verfolgte Pfade (gestrichelte farbige Pfeile) sind illustriert; a) und b) stellen Zusammensetzungsbereiche bzw. -punkte dar (Näheres siehe Text). .... 198
- Abbildung 126: Fortschritt der katalytischen Aktivität und Einfluss der jeweiligen neu eingesetzten Komponente bei den Proben  $\text{V}_1@\text{Ti}_{99}$  (P),  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@\text{Ti}_{99}$  (P),  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2@\text{Ti}_{97}$  (P) und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (P); dargestellt sind  $\text{NO}$ - (Quadrate) und  $\text{NO}_x$ -Umsätze (Dreiecke) des jeweiligen Katalysators über einen Temperaturbereich von 175 °C bis 325 °C. .... 199
- Abbildung 127: Vergleich der Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  (schwarz),  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  (rot) und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (blau) unter Standardbedingungen; konventionelle  $\text{NO}$ - (links) und  $\text{NH}_3$ -Umsätze (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von 125 °C bis 375 °C. .... 202

- Abbildung 128: Vergleich der konventionell erhaltenen katalytischen Aktivität der Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  (oben links),  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  (oben rechts) und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (unten) bei unterschiedlichen Gasgeschwindigkeiten (GHSV:  $42441 \text{ h}^{-1}$  (schwarz),  $84883 \text{ h}^{-1}$  (rot),  $127323 \text{ h}^{-1}$  (blau)); dargestellt sind  $\text{DeNO}_x$ -Aktivitäten in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von  $125 \text{ °C}$  bis  $375 \text{ °C}$ . ..... 204
- Abbildung 129: Vergleich der konventionell erhaltenen katalytischen Aktivität der Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  (oben links),  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  (oben rechts) und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (unten) bei unterschiedlichen Sauerstoffgehalten (3 Vol% (schwarz), 8 Vol% (rot), 12 Vol% (blau)); dargestellt sind  $\text{DeNO}_x$ -Aktivitäten in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von  $125 \text{ °C}$  bis  $375 \text{ °C}$ . ..... 206
- Abbildung 130: Vergleich der konventionell erhaltenen katalytischen Aktivität der Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  (oben links),  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  (oben rechts) und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (unten) bei unterschiedlichen Wasserdampfgehalten (0 Vol% (grün), 3 Vol% (schwarz), 8 Vol% (rot), 12 Vol% (blau)); dargestellt sind  $\text{DeNO}_x$ -Aktivitäten in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von  $125 \text{ °C}$  bis  $375 \text{ °C}$ . ..... 207
- Abbildung 131: Vergleich der konventionell erhaltenen Langzeitstabilität des Systems  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  unter wasserfreien (rot) und wasserhaltigen (8 Vol%  $\text{H}_2\text{O}$ ; schwarz) Bedingungen bei  $325 \text{ °C}$  über einen Zeitraum von 160 Stunden. .... 209
- Abbildung 132: Vergleich der konventionell erhaltenen katalytischen Aktivität der Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  (oben links),  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  (oben rechts) und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (unten) bei einem stöchiometrischen Verhältnis von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}$  (rot), einem Überschuss an  $\text{NH}_3$  (blau) und  $\text{NH}_3$ -Defizit (schwarz) von jeweils 75 vppm; dargestellt sind  $\text{DeNO}_x$ -Aktivitäten in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von  $125 \text{ °C}$  bis  $375 \text{ °C}$ . ..... 210
- Abbildung 133: Vergleich der konventionell erhaltenen katalytischen Aktivität der Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  (schwarz),  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  (rot) und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (blau) bei einer Gesamtkonzentration an  $\text{NO}_x$  von 1000 vppm und einem  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Verhältnis von 3:1 (links) und 1:3 (rechts); dargestellt sind  $\text{DeNO}_x$ -Aktivitäten in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von  $175 \text{ °C}$  bis  $375 \text{ °C}$ . ..... 212
- Abbildung 134: Vergleich der konventionell erhaltenen katalytischen Aktivität der Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  (schwarz),  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  (rot) und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (blau) bzgl. der Oxidation von  $\text{NH}_3$ ; dargestellt ist der  $\text{NH}_3$ -Umsatz in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von  $125 \text{ °C}$  bis  $375 \text{ °C}$ . ..... 214

- Abbildung 135: Konventionell erhaltene Konzentrationsverläufe der Analyten und Produktspektren der Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  (oben links),  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  (oben rechts) und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (unten) in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von 125 °C bis 375 °C bei der katalytischen Oxidation von  $\text{NH}_3$ . ..... 215
- Abbildung 136: Vergleich der konventionell erhaltenen katalytischen Aktivität der Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  (schwarz),  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  (rot) und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (blau) bzgl. der NO-Zersetzung in  $\text{NH}_3$ -freier Gasatmosphäre; dargestellt ist der NO-Umsatz in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von 125 °C bis 375 °C. .... 216
- Abbildung 137: Vergleich der konventionell erhaltenen katalytischen Aktivität der Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1@\text{Ti}_{98}$  (schwarz),  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@\text{Ti}_{94}$  (rot) und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@\text{Ti}_{91}$  (blau) bzgl. der Fast-SCR-Reaktion; dargestellt ist die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität in Abhängigkeit der Temperatur über einen Temperaturbereich von 175 °C bis 375 °C. .... 217
- Abbildung 138: Bestimmung der Regressionsgeradengleichung des Signalabfalls der Originalmesswerte (links) und die über die Geradengleichung korrigierten Messwerte (rechts) zur Darstellung der ortsabhängigen Analytkonzentration (siehe Abbildung 43); Wertesozillationen sind auf Undichtigkeiten des *HT*-Screeningtools begründet (siehe Kapitel 3.2.2). .. 233
- Abbildung 139: Vergleich der konventionell erhaltenen NO- (schwarz) und NO<sub>x</sub>-Umsätze (rot) der Probe  $\text{Cr}_1@\text{Ti}_{99}$  (P) in Abhängigkeit der Temperatur zwischen 175 °C und 325 °C. .... 233
- Abbildung 140: Vergleich der konventionell erhaltenen NO-Umsätze der Proben  $\text{Cr}_1(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_2@\text{Ti}_{97}$  (P) (rot) und  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@\text{Ti}_{99}$  (P) (schwarz) in Abhängigkeit der Temperatur zwischen 175 °C und 325 °C. .... 233
- Abbildung 141: Vergleich der konventionell erhaltene NO-Umsätze des Systems  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_1\text{Cr}_y@\text{Ti}_{99-y}$  (P) in Abhängigkeit der Temperatur zwischen 175 °C und 325 °C. .... 234
- Abbildung 142: Konventionell erhaltene NO- (blau) bzw. NO<sub>x</sub>-Umsatzänderungen (rot) der Systeme  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{M}'_{0,1}@\text{Ti}_{98,9}$  (P) (oben) und  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{M}'_1@\text{Ti}_{98}$  (P) (unten) gegenüber der Referenz  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@\text{Ti}_{99}$  (P) bei 200 °C (links) und 300 °C (rechts) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls M'; man beachte die unterschiedlichen Ordinaten. .... 234
- Abbildung 143: Konventionell erhaltene NO- (blau) bzw. NO<sub>x</sub>-Umsatzänderungen (rot) der Systeme  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{M}''_{0,1}@\text{Ti}_{96,9}$  (P) (oben) und  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{M}''_1@\text{Ti}_{96}$  (P) (unten) gegenüber der Referenz  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2@\text{Ti}_{97}$  (P) bei 200 °C (links) und 300 °C (rechts) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls M''; man beachte die unterschiedlichen Ordinaten. .... 235

- Abbildung 144: Vergleich der drei aktivsten Proben der dritten Generation  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_{1,5}@Ti_{95,5}$  (P) (schwarz),  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{Mo}_{1,5}@Ti_{95,5}$  (P) (rot) und  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{Mo}_{1,2}@Ti_{95,8}$  (P) (blau) bzgl. der konventionellen  $\text{DeNO}_x$ -Aktivität in einem Temperaturbereich von 175 °C bis 325 °C..... 235
- Abbildung 145: Pulverdiffraktogramme der Beladungsreihe  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_{1,5})_q@Ti_{100-4,5q}$  (X) in einem 2 $\theta$ -Bereich von 15° bis 45°. Senkrechte Linien zeigen Reflexe der Phasen  $\alpha\text{-Ce}_2\text{WO}_6$  (grün),  $\text{CuWO}_4$  (blau),  $\text{CeVO}_4$  (rot) und  $\text{CeO}_2$  (schwarz), welche durch Rietveldverfeinerung der trägerfreien Probe erhalten wurden, sowie Reflexe der  $\text{TiO}_2$ -Modifikationen Anatas (magenta, ICSD# 202243) und Rutil (braun, ICSD# 53601)..... 236
- Abbildung 146: Vergleich der konventionell erhaltenen NO-Umsätze der Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@Ti_{91}$  (P), welche dem Syntheseansatz der Beladungsreihe (siehe 3.9.1.2) bzw. dem hochskalierten Ansatz (siehe 3.9.2) entstammen, in Abhängigkeit der Temperatur zwischen 175 °C und 325 °C. .... 236
- Abbildung 147: Vergleich der konventionell erhaltenen NO-Umsätze von  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ce}_2)_k@Ti_{100-3k}$  (P) bzw.  $(\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5})_k@Ti_{100-k}$  (P) mit  $k=1$  bzw.  $k=2$  in einem Temperaturbereich von 175 °C bis 325 °C..... 236
- Abbildung 148: Konzentrationsverläufe der Analyten  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  bei Blindmessung im Strömungsrohrreaktor in Abhängigkeit der Temperatur von 125 °C bis 375 °C bei Variation der GHSV (oben links), des  $\text{O}_2$ - (oben rechts),  $\text{H}_2\text{O}$ - (unten links) und  $\text{NH}_3$ -Gehalts (unten rechts). .... 237
- Abbildung 149: Analytkonzentrationen von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  bei Blindmessung im Strömungsrohrreaktor in Abhängigkeit der Temperatur von 175 °C bis 375 °C bei einem  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Verhältnis von 3:1 (schwarz, 750 vppm  $\text{NO}/250$  vppm  $\text{NO}_2$ ) bzw. 1:3 (rot, 250 vppm  $\text{NO}/750$  vppm  $\text{NO}_2$ ). .... 237
- Abbildung 150: Konventionelle katalytische Umsätze der Reaktanden  $\text{NH}_3$  (links),  $\text{NO}$  (rechts) und  $\text{NO}_2$  (unten) der Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1@Ti_{98}$  (schwarz)  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@Ti_{94}$  (rot) und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@Ti_{91}$  (blau) in Abhängigkeit der Temperatur von 175 °C bis 375 °C unter Fast-SCR-Bedingungen. .... 238
- Abbildung 151: Berechnete konventionelle  $\text{NO}_x$ -Ausbeute (links) und  $\text{N}_2$ -Selektivität (rechts) der Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1@Ti_{98}$  (schwarz)  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@Ti_{94}$  (rot) und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@Ti_{91}$  (blau) in Abhängigkeit der Temperatur von 125 °C bis 375 °C bei der katalytischen Oxidation von  $\text{NH}_3$  unter der Annahme einer ausschließlichen Bildung von  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$  ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Bestimmung durch Aufstellen einer N-Bilanz, aufgrund der verwendeten Analysetechnik, nicht möglich). .... 238

Abbildung 152: Konventionelle katalytische Umsätze der Reaktanden  $\text{NH}_3$  (oben),  $\text{NO}$  (Mitte) und  $\text{NO}_2$  (unten) der Proben  $\text{Cu}_1\text{V}_1@Ti_{98}$  (schwarz)  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4@Ti_{94}$  (rot) und  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@Ti_{91}$  (blau) in Abhängigkeit der Temperatur von  $175\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $375\text{ }^\circ\text{C}$  bei einem  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Verhältnis von 3:1 (links) und 1:3 (rechts)..... 239

Abbildung 153: Darstellung der Arrhenius-Plots (Standard-SCR-Reaktion) bei konventionellen GHSV von 42441, 84883 bzw.  $127323\text{ h}^{-1}$  über einen Temperaturbereich von  $125\text{-}375\text{ }^\circ\text{C}$  am Beispiel des Katalysators  $\text{Cu}_1\text{V}_1\text{Ce}_4\text{W}_3@Ti_{91}$ ; gezeigt sind durch Filmdiffusion und Reaktion kontrollierte Bereiche sowie die Abnahme von  $\ln(k_{\text{eff}})$  durch die Bildung zusätzlicher Mengen  $\text{NO}$  begründet durch die  $\text{NH}_3$ -Oxidation. .... 240

## 6.7 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Entwicklung der Abgasgrenzwerte für Dieselfahrzeuge im PKW-Bereich innerhalb der EU. ....	3
Tabelle 2: Monomere und dimere Oxide des Stickstoffs und seine Oxidationszahlen. <sup>[27, 28]</sup> .....	3
Tabelle 3: Vor- und Nachteile der einzelnen (katalytischen) Abgasnachbehandlungsstrategien für NO <sub>x</sub> -Emissionen im mobilen Sektor und deren Anwendung bei ausgewählten Automobilherstellern. <sup>[235-240]</sup> .....	22
Tabelle 4: Ausgewählte vorgeschlagene Reaktandenspezies, Intermediate und Aktivzentren in unterschiedlichen Mechanismen für die Standard-SCR-Reaktion an V-basierten Katalysatoren nach Busca <i>et al.</i> <sup>[286]</sup> .....	28
Tabelle 5: Molare Anteile, Stoffmengen und Volumina bzw. Massen der Komponenten A, B, C, D und T bei der Synthese einer typischen Probenzusammensetzung von A <sub>0,5</sub> B <sub>0,5</sub> C <sub>2</sub> D <sub>1,5</sub> @T <sub>95,5</sub> . ....	52
Tabelle 6: Erklärung der allgemeinen Kodierung und Nomenklatur der Referenzproben durch Angabe der Zusammensetzung und Beschreibung der Systeme. ....	53
Tabelle 7: Eingesetzte Volumina der CuV-Präkursorlösung (V <sub>CuV-Lsg</sub> ) und Massen des TiO <sub>2</sub> -Trägers Aeroxide P 25 (m <sub>Ti</sub> ) zur Darstellung der Beladungsreihe (Cu <sub>0,5</sub> V <sub>0,5</sub> ) <sub>k</sub> @Ti <sub>100-k</sub> (P). ....	54
Tabelle 8: Eingesetzte Volumina der einzelnen Präkursorlösungen (V <sub>Lsgen</sub> ) und Masse des jeweilig verwendeten TiO <sub>2</sub> -Trägers (m <sub>Ti</sub> ) zur Darstellung der Beladungsreihen (Cu <sub>0,5</sub> V <sub>0,5</sub> Ce <sub>2</sub> W <sub>1,5</sub> ) <sub>q</sub> @Ti <sub>100-4,5q</sub> (P) und (Cu <sub>0,5</sub> V <sub>0,5</sub> Ce <sub>2</sub> W <sub>1,5</sub> ) <sub>q</sub> @Ti <sub>100-4,5q</sub> (H). ....	55
Tabelle 9: Eingesetzte Volumina der CuV-, Ce- und W-Präkursorlösungen (V <sub>i</sub> ) und Masse des verwendeten TiO <sub>2</sub> -Trägers Aeroxide P 25 (m <sub>Ti</sub> ). ....	55
Tabelle 10: Volumen- (GHSV) und massenbezogene bzgl. NO (WHSV <sub>NO</sub> ) Gasgeschwindigkeiten bei Volumenströmen von 20 ml/min, 40 ml/min und 60 ml/min. ....	69
Tabelle 11: Für die Kalibration gewählte Wellenzahlenbereiche und Datenvorbehandlungen für die Analyten NH <sub>3</sub> , NO, NO <sub>2</sub> und N <sub>2</sub> O. ....	91
Tabelle 12: Flächendifferenz zwischen Abkühl- und Aufheizkurve bei Ausbildung einer Hysteresefläche der in Abbildung 80 (unten) dargestellten Proben. ....	133
Tabelle 13: Mittels HT-Screening (Setup 1) bestimmte Qualität und Quantität des jeweiligen Promotoreinflusses gegenüber der promotorfreien Probe M <sub>0,5</sub> V <sub>0,5</sub> @Ti <sub>99</sub> (P) in Abhängigkeit des eingesetzten Elementes M und Promotors Pro (Pro=Mo, W) bei 200 °C und 300 °C (Spalten 1-5) nach dem Grenzkriterium ΔDeNO <sub>x</sub> und vorteiliges Promotorelement bei 200 °C bzw. 300 °C (Spalten 6-7). ....	137

Tabelle 14: Darstellung der Auswahl der aus den <i>HT</i> -Screenings (Setup 1) als aktiv identifizierten Proben $M_{0,5}V_{0,5}Pro_2@Ti_{97}$ (P) in Abhängigkeit des eingesetzten Metalls M und Promotors Pro (Pro=Mo, W) bei 200 °C und 300 °C. Kriterienerfüllung mit „o“, andernfalls mit „x“ gekennzeichnet. ....	138
Tabelle 15: Gegenüberstellung der Ergebnisse aus Validierung und <i>HT</i> -Screening (Setup 1) bzgl. des Promotoreinflusses bei 200 °C und 300 °C nach dem Grenzkriterium $\Delta DeNO_x$ ; „k.A.“ und leere Zellen stellen konventionell nicht gemessene promotorfreie bzw. promovierte Proben dar. ....	139
Tabelle 16: Zuordnung der Schwingungsmodi, Wellenzahlen und Signalstärke zu den jeweiligen Struktureinheiten bzgl. der trägerfreien Probe $Cu_{50}V_{50}$ . <sup>[495, 498, 500, 501]</sup> .....	155
Tabelle 17: Ergebnisse der ICP-OES-Messungen des Systems $(Cu_{0,5}V_{0,5})_kTi_{100-k}$ (P) mit Beladungen von k=0,1-10. Darstellung der Istanteile (Cu, V, Ti), Summe der Imprägnationsmittel (Cu+V) und dem Verhältnis der beiden Imprägnationsmittel (Cu/V) sowie deren Fehler $\Delta(Cu+V)$ bzw. $\Delta(Cu/V)$ . ....	158
Tabelle 18: Durch Rietveldverfeinerung bestimmte kristalline Phasenanteile der enthaltenen Phasen und Kristallitgrößen von $\beta-Cu_2V_2O_7$ der trägerfreien Probe und geträgerten Proben des Systems $(Cu_{0,5}V_{0,5})_kTi_{100-k}$ (P) in Abhängigkeit der Beladung. „t- $Cu_3V_2O_8$ “ und „m- $Cu_3V_2O_8$ “ entsprechen der triklinen bzw. monoklinen Phase von $Cu_3V_2O_8$ ; eingeklammerte Kristallitgröße wird nicht zur Betrachtung herangezogen. ....	159
Tabelle 19: Berechnete Anzahl an theoretischen $\beta-Cu_2V_2O_7$ -Lagen des Systems $(Cu_{0,5}V_{0,5})_k@Ti_{100-k}$ (P) für k-Werte von 0,5-6 unter Verwendung der modifizierten Gleichung (63) bzw. Gleichung (64) in Abhängigkeit der $Cu_{0,5}V_{0,5}$ -Beladung; die Werte wurden unter Zuhilfenahme der spezifischen Oberfläche der geträgerten Proben ( $N_{...CuV}$ ) bzw. des reinen nicht imprägnierten Trägers ( $N_{...CuV,T}$ ) berechnet; Werte in Klammern stellen Werte unter Annahme eines linearen Verlaufs der spezifischen Oberfläche bei den Beladungen k=5 und k=6 dar. Grau hervorgehoben sind Werte einer annähernd vollständigen Monolage.....	166
Tabelle 20: $T_{50}$ - und $T_{90}$ -Werte des Katalysators $Cu_1V_1Ce_4W_3@Ti_{91}$ sowie $\Delta T_{50}$ , $\Delta T_{90}$ -Werte der Katalysatoren $Cu_1V_1@Ti_{98}$ und $Cu_1V_1Ce_4@Ti_{94}$ bei GHSV von 42441 h <sup>-1</sup> , 84883 h <sup>-1</sup> und 127324 h <sup>-1</sup> . ....	205
Tabelle 21: Gasmischungen zur multivariaten Kalibration des FT-IR-Spektrometers unter Verwendung einer Auflösung von 4 cm <sup>-1</sup> (Kalibration 1). ....	227
Tabelle 22: Proben der Einzelgase zur multivariaten Kalibration des FT-IR-Spektrometers unter Verwendung einer Auflösung von 0,5 cm <sup>-1</sup> (Kalibration 2-4). ....	228
Tabelle 23: Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen ( $R_{WP}$ -Wert: 2,316) der Phasen $\beta-Cu_2V_2O_7$ , t- $Cu_3V_2O_8$ , m- $Cu_3V_2O_8$ , $CuV_2O_6$ und $\alpha-Cu_2V_2O_7$ der trägerfreien Probe $Cu_{50}V_{50}$ ; Gitterparameter (GP) a, b und c, die Winkel $\alpha$ , $\beta$ und $\gamma$ sowie die Kristallitgrößen (KG). ....	232

Tabelle 24: Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen ( $R_{WP}$ -Wert: 4,284) der Phasen $CuWO_4$ , $\alpha-Ce_2WO_6$ , $CeVO_4$ und $CeO_2$ der trägerfreien Probe $Cu_1V_1Ce_4W_3$ ; Gitterparameter (GP) a, b und c, die Winkel $\alpha$ , $\beta$ und $\gamma$ sowie die Kristallitgrößen (KG). .....	232
Tabelle 25: Auflistung der zur Synthese verwendeten Chemikalien und der für die Kalibrierung und Messung benötigten Prüf- und Reingase. ....	241
Tabelle 26: Auflistung verwendeter Geräte, Arbeitsmaterialien sowie Bauteile zur Synthese, Probenvorbereitung und zum Aufbau wie auch zur Optimierung der Strömungsrohrapparatur bzw. des Screeningsystems. ....	243
Tabelle 27: Auflistung verwendeter Fremdsoftware und eigens programmierter Software.....	245
Tabelle 28: Auflistung der verwendeten Wortabkürzungen, Symbole, Formelzeichen und Einheiten.....	246

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] A. Chaloulakou, I. Mavroidis, I. Gavriil, *Atmos Environ* **2008**, *42*, 454-465.
- [2] S. D. Ghude, R. J. Van der A, G. Beig, S. Fadnavis, S. D. Polade, *Environ Pollut* **2009**, *157*, 1873-1878.
- [3] L. Emberson, M. R. Ashmore, F. Murray, *Air Pollution Impacts on Crops and Forests: A Global Assessment*, Imperial College Press, London, **2003**.
- [4] K. Skalska, J. S. Miller, S. Ledakowicz, *Sci Total Environ* **2010**, *408*, 3976-3989.
- [5] J. Bender, H. J. Weigel, *Agron Sustain Dev* **2011**, *31*, 81-89.
- [6] P. Brijesh, S. Sreedhara, *Int J Auto Tech-Kor* **2013**, *14*, 195-206.
- [7] European Environmental Agency, *Technical report 8/2012 - European Union emission inventory report 1990–2010 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP)*, **2012**.
- [8] Y. B. Zeldovich, *Acta Physicochimica* **1946**, *21*, 577-628.
- [9] G. A. Lavoie, J. B. Heywood, J. C. Keck, *Combustion Science and Technology* **1970**, *1*, 313-326.
- [10] C. P. Fenimore, *13th International Symposium on Combustion*, Pittsburgh, **1971**, 373-380.
- [11] S. Brandenberger, O. Krocher, A. Tissler, R. Althoff, *Catal Rev* **2008**, *50*, 492-531.
- [12] <http://www.kba.de>, aufgerufen am 28.08.2015.
- [13] F. Basile, G. Fomasari, A. Grimandi, M. Livi, A. Vaccari, *Appl Catal B-Environ* **2006**, *69*, 58-64.
- [14] J. E. Parks, *Science* **2010**, *327*, 1584-1585.
- [15] Q. Wang, J. H. Sohn, J. S. Chung, *Appl Catal B-Environ* **2009**, *89*, 97-103.
- [16] G. P. Merker, C. Schwarz, R. Teichmann, *Grundlagen Verbrennungsmotoren - Funktionsweise, Simulation, Messtechnik*, 6. Auflage, Vieweg+Teubner, Berlin, **2012**.
- [17] G. Liu, P. X. Gao, *Catal Sci Technol* **2011**, *1*, 552-568.
- [18] M. Kohler, U. Corsmeier, U. Vogt, B. Vogel, *Atmospheric Environment* **2005**, *39*, 5665-5684.

- [19] Europäisches Parlament und Europäischer Rat, *Richtlinie 91/441/EWG*, **1991**.
- [20] Europäisches Parlament und Europäischer Rat, *Richtlinie 93/59/EWG*, **1993**.
- [21] Europäisches Parlament und Europäischer Rat, *Richtlinie 94/12/EG*, **1994**.
- [22] Europäisches Parlament und Europäischer Rat, *Richtlinie 96/69/EG*, **1996**.
- [23] Europäisches Parlament und Europäischer Rat, *Richtlinie 98/69/EG*, **1998**.
- [24] Europäisches Parlament und Europäischer Rat, *Richtlinie 2001/80/EC*, **2001**.
- [25] Europäisches Parlament und Europäischer Rat, *Verordnung 715/2007*, **2007**.
- [26] Europäisches Parlament und Europäischer Rat, *Verordnung 692/2008*, **2008**.
- [27] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie, 7. Auflage*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [28] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [29] C. Decock, J. Six, *Agr Ecosyst Environ* **2013**, *165*, 141-150.
- [30] United Nations, *Convention on Climate Change Kyoto*, **1997**.
- [31] E. Ryabenko, *Nitrogen Isotopes in the Atlantic and Pacific Oxygen Minimum Zones*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel (Kiel), **2011**.
- [32] M. Prather, D. Ehhalt, F. Dentener, R. G. Derwent, E. Dlugokencky, E. Holland, I. S. A. Isaksen, J. Katima, V. Kirchhoff, P. Matson, P. Midgley, M. Wang, *Atmospheric Chemistry and Greenhouse Gases in Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, **2001**.
- [33] D. J. Wuebbles, *Science* **2009**, *326*, 56-57.
- [34] P. Forster, V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D. W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D. C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz, R. Van Dorland, *Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing in Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, **2007**.
- [35] A. R. Ravishankara, J. S. Daniel, R. W. Portmann, *Science* **2009**, *326*, 123-125.

- [36] H. W. Vohr, *Toxikologie: Band 2 - Toxikologie der Stoffe*, Wiley VCH, Weinheim, **2012**.
- [37] J. D. Young, J. W. Sear, E. M. Valvini, *Brit J Anaesth* **1996**, *76*, 652-656.
- [38] W. Ostwald, Patent GB190208300A, **1903**.
- [39] K. J. Hargreaves, D. Fowler, R. L. Storetonwest, J. H. Duyzer, *Environ Pollut* **1992**, *75*, 53-59.
- [40] H. S. Johnston, H. J. Crosby, *J Chem Phys* **1951**, *19*, 799-799.
- [41] J. Moan, A. Dahlback, *British Journal of Cancer* **1992**, *65*, 916-921.
- [42] R. W. Portmann, J. S. Daniel, A. R. Ravishankara, *Philos T R Soc B* **2012**, *367*, 1256-1264.
- [43] <http://www.lfu.bayern.de>, aufgerufen am 18.06.2013.
- [44] W. P. L. Carter, A. C. Lloyd, J. L. Sprung, J. N. Pitts, *Int J Chem Kinet* **1979**, *11*, 45-101.
- [45] R. Atkinson, W. P. L. Carter, K. R. Darnall, A. M. Winer, J. N. Pitts, *Int J Chem Kinet* **1980**, *12*, 779-836.
- [46] J. Rassow, R. Deutzmann, R. Netzker, K. Hauser, *Duale Reihe Biochemie, 3. Auflage*, Thieme, Stuttgart, **2012**.
- [47] W. H. Gibson, F. J. Roughton, *The Journal of physiology* **1957**, *136*, 507-524.
- [48] I. Willmann, H. Egli-Brož, *Ökologie: Einführung in die Wechselwirkung zwischen Mensch und Natur: Lerntext, Aufgaben mit Lösungen und Kurztheorie, 2. Auflage*, Compendio Bildungsmedien, Zürich, **2010**.
- [49] R. Benedix, *Bauchemie: Einführung in die Chemie für Bauingenieure und Architekten, 6. Auflage*, Springer Fachmedien, Wiesbaden, **2015**.
- [50] G. T. Kalghatgi, *Int J Engine Res* **2014**, *15*, 383-398.
- [51] Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V., *DGMK Forschungsbericht 502-1 - Zusammensetzung von Ottokraftstoffen aus deutschen Raffinerien*, **2003**.
- [52] Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V., *DGMK Forschungsbericht 583 - Zusammensetzung von Diesekraftstoffen aus deutschen Raffinerien*, **2002**.

- [53] T. Javed, E. F. Nasir, E. T. Es-sebbar, A. Farooq, *Fuel* **2015**, *140*, 201-208.
- [54] P. L. Perez, A. L. Boehman, *Energ Fuel* **2012**, *26*, 6106-6117.
- [55] American Society for Testing and Materials International, *ASTM D613-10a - Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil*, **2010**.
- [56] C. R. Souza, A. H. Silva, N. Nagata, J. L. T. Ribas, F. Simonelli, A. Barison, *Energ Fuel* **2014**, *28*, 4958-4962.
- [57] J. Y. Xin, D. X. Yan, O. Ayodele, Z. Zhang, X. M. Lu, S. J. Zhang, *Green Chem* **2015**, *17*, 1065-1070.
- [58] W. Q. Han, C. D. Yao, *Fuel* **2015**, *150*, 29-40.
- [59] <http://www.aral.de>, aufgerufen am 07.09.2015.
- [60] <http://www.chemieunterricht.de>, aufgerufen am 12.08.2015.
- [61] M. V. Twigg, *Johnson Matthey Technology Review* **2015**, *59*, 221-232.
- [62] S. Roy, A. Baiker, *Chem Rev* **2009**, *109*, 4054-4091.
- [63] R. K. Rajput, *Internal Combustion Engines, 1. Auflage*, Laxmi Publications, Neu-Delhi, **2005**.
- [64] J. Heywood, *Internal Combustion Engine Fundamentals, 1. Auflage*, McGraw-Hill Education, New York, **1988**.
- [65] N.-H. Huynh, *Untersuchungen über die räumliche Flammenausbreitung bei Dieselmotoren mit direkter Einspritzung*, Dissertation, RWTH Aachen (Aachen), **1987**.
- [66] U. Reuter, *Kammerversuche zur dieselmotorischen Einspritzung*, Dissertation, RWTH Aachen (Aachen), **1989**.
- [67] B. Higgins, D. Siebers, A. Aradi, *SAE Technical Paper* **2000**, 2000-01-0940.
- [68] F. Pischinger, Sonderforschungsbereich 224, *Abschlussbericht SFB 224 „Motorische Verbrennung“*, **2001**.
- [69] R. M. Heck, R. J. Farrauto, *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1995**.
- [70] R. D. Clayton, M. P. Harold, V. Balakotaiah, *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *84*, 616-630.

- [71] L. Landong, C. Jixin, Z. Shujuan, Z. Fuxiang, G. Najia, W. Tianyou, L. Shuliang, *Environ Sci Technol* **2005**, 39, 2841-2847.
- [72] E. Scheid, H. Xu, U. Reuter, Sonderforschungsbereich 224, *Abschlussbericht SFB 224 „Motorische Verbrennung“*, **1988**.
- [73] R. M. Heck, R. J. Farrauto, *Applied Catalysis A: General* **2001**, 221, 443-457.
- [74] O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt, *Chem-Ing-Tech* **2013**, 85, 595-617.
- [75] International Organization for Standardization, *EN ISO 8178 - Exhaust emission measurement - Part 1: Test-bed measurement of gaseous and particulate exhaust emissions*, **2007**.
- [76] R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, *Fundamentals of Air Pollution Engineering*, 2. Auflage, Dover Publications, New York, **2012**.
- [77] F. Tao, R. D. Reitz, D. E. Foster, Y. Liu, *International Journal of Thermal Sciences* **2009**, 48, 1223-1234.
- [78] F. Tao, Y. Liu, B. H. Rempel-Ewert, D. E. Foster, R. D. Reitz, D. Choi, P. C. Miles, *SAE Technical Paper* **2005**, 2005-01-0121, 93-113.
- [79] A. Fusco, Knox-Kelecy, A. L., Foster, D. E., *International Symposium COMODIA 94*, **1994**, 571-576.
- [80] J. Nagle, R. F. Strickland-Constable, *5th Conference on Carbon*, **1962**, 154-164.
- [81] K. G. Neoh, *Soot Burnout in Flames*, Dissertation, MIT (Massachusetts), **1976**.
- [82] P. Belardini, C. Bertori, M. C. Cameretti, N. Del Giacomo, *International Symposium COMODIA 94*, **1994**, 315-323.
- [83] J. E. Dec, *SAE Technical Paper* **1997**, 970873, 223-252.
- [84] F. Pischinger, U. Reuter, E. Scheid, *J Eng Gas Turb Power* **1988**, 110, 399-404.
- [85] U. G. Riegler, *Berechnung der Verbrennung und der Schadstoffbildung in Ottomotoren unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen*, Dissertation, Universität Stuttgart (Stuttgart), **1999**.
- [86] D. L. Baulch, C. T. Bowman, C. J. Cobos, R. A. Cox, T. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, D. Stocker, J. Troe, W. Tsang, R. W. Walker, J. Warnatz, *J Phys Chem Ref Data* **2005**, 34, 757-1397.

- [87] D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, P. Frank, G. Hayman, T. Just, J. A. Kerr, T. Murrells, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker, J. Warnatz, *J Phys Chem Ref Data* **1994**, *23*, 847-1033.
- [88] K. Pattas, *Motortechnische Zeitschrift* **1973**, *34*, 397-404.
- [89] R. R. Raine, C. R. Stone, J. Gould, *Combust Flame* **1995**, *102*, 241-255.
- [90] J. A. Miller, The Combustion Institute, *26th International Symposium on Combustion*, Pittsburgh, **1996**.
- [91] J. A. Miller, C. T. Bowman, *Prog Energ Combust* **1989**, *15*, 287-338.
- [92] J. A. Sutton, B. A. Williams, J. W. Fleming, *Combust Flame* **2008**, *153*, 465-478.
- [93] J. A. Sutton, J. W. Fleming, *Combust Flame* **2008**, *154*, 630-636.
- [94] L. V. Moskaleva, W. S. Xia, M. C. Lin, *Chem Phys Lett* **2000**, *331*, 269-277.
- [95] Q. Cui, K. Morokuma, J. M. Bowman, S. J. Klippenstein, *J Chem Phys* **1999**, *110*, 9469-9482.
- [96] P. Glarborg, M. U. Alzueta, K. Dam-Johansen, J. A. Miller, *Combust Flame* **1998**, *115*, 1-27.
- [97] P. Amneus, F. Mauß, M. Kraft, A. Vressner, B. Johansson, *SAE Technical Paper* **2005**, 2005-01-0126.
- [98] Y. Liu, A. Ali, R. Reitz, *SAE Technical Paper* **2004**, 2004-01-0105.
- [99] P. M.-C. Hill, G., *SAE Technical Paper* **2005**, 2005-01-1727.
- [100] A. Upatnieks, C. Mueller, G. Martin, *SAE Technical Paper* **2005**, 2005-01-2088.
- [101] J. Hussain, K. Palaniradja, N. Algumurthic, R. Manimarana, *Journal of Engineering Research and Studies* **2012**, *3*, 34-44.
- [102] J. E. Dec, *P Combust Inst*, **2009**, 2727-2742.
- [103] T. Kamimoto, M. Bae, *SAE Technical Paper* **1988**, 880423.
- [104] J. C. Summers, L. L. Hegedus, *J Catal* **1978**, *51*, 185-192.
- [105] H. S. Gandhi, A. G. Piken, M. Shelef, R. G. Delosh, *SAE Technical Paper* **1976**, 760201.

- [106] H. S. Gandhi, G. W. Graham, R. W. McCabe, *J Catal* **2003**, *216*, 433-442.
- [107] A. Papavasiliou, A. Tsetsekou, V. Matsouka, M. Konsolakis, I. V. Yentekakis, N. Boukos, *Appl Catal B-Environ* **2009**, *90*, 162-174.
- [108] M. V. Twigg, *Platin Met Rev* **2003**, *47*, 157-162.
- [109] M. V. Twigg, *Appl Catal B-Environ* **2007**, *70*, 2-15.
- [110] F. Haass, H. Fuess, *Adv Eng Mater* **2005**, *7*, 899-913.
- [111] J. Kaspar, P. Fornasiero, N. Hickey, *Catal Today* **2003**, *77*, 419-449.
- [112] F. G. Dwyer, *catal. rev.* **1972**, *6*, 261-291.
- [113] G. H. Meguerian, E. H. Hirschberg, F. W. Rakowsky, Patent US4006103 A, **1977**.
- [114] S. E. Voltz, C. R. Morgan, Liederma.D, S. M. Jacob, *Ind Eng Chem Prod Rd* **1973**, *12*, 294-301.
- [115] M. V. Twigg, *Catal Today* **2011**, *163*, 33-41.
- [116] J. Q. Wang, M. Q. Shen, J. Wang, W. L. Wang, *J Rare Earth* **2011**, *29*, 217-224.
- [117] Z. Q. Han, J. Q. Wang, H. J. Yan, M. Q. Shen, J. Wang, W. L. Wang, M. Yang, *Catal Today* **2010**, *158*, 481-489.
- [118] J. H. Wang, H. Chen, Z. C. Hu, M. F. Yao, Y. D. Li, *Catal Rev* **2015**, *57*, 79-144.
- [119] G. Beulertz, M. Votsmeier, R. Moos, *Appl Catal B-Environ* **2015**, *165*, 369-377.
- [120] M. V. Twigg, *Catal Today* **2006**, *117*, 407-418.
- [121] J. Riegel, H. Neumann, H. M. Wiedenmann, *Solid State Ionics* **2002**, *152*, 783-800.
- [122] E. Ivers-Tiffée, K. H. Hardtl, W. Menesklou, J. Riegel, *Electrochim Acta* **2001**, *47*, 807-814.
- [123] S. Broer, T. Hammer, *Appl Catal B-Environ* **2000**, *28*, 101-111.
- [124] Z. M. Liu, S. I. Woo, *Catal Rev* **2006**, *48*, 43-89.
- [125] T. Nakatsuji, R. Yasukawa, K. Tabata, K. Ueda, M. Niwa, *Appl Catal B-Environ* **1999**, *21*, 121-131.

- [126] N. Takahashi, K. Yamazaki, H. Sobukawa, H. Shinjoh, *Appl Catal B-Environ* **2007**, *70*, 198-204.
- [127] N. Imanaka, T. Masui, *Applied Catalysis A: General* **2012**, *431–432*, 1-8.
- [128] M. Crocoll, *Modellierung und Simulation der Pt-katalysierten NO-Oxidation in sauerstoffreichen Abgasen*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (Karlsruhe), **2003**.
- [129] H. Wise, M. F. Frech, *J Chem Phys* **1952**, *20*, 1724-1727.
- [130] D. D. Miller, S. S. C. Chuang, *J Phys Chem C* **2009**, *113*, 14963-14971.
- [131] L. Shahreen, G. G. Chase, A. J. Turinske, S. A. Nelson, N. Stojilovic, *Chem Eng J* **2013**, *225*, 340-349.
- [132] K. Almusaiter, R. Krishnamurthy, S. S. C. Chuang, *Catal Today* **2000**, *55*, 291-299.
- [133] A. Gervasini, P. Carniti, V. Ragaini, *Appl Catal B-Environ* **1999**, *22*, 201-213.
- [134] S. S. C. Chuang, C. D. Tan, *J Phys Chem B* **1997**, *101*, 3000-3004.
- [135] M. Iwamoto, *Catal Today* **1996**, *29*, 29-35.
- [136] M. Iwamoto, H. Hamada, *Catal Today* **1991**, *10*, 57-71.
- [137] B. L. Trout, A. K. Chakraborty, A. T. Bell, *J Phys Chem-Us* **1996**, *100*, 17582-17592.
- [138] Y. Teraoka, T. Harada, S. Kagawa, *J Chem Soc Faraday T* **1998**, *94*, 1887-1891.
- [139] J. J. Zhu, D. H. Xiao, J. Li, X. G. Yang, Y. Wu, *J Mol Catal a-Chem* **2005**, *234*, 99-105.
- [140] B. Zhao, R. Wang, X. X. Yang, *Catal Commun* **2009**, *10*, 1029-1033.
- [141] Y. Yokoi, H. Uchida, *Catal Today* **1998**, *42*, 167-174.
- [142] H. Iwakuni, Y. Shinmyou, H. Yano, H. Matsumoto, T. Ishihara, *Appl Catal B-Environ* **2007**, *74*, 299-306.
- [143] H. Iwakuni, Y. Shinmyou, H. Yano, K. Goto, H. Matsumoto, T. Ishihara, *B Chem Soc Jpn* **2008**, *81*, 1175-1182.
- [144] Y. Teraoka, K. Torigoshi, S. Kagawa, *B Chem Soc Jpn* **2001**, *74*, 1161-1162.

- [145] G. Adachi, N. Imanaka, *Chem Rev* **1998**, *98*, 1479-1514.
- [146] H. R. Hoekstra, K. A. Gingerich, *Science* **1964**, *146*, 1163-&.
- [147] L. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Band 3*, Elsevier B.V., Amsterdam, **1979**.
- [148] S. Iwamoto, R. Takahashi, M. Inoue, *Appl Catal B-Environ* **2007**, *70*, 146-150.
- [149] S. Tsujimoto, K. Mima, T. Masui, N. Imanaka, *Chem Lett* **2010**, *39*, 456-457.
- [150] S. Tsujimoto, C. Nishimura, T. Masui, N. Imanaka, *Chem Lett* **2011**, *40*, 708-710.
- [151] A. E. Palomares, A. Uzcategui, A. Corma, *Catal Today* **2008**, *137*, 261-266.
- [152] T. Kobayashi, T. Yamada, K. Kayano, *SAE Technical Paper* **1997**, 970745.
- [153] M. Takeuchi, S. Matsumoto, *Top Catal* **2004**, *28*, 151-156.
- [154] R. J. Hendershot, R. Vijay, C. M. Snively, J. Lauterbach, *Appl Catal B-Environ* **2007**, *70*, 160-171.
- [155] T. Kanazawa, *Catal Today* **2004**, *96*, 171-177.
- [156] D. Bhatia, R. W. McCabe, M. P. Harold, V. Balakotaiah, *J Catal* **2009**, *266*, 106-119.
- [157] D. H. Parker, B. E. Koel, *J Vac Sci Technol A* **1990**, *8*, 2585-2590.
- [158] J. Segner, W. Vielhaber, G. Ertl, *Israel J Chem* **1982**, *22*, 375-379.
- [159] L. Olsson, E. Fridell, *J Catal* **2002**, *210*, 340-353.
- [160] R. D. Clayton, M. P. Harold, V. Balakotaiah, C. Z. Wan, *Appl Catal B-Environ* **2009**, *90*, 662-676.
- [161] E. Xue, K. Seshan, J. R. H. Ross, *Appl Catal B-Environ* **1996**, *11*, 65-79.
- [162] N. W. Cant, M. J. Patterson, *Catal Today* **2002**, *73*, 271-278.
- [163] S. Erkfeldt, E. Jobson, M. Larsson, *Top Catal* **2001**, *16*, 127-131.
- [164] S. Hodjati, P. Bernhardt, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, *Appl Catal B-Environ* **1998**, *19*, 209-219.

- [165] S. Hodjati, K. Vaezzadeh, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, *Catal Today* **2000**, *59*, 323-334.
- [166] F. Rodrigues, L. Juste, C. Potvin, J. F. Tempere, G. Blanchard, G. Djega-Mariadassou, *Catalysis Letters* **2001**, *72*, 59-64.
- [167] W. S. Epling, L. E. Campbell, A. Yezerets, N. W. Currier, J. E. Parks, *Catal Rev* **2004**, *46*, 163-245.
- [168] S. Hodjati, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, *Appl Catal B-Environ* **2000**, *27*, 117-126.
- [169] H. Mahzoul, J. F. Brillhac, P. Gilot, *Appl Catal B-Environ* **1999**, *20*, 47-55.
- [170] F. Prinetto, G. Ghiotti, I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, *J Phys Chem B* **2001**, *105*, 12732-12745.
- [171] P. J. Schmitz, R. J. Baird, *J Phys Chem B* **2002**, *106*, 4172-4180.
- [172] P. Forzatti, L. Castoldi, I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi, *Catal Today* **2006**, *117*, 316-320.
- [173] W. S. Epling, G. C. Campbell, J. E. Parks, *Catalysis Letters* **2003**, *90*, 45-56.
- [174] W. S. Epling, C. H. F. Peden, J. Szanyi, *J Phys Chem C* **2008**, *112*, 10952-10959.
- [175] L. Lietti, P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, *J Catal* **2001**, *204*, 175-191.
- [176] I. Nova, L. Castoldi, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, *Catal Today* **2002**, *75*, 431-437.
- [177] N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi, K. Kasahara, *Catal Today* **1996**, *27*, 63-69.
- [178] J. A. Anderson, A. J. Paterson, M. Fernández-García, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. Volume 130* (Eds.: F. V. M. S. M. Avelino Corma, G. F. José Luis), Elsevier, **2000**, pp. 1331-1336.
- [179] O. Bailey, D. Dou, G. Denison, *SAE Technical Paper* **1997**, 972845.
- [180] J. Parks, S. Huff, J. Pihl, J. Choi, B. H. West, *SAE Technical Paper* **2005**, 2005-01-3876.
- [181] J. Pihl, J. Parks, C. Daw, T. Root, *SAE Technical Paper* **2006**, 2006-01-3441.

- [182] R. Burch, J. P. Breen, F. C. Meunier, *Appl Catal B-Environ* **2002**, *39*, 283-303.
- [183] R. Burch, P. J. Millington, A. P. Walker, *Appl Catal B-Environ* **1994**, *4*, 65-94.
- [184] H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Inaba, M. Tabata, T. Yoshinari, H. Tsuchida, *Catal Today* **1996**, *29*, 53-57.
- [185] A. Obuchi, A. Ohi, M. Nakamura, A. Ogata, K. Mizuno, H. Ohuchi, *Appl Catal B-Environ* **1993**, *2*, 71-80.
- [186] L. Olsson, E. Fridell, M. Skoglundh, B. Andersson, *Catal Today* **2002**, *73*, 263-270.
- [187] T. Maunula, J. Ahola, H. Hamada, *Appl Catal B-Environ* **2000**, *26*, 173-192.
- [188] R. Burch, T. C. Watling, *Catalysis Letters* **1997**, *43*, 19-23.
- [189] D. James, E. Fourre, M. Ishii, M. Bowker, *Appl Catal B-Environ* **2003**, *45*, 147-159.
- [190] E. Fridell, H. Persson, L. Olsson, B. Westerberg, A. Amberntsson, M. Skoglundh, *Top Catal* **2001**, *16*, 133-137.
- [191] P. Engstrom, A. Amberntsson, M. Skoglundh, E. Fridell, G. Smedler, *Appl Catal B-Environ* **1999**, *22*, L241-L248.
- [192] C. Sedlmair, K. Seshan, A. Jentys, J. A. Lercher, *Catal Today* **2002**, *75*, 413-419.
- [193] G. W. Graham, H. W. Jen, J. R. Theis, R. W. McCabe, *Catalysis Letters* **2004**, *93*, 3-6.
- [194] G. W. Graham, H. W. Jen, W. Chun, H. P. Sun, X. Q. Pan, R. W. McCabe, *Catalysis Letters* **2004**, *93*, 129-134.
- [195] A. Amberntsson, B. Westerberg, P. Engstrom, E. Fridell, M. Skoglundh, *Catalyst Deactivation 1999* **1999**, *126*, 317-324.
- [196] H. Mahzoul, L. Limousy, J. F. Brillhac, P. Gilot, *J Anal Appl Pyrol* **2000**, *56*, 179-193.
- [197] M. Jablonska, A. E. P. Gimeno, A. Wegrzyn, L. Chmielarz, *Acta Geodyn Geomater* **2014**, *11*, 175-186.
- [198] H. Y. Huang, R. Q. Long, R. T. Yang, *Energ Fuel* **2001**, *15*, 205-213.
- [199] J. H. Kwak, D. H. Kim, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *Appl Catal B-Environ* **2008**, *84*, 545-551.
- [200] M. A. Peralta, V. G. Milt, L. M. Cornaglia, C. A. Querini, *J Catal* **2006**, *242*, 118-130.

- [201] T. Lesage, J. Saussey, S. Malo, M. Hervieu, C. Hedouin, G. Blanchard, M. Daturi, *Appl Catal B-Environ* **2007**, *72*, 166-177.
- [202] K. Yamazaki, N. Takahashi, H. Shinjoh, M. Sugiura, *Appl Catal B-Environ* **2004**, *53*, 1-12.
- [203] M. Ozawa, M. Kimura, A. Isogai, *J Mater Sci* **1991**, *26*, 4818-4822.
- [204] M. Ozawa, M. Kimura, A. Isogai, *J Alloy Compd* **1993**, *193*, 73-75.
- [205] R. Strobel, F. Krumeich, S. E. Pratsinis, A. Baiker, *J Catal* **2006**, *243*, 229-238.
- [206] E. C. Corbos, X. Courtois, N. Bion, P. Marecot, D. Duprez, *Appl Catal B-Environ* **2008**, *80*, 62-71.
- [207] H. Y. Huang, R. Q. Long, R. T. Yang, *Appl Catal B-Environ* **2001**, *33*, 127-136.
- [208] K. Yamamoto, R. Kikuchi, T. Takeguchi, K. Eguchi, *J Catal* **2006**, *238*, 449-457.
- [209] K. Ito, S. Kakino, K. Ikeue, M. Machida, *Appl Catal B-Environ* **2007**, *74*, 137-143.
- [210] Y. Liu, M. Meng, X. G. Li, L. H. Guo, Y. Q. Zha, *Chem Eng Res Des* **2008**, *86*, 932-940.
- [211] N. Takahashi, A. Suda, I. Hachisuka, M. Sugiura, H. Sobukawa, H. Shinjoh, *Appl Catal B-Environ* **2007**, *72*, 187-195.
- [212] H. Imagawa, N. Takahashi, T. Tanaka, S. Matsunaga, H. Shinjoh, *Appl Catal B-Environ* **2009**, *92*, 23-29.
- [213] H. Imagawa, T. Tanaka, N. Takahashi, S. Matsunaga, A. Suda, H. Shinjoh, *J Catal* **2007**, *251*, 315-320.
- [214] H. Abdulhamid, E. Fridell, M. Skoglundh, *Appl Catal B-Environ* **2006**, *62*, 319-328.
- [215] J. P. Breen, R. Burch, C. Fontaine-Gautrelet, C. Hardacre, C. Rioche, *Appl Catal B-Environ* **2008**, *81*, 150-159.
- [216] Y. Su, K. S. Kabin, M. P. Harold, M. D. Amiridis, *Appl Catal B-Environ* **2007**, *71*, 207-215.
- [217] A. Amberntsson, E. Fridell, M. Skoglundh, *Appl Catal B-Environ* **2003**, *46*, 429-439.
- [218] A. Amberntsson, M. Skoglundh, M. Jonsson, E. Fridell, *Catal Today* **2002**, *73*, 279-286.

- [219] E. Fridell, M. Skoglundh, B. Westerberg, S. Johansson, G. Smedler, *J Catal* **1999**, *183*, 196-209.
- [220] G. Centi, G. E. Arena, S. Perathoner, *J Catal* **2003**, *216*, 443-454.
- [221] R. J. Hendershot, P. T. Fanson, C. M. Snively, J. A. Lauterbach, *Angew Chem Int Edit* **2003**, *42*, 1152-1155.
- [222] Y. Sakamoto, K. Higuchi, N. Takahashi, K. Yokota, H. Doi, M. Sugiura, *Appl Catal B-Environ* **1999**, *23*, 159-167.
- [223] K. Yamazaki, T. Suzuki, N. Takahashi, K. Yokota, M. Sugiura, *Appl Catal B-Environ* **2001**, *30*, 459-468.
- [224] F. Basile, G. Fornasari, A. Gambatesa, M. Livi, A. Vaccari, *Catal Today* **2007**, *119*, 59-63.
- [225] A. L. Kustov, M. Makkee, *Appl Catal B-Environ* **2009**, *88*, 263-271.
- [226] R. Buchel, R. Strobel, A. Baiker, S. E. Pratsinis, *Top Catal* **2009**, *52*, 1799-1802.
- [227] S. M. Park, J. W. Park, H. P. Ha, H. S. Han, G. Seo, *J Mol Catal a-Chem* **2007**, *273*, 64-72.
- [228] H. Hamada, M. Haneda, *Applied Catalysis A: General* **2012**, *421-422*, 1-13.
- [229] E. Frank, H. Oguz, W. Weisweiler, *Chem Eng Technol* **2003**, *26*, 679-683.
- [230] J. H. Jones, J. T. Kummer, K. Otto, M. Shelef, E. E. Weaver, *Environ Sci Technol* **1971**, *5*, 790-798.
- [231] I. Nova, E. Tronconi, *Urea-SCR Technology for deNOx After Treatment of Diesel Exhausts, 1 Auflage*, Springer, New York, **2014**.
- [232] S. Kurze, W. Weisweiler, *Chem Eng Technol* **1999**, *22*, 855-858.
- [233] R. Mrad, A. Aissat, R. Cousin, D. Courcot, S. Siffert, *Applied Catalysis A: General* **2015**, *504*, 542-548.
- [234] F. J. P. Schott, *Untersuchungen zur katalysierten NOx-Reduktion mittels H2 an Pt/WO3/ZrO2-Katalysatoren unter O2-reichen Bedingungen*, Dissertation, Universität Karlsruhe (Karlsruhe), **2009**.
- [235] <http://www.volkswagen.de>, aufgerufen am 29.09.2015.
- [236] <http://www.toyota.de>, aufgerufen am 29.09.2015.

- [237] <http://hussgroup.com>, aufgerufen am 29.09.2015.
- [238] <http://www.gm.com>, aufgerufen am 29.09.2015.
- [239] <http://www.daimler.com>, aufgerufen am 29.09.2015.
- [240] <http://www.bmw.de>, aufgerufen am 29.09.2015.
- [241] <http://de.statista.com>, aufgerufen am 29.09.2015.
- [242] <http://m.mercedes-benz.de>, aufgerufen am 29.09.2015.
- [243] D. Chatterjee, P. Koci, V. Schmeisser, M. Marek, M. Weibel, B. Krutzsch, *Catal Today* **2010**, *151*, 395-409.
- [244] B.-C. Choi, Y. K. Kim, W.-N. Jung, C.-H. Lee, C.-Y. Hwang, *Appl Therm Eng* **2013**, *50*, 1235-1245.
- [245] S. Roy, A. Baiker, *Chem Rev* **2009**, *109*, 4054-4091.
- [246] T. Johhannessen, H. Schmidt, J. Svagin, J. Johansen, J. Oechsle, R. Bradley, *SAE Technical Paper* **2008**, 2008-01-1027.
- [247] O. Kröcher, M. Elsener, M. Mehring, A. Bernhard, *Proceedings of the 6th International Exhaust Gas and Particulate Emissions Forum*, Ludwigsburg, **2010**, 148-159.
- [248] B. Guan, R. Zhan, H. Lin, Z. Huang, *Appl Therm Eng* **2014**, *66*, 395-414.
- [249] T. D. Elmoe, R. Z. Sorensen, U. Quaade, C. H. Christensen, J. K. Norskov, T. Johannessen, *Chem Eng Sci* **2006**, *61*, 2618-2625.
- [250] G. Fulks, G. Fisher, K. Rahmoeller, M. Wu, E. D'Herde, J. Tan, *SAE Technical Paper* **2009**, 2009-01-0907.
- [251] T. Nissinen, J. Kukkonen, Patent US7595034B2, **2009**.
- [252] M. Casarella, *SAE Light-Duty Diesel Emissions Symposium*, Ypsilanti (MI), **2011**.
- [253] J. Adler, *Int J Appl Ceram Tec* **2005**, *2*, 429-439.
- [254] C. Görsmann, *Monatsh Chem* **2005**, *136*, 91-105.
- [255] W. Matsui, T. Suzuki, Y. Ohta, Y. Daisho, H. Suzuki, H. Ishii, *JSAE Technical Paper* **2011**, 20115720.

- [256] M. Iwasaki, H. Shinjoh, *Appl Catal a-Gen* **2010**, *390*, 71-77.
- [257] G. Madia, M. Koebel, M. Elsener, A. Wokaun, *Ind Eng Chem Res* **2002**, *41*, 4008-4015.
- [258] W. Weisweiler, *Chem-Ing-Tech* **2000**, *72*, 441-449.
- [259] P. Kassner, W. Grunert, H. Papp, *Chem Tech-Leipzig* **1996**, *48*, 77-91.
- [260] M. Koebel, M. Elsener, G. Madia, *Ind Eng Chem Res* **2001**, *40*, 52-59.
- [261] M. Koebel, G. Madia, M. Elsener, *Catal Today* **2002**, *73*, 239-247.
- [262] M. Koebel, G. Madia, F. Raimondi, A. Wokaun, *J Catal* **2002**, *209*, 159-165.
- [263] G. Madia, M. Koebel, M. Elsener, A. Wokaun, *Ind Eng Chem Res* **2002**, *41*, 3512-3517.
- [264] C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, *Chem Commun* **2004**, 2718-2719.
- [265] C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, M. Weibel, B. Krutzsch, *Appl Catal B-Environ* **2007**, *70*, 80-90.
- [266] A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, M. Weibel, *J Catal* **2008**, *256*, 312-322.
- [267] I. Nova, C. Ciardelli, E. Tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, *Catal Today* **2006**, *114*, 3-12.
- [268] I. Nova, C. Ciardelli, E. Tronconi, D. Chatterjee, M. Weibel, *Top Catal* **2007**, *42-43*, 43-46.
- [269] E. Tronconi, I. Nova, C. Ciardelli, D. Chatterjee, M. Weibel, *J Catal* **2007**, *245*, 1-10.
- [270] A. Savara, M. J. Li, W. M. H. Sachtler, E. Weitz, *Appl Catal B-Environ* **2008**, *81*, 251-257.
- [271] G. Piazzesi, M. Elsener, O. Krocher, A. Wokaun, *Appl Catal B-Environ* **2006**, *65*, 169-174.
- [272] M. A. Centeno, I. Carrizosa, J. A. Odriozola, *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1*, 349-354.
- [273] J. A. Dumesic, N. Y. Topsoe, H. Topsoe, Y. Chen, T. Slabiak, *J Catal* **1996**, *163*, 409-417.

- [274] M. Inomata, A. Miyamoto, Y. Murakami, *J Catal* **1980**, *62*, 140-148.
- [275] H. Kamata, K. Takahashi, C. U. I. Odenbrand, *J Catal* **1999**, *185*, 106-113.
- [276] L. Lietti, I. Nova, E. Tronconi, P. Forzatti, *Catal Today* **1998**, *45*, 85-92.
- [277] V. I. Marshneva, E. M. Slavinskaya, O. V. Kalinkina, G. V. Odegova, E. M. Moroz, G. V. Lavrova, A. N. Salanov, *J Catal* **1995**, *155*, 171-183.
- [278] A. Miyamoto, K. Kobayashi, M. Inomata, Y. Murakami, *J Phys Chem-US* **1982**, *86*, 2945-2950.
- [279] N. Y. Topsoe, J. A. Dumesic, H. Topsoe, *J Catal* **1995**, *151*, 241-252.
- [280] N. Y. Topsoe, H. Topsoe, J. A. Dumesic, *J Catal* **1995**, *151*, 226-240.
- [281] Y. V. Belokopytov, K. M. Kholyavenko, S. V. Gerei, *J Catal* **1979**, *60*, 1-7.
- [282] R. A. Rajadhyaksha, H. Knozinger, *Appl Catal* **1989**, *51*, 81-92.
- [283] G. Ramis, L. Yi, G. Busca, *Catal Today* **1996**, *28*, 373-380.
- [284] G. Deo, I. E. Wachs, *J Catal* **1994**, *146*, 323-334.
- [285] I. E. Wachs, G. Deo, B. M. Weckhuysen, A. Andreini, M. A. Vuurman, M. deBoer, M. D. Amiridis, *J Catal* **1996**, *161*, 211-221.
- [286] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, *Appl Catal B-Environ* **1998**, *18*, 1-36.
- [287] M. Takagi, T. Kawai, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, *J Catal* **1977**, *50*, 441-446.
- [288] F. J. J. G. Janssen, F. M. G. Vandenkerkhof, H. Bosch, J. R. H. Ross, *J Phys Chem-US* **1987**, *91*, 5921-5927.
- [289] F. J. J. G. Janssen, F. M. G. Vandenkerkhof, H. Bosch, J. R. H. Ross, *J Phys Chem-US* **1987**, *91*, 6633-6638.
- [290] M. Gasiior, J. Haber, T. Machej, T. Czeppe, *J Mol Catal* **1988**, *43*, 359-369.
- [291] G. Ramis, G. Busca, F. Bregani, P. Forzatti, *Appl Catal* **1990**, *64*, 259-278.
- [292] J. Marangozis, *Ind Eng Chem Res* **1992**, *31*, 987-994.
- [293] G. T. Went, L. J. Leu, R. R. Rosin, A. T. Bell, *J Catal* **1992**, *134*, 492-505.

- [294] G. T. Went, L. J. Leu, S. J. Lombardo, A. T. Bell, *J Phys Chem-US* **1992**, *96*, 2235-2241.
- [295] G. T. Went, L. J. Leu, A. T. Bell, *J Catal* **1992**, *134*, 479-491.
- [296] N. Y. Topsoe, *Science* **1994**, *265*, 1217-1219.
- [297] M. Kantcheva, V. Bushev, D. Klissurski, *J Catal* **1994**, *145*, 96-106.
- [298] V. Indovina, M. Occhiuzzi, P. Ciambelli, D. Sannino, G. Ghiotti, F. Prinetto, *11th International Congress on Catalysis - 40th Anniversary, Pts a and B* **1996**, *101*, 691-700.
- [299] S. Djerad, L. Tifouti, M. Crocoll, W. Weisweiler, *J Mol Catal a-Chem* **2004**, *208*, 257-265.
- [300] M. A. Vuurman, I. E. Wachs, A. M. Hirt, *J Phys Chem-US* **1991**, *95*, 9928-9937.
- [301] I. Giakoumelou, C. Fountzoula, C. Kordulis, S. Boghosian, *J Catal* **2006**, *239*, 1-12.
- [302] L. E. Briand, O. P. Tkachenko, M. Guraya, X. T. Gao, I. E. Wachs, W. Grunert, *J Phys Chem B* **2004**, *108*, 4823-4830.
- [303] L. E. Briand, O. P. Tkachenko, M. Guraya, I. E. Wachs, W. Grunert, *Surf Interface Anal* **2004**, *36*, 238-245.
- [304] G. C. Bond, S. F. Tahir, *Appl Catal* **1991**, *71*, 1-31.
- [305] G. Centi, *Appl Catal a-Gen* **1996**, *147*, 267-298.
- [306] G. Deo, I. E. Wachs, J. Haber, *Crit Rev Surf Chem* **1994**, *4*, 141-187.
- [307] I. E. Wachs, *Catal Today* **2005**, *100*, 79-94.
- [308] N. Y. Topsoe, *J Catal* **1991**, *128*, 499-511.
- [309] M. D. Amiridis, R. V. Duevel, I. E. Wachs, *Appl Catal B-Environ* **1999**, *20*, 111-122.
- [310] A. Beretta, N. Usberti, L. Lietti, P. Forzatti, M. Di Blasi, A. Morandi, C. La Marca, *Chem Eng J* **2014**, *257*, 170-183.
- [311] L. Lietti, I. Nova, G. Ramis, L. Dall'Acqua, G. Busca, E. Giamello, P. Forzatti, F. Bregani, *J Catal* **1999**, *187*, 419-435.
- [312] L. Lietti, I. Nova, P. Forzatti, *Top Catal* **2000**, *11*, 111-122.

- [313] P. Forzatti, L. Lietti, *Heterogen Chem Rev* **1996**, 3, 33-51.
- [314] P. Forzatti, *Appl Catal a-Gen* **2001**, 222, 221-236.
- [315] M. Koebel, M. Elsener, M. Kleemann, *Catal Today* **2000**, 59, 335-345.
- [316] C. B. Rodella, P. A. P. Nascente, R. W. A. Franco, C. J. Magon, V. R. Mastelaro, A. O. Florentino, *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science* **2001**, 187, 161-169.
- [317] D. M. Chapman, Patent US 20110138789 A1, **2011**.
- [318] Z. Liu, N. Ottinger, C. Cremeens, *SAE Int. J. Engines* **2012**, 5, 663-671.
- [319] J. Girard, C. Montreuil, J. Kim, G. Cavataio, C. Lambert, *SAE Int. J. Fuels Lubr.* **2009**, 1, 488-494.
- [320] O. Krocher, M. Elsener, *Appl Catal B-Environ* **2008**, 77, 215-227.
- [321] J. P. Chen, M. A. Buzanowski, R. T. Yang, J. E. Cichanowicz, *J Air Waste Manage* **1990**, 40, 1403-1409.
- [322] S. Pritchard, C. DiFrancesco, S. Kaneko, N. Kobayashi, K. Suyama, K. Iida, *Joint Symposium on Stationary Combustion NOx Control*, Kansas City, **1995**.
- [323] J. W. Choung, I. S. Nam, S. W. Ham, *Catal Today* **2006**, 111, 242-247.
- [324] L. J. Alemany, L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, E. Giamello, F. Bregani, *J Catal* **1995**, 155, 117-130.
- [325] J. P. Chen, R. T. Yang, *Appl Catal a-Gen* **1992**, 80, 135-148.
- [326] E. Broclawik, A. Gora, M. Najbar, *J Mol Catal a-Chem* **2001**, 166, 31-38.
- [327] L. Lietti, J. L. Alemany, P. Forzatti, G. Busca, G. Ramis, E. Giamello, F. Bregani, *Catal Today* **1996**, 29, 143-148.
- [328] M. C. Paganini, L. Dall'Acqua, E. Giamello, L. Lietti, P. Forzatti, G. Busca, *J Catal* **1997**, 166, 195-205.
- [329] L. Lietti, P. Forzatti, F. Bregani, *Ind Eng Chem Res* **1996**, 35, 3884-3892.
- [330] P. G. W. A. Kompio, A. Bruckner, F. Hipler, G. Auer, E. Löffler, W. Grunert, *J Catal* **2012**, 286, 237-247.

- [331] P. G. W. A. Kompio, *Der Einfluss von Hochtemperaturbehandlungen auf V2O5-WO3/TiO2-Katalysatoren für die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak*, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (Bochum), **2010**.
- [332] Y. Li, H. Cheng, D. Y. Li, Y. S. Qin, Y. M. Xie, S. D. Wang, *Chem Commun* **2008**, 1470-1472.
- [333] F. Can, S. Berland, S. Royer, X. Courtois, D. Duprez, *Acs Catal* **2013**, *3*, 1120-1132.
- [334] Z. C. Si, D. Weng, X. D. Wu, R. Ran, Z. R. Ma, *Catal Commun* **2012**, *17*, 146-149.
- [335] Z. C. Si, D. A. Weng, X. D. Wu, J. A. Yang, B. Wang, *Catal Commun* **2010**, *11*, 1045-1048.
- [336] J. H. Ko, S. H. Park, J. K. Jeon, S. S. Kim, S. C. Kim, J. M. Kim, D. Chang, Y. K. Park, *Catal Today* **2012**, *185*, 290-295.
- [337] B. X. Shen, Y. Y. Wang, F. M. Wang, T. Liu, *Chem Eng J* **2014**, *236*, 171-180.
- [338] L. Chen, J. H. Li, M. F. Ge, *J Phys Chem C* **2009**, *113*, 21177-21184.
- [339] X. Q. Wang, A. J. Shi, Y. F. Duan, J. Wang, M. Q. Shen, *Catal Sci Technol* **2012**, *2*, 1386-1395.
- [340] K. J. Lee, P. A. Kumar, M. S. Maqbool, K. N. Rao, K. H. Song, H. P. Ha, *Appl Catal B-Environ* **2013**, *142*, 705-717.
- [341] G. S. Qi, R. T. Yang, *Chem Commun* **2003**, 848-849.
- [342] G. S. Qi, R. T. Yang, R. Chang, *Appl Catal B-Environ* **2004**, *51*, 93-106.
- [343] M. Casapu, O. Krocher, M. Elsener, *Appl Catal B-Environ* **2009**, *88*, 413-419.
- [344] Z. B. Wu, R. B. Jin, H. Q. Wang, Y. Liu, *Catal Commun* **2009**, *10*, 935-939.
- [345] Z. B. Wu, R. B. Jin, Y. Liu, H. Q. Wang, *Catal Commun* **2008**, *9*, 2217-2220.
- [346] W. Q. Xu, Y. B. Yu, C. B. Zhang, H. He, *Catal Commun* **2008**, *9*, 1453-1457.
- [347] L. Chen, Z. C. Si, X. D. Wu, D. Weng, R. Ran, J. Yu, *J Rare Earth* **2014**, *32*, 907-917.
- [348] X. Gao, Y. Jiang, Y. C. Fu, Y. Zhong, Z. Y. Luo, K. F. Cen, *Catal Commun* **2010**, *11*, 465-469.
- [349] L. A. Chen, J. H. Li, M. F. Ge, *Environ Sci Technol* **2010**, *44*, 9590-9596.

- [350] L. A. Chen, J. H. Li, M. F. Ge, R. H. Zhu, *Catal Today* **2010**, *153*, 77-83.
- [351] Z. M. Liu, S. X. Zhang, J. H. Li, L. L. Ma, *Appl Catal B-Environ* **2014**, *144*, 90-95.
- [352] Y. Shu, H. Sun, X. Quan, S. O. Chen, *J Phys Chem C* **2012**, *116*, 25319-25327.
- [353] Y. S. Shen, Y. F. Ma, S. M. Zhu, *Catal Sci Technol* **2012**, *2*, 589-599.
- [354] Z. R. Ma, D. Weng, X. D. Wu, Z. C. Si, B. Wang, *Catal Commun* **2012**, *27*, 97-100.
- [355] Z. M. Liu, Y. Yi, J. H. Li, S. I. Woo, B. Y. Wang, X. Z. Cao, Z. X. Li, *Chem Commun* **2013**, *49*, 7726-7728.
- [356] R. Y. Qu, X. Gao, K. F. Cen, J. H. Li, *Appl Catal B-Environ* **2013**, *142*, 290-297.
- [357] M. Casapu, A. Bernhard, D. Peitz, M. Mehring, M. Elsener, O. Krocher, *Appl Catal B-Environ* **2011**, *103*, 79-84.
- [358] W. P. Shan, F. D. Liu, H. He, X. Y. Shi, C. B. Zhang, *Catal Today* **2012**, *184*, 160-165.
- [359] W. P. Shan, F. D. Liu, H. He, X. Y. Shi, C. B. Zhang, *Appl Catal B-Environ* **2012**, *115*, 100-106.
- [360] W. P. Shan, F. D. Liu, H. He, X. Y. Shi, C. B. Zhang, *Chem Commun* **2011**, *47*, 8046-8048.
- [361] W. P. Shan, F. D. Liu, Y. B. Yu, H. He, *Chinese Journal of Catalysis* **2014**, *35*, 1251-1259.
- [362] J. H. Li, H. Z. Chang, L. Ma, J. M. Hao, R. T. Yang, *Catal Today* **2011**, *175*, 147-156.
- [363] W. Shan, H. Song, *Catal Sci Technol* **2015**, *5*, 4280-4288.
- [364] F. Kapteijn, L. Singoredjo, A. Andreini, J. A. Moulijn, *Appl Catal B-Environ* **1994**, *3*, 173-189.
- [365] X. L. Tang, J. M. Hao, W. G. Xu, J. H. Li, *Catal Commun* **2007**, *8*, 329-334.
- [366] X. F. Tang, J. H. Li, L. A. Sun, J. M. Hao, *Appl Catal B-Environ* **2010**, *99*, 156-162.
- [367] P. G. Smirniotis, D. A. Pena, B. S. Uphade, *Angew Chem Int Edit* **2001**, *40*, 2479-2482.
- [368] G. S. Qi, R. T. Yang, *Appl Catal B-Environ* **2003**, *44*, 217-225.

- [369] B. Thirupathi, P. G. Smirniotis, *Catalysis Letters* **2011**, *141*, 1399-1404.
- [370] W. S. Kijlstra, D. S. Brands, E. K. Poels, A. Blik, *J Catal* **1997**, *171*, 208-218.
- [371] P. G. Smirniotis, P. M. Srekanth, D. A. Pena, R. G. Jenkins, *Ind Eng Chem Res* **2006**, *45*, 6436-6443.
- [372] X. L. Tang, J. M. Hao, H. H. Yi, J. H. Li, *Catal Today* **2007**, *126*, 406-411.
- [373] Q. L. Zhang, C. T. Qiu, H. D. Xu, T. Lin, Z. E. Lin, M. C. Gong, Y. Q. Chen, *Catal Today* **2011**, *175*, 171-176.
- [374] F. Eigenmann, M. Maciejewski, A. Baiker, *Appl Catal B-Environ* **2006**, *62*, 311-318.
- [375] G. S. Qi, R. T. Yang, *J Catal* **2003**, *217*, 434-441.
- [376] F. D. Liu, W. P. Shan, Z. H. Lian, L. J. Xie, W. W. Yang, H. He, *Catal Sci Technol* **2013**, *3*, 2699-2707.
- [377] R. Q. Long, R. T. Yang, R. Chang, *Chem Commun* **2002**, 452-453.
- [378] Z. Chen, F. Wang, H. Li, Q. Yang, L. Wang, X. Li, *Ind Eng Chem Res* **2012**, *51*, 202-212.
- [379] J. Zuo, Z. Chen, F. Wang, Y. Yu, L. Wang, X. Li, *Ind Eng Chem Res* **2014**, *53*, 2647-2655.
- [380] M. Kang, E. D. Park, J. M. Kim, J. E. Yie, *Catal Today* **2006**, *111*, 236-241.
- [381] S. J. Yang, C. Z. Wang, J. H. Li, N. Q. Yan, L. Ma, H. Z. Chang, *Appl Catal B-Environ* **2011**, *110*, 71-80.
- [382] J. Yu, F. Guo, Y. L. Wang, J. H. Zhu, Y. Y. Liu, F. B. Su, S. Q. Gao, G. W. Xu, *Appl Catal B-Environ* **2010**, *95*, 160-168.
- [383] Z. M. Liu, Y. Yi, S. X. Zhang, T. L. Zhu, J. Z. Zhu, J. G. Wang, *Catal Today* **2013**, *216*, 76-81.
- [384] Z. M. Liu, J. Z. Zhu, J. H. Li, L. L. Ma, S. I. Woo, *Acs Appl Mater Inter* **2014**, *6*, 14500-14508.
- [385] <http://www.iza-structure.org/>, aufgerufen am 07.08.2015.
- [386] R. Q. Long, R. T. Yang, *J Catal* **2002**, *207*, 224-231.

- [387] G. Centi, S. Perathoner, *Appl Catal a-Gen* **1995**, *132*, 179-259.
- [388] G. Qi, Y. Wang, R. T. Yang, *Catalysis Letters* **2008**, *121*, 111-117.
- [389] R. Q. Long, R. T. Yang, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 5595-5596.
- [390] R. Q. Long, R. T. Yang, *J Catal* **1999**, *188*, 332-339.
- [391] X. B. Feng, W. K. Hall, *J Catal* **1997**, *166*, 368-376.
- [392] H. Y. Chen, W. M. H. Sachtler, *Catalysis Letters* **1998**, *50*, 125-130.
- [393] Q. Sun, Z. X. Gao, H. Y. Chen, W. M. H. Sachtler, *J Catal* **2001**, *201*, 89-99.
- [394] E. M. El-Malki, R. A. van Santen, W. M. H. Sachtler, *J Catal* **2000**, *196*, 212-223.
- [395] M. Rauscher, K. Kesore, R. Monnig, W. Schwieger, A. Tissler, T. Turek, *Appl Catal a-Gen* **1999**, *184*, 249-256.
- [396] L. J. Lobree, I. C. Hwang, J. A. Reimer, A. T. Bell, *J Catal* **1999**, *186*, 242-253.
- [397] K. Hadjiivanov, H. Knozinger, B. Tsyntsarski, L. Dimitrov, *Catalysis Letters* **1999**, *62*, 35-40.
- [398] F. Heinrich, C. Schmidt, E. Loffler, M. Menzel, W. Grunert, *J Catal* **2002**, *212*, 157-172.
- [399] R. Joyner, M. Stockenhuber, *J Phys Chem B* **1999**, *103*, 5963-5976.
- [400] R. W. Joyner, M. Stockenhuber, *Catalysis Letters* **1997**, *45*, 15-19.
- [401] K. Krishna, M. Makkee, *Catal Today* **2006**, *114*, 23-30.
- [402] M. Schwidder, M. S. Kumar, K. Klementiev, M. M. Pohl, A. Bruckner, W. Grunert, *J Catal* **2005**, *231*, 314-330.
- [403] R. Q. Long, R. T. Yang, *Catalysis Letters* **2001**, *74*, 201-205.
- [404] E. J. M. Hensen, Q. Zhu, R. A. van Santen, *J Catal* **2003**, *220*, 260-264.
- [405] S. Brandenberger, O. Krocher, A. Tissler, R. Althoff, *Appl Catal B-Environ* **2010**, *95*, 348-357.
- [406] G. Carja, G. Delahay, C. Signorile, B. Coq, *Chem Commun* **2004**, 1404-1405.

- [407] L. Wang, W. Li, G. S. Qi, D. Weng, *J Catal* **2012**, *289*, 21-29.
- [408] U. Deka, A. Juhin, E. A. Eilertsen, H. Emerich, M. A. Green, S. T. Korhonen, B. M. Weckhuysen, A. M. Beale, *J Phys Chem C* **2012**, *116*, 4809-4818.
- [409] D. W. Fickel, J. M. Fedeyko, R. F. Lobo, *J Phys Chem C* **2010**, *114*, 1633-1640.
- [410] J. O. Petunchi, G. Sill, W. K. Hall, *Appl Catal B-Environ* **1993**, *2*, 303-321.
- [411] J. Valyon, W. K. Hall, *Catalysis Letters* **1993**, *19*, 109-119.
- [412] M. Iwamoto, H. Yahiro, N. Mizuno, W. X. Zhang, Y. Mine, H. Furukawa, S. Kagawa, *J Phys Chem-US* **1992**, *96*, 9360-9366.
- [413] J. Valyon, W. K. Hall, *J Phys Chem-US* **1993**, *97*, 1204-1212.
- [414] G. Cruciani, *J Phys Chem Solids* **2006**, *67*, 1973-1994.
- [415] L. H. Ding, Y. Zheng, Y. Hong, Z. Ring, *Micropor Mesopor Mat* **2007**, *101*, 432-439.
- [416] T. Sano, H. Ikeya, T. Kasuno, Z. B. Wang, Y. Kawakami, K. Soga, *Zeolites* **1997**, *19*, 80-86.
- [417] Q. L. Wang, G. Giannetto, M. Torrealba, G. Perot, C. Kappenstein, M. Guisnet, *J Catal* **1991**, *130*, 459-470.
- [418] R. A. Grinsted, H. W. Jen, C. N. Montreuil, M. J. Rokosz, M. Shelef, *Zeolites* **1993**, *13*, 602-606.
- [419] K. C. C. Kharas, H. J. Robota, D. J. Liu, *Appl Catal B-Environ* **1993**, *2*, 225-237.
- [420] N. Wilken, K. Wijayanti, K. Kamasamudram, N. W. Currier, R. Vedaiyan, A. Yezerets, L. Olsson, *Appl Catal B-Environ* **2012**, *111*, 58-66.
- [421] J. Y. Yan, W. M. H. Sachtler, H. H. Kung, *Catal Today* **1997**, *33*, 279-290.
- [422] I. Bull, W.-M. Xue, P. Burk, R. S. Boorse, W. M. Jaglowski, G. S. Koermer, A. Moini, J. A. Patchett, J. C. Dettling, M. T. Caudle, Patent US 7601662 B2, **2009**.
- [423] P. J. Andersen, J. E. Bailie, J. L. Casci, H.-Y. Chen, J. M. Fedeyko, R. K. S. Foo, R. R. Rajaram, Patent WO 2008132452 A2, **2008**.
- [424] D. W. Fickel, E. D'Addio, J. A. Lauterbach, R. F. Lobo, *Appl Catal B-Environ* **2011**, *102*, 441-448.

- [425] M. Moliner, C. Franch, E. Palomares, M. Grill, A. Corma, *Chem Commun* **2012**, 48, 8264-8266.
- [426] A. L. Picone, S. J. Warrender, A. M. Z. Slawin, D. M. Dawson, S. E. Ashbrook, P. A. Wright, S. P. Thompson, L. Gaberova, P. L. Llewellyn, B. Moulin, A. Vimont, M. Daturi, M. B. Park, S. K. Sung, I. S. Nam, S. B. Hong, *Micropor Mesopor Mat* **2011**, 146, 36-47.
- [427] Q. Ye, L. F. Wang, R. T. Yang, *Appl Catal a-Gen* **2012**, 427, 24-34.
- [428] M. Erichinger, G. Maletz, K. Eisert, Patent WO/2011/098512, **2011**.
- [429] J. H. Kwak, R. G. Tonkyn, D. H. Kim, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *J Catal* **2010**, 275, 187-190.
- [430] J. H. Kwak, D. Tran, S. D. Burton, J. Szanyi, J. H. Lee, C. H. F. Peden, *J Catal* **2012**, 287, 203-209.
- [431] M. Casanova, K. Schermanz, J. Llorca, A. Trovarelli, *Catal Today* **2012**, 184, 227-236.
- [432] F. D. Liu, H. He, Z. H. Lian, W. P. Shan, L. J. Xie, K. Asakura, W. W. Yang, H. Deng, *J Catal* **2013**, 307, 340-351.
- [433] A. Marberger, M. Elsener, D. Ferri, A. Sagar, K. Schermanz, O. Krocher, *Acs Catal* **2015**, 5, 4180-4188.
- [434] M. Casanova, J. Llorca, A. Sagar, K. Schermanz, A. Trovarelli, *Catal Today* **2015**, 241, Part A, 159-168.
- [435] M. Casanova, L. Nodari, A. Sagar, K. Schermanz, A. Trovarelli, *Appl Catal B-Environ* **2015**, 176, 699-708.
- [436] J. J. Hanak, *J Mater Sci* **1970**, 5, 964-971.
- [437] E. M. Chan, *Chem Soc Rev* **2015**, 44, 1653-1679.
- [438] R. A. Potyrailo, W. F. Maier, *Combinatorial and High-Throughput Discovery and Optimization of Catalysts and Materials*, CRC Press, Taylor & Francis Group, **2007**.
- [439] W. F. Maier, K. Stöwe, S. Sieg, *Angew Chem Int Edit* **2007**, 46, 6016-6067.
- [440] J. Loskyll, K. Stöwe, W. F. Maier, *Acs Comb Sci* **2012**, 14, 295-303.
- [441] M. Kramer, M. Duisberg, K. Stöwe, W. F. Maier, *J Catal* **2007**, 251, 410-422.

- [442] B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew Chem Int Edit* **1999**, 38, 2495-2532.
- [443] A. Corma, J. M. Serra, *Catal Today* **2005**, 107-108, 3-11.
- [444] J. Scheidtmann, *Version 1.1.3*.
- [445] Bronkhorst, *Version 4.67*.
- [446] Bronkhorst, *Version 1.19*.
- [447] J. Malenica, C. Thome, *Version V021*.
- [448] J. Malenica, C. Thome, *Version V05*.
- [449] National Instruments, *Version 11.10/12.10*.
- [450] J. Urschey, P. A. Weiß, J. Scheidtmann, R. Richter, W. F. Maier, *Solid State Sci* **2003**, 5, 909-916.
- [451] J. Urschey, A. Kuhnle, W. F. Maier, *Appl Catal a-Gen* **2003**, 252, 91-106.
- [452] J. S. Paul, J. Urschey, P. A. Jacobs, W. F. Maier, F. Verpoort, *J Catal* **2003**, 220, 136-145.
- [453] J. Scheidtmann, C. Thome, *Version 0.9.10*.
- [454] R. J. Renka, *Acm T Math Software* **1984**, 10, 417-436.
- [455] OriginLab, *Version 2015G*.
- [456] Pitrinec Software, *Version 7.5.5 Free*.
- [457] NORHOF, *Version 7.51*.
- [458] Bruker, *Version 6.5*.
- [459] Pfeiffer Vacuum, *Version 32 bit*.
- [460] Microsoft, *Version 14.10.4760.1000*.
- [461] Mettler Toledo, *Version 12.00a*.
- [462] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309-319.

- [463] D. Dollimore, G. R. Heal, *J Appl Chem* **1964**, *14*, 109-114.
- [464] PANalytical, *Version 2.2c (2.2.3)*.
- [465] Bruker, *Version 4.2*.
- [466] R. Goedecke, *Fluidverfahrenstechnik: Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis, 1. Auflage*, Wiley-VCH, Berlin, **2011**.
- [467] P.-A. Weiß, *Entwicklung von Hochdurchsatz-Methoden am Beispiel der heterogen katalysierten Pentan-Isomerisierung*, Universität des Saarlandes (Saarbrücken), **2003**.
- [468] R. Palm, *Experimentelle Untersuchung der Strömung und Vermischung in einem Drallbrennermodell*, TU Darmstadt (Darmstadt), **2006**.
- [469] D. A. Waterkamp, *Zur Prozessintensivierung von Alkylierungsreaktionen in dispersen Systemen durch Mikroreaktionstechnik*, Universität Bremen (Bremen), **2012**.
- [470] persönliche Mitteilung von Prof. Dr. Klaus Stöwe am 09.02.2016
- [471] J. P. Nogier, A. M. De Kersabiec, J. Fraissard, *Appl Catal a-Gen* **1999**, *185*, 109-121.
- [472] I. M. Pearson, H. Ryu, W. C. Wong, K. Nobe, *Ind Eng Chem Prod Rd* **1983**, *22*, 381-382.
- [473] J. Kehres, J. W. Andreasen, F. C. Krebs, A. M. Molenbroek, I. Chorkendorff, T. Vegge, *J Appl Crystallogr* **2010**, *43*, 1400-1408.
- [474] S. Storck, H. Bretinger, W. F. Maier, *Appl Catal a-Gen* **1998**, *174*, 137-146.
- [475] <http://corporate.evonik.com/>, aufgerufen am 16.03.2015.
- [476] P. Fleury, *Cr Acad Sci C Chim* **1966**, *263*, 1375-1377.
- [477] E. Morosan, J. Fleitman, T. Klimczuk, R. J. Cava, *Phys Rev B* **2007**, *76*.
- [478] S. Prasad, V. D. Leite, R. A. C. Santana, E. A. Medeiros, *Eclética Química* **2006**, *31*, 31-38.
- [479] J. Walczak, J. Ziolkowski, M. Kurzawa, J. Ostensacken, M. Lysio, *Pol J Chem* **1985**, *59*, 255-262.
- [480] A. A. Fotiev, L. L. Surat, *Zh Neorg Khim+* **1982**, *27*, 1078-1079.
- [481] D. Oliver, B. Combe, *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1968**, *267*, 877-880.

- [482] S. Pazokifard, S. M. Mirabedini, M. Esfandeh, M. Mohseni, Z. Ranjbar, *Surf Interface Anal* **2012**, *44*, 41-47.
- [483] T. I. Krasnenko, M. V. Rotermel, S. A. Petrova, R. G. Zakharov, O. V. Sivtsova, A. N. Chvanova, *Russ J Inorg Chem+* **2008**, *53*, 1641-1647.
- [484] C. Resini, F. Milella, G. Busca, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2000**, *2*, 2039-2045.
- [485] T. Hillel, Y. Ein-Eli, *J Power Sources* **2013**, *229*, 112-116.
- [486] G. M. Clark, R. Garlick, *J Inorg Nucl Chem* **1978**, *40*, 1347-1349.
- [487] Mercurio.D, B. Frit, *Acta Crystallogr B* **1973**, *29*, 2737-2741.
- [488] Mercurio.D, B. Frit, *Cr Acad Sci C Chim* **1973**, *277*, 1101-1104.
- [489] P. Fleury, *Rev Chim Miner* **1969**, *6*, 819-851.
- [490] Y. Y. Ivanova, Dimitrie.Yv, M. R. Marinov, Stavraki.D, *Dokl Bolg Akad Nauk* **1974**, *27*, 491-494.
- [491] B. Raveau, *Rev Chim Miner* **1967**, *4*, 729-758.
- [492] B. L. Chamberland, *J Solid State Chem* **1970**, *1*, 138-142.
- [493] A. Deschanvres, B. Raveau, *Cr Hebd Acad Sci* **1964**, *259*, 3771-3772.
- [494] R. A. Meyers, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Wiley, New York, **2012**.
- [495] J. C. Pedregosa, E. J. Baran, P. J. Aymonino, *Z Anorg Allg Chem* **1974**, *404*, 308-320.
- [496] V. Sivakumar, R. Suresh, K. Giribabu, R. Manigandan, S. Munusamy, S. P. Kumar, S. Muthamizh, V. Narayanan, *J Mater Sci-Mater El* **2014**, *25*, 1485-1491.
- [497] M. Schindler, F. C. Hawthorne, *J Solid State Chem* **1999**, *146*, 271-276.
- [498] R. L. Frost, S. J. Palmer, J. Cejka, J. Sejkora, J. Plasil, S. Bahfenne, E. C. Keeffe, *J Raman Spectrosc* **2011**, *42*, 1701-1710.
- [499] G. Busca, G. Ricchiardi, D. S. H. Sam, J. C. Volta, *J Chem Soc Faraday T* **1994**, *90*, 1161-1170.
- [500] G. Busca, *J Raman Spectrosc* **2002**, *33*, 348-358.

- [501] R. L. Frost, K. L. Erickson, M. L. Weier, O. Carmody, *Spectrochim Acta A* **2005**, *61*, 829-834.
- [502] E. J. Baran, *J Mol Struct* **1978**, *48*, 441-443.
- [503] S. Afyon, F. Krumeich, C. Mensing, A. Borgschulte, R. Nesper, *Sci Rep-Uk* **2014**, *4*.
- [504] G. Ramis, G. Busca, V. Lorenzelli, *J Chem Soc Faraday T* **1994**, *90*, 1293-1299.
- [505] C. Sanchez, J. Livage, G. Lucazeau, *J Raman Spectrosc* **1982**, *12*, 68-72.
- [506] W. E. Steger, H. Landmesser, U. Boettcher, E. Schubert, *J Mol Struct* **1990**, *217*, 341-346.
- [507] A. A. Said, *J Mater Sci* **1992**, *27*, 5869-5872.
- [508] K. V. R. Chary, C. P. Kumar, T. Rajiah, C. S. Srikanth, *J Mol Catal a-Chem* **2006**, *258*, 313-319.
- [509] K. V. R. Chary, B. R. Rao, V. S. Subrahmanyam, *Appl Catal* **1991**, *74*, 1-13.
- [510] F. Roozeboom, T. Fransen, P. Mars, P. J. Gellings, *Z Anorg Allg Chem* **1979**, *449*, 25-40.
- [511] A. J. Van Hengstum, J. G. Van Ommen, H. Bosch, P. J. Gellings, *Appl Catal* **1983**, *5*, 207-217.
- [512] K. Mori, A. Miyamoto, Y. Murakami, *J Chem Soc Farad T 1* **1987**, *83*, 3303-3315.
- [513] L. Lietti, P. Forzatti, G. Ramis, G. Busca, F. Bregani, *Appl Catal B-Environ* **1993**, *3*, 13-35.
- [514] J. Haber, A. Kozłowska, R. Kozłowski, *J Catal* **1986**, *102*, 52-63.
- [515] A. Miyamoto, Y. Yamazaki, M. Inomata, Y. Murakami, *J Phys Chem-Us* **1981**, *85*, 2366-2372.
- [516] E. Tomaszewicz, J. Typek, S. M. Kaczmarek, *J Therm Anal Calorim* **2009**, *98*, 409-421.

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich, Jure Malenica, versichere an Eides Statt durch meine Unterschrift, dass ich die vorstehende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt und alle Stellen, die ich wörtlich oder dem Sinne nach aus Veröffentlichungen entnommen habe, als solche kenntlich gemacht habe, mich auch keiner anderen als der angegebenen Literatur oder sonstiger Hilfsmittel bedient habe.

Ich versichere an Eides Statt, dass ich die vorgenannten Angaben nach bestem Wissen und Gewissen gemacht habe und dass die Angaben der Wahrheit entsprechen und ich nichts verschwiegen habe.

Saarbrücken, den 03.05.2016

---

Jure Malenica