

Diss. ETH Nr. 18867

**Selektive katalytische Reduktion (SCR) von NO mit
NH₃ über Fe-ZSM-5: Identifizierung der aktiven
Zentren, hydrothermale Desaktivierung und
Stabilisierung**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER WISSENSCHAFTEN

der

ETH ZÜRICH

vorgelegt von

SANDRO BRANDENBERGER

Master of Science in Chemie Uni Zürich / Dipl. Chem. HTL Winterthur

geboren am 10.9.1968

von Buch am Irchel, Zürich

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. A. Wokaun/Referent

Prof. Dr. A. Baiker/Korreferent

Dr. O. Kröcher/Korreferent

2010

Danksagungen

Mein ganz besonderer Dank gilt Dr. Oliver Kröcher, bei welchem ich mich für die äusserst angenehme und fruchtbare Zusammenarbeit bedanken möchte. Auch möchte ich ihm für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die grosse Freiheit, welche er mir beim Durchführen dieser Arbeit eingeräumt hat und für das intensive Korrekturlesen der Doktorarbeit danken. Seine menschliche Art, Leute gleichzeitig fachlich zu führen und zu unterstützen ohne diese einzuengen, bleibt mir eine Inspiration.

Hr. Prof. Dr. Alexander Wokaun danke ich für die Übernahme der Leitung dieser Arbeit, sein stetiges Interesse am Fortschritt der Arbeit und die angenehmen und konstruktiven Gespräche.

Hr. Prof. Dr. Alfons Baiker danke ich für die Übernahme des Korefferats und dem damit verbundenen Aufwand.

Hr. Dr. Roderik Althoff und Hr. Dr. Arno Tissler von der Südchemie möchte ich für die enorm fruchtbaren Fach-Diskussionen und die sehr angenehme Zusammenarbeit danken.

Martin Elsener sei für die fachliche Unterstützung beim Aufbau verschiedener experimenteller Anlagen und für die zahlreichen Fach-Diskussionen gedankt.

Fr. Dr. Izabela Czekaj möchte ich für die DFT Berechnungen, Hr. Dr. Jacco van Beek (Laboratory of Physical Chemistry, ETH Zürich, Schweiz) für die fachliche Unterstützung bei den NMR Messungen und Fr. Dr. Maria Casapu sowie meinen Doktoranden-Kollegen Max Mehring, Andreas und Bernhard Daniel Peitz für die Hilfe bei der Durchführung der EXAFS Messungen danken.

Den Abteilungskollegen, allen voran meinem guten Freund Max Mehring, und ebenso allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern des PSI's sei für das angenehme Arbeitsklima gedankt.

Im Andenken an meine Mutter und ihre aufopfernde Unterstützung

Publikationen im Rahmen dieser Arbeit

1. S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, The determination of the activities of different iron species in Fe-ZSM-5 for NO-SCR, *App. Catal. B*, (2008), doi:10.1016/j.apcatb.2010.01.013
2. S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, Estimation of the fractions of different nuclear iron species in uniformly metal-exchanged Fe ZSM-5 samples based on a Poisson distribution”, *Appl. Catal. A* 373 (2010) 168-175
3. S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Wokaun, A. Tissler, R. Althoff, The role of Brønsted-acidity in the selective catalytic reduction of NO with ammonia over Fe-ZSM-5, *J. Catal.* 268 (2009) 297-306
4. S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, The state of the art in selective catalytic reduction of NO_x by ammonia using metal-exchanged zeolite catalysts, *Catal. Rev.* 50, 4 (2008) 492-531

Vorträge und Poster

5. S. Brandenberger, O. Kröcher, R. Althoff, A. Tissler, Selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with ammonia over Fe-ZSM-5: Influence of ion exchange degree on activity and stability, Vortrag an der 20. Deutsche Zeolith-Tagung, 5.-7. März, 2008, Halle-Wittenberg, Deutschland.
6. S. Brandenberger, O. Kröcher, R. Althoff, A. Tissler, Assignment of active sites in Fe-ZSM-5 for the selective catalytic reduction of NO_x with ammonia by catalytic tests and statistical considerations, Vortrag am 42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11.-13. März, 2009, Weimar, Deutschland.
7. S. Brandenberger, O. Kröcher, R. Althoff, A. Tissler, Assignment of active sites in Fe-ZSM-5 for the selective catalytic reduction of NO_x with ammonia by catalytic tests and statistical considerations, Poster am 8th Int. Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control, 15.-17. April 2009, Brüssel, Belgien

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	6
Summary	9
1 Stand des Wissens und Aufgabenstellung	12
1.1 Stickoxidemissionen.....	12
1.2 Reduzierung der Stickoxidemissionen	12
1.3 Aufbau und Struktur von Zeolithen.....	15
1.4 Die Chemie der NH ₃ -SCR-Reaktion und mechanistische Aspekte	21
1.4.1 Grundlagen der NH ₃ -SCR-Chemie	21
1.4.2 Mechanistische Aspekte der SCR-Reaktion.....	23
1.5 Die Ionenaustauschmethode, der Ionenaustauschgrad und deren Einfluss auf die Aktivität.....	32
1.6 Ziel der Arbeit	38
2 Methoden	39
2.1 Präparation der Katalysatoren	39
2.1.1 Flüssig-Ionenaustausch.....	39
2.1.2 CVD-Methode	41
2.1.3 Mit Fe ₂ O ₃ -Partikeln beschichtete Zeolithe.....	41
2.2 Messung der katalytischen Aktivität	42
2.3 Charakterisierung der Katalysatoren	45
2.3.1 DRIFT-Spektroskopie	45
2.3.2 Diffus reflektierende UV/VIS-Spektroskopie	46

2.3.3	^{27}Al - und ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie	47
2.3.4	Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (NH_3 -TPD)	48
2.3.5	Die Temperaturprogrammierte Reduktion mit Wasserstoff (H-TPR).....	49
2.3.6	Bestimmung der inneren Oberfläche durch Stickstoffadsorption	50
3	Kinetik der SCR Reaktion	52
3.1	Einleitung	52
3.2	Experimenteller Teil	54
3.3	Resultate	55
3.4	Diskussion	60
3.5	Schlussfolgerung	63
4	Die Rolle der Brønsted-Azidität	64
4.1	Einleitung	64
4.2	Experimentelles	66
4.3	Resultate	67
4.4	Diskussion	81
4.5	Schlussfolgerungen.....	84
5	Abschätzen der Konzentration verschiedener Eisen-Spezies mit Hilfe eines statistischen Modells.....	86
5.1	Einleitung	86
5.2	Die Metallverteilung in Zeolithen	88
5.3	Experimenteller Teil.....	92
5.4	Resultate	94
5.4.1	Berechnungen	94

5.4.2	UV/VIS-Messungen	96
5.5	Diskussion	99
5.5.1	Präparation von homogen ausgetauschten Fe-ZSM-5-Proben	99
5.5.2	Berechnete Konzentration verschiedener Fe-Spezies	99
5.5.3	Vergleich der berechneten Konzentrationen mit UV/VIS- und FTIR-spektroskopischen Messungen	100
5.6	Vergleich der berechneten Konzentrationen mit Literaturdaten	101
5.7	Schlussfolgerung	104
6	Natur der aktiven Zentren.....	106
6.1	Einleitung	106
6.2	Experimenteller Teil	107
6.3	Resultate	107
6.3.1	Katalytische Aktivität und aktives Zentrum.....	107
6.4	Diskussion	114
6.4.1	Beziehung zwischen SCR-Aktivität und Struktur der Eisen-Spezies ...	114
6.4.2	Beziehung zwischen NH ₃ -Oxidationsaktivität und Struktur der Eisen-Spezies	124
6.4.3	Erklärung der beobachteten SCR-Aktivitätsmuster in Abhängigkeit des Austauschgrades	125
6.5	Schlussfolgerung	126
6.6	Danksagung	127
7	Hydrothermale Desaktivierung des Fe-ZSM-5-Zeolithen	128
7.1	Einleitung	128
7.2	Experimenteller Teil	131
7.2.1	Proben Präparation	131

7.2.2	Aktivitätsmessungen und Katalysator-Charakterisierung	132
7.3	Resultate	133
7.3.1	Katalytische Aktivität	133
7.3.2	DRIFT-Messungen	141
7.3.3	$^{27}\text{Al} / ^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektroskopie	143
7.3.4	H-TPR	146
7.4	XANES	150
7.4.1	UV/VIS-Spektroskopie	152
7.4.2	BET-Messungen	155
7.5	Diskussion	155
7.6	Schlussfolgerungen	159
7.7	Danksagung	160
8	Beeinflussung der Stabilität und Aktivität metallausgetauschter Zeolithe ...	161
8.1	Einleitung	161
8.1.1	Einfluss der Austauschmethode und Austauschgrads	162
8.1.2	Einfluss des Zeolithgrundkörpers	162
8.1.3	Einfluss des Metalls	163
8.1.4	Stabilisierung	164
8.2	Experimenteller Teil	167
8.2.1	Proben-Präparation	167
8.2.2	Aktivitätsmessungen und Katalysator-Charakterisierung	169
8.3	Resultate	169
8.3.1	$^{27}\text{Al} / ^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektroskopie	169
8.3.2	Einfluss vom Metall und Grundgerüst auf Stabilität und Aktivität: Kombination Eisen mit Kupfer	170

8.3.3	Einfluss der Austauschmethode	178
8.3.4	Stabilisierung durch den Einbau von Nichtgerüst-Aluminium und der Verwendung eines Fe ³⁺ -Salzes.....	181
8.3.5	Stabilisierung durch Lanthan, Phosphatierung oder der Dotierung mit Niob	183
8.3.6	Stabilisierung durch den Eintausch eines sekundären Metalls (Mangan, Indium)	184
8.3.7	Stabilisierung durch Fluoridierung oder Verwendung eines Eisenfluorids.....	186
8.3.8	Stabilisierung durch eine isomorphe Substitution mit Titan	189
8.3.9	Einfluss von NO ₂ auf die Aktivität (Fast-SCR)	190
8.4	Diskussion	192
8.5	Schlussfolgerungen.....	196
9	Zusammenfassung und Ausblick	197
10	Referenzen.....	202

Kurzzusammenfassung

Einführung und Zielsetzung

Die Emission von Stickoxiden aus mageren Verbrennungsprozessen stellt ein ernstes Problem dar, wobei der Straßenverkehr eine der wichtigsten Quellen darstellt. Heute geltende NO_x -Grenzwerte für Dieselfahrzeuge können nach dem aktuellen Stand der Technik durch die Ausschöpfung innermotorischer Massnahmen erfüllt werden. Zukünftige, deutlich tiefere NO_x -Emissionsgrenzwerte werden jedoch nur noch durch die Anwendung von Abgasnachbehandlungstechnologien eingehalten werden können. In der Automobiltechnik ist die selektive katalytische Reduktion (SCR) mit Harnstofflösung (als Speichersubstanz für das eigentliche Reduktionsmittel NH_3) heute eine der wichtigsten DeNO_x-Techniken. Eisen ausgetauschte Zeolithe, insbesondere solche mit der ZSM-5-Struktur, sind dabei besonders vielversprechend. Deren Einsatz unter hydrothermalen Bedingungen bei Temperaturen oberhalb 500 °C ist jedoch aufgrund ihrer beschränkten Stabilität nur bedingt möglich, wobei der Mechanismus der hydrothermalen Desaktivierung noch nicht vollständig geklärt ist. Überdies ist die Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen der verschiedenen Metallspezies bis heute kaum verstanden und die Frage über die Beteiligung der Brønsted-aziden Zentren nicht vollständig geklärt. Auch unklar ist die Frage, auf welche Einflüsse beobachtete Aktivitätsunterschiede für verschiedene Fe-ZSM-5 zurückzuführen ist.

Mit dieser Arbeit wurde das Ziel verfolgt, die aktiven Eisen-Spezies in der NO-SCR mit NH_3 zu identifizieren. Zudem sollte der Mechanismus der hydrothermalen Desaktivierung aufgeklärt, Möglichkeiten zur Stabilisierung eines Fe-ZSM-5 gefunden und die Schlüsselfaktoren für hohe Aktivität und Selektivität identifiziert werden.

Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Das Aufstellen von Struktur-Wirkungsbeziehungen in Fe-ZSM-5 wurde in der Vergangenheit durch Probleme bei der Quantifizierung der verschiedenen Eisen-

Spezies mit den zur Verfügung stehenden Analysemethoden erschwert. Dieses Problem konnte im Rahmen dieser Arbeit durch die Entwicklung eines Berechnungsmodells umgangen werden, welches die Abschätzung der Konzentrationen verschiedener Eisen-Spezies unterschiedlicher Nuklearität in einem gegebenen Fe-ZSM-5-Zeolithen ermöglicht. Die berechneten Konzentrationen der Eisen-Spezies wurden mit gemessenen SCR-Aktivitäten korreliert. Die daraus gewonnen Erkenntnisse lassen verstehen, dass alle Eisen-Spezies in der SCR Reaktion aktiv sind, deren Aktivitäten jedoch massgeblich von der Temperatur abhängt. Es wurde gefunden, dass die wichtige Tieftemperaturaktivität vor allen durch die isolierten Spezies bestimmt wird, mit steigender Temperatur dann aber zunehmend geclusterte Spezies in der umgekehrten Reihenfolge ihres Clustergrades aktiviert werden. Die Oxidation von Ammoniak hingegen wird bei tiefen und mittleren Temperaturen vor allem durch Spezies niedriger Nuklearität bestimmt, wobei die Dimere besonders aktiv sind. Isolierte Eisen-Ionen und Fe_2O_3 -Partikel tragen erst bei hohen Temperaturen massgeblich zur NH_3 -Oxidation bei. Auf Basis der gewonnen Erkenntnisse kann der Austauschgrad für verschiedene Si/Al-Verhältnisse abgeschätzt werden, bei welchem eine maximale Selektivität bzw. Tief- oder Hochtemperaturaktivität erreicht wird.

Die Resultate lassen zudem schlussfolgern, dass die Brønsted-Azidität bei niedrigen Temperaturen weder für die Aktivierung noch Adsorption von NH_3 benötigt wird. Wie NH_3 am Katalysatorgerüst gebunden wird, ist vermutlich unwichtig. Des weiteren konnte gezeigt werden, dass bei einem Flüssig-Ionenaustausch bis zu einem Austauschgrad von $\text{Fe}/\text{Al} = 0.39$ ein Brønsted-Proton gegen ein Eisen-Ion ausgetauscht wird und die ausgetauschte Fe-Spezies einfach positiv geladen ist.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die SCR-Aktivität von Fe-ZSM-5 hauptsächlich durch seine Oxidationsaktivität bestimmt wird und ein Nachlassen der katalytischen Aktivität nach einer hydrothermalen Alterung hauptsächlich auf den Verlust der Oxidationsaktivität zurückzuführen ist. Die Ergebnisse lassen erkennen, dass Brønsted-azide Protonen das Zeolithgerüst zwar lokal destabilisieren, die Dealuminierung und die Desaktivierung aber keine direkt miteinander verknüpften Prozesse sind. Es wurde gezeigt, dass die primäre Ursache der Desaktivierung die Migration des Eisens aus dem Austauschzentrum ist. Die Resultate lassen vermuten,

dass die Stabilität (hinsichtlich der SCR-Reaktion) vorwiegend eine Frage der Bindungsstärke des Eisen-Ions im Austauschzentrum ist.

Als Schlüsselfaktor für eine hohe Aktivität wurde (erwartungsgemäss) das ausgetauschte Metall identifiziert, der Einfluss des verwendeten Strukturtyps (MFI, BEA, SAPO-34) ist dabei marginaler Natur. Als massgebender Faktor für die Stabilität wurde hingegen der Strukturtyp erkannt. Die Kombination von Eisen und Kupfer führt beim Eintausch in das ZSM-5 Gitter zu einem maximal verbreiterten Temperaturfenster. Bei der Verwendung von Eisen ist das BEA-Grundgerüst dem ZSM-5-Gerüst, bei Kupfer jedoch das ZSM-5-Gerüst vorzuziehen, da Kupfer im BEA-Gerüst vermutlich durch Nicht-Gerüstaluminium unter Kupferaluminat-Bildung destabilisiert wird. Das SAPO-34-Grundgerüst ist bei Verwendung mit Kupfer völlig instabil, so dass die Verwendung von Cu-SAPO-34 auf den Niedrigtemperaturbereich beschränkt sein dürfte.

Obschon es gelungen ist, einen Fe-ZSM-5-Zeolithen leicht zu stabilisieren, lässt sich auf Basis der Resultate verstehen, dass eine ausreichende Stabilisierung eines Fe-ZSM-5 nur schwer zu realisieren ist, ein Cu-BEA jedoch evtl. stabilisiert werden kann. Die nach einer hydrothermalen Alterung von Fe-ZSM-5 verbleibende Rest-Aktivität kann auf noch vorhandene isolierte Eisen-Ionen zurückgeführt werden.

Summary

Introduction and Objectives

Nitrogen oxides (NO_x , $x = 1,2$), which result from the combustion of fossil fuels, are a major source of air pollution. Most of the NO_x (about 60% in Europe) is produced from combustion processes in engines (thermal NO_x) by the oxidation of atmospheric nitrogen at very high temperatures. NO_x from diesel engines contributes about 75% of the total NO_x emissions of road traffic. Many efforts have been made to minimize NO_x emission either by combustion control or by post-combustion abatement technologies. While combustion control and engine management are adequate for compliance with current NO_x emission limits, legislation will become more stringent in the future, such that engine management alone will no longer be sufficient, and techniques to treat exhaust gas will become mandatory. The selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH_3 is an elegant reaction to remove nitrogen oxides from lean exhaust gases. In diesel cars non-toxic urea is used as the reducing agent, from which ammonia is released under hydrothermal conditions. Although Fe-ZSM-5 has been proven to be very stable and active SCR catalysts, their stability under hydrothermal conditions at $T > 500^\circ\text{C}$ is insufficient. The mechanism and reason of the deactivation upon a hydrothermal treatment of metal exchanged zeolites is thereby not fully understood. Despite the large body of research focusing on the details of SCR chemistry in Fe-ZSM-5, also the identity and nuclearity of the SCR active sites and the contribution of the Brønsted-acid sites are still the subject of much discussion.

The goal of this work was to identify the active iron sites and elucidate the contribution of the Brønsted-acid sites in the SCR reaction. Furthermore the mechanism of hydrothermal aging and key factors for high stability and activity should be clarified. Another important goal was to stabilize Fe-ZSM-5 against hydrothermal aging.

Results and Conclusions

The clear identification of the active sites is primarily impeded by the absence of a suitable method for characterizing the nuclearity of the iron centers. To overcome this analytical problem, in this work a calculation method was developed, with which the concentration of isolated and clustered iron species are estimated by calculating the statistical distribution of isolated and neighboring iron sites as a function of the iron loading (Fe/Al) and the Si/Al ratio of the zeolite employed. The fractions of monomeric, dimeric, clustered and oligomeric species in Fe-ZSM-5, quantified by calculation were correlated with measured activities in the SCR of NO with NH₃. This correlation suggests that all iron species are SCR active, but their NO conversion rates show different temperature dependencies. Monomeric species are responsible for the SCR activity up to 300 °C, but, with increasing temperature, the contribution of dimeric and oligomeric species, and even Fe₂O₃ particles, become important.

With respect to the oxidation of ammonia it was found that monomeric iron sites, large iron clusters and Fe₂O₃ particles contributes significantly at temperatures greater than 500 °C. The overall activity below this temperature is governed by small oligomeric, or likely dimeric, iron species. On the basis of the presented correlation it is possible to predict the optimum iron concentration in Fe-ZSM-5 SCR catalysts also for other Si/Al ratios.

The results reveal that the acidity of the catalyst is not a crucial factor for high activity and that Brønsted-acidity may not be required for adsorbing or activating the ammonia but is necessary to bind and disperse the metal ions. On the other hand, the oxidation activity of Fe-ZSM-5 was found to be the main factor that controls the high activity. The altered oxidation activity is largely responsible for the decreased SCR activity after hydrothermal aging. The analysis of deactivated samples indicates that under moderately aging conditions dealumination due to hydrolytic attack occur only on that Brønsted-acid sites that still carry a proton. Thereby the zeolite lattice is locally destabilized due to Brønsted-acid protons but this destabilization does not result in a deactivation. The results show that the direct reason for hydrothermal aging is the Fe migration, which leads to the formation of FeO_x clusters, increasing in size during aging. The stability is thereby rather a question of the stability of the active iron species

in the ion exchange site than of the framework stability itself. The results let suggest that the remaining activity after hydrothermal aging is given by isolated iron ions, still located in the ion exchange positions.

The metal ion has been identified as a key factor for high activity, the influence of the zeolite framework type (MFI, BEA, SAPO-34) is less pronounced. On the other hand the zeolite framework type is the key factor for high stability. Iron is thereby more stable in the BEA framework whereas for copper the BEA framework is preferable. The results show that Cu-SAPO-34 is very susceptible against hydrothermal aging. The stabilization of Fe-ZSM-5 against hydrothermal aging is a very difficult task and seems only possible with extraordinary expense.

1

Stand des Wissens und Aufgabenstellung

1.1 Stickoxidemissionen

Obschon in den meisten Industrieländern die lokale Luftverschmutzung in den letzten Jahrzehnten stark zurückgegangen ist, bleibt sie doch ein ernstes Problem. Neben Luftschadstoffen wie Schwefeloxiden, Partikeln, CO, CO₂ sind hier die Stickoxide als wichtige Schadstoffe zu nennen. Der grösste Teil der Stickoxide entsteht bei verschiedenen Verbrennungsprozessen, wobei der Straßenverkehr eine der wichtigsten Quellen darstellt, und dabei wiederum die Dieselfahrzeuge den grösseren Anteil liefern [1, 2]. Wegen ihrer Auswirkung auf die Umwelt (Bodenversauerung, saurer Regen, Bildung von troposphärischen Ozon, Treibhauseffekt) sind Anstrengungen in Gange, diese Emissionen in Zukunft weiter zu verringern [3, 4].

1.2 Reduzierung der Stickoxidemissionen

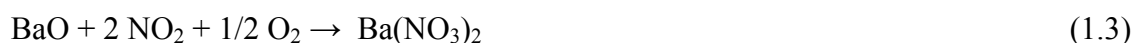
Heutige NO_x-Grenzwerte für den mobilen Verkehr können nach dem Stand der Technik durch die Ausschöpfung *innermotorischen Massnahmen* erfüllt werden [5]. Dabei wird im wesentlichen die Verbrennungstemperatur im Kolbenraum abgesenkt, was z.B. über die Abgasrückführung, Eindüsung von Wasser oder der Ladeluftkühlung erreicht werden kann. Dies führt zwar zu niedrigeren NO_x-Emissionen, dafür werden aber mehr unverbrannte oder teiloxidierte Diesel-Bestandteilen (Russ, CO, Kohlenwasserstoffe) ausgestossen [6].

Deutlich tiefere NO_x-Emissionsgrenzwerte rücken in den USA schon für 2010 näher und werden in der EU zur Zeit für 2012/2013 diskutiert [5]. Entsprechend hohe Anforderungen zur Verminderung von NO_x werden zukünftig zu meistern sein. Geht man z.B. von den kalifornischen SULEV (Super Ultra Low Emission Vehicle) Grenzwerten aus, so müssen, ausgehend von einem bereits sehr sauberen Euro-III/IV Motor, die Stickoxide um mehr als 90% gesenkt werden, was nur noch durch eine Abgasnachbehandlung bewältigt werden kann [5, 7].

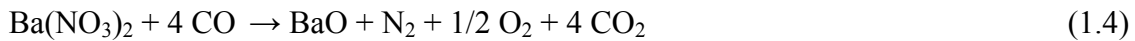
Die Verringerung der Stickoxide in Abgasen wird auch als Entstickung oder als DeNO_x bezeichnet. Zur Entstickung wird in der Regel ein Reduktionsmittel und ein Katalysator benötigt. Die *selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR)* kommt zwar ohne Katalysator aus, findet dafür aber, bedingt durch die höhere Aktivierungsenergie, bei sehr hohen Temperaturen statt ($T > 800 \text{ °C}$) [8]. Diese Methode ist deswegen in Dieselfahrzeugen nicht einsetzbar. Die *direkte Zersetzung von Stickoxiden* zu N₂ und O₂ würde hingegen ohne Reduktionsmittel funktionieren, konnte sich aber als Methode nicht etablieren. Obschon NO in thermodynamischer Hinsicht instabil ist, ist die Reaktion kinetisch gehemmt, und bis dato wurde noch kein Katalysator gefunden, welcher diese Reaktion mit genügender Effizienz katalysiert [9, 10].

Im Gegensatz zu Benzinmotoren, bei denen *3-Weg-Katalysatoren* den Ausstoß von Stickoxiden zu reduzieren vermögen, ist ein Dieselfahrzeug auf ein anderes Katalysatorsystem angewiesen [10, 11]. Bedingt durch den Sauerstoffüberschuss im Abgasstrom ist hier die Reduktion von Stickoxiden durch unverbrannte Komponenten wie CO oder HC nicht möglich.

Eine in Diesel-Automobilen anwendbare Technik ist der *NO_x-Speicher-katalysator* (engl. NO_x storage and reduction catalyst (NSR)). Das Funktionsprinzip beruht darauf, das NO über einem Oxidationskatalysator (z.B. Pt) zu NO₂ aufzuoxidieren und dann am Speichermaterial (z.B. Bariumoxid) in der Form von z.B. Bariumnitrat zu speichern [12, 13]:



In der Regenerationsphase wird der Motor bei fetten Bedingungen betrieben, so dass das Bariumnitrat durch z.B. CO zu Bariumoxid und Stickstoff umgewandelt werden kann:



In der Automobiltechnik ist die *selektive katalytische Reduktion (SCR)* heute eine der wichtigsten DeNOx Techniken. Als Reduktionsmittel dienen Ammoniak (NH₃-SCR), Kohlenwasserstoff (HC-SCR) oder Wasserstoff (H₂-SCR) [14-16].

Die *NH₃-SCR* wurde in Japan in den frühen 70 Jahren zur Entstickung der Abgase von stationären Kraftwerken entwickelt [17, 18] und später auf mobile Anwendungen übertragen [19-23]. Um das Mitführen von Ammoniak bei mobilen Quellen zu vermeiden, wird hier das Reduktionsmittel in der Form von Harnstoff mitgeführt, welcher unter hydrothermalen Bedingungen zu NH₃ hydrolysiert [23, 24]. Die Harnstoff-SCR ist eine komplizierte Technik, da die Zudosierung des Harnstoffes unter ständig ändernder Motorenlast, Abgastemperatur und Katalysatoraktivität in einer Art erfolgen muss, dass der sogenannte Ammoniak schlupf (Ammoniak-Emission) 10 ppm nicht übersteigt [7, 25]. Durch intensive Forschungstätigkeiten in den letzten Jahrzehnten wurde das Verfahren so weit verbessert, dass heute Entstickungswerte von 80-90% erreicht werden [16, 20-22, 26-29].

Auch an der *HC-SCR* wurde in den vergangenen Jahrzehnten intensiv geforscht [30-33]. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass das Reduktionsmittel nicht extra mitgeführt werden muss, sondern bereits in der Form des Kraftstoffes vorhanden ist (oder im Falle der H₂-SCR durch Steam-Reforming daraus hergestellt werden kann). Der Begriff SCR ist übrigens eine nicht ganz korrekte Bezeichnung für die HC-SCR, da das Reduktionsmittel im mehrfachen Überschuss Verwendung findet (das meiste oxidiert zu CO₂ und H₂O), und deswegen die Reaktion nicht "selektiv" genannt werden sollte.

Für die SCR benutzte Katalysatoren können grob in drei Gruppen eingeteilt werden:

- Edelmetall-Katalysatoren (Pt, Pd, Rh etc.) sind aktiv bei niedrigen Temperaturen aber sehr unselektiv bei hohen Temperaturen. Ein weiterer Nachteil sind die hohen Kosten und die zum Teil erhebliche Lachgasbildung.
- In der Industrie verwendete Systeme basieren grösstenteils auf Metalloxid-Katalysatoren der Zusammensetzung $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ [34, 35]. Diese Katalysatoren werden in Europa seit 2005 serienmässig für Nutzfahrzeuge eingesetzt [5]. Wegen der Toxizität gasförmiger V_2O_5 -Spezies, der schnell sinkenden Aktivität bzw. Selektivität bei Temperaturen oberhalb 450 °C und der begrenzten Hochtemperaturstabilität wird zunehmend nach alternativen Katalysatoren gesucht [28, 36, 37].
- Viele metallausgetauschte Zeolithe haben sich als sehr aktive und in einem weiten Temperaturbereich einsetzbare SCR-Katalysatoren erwiesen [37-40]. Sie sind zudem ungiftig und produzieren weniger N_2O und SO_3 als auf V_2O_5 basierende Katalysatoren. Vor allem die Eisenzeolithe fallen durch ihre hohe Aktivität und Beständigkeit gegenüber Schwefel und stellen eine echte Alternative zu den Vanadiumkatalysatoren dar [37, 41]. Vor allem die Fe-ZSM-5-Zeolithe haben bereits breite Anwendung in vielen industriellen Anwendungen gefunden. So zum Beispiel werden sie für die selektive katalytische Reduktion (SCR) von NO_x mit Ammoniak oder Kohlenwasserstoffen [16, 42-44], die Zersetzung von N_2O [45, 46] oder die Oxidation vom Benzol zu Phenol [47, 48] verwendet.

1.3 Aufbau und Struktur von Zeolithen [49-52]

Die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren basieren auf metallausgetauschten Zeolithen. Zeolithe sind eine Gruppe von Aluminiumsilikaten mit Raumnetzstruktur der allgemeinen Formel:



Sie bestehen aus $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4^-$ -Tetraedern, die durch gemeinsame Sauerstoffatome zu einem regelmässigen dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Die Löwensteinregel verbietet dabei das benachbarte Auftreten zweier benachbarter negativ geladener Al-Tetraeder, so dass $\text{Si}/\text{Al} = y/x$ immer ≥ 1 sein muss (was sich auch aus der elektrostatischen Valenzregel ergibt). Die Zeolith-Struktur enthält Hohlräume und Kanäle, welche die katalytisch aktive Oberfläche darstellen und für jeden Zeolithen charakteristisch sind. Je mehr Aluminium und je weniger Silizium ein Zeolith enthält, desto dichter ist die negative Ladung in seinem Gitter und desto polarer seine innere Oberfläche. Die Grenze zwischen eher hydrophilen und eher hydrophoben Zeolithen liegt bei einem Si/Al-Verhältnis nahe 10. Die Porengrösse und Struktur wird neben verschiedener Herstellungs-Parameter (Templat, pH, Druck, Temperatur, Anwesenheit von Impfkristallen) durch das Si/Al-Verhältnis bestimmt. Dieses Verhältnis bestimmt auch zu einem grossen Teil den katalytischen Charakter eines Zeolithen.

Da die überschüssige negative Ladung des Aluminiumatoms durch ein Kation kompensiert werden muss, befinden sich in den Hohlräumen Kationen (in der Regel Na^+ , H^+ oder NH_4^+). Diese können durch ein simples Ionenaustauschverfahren ausgetauscht werden. Die Natur der ausgetauschten Kationen bestimmt als weiterer wichtiger Parameter den katalytischen Charakter der Zeolithe und macht die extrem vielseitige Verwendung der Zeolithe als Katalysatoren überhaupt erst möglich.

Wird die negative Ladung des Aluminiums durch ein Proton kompensiert, so wird ein Brønsted-azides Zentrum generiert (Abbildung 1.1). Die Brønsted-Azidität wird also durch das Si/Al-Verhältnis beeinflusst, d.h. die Azidität steigt mit zunehmendem Al-Gehalt, wie in Tabelle 1.1 dargestellt. Mit sinkendem Al-Gehalt sinkt dabei zwar die Anzahl der Säuregruppen, deren Säurestärke nimmt aber zu (ähnlich dem Einfluss der Kettenlänge auf die Säurestärke bei Carbonsäuren). Diese zwei gegenläufigen Effekte führen zu einem Maximum der „Brutto-Säurestärke“. So findet sich z.B. für eine sauer katalysierte Crackreaktion auf einem Mordenit-Zeolith das Maximum bei einem Si/Al-Verhältnis von 20. Erhitzt man einen H-Zeolithen, so wird dieser dehydratisiert, wobei auf Kosten der Brønsted-Azidität Lewis-Säurezentren (Si^+ - und koordinativ ungesättigte Al^{3+} - Ionen) gebildet werden:

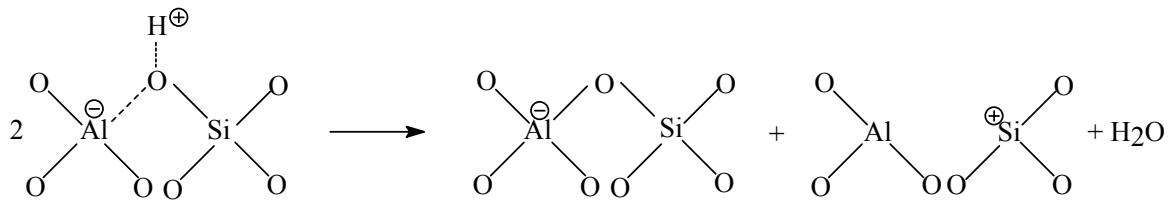


Abbildung 1.1. Übergang einer Brønsted-aziden in eine Lewis-azide Gruppe durch Dehydratisierung bei $T > 500\text{ °C}$.

Dabei kommt es zu einem Gleichgewicht zwischen Lewis- und Brønsted-Azidität, was in Abbildung 1.2 schematisch dargestellt ist.

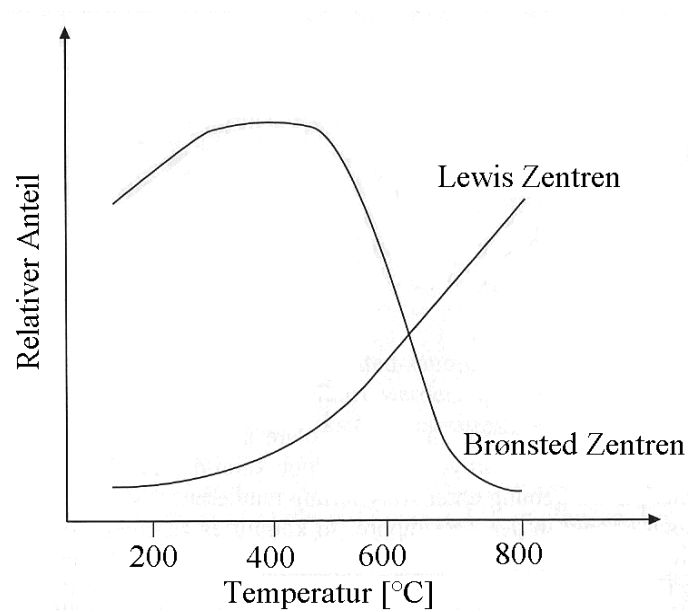


Abbildung 1.2. Gleichgewicht zwischen Brønsted- und Lewis-Azidität beim Kalzinieren eines HY-Zeolithen [51].

Tabelle 1.1

Unterteilung saurer Zeolithe nach steigendem Si/Al-Verhältnis.

Si/Al-Verhältnis	Zeolith	Säure/Basen-Eigenschaften
1-1.5 (niedrig)	A, X	Geringe Beständigkeit des Gitters. Geringe Säurestabilität, hohe Basenstabilität. Viele Säuregruppen mit mittlerer Azidität.
2-5 (mittel)	Mordenit, Y, L, Erionit	
>10 (hoch)	MFI (ZSM-5), Mordenit, Erionit und Y (dealuminiert)	Hohe Beständigkeit des Gitters (stabile Si-O-Si-Bindung). Hohe Säurestabilität, geringe Basenstabilität. Wenig Säuregruppen mit hoher Azidität. Säuren lösen Aluminium, Basen Silizium aus dem Gitter.

Zeolithe unterscheidet man hauptsächlich nach der Geometrie der Hohlräume, die durch das starre Netzwerk der $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ -Tetraeder gebildet werden. Die Eingänge zu den Hohlräumen werden von 6- 8-, 10- oder 12-Ringen gebildet (eng-, mittel- und weitporige Zeolithe). Tabelle 1.2 gibt einen Überblick über die Geometrie einiger wichtiger Zeolithe mit der chemischen Zusammensetzung ihrer Elementarzelle. Bestimmte Zeolithe zeigen einen gleichförmigen Strukturaufbau (z.B. der ZSM-5) mit linearen oder zickzackförmig verlaufenden Kanälen, bei anderen schliessen sich hinter den Porenöffnungen grössere Hohlräume an (z.B. Y- und A-Zeolithe).

Die Mehrheit der in dieser Arbeit hergestellten Katalysatoren sind ausgetauschte ZSM-5-Zeolithe. Das ZSM-5-Gerüst ist charakterisiert durch ein dreidimensionales 10-Ring System mit geraden Kanälen (liegen in der [010] Ebene), welche rechtwinklig von Zickzack (auch sinusoidal genannt) Kanälen gekreuzt werden (Abbildung 1.3.a und 1.3.b). In den Zeolithen diffundierende Moleküle können sich in diesem dreidimensionalen Netzwerk in alle drei Richtungen bewegen.

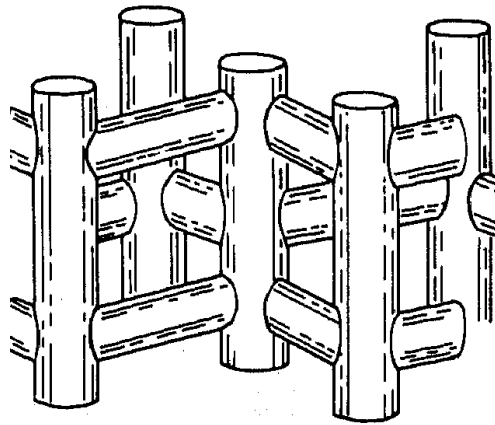


Abbildung 1.3.a. Schematische Darstellung der geraden und Zick-zack-Kanäle im ZSM-5-Gitter [52].

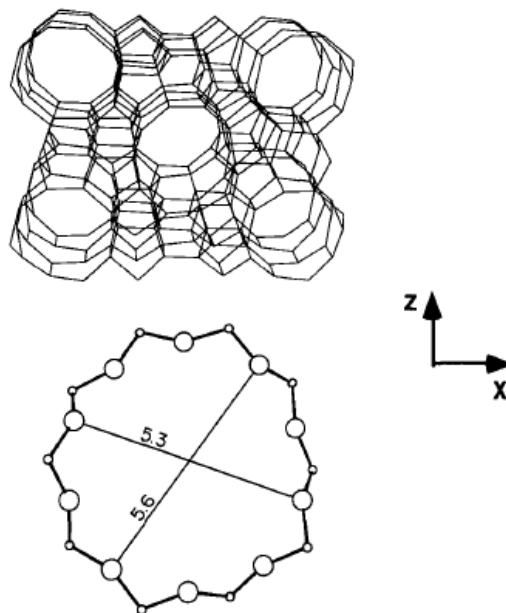


Abbildung 1.3.b. (010) Projektion eines ZSM-5-Zeolithgerüsts [50].

Durch eine isomorphe Substitution der Tetraederatome im Zeolithgitter können Zeolithe verändert werden. Voraussetzung dafür ist, dass die neu eingebauten Ionen gegenüber Sauerstoff eine Koordinationszahl von vier eingehen und sie einen ähnlichen Ionenradius aufweisen. Anstelle von Al^{3+} lassen sich beispielsweise B, Fe, Cr, Sb, As oder Ga einbauen; Si^{4+} kann z.B. durch Ge, Ti, Zr oder Hf ersetzt werden. Die Substitution wirkt sich auf die Eigenschaften des Zeolithen wie z.B. die Azidität aus, für welche beim ZSM-5-Zeolithen die Reihenfolge gefunden wurde: $\text{Al} > \text{Ga} > \text{Fe} \gg \text{B}$.

Tabelle 1.2: Geometrie einiger wichtiger Zeolithe.

Zeolith	Kurzbezeichnung	Hohlraumstruktur	Porengrösse bzw. Porenöffnung [nm]	Zusammensetzung der wasserfreien Elementarzelle
ZSM-5	MFI	10-Ring Kanäle, gewinkelt linear 3-Dimensional	0.53 x 0.56 0.51 x 0.55	$H_n[(AlO_2)_n(SiO_2)_{96-n}]$
ZSM-11	MEL	10-Ring Kanäle, linear 3-Dimensional	0.51 x 0.55	$H_n[(AlO_2)_n(SiO_2)_{96-n}]$
Beta	BEA	12-Ring Kanäle, linear 3-Dimensional	0.66 x 0.67 0.56 x 0.56	$H_n[(AlO_2)_n(SiO_2)_{64-n}]$
Mordenit	MOR	12-Ring (1x) und 8-Ring (2x) Kanäle, linear und quer 2-Dimensional	0.65 x 0.7 (linear) 0.57 x 0.26 (quer) 0.34 x 0.48 (Verbindung Haupt- mit Nebenkanälen)	$H_n[(AlO_2)_n(SiO_2)_{48-n}]$
Ferrierit	FER	10-Ring und 8- Ring Kanäle, linear 1-Dimensional	0.42 x 0.54 0.35 x 0.48	
L-Zeolith	LTL	12-Ring Kanäle 1-Dimensional	0.71 x 0.71	$H_n[(AlO_2)_n(SiO_2)_{36-n}]$
Y- Zeolith (Faujasit) und X- Zeolith	FAU	12-Ringöffnung mit Hohlraum	0.74 x 0.74 Durchmesser des Hohl- raumes: 1.27	$H_n[(AlO_2)_n(SiO_2)_{192-n}]$
A- Zeolith	LTA	8-Ringöffnung mit dahinter- liegenden Hohlräumen	0.41 x 0.41 Durchmesser der Käfige: α : 1.14 β : 0.66	$H_n[(AlO_2)_n(SiO_2)_{24-n}]$

Aus isomorph ausgetauschten Aluminiumphosphaten sind eine relativ neue Familie von katalytisch aktiven und Zeolith-ähnlichen Materialien hervorgegangen: die Silicoaluminiumphosphate (SAPOs) (siehe Abbildung 1.4). Besonders interessant sind sie wegen ihrer hohen thermischen Stabilität bei Zeolith-ähnlicher Struktur. Der SAPO-34 beispielsweise ist bis 1000 °C thermisch stabil [53] und verfügt dabei über eine ähnliche Porengeometrie wie der Chabazit mit einem 8-Ring-Porensystem und einer Porenöffnung von rund 0.43 bis 0.5 nm [54].

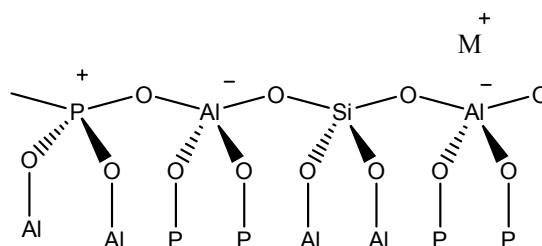


Abbildung 1.4. Schematische Darstellung eines Silicoaluminiumphosphates (SAPO).

1.4 Die Chemie der NH₃-SCR-Reaktion und mechanistische Aspekte

1.4.1 Grundlagen der NH₃-SCR-Chemie

Ein hervorstechendes Merkmal der SCR-Reaktion ist die Verwendung eines Reduktionsmittels, welches die Stickoxide selektiv reduziert, jedoch nicht durch den überschüssigen Sauerstoff oxidiert wird. Es hat sich gezeigt, dass hierfür Stickstoffhaltige Verbindungen wie der Ammoniak hervorragend geeignet sind. Der für die Reaktion benötigte Ammoniak wird jedoch nicht in der toxischen molekularen Form, sondern meist als Harnstoff mitgeführt. NH₃ wird dann aus der Zersetzung von Harnstoff durch thermische Hydrolyse freigesetzt [55]:



Im Folgenden wird die Diskussion auf NH_3 als Reduktionsmittel beschränkt, da alle wesentlichen Schlussfolgerungen unabhängig von der Wahl der NH_3 -Speichersubstanz sind.

Abgase heutiger Dieselfahrzeuge bestehen zum grössten Teil aus NO und enthalten nur wenig NO_2 [25]. Daher kann die Stöchiometrie der SCR-Reaktion wie folgt beschrieben werden [22, 25, 55]:



Die Reaktion eines $\text{NO}/\text{NO}_2 = 1:1$ Gemisches läuft sehr viel schneller als Reaktion (1.6.) und wird deswegen auch Fast-SCR-Reaktion genannt [22, 55, 56]:



Es ist anzunehmen, dass dieser Reaktion in Zukunft mehr Beachtung geschenkt werden muss, da neuartige Technologien, wie z.B. die Abgasrückführung (AGR, engl. EGR) oder die homogene kompressionsgezündete Verbrennung (engl.: Homogeneous Charge Compression Ignition = HCCI) den Anteil an NO_2 im Abgas deutlich erhöhen.

Ist im Abgas mehr NO_2 als NO enthalten, so reagiert der überschüssige Teil des NO_2 über folgende Reaktion mit dem NH_3 [25, 55]:



Reaktion (1.8) ist zwar auf V_2O_5 -Katalysatoren langsam, auf Fe-Zeolithen hingegen relativ schnell, was vermutlich auf die Bildung von reaktiven Nitraten zurückgeführt werden kann (siehe Reaktion 1.15) [22].

Die Umsetzung ohne Sauerstoff nach Reaktion (1.9) ist auf Fe-Zeolithen sehr langsam und im ohnehin sauerstoffreichen Dieselabgas ohne Bedeutung [25, 55]:



1.4.2 Mechanistische Aspekte der SCR-Reaktion

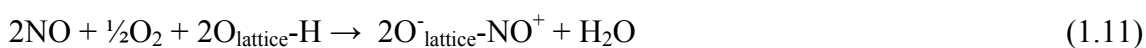
Experimente unter Verwendung von Isotopen-gelabelten Reaktanden haben gezeigt, dass während der SCR-Reaktion über Platin [57] oder Ba-Na-Y-Zeolithen [58] der entstehende Stickstoff unter Kombination aus je einem N-Atom von NO_x und NH_3 gebildet wird, was im Einklang mit den Reaktionen (1.6) und (1.7) steht. Eine ganz wichtige Charakteristik der SCR-Reaktion ist, dass diese nur abläuft, wenn ein Teil des NO zuerst zu NO_2 aufoxidiert wird, und dass diese Oxidation der geschwindigkeits-limitierende Schritt im Mechanismus darstellt [22, 36, 41, 59, 60]. Konsequenterweise kann daher Reaktion (1.7) als die eigentliche SCR-Reaktion auf Zeolithen betrachtet werden. NO_2 muss also im Feed bereits enthalten sein oder über dem Katalysator an einem oxidationsaktiven Zentrum gebildet werden. Dies steht im Einklang mit einer vernachlässigbaren SCR-Aktivität von H-ZSM-5 bei einem reinen NO-Feed und einer stark ansteigenden Reaktionsgeschwindigkeit bei Zumischung von NO_2 zum Feed [22, 36, 61].

Nach einhelliger Meinung sind in metallausgetauschten Zeolithen die Metallionen für die Oxidation von NO zu NO_2 zuständig, während die SCR Reaktion selber auf dem Zeolit Gerüst abläuft [22, 36]. Resultate von Devadas et al. [22] lassen aber vermuten, dass diese "Aufgabenteilung" ein zu einfaches Bild zeichnet. So konnten die Autoren zeigen, dass bei einem $\text{NO}/\text{NO}_2 = 1:1$ Feed über einem Fe-ZSM-5 höhere NO-Umsätze als über einem H-ZSM-5 gefunden werden, was mit einer Beteiligung des Eisens in der SCR-Reaktion selber erklärt wurde. Da der Effekt aber ohnehin nicht sehr gross ist, soll erst weiter unten näher auf diesen Aspekt eingegangen werden.

Gemessene NO-Oxidationsaktivitäten sind relativ klein im Vergleich zu gemessenen NH_3 -SCR-Aktivitäten [16]. Oberflächlich betrachtet, stellt dies die Erkenntnis in Frage, dass die NO-Oxidation ein geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt innerhalb der SCR-Reaktion darstellt, da die Umsätze der NH_3 -SCR jene der NO-Oxidation somit nicht übersteigen dürften. Aus der Nähe betrachtet, macht dies aber nur deutlich, dass im SCR-Prozess das NO_2 offensichtlich in seiner adsorbierten Form und nicht etwas aus der Gasphase heraus weiter reagiert. Diese Interpretation deckt sich mit der Beobachtung, dass während der SCR-Reaktion über Fe-ZSM-5 bei $\text{NH}_3/\text{NO} \leq 1$ keine nennenswerten NO_2 -Konzentrationen in der Gasphasen detektiert werden können. Auch

die Beobachtung, dass die NO-Oxidationsgeschwindigkeit durch die NO₂-Desorptionsgeschwindigkeit limitiert wird [59], steht im Konsens mit dieser Annahme.

Die Untersuchung der Adsorption von NO auf Fe-ZSM-5 mittels diffus reflektierender Infrarot Fourier Transformations Spektroskopie (DRIFTS) konnte zeigen, dass dabei intermediäre Verbindungen wie Feⁿ⁺-NO (n = 2, 3), Fe²⁺(NO)₂ und NO⁺ entstehen [62-64]. Das NO⁺ wird dabei an ausgetauschten Metall-Ionen über Reaktion (1.10) [63, 65] oder an Brønsted-aziden Zentren über Reaktion (1.11) [64] gebildet:



Basierend auf diesen Erkenntnissen kann die NO-Oxidation über eisen ausgetauschten Zeolithen wie folgt beschrieben werden [59]:



Wie bereits erwähnt, vermuteten Delahay et al. [59], dass der geschwindigkeits-limitierende Teilschritt der NO-Oxidation die NO₂-Desorption (1.13.b) ist. Koebel et al. [66] nahmen an, dass auf Vanadium basierende SCR-Katalysatoren das reduzierte Metall-Ion (V⁴⁺) eher durch NO₂ als O₂ rückoxidiert wird und begründeten dies mit der stärkeren Oxidationskraft des NO₂. Gleichermassen könnte man vermuten, dass dies auch für Fe²⁺ (Reaktion 1.14) über eisen ausgetauschten Zeolithen zutrifft. Allerdings wird dies von Resultaten von Delahay et al. [67] in Frage gestellt. Die Autoren konnten zeigen, dass die Rückoxidation von Cu⁺ über Cu-FAU eher durch O₂ als NO₂ bewerkstelligt wird. Ungeachtet des dafür verantwortlichen Oxidationsmittels ist klar, dass in einer sauerstofffreien Atmosphäre die Rückoxidation nicht möglich ist, der katalytische Zyklus nicht geschlossen werden kann und die Reaktion zum Erliegen kommen muss [28, 41, 59, 66].

Wie im Zusammenhang mit Reaktion (1.8.) schon erwähnt, werden auf der Oberfläche von eisenausgetauschten Zeolithen vermutlich reaktive Nitrate gebildet [22]:



Die Stosswahrscheinlichkeit für eine Reaktion, an der drei Teilchen teilnehmen, ist allerdings verschwindend gering. Die Nitratbildung wird daher vermutlich besser durch Gleichung (1.16) und (1.17) beschrieben [22, 68, 69], da gasförmiges NO_2 bekannterweise schnell zu N_2O_4 dimerisiert [63, 70] und weiter gezeigt werden konnte, dass dieses schnell zu Nitrosyl- (NO^+) and Nitrationen (NO_3^-) disproportioniert [69]:



Die Reaktion von NO mit NO_2 ist eine weitere wichtige Reaktion, welche betrachtet werden muss [63, 70]. Das dabei entstehende N_2O_3 ist ein reaktives Intermediat, welches auch für die NH_3 -SCR von NO über Cu-ZSM-5 und Fe-ZSM-5 vorgeschlagen wurde [71, 72]:



Chen et al. [73] favorisierten N_2O_3 als direkte Vorstufe von Ammoniumnitrit (NH_4NO_2 , Reaktion 1.22), welches weiter unten als jenes Zwischenprodukt der SCR-Reaktion diskutiert wird, das schlussendlich in N_2 und H_2O zerfällt. Die Forscher argumentierten, dass aus einem Verhältnis von $\text{NO}/\text{NO}_2 = 1:1$ die maximale Ausbeute an N_2O_3 und damit maximale SCR-Aktivität resultiert, was im Einklang mit der Stöchiometrie von Reaktion (1.7) steht. Überdies besitzt der Stickstoff im N_2O_3 bereits die nötige Oxidationszahl von (N^{3+}) und kann daher direkt mit dem N^{3-} -Stickstoff des NH_3 zum NH_4NO_2 weiterreagieren (Reaktion 1.22).

Ein weiteres intermediäres Produkt ist die salpetrige Säure (HNO_2), welche durch die Reaktion von NO^+ mit H_2O oder HNO_3 mit NO entstehen kann [70]:





Die Salpetersäure (HNO_3) in Reaktion (1.20) stammt von der Protonierung eines Nitrations oder der Zersetzung von Ammoniumnitrat (NH_4NO_3 , Reaktion 1.27). Das NO^+ in Reaktion (1.19) stammt entweder aus der Disproportionierung von N_2O_4 (Reaktion 1.17) oder wurde an einem Brønsted-aziden Zentrum (1.11) bzw. einem Metallion (1.10) gebildet. Letztere Bildungsreaktion wäre in der Lage, die oben erwähnte Beschleunigung der SCR-Reaktion auf Fe-ZSM-5 unter Fast-SCR-Bedingungen ($\text{NO}/\text{NO}_2 = 1:1$) zu erklären.

Nach einem SCR-Mechanismus, zum ersten mal vorgeschlagen von Sun et al. [58] und weiter entwickelt durch Yeom et al. [70], führt die Interaktion von NH_3 mit HNO_2 oder N_2O_3 zu der Bildung von NH_4NO_2 :



Es ist gut bekannt, dass NH_4NO_2 schon bei Temperaturen unter $100\text{ }^\circ\text{C}$ zu den Endprodukten der SCR-Reaktion, das heisst N_2 und H_2O , zerfällt [70, 74, 75]:



Neben Ammoniumnitrit (NH_4NO_2) kann auch Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) entstehen [22, 76]:



Das NH_4NO_3 bildet dabei bei Temperaturen unter $200\text{ }^\circ\text{C}$ schnell Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche, was zur Verstopfung von Poren und zu einer Herabsetzung der katalytischen Aktivität führt [22, 76]. Bei Temperaturen oberhalb $200\text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt sich Ammoniumnitrat entweder in NH_3 und HNO_3 oder bildet Lachgas (N_2O), ein bekanntes Treibhausgas, das zudem noch zum stratosphärischen Ozonabbau beiträgt [22, 55, 70]:



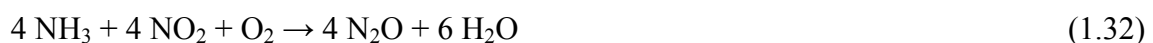
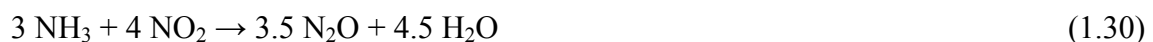


Centi et al. [77] erklärten die Bildung von N_2O über $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ bei Temperaturen von 250-300 °C mit der Bildung und nachträglichen Zersetzung von Ammoniumnitrat analog Reaktion (1.26). Delahay et al. [78] folgerten aus Experimenten mit Cu-FAU, dass geclusterte Cu-Ionen bei niedrigen Temperaturen diese Art der N_2O -Bildung besonders gut katalysieren. Resultate in unserer Forschungsgruppe [79] zeigen allerdings, dass N_2O nur unter wasserfreien Bedingungen aus NH_4NO_3 gebildet wird, unter SCR-Bedingungen jedoch nicht. Konsequenterweise nehmen wir an, dass unter realen Bedingungen N_2O nicht über Reaktion (1.26) sondern eher durch die Reaktion von NO_2 mit einem aktivierten Komplex, z.B. ähnlich dem in Abbildung 1.5 dargestellt, gebildet wird.

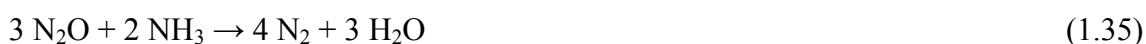
Zerfällt NH_4NO_3 nach Reaktion (1.27) wird gebildetes HNO_3 durch NO sehr effizient nach Reaktion (1.20) reduziert [80]. Auf diese Weise ist NO in der Lage, die Katalysatoroberfläche von NH_4NO_3 -Ablagerungen zu befreien, da das Gleichgewicht der Reaktion (1.27) durch den HNO_3 -Abbau nach rechts verschoben wird. Der direkte Abbau von NH_4NO_3 nach Reaktion (1.28), wie von Yeom et al. [70] postuliert, findet auf Zeolithen nicht statt [80].



Bei höheren Temperaturen wird NH_3 zunehmend oxidiert, wodurch N_2O entsteht und die Selektivität verschlechtert wird [16]. Das N_2O wird dabei vermutlich über Reaktion (1.29) oder (1.30) gebildet, da die Bildung nach den Reaktionen (1.31) - (1.33) so gut wie ausgeschlossen werden kann [16, 22, 81, 82].



Cu-ZSM-5 zeigt im Vergleich zum Fe-ZSM-5 eine stärkere Tendenz zur N₂O-Bildung, welche von mit Edelmetallen (Pt, Rh, Pd) ausgetauschten Zeolithen zum Teil noch bei weiterem übertroffen wird [83-85]. Dies verdeutlicht, dass stark oxidierende Metalle vermieden werden sollten, will man der Problematik der N₂O-Bildung begegnen. Gebildetes N₂O wird über metallausgetauschten Zeolithen bei höheren Temperaturen schnell zu N₂ und O₂ (1.34) bzw. durch die Reduktion mit NH₃ (1.35) zu N₂ und H₂O abgebaut.



Daher erscheint unter geeigneten Reaktionsbedingungen bei Temperaturen oberhalb ca. 300 °C N₂O nur als Intermediat [22, 40, 86-89]. Die Geschwindigkeit, mit welcher N₂O nach Reaktion (1.34) abgebaut wird, ist in niedrig ausgetauschten ZSM-5-Zeolithen recht klein, zeigt aber einen plötzlichen Anstieg bei einem Austauschgrad von M/Al ≈ 0.4 (M = Fe, Cu) [90, 91]. Dies lässt vermuten, dass hierzu geclusterte Metallspezies benötigt werden. In der Tat wird für die N₂O-Zersetzung vor allem die Beteiligung binuklearer oder oligonuklearer Eisen-Spezies diskutiert [90, 92-94] und nur wenige Forschungsgruppen favorisieren die Beteiligung isolierter Eisen-Ionen [95].

Für die Zersetzung von N₂O über metallausgetauschten Zeolithen wurde ein Mechanismus postuliert, in welchem N₂O dissoziativ am Metallion (*) adsorbiert wird, wo es N₂ und ein aktiviertes Sauerstoffmolekül O* (gebunden an das Metall-Ion) bildet [96, 97]:



Dieses aktivierte Sauerstoffmolekül kann mit einem weiteren N₂O-Molekül reagieren (1.37.a), zu O₂ rekombinieren (1.37.b) oder in der Anwesenheit von NH₃ reduziert werden (1.37.c) [86].





Die Kombination von Reaktion (1.37.a) und (1.37.c) führt zu der Stöchiometrie von Reaktion (1.35). Reaktion (1.35) impliziert, dass die N_2O -Zersetzung durch NH_3 beschleunigt, aber durch H_2O inhibiert wird, was in [98] für NH_3 und in [99] für H_2O bestätigt werden konnte.

Bei noch höheren Temperaturen wird ein zunehmend grösserer Anteil des Ammoniaks oxidiert, wodurch der NO -Umsatz gegen hohe Temperaturen hin begrenzt wird. NH_3 wird dabei nach Reaktion (1.38) zu NO oder über die selektive katalytische Oxidation (SCO) nach Reaktion (1.39) zu Stickstoff oxidiert [55, 77, 100, 101]:



Auf ZSM-5-Zeolithen wird Reaktion (1.39) dabei sehr effizient von Fe-, Cu- und Cr-katalysiert, wohingegen sich Mn, Co, and Ni als relativ inaktive Austauschmetalle erwiesen haben [85].

Alle oben aufgelisteten Reaktionen sind direkt oder indirekt miteinander verknüpft. So kann z.B. die Stöchiometrie der Reaktionen (1.18), (1.22) und (1.23) mit jener von Reaktion (1.7) in Einklang gebracht werden, was z.B. erklärt, wieso aus einem äquimolaren NO/NO_2 -Gemisch eine maximale N_2 -Ausbeute resultiert.

In Abbildung 1.5 ist der aktuelle Wissenstand über den SCR-Reaktionsmechanismus auf metallausgetauschten Zeolithen auf Basis der oben besprochenen Reaktionen schematisch dargestellt. Man beachte, dass darauf verzichtet worden ist, reine Gasphasen-Reaktionen des NO_2 (wie z.B. Reaktion 1.16) in das Schema zu integrieren, da – wie bereits erwähnt wurde – dieses sehr wahrscheinlich als $\text{NO}_{2,\text{ads}}$ an der SCR-Reaktion teilnimmt.

Ein alternatives, stark vereinfachtes, Reaktionsschema ist in Abbildung 1.6 zu sehen. Es beinhaltet die Beteiligung von zwei benachbarten Brønsted-azid gebundenen NH_4^+ -Ionen, welche mit einem NO_2 -Molekül zu einem aktivierten Komplex der Struktur

$(\text{NH}_4)_x\text{NO}_2$ ($x=1, 2$) [102, 103] weiter reagieren – ein Komplex, welcher später auch von anderen Autoren beschrieben wurde [58, 70]. Die Voraussetzung der Beteiligung zweier direkt benachbarter Brønsted-azid gebundener NH_4^+ -Ionen wurde dabei durch Transienten-Tests untermauert, welche zeigen konnten, dass nur etwa die Hälfte des adsorbierten NH_3 für die SCR-Reaktion zugänglich ist [103]. Wie Abbildung 1.6 zu entnehmen ist, wird im Anschluss an die Ausbildung des aktivierten Komplexes dieser von NO attackiert, um darauf hin zu N_2 und H_2O zu zerfallen. An dieser Stelle sei jedoch betont, dass Resultate in Kapitel 4 die Beteiligung von Brønsted-aziden Zentren generell stark in Frage stellt. Auch die im selben Kapitel beachteten hohen NO -Umsätzen von Proben mit stark reduzierter Brønsted-Azidität wären bei der Beteiligung von zwei direkt benachbarten Zentren unmöglich, da die Wahrscheinlichkeit der Paarung zweier aziden Zentren dann extrem klein ist.

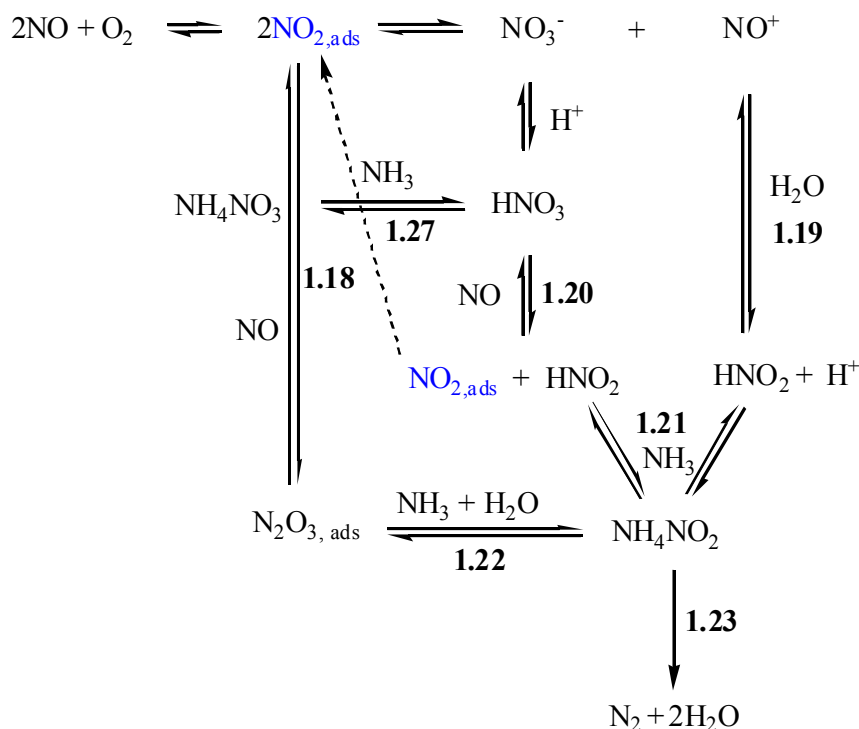


Abbildung 1.5. Reaktionsschema des SCR-Prozesses über metallausgetauschten Zeolithen (die Nummern neben den Reaktionspfeilen entsprechen den Reaktionsgleichungen im Text).

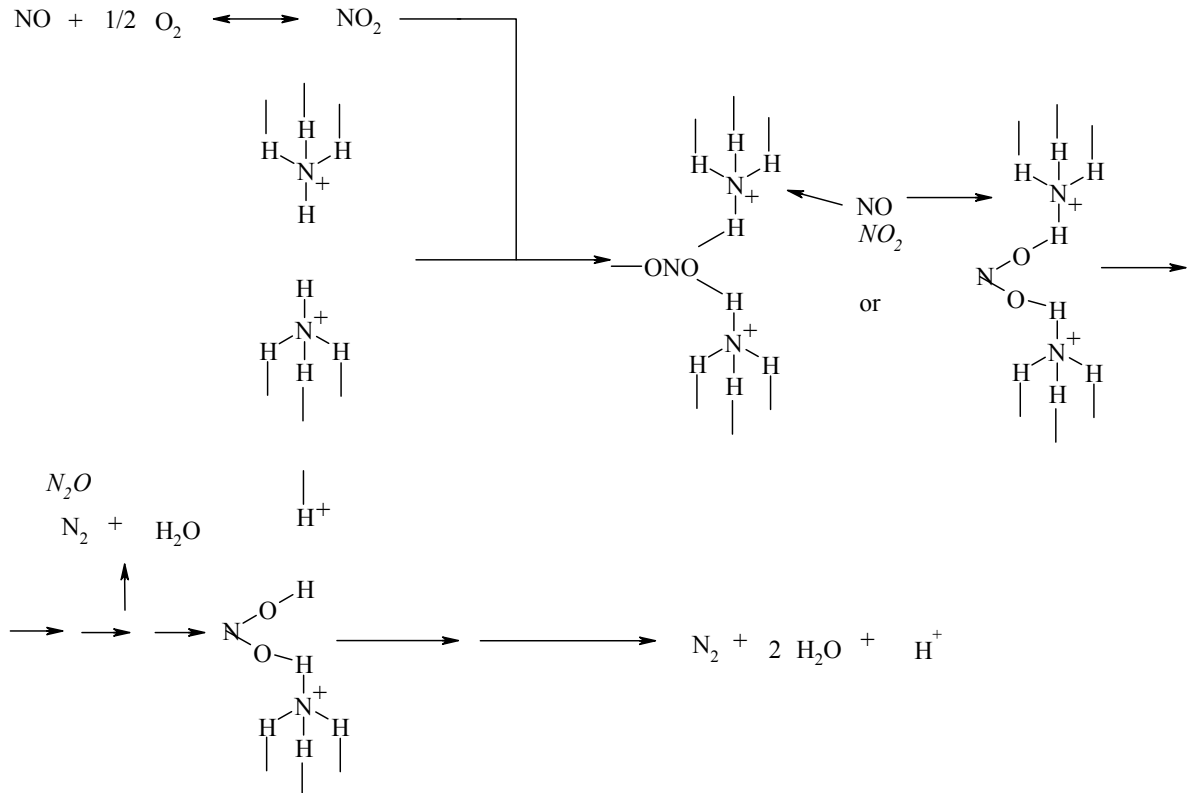


Abbildung 1.6. Reaktionsschema des SCR-Prozesses über metallausgetauschten Zeolithen mit der Beteiligung zweier benachbarter Brønsted-azider Zentren [102, 103].

1.5 Die Ionenaustauschmethode, der Ionenaustauschgrad und deren Einfluss auf die Aktivität

Zur Herstellung ionenausgetauschter Zeolithe kann man grob vier Herstellungsmethoden unterscheiden, welche nachfolgend beschrieben werden.

Der Flüssig-Ionenaustausch (*W*) ist die verbreitetste Technik, um metallausgetauschte Zeolithe herzustellen [28, 40, 104]. Bei dieser Methode wird der Zeolith in der H- oder NH₄-Form mit einer Metallsalzlösung vermischt, im Inertgas oder an der Luft während Stunden bis zu einem Tag gerührt und anschliessend gut gewaschen [28, 40, 104-107]. Gerade für kleinporige Zeolithe wird der Ionenaustausch mit Vorteil bei erhöhter Temperatur (≈ 80 °C) durchgeführt, um die Hydratsphäre der Metall-Ionen zu verkleinern und so den Austausch zu beschleunigen [108, 109]. Es ist gut bekannt, dass mehrfach geladenen Ionen, wie z.B. Cu²⁺, Fe²⁺ oder Fe³⁺, schwieriger als einfach geladenen Ionen einzutauschen sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ihre Ladung

von mehreren negativen Ladungen (Al-Atomen) kompensiert werden muss. Zudem weisen mehrfach geladene Spezies eine grössere Hydratsphäre auf, was den Eintausch ebenfalls erschweren dürfte. Unter Umständen kann eine sorgfältige Kontrolle des pH-Wertes nötig sein, um die Ausbildung einer einfach geladenen Hydroxo-Spezies, wie z.B. $[\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$, zu favorisieren. Unter Zuhilfenahme der pK_a -Werte von hydratisierten Fe^{n+} -Ionen (Fe^{3+} : $\text{pK}_{a,1} = 2.2$, $\text{pK}_{a,2} = 3.3$ and Fe^{2+} : $\text{pK}_{a,1} = 3.25$) [40, 110, 111] kann die Konzentration der verschiedenen Spezies in Abhängigkeit des pH-Wertes leicht berechnet werden [112] (Abbildung 1.7.).

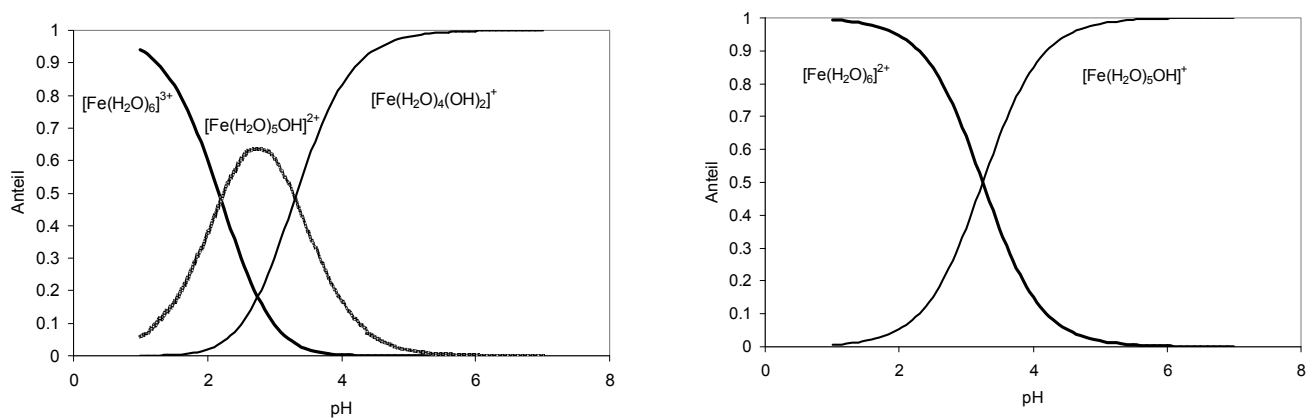


Abbildung 1.7. Hydrolysen-Gleichgewichte von Fe^{3+} (links) und Fe^{2+} (rechts).

Abbildung 1.7 kann entnommen werden, dass der Austausch, soll dieser mit einer Fe^+ -Spezies erfolgen, bei einem $\text{pH} \geq 4$ durchgeführt werden soll. Eine genaue Kontrolle des pH-Wertes innerhalb der Zeolithpore dürfte jedoch schwierig sein, da die Verhältnisse dort nur schlecht beeinflusst werden können [113]. Allerdings muss auch berücksichtigt werden, dass Spezies, welche 1+ geladen sind, in Zeolithen vermutlich stabilisiert werden [113]. Bei der Verwendung von Fe^{3+} -Salzen kommt es bei $\text{pH} > 0$ schnell zu einer Hydrolyse des $[\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ -Ions unter nachfolgender Bildung von Gelartigen Eisenhydroxiden [110], was den Ionenaustausch behindert und zu der unerwünschten Bildung von Eisenoxid-Partikeln führt [111, 114]. Daher sollte generell auf die Verwendung von Fe(III)-Salzen verzichtet werden.

Der Gasphasen-Ionenaustausch (**CVD**) (engl.: **C**hemical **V**apor **I**on **D**eposition) ist ein Verfahren, mit welchem leicht Zeolithe mit einem hohen Austauschgrad hergestellt

werden können [40, 62, 104, 113, 115, 116]. Dabei wird ein Metallsalz mit einem hohen Dampfdruck wie z.B. FeCl_3 , GaCl_3 , ZnCl_2 , oder MoCl_5 bei erhöhter Temperatur in die Poren eines H-Zeolithen sublimiert. Bei Fe-Zeolithen ist bekannt, dass bei der Verwendung eines Chloridsalzes das Chlorid im Anschluss durch ausgiebiges Waschen entfernt werden muss, da ansonsten die Ausbildung von unerwünschten Oxid-Partikeln begünstigt wird [117-119]. Da Metallchloride in der Regel ziemlich mobil sind, gilt dies vermutlich für die meisten Metalle [120-122].

Der Festphasen-Ionenaustausch (**SS**) (engl.: Solid State Ion Exchange) eignet sich auch gut für industrielle Anwendungen [40, 104, 123]. Hierbei wird ein festes Metallsalz mit einem H-oder NH_4 -Zeolithen möglichst homogen vermischt und anschliessend bei hoher Temperatur kalziniert [40, 105, 120, 124-126]. Bei löslichen Verbindungen kann der Zeolith auch mit einer Lösung des Salzes getränkt werden, was zu einer homogenen Verteilung des Metallsalzes auf der Zeolithoberfläche führt. Das Gegenion ist z.T. sehr wichtig, in der Regel scheint der Austausch am leichtesten mit dem Metallchlorid zu erfolgen [120, 121]. Fluoride, Sulfate und Phosphate können durch das Kalzinieren oft nicht abgespalten werden und sollten daher nicht (oder nur gezielt) zum Einsatz kommen. Die für den Austausch nötige Temperatur hängt vom Kation, Anion und manchmal von der Gasatmosphäre ab [120]. Generell wird in Stickstoff kalziniert. Es ist vom Austausch-Metall abhängig, ob und wie der Austausch durch die Kalzinierungsatmosphäre beeinflusst wird. So hat sich gezeigt, dass der Ionenaustausch zwischen H-ZSM-5 und CuO , CrO_3 , V_2O_5 , oder FeCl_2 statt in Stickstoff ohne Qualitätseinbusse auch in Luft durchgeführt werden kann [40, 120, 127]. Der Austausch von z.B. Cr_2O_3 hingegen ist in N_2 gar nicht möglich, da erst in O_2 die mobile Spezies CrO^+_2 entsteht. Ein anderes Beispiel ist der Austausch von Ga^{3+} in H-ZSM-5, welcher mit $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ in Anwesenheit von O_2 nicht, sondern erst in reduzierender Atmosphäre unter Bildung von Ga_2O abläuft [120, 128]. Na-Zeolithe können nicht ausgetauscht werden, da die Bindungsstärke des Na^+ die der anderen Metalle in der Regel übertrifft. Für die folgenden fünf Metalle folgt diese zum Beispiel der Reihenfolge $\text{Na}^+ \gg \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{5+} > \text{V}^{4+} \approx \text{Fe}^{3+}$ [120].

Der verbesserte Flüssig-Ionenaustausch (**IW**) wurde entwickelt, um die Oxidation von Fe^{2+} -Ionen und die damit verbundene Ausfällung von schwerlöslichen Eisen(III)-

hydroxiden zu verhindern [28, 104]. Bei dieser Methode wird unter Inertgas Eisenpulver zusammen mit dem Zeolithen in der H- oder NH_4 -Form zu einer verdünnten Salzsäure gegeben und mehrere Tage gerührt. Durch die langsame *in situ*-Generierung von Fe^{2+} soll dessen Oxidation zu Fe^{3+} vollständig unterdrückt werden. Diese Methode scheint jedoch unnötig aufwendig zu sein. Zum einen wird bei einem saubereren Versuchsaufbau unter Inertgas sowieso nur ein sehr geringer Teil des Eisens oxidiert. Zum anderen kann dessen Oxidation auch durch simple Zugabe eines Reduktionsmittels wie z.B. Ascorbinsäure verhindert werden.

Kumar et al. [129] haben eine Austauschmethode entwickelt, welche sie Mechanochemical Route (**MR**) nennen. Es wurde postuliert, dass mit dieser Methode speziell aktive Eisenzeolithe hergestellt werden können. Im Grunde genommen handelt es sich bei dieser Methode um einen wässrigen Ionenaustausch mit extrem kurzer Kontaktzeit, bei welchem H-ZSM-5 mit wenig $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in einer Mühle gut gemischt und danach mit wenig Wasser gewaschen wird. Die MR-Methode führt beinahe zwangsläufig zu eher inhomogen ausgetauschten Zeolithen (näher informiert hier Abschnitt 2.1.1) mit sehr kleinen Austauschgraden, welche nur vermeintlich (!) hochaktiv sind (wie im nächsten Kapitel besprochen wird).

Feng und Hall [111] benutzten Eisen-(II)-oxalat, um H-ZSM-5 in einer zweikammrigen Glasapparatur unter Inertgas auszutauschen. Der Zeolith wird dabei vom Eisenoxalat durch eine Glasfritte getrennt, welche den Austausch von Feststoffen verhindert. Durch die stets nur kleine Fe^{2+} -Konzentration (durch die geringe Löslichkeit des Oxalatsalzes bedingt) und der Anwesenheit eines Reduktionsmittels (Oxalat) soll dessen Oxidation zu Fe^{3+} vollständig unterdrückt werden. Mit dieser Methode konnten Zeolithe mit sehr hohen Austauschgraden ($\text{Fe}/\text{Al} = 1$) hergestellt werden, die über eine überraschend hohe hydrothermale Stabilität verfügten. Die Resultate konnten allerdings von mehreren Forschungsgruppen sowie von Feng und Hall selber nicht reproduziert werden [113, 130].

Viele Autoren behaupten, dass die Aktivität von metallausgetauschten Zeolithen stark von der verwendeten Präparationsmethode abhängt [130-133]. So zum Beispiel berichtete Delahay et al. [59], dass ein mit CVD hergestellter Fe-ZSM-5 aktiver als ein

mit dem Flüssig-Ionenaustauschverfahren präparierter ist. Dahingegen wurde in [104] gefunden, dass der verbesserte Flüssigionenaustausch zu aktiveren Katalysatoren führt als jene, welche mit den Methoden CVD, W und SS hergestellt wurden.

Um eine grobe Idee davon zu erhalten, wie die Austauschmethode die Aktivität beeinflusst, wurden Literaturdaten von gemessenen SCR-Aktivitäten verschiedener Fe-ZSM-5-Katalysatoren miteinander verglichen. Die Katalysatoren wurden dabei von verschiedenen Forschungsgruppen [28, 59, 104, 129, 131, 134, 135] mit unterschiedlichen Methoden aber aus ähnlichen Zeolithen ($\text{Si/Al} \approx 14$) präpariert. Um einen groben Vergleich zu ermöglichen, wurde aus den NO-Umsätzen (X) - welche unter einem Umsatz von 70% lagen und bei 300 °C gemessen wurden - die Umsatzfrequenz (die turn over frequency, TOF) bestimmt (Abbildung 1.8) und nach Gleichung (3.4) die Geschwindigkeitskonstante k berechnet (Abbildung 1.9). Man beachte, dass die Ausgleichsgerade in den Abbildungen keine mathematische Bedeutung haben, sondern dem Leser das Erkennen der Trends erleichtern soll.

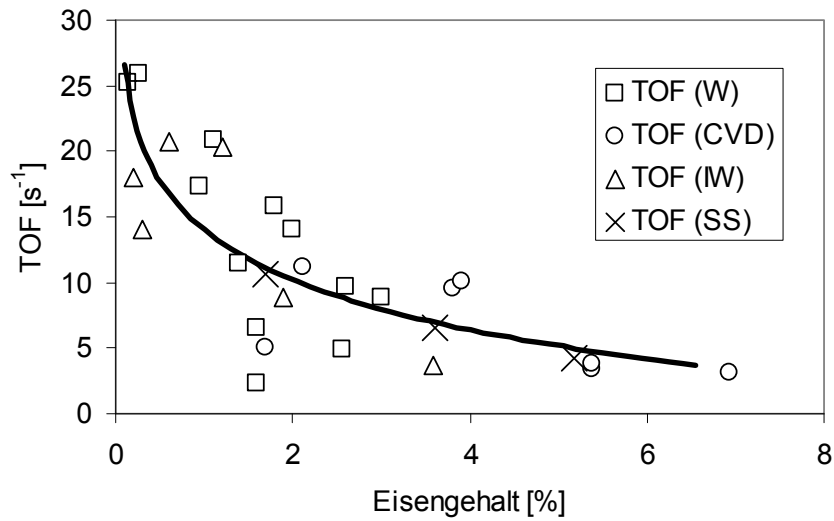


Abbildung 1.8: TOF-Werte für Fe-ZSM-5-Katalysatoren gemessen bei 300 °C und $\text{NO}/\text{NH}_3 = 1$. Herstellungsmethoden haben die Abkürzungen: W (Flüssigphasen-Ionenaustausch), CVD (Gasphasen-Ionenaustausch), IW (Verbesserter Flüssigphasen-Ionenaustausch) und SS (Festphasen-Ionenaustausch).

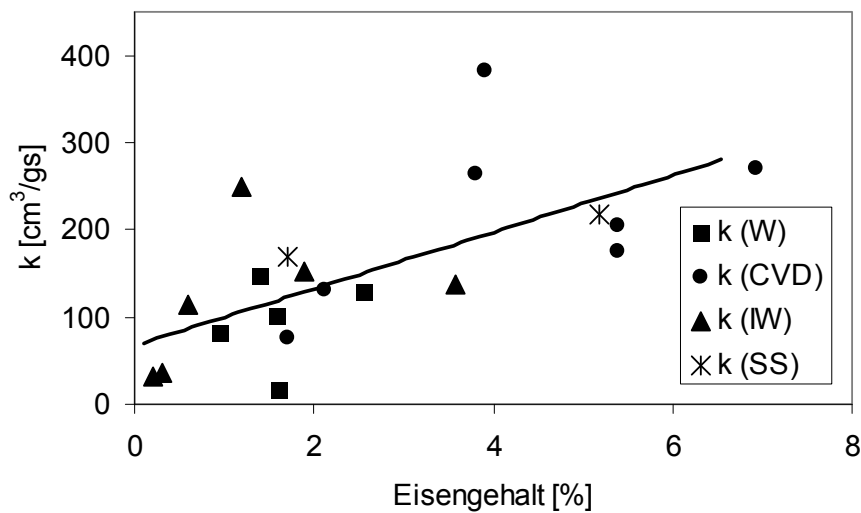


Abbildung 1.9: k-Werte für Fe-ZSM-5-Katalysatoren gemessen bei 300 °C und $\text{NO}/\text{NH}_3 = 1$. Herstellungsmethoden haben die Abkürzungen: W (Flüssigphasen-Ionenaustausch), CVD (Gasphasen-Ionenaustausch), IW (Verbesserter Flüssigphasen-Ionenaustausch) und SS (Festphasen-Ionenaustausch).

Aus Abbildung 1.8 ist ersichtlich, dass die TOF-Werte stark streuen und sich keine Methode besonders abhebt. Selbst wenn man berücksichtigt, dass sich die Umsätze nur sehr grob miteinander vergleichen lassen, wird klar, dass alle verwendeten Methoden vermutlich zu ähnlich aktiven Katalysatoren führen. Überdies wird klar, dass die Aktivität (auf das einzelne Eisen-Ion bezogen) vor allem durch die Eisenkonzentration beeinflusst wird: Je niedriger der Eisengehalt eines Katalysators ist, desto höher wird der entsprechende TOF-Wert. Dieser Zusammenhang zwischen dem TOF-Wert und der Eisenkonzentration wird in der Literatur nur selten berücksichtigt und kann zu falschen Schlussfolgerungen verleiten, wie etwa der Tauglichkeit einer bestimmten Ionenaustausch-Methode zur Herstellung besonders aktiven Katalysatoren (siehe als Beispiel die MR-Methode im vorangegangenen Abschnitt). Zudem lässt dieser Zusammenhang erkennen, dass die SCR-Reaktion bei 300 °C von einer Eisenspezies mit nur niedrigem Clustergrad oder sogar einer isolierten Eisenspezies katalysiert wird. Dieser Zusammenhang wird im Kapitel 6 noch einmal aufgegriffen und dort dann ausführlich untersucht und diskutiert. Abb. 1.9 zeigt, dass die Aktivität eines Katalysators natürlich mit steigendem Eisengehalt ansteigt, trotz der sinkenden Aktivität der einzelnen Ionen. Dies ist natürlich dem Umstand zuzuschreiben, dass mit höherem Austauschgrad auch mehr Eisen-Ionen im Katalysator enthalten sind. Ist in der Literatur ein besonders aktiver Katalysator beschrieben oder wird berichtet, dass ein hoher Austauschgrad unerlässlich für eine hohe Aktivität ist [42, 58, 59, 132], so ist der Grund dieser Erkenntnis oft in diesem vorhersehbaren Zusammenhang zu suchen.

1.6 Ziel der Arbeit

Als Ziel der Arbeit wurde die Forschungs- und Entwicklungstätigkeit über den Einfluss verschiedener Parameter auf die Katalysatorstabilität und -aktivität definiert. Besonderes Augenmerk sollte dabei auf die hydrothermale Stabilität gerichtet werden. Es sollten verschiedene Metalle ausgetestet werden, wobei dem Eisen eine zentrale Rolle eingeräumt wurde. Auch sollte erforscht werden, welche Eisenzentren innerhalb der SCR-Reaktion aktiv sind und wie sich die verwendete Methode des Ionenaustauschs (Flüssigphase oder Festphase) auf die Aktivität und Selektivität des Materials auswirkt.

2

Methoden

Im Folgenden sind die in dieser Arbeit verwendeten Methoden kurz beschrieben, wobei die für Eisen-Zeolithe relevanten Aspekte der Methoden hervorgehoben wurden. Der Erläuterung des theoretischen Hintergrunds jeder Methode geht jeweils ein kurzer Abschnitt voraus, in welchem die experimentellen Details beschrieben werden.

2.1 Präparation der Katalysatoren

Die Fe-ZSM-5-Proben wurden über einen Flüssig-Ionenaustausch und einen Gasphasen-Ionenaustausch (CVD) eines Templat-freien NH_4 -ZSM-5-Zeolithen (Süd-Chemie, Si/Al = 13.5) hergestellt. Für wenige Vergleichsproben wurde auch ein ZSM-5-Zeolith mit einem Si/Al = 55 und ein BEA-Zeolith (Si/Al = 12.5) ausgetauscht.

2.1.1 Flüssig-Ionenaustausch

Der Flüssig-Ionenaustausch wurde mit 20 g Zeolith in der NH_4 -Form, 3-20 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 2.5-20 g Ammoniumchlorid (Menge abhängig vom gewünschten Austauschgrad) in 2 L Wasser bei 80 °C in Stickstoff durchgeführt. Die Suspension wurde während 20 h gerührt, dann filtriert und mit 200 ml H_2O pro Gramm Zeolith gewaschen. Der Zeolith wurde über Nacht bei 80 °C getrocknet und dann bei 500 °C während 3 h unter Stickstoff kalziniert (Aufheizrampe 2 °C/min).

Viele in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse waren nur unter der Voraussetzung möglich, dass die verwendete Austauschmethode in einer gleichmäßigen Verteilung des eingetauschten Metalls resultierte. Die verwendete Flüssig-Ionenaustauschmethode wurde dahingehend optimiert. So wurde auf eine sorgfältige Auswaschung des Chlorides nach dem Austausch geachtet und die Zeolith-Probe im Anschluss daran ausgiebig bei niedriger Temperatur getrocknet und mit einer niedrigen Aufheizgeschwindigkeit kalziniert. Dadurch wird der Mobilisierung der Metall-Ionen durch Chloride und Wasser während der Kalzinierung entgegengewirkt, welche zu der Bildung von Metall-Clustern oder Partikeln führen kann [119, 120, 136].

Ein weiteres wichtiges Charakteristikum der Methode ist die Zugabe von Ammoniumchlorid zur Austauschlösung, um den Austauschgrad zu steuern. Damit wird der Ionenaustausch der Metall-Ionen verlangsamt, was die Diffusion in den Zeolithporen aufrecht erhält [137], woraus wiederum eine homogenere Verteilung der Metall-Ionen im Zeolithgitter resultiert. Wird versucht, den Austauschgrad durch Variierung der Konzentration der Metallsalzlösungen oder der Austauschzeiten zu beeinflussen, so führt dies bei kleinen Austauschgraden zu inhomogen ausgetauschten Zeolithen mit einer höheren Metallkonzentration in der Peripherie der Zeolithkristalle. Der Grund hierfür ist in der langsamen Diffusion der Metall-Ionen in den Zeolithkanälen [114] und der starken Bindungen der Metall-Ionen an die Austauschzentren zu suchen [40]. Betrachtet man sich die Liste der verschiedenen Austauschmethoden im Abschnitt 1.5, so ist hier die MR-Methode als typisches Beispiel einer Methode zu nennen, welche sehr anfällig hinsichtlich der Bildung inhomogen ausgetauschter Zeolithe sein dürfte. Ebenso führt vermutlich auch der Festphasen-Ionenaustausch oder die CVD-Methode (wenn damit Zeolithe nur partiell ausgetauscht werden) zu eher inhomogen ausgetauschten Zeolithen. Das Aufstellen von Struktur-Reaktivitätsbeziehungen oder die Beurteilung verschiedener Aktivitätsbeeinflussender Parameter wird durch die Verwendung von solchen Zeolithproben sicher erschwert, wenn nicht gar fehlgeleitet.

2.1.2 CVD-Methode

Um Fe-ZSM-5-Proben mit $\text{Fe/Al} \approx 1$ herzustellen, wurde das CVD-Verfahren angewandt, entsprechend der obigen Argumentation fand dieses Verfahren aber nicht für partiell ausgetauschte Zeolithe Verwendung.

Die CVD-Fe-ZSM-5-Probe wurde mit einer Methode hergestellt, welche von Chen und Sachtler [113] beschrieben wurde. Dazu wurde zunächst NH_4 -ZSM-5 bei $450\text{ }^\circ\text{C}$ während 2.5 h in seine H-Form überführt. Für den Austausch wurde ein U-förmiger Reaktor aus Quarz-Glas verwendet. Der Reaktor enthielt zwei poröse Fritten auf jeder Seite des U-Rohres, um den H-ZSM-5 vom FeCl_3 zu trennen. Vor dem Austausch wurde der Zeolith unter Stickstoff (100 ml/min) während 1 h bei $380\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Danach wurde eine überstöchiometrische Menge FeCl_3 (98%, Fluka) in den Reaktor gegeben, dieser mit Stickstoff gespült und danach das FeCl_3 unter Stickstoff (35 ml/min) bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ in die Zeolithkanäle sublimiert. Der erhaltene Fe-ZSM-5-Katalysator wurde mit 200 ml/g H_2O gespült, über Nacht bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und dann bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ während 3 h unter Stickstoff kalziniert (Aufheizrampe $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$).

2.1.3 Mit Fe_2O_3 -Partikeln beschichtete Zeolithe

H-ZSM-5 beschichtet mit $45\text{-}63\text{ }\mu\text{m}$ Fe_2O_3 -Partikeln wurde hergestellt, indem der H-ZSM-5-Zeolith mit der entsprechenden Siebfraction von Eisenoxid-Pulver durch Mörsern miteinander vermischt wurde.

H-ZSM-5 mit 22 nm Fe_2O_3 -Partikeln wurde durch langsame Fällung einer FeCl_3 /Zeolith-Suspension durch Zugabe von NH_4OH hergestellt.

H-ZSM-5 mit 9 nm Fe_2O_3 -Partikeln wurde durch Aufschlemmen des Zeolithen in einer Suspension von Fe_3O_4 -Nanopartikeln hergestellt. Die Nanopartikel wurden vorgängig durch eine Mischfällung von Eisen-(III)-chlorid und Eisen-(II)-chlorid in einer alkalischen Lösung bei Anwesenheit von Natriumoleat hergestellt [138, 139]. Während der anschliessenden Kalzinierung an Luft bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgte die Oxidation des Fe_3O_4 zu Fe_2O_3 .

Die mittlere Grösse der Fe_2O_3 Partikel wurde mittels XRD-Messungen über die Debye-Scherrer-Gleichung bestimmt.

2.2 Messung der katalytischen Aktivität

Für die Aktivitätsmessungen der metallausgetauschten Zeolith-Katalysatoren wurde ein Cordierit-Monolith mit den Massen $4.1 \times 1.8 \times 1.4$ cm (Zelldichte 400 cpi) mit dem Katalysatormaterial beschichtet. Die Beschichtung erfolgte durch Eintauchen in eine Suspension, bestehend aus 40 ml H_2O , 10 g Zeolithpulver und 1.5 ml Ludox AS-40 gefolgt vom Ausblasen der überschüssigen Suspension und nachfolgender Trocknung bei ca. 100°C im Luftstrom. Die Prozedur wurde so oft wiederholt, bis eine Beladung von 0.8-1 g erreicht war. Der beschichtete Monolith wurde danach bei 550°C während 5 h in Luft kalziniert.

Die Messungen wurde in einem Rohrreaktor aus Quarzglas, dessen Aufbau in Abbildung 2.1 (Bild adaptiert aus [140]) schematisch dargestellt ist, durchgeführt. Die Reaktionsgase O_2 , NO und NH_3 wurden über eine computergesteuerte Mischanlage mit N_2 und 5% H_2O verdünnt und dem Reaktor zugeführt. Zur Steuerung der Gasflüsse wurden Massenflussregler (3) verwendet. Die Dosierung des Wassers in den elektrisch beheizten Verdampfer (4) erfolgte mit einem Massenflussregler (2). Alle Gaszuführungsleitungen sowie die Gasmesszelle des FTIR-Spektrometers wurden auf eine Temperatur von rund 180°C aufgeheizt, um Adsorption und Kondensation von Reaktanden oder Produkten zu vermeiden. Der Reaktor besteht aus zwei separat beheizten Zonen: der Vorheizzone (5), welche mit Raschigringen gefüllt ist, um eine homogene Gas- und Temperaturverteilung zu gewährleisten, und einer Zone, welche die monolithische Katalysatorprobe (7) enthält. Die Zuführung der den Reaktor verlassenden Gase zur Gasmesszelle (Weglänge 2 cm) des FTIR-Gerätes (Nicolet Magna IR 560) (10) erfolgt über eine Membranpumpe (9), welche einen Teilstrom von ca. $200 \text{ L}_\text{N}/\text{h}$ aus dem Reaktorstrom (ca. $300\text{-}500 \text{ L}_\text{N}/\text{h}$) absaugt. Die verschiedenen Komponenten (siehe Tabelle 2.1) wurden über die Software Quant Pad quantifiziert. Diese Methode basiert auf einem klassischen Algorithmus der kleinsten Quadrate

(CLS), welcher die Korrektur von nichtlinearen Abhängigkeiten erlaubt und die Interaktion von Analytmolekülen berücksichtigt.

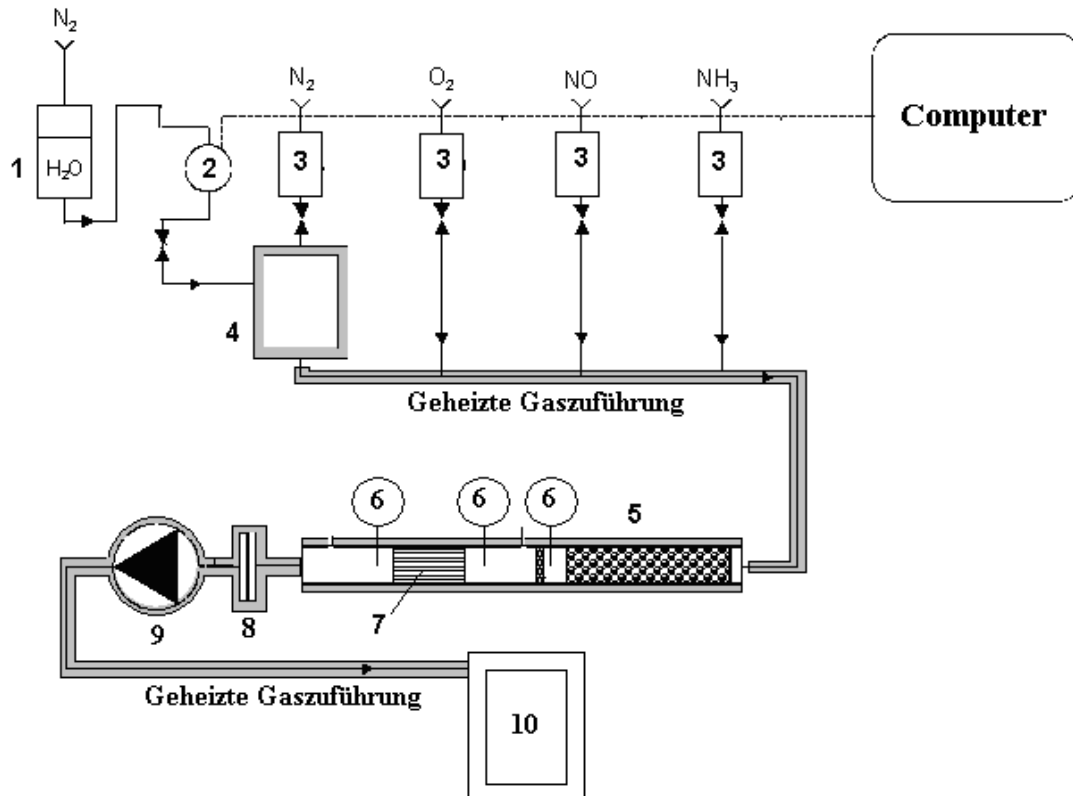


Abbildung 2.1 [140]: 1: Wasserreservoir, 2: Flüssigkeits-Massenflussregler, 3: Gasflussregler 4: Wasserverdampfer, 5: Vorheizzone des Reaktors, 6: Thermoelement, 7: Katalysatorprobe, 8: Filter, 9: Gasförderpumpe, 10: FTIR Spektrometer.

Die exakte Gasanalytik in Verbindung mit einer reproduzierbaren Beschichtung der Monolithgrundkörper [140] erlauben präzise SCR-Aktivitätsmessungen mit Standardabweichungen von rund 5% im DeNO_x Bereich zwischen 10 und 70% (gemessen an drei unterschiedlichen Tagen an drei Monolithen desselben Katalysatormaterials).

Um die SCR-Aktivität des Katalysators zu bestimmen, wurde ein Modellgas bestehend aus 10% O₂, 5% H₂O, 1000 ppm NO und 100-1500 ppm NH₃ über den Katalysator geleitet.

Die Oxidationsrate von NH₃ oder NO wurde mit einem Modellgas, bestehend aus 10% O₂, 5% H₂O, und 1000 ppm NH₃ oder 1000 ppm NO untersucht.

Alle Messungen wurden bei einer Raumgeschwindigkeit (GHSV) zwischen 52'000 h⁻¹ und 280'000 h⁻¹ durchgeführt. Diese ist definiert nach Gleichung 2.1:

$$GHSV = \frac{\dot{V}_N}{V_c} [\text{h}^{-1}] \quad (2.1)$$

\dot{V}_N = Gasfluss unter Normbedingungen [L_N/h]

V_C = Monolith Volumen [L]

Der NO_x Umsatz (DeNO_x) gilt als Mass für die SCR-Aktivität der Katalysatoren und ist wie folgt definiert:

$$\text{DeNO}_x = \frac{\text{NO}_{x,\text{ein}} - \text{NO}_{x,\text{aus}}}{\text{NO}_{x,\text{ein}}} \cdot 100 [\%] \quad (2.2)$$

Es gilt NO_x = NO + NO₂.

Tabelle 2.1

Detektionsbereich der verschiedenen Gaskomponenten mit Nachweisgrenzen.

Gas	Detektionsbereich [cm ⁻¹]	Nachweisgrenze [ppm]
NO	1850-1940	5
NO ₂	1634-1678	3
N ₂ O	2134-2266	0.5
HNO ₃	839-917	10
NH ₃	831-1147	1
H ₂ O	2953-3017	-

2.3 Charakterisierung der Katalysatoren

2.3.1 DRIFT-Spektroskopie

DRIFTS-Messungen der Zeolithen wurden mit einem Nicolet Magna IR 560 Spektrometer, welches mit einer *in situ*-DRIFT Messzelle bestückt ist, durchgeführt. Dazu wurden die Proben in 20% Sauerstoff bei 550 °C für 10 min und danach in Stickstoff für weitere 10 min vorbehandelt. Anschliessend wurde das DRIFT-Spektrum bei 150 °C gemessen. Die Konzentration der Brønsted-aziden Zentren wurde über die Fläche des Peaks bei 3610 cm⁻¹ bestimmt. Durch Begasung des Zeolithen mit NH₃ wurden nach der Probe-Messung die Brønsted-aziden Protonen abgesättigt und dann das Blindspektrum erfasst, mit welchem das vorher gemessene Probenspektrum korrigiert wurde. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die Blind- und Messprobe über denselben Streukoeffizienten verfügen (siehe Gleichung (2.1)), was sehr präzise Messungen ermöglicht.

Die diffus reflektierende Infrarot Fourier Transformations Spektroskopie (DRIFTS) ist ein Verfahren, bei welchem der diffus reflektierende Anteil der Infrarot-Strahlung ausgewertet wird. Die DRIFT-Spektroskopie ist vor allem für Pulver oder dünne Schichten geeignet. Der IR-Strahl dringt bei der Messung in die Probe ein und tritt nach mehreren Reflexionen als diffuse Reflexionsstrahlung wieder aus. Diese Strahlung enthält dieselben spektralen Informationen wie der die Probe durchdringende Strahl in der konventionellen IR-Spektroskopie. Da sich DRIFT-Spektren aber in der Regel von Absorptionsspektren in Bezug auf die relativen Bandenintensitäten unterscheiden, erfolgte die Auftragung der Absorptionsintensität mit Hilfe der Kubelka-Munk-Funktion (f_{KM}) [141]:

$$f_{KM} = \frac{(1-R)^2}{2R} \propto \frac{1}{S}$$

(2.1)

Dabei ist R die gemessene Reflektanz und S der Streuungs-Koeffizient. Bei der quantitativen Auswertung von Banden mit relativ schwacher Intensität soll sich die alternative Auftragung nach Gleichung (2.2) besser eignen [142-144]:

$$f_{Abs.} = -\log_{10} R$$

(2.2)

Bei der DRIFT-Spektroskopie muss berücksichtigt werden, dass die Bandenintensität vom Streuungs-Koeffizient S (siehe Gleichung (2.1)) abhängt. Um eine saubere Quantifizierung durchführen zu können oder gute Blindspektren zu erhalten, muss also die Beschaffenheit der Probenoberfläche so konstant wie möglich gehalten werden.

2.3.2 Diffus reflektierende UV/VIS-Spektroskopie

UV/VIS-Messungen wurden mit einem Cary 500 Spektralphotometer (Varian) in Verbindung mit einer Praying Mantis (Harrick) Diffuse Reflectance Messzelle und einer beheizbaren Reaktionskammer (Harrick) durchgeführt. Um eine saubere Quantifizierung zu ermöglichen, wurden die Proben im Verhältnis 1:4 mit einem H-ZSM-5 verdünnt. Vor der Messung wurden die Proben in einer Sauerstoff-Atmosphäre bei 350 °C für 20 min getrocknet, um Messfehler zu vermeiden. Diese können auftreten, da sich die UV/VIS-Bande bei rund 350 nm, welche den oligomeren Clustern zugeordnet wird, in hydratisierten Zeolithen zu tieferer Wellenlänge hin verschiebt [145].

Die UV/VIS-Methode wird routinemässig eingesetzt, um Informationen über die elektronische Struktur und Symmetrie von Metall-Ionen zu gewinnen. In dieser Arbeit wurde die UV/VIS-Spektroskopie dazu benutzt, um Fe^{3+} in Eisen-Zeolithen nachzuweisen. Da die d-d-Übergänge zwischen den 3d-Elektronen im Fe^{3+} -Ion Spin- und Laporte-verboden sind, sind nur die $\text{O} \rightarrow \text{Fe}$ Ligand-Metall Charge Transfer (LMCT) Übergänge auswertbar [146]. Isolierte Fe^{3+} -Ionen zeigen Banden im UV-Bereich bei $\lambda \approx 300$ nm, Banden mit höherer Wellenlänge deuten auf geclusterte Fe-Spezies hin [147]. In [129] wurden Banden unterschiedlicher Wellenlänge klassifiziert,

Clustern bestimmter Grösse zugeordnet und zur Quantifizierung benutzt. Dabei werden Banden bis ca. 300 nm isolierten Fe-Ionen, Banden zwischen 300 und 400 nm kleinen Fe₂O₃-Clustern und Banden oberhalb 400 nm Fe₂O₃-Partikeln zugeordnet. Im Kapitel 5 wird diese Zuordnung zum Teil kritisch hinterfragt.

2.3.3 ²⁷Al- und ²⁹Si-MAS-NMR-Spektroskopie

²⁹Si- und ²⁷Al-MAS-NMR-Messungen wurden mit einem Bruker DMX 400 MHz (9.4 T) NMR-Gerät durchgeführt, welches bei einer Larmor-Frequenz von 79.486 MHz (Si) bzw. 104.268 MHz (Al) betrieben wurde. Die Proben wurden mit einer Frequenz von 14 kHz im Winkel von 54.74° rotiert. Zusätzlich wurde durch Einstrahlung eines Anregungspuls von 6 µs für Si und 2.7 µs für Al bei einer Relaxationszeit von 4 s (Si) bzw. 0.5 s (Al) entkoppelt. Um ein vernünftiges Signal/Rauschverhältnis zu erhalten, wurden für Silizium 8192 und für Aluminium 896 Einzelmessungen pro Spektrum durchgeführt. Die chemische Verschiebung von ²⁹Si wurde auf TMS bezogen, jene des ²⁷Al-Kerns auf eine wässrige Lösung von Al(NO₃)₃.

Festkörper-NMR-Messungen mit genügender Auflösung wurden erst seit der Einführung der magic angle spinning (MAS) Technik möglich. Dabei rotiert die Probe um eine Achse, welche gegenüber dem Magnetfeld um 54.74° geneigt ist. Dadurch werden die in der normalen Festkörper-NMR auftretenden Linienverbreiterungen, verursacht durch magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und die Anisotropie der chemischen Verschiebung, beseitigt. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass beide Effekte vom Term $(3\cos^2\theta-1)$ abhängig sind, welcher bei 54.74° Null wird. Die Probe muss dabei mit ausreichend hoher Frequenz rotieren, damit zum einen unabhängig von der statistischen Verteilung in der Probe eine mittlere Ausrichtung von 54.74° erreicht wird und zum anderen keine Rotationsseitenbanden auftreten, deren Abstände gleich der Rotationsfrequenz sind.

Die chemische Verschiebung der ²⁹Si-Resonanz ist hauptsächlich abhängig von der Anzahl benachbarter Aluminiumatome in der zweiten Koordinationsschale (Tabelle 2.2)

[148]. Die Si-NMR-Spektroskopie ist also ein ausgezeichnetes Messverfahren, um z.B. die Dealuminierung eines Zeolithen zu verfolgen.

Tabelle 2.2

Chemische Verschiebung des ^{29}Si -NMR-Signals in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung eines tetraedrisch koordinierten Siliziumatoms [148, 149].

Strukturelement	Bereich der chemische Verschiebung [ppm]
Si(0Al)	-114 bis -102
Si(1Al)	-106 bis -98
Si(1OH)	≈ 100
Si(2Al)	-102 bis -93
Si(3Al)	-95 bis -87
Si(4Al)	-89 bis -80

Mit Hilfe der ^{27}Al -NMR-Spektroskopie kann die Lokalisierung von Al-Atomen bestimmt werden. Al-Atome auf Tetraeder-Positionen im Gitter liefern einen scharfen Peak bei einer chemischen Verschiebung von rund 55 ppm [150]. Oktaedrische Al-Atome, die nicht ins Gitter eingebaut sind, liefern wegen ihrer undefinierten Umgebung einen breiteren Peak bei einer chemischen Verschiebung von rund 0 ppm [150].

2.3.4 Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (NH_3 -TPD)

Die NH_3 -TPD Messungen wurden mit einem TPDRÖ Gerät (1100 Series, Thermo), ausgerüstet mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor, durchgeführt. Für die Analyse wurden 100 mg Probe bei 550 °C während 10 min in 20% O_2 vorbehandelt. Danach wurde die Probe bei Raumtemperatur mit 1% NH_3 begast, bei 30 °C mit Helium gespült, um nur ganz schwach adsorbiertes NH_3 zu entfernen, und dann mit einer Heizrampe von 10 °C/min auf 800 °C aufgeheizt. Um präzise Messungen zu erhalten, wurde die Konzentration des desorbierten NH_3 , statt mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor, analog zu den im Kapitel 2.2. beschriebenen Aktivitätsmessungen mit einem FTIR-Gerät (Nicolet Magna IR 560) gemessen.

Bei der NH_3 -TPD wird Ammoniak auf dem Zeolithen adsorbiert und anschliessend durch eine Temperaturerhöhung desorbiert. Zeolithe zeigen in der Regel ein Desorptionsprofil, welches durch einen Niedrigtemperatur- (NT) und einen Hochtemperatur-Peak (HT) charakterisiert ist (Abbildung 2.2). Der NT-Peak wird dabei im Allgemeinen der Desorption von NH_3 zugeordnet, welches nur schwach adsorbiert (physisorbiert, Lewis-adsorbiert) ist. Der HT-Peak hingegen wird auf die Desorption von NH_3 zurückgeführt, welches an Brønsted-aziden Zentren als NH_4^+ gebunden ist. Durch eine Analyse der Fläche des HT-Desorptionspeaks können Informationen über die Anzahl der Brønsted-aziden Gruppen und unter bestimmten Umständen sogar über die Stärke der Azidität gewonnen werden.

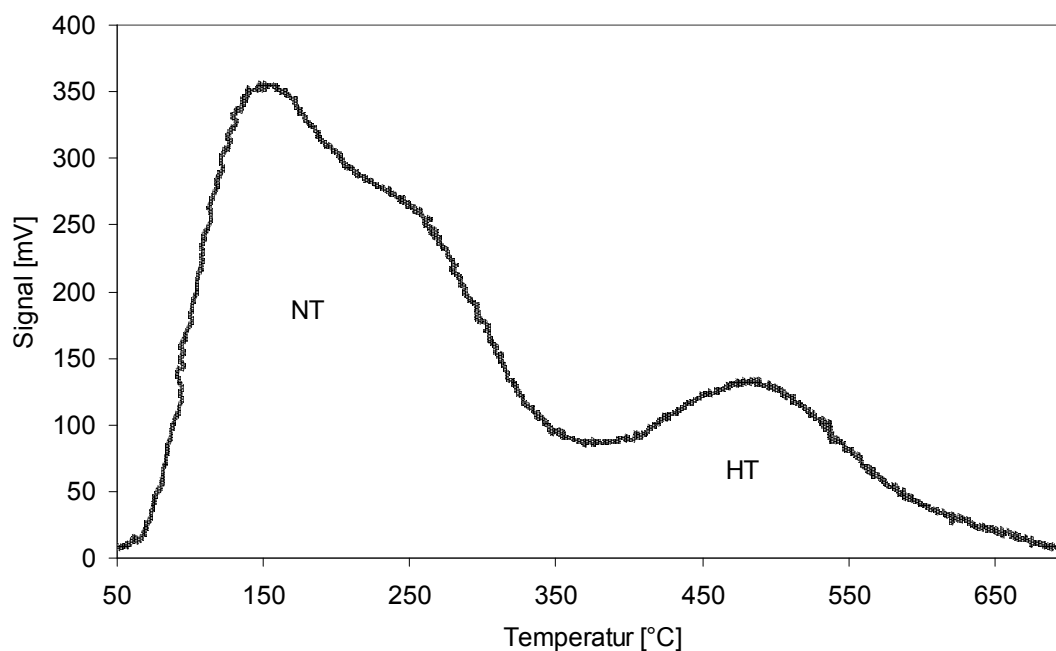


Abbildung 2.2. NH_3 -TPD-Desorptionsprofil von H-ZSM-5 mit Si/Al = 14.

2.3.5 Die Temperaturprogrammierte Reduktion mit Wasserstoff (H-TPR)

Die H-TPR-Messungen wurden mit einem TPDRO Gerät (1100 Series, Thermo), ausgerüstet mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor, durchgeführt. Für die Analyse wurden 100 mg Probe bei 550 °C während 10 min in 20% O_2 vorbehandelt. Für das H-

TPR-Experiment wurde die Probe in 10% H₂ von Raumtemperatur mit einer Heizrampe von 20 °C/min auf 900 °C aufgeheizt.

Die H-TPR-Methode ist eine geeignete Methode, um die Anwesenheit von Metalloxidpartikeln nachzuweisen und die Natur der Metallspezies zu untersuchen. Die verschiedenen Eisenoxid-Spezies lassen sich z.B. bei verschiedenen Temperaturen reduzieren, wobei allerdings die Meinungen über die Zuordnung der verschiedenen Reduktionpeaks zu bestimmten Fe-Spezies auseinander gehen [40, 62, 151-153].

Tabelle 2.3

Reduktionstemperaturen verschiedener Fe-Spezies.

Eisen-Spezies	Reduktionstemperatur
Fe ³⁺ → Fe ²⁺ (lokalisiert in Ionenaustauschpositionen)	≈400 °C oder tiefer
Fe ³⁺ → Fe ²⁺ (lokalisiert in Nanoclustern)	≈400 °C
Fe ₂ O ₃ Partikel	bei ≈ 400 °C (Fe ₂ O ₃ → Fe ₃ O ₄) bei ≈ 600-700 (Fe ₃ O ₄ → Fe)
Fe ²⁺ → Fe ⁰ (lokalisiert in Nanoclustern)	> 800 °C
Fe ²⁺ → Fe ⁰ (lokalisiert in Ionenaustauschpositionen)	> 900 °C

2.3.6 Bestimmung der inneren Oberfläche durch Stickstoffadsorption

Die N₂-Sorptionisothermen wurden mit einem Autosorb 1 Gerät (Quantachrom) bei 77 K gemessen. Vorgängig wurde die Probe bei 350 °C unter Hochvakuum über Nacht von adsorbierten Verunreinigungen befreit. Die Oberfläche wurde nach dem BET-Model bestimmt.

Durch die Messung einer Sorptionsisotherme kann die innere Oberfläche von Zeolithen bestimmt werden. Die Sorptionsisotherme stellt die Menge Gas dar, welche bei einer bestimmten Temperatur (Isotherme) in Abhängigkeit des Druckes auf einem Festkörper adsorbiert werden kann. Der Messmethode liegt das Prinzip zugrunde, dass eine

Oberfläche berechnet werden kann, wenn man die Anzahl der Moleküle kennt, welche nötig sind, um diese mit einer unimolekularen Schicht eines bestimmten Adsorbates zu bedecken.

Theoretisch kann jedes Gas dazu benutzt werden, idealerweise sollte es aber klein und von kugeliger Gestalt sein. Stickstoff erfüllt diese Kriterien und ist leicht erhältlich, weswegen er auch meistens verwendet wird. Die Messung wird bei so niedriger Temperatur (77 K für N_2) durchgeführt, dass das verwendete Gas gerade noch nicht kondensiert, die Wärmebewegung aber minimiert wird. Nach der Adsorption wird die Probe aufgeheizt und das Adsorbat desorbiert. Aus der Adsorptions- und Desorptionsisotherme wird die Oberfläche dann berechnet. Dabei kommen verschiedene Berechnungsmodelle zum Einsatz, deren Erläuterung den Rahmen dieser kurzen Einführung sprengen. In der Regel wird das BET Modell von Brunauer, Emmett und Teller verwendet.

3

Kinetik der SCR-Reaktion

3.1 Einleitung

Das Wissen um die kinetischen Konstanten der SCR-Reaktion ist wesentlich, um z.B. aus gemessenen NO-Umsatzraten das Aufstellen von Struktur-Reaktivitätsbeziehungen (Kapitel 6) zu ermöglichen. Der Sinn dieses Kapitels ist nicht, ein komplettes kinetisches Modell zu erarbeiten. Vielmehr soll die Auswertung der gemessenen Daten auf eine solide Basis gestellt werden.

Die NO-Umsatzgeschwindigkeit in der SCR-Reaktion (Reaktion 1.6) ist theoretisch abhängig von allen Reaktanden (NO, NH₃ und O₂) und Produkten (H₂O). Damit können für den Fall, dass detaillierte Informationen fehlen, kinetische Daten mit einem Geschwindigkeitsgesetz der folgenden Form modelliert werden:

$$-r_{NO} = k \cdot c_{NO}^a \cdot c_{NH_3}^b \cdot c_{O_2}^c \cdot c_{H_2O}^d \quad (3.1)$$

Die Aktivierungsenergie für die SCR-Reaktion wurde für H-, Fe-, und Cu-MOR sowie ZSM-5-Zeolithe mit rund 44 bis 61 kJ/mol bestimmt [41, 103, 154-159]. Diese Aktivierungsenergien sind ziemlich typisch für ein reaktionkontrolliertes System und implizieren, dass die NH₃-SCR von NO nicht diffusionskontrolliert ist [28], was von Huang et al. [41] bestätigt werden konnte. An dieser Stelle sei angemerkt, dass dies für die SCR unter Fast-SCR-Bedingungen (Reaktion (1.7)) mit NO/NO₂ = 1/1 vermutlich nicht mehr zutrifft, da dort eine Aktivierungsenergie von rund 7 kJ/mol bestimmt

werden konnte [22], was wiederum ein typischer Wert für eine diffusionskontrollierte Reaktion ist [160].

Über Fe-ZSM-5 wurde für die Reaktionsordnung von NO (a) ein Wert von rund 1 [41, 67, 157, 161-163] und für NH₃ (b) von ca. 0, beziehungsweise leicht negative Werte [41, 67, 157, 161, 163] gefunden. Die leicht negativen Werte sind typisch für eine Inhibierung der SCR-Reaktion durch NH₃. Die Inhibierung wird durch eine kompetitive Adsorption von NH₃ und NO auf demselben aktiven Zentrum [16, 87, 159, 163] oder vielmehr der durch NH₃ inhibierten Oxidation von NO zu NO₂ erklärt. Für O₂ wurde eine Reaktionsordnung von rund 0.5 (c) [41, 157, 163] gefunden. H₂O inhibiert die SCR-Reaktion leicht (d < 0), erhöht aber die Selektivität ein wenig, was sich in einer etwas geringeren Lachgas-Bildung niederschlägt und auf die reduzierte Oxidationsaktivität des Katalysators zurückgeführt wurde [16, 22, 58]. Die kinetischen Parameter für NO und NH₃ können dahingehend interpretiert werden, dass NH₃ von einem stark adsorbierten Zustand, NO hingegen aus der Gasphase oder einem schwach adsorbierten Zustand heraus reagiert. Diese Interpretation ist konsistent mit Beobachtungen von Eng et al. [103]. Deren Resultate lassen vermuten, dass NO einen Komplex mit NH₄⁺ formt, aber kaum auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Delahay et al. [67] wiederum studierten die SCR-Kinetik über Cu-FAU-Zeolithen zwischen 185 und 240 °C und kamen zum Schluss, dass ein Mars-van-Krevelen-Mechanismus die Kinetik am besten beschreibt. Ihr Modell beinhaltet drei Teilreaktionen: (i) die Oxidation von Cu^I zu Cu^{II}-O durch O₂, (ii) die Reaktion des Cu^{II}-O mit NO zu Cu^{II}-N_xO_y, und (iii) die Reaktion von Cu^{II}-N_xO_y mit NH₃ zu N₂ und H₂O mit nachfolgender Regeneration von Cu^I. Die Autoren postulierten, dass Cu^I eher durch O₂ als NO₂ regeneriert wird und zudem die Reaktion des NO mit Cu^{II}-O irreversibel ist, was durch die Bildung von stabilen Nitraten/Nitriten erklärt wurde. Resultate von Coq et al. [164] lassen vermuten, dass bei 250 °C die Oxidation von Cu^I zu Cu^{II}-O, bei 450 °C jedoch die Reduktion von Cu^{II}-O zu Cu^I der geschwindigkeitsbestimmende Schritt innerhalb der SCR-Reaktion darstellt. Deren Resultate scheinen aber nicht auf Fe-ZSM-5 übertragbar zu sein, da sich für diesen Zeolith selbst in Luft eine Zunahme der Konzentration an Fe²⁺ mit zunehmender Temperatur zeigt [165], was die Reduktion des Eisen-Ions als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei hoher Temperatur eher ausschließt. Choi et al. [158] andererseits favorisierten einen Langmuir-Hinshelwood

Mechanismus, bei welchem $\text{NH}_{3,\text{ads}}$ und NO_{ads} auf der Katalysator-Oberfläche miteinander reagieren. Auch Iwasaki et al. [163] modellierten ihre kinetischen Daten zufriedenstellend mit einem Langmuir-Hinshelwood Mechanismus, bei welchem NO_{ads} und O_{ads} auf der Katalysator-Oberfläche miteinander reagieren. Dieses Modell trägt dem Umstand Rechnung, dass die Oxidation von NO zu NO_2 gemeinhin als der geschwindigkeitslimitierende Schritt betrachtet wird (siehe Abschnitt 1.4.2).

Wie schon im Kapitel 1 angemerkt, zeigen Resultate unserer Gruppe [16] als auch Messungen von z.B. De Toni et al. [166], dass die gemessene NO-Oxidationsgeschwindigkeit wesentlich kleiner ist, als jene der gemessenen NO-Umsatzgeschwindigkeit. Auf den ersten Blick stellt dies in Frage, dass die Oxidation von NO zu NO_2 der geschwindigkeitslimitierende Schritt innerhalb der SCR-Reaktion darstellt, da dann die Geschwindigkeit der SCR-Reaktion jene der NO-Oxidation nicht übertreffen dürfte. Dieser vermeintliche Konflikt macht aber nur deutlich, dass das NO_2 in seiner adsorbierten Form weiterreagiert, wohingegen die gemessene NO-Oxidationsgeschwindigkeit durch die Desorption des NO_2 limitiert wird [59].

Eine Übertragung der oben präsentierten kinetischen Parameter auf die in dieser Arbeit verwendeten Messbedingungen ist nicht ohne weiteres möglich. Die zitierten Arbeiten wurden in der Regel unter Messbedingungen durchgeführt, wie sie für kinetische Messungen ideal sind (kleine Umsätze, niedrige Temperaturen). Das Ziel der folgenden Experimente war, die kinetischen Parameter der SCR-Reaktion unter den in dieser Arbeit vorherrschenden Messbedingungen zu bestimmen. Das Wissen um die kinetischen Parameter ermöglicht es, aus NO-Umsatzgeschwindigkeiten Geschwindigkeitskonstanten als Mass für die Aktivität zu berechnen und daraus wiederum Struktur-Reaktivitätsbeziehungen herzuleiten (siehe Kapitel 6).

3.2 Experimenteller Teil

Es wurden zwei Fe-ZSM-5-Katalysatoren mit einem Austauschgrad von $\text{Fe}/\text{Al} = 0.3$ und 0.39 untersucht. Die Präparation der Katalysatoren ist in Abschnitt 2.1 beschrieben. Die Benennung der Proben erfolgt nach dem Muster Fe-ZSM-5 (n), mit $n = \text{Fe}/\text{Al}$. Für

die Bestimmung der Eisenkonzentration kam die Induktiv gekoppelte Plasma Atom Emissions-Spektroskopie (ICP-AES) zum Einsatz.

Die kinetischen Messungen wurden mit derselben Apparatur durchgeführt, wie sie für die Aktivitätsmessungen Verwendung fand und in Abschnitt 2.2 ausführlich beschrieben wurde. Um die kinetischen Konstanten hinsichtlich eines bestimmten Reaktanden zu bestimmen, wurde die Konzentration dieses Reaktanden variiert, während die der anderen Gase konstant gehalten wurde. Die Raumgeschwindigkeit betrug $52'000 \text{ h}^{-1}$ für Messungen zwischen 210 und 325 °C, bzw. $200'000 \text{ s}^{-1}$ für Messungen zwischen 350 und 400 °C. Die Messungen bei 200 °C wurden durch einen Langzeitdrift erschwert, vermutlich verursacht durch eine Bildung von NH_4NO_3 , weswegen die Messung stattdessen bei 210 °C durchgeführt wurde.

3.3 Resultate

Um die Reaktionsordnung (a, b, c und d) eines bestimmten Reaktanden zu messen, wurden Messungen unter stationären (steady-state) Bedingungen zwischen 210 und 400 °C durchgeführt. Die Messungen wurden mit Fe-ZSM-5 (0.3) bei $\text{GHSV} = 52'000 \text{ h}^{-1}$ und Fe-ZSM-5(0.39) bei $\text{GHSV} = 200'000 \text{ h}^{-1}$ durchgeführt. Das Modellgas bestand typischerweise aus 1000 ppm NO und NH_3 , 10% O_2 und 5% H_2O . Die Konzentration der Reaktanden wurde im Bereich von 600-1400 ppm (NO und NH_3), 6-14% (O_2) und 0-7.5% (H_2O) variiert. Der Einfluss des Wassers wurde exemplarisch anhand von nur vier Temperaturen bestimmt.

Die NO-Umsätze der zwei verwendeten Katalysatoren bei "typischer" Gas-Zusammensetzung sind in Tabelle 3.1 zu finden. Man beachte, dass die NO-Umsätze für den Fe-ZSM-5 (0.3)-Katalysator leicht verringert sind im Vergleich zum frischen Katalysator mit demselben Austauschgrad (Abbildung 6.1). Dies ist darauf zurückzuführen, dass dieser Katalysator bereits für Messungen bis 650 °C benutzt wurde, was eine leichte Desaktivierung zur Folge hatte.

Tabelle 3.1

Reaktionsordnungen für NO, NH₃, O₂ and H₂O mit NO-Umsatz und Geschwindigkeitskonstanten.

Temperatur (GHSV)	NO-Umsatz bei 1000 ppm NH ₃ und NO, 10% O ₂ und 5% H ₂ O	k ¹⁾ [mlg ⁻¹ s ⁻¹]	Porennutz ungsgrad ε ₂₎	a (NO) ₃₎	b (NH ₃) ₃₎	c (O ₂) ₃₎	d (H ₂ O) ₃₎
210 °C (52'000 h ⁻¹) ⁴⁾	10.6	29	1	0.94	-0.28	0.39	n/a
250 °C (52'000 h ⁻¹) ⁴⁾	21.2	66	1	0.90	-0.39	0.39	0.06
300 °C (52'000 h ⁻¹) ⁴⁾	48.6	203	0.99	1.00	-0.49	0.39	0.08
325 °C (52'000 h ⁻¹) ⁴⁾	71.2	396	0.98	1.02	-0.46	n/a	n/a
350 °C (200'000 h ⁻¹) ⁵⁾	27.2	626	0.97	1.00	-0.39	0.33	-0.06
400 °C (200'000 h ⁻¹) ⁵⁾	53.8	1644	0.93	0.93	-0.16	0.16	-0.13

¹⁾ Berechnet nach Gleichung (3.4)²⁾ Berechnet nach Gleichung (3.6)³⁾ Reaktionsgeschwindigkeit = $k[NO]^a[NH_3]^b[O_2]^c[H_2O]^d$ ⁴⁾ Katalysator Fe-ZSM-5(0.3)⁵⁾ Katalysator Fe-ZSM-5(0.39)

Abbildung 3.1 zeigt, dass die NO-Umsatzrate mit steigender NO- und O₂-Konzentration ansteigt, aber nahezu unabhängig von der H₂O-Konzentration ist. Der Einfluss von NH₃ auf die Umsatzrate ist eine Funktion der Temperatur: Bei tiefer Temperatur sinkt der NO-Umsatz mit steigender NH₃-Konzentration, was, wie oben besprochen, mit einer Inhibierung der SCR-Reaktion durch NH₃ zu erklären ist. Bei mittleren Temperaturen steigt der NO-Umsatz zuerst mit steigender NH₃-Konzentration, wird dann scheinbar unabhängig von NH₃, um dann mit steigender NH₃-Konzentration abzusinken.

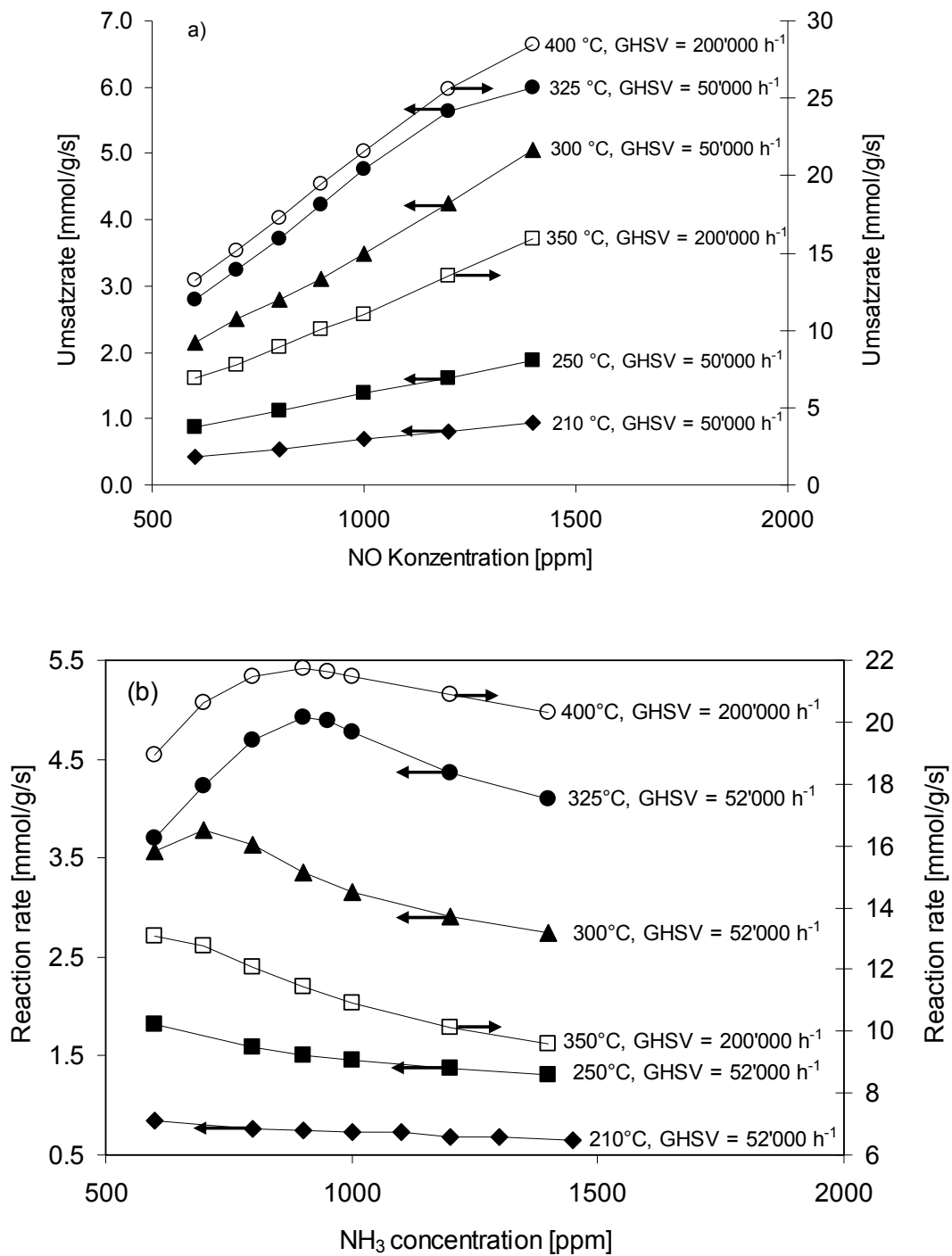


Abbildung 3.1 (a-b). SCR-Umsatzrate als Funktion von NO (a) und NH₃ (b). Typische Gaskonzentrationen: 1000 ppm NH₃ und NO, 10% O₂ und 5% H₂O. GHSV = 52'000 h⁻¹ (Ausgefüllte Symbole) und 200'000 h⁻¹ (Leere Symbole).

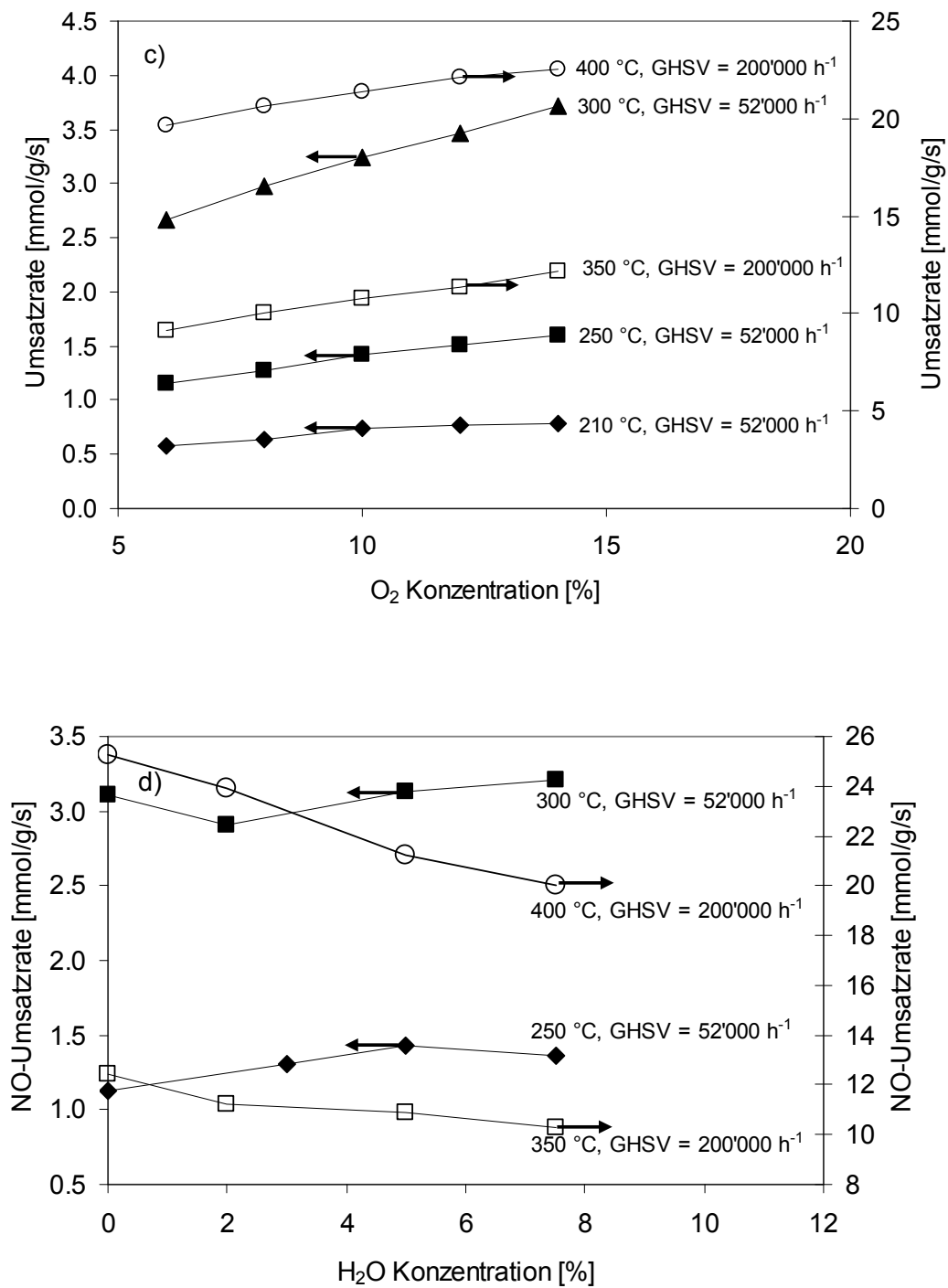


Abbildung 3.1 (c-d). SCR-Umsatzrate als Funktion der O_2 - (c) und H_2O -Konzentration (d). Typische Gaskonzentrationen: 1000 ppm NH_3 und NO , 10% O_2 und 5% H_2O . GHSV = 52'000 h⁻¹ (Ausgefüllte Symbole) and 200'000 h⁻¹ (Leere Symbole).

Die Abbildung 3.2 zeigt Log-Plots der Daten aus Abbildung 3.1. Anhand der Kurvensteigungen in Abbildung 3.2 wurden die Reaktionsordnungen der jeweiligen Reaktanden abgeschätzt, die daraus resultierenden Werte sind in Tabelle 3.1 zu finden. Für die Bestimmung der Reaktionsordnung von NH_3 wurde die Steigung im linearen Teil des abfallenden Kurvenastes gemessen.

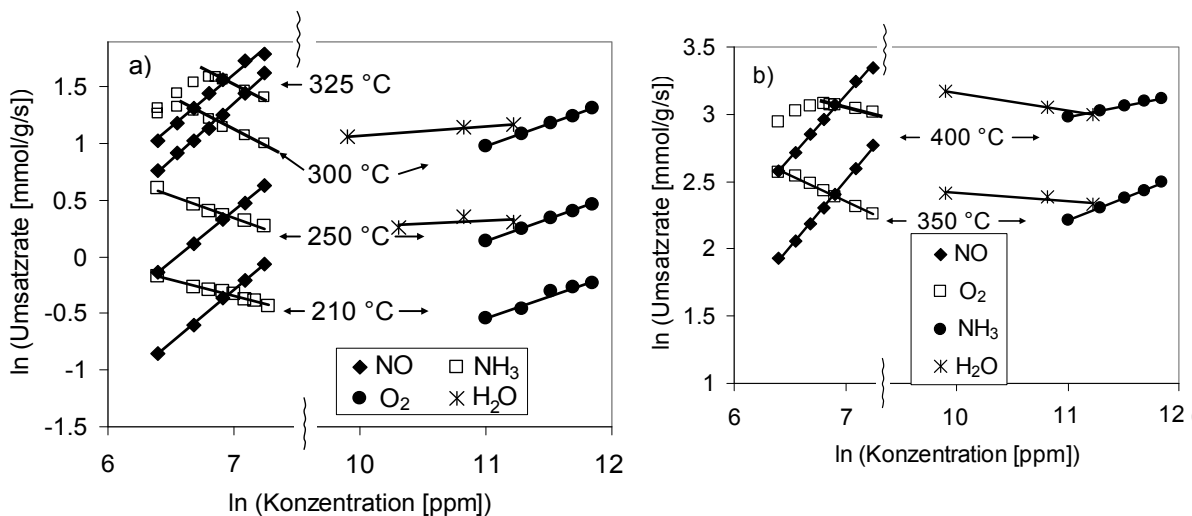


Abbildung 3.2. Log-Plots der NO-Umsatzrate als Funktion der NO-, NH_3 -, O_2 - und H_2O -Konzentration. (a) $\text{GHSV} = 52'000 \text{ h}^{-1}$, $T = 210 \text{ °C}$, 250 °C , 300 °C und 325 °C . (b) $\text{GHSV} = 200'000 \text{ h}^{-1}$, $T = 350 \text{ °C}$ und 400 °C . Typische Gaszusammensetzung: 1000 ppm NH_3 und NO , 10% O_2 und 5% H_2O .

Die Werte in Tabelle 3.1 zeigen, dass der NO-Umsatz so gut wie unabhängig von der H_2O -Konzentration ist und Reaktionsordnungen von 0.16 – 0.39 für O_2 , -0.16 – (-0.49) für NH_3 und 0.90 – 1.02 für NO gefunden werden. Die für NO und O_2 gemessenen Reaktionsordnungen sind nahe bei den Werten wie sie von z.B. Huang et al. [41] (0.88 – 0.94 für NO und 0.36 – 0.41 für O_2) oder Iwasaki et al. [163] (0.81– 0.86 für NO und 0.29 – 0.34 für O_2) gefunden wurden. Die gemessene Reaktionsordnung für NH_3 ist leicht kleiner als gefundene Literaturwerte (-0.15 - -0.11 [41]; -0.11 - -0.21 [163]).

3.4 Diskussion

Die Resultate lassen erkennen, dass die Literaturwerte für die Reaktionsordnungen der Reaktanden bestätigt werden konnten. Einzig für NH_3 zeigen sich etwas niedrigere Reaktionsordnungen, was auf eine stärkere Inhibierung der SCR-Reaktion durch NH_3 unter den gegebenen Bedingungen hindeutet. Basierend auf den vorangegangenen Resultaten und auf der Tatsache, dass O_2 und H_2O im grossen Überschuss vorhanden sind, lässt sich Gleichung (3.1) vereinfachen:

$$r_{\text{NO}} = k' [\text{NO}] [\text{NH}_3]^b \quad (3.2.a)$$

Da die NO-Oxidation als geschwindigkeitslimitierender Schritt die Geschwindigkeit der NO-Umsetzung bestimmt, die Reaktion jedoch durch NH_3 inhibiert wird, ist es sinnvoll, Gleichung 3.2.a umzuschreiben:

$$r_{\text{NO}} = k' \frac{[\text{NO}]}{1 + K_{\text{NH}_3} [\text{NH}_3]} \quad (3.2.b)$$

Die bei hohen Temperaturen nichtlineare Abhängigkeit des NO-Umsatzes von der NH_3 -Konzentration in Abbildung 3.1 zeigt, dass für NH_3 verschiedene Reaktionsregime in Betracht gezogen werden müssen. Steigende NO-Umsätze mit grösser werdender NH_3 -Konzentration werden für $T \geq 300 \text{ °C}$ und $[\text{NH}_3] < 1000 \text{ ppm}$ beobachtet, was auf eine nur partiell mit NH_3 bedeckte Katalysator-Oberfläche zurückgeführt wird. Sinkende NO-Umsätze mit grösser werdender NH_3 -Konzentration sind hingegen bedingt durch die Inhibierung der SCR-Reaktion durch NH_3 . Bemerkenswerterweise lässt sich immer eine Reaktionsordnung für NO von rund 1 finden bei Bedingungen von $T \leq 400 \text{ °C}$, einem NO-Umsatz von $\leq 70\%$ und bei $[\text{NO}] = [\text{NH}_3] = 1000 \text{ ppm}$ (Tabelle 3.1). Dies deutet darauf in, dass die Anzahl der verfügbaren Eisen-Zentren (welche durch den Term $1/(1+K_{\text{NH}_3}[\text{NH}_3])$ gegeben ist) unter diesen Bedingungen konstant bleibt. Dies kann damit erklärt werden, dass die Oberfläche des Katalysators fast vollständig mit

NH₃ bedeckt ist oder bei einem konstanten [NO]/[NH₃]-Verhältnis immer derselbe relative Anteil der Eisenzentren für die Oxidationsreaktion zur Verfügung stehen. Ungeachtet des Grundes für die konstante Reaktionsordnung wird daher die Reaktionsgeschwindigkeit konsequenterweise näherungsweise unabhängig von der NH₃-Konzentration. Somit kann das folgende vereinfachte Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung bezüglich NO verwendet werden, um für die gewählten Experimentalbedingungen die kinetischen Daten in guter Näherung zu beschreiben:

$$-r_{NO} \approx k_a \cdot [NO] \quad (3.3)$$

Entsprechend kann die Bestimmung der scheinbaren massenbezogenen Geschwindigkeitskonstanten k_a aus den gemessenen NO-Umsätzen X nach folgender Gleichung erfolgen:

$$k_a = -\frac{\dot{V}}{m} \ln(1 - X) \quad (3.4)$$

mit \dot{V} = NO-Gasfluss bei der Reaktionstemperatur und m = Katalysatormasse [167].

Wenn Gleichung (3.4) eine akzeptable Annäherung darstellt, so sollte die Auftragung von $-\ln(1-X)$ als Funktion von m/\dot{V} eine Gerade ergeben, was in Abbildung 3.3 bestätigt wird.

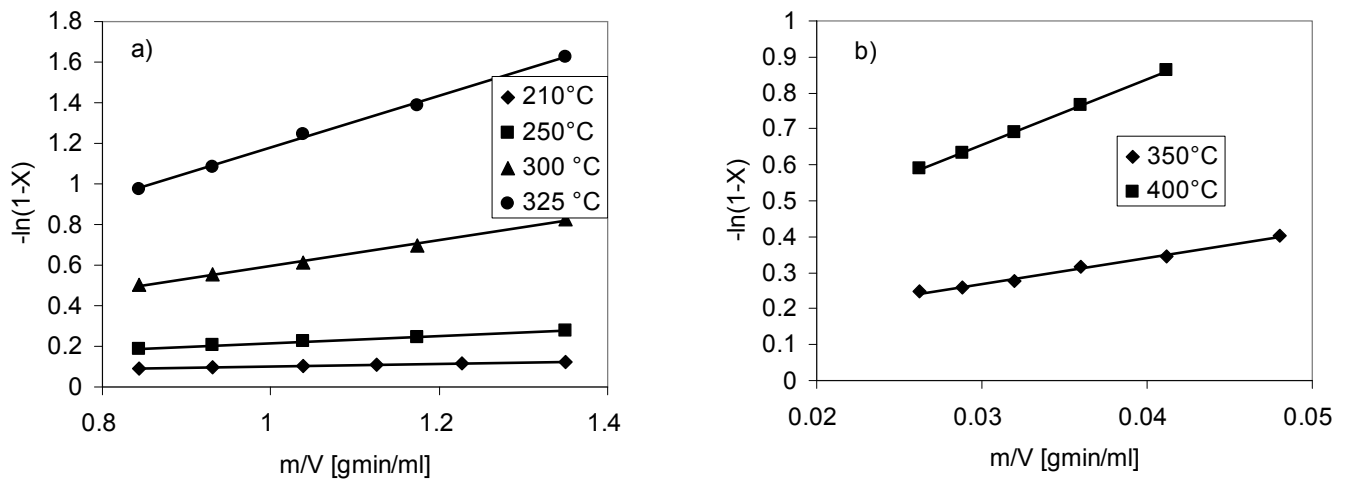


Abbildung 3.3. Auftragung von $-\ln(1-X)$ als Funktion von m/\dot{V} bei konstanter Katalysatormasse m und verschiedenen NO-Gasflüssen V (analog Gleichung (3.4)). (a) GHSV = 40'000 – 64'000 h⁻¹. (b) GHSV = 150'000 – 275'000 h⁻¹.

Allerdings muss, um Gleichung (3.4) anwenden zu können, eine Massentransport-Limitierungen ausgeschlossen werden. Gerade bei hohen Temperaturen kann es durch die stark erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit leicht zu einer solchen kommen. So konnten Roduit et al. [168] für die SCR von NO mit NH₃ über einem V₂O₅ basierenden Katalysator zeigen, dass es oberhalb 250 °C bereits zu einer Massentransport-Limitierung kommt.

Kommt es zu einer Massentransport-Limitierung durch Diffusionsprozesse, so lässt sich Gleichung (3.3) umschreiben zu:

$$-r_{NO} \approx k_a \cdot [NO] = -k\varepsilon[NO] \quad (3.5)$$

mit k als intrinsische Geschwindigkeitskonstante und ε als Porennutzungsgrad (effectiveness factor). Unter der Annahme einer sphärischen Gestalt der Zeolithkristalle ist der Porennutzungsgrad ε gegeben durch

$$\varepsilon = \frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right) \quad (3.6)$$

mit Φ als Thiele Modul, welches gegeben ist durch

$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{\rho k}{D}} \quad (3.7)$$

mit

R = Kristallradius [m]

ρ = Zeolithdichte [kgm^{-3}]

k = Nach Gleichung (3.4) berechnete Geschwindigkeitskonstante $\text{m}^3\text{kg}^{-1}\text{s}^{-1}$

D = effektiver Diffusionskoeffizient [m^2s^{-1}]

Die mittlere Kristallitgrösse des verwendeten Zeolithen beträgt rund $2\mu\text{m}$, die Dichte 2000 kg/m^3 , die berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 3.1 zu finden. Der Diffusionskoeffizient für CH_4 wurde in [169] zu rund $3 \cdot 10^{-9}\text{ m}^2\text{s}^{-1}$ bestimmt. Da alle verwendeten Reaktionsgase (NO , NH_3 , O_2) einen grösseren oder ähnlichen Molekülradius aufweisen, scheint dieser Diffusionskoeffizient eine akzeptable Näherung. Die berechneten Porennutzungskoeffizienten in Tabelle 3.1 lassen keine Massentransport-Limitierung durch Diffusionsprozesse erkennen, womit Gleichung 3.4 in ihrer Gültigkeit nicht eingeschränkt wird.

3.5 Schlussfolgerung

Anhand von zwei Fe-ZSM-5-Katalysatoren mit einem Austauschgrad von $\text{Fe/Al} = 0.3$ und 0.39 wurde die Kinetik der SCR-Reaktion im Temperaturbereich von 210 und $400\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Die Resultate lassen den Schluss zu, dass bei $T \leq 400\text{ }^\circ\text{C}$, einem NO -Umsatz von $\leq 70\%$ und bei $[\text{NO}] = [\text{NH}_3] = 1000\text{ ppm}$ die Bestimmung der massenbezogenen Geschwindigkeitskonstanten aus den gemessenen NO_x -Umsätzen in guter Näherung nach Gleichung (3.4) erfolgen kann.

4

Die Rolle der Brønsted-Azidität

4.1 Einleitung

Trotz der grossen Anzahl wissenschaftlicher Studien über Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen in der NH₃-SCR-Reaktion von NO über Fe-ZSM-5-Katalysatoren ist die Debatte über die Natur der beteiligten aktiven Zentren noch nicht zu Ende. Dies betrifft die Natur des aktiven Fe-Zentrums (siehe Kapitel 6) als auch die Frage der Beteiligung der Brønsted-aziden Zentren.

Es wird generell angenommen, dass in der SCR-Reaktion ein Teil des NO zu NO₂ oxidiert werden muss und diese Oxidation der geschwindigkeitslimitierende Schritt im SCR-Mechanismus darstellt [22, 36, 41, 59, 60]. Ferner wurde postuliert, dass NH₃ an Brønsted-aziden Zentren gebunden und unter Bildung von NH₄⁺ aktiviert werden muss, damit es eine Reaktion mit adsorbierten NO_x-Spezies eingehen kann [36, 37, 41, 87, 170]. Auf Basis dieser Annahmen kann für die SCR-Reaktion folgende Stöchiometrie formuliert werden:



Ferner wurde postuliert, dass NO₂ mit zwei direkt benachbarten NH₄⁺ Ionen reagiert, um einen aktivierten Komplex der Form [(NH₄)_xNO₂] (mit x=1,2) zu bilden [60, 102, 103], welcher auch von Sun et al. [58] und Yeom et al. (x=1) [70] als reaktives Intermediat vorgeschlagen wurde. Li et al. [171] konnten zeigen, dass ein intermediärer [NH₄NO₂]-Komplex durch Brønsted-azide Zentren protoniert wird, was dessen Zerfall in N₂ und H₂O stark beschleunigt und die Bedeutung der Brønsted-aziden Zentren im

SCR-Mechanismus unterstreicht.

Auf der anderen Seite konnten Schwidder et al. [172] kürzlich zeigen, dass im Temperaturbereich zwischen 250 und 650 °C die NH₃-SCR-Reaktion von NO durch Brønsted-azide Zentren zwar vermutlich leicht beschleunigt wird, sich aber auch auf Katalysatoren ohne Brønsted-Azidität eine beachtlich hohe NO-Umsatzrate messen lässt. Resultate von Peña et al. [173] lassen sogar erkennen, dass die Brønsted-Azidität für die NH₃-SCR von NO an verschiedenen Metalloxiden auf TiO₂ nicht benötigt wird, dahingegen die Lewis-Azidität schon. Auch Untersuchungen mit ähnlichen Materialien von Amores et al. [174] führten zu der Schlussfolgerung, dass NH₄⁺-Ionen in der SCR von NO nicht involviert sind. Ebenfalls Liang et al. [175] konnten mit Experimenten an Mn/Al-SBA-15-Molekularsieben zeigen, dass die Lewis-Azidität wichtig ist, die Brønsted-Azidität jedoch nur einen geringen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Liu et al. [176] verglichen die Reaktivität von Eisen-impägnierten Al₂O₃, TiO₂ und BEA und zeigten, dass die NO-Umsatzrate der Reihenfolge Fe/BEA >> Fe/TiO₂ > Fe/Al₂O₃ folgt, was der Reihenfolge der totalen NH₃-Adsorptionskapazität entspricht. Interessanterweise liessen deren Resultate verstehen, dass weder die Brønsted- noch Lewis-Azidität ein Schlüsselfaktor hinsichtlich des NO-Umsatzes darstellt. Konsequenterweise schlussfolgerten die Autoren, dass die Form, in welcher NH₃ auf dem Katalysator gebunden wird, von zweitrangiger Natur ist und dass der Träger lediglich als Reservoir für NH₃ dient.

In der vorliegenden Arbeit soll die Rolle der Brønsted-Azidität in der NH₃-SCR von NO geklärt werden. Dazu werden Katalysatoren mit unterschiedlicher Brønsted-Azidität aber gleicher Struktur und ähnlicher Aktivität der Eisen-Zentren untersucht. Im Kontrast zu anderen Studien wird dabei auf ein simples Vergiften der Brønsted-aziden Zentren durch Alkalimetalle verzichtet, um die Aktivität der Eisen-Zentren nicht zu beeinflussen. Stattdessen wurden silanisierte Zeolithe untersucht. Zusätzlich wurden hydrothermal gealterte Proben vermessen, welche als Vergleichsmaterial für Proben dienen, in welchen sowohl die Brønsted-Azidität als auch die Oxidationsaktivität herabgesetzt wurde.

Es fand eine Austauschmethode Verwendung, welche im Abschnitt 2.1.1 ausführlich

beschrieben wurde und sich dadurch auszeichnet, dass das Eisen homogen über den Zeolithen verteilt wird und der Ausbildung von Partikel entgegenwirkt.

4.2 Experimentelles

Mittels Flüssig-Ionenaustausch wurden Fe-ZSM-5 Katalysatoren mit unterschiedlichen Austauschgraden entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 2.1 präpariert. Zusätzlich wurde ein Katalysator mit der CVD-Methode gemäss der im Artikel 2.1 beschriebenen Vorschrift hergestellt. Die Proben wurden als Fe-ZSM-5 (n) benannt, mit $n = \text{Fe/Al}$. Eine Übersicht der verwendeten Katalysatoren findet sich in Tabelle 4.1. Der Katalysator mit der Bezeichnung Fe-ZSM-5 (0.04)* wurde durch den Austausch eines zuvor hydrothermal gealterten NH₄-ZSM-5-Zeolithen (650 °C, 10% H₂O für 1.5 h) präpariert und verfügt über eine niedrigere Brønsted-Azidität verglichen mit dem Fe-ZSM-5 (0.04). Fe-ZSM-5 (0.3) wurde unter hydrothermalen Bedingungen für 8 h bei 650 °C bzw. 800 °C in einer Atmosphäre mit 10% H₂O gealtert.

Fe-ZSM-5 (0.3) wurde unter der Verwendung von Triisopropylchlorosilan (TIPCS) silanisiert. Dazu wurde unter Stickstoff eine überstöchiometrischen Menge von TIPCS zu einer Zeolith-Suspension in Toluol gegeben und unter Rückfluss über Nacht unter Stickstoff gerührt. Anschliessend wurde der silanierte Zeolith mit Toluol gewaschen, während 1 h ausgiebig gewässert und bei 80 °C im Luftstrom getrocknet.

Der experimentelle Aufbau für die Aktivitätsmessungen ist in Abschnitt 2.2 beschrieben. Das Modellgas für die SCR-Messungen enthielt 10% O₂, 5% H₂O, 1000 ppm NH₃ und 1000 ppm NO (Standard SCR) bzw. 500 ppm NO and 500 ppm NO₂ (Fast-SCR) mit N₂ als Rest. Die CO-Oxidation wurde mit einem Feed von 2000 ppm CO und 15% O₂ mit N₂ als Rest bei 500 °C gemessen. Die Raumgeschwindigkeit betrug 52'000 h⁻¹ unter Standard-SCR-Bedingungen und für die CO-Oxidationsmessungen. Die SCR-Aktivitätsmessung bei T = 500 °C und Fast-SCR-Messungen wurden bei einer GHSV von 280'000 h⁻¹ durchgeführt.

Die Brønsted-Azidität der Proben wurde gemäss der Beschreibung in Abschnitt 2.3 mit FTIR-Spektroskopie und NH₃-TPD-FTIR-Experimenten bestimmt. Für die

Quantifizierung der Brønsted-Azidität mittels FTIR-Spektroskopie wurde die Fläche des Peaks bei 3610 cm^{-1} benutzt. Als Blindspektrum wurde dabei jeweils die Messprobe nach einer Adsorption von NH_3 benutzt. Durch den dadurch konstant gehaltenen Streuungs-Koeffizienten von Probe und Blindprobe (siehe Gleichung 2.1) wurde eine sehr exakte Quantifizierung ermöglicht. Die Quantifizierung mit NH_3 -TPD erfolgte nach der Dekonvolution der überlappenden Peaks unter der Annahme einer Gaussschen Verteilung und Multiplikation der Fläche des Peaks bei etwa 490 °C mit der Gasflussrate.

4.3 Resultate

In Abb. 4.1 sind die NH_3 -Desorptions-Profile von H-ZSM-5- und Fe-ZSM-5-Katalysatoren miteinander verglichen.

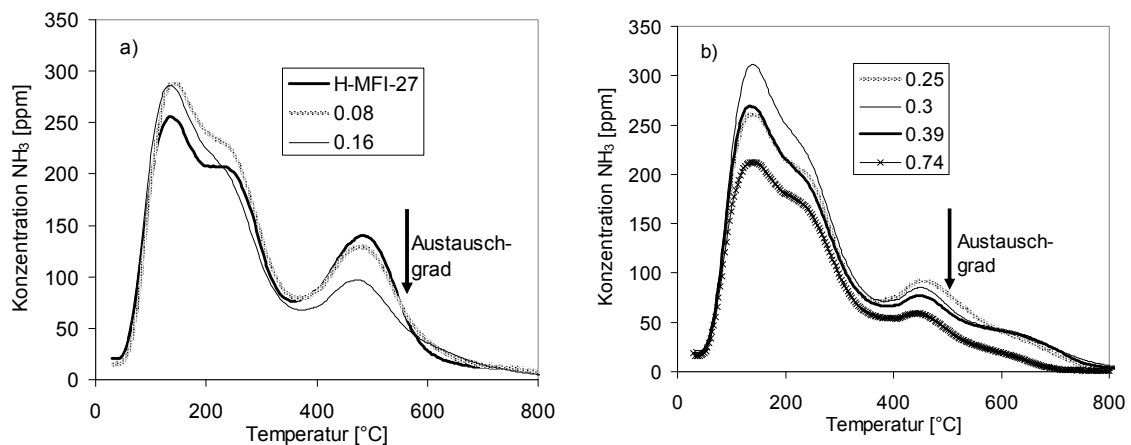


Abbildung 4.1. Desorptions-Profile von H-ZSM-5- und Fe-ZSM-5-Proben mit unterschiedlichen Fe/Al-Verhältnissen. (a) Fe/Al = 0,08 und 0,16. (b) 0,25, 0,3, 0,39 und 0,74.

NH_3 desorbiert im Wesentlichen in drei Temperaturregionen bei ca. 140 °C , 230 °C und 490 °C . Die gemessene Menge an total und bei 490 °C desorbiertem NH_3 ist in Tabelle 4.1 zu finden. Die Peaks bei rund 140 °C und 230 °C werden auf Lewis-aziden Zentren schwach adsorbiertem NH_3 zugeschrieben, während der Peak bei 490 °C auf die Desorption von Brønsted-azid gebundenem NH_3 zurückgeführt wird [177-180]. Die Ursache des relativ kleinen Peaks bei 650 °C ist unklar. Es wird vermutet, dass dieser auf die Desorption von NH_3 an stark Lewis-aziden Zentren zurückzuführen ist [149,

181]. Alternativ wurde vorgeschlagen, dass hierfür sehr stark azide Brønsted-Zentren verantwortlich sind, welche bei der Interaktion von Brønsted-aziden Gruppen mit Nichtgerüst-Aluminiumverbindungen entstehen können [182]. Abb. 4.1 zeigt, dass ein steigender Austauschgrad eine sinkende Brønsted-Azidität zur Folge hat. Ebenso werden die Peaks bei $T < 300$ °C tendenziell grösser, was auf die Bildung neuer Lewis-azider Zentren während dem Austausch hindeuten könnte [183]. Aufgrund der Grösse experimentell bedingter Messfehler in diesem Bereich ist aber keine eindeutige Aussage möglich.

Interessanterweise verschiebt sich das Peakmaximum mit höher werdendem Austauschgrad zu tieferer Temperatur hin. Dieser Effekt deutet theoretisch auf eine sinkende Absorptionswärme mit steigendem Eisengehalt und sinkender Brønsted-Azidität hin [178]. Wie Resultate von Hunger et al. [177] zeigen, hat ein veränderter Bedeckungsgrad jedoch keine Änderung der Absorptionswärme zur Folge. Die Peakverschiebung mag vielleicht mit während dem Fe-Eintausch gebildeten Lewis-aziden Gruppen erklärt werden, welche NH_3 bei rund 450 °C desorbieren. Alternativ wäre es möglich, dass im Zeolithgerüst unterschiedlich stark azide Stellen existieren, von welchen die azideren zuerst mit Eisen belegt werden.

Ungeachtet des Grunds für die beobachtete Verschiebung wurden die sich überlappenden Peaks durch eine Dekonvolution unter der Annahme einer Gaußschen Verteilung voneinander getrennt. Aus der Fläche des Peaks bei rund 490 °C wurde die Konzentration Brønsted-azider Gruppen bestimmt (Tabelle 4.1). Für H-ZSM-5 wurde eine Konzentration von 0.95 mol/kg bestimmt, was rund 21% tiefer ist, als aufgrund des Si/Al-Verhältnisses von 13.5 erwartet werden dürfte. Dieses Resultat steht im Einklang mit Resultaten aus einer konduktometrischen Titration [184] und einer anderen NH_3 -TPD-Studie [185] und kann durch eine während dem Kalzinieren auftretende Dealuminierung erklärt werden, woraus ein Verlust Brønsted-azider Gruppen resultiert [180, 184].

Aus den TPD-Werten kann berechnet werden, dass für den Eintausch eines Eisen-Ions in etwa ein Brønsted-azides Proton benötigt wird (Austauschverhältnis H^+/Fe in Tabelle 4.1), was auch von anderen Forschungsgruppen [62, 150] gefunden wurde. Im Kontrast dazu zeigt der Zeolith mit einem Austauschgrad von $\text{Fe}/\text{Al} = 0.74$ ein niedrigeres

H⁺/Fe-Verhältnis, was natürlich mit der Bildung von Fe_xO_y-Partikeln erklärt werden kann und zeigt, dass oberhalb Fe/Al ≈ 0.4 ein Teil des Eisens Eisenoxid bildet, statt H⁺ zu ersetzen.

Tabelle 4.1

Proben-Charakteristik von H-ZSM-5 und den präparierten Fe-ZSM-5-Katalysatoren.

Probe (Austauschgrad ¹⁾)	Brønsted- Azidität TPD (Desorb. NH ₃ bei ≈ 490 °C) [mol/kg]	Austausch- Verhältnis s H ⁺ /Fe ²⁾	Brønsted- Azidität relativ zu H-ZSM-5 (DRIFT)	Totale NH ₃ - Adsorptions- kapazität TPD (Desorb. NH ₃ total) [mol/kg]	Fe (wt%) ¹⁾
H-ZSM-5	0.95	-	1	3.1	-
Fe-ZSM-5(0.04)	n/a	n/a	0.89	n/a	0.27
Fe-ZSM-5(0.04)*	0.49	n/a	0.22	1.8	0.27
Fe-ZSM-5(0.08)	0.85	1.0	0.83	3	0.57
Fe-ZSM-5(0.16)	0.74	1.1	0.71	2.9	1.1
Fe-ZSM-5(0.25)	0.67	0.9	0.6	2.7	1.7
Fe-ZSM-5(0.3)	0.56	1.1	0.52	2.8	2
Fe-ZSM-5(0.39)	0.56	0.8	0.38	2.6	2.6
Fe-ZSM-5(0.74)	0.48	0.4	0.43	2.0	5
Fe-ZSM-5(0.3)-TIPCS	n/a	-	0.04	2.2	2
Fe-ZSM-5(0.3), 650°C, 8 h	0.21	-	0.007	1.2	2
Fe-ZSM-5(0.3) 800°C, 8 h	0.07 ³⁾	-	0.006	0.6	2

¹⁾ Fe-Gehalt gemessen mit ICP-AES.

²⁾ Berechnet durch Division von gemessener molarer Menge ausgetauschter Brønsted-Zentren (gemessen mit TPD) und molarer Menge eingetauschten Eisens (gemessen mit ICP-AES).

³⁾ Sehr kleiner Peak, daher ist dieser Wert mit einem grossen Fehler behaftet.

Die Konzentration Brønsted-azider Gruppen wurde zusätzlich mit der FTIR-Spektroskopie (Abb. 4.2) bestimmt, um die TPD-Resultate zu bestätigen. Die Bande bei 3610 cm^{-1} wird der OH-Streckschwingung Brønsted-azider Gruppen zugeordnet [186], währenddessen die Bande bei 3660 cm^{-1} auf OH-Gruppen hindeutet, welche auf Nichtgerüst-Aluminiumverbindungen lokalisiert sind [186, 187].

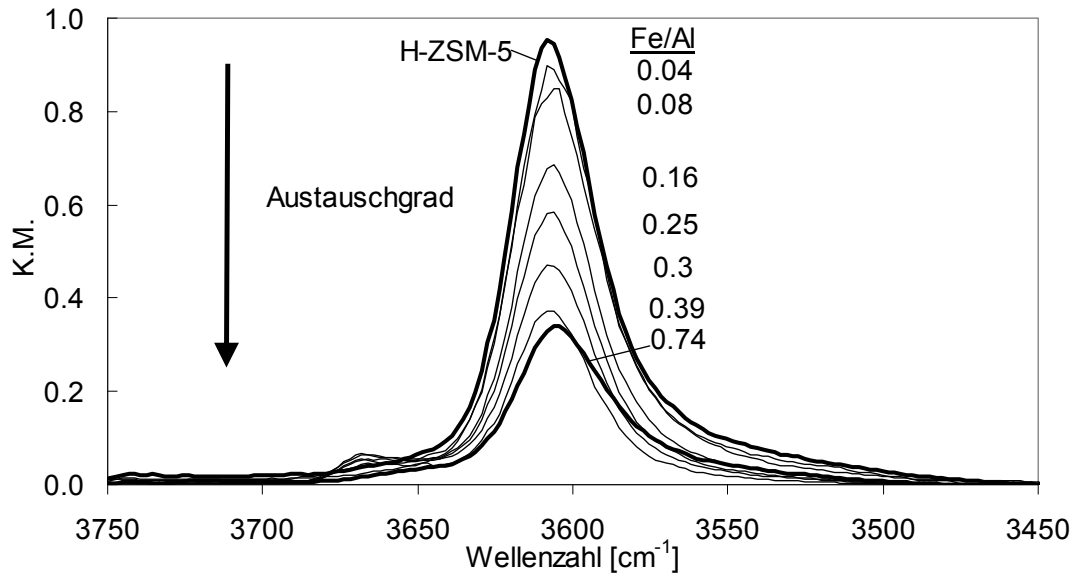


Abbildung 4.2. FTIR-Spektren von H-ZSM-5- und Fe-ZSM-5-Proben mit verschiedenen Austauschgraden im Bereich der OH-Streckschwingung.

Über einen Vergleich der Fläche der bei 3610 cm^{-1} gemessenen Bande der Fe-ZSM-5-Proben mit der Fläche von H-ZSM-5 wurde die relative Konzentration der Brønsted-aziden Gruppen, ausgedrückt als H/Al , berechnet. In Abb. 4.3 sind H/Al -Werte als Funktion des Austauschgrades (Fe/Al_{av}) dargestellt. Al_{va} entspricht hierbei nicht der Al -Konzentration des Zeolith-Materials sondern der Konzentration der für einen Austauschprozess zur Verfügung stehenden Brønsted-aziden Gruppen, berechnet aus den TPD-Daten mit 0.95 mol/kg (Tabelle 4.1).

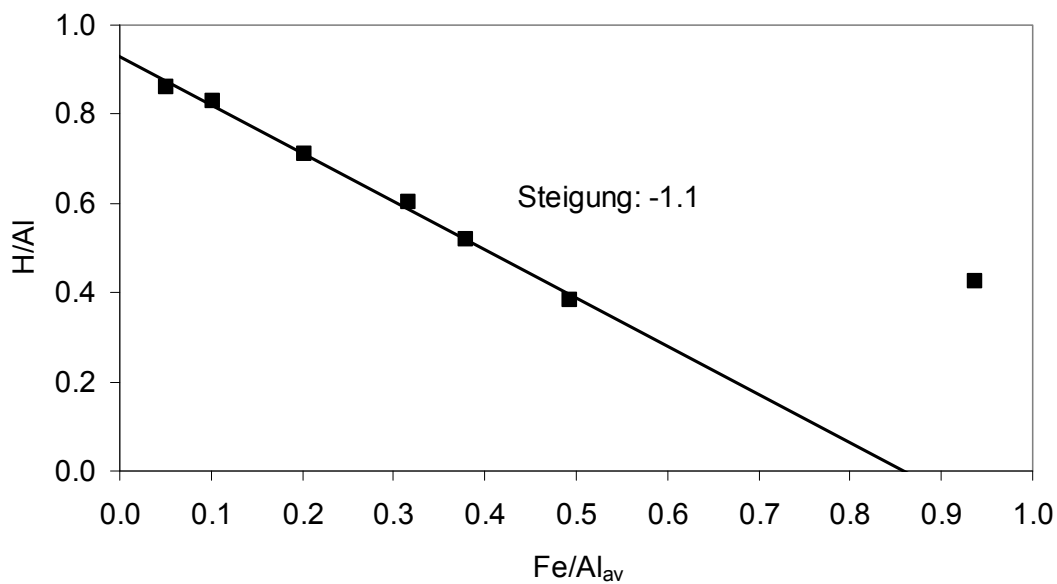


Abbildung 4.3. Veränderung des H/Al-Verhältnisses als Funktion des Austauschgrades $\text{Fe}/\text{Al}_{\text{av}}$ für Fe-ZSM-5-Proben mit verschiedenen Austauschgraden. Al_{va} entspricht der Konzentration der für einen Austauschprozess zur Verfügung stehenden Brønsted-aziden Gruppen, berechnet in Tabelle 4.1 zu 0.95 mol/kg.

Die Regressionslinie in Abb. 4.3 zeigt eine Steigung von -1.1 und untermauert damit obige Schlussfolgerung, dass für den Eintausch eines Eisen-Ions in etwa ein Brønsted-azides Proton benötigt wird. Fe-ZSM-5(0.74) mit $\text{Fe}/\text{Al}_{\text{av}} = 0.94$ zeigt auch hier ein abweichendes Verhalten mit einer höheren Brønsted-Azidität als aufgrund des Eisengehaltes erwartet werden dürfte. Das gemessene H/Al-Verhältniss nach dem Austausch beträgt rund 0.45, woraus geschlussfolgert werden kann, dass in wässrigen Lösungen maximal $\approx 55\%$ aller Brønsted-aziden Gruppen ausgetauscht werden können, was im Einklang mit Ergebnissen anderer Forschungsgruppen steht [44, 62]. Man beachte, dass in Fe-ZSM-5(0.74) nach dem CVD-Austausch keinerlei Brønsted-Azidität mehr nachgewiesen werden konnte, diese aber nach dem Waschen regenerierte (Daten nicht gezeigt). Auch diese Resultat wurden bereits in der Literatur beschrieben [44, 150].

An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Daten in Tabelle 4.1 leicht unterschiedliche Profile der Abnahme der Brønsted-Azidität mit steigendem Austauschgrad zeigen. Die NH_3 -TPD-Resultate zeigen dabei eine leicht geringere Verminderung der Brønsted-

Azidität mit steigendem Eisengehalt verglichen mit der FTIR-Spektroskopie. Dies mag auf einem experimentellen Fehler beruhen oder auf der Bildung von Lewis-aziden Gruppen während des Ionenaustauschprozesses, welche NH_3 in dem für die Bestimmung der Brønsted-Azidität verwendeten Temperaturbereich desorbieren.

Abb. 4.4 zeigt NO-Umsätze verschiedener Fe-ZSM-5-Katalysatoren. Bei Temperaturen oberhalb 500 °C sinkt der Umsatz mit steigender Fe-Konzentration (mit Ausnahme der Probe mit $\text{Fe}/\text{Al} = 0.74$), wohingegen dieser bei $T < 350$ °C mit steigender Fe-Konzentration und sinkender Brønsted-Azidität ansteigt (mit Ausnahme der Probe mit $\text{Fe}/\text{Al} = 0.74$). Nach Gleichung (3.4) wurden die Geschwindigkeitskonstanten k als Mass für die Aktivität berechnet und zusammen mit der Brønsted-Azidität als Funktion des Austauschgrades dargestellt (Abb. 4.5). Die Resultate in Abb. 4.5 zeigen, dass sich die Aktivität bei 250 °C mit steigendem Austauschgrad zwischen $\text{Fe}/\text{Al} = 0.04$ und 0.39 rund verfünffacht trotz der gleichzeitig signifikant sinkenden Brønsted-Azidität.

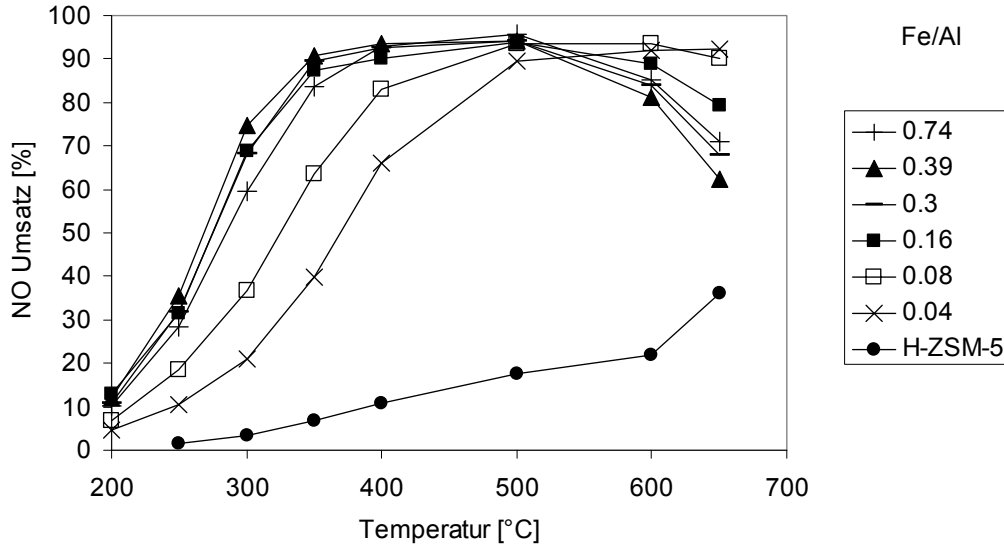


Abbildung 4.4. NO-Umsätze über Fe-ZSM-5 mit unterschiedlichen Austauschgraden Fe/Al als Funktion der Temperatur. Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO und NH_3 , 10% O_2 , 5% H_2O , Rest N_2 . GHSV = $52'000 \text{ h}^{-1}$.

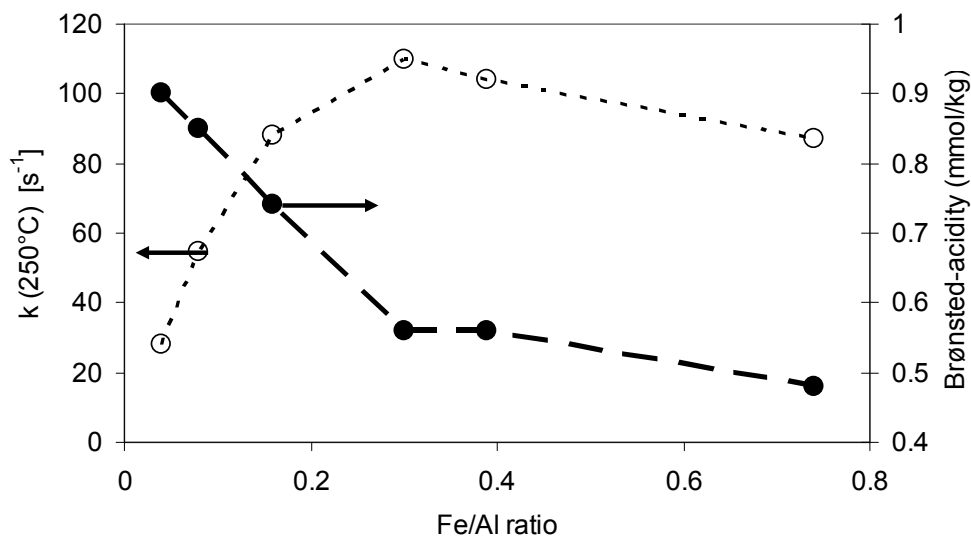


Abbildung 4.5. Geschwindigkeitskonstante der SCR-Reaktion und die Brønsted-Azidität als Funktion des Austauschgrades.

In Abbildung 4.6 werden NO-Umsätze zweier Fe-ZSM-5-Proben mit gleichem Austauschgrad ($\text{Fe}/\text{Al} = 0,04$) aber unterschiedlicher Brønsted-Azidität verglichen. Die Brønsted-Azidität wurde mit der FTIR bestimmt und betrug 89% für Fe-ZSM-5(0,04) und 22% für Fe-ZSM-5(0,04)* relativ zu H-ZSM-5. Beide Katalysatoren zeigen über den ganzen Temperaturbereich identische NO-Umsätze, was vermuten lässt, dass die Brønsted-Azidität nicht essentiell für die NH_3 -SCR-Reaktion mit NO ist. An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass die mittels NH_3 -TPD durchgeführte Messung (Abb. 4.7; Tabelle 4.1) eine noch verbliebene Brønsted-Azidität von 50% für Fe-ZSM-5(0,04)* zeigt. Dies kann unter Umständen durch Lewis-azide Gruppen erklärt werden, welche sich während der hydrothermalen Alterung im H-ZSM-5-Zeolithen bildeten. Diese Erklärung wird durch Resultate von Dwyer gestützt, welche zeigten, dass in Al_2O_3 durch eine Dampfbehandlung solche Zentren gebildet werden können [182].

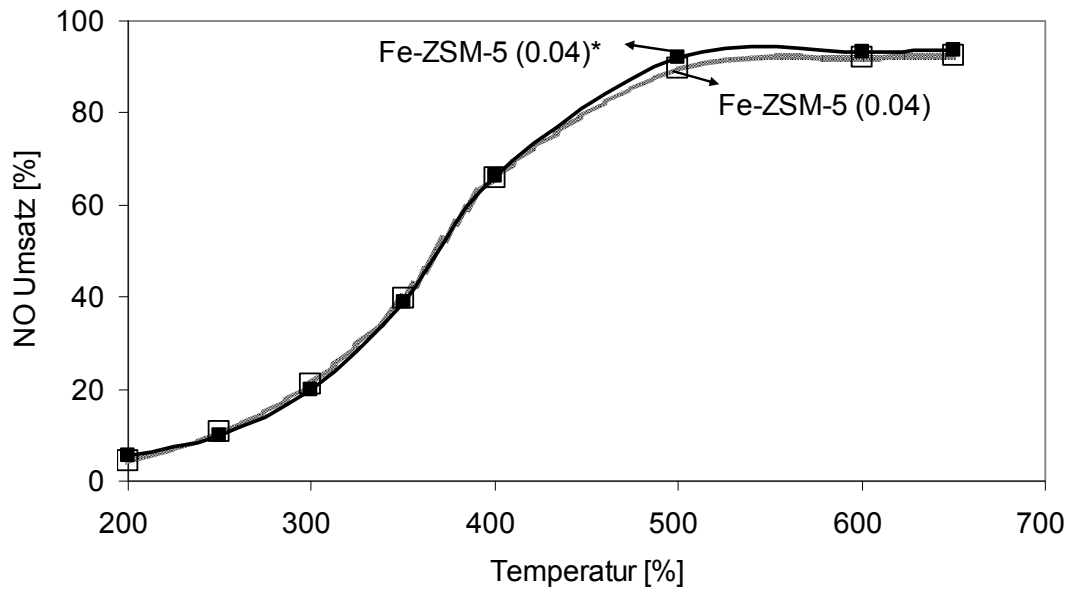
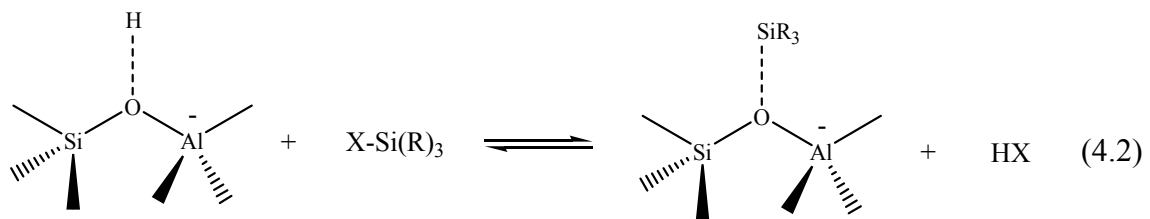


Abbildung 4.6. NO-Umsatz als Funktion der Temperatur über zwei Fe-ZSM-5-Proben mit gleichem Austauschgrad ($\text{Fe}/\text{Al} = 0.04$) aber unterschiedlicher Brønsted-Azidität: Fe-ZSM-5(0.04) 89% und Fe-ZSM-5(0.04)* 22% relativ zu H-ZSM-5. Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO und NH_3 , 10% O_2 , 5% H_2O , Rest N_2 . GHSV = $52'000 \text{ h}^{-1}$.

Um den Einfluss der Brønsted-Azidität auf die SCR-Aktivität weiter zu untersuchen, wurden NO-Umsätze über frischem Fe-ZSM-5(0.3) mit Proben verglichen, welche über eine reduzierte Brønsted-Azidität aber gleichen Austauschgrad verfügen. Die Brønsted-Azidität wurde dabei mittels zwei verschiedener Methoden verringert: Durch hydrothermale Alterung (10% H_2O) bei 650 bzw. 800 °C und durch Vergiftung der Brønsted-aziden Gruppen durch eine Silanisierung entsprechend Gleichung 4.2.



Durch eine hydrothermale Alterung werden sowohl die Anzahl der aktiven Eisen-Zentren wie auch die Brønsted-Azidität verringert. Der Verlust der Brønsted-Azidität kann dabei hauptsächlich der Dealuminierung zugeschrieben werden [36, 130, 188-191]. Wie Abbildung 4.7 zeigt, sind von der hydrothermalen Alterung sowohl Brønsted-azide als auch Lewis-azide Zentren betroffen. Der Verlust aktiver Eisen-Zentren ist ein Resultat der Migration der Eisen-Ionen aus den Ionenaustausch-Zentren mit nachfolgendem Clustering der Ionen unter Bildung von inaktiven Eisenoxid-Partikeln [16, 44, 165, 192, 193].

Im Kontrast zu der hydrothermalen Alterung wird bei der Silanisierung lediglich die Anzahl der Brønsted-aziden Gruppen reduziert, wobei die Lewis-Azidität als auch die Eisen-Zentren unbeeinflusst bleiben sollten.

Der Verlust der Brønsted-Azidität wurde anhand von TPD-Messungen in Abb. 4.7 quantifiziert, die numerischen Resultate finden sich in Tabelle 4.1. Man beachte, dass das NH_3 -TPD-Profil der silanisierten Probe in Abb. 4.7 das Verhältnis der Lewis- und Brønsted-aziden Gruppen nicht richtig darstellt. Während dem TPD-Experiment wird die O-SiR₃-Bindung zerstört, was eine Regeneration Brønsted-azider Protonen zur Folge hat. Zuvor Lewis-gebundenes NH_3 kann nach seiner Desorption an diesen Brønsted-aziden Gruppen resorbieren [194], wodurch die gemessene Brønsted-Azidität auf Kosten der Lewis-Azidität erhöht wird. Die erfolgreiche Blockierung der Brønsted-aziden Protonen kann aber anhand von Abb. 4.7 trotzdem bestätigt werden: Vergleicht man die totale NH_3 -Adsorptionskapazität von Fe-ZSM-5(0.3) von 2.8 mol/kg mit jener von Fe-ZSM-5(0.3)TIPCS (2.2 mol/kg, Tabelle 4.1), so ergibt sich eine Differenz von 0.6 mol/kg, was fast genau der gemessenen Konzentration Brønsted-azider Protonen von 0.56 mol/kg in dieser Probe entspricht.

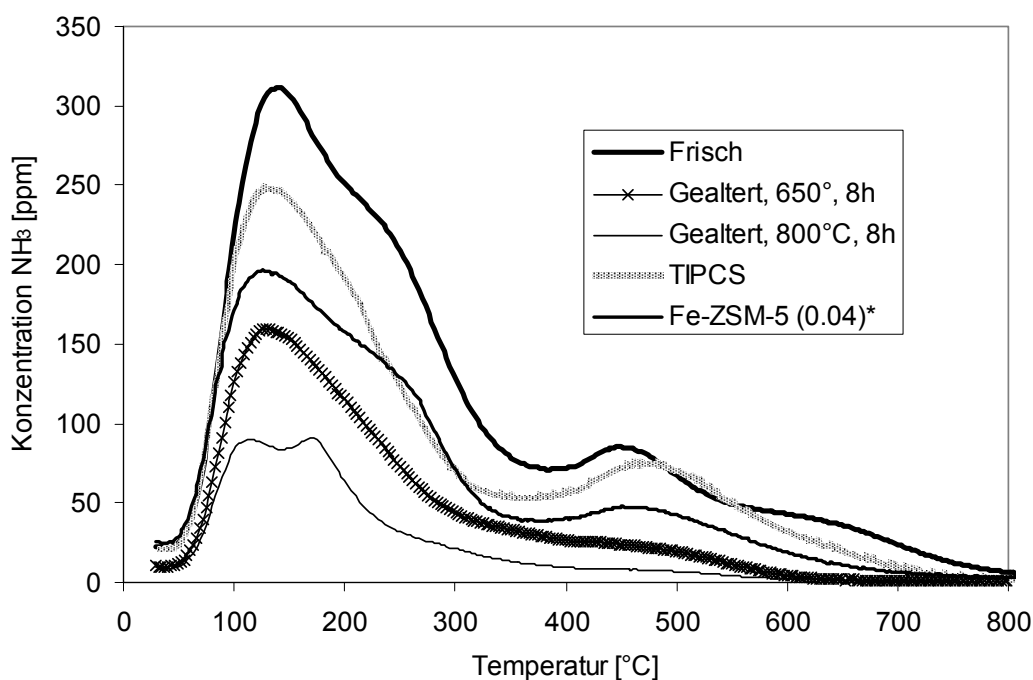


Abbildung 4.7. Gemessene NH_3 -Konzentrationen während der TPD von Fe-ZSM-5(0.04)* und Fe-ZSM-5(0.3) im frischen Zustand, nach der Silanisierung (Fe-ZSM-5(0.3)TIPCS) und nach der hydrothermalen Alterung bei 650 °C und 800 °C.

Anhand von DRIFTS-Messungen konnten folgende Brønsted-Aziditäten relativ zum H-ZSM-5-Zeolithen gemessen werden (Tabelle 4.1): 52% für den frischen Fe-ZSM-5(0.3), 4% nach der Silanisierung mit TIPCS, 0.7% nach der Alterung bei 650 °C und 0.6% nach der Alterung bei 800 °C. Man beachte, dass sich für die bei 650 °C gealterte Probe eine Diskrepanz zwischen den TPD- und DRIFTS-Werten ergibt, was analog zu obiger Argumentation mit der Bildung von Lewis-aziden Zentren erklärt wird.

Um verlässliche Rückschlüsse aus Experimenten mit silaniserten Proben ableiten zu können, ist es essentiell, dass die Eisen-Zentren von der Silanisierung nicht betroffen sind. Um dies zu überprüfen, wurde die Aktivität vor der Silanisierung mit jener verglichen, welche sich nach der Hydrolyse der O-SiR₃-Bindung bei 500 °C in einer Atmosphäre mit 5% H₂O messen lies. Die vollständige Wiederherstellung der Ursprungsaktivität nach der Hydrolyse (Daten nicht gezeigt) demonstriert, dass es durch die Silanisierung zu keiner Migration von Eisen aus dem Ionenaustauschzentrum kommt. Dies wird bestätigt durch eine nur leicht unterschiedliche NO-

Oxidationsaktivität der silanisierten und frischen Fe-ZSM-5(0.3)-Probe in Abb. 4.8.a.

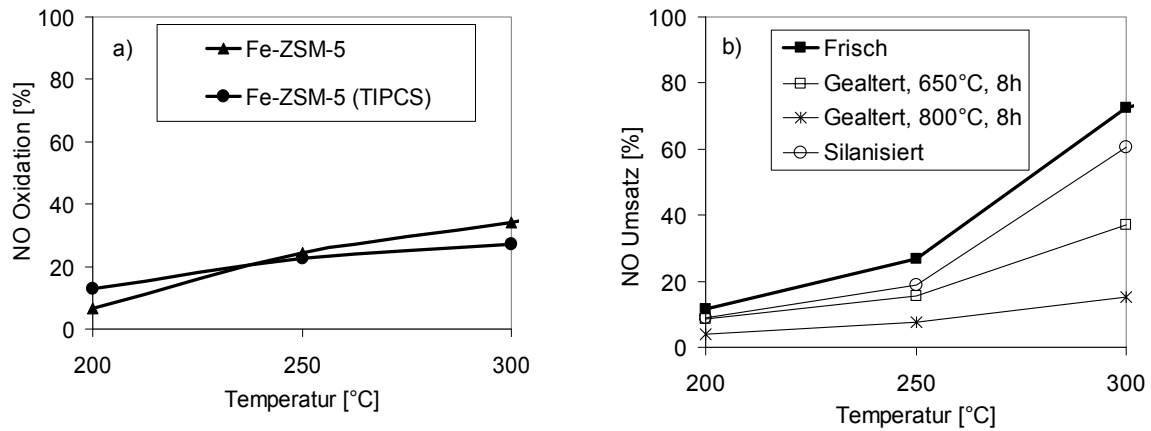


Abbildung 4.8. a) NO-Oxidation über frischem und silanisiertem Fe-ZSM-5(0.3). Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO, 10% O₂, **ohne H₂O**, Rest N₂. GHSV = 52'000 h⁻¹. b) NO-Umsatz als Funktion der Temperatur über Fe-ZSM-5(0.3) mit unterschiedlichen Brønsted-Aziditäten: 52% für den frischen Fe-ZSM-5(0.3), 4% nach der Silanisierung mit TIPCS, 0.7% nach der Alterung bei 650 °C und 0.6% nach der Alterung bei 800 °C, relativ zu H-ZSM-5. Reaktionsbedingung: 1000 ppm NO und NH₃, 10% O₂, **ohne H₂O**, Rest N₂. GHSV: 52'000 h⁻¹.

Abb. 4.8.b vergleicht NO-Umsätze verschiedener Fe-ZSM-5(0.3)-Proben mit unterschiedlicher Brønsted-Azidität (Tabelle 4.1). Die SCR-Messungen wurden unter wasserfreien Bedingungen durchgeführt, um eine Hydrolyse der Si-O-Bindung zu vermeiden. Via DRIFTS-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass die Brønsted-Azidität unter diesen Bedingungen bei 300 °C während ca. 30 min nicht regeneriert. Zudem wurde während der SCR-Messungen die Konzentration von CO und CO₂ erfasst, welche in allen Experimenten vernachlässigbar war (Daten nicht gezeigt), was eine Oxidation der Isopropylgruppe während des Experimentes ausschließt.

Bemerkenswerterweise zeigt der silanierte Katalysator, welcher rund 96% der ursprünglichen Brønsted-Azidität des H-ZSM-5-Ausgangsmaterials verloren hat und damit über zehnmal mehr Eisen-Ionen als Brønsted-azide Gruppen verfügt, einen um nur rund 20 % erniedrigten NO-Umsatz verglichen mit der frischen Probe. Die hydrothermal gealterten Proben, welche rund 99% der Brønsted-Azidität verloren haben, zeigen hingegen wesentlich kleinere NO-Umsätze. Diese stark unterschiedlichen NO-Umsätze bei vergleichbarem Brønsted-Aziditäts-Verlust könnte darauf hindeuten,

dass vor allem der Verlust der oxidationsaktiven Eisen-Zentren durch die hydrothermale Alterung der Grund für die gesunkene Aktivität darstellt.

Messungen unter Fast-SCR-Bedingungen ($\text{NO}/\text{NO}_2 = 1/1$) bieten die Möglichkeit, die NO -Umsatzrate unter Bedingung zu untersuchen, bei welchen die Oxidationsaktivität des Katalysators nicht benötigt wird [22, 56]. Abbildung 4.9. zeigt einen Vergleich der NO -Umsätze bei einem reinen NO -Feed (a) und unter Fast-SCR-Bedingungen (b). Die hydrothermale Alterung bei 650 und 800 °C erniedrigt die SCR-Aktivität erheblich, wohingegen die Fast-SCR-Aktivität der bei 650 °C gealterten Probe praktisch unverändert ist und jene der bei 800 °C gealterten Probe nur um rund 15% abnimmt. Der bei 200 °C stark verminderte NO -Umsatz der frischen Probe ist übrigens auf die Bildung von NH_4NO_3 zurückzuführen, welches die Poren verstopft und die Aktivität so erniedrigt [195, 196].

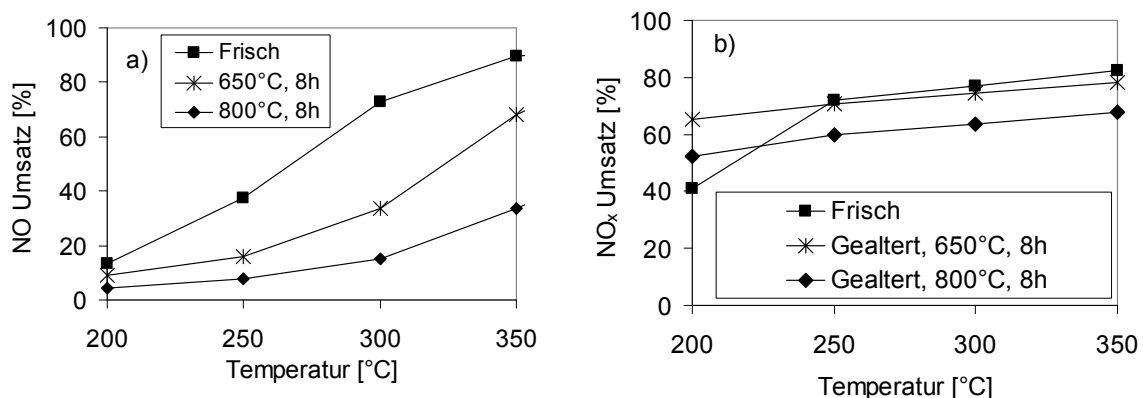


Abbildung 4.9. NO_x -Umsätze als Funktion der Temperatur über Fe-ZSM-5(0.3). a) Standard-SCR. Reaktions-Bedingungen: 1000 ppm NO und NH_3 , 10% O_2 , 5% H_2O , Rest N_2 . GHSV = 52'000 h^{-1} . b) Fast-SCR. Reaktions-Bedingungen: 500 ppm NO , 500 ppm NO_2 , 1000 ppm, NH_3 , 10% O_2 , 5% H_2O , Rest N_2 . GHSV = 280'000 h^{-1} .

Um eine bessere Interpretation der Daten zu ermöglichen, wurden von den gemessenen NO -Umsätzen in Abb. 4.9 die Geschwindigkeitskonstanten als Mass für die SCR-Aktivitäten über Gleichung 3.7 berechnet und in Abb. 4.10 zusammen mit den gemessenen Brønsted-Aziditäten dargestellt. Die hydrothermale Alterung vermindert

die SCR-Aktivität um rund 60% (650 °C) bzw. 80% (800 °C), wohingegen die Fast-SCR-Aktivität nur um 7% (650 °C) bzw. 34% (800 °C) abnimmt. Interessanterweise zeigt die bei 650 °C gealterte Probe eine ähnliche Brønsted-Azidität wie die bei 800 °C gealterte Probe, dafür aber wesentlich erhöhte SCR- und Fast-SCR-Aktivitäten. Um dieses Verhalten besser interpretieren zu können, wäre die Messung der NO-Oxidationsaktivität ohne Berücksichtigung der Desorption von NO₂ (Reaktion 1.13.b) hilfreich, da in der SCR das NO₂ als NO_{2,ads} weiter reagiert, die Geschwindigkeit der NO-Oxidation hingegen durch die NO₂-Desorption limitiert wird [59]. Das Bestimmen der NO-Oxidationsaktivität über das Messen von NO₂ in der Gasphase, wie z.B. in Abb. 4.8.4, ist hier also nicht aussagekräftig genug, da scheinbar NO₂ auf verschiedenen Fe-Spezies unterschiedlich stark adsorbiert. So adsorbiert es z.B. auf Fe-Spezies in Ionenaustauschzentren, an Eisenoxid-Partikeln hingegen nicht [59, 102, 145, 197]. Um doch einen Eindruck vom Einfluss der Oxidationsaktivität auf das Reaktionsverhalten zu erhalten, wurde die CO-Oxidation bei 500 °C gemessen (Tabelle 4.2). CO adsorbiert nur schwach und das Produkt CO₂ gar nicht auf Fe-ZSM-5 [198], wodurch die Interpretation stark vereinfacht wird. Um einen Vergleich der CO-Oxidation mit der SCR-Aktivität zu ermöglichen, wurde der NO-Umsatz für einen frischen, einen bei 650 °C und einen bei 800 °C gealterten Fe-ZSM-5(0.3)-Katalysator bei 500 °C gemessen (Tabelle.4.2). Die Umsätze in Tabelle 4.2 wurden über Gleichung 3.7 in Aktivitäten umgerechnet und in Abb. 4.11 dargestellt. Die Resultate in Abb. 4.11 lassen erkennen, dass bei T = 500 °C die Oxidationsaktivität dem Trend der SCR-Aktivität folgt.

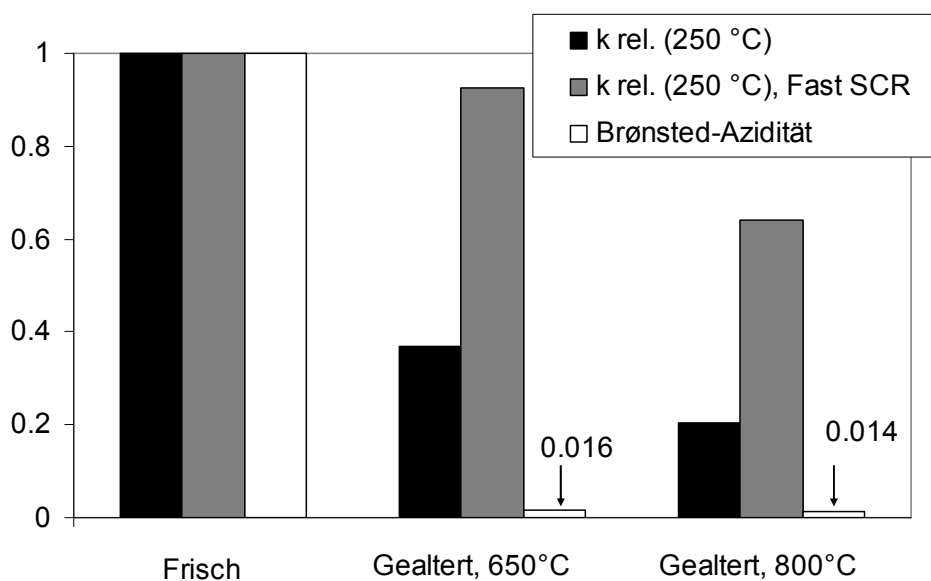


Abbildung 4.10. Relative Brønsted-Aziditäten, SCR- und Fast-SCR-Aktivitäten bei 250 °C, berechnet aus den Daten in Abb. 4.9 für einen frischen, einen bei 650 °C und einen bei 800 °C gealterten Fe-ZSM-5(0.3)-Katalysator.

Tabelle 4.2

NO-Umsätze und CO-Oxidation bei 500 °C verschiedener Fe-ZSM-5(0.3)-Proben.

Probe	SCR ¹⁾ [%]	CO-Oxidation ²⁾ [%]
Frisch	69.2	9.5
Gealtert, 650°C, 8h	56.0	5.7
Gealtert, 800°C, 8h	30.4	2.6

¹⁾ Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO, 1000 ppm, NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, Rest N₂. GHSV = 280'000 h⁻¹.

²⁾ Reaktionsbedingungen: 2000 ppm CO, 15% O₂, Rest N₂. GHSV = 52'000 h⁻¹.

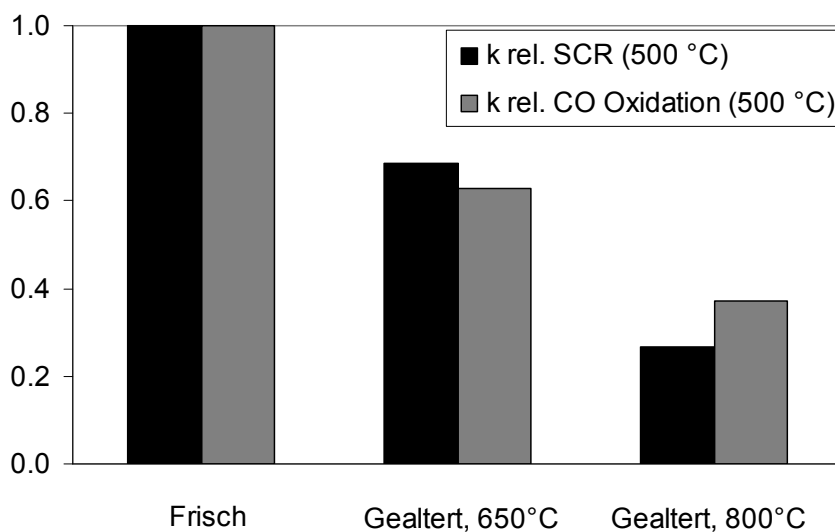


Abbildung 4.11. CO-Oxidationsaktivitäten und SCR-Aktivitäten bei 500 °C für einen frischen, einen bei 650 °C und einen bei 800 °C gealterten Fe-ZSM-5(0.3)-Zeolithen.

4.4 Diskussion

NH₃-TPD-Experimente (Abb 4.1) und DRIFTS-Messungen (Abb 4.2) zeigen, dass für den Eintausch eines Eisen-Ions ein Brønsted-azides Proton benötigt wird. Dies lässt nicht nur die Schlussfolgerung zu, dass das meiste Eisen im Zeolithen an Ionenaustauschzentren gebunden vorliegt, sondern auch, dass die bei der Verwendung eines Fe²⁺-Salzes austauschende Eisenspezies einfach positiv geladen ist, was im Gegensatz zu der immer noch weit verbreiteten Annahme steht, dass Eisen grundsätzlich als mehrfach geladene Spezies ausgetauscht wird¹.

Abb. 4.4 zeigt, dass der NO-Umsatz bei T > 500 °C mit steigender Fe-Konzentration sinkt (mit Ausnahme von Fe/Al = 0.74). Dieses Verhalten wird in Kapitel 6 noch ausführlich diskutiert und lässt sich auf eine erhöhte NH₃-Oxidationsaktivität in höher ausgetauschten Fe-Zeolithen zurückführen [43], welche die SCR-Aktivität gegen hohe

¹ An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass EXAFS-Messungen in Kapitel 7 zeigen, dass das Eisen im Gerüst nach dem Kalzinieren und Aufheizen in Sauerstoff als Fe³⁺ vorliegt.

Temperaturen hin begrenzt. Wie in Kapitel 6 ausserdem noch dargelegt werden wird, zeigen kleinere Cluster (bzw. dimere Spezies) eine höhere Oxidationsaktivität als grosse Cluster, wodurch sich auch das beobachtete SCR-Aktivitätsmuster erklären lässt: In der Probe Fe-ZSM-5(0.74) bilden sich vor allem höher nukleare Cluster aus (siehe Kapitel 5), wodurch die NH_3 -Oxidationsaktivität sinkt und die SCR bei $T > 500 \text{ }^\circ\text{C}$ weniger stark in Mitleidenschaft gezogen wird.

Bei $T < 350 \text{ }^\circ\text{C}$ steigt die SCR-Aktivität mit steigender Fe-Konzentration aber sinkender Brønsted-Azidität (mit Ausnahme des Fe/Al = 0.74). Dieser vorhersehbare Trend lässt sich durch die auf den Eisen-Ionen ablaufende Oxidation des NO zu $\text{NO}_{2,\text{ads}}$ als geschwindigkeitsbestimmenden Teil-Schritt der SCR-Reaktion erklären (siehe Kapitel 1). Das abweichende Verhalten von Fe-ZSM-5(0.74) lässt sich mit der geringen Konzentration an isolierten Eisen-Ionen erklären, welche in diesem Temperaturbereich die aktive Spezies darstellt (siehe Kapitel 6).

Die konsequent ansteigende SCR-Aktivität trotz sinkender Brønsted-Azidität in Abb. 4.5 mag dahingehend interpretiert werden, dass die Brønsted-Azidität für hohe SCR-Umsätze nicht notwendig ist. Diese Interpretation wird untermauert durch Resultate in Abb. 4.6, welche zeigen, dass zwischen 200 und 650 $^\circ\text{C}$ beide Katalysatoren dieselbe SCR-Aktivität aufweisen, obschon die Probe Fe-ZSM-5(0.04) über ca. viermal mehr Brønsted-azide Protonen als Fe-ZSM-5(0.04)* verfügt. Man beachte, dass beide Katalysatoren trotz unterschiedlicher Brønsted-Azidität über dieselben aktiven Eisen-Zentren verfügen, da der sehr niedrige Austauschgrad die Bildung von isolierten Fe-Zentren stark favorisiert [134, 199, 200]. Allerdings kann argumentiert werden, dass für eine hohe SCR-Aktivität nur eine geringe Anzahl Brønsted-azider Zentren nötig ist und die Azidität von Fe-ZSM-5(0.04)* völlig ausreichend ist (da er immer noch über fünfmal mehr Brønsted-azide Zentren als Eisen-Ionen verfügt). Die in Abb. 4.8.b abgebildeten Resultate zeigen jedoch, dass auch eine Probe, welche über fast gar keine Brønsted-Azidität mehr verfügt, eine erstaunlich hohe Aktivität aufweist: Die silanisierte Probe, in welcher 96% aller Brønsted-azider Zentren vergiftet wurden (und somit über zehnmal mehr Eisen-Ionen als Brønsted-azide Gruppen verfügt) zeigt eine nur geringfügig kleinere SCR-Aktivität im Vergleich zur unbehandelten Probe. Die leicht niedrigere SCR-Aktivität der silanisierten Probe lässt sich entweder mit einer

leicht sterisch gehinderten Diffusion des NH_3 -Moleküles in der Zeolithpore (verursacht durch die grosse Isopropylgruppe der Silanylverbindung) oder durch einen leicht reaktionsfördernden Effekt der Brønsted-aziden Gruppen [172] erklären. Eine durch die Silanisierung veränderte Oxidationsaktivität wird auf Basis der Resultate in Abb. 4.8.a und wegen einer völligen Wiederherstellung der ursprünglichen SCR-Aktivität nach Hydrolyse der O-SiR₃-Bindung ausgeschlossen (Daten nicht gezeigt).

Abb. 4.8.b zeigt zudem, dass beide hydrothermal gealterten Proben eine viel kleinere SCR-Aktivität als die silanisierte Probe aufweisen. Aus Abb. 4.10 geht weiter hervor, dass beide Proben über die gleiche Brønsted-Azidität aber klar unterschiedliche SCR-Aktivität verfügen. Beides lässt den Rückschluss zu, dass sich die veränderte SCR-Aktivität der gealterten Proben vor allem auf eine erniedrigte Oxidationsaktivität zurückführen lässt. Diese Schlussfolgerung wird durch einen Vergleich der SCR- und Fast-SCR-Aktivität der gealterten Proben untermauert: Unter Fast-SCR-Bedingungen, wo die Oxidationsaktivität des Katalysators ohne Bedeutung ist, zeigen die gealterten Proben eine fast unveränderte oder nur leicht erniedrigte Aktivität wohingegen die SCR-Aktivität stark abfällt. Auch ein Vergleich der gemessener CO-Oxidationsaktivitäten mit den SCR-Aktivitäten bei 500 °C zeichnet dasselbe Bild: Beide Aktivitäten zeigen denselben Trend in Abhängigkeit von der hydrothermalen Alterung (Abb.4.11). Letztere Schlussfolgerung mag ein wenig spekulativ sein, da die CO- und NO-Oxidation nicht unbedingt von denselben Eisen-Spezies katalysiert werden müssen. Dennoch scheint dies ein Beweis dafür zu sein, dass die Oxidationsaktivität der Schlüsselparameter hinsichtlich der SCR-Aktivität ist.

Eine massgebliche Beteiligung der Brønsted-Azidität an der SCR-Reaktion bei tiefen Temperaturen lässt sich auf Basis der gefundenen Resultate nahezu ausschliessen. Natürlich wird diese benötigt, um die Metall-Ionen zu binden, im Zeolithen zu dispergieren und stabilisieren. Für die Bindung von NH_3 können jedoch auch z.B. Lewis-azide Zentren fungieren. Tabelle 1 zeigt, dass selbst nach einer Alterung bei 800 °C immer noch 0.6 mol/kg NH_3 auf dem Zeolithen adsorbiert werden können.

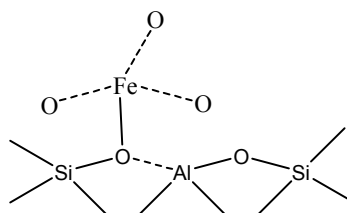
4.5 Schlussfolgerungen

Es wurden Fe-ZSM-5-Proben mit unterschiedlicher Brønsted-Azidität aber ähnlicher Struktur und Aktivität der Fe-Zentren untersucht. Des Weiteren wurden die Aktivitäten von frischen und hydrothermal gealterten Proben unter Standard-Bedingungen mit den Aktivitäten unter Fast-SCR-Bedingungen verglichen, welche eine Oxidationsaktivität der Katalysatoren unnötig macht.

Mit NH_3 -TPD-FTIR-Experimenten und der DRIFT-Spektroskopie konnte die Konzentration der Brønsted-aziden Gruppen mit guter Genauigkeit bestimmt werden.

Die Resultate lassen folgende Rückschlüsse zu:

- Die Brønsted-Azidität wird bei niedrigen Temperaturen weder für die Aktivierung noch Adsorption von NH_3 benötigt, ist aber für die Bindung und Stabilisierung der Eisen-Ionen wichtig. In Anwesenheit von H_2O können etwa 55% dieser Brønsted-Protonen ausgetauscht werden.
- Wie NH_3 am Katalysatorgerüst gebunden wird, ist vermutlich unwichtig. Das Katalysatorgerüst agiert als Speicherreservoir für den Ammoniak, welcher dann zum aktiven Zentrum hin migriert und dort mit NO reagiert.
- Bei einem Flüssig-Ionenaustausch mit einem Fe^{2+} -Salz wird bis zu einem Austauschgrad von $\text{Fe}/\text{Al} = 0.39$ ein Brønsted-Proton gegen ein Eisen-Ion ausgetauscht. Die austauschende Fe-Spezies trägt demzufolge eine überschüssige positive Ladung. Daraus wiederum folgt, dass ein Eisen-Ion im ZSM-5 Gerüst mit nur einer Bindung über ein Sauerstoffatom fest an ein Aluminium gebunden ist, und die restliche überschüssige positive Ladung über -OH oder Si-O-Si Liganden ladungskompensiert wird, was sich schematisch so darstellen lässt:



- Die Aktivität des SCR-Katalysators wird hauptsächlich durch seine Oxidationsaktivität bestimmt. Ein Nachlassen der katalytischen Aktivität nach einer hydrothermalen Alterung ist vor allem auf eine herabgesetzte Oxidationsaktivität zurückzuführen und nicht auf den Abbau der Brønsted-Azidität.

5

Abschätzen der Konzentration verschiedener Eisen-Spezies mit Hilfe eines statistischen Modells

5.1 Einleitung

Trotz intensiver Untersuchungen ist die Natur des aktiven Zentrums in der NH_3 -SCR von NO über Fe-ZSM-5 immer noch Gegenstand zahlreicher Debatten. Es wurde eine Vielzahl verschiedener aktiver Eisenspezies postuliert, welche sich durch die Struktur $(\text{Fe-O-Fe}_a)\text{OH}_x$ (mit $a = 0,1,2..n$) darstellen lassen (siehe Einführung Kapitel 6). Das Problem der aktiven Eisen-Spezies kann also im Prinzip auf die Frage reduziert werden, welche Nuklearität die aktive Spezies aufweist. Dieser Ansatz gilt nicht nur für die SCR sondern scheint z.B. auch für die weniger komplexe N_2O -Zersetzung ihre Gültigkeit zu besitzen. So werden für diese Reaktion die Beteiligung binuklearer oder oligonuklearer Eisen-Spezies [90, 92-94] bzw. isolierter Eisen-Ionen [95] diskutiert.

Die Hauptursache für die kontroversen Schlussfolgerungen hinsichtlich der Struktur des aktiven Zentrums ist sicherlich in den Schwierigkeiten zu suchen, die sich bei der Analytik der Eisenspezies ergeben. Die Untersuchungen werden dadurch behindert, dass das Eisen beim Eintausch zahlreiche unterschiedliche Spezies verschiedener Nuklearität ausbildet. So bilden sich isolierte, binukleare, oligonukleare Eisen-Spezies und unter Umständen auch Fe_2O_3 -Partikel aus. Die Nuklearität der oligomeren Spezies ist aber analytisch kaum erfassbar [145, 201], was eine Korrelation zwischen Struktur und Reaktivität erschwert oder gar verunmöglicht. Dabei hat jede der verschiedenen

Analysenmethoden (z.B. UV/VIS, EPR, EXAFS, XPS, H₂-TPR, FTIR, Mössbauer und XRD) ihre eigenen Nachteile:

Die **UV/VIS**-Spektroskopie ist eine weit verbreitete Technik, mit welcher Informationen über die Nuklearität von Eisen-Spezies gewonnen werden kann und für die Abschätzung der Konzentration der verschiedene Cluster benutzt wird [129]. Probleme ergeben sich jedoch aus sich stark überlappenden Banden, unbekanntem Extinktionskoeffizienten und dem willkürlich bestimmten Übergang zwischen geclusterten Eisen-Spezies und Fe₂O₃-Partikeln (siehe dazu Abschnitt 5.4).

Die **EPR**-Spektroskopie (**E**lectron **P**aramagnetic **R**esonance) ist nicht in der Lage, die sauerstoffverbrückten binuklearen Cluster Fe³⁺-O²⁻-Fe³⁺ oder Fe²⁺-Ionen zu detektieren, zudem ist eine Quantifizierung mit dieser Methode schwierig [202].

Die **EXAFS** (**E**xtended **X**-Ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure) wäre im Prinzip die Methode der Wahl, um zwischen Metall-Spezies unterschiedlicher Nuklearität zu unterscheiden. Jedoch ist die Ermittlung einer Fe-Fe-Koordinationszahl aus der Information der mittleren Nuklearität eine Frage der Interpretation. So kann z.B. eine mittleren Nuklearität von 1 mit dem Vorhandensein von 100% dimeren, oder je 50% monomeren und trimeren Verbindungen erklärt werden [198]. Die Rückstreuung der Elektronen an Si- und Al-Atomen des Zeolith-Gerüsts verursacht ein weiteres Problem, da dadurch in der, aus dem Röntgenabsorptionsspektrum gewonnenen, radialen Verteilungsfunktion ein Peak bei ca. 2.5 Å generiert wird, welcher normalerweise den dimeren Fe-O-Fe-Spezies zugeordnet wird [203].

Die **XPS** (**X**-Ray **P**hotoelektronen **S**pektroskopie) ist eine Oberflächen-sensitive Methode und daher nicht geeignet, um Eisen-Spezies in Zeolith-Poren zu detektieren. Die Signale in der **H-TPR** sind nur schwer bestimmten Eisen-Spezies zuzuordnen und kleine Unterschiede in der Nuklearität sind nicht erfassbar.

Die **FTIR**-Spektroskopie (**F**ourier **T**ransformations **I**nfrarot) ist geeignet, um z.B. Brønsted- oder Lewis-azide Gruppen zu analysieren, oder kann (bei Verwendung eines Probe-Gases wie z.B. NO oder CO) zwischen Eisen-Ionen verschiedener Oxidationszahl oder zwischen Eisen-Ionen (lokalisiert an verschiedene Stellen im Zeolithgitter) und Partikeln unterscheiden [62, 204]. Jedoch ist damit die Unterscheidung und Quantifizierung der verschiedenen Eisen-Spezies nicht möglich.

Die *Mössbauer*-Spektroskopie ist vor allem für Eisen-reiche Proben geeignet, und die Quantifizierung sowohl isolierter als auch binuklearer Spezies ist stark fehlerbehaftet [44].

Die *XRD* (**X-Ray Diffraction**) erlaubt nur die Detektion von Partikeln ab einer bestimmten Grösse. Bereits die Fe_2O_3 -Cluster, welche in den Zeolith-Poren (Porendurchmesser 5.5 Å) geformt werden und daher aus nur wenigen Fe_2O_3 -Einheiten bestehen, sind mit dieser Methode nur schwer oder gar nicht mehr zu detektieren.

Die diskutierte Liste der möglichen Charakterisierungsmethoden ist bei weitem nicht vollständig. Jedoch ist klar, dass selbst mit einer Kombination verschiedener Techniken die Quantifizierung der verschiedenen Cluster ein ungelöstes Problem darstellt. Um dieses Problem zu umgehen, wurde ein statistischer Ansatz gewählt, mit welchem die Konzentration der isolierten Eisen-Ionen und geclusterten Eisen-Ionen berechnet wird. Die Methode beruht auf der Berechnung der statistischen Verteilung verschiedener Eisen-Spezies in Abhängigkeit des Austauschgrades (Fe/Al) und des Si/Al-Verhältnisses, basierend auf der Strukturinformation des ZSM-5-Gerüsts und einer statistischen Verteilung der Aluminium- und Eisen-Atome. Die vorgestellte Berechnungsmethode soll es ermöglichen, z.B. Resultate analytischer Methoden oder beobachtete Trends zu erklären.

5.2 Die Metallverteilung in Zeolithen

Auf dem heutigen Stand der Analytik ist es nicht möglich, die Positionen der einzelnen Aluminium-Atome im ZSM-5-Gerüst zu bestimmen und damit eine statistische Verteilung zu bestätigen [205, 206]. Daher ist es schwierig, die Annahme einer statistischen Aluminium-Verteilung zu widerlegen oder zu bestätigen. Im Prinzip wäre die X-ray standing wave technique, eine Röntgenabsorptionsspektroskopie-Methode, welche auf eine Synchrotron Röntgenquelle angewiesen ist, dazu in der Lage. Um jedoch entsprechende Messungen an ZSM-5-Zeolithen durchführen zu können, scheint noch ein beträchtlicher Entwicklungsaufwand nötig [206].

In thermodynamischer Hinsicht scheint eine statistische Verteilung im ZSM-5-Gerüst möglich, da theoretische Berechnungen keine wesentlichen energetischen Unterschiede bei der Substitution der Silizium-Atome in verschiedenen Tetraeder-Positionen durch Aluminium-Atome erkennen lassen. Die grösste berechnete Energiedifferenz liegt bei rund 20 kJ mol^{-1} [207-209], was keine energetisch bedingte nicht-statistische Verteilung vermuten lässt. Aufgrund von z.B. in Ref. [209] aufgelisteten relativen Energien der verschiedene Tetraeder-Stellen im ortorhombischen System kann über die Boltzman-Verteilung die folgende theoretische Verteilung der Al-Atome im ZSM-5-Gerüst berechnet werden:

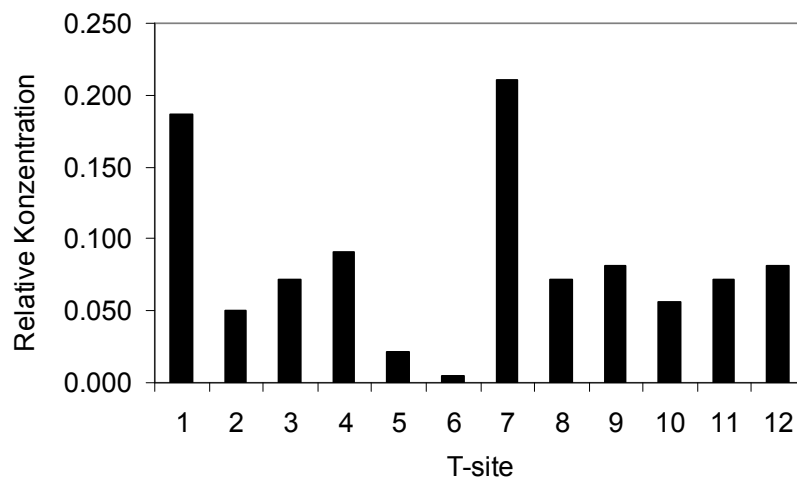


Abbildung 5.1. Aufgrund relativer Substitutions-Energien der verschiedene Tetraeder-Stellen im ortorhombischen System [209] berechnete Verteilungswahrscheinlichkeit der Al-Atome im ZSM-5-Gerüst.

Abbildung 5.1 zeigt, basierend auf den Daten in Ref. [209], dass (in energetischer Hinsicht) Aluminium im ZSM-5-Gerüst ziemlich gleichmässig über acht der zwölf Tetraederstellen verteilt wird, sich in den T5- und T6-Stellen kaum Al finden lässt und die T7- und T1-Stellen bevorzugt besetzt werden. Wird eine oder mehrere T-Stellen konsequent nicht mit Al belegt, so wird die statistische Verteilung in den übrigen T-Stellen dadurch nicht zwangsläufig gefährdet. Der energetisch leicht favorisierte Al-Austausch in zwei von zwölf Tetraeder-Stellen lässt jedoch eine leicht vom statistischen Ideal abweichend Verteilung vermuten. Dass diese Abweichung klein ist, lässt sich unter anderem aus Resultaten von Rice et al. [210] schliessen, welche durch einen

Vergleich von gemessenen und berechneten Daten zeigen konnten, dass die Al-Verteilung nicht perfekt aber nahe bei einer statistischen Verteilung liegt, was auch von Ricchiardi et al. [211] vermutet wurde. Diese Schlussfolgerung wurde durch Experimente von Ouden et al. [212] untermauert, welche eine Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Verteilung von Ni^{2+} in ZSM-5 zeigten. Des weiteren vermuteten Kennedy et al. [213] aufgrund zweidimensionaler ^{27}Al - ^{29}Si -RAPT-CPMG-HETCOR-NMR-Messungen, dass die Al-Verteilung in ZSM-4 ($\text{Si}/\text{Al} = 3$) nahe an einer statistischen Verteilung sein muss. In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, dass frühe quantenmechanische *ab initio*-Rechnungen einen bevorzugten Al-Austausch in 4-Ringen der Struktur Al-O-Si-O-Al nahelegten [214]. Mit Si-MAS-NMR-Spektroskopie konnte aber bewiesen werden, dass die Konzentration einer solchen Spezies weniger als 5% aller Al-Spezies ausmacht und damit nicht weiter berücksichtigt werden muss [215, 216].

Es gibt jedoch auch Hinweise, dass die Al-Verteilung nicht statistisch erfolgt und die Verteilung nicht nur thermodynamisch sondern auch durch andere Faktoren kontrolliert ist. So wurde vermutet, dass die Präparationsbedingungen, im speziellen die Verwendung von Templaten, die Al-Verteilung wesentlich beeinflussen können [217]. Der Einfluss der Template lässt sich damit begründen, dass die Al-Atome, welche im Gerüst eine negative Ladung tragen, bevorzugt in der Nähe des positiv geladenen Templat-Restes eingebaut werden [218]. Damit kann das Templat nicht nur Einfluss auf die Zeolithstruktur sondern eben auch auf die Al-Verteilung nehmen [218-220]. Eine weitere durch Template induzierte Quelle einer inhomogenen Al-Verteilung ist das sogenannte „Zoning“, d.h. die Anreicherung von Aluminium in den Randbereichen der Zeolith-Kristalle [221, 222].

Slenak et al. [217] und Han et al. [223] schlussfolgerten aus ^{27}Al -multiple-quantum (MQ) NMR-Messungen, dass die Verteilung der Al-Atome im ZSM-5-Gitter nicht statistisch ist sondern von der Präparationsmethode und vom Si/Al-Verhältnis abhängt. Kritisch ist hier jedoch anzumerken, dass die Autoren ausschliesslich Templat-synthetisierte Zeolithe untersucht haben und zudem nur wenige der Al-Tetraederstellen bestimmten MQ-NMR-Signalen zugeordnet werden können. Eine nicht-statistische Verteilung wurde jedoch auch von Olson et al. [224] vorgeschlagen. Die Autoren

untersuchten Cs-ZSM-5-Zeolithe mit XRD und schlussfolgerten (unter Annahme einer statistischen Cs-Verteilung), dass ca. 60% aller Al-Atome in der Nähe der Zick-Zack Kanäle zu liegen kommen². In einer anderen Studie [205, 225] wurde aus Resultaten eines Co-Austausches (bei Raumtemperatur) mit nachfolgender UV/VIS-Spektroskopie ebenfalls geschlussfolgert, dass die Al-Verteilung nicht statistisch ist. Die Autoren vermuteten, dass sich Strukturen mit benachbarten Al-Atomen vor allem in den Zickzack-Kanälen in der Nähe der Kreuzungspunkte mit den geraden Kanälen ausbilden. Die Schlussfolgerung der Autoren basiert allerdings hierbei darauf, dass die Co^{2+} -Ionen unter den gegebenen Bedingungen **alle** Ionenaustausch-Positionen besetzen, in welchen sich zwei benachbarte Aluminiumatome befinden. Da der Austausch bei Raumtemperatur mit einem zweifach positiv geladenem Ion erfolgt (welches eine entsprechend grosse Hydrathülle ausbildet), erscheint diese Annahme jedoch zweifelhaft.

Zusammenfassend sind in der Literatur sowohl Hinweise auf eine statistische wie auch nicht-statistische Verteilung zu finden. Dies mag nicht nur auf den selten berücksichtigten Einfluss von Templaten sondern auch darauf zurückzuführen sein, dass die Al-Verteilung im ZSM-5-Zeolith in der Tat leichte Abweichungen von der ideal-statistischen Verteilung zeigt (wie von Abbildung 5.1 impliziert). So oder so scheint die Abweichung, wenn überhaupt vorhanden, aber klein zu sein, was eine Abschätzung der Konzentrationen der verschiedenen Spezies über ein statistisches Verfahren möglich macht.

Damit die Anwendung eines statistischen Verfahrens jedoch möglich wird, muss noch eine zweite Bedingung erfüllt sein. Es muss sicher gestellt werden, dass die Eisenverteilung jener des Aluminiums folgt. Da Eisen über den Sauerstoff stark an das Aluminium gebunden ist, darf dies vermutlich in erster Näherung angenommen werden. Weil die Position der ausgetauschten Eisen-Ionen, analog zum Aluminium, nicht direkt bestimmt werden kann [226], ist auch hier ein direkter Beweis der Annahme schwierig. Kombinierte Quantenmechanische/Interatom-Potential-Funktionsrechnungen von

² Unter Berücksichtigung eines analytischen Fehlers heisst das, dass ca. die 1/2 der Al-Atom in der Nähe der Kanäle liegt und die andere Hälfte nicht, was eine Interpretation dieser Aussage schwierig macht.

Nachtigallova et al. [209] lassen vermuten, dass Cu^+ -Ionen im ZSM-5-Gerüst in der Tat der Verteilung des Aluminiums mehr oder weniger folgen, mit einer leichten Präferenz für die Position an den Kreuzungspunkten zwischen Zickzack- und geraden Kanälen.

Damit die zweite Bedingung erfüllt wird, müssen des Weiteren die Bildungsenergien der verschiedenen Fe-Spezies (pro Fe Atom) ähnlich gross sein, damit sich diese auch mit derselben Wahrscheinlichkeit bilden. Mit anderen Worten darf z.B. eine sauerstoffverbrückte Fe-O-Fe-Spezies gegenüber einem isoliertes Eisen-Ion nicht bevorzugt gebildet werden. Dies konnte durch DFT-Rechnungen in unserer Gruppe bestätigt werden [227]. Dabei wurden die Bildungsenergie einer isolierten und dimeren Eisen-Spezies im ZSM-5-Gerüst berechnet – dargestellt durch einen $\text{Si}_8\text{O}_{23}\text{H}_{17}$ Cluster, in welchem zwei Silizium-Atome in verschiedenen Positionen durch Al ausgetauscht wurden. Es liess sich für die isolierte Eisen-Spezies eine Stabilisierungsenergie von rund 1.2 eV und für das Dimer eine solche von 1.2 bis 1.4 eV berechnen.

Zu guter Letzt darf die Nuklearität der Eisenspezies nicht von der Präparationsmethode abhängig (wie z.B. in Ref [44, 150] postuliert), sondern nur eine Funktion des Eisengehaltes sein. Dies wird durch die Verwendung einer Methode sichergestellt, welche zu homogen ausgetauschten Zeolithen führt (siehe Abschnitt 2.1.1 und Diskussion in diesem Kapitel).

Auf Basis der Literaturrecherche scheint die Annahme einer statistischen Al- und Fe-Verteilung eine akzeptable Näherung zu sein, womit eine Abschätzung der Konzentration der verschiedenen Spezies durch ein einfaches Rechenmodell möglich wird.

5.3 Experimenteller Teil

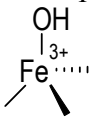
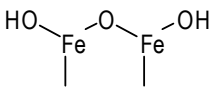
Es wurden Fe-ZSM-5-Proben mit verschiedenen Austauschgraden durch den Austausch eines Templat-freien NH_4 -ZSM-5-Zeolithen (Süd-Chemie, Si/Al = 14) hergestellt. Einen Überblick über die hergestellten Proben gibt Tabelle 5.1. Die Proben wurden als Fe-ZSM-5(n) benannt, mit $n = \text{Fe}/\text{Al}$. Analog zu der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Methoden kam der Flüssig-Ionenaustausch und für eine Probe das CVD-Verfahren als

Austauschmethode zum Einsatz. Die Bestimmung der Eisenkonzentration erfolgte mit Induktiv gekoppelter Plasma Atom-Emissions-Spektroskopie (ICP-AES).

Die Konzentration der verschiedenen Fe-Spezies wurde mittels diffus reflektierender UV/VIS-Spektroskopie abgeschätzt. Entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 2.3 wurde zur Quantifizierung das gemessene Spektrum in die Kubelka-Munk-Funktion umgerechnet. Die gemessenen Spektren wurden unter der Annahme einer Gausschen Verteilung in Einzelbanden dekonvuliert und aus diesen Flächen die Konzentration der verschiedenen Spezies abgeschätzt.

Die Brønsted-Azidität wurde mittels FTIR-Spektroskopie über die Bande bei 3610 cm^{-1} bestimmt, für Einzelheiten wird auf den Abschnitt 2.3.1 verwiesen.

Tabelle 5.1
Berechnete ^{a)} und gemessene (UV/VIS) Konzentration verschiedener Fe-Spezies.

Fe/Al	Fe [wt%]	Isolierte Spezies  [%] UV/VIS b)	Geclusterte Spezies (Dimere und Oligomere) [%] UV/VIS c)	Partikel [%] UV/VIS d)	Dimere Spezies  [%] UV/VIS d)	Oligomeric Spezies $\text{Fe}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ [%]		
0.02	0.14	95	100	5	0	0	4	1
0.04	0.27	90	92	10	8	0	8	2
0.08	0.56	79	78	21	22	0	15	6
0.15	1	68	74	32	22	4	18	14
0.16	1.1	66	78	34	22	0	18	16
0.3	2	46	44	54	38	18	16	38
0.39	2.6	37	30	63	46	24	13	50
0.45	3	31	—	69	—	—	11	58
0.74	5	15	11	85	38	51	4	81

^{a)} Berechnet nach Gleichung (5.2), (5.3) und (5.4).

^{b)} Sub-Bande bei $\lambda \leq 295\text{ nm}$.

^{c)} Sub-Bande at $300 < \lambda < 400\text{ nm}$.

^{d)} Sub-Bande at $\lambda > 400\text{ nm}$.

5.4 Resultate

5.4.1 Berechnungen

Mit einer mathematischen Methode, die auf statistischen Verteilung beruht, wurde die Konzentration der verschiedene Eisen-Spezies in einer gegebenen Fe-ZSM-5-Probe mit $\text{Si/Al} = 14$ als Funktion des Austauschgrades Fe/Al abgeschätzt.

Dazu wurde aus der Anzahl von Tetraedern, welche innerhalb eines Radius r im ZSM-5-Gerüst zu finden sind [228], die durchschnittlicher Anzahl von Tetraedern als Funktion von Si/Al berechnet, welche ein Al tragen. Entsprechend den Abschätzungen von Feng und Hall [228] wurde ein Radius von 6.5 \AA gewählt, was dem maximalen Al-Al-Abstand entspricht, bei dem sich noch eine sauerstoffverbrückte Fe-O-Fe-Spezies ausbilden kann. Aus der Anzahl Al-tragender Tetraeder wurde die mittlere Anzahl Fe-tragender Tetraeder (N_{Fe}) als Funktion des Austauschgrades (Fe/Al) berechnet. Unter der Annahme einer Poisson-Verteilung lässt sich aus N_{Fe} die Wahrscheinlichkeit P berechnen, mit welcher sich x benachbarte Eisen-Ionen im Abstand r um ein bestimmtes Eisen-Ion befinden [210]:

$$P(x; N_{Fe}) = \frac{N_{Fe}^x \cdot e^{-N_{Fe}}}{x!} \quad (5.1)$$

Die Wahrscheinlichkeit mit welcher ein isoliertes Eisen-Ion ($x = 0$) bei einem bestimmten Austauschgrad zu finden ist, entspricht dann:

$$P_{\text{Isol.}}(x = 0; N_{Fe}) = \frac{N_{Fe}^0 \cdot e^{-N_{Fe}}}{0!} = e^{-N_{Fe}} \quad (5.2)$$

und konsequenterweise gilt für die Wahrscheinlichkeit, mit welcher sich um ein bestimmtes Eisen-Ion ein oder mehrere andere Eisen-Ionen im Abstand r befinden:

$$P_{\text{Cluster}} = 1 - e^{-N_{Fe}} \quad (5.3)$$

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, werden vielerorts die binuklearen Eisen-Spezies als aktive Zentren diskutiert. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung einer solchen Spezies lässt sich durch Multiplikation der Wahrscheinlichkeit, mit welcher sich um ein

bestimmtes Eisen-Ion nur ein Eisen befindet, also $P(x = 1; N_{\text{Fe}}(r))$ mit der Wahrscheinlichkeit, dass letzteres isoliert vorliegt, also $P(x = 0; N_{\text{Fe}}(r))$, berechnen:

$$P_{\text{Dimer}} = \frac{N_{\text{Fe}}^1 \cdot e^{-N_{\text{Fe}}}}{1!} \cdot e^{-N_{\text{Fe}}} \quad (5.4)$$

In Abb. 5.2 sind die Wahrscheinlichkeiten, mit welcher sich Cluster und isolierte Eisen-Ionen in einem ZSM-5-Zeolith ($\text{Si}/\text{Al} = 14$) als Funktion des Austauschgrades Fe/Al bilden, aufgetragen. Die Wahrscheinlichkeiten entsprechen dabei gerade der relativen Konzentrationen der entsprechenden Spezies. Tabelle 5.1 zeigt die relativen Konzentrationen der isolierten, dimeren, oligomeren und geclusterten Eisen-Spezies in den hergestellten Fe-ZSM-5-Proben. Die Konzentration der oligomeren Spezies ergibt sich aus der Differenz von totaler Eisenkonzentration und der Konzentration dimerer Spezies. Abb. 5.2. und Tabelle 5.1 lassen erkennen, dass bei sehr geringen Austauschgraden ($\text{Fe}/\text{Al} < 0.04$) die Fe-ZSM-5-Probe fast nur isolierte Eisen-Ionen enthält, der Clustergrad jedoch mit zunehmender Eisen-Konzentration steil ansteigt.

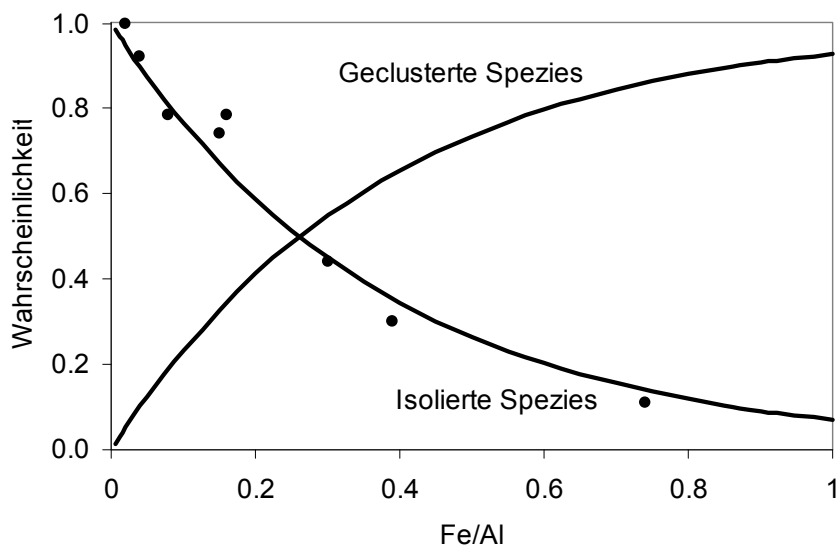


Abbildung 5.2. Berechnete, relative Konzentrationen der isolierten geclusterten Eisen-Spezies in den hergestellten Fe-ZSM-5-Proben als Funktion von Fe/Al . Die dargestellten Punkte entsprechen der mit UV/VIS-Spektroskopie gemessenen Konzentrationen.

5.4.2 UV/VIS-Messungen

Aus den verschiedenen Charakterisierungsmethoden, welche in der Einführung besprochen wurden, scheint die UV/VIS-Spektroskopie trotz ihrer Nachteile die zuverlässigste Technik zu sein, um die berechneten Konzentrationen zu überprüfen.

Abbildung 5.3 zeigt gemessene UV/VIS-Spektren, welche unter der Annahme einer Gausschen Verteilung in Einzelbanden dekonvuliert wurden. Spektren von sehr niedrig ausgetauschten Zeolithen ($\text{Fe}/\text{Al} = 0.02$ und 0.04) sind dominiert durch zwei sich überlappende Banden bei $\lambda \leq 300$ nm, welche beide isolierten Fe^{3+} -Spezies zugeordnet werden können [129, 147, 229]. Abb. 5.3 zeigt, dass mit steigendem Eisengehalt das Peak-Maximum nicht nur an Intensität gewinnt sondern auch zu höheren Wellenlänge hin verschoben wird. Diese Verschiebung des Adsorptionsmaximum zu tieferer Energie ist ein bei verschiedenen Metalloxiden beobachtetes Phänomen und ist mit Quantengrößen-Effekten erklärbar [230]. Überdies kommt es ab $\text{Fe}/\text{Al} = 0.3$ zu einem zunehmenden Peak-Tailing in der sichtbaren Region des Spektrums. Gemäss Literaturangaben sind Banden zwischen 300 und 400 nm geclusterten Spezies unterschiedlicher Nuklearität und Banden oberhalb 400 nm Fe_2O_3 -Partikeln zuzuschreiben [129, 147].

Für die Unterteilung des gemessenen Spektrums in mehrere Einzelbanden wurden die Wellenlängen der zwei Banden, welche der isolierten Spezies zugeordnet werden, auf 234 bzw. 287 nm (± 8 nm) festgelegt. Aus dem Verhältnis der Flächen der Einzelbanden entsprechend obiger Zuordnung wurde die relative Konzentration der verschiedenen Spezies abgeschätzt (Tabelle 5.1). Es sollte an dieser Stelle betont werden, dass dabei die Wellenlängenabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten vernachlässigt wird und die Analyse durch stark überlappende Banden erschwert ist. Schwidder et al. [134] nehmen jedoch an, dass die Absorptionskoeffizienten zwischen den unterschiedlichen Spezies nicht stark variieren. Zudem zeigen isolierte Fe-Spezies relativ scharfe Banden, wie z.B. in [229] gezeigt, welche sich vermutlich gut von Banden der geclusterten Spezies trennen lassen. Daher scheint eine Abschätzung der Konzentration der isolierten Fe-Ionen mit ausreichender Präzision möglich zu sein. Die Zuordnung der Banden mit $\lambda > 400$ nm zu Partikeln scheint hingegen willkürlich, wie

unten ausführlich diskutiert wird. Aus UV/VIS-Messungen abgeschätzte Konzentrationen von Partikeln und geclusterten Spezies in Tabelle 5.1 sollten daher mit Vorsicht genossen werden.

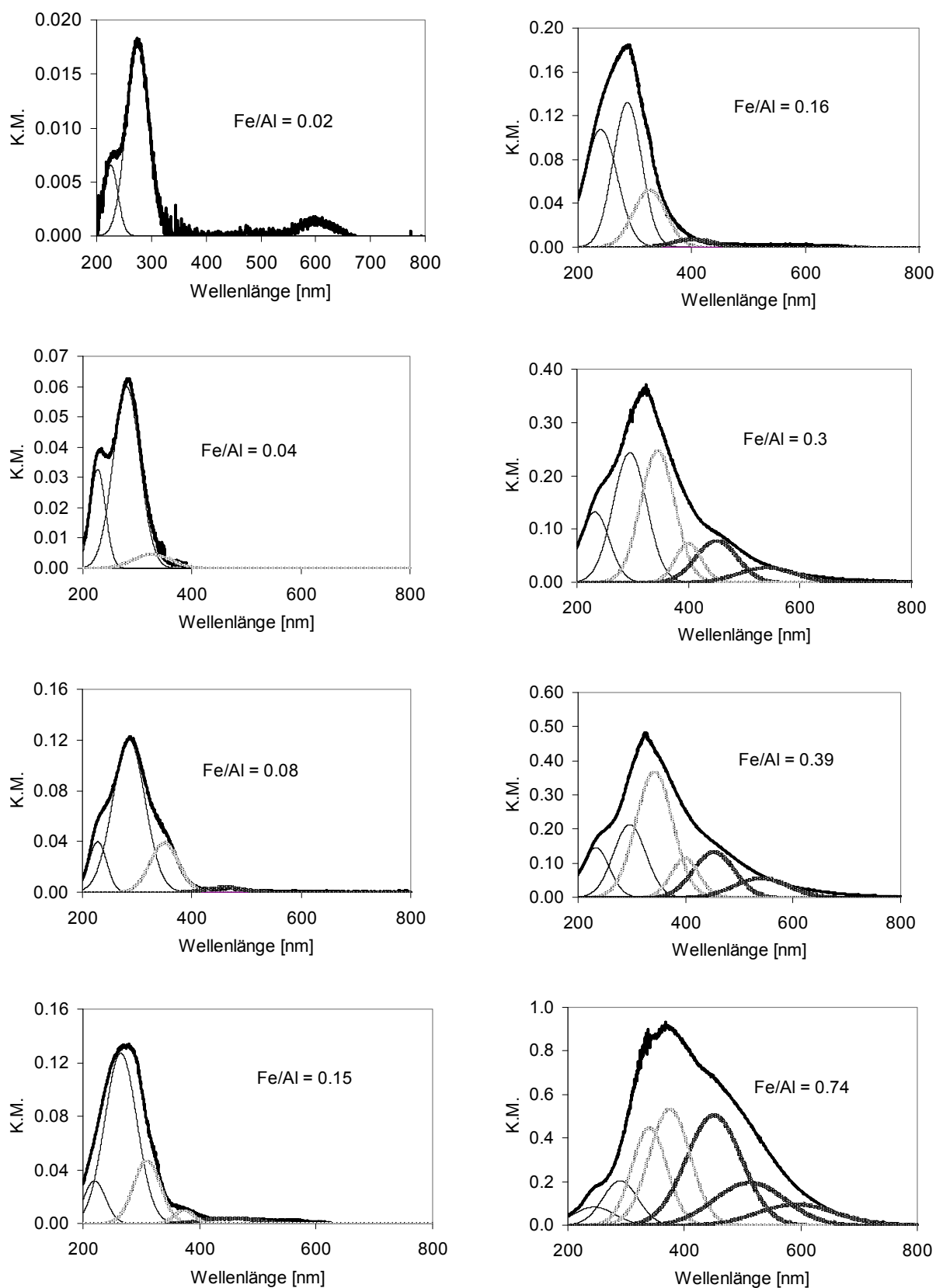


Abbildung 5.3. UV/VIS-Spektren und deren Dekonvolierung in Einzelbanden unter der Annahme einer Gaussschen Verteilung. Dünne schwarze Linie: monomere Spezies; graue Linie: geclusterte Spezies; dicke schwarze Linie: Fe₂O₃-Partikel.

5.5 Diskussion

5.5.1 Präparation von homogen ausgetauschten Fe-ZSM-5-Proben

Um verlässliche Schlussfolgerungen aus den hier gezeigten Resultaten ableiten zu können, ist es essentiell, dass die Nuklearität der Fe-Spezies ausschliesslich vom Eisengehalt und nicht von der verwendeten Austauschmethode abhängt. In Abschnitt 2.1.1 wurde ausführlich dargelegt, wieso die hier verwendete Präparationsmethode geeignet ist, homogen ausgetauschte Fe-ZSM-5-Zeolithe herzustellen. Obschon ein direkter Beweis hierfür nicht erbracht wird, zeigen doch Messungen der Brønsted-Azidität (Kapitel 4), dass die in den Zeolithen eingebrachten Eisen-Ionen gebunden vorliegen und sich bis $\text{Fe/Al} \approx 0.4$ die Bildung von Fe_2O_3 -Partikeln nicht nachweisen lässt (womit in schlecht präparierten Katalysatoren zu rechnen wäre).

Wie in der Einleitung dieses Kapitels bereits erwähnt wurde, wird die Verteilung des Aluminiums im Zeolithgerüst vermutlich massgeblich durch den Einsatz von Templaten beeinflusst. Auch zum sogenannte "Zoning", der Anreicherung von Aluminium in den Randzonen des Zeolithkristalles, kommt es ausschliesslich in Templat-synthetisierten Zeolithen. Aus diesen beiden Gründen kamen ausschliesslich Templat-freie Zeolithe zum Einsatz.

5.5.2 Berechnete Konzentration verschiedener Fe-Spezies

Die aus Gleichung (5.2) - (5.4) berechneten Bildungswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Fe-Spezies (Abb. 5.2) entsprechen direkt deren relativen Konzentrationen (Tabelle 5.1). Wie Abb. 5.2 und Tabelle 5.1 illustrieren, existiert keine klare Fe/Al-Grenze, ab welcher keine Fe-O-Fe-Spezies mehr geformt werden. Jedoch ist offenkundig, dass bei $\text{Fe/Al} < 0.04$ weniger als 10% der Eisen-Ionen als geclusterte Spezies vorliegen. Mit steigendem Eisen-Gehalt nimmt der Anteil geclusterter Spezies zu, dies aufgrund der steigenden Wahrscheinlichkeit, dass sich in der direkten Nachbarschaft um ein bestimmtes Eisen-Ion ein weiteres Eisen befindet. Oberhalb $\text{Fe/Al} = 0.1$ ist eine signifikante Menge ($> 20\%$) des Eisens gelcustert, was in Übereinstimmung mit Resultaten anderer Forschungsgruppen steht [134, 199, 200]. Da

bei steigender Eisen-Konzentration der Anteil isolierter Eisen-Ionen sinkt, läuft die Anzahl isolierter Eisen-Ionen durch ein Maximum, welches für Fe-ZSM-5 mit $\text{Si}/\text{Al} = 13.5$ bei $\text{Fe}/\text{Al} \approx 0.4$ liegt (Abb. 5.4). Mit weiter steigender Eisen-Konzentration geht Fe/Al gegen 1 und der Zeolith enthält so gut wie nur noch geclusterte Fe-Spezies, wie aus einem P-Wert von ≈ 1 hervorgeht und sich durch Messungen von z.B. Pirngruber et al. [145] bestätigt.

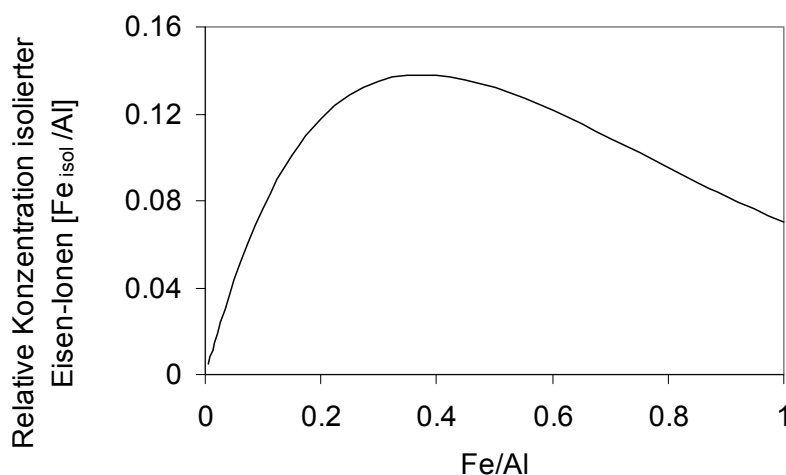


Abbildung 5.4. Relative Konzentration isolierter Eisen-Ionen $[\text{Fe}_{\text{isol}}/\text{Al}]$ in Fe-ZSM-5 mit $\text{Si}/\text{Al} = 13.5$ als Funktion des Austauschgrades Fe/Al .

5.5.3 Vergleich der berechneten Konzentrationen mit UV/VIS- und FTIR-spektroskopischen Messungen

In Abb. 5.2 als auch Tabelle 5.1 werden berechnete Konzentrationen mit UV/VIS-Resultaten verglichen. Wie aus dem Vergleich ersichtlich ist, stimmen die Resultate der Berechnung für isolierte Eisen-Spezies recht gut mit den gemessenen Konzentrationen überein. Für die geclusterten Spezies enthüllt jedoch Tabelle 5.1 eine Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Konzentrationen für Proben mit $\text{Fe}/\text{Al} \geq 0.15$. Für diese Proben findet man mit der UV/VIS-Spektroskopie niedrigere Konzentrationen geclustelter Eisen-Spezies, dahingegen jedoch einen signifikanten Anteil Fe_2O_3 -Partikel. Zum Beispiel lässt sich für die Probe mit $\text{Fe}/\text{Al} = 0.3$ ein Anteil von 54% geclustelter Spezies errechnen, wohingegen die UV/VIS-Spektroskopie nur 38% dieser

Spezies dafür aber noch 18% Fe_2O_3 -Partikel findet. Es muss an dieser Stelle betont werden, dass die Berechnungsmethode nicht in der Lage ist, die Entstehung von Fe_2O_3 -Partikeln vorauszusagen. Jedoch zeigen DRIFT-Messungen in Kapitel 4 (Abb. 4.3), dass bis zu $\text{Fe}/\text{Al} = 0.39$ rund ein Brønsted-azides Proton gegen ein Eisen-Ion ausgetauscht wird. Damit ist anzunehmen, dass sich bis zu dieser Eisenkonzentration alles in den Zeolithen eingebrachte Eisen in Ionenaustauschzentren befindet und sich keine signifikante Menge Fe_2O_3 -Partikel bildet. Dies widerlegt die in der Literatur beschriebene Zuordnung der UV/VIS-Bande bei $\lambda > 400$ nm zu Fe_2O_3 -Partikeln. Für die Probe Fe-ZSM-5(0.74) mit $\text{Fe}/\text{Al}_{\text{av}} = 0.94$ lässt Abb. 4.3 (wie schon in Kapitel 4 erwähnt) erkennen, dass ca. 55% aller Brønsted-azider Gruppen durch Eisen ausgetauscht worden sind, woraus sich ableiten lässt, dass in dieser Probe rund 40% des Eisens in der Form von Fe_2O_3 -Partikeln vorliegen muss (hier findet die UV/VIS-Methode 51%).

5.6 Vergleich der berechneten Konzentrationen mit Literaturdaten

Die Berechnungen in Abb. 5.2 können verifiziert werden, wenn sich mit ihr in der Literatur beschriebene Trends erklären lassen, was im Folgenden getan wurde.

Wie in Abb. 5.4 zu erkennen, geht aufgrund zweier gegenläufigen Trends — nämlich des sinkenden Anteils isolierter Eisen-Ionen bei gleichzeitig steigendem Eisen-Gehalt — die Anzahl isolierter Eisen-Ionen ($\text{Fe}_{\text{isol.}}/\text{Al}$) im Zeolithen durch ein Maximum, welches bei $\text{Fe}/\text{Al} \approx 0.4$ liegt. Die berechnete relative Konzentration isolierter Eisen-Ionen überschreitet dabei nie die Grenze $\text{Fe}_{\text{isol.}}/\text{Al} = 0.14$, was in völliger Übereinstimmung mit Resultaten von Kucherov und Shelef [231] steht. Die Autoren konnten mit EPR-Messungen nachweisen, dass sich in Fe-ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} \approx 14$) unabhängig von Austauschgrad nie mehr isolierte Eisen-Ionen als $\text{Fe}_{\text{isol.}}/\text{Al} \approx 0.15$ befinden. Dass deren Resultate trotz der Verwendung eines Templat-synthetisierten Zeolithen in Übereinstimmung mit diesem Modell stehen, wird auf den Umstand zurückgeführt, dass der Einsatz eines Templates nicht unweigerlich in einer inhomogenen Al-Verteilung resultieren muss.

Das Berechnungsmodell kann auch Resultate einer experimentellen Studie von Den Ouden et al. [212] erklären, welche in Ni²⁺-ZSM-5-Zeolithen den Nickel-Gehalt als Funktion des Si/Al-Verhältnisses bestimmten. Die Autoren nahmen an, dass Nickel als Ni²⁺-Spezies ausgetauscht wird (was aufgrund der Hydrolysenkonstanten des [Ni(H₂O)₆]²⁺-Komplexes [112] durchaus Sinn macht) und daher aus der eingetauschten Ni-Konzentration die Konzentration benachbarter Al-Atome bestimmt werden kann. Daraus ergibt sich, dass alle Al-Atome, welche kein Nickel binden, "isoliert" vorliegen müssen. Die Bezeichnung "isoliert" meint hier, dass der Abstand zwischen diesen Al-Atomen dann so gross ist, dass diese nicht mehr in der Lage sind, die Ladung eines Ni²⁺-Ions zu stabilisieren. Um die Konzentration dieser Al-Atome berechnen zu können, musste zuerst der Abstand abgeschätzt werden, bei welchem eine solche Stabilisierung noch möglich ist. Werden die Al-O-Fe-O-Fe-O-Al- und die Al-O-Ni-O-Al- Strukturen miteinander verglichen, ist klar, dass die gesuchte Distanz kleiner sein muss, als für Fe-ZSM-5 angenommen wurde (6.5 Å). Den Ouden et al. [232] konnte für das Ni²⁺-Ion zeigen, dass es in Ni-MOR bevorzugt zwischen zwei benachbarten Al-Atomen lokalisiert ist, welche 5 - 6 Å voneinander entfernt sind. Diese Erkenntnis wurde auf das ZSM-5-Gerüst übertragen und die Berechnungen mit einem Abstand von 5.5 Å und M/Al = 1 durchgeführt. In Abb. 5.5 sind die Resultate der Berechnung zusammen mit den von Den Ouden et al. gefundenen Konzentrationen isolierter Al-Atome dargestellt. Abgesehen von einem Offset widerspiegeln die Berechnungen exakt den beobachteten Trend der Konzentrationen isolierter Al-Atome in ZSM-5. Der Offset könnte dadurch erklärt werden, dass für Ni²⁺-ZSM-5 kein Total-Austausch erreicht wurde. In der Tat lässt sich aus Resultaten der Autoren ableiten, dass vermutlich nur rund 80% aller Al-Atome ausgetauscht wurden. Auch hier sollte erwähnt werden, dass die Autoren Templat-synthetisierte Zeolithe einsetzten, was wieder zeigt, dass der Einsatz eines Templates nicht unweigerlich eine inhomogene Al-Verteilung nach sich zieht.

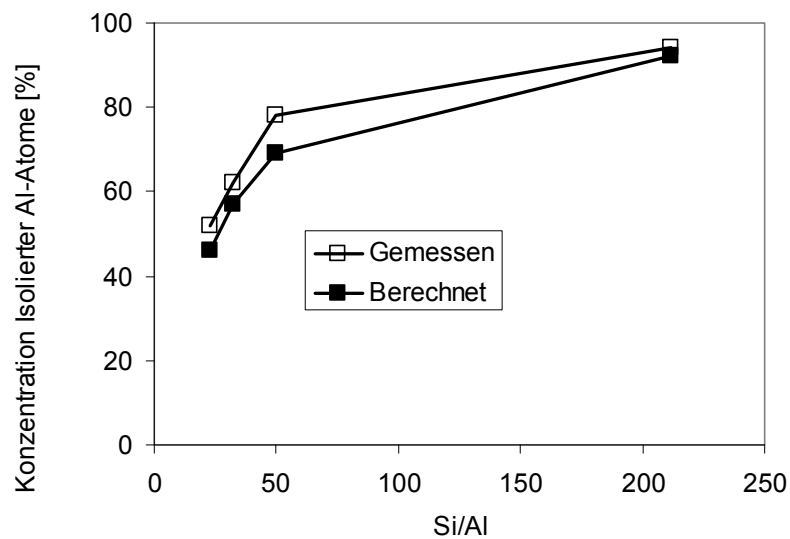


Abbildung 5.5. Berechnete und gemessene [212] Konzentration der isolierten Al-Atome im ZSM-5-Zeolithen als Funktion des Si/Al-Verhältnisses. Als isoliert gelten Al-Atome, welche sich in einem Abstand von $\approx 5.5 \text{ \AA}$ befinden.

Zu guter Letzt wurden die Berechnungen noch mit Resultaten von Dedecek et al. [205, 225] verglichen, welche Co-ausgetauschte Templat-freie und Template-synthetisierte Zeolithe mit verschiedenen Si/Al-Verhältnissen untersuchten. Besonders interessant ist hierbei, dass aus dieser Studie die Tatsache abgeleitet wurde, dass die Al-Atome im ZSM-5-Gitter nicht-statistisch verteilt sind. In Analogie zu der oben zitierten Studie von Den Ouden et al. nahmen die Autoren an, dass die Cobalt-Konzentration in Co^{2+} -ZSM-5-Zeolithen der Konzentration von Al-Atomen entspricht, welche in einem solchen Abstand zueinander liegen, dass sie die Ladung des Co^{+2} -Ions noch kompensieren können. Der Vergleich der berechneten mit gemessenen Daten in Abb. 5.6 zeigt für den Templat-freien Zeolithen eine mehr oder wenig gute Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Konzentrationen zwischen Si/Al = 15.9 und 30, aber eine schlechte Übereinstimmung für den Zeolithen mit Si/Al = 12.9. Hierbei muss jedoch betont werden, dass dieser von Dedecek et al. gemessene Wert im Kontext der übrigen Resultate als Ausreisser betrachtet werden muss, da eine ansteigende Konzentration isolierter Al-Atome mit höher werdender Al-Konzentration keinen Sinn ergibt. Für den Template-synthetisierten Zeolithen zeigt die Messung hingegen einen viel steileren Anstieg der Al_{isol} -Konzentration mit steigendem Si/Al-Verhältnis als von der Berechnung vorhergesagt wird. Diese Abweichung kann nicht erklärt werden, da die

Berechnung theoretisch eine obere Grenze für die Anzahl isolierter Al-Atome in einem Gitter angibt. Jede Abweichung von einer ideal statistischen Verteilung sollte also in einer sinkenden Anzahl isolierter Al-Atome resultieren (da sich dann bevorzugt Al-Gruppen bilden).

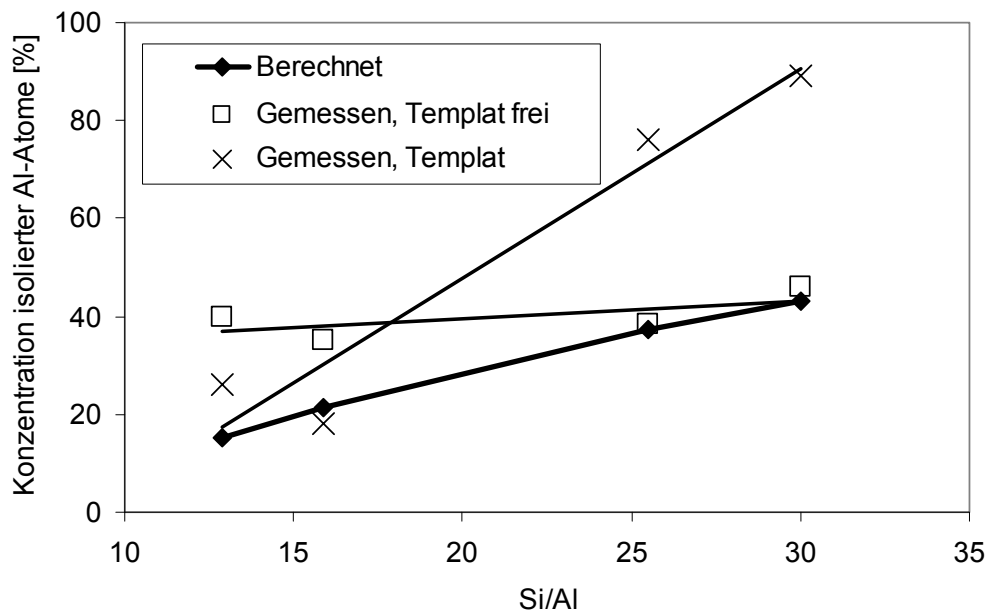


Abbildung 5.6. Berechnete und gemessene [205, 225] Konzentration isolierter Al-Atome im ZSM-5-Zeolithen als Funktion des Si/Al-Verhältnisses. Als isoliert gelten Al-Atome, welche sich in einem Abstand von $\approx 5.5 \text{ \AA}$ befinden.

5.7 Schlussfolgerung

Es wird ein Berechnungsmodell vorgestellt, welche die Abschätzung der Konzentration von Eisen-Spezies unterschiedlicher Nuklearität in Fe-ZSM-5 unter der Bedingung ermöglicht, dass die Al-Atome statistisch verteilt sind und die Fe-Atome dieser Verteilung folgen. Es wurden Fe-ZSM-5-Proben mit unterschiedlichen Austauschgraden hergestellt und darauf hin die Konzentration der unterschiedlichen Spezies sowohl berechnet als auch über UV/VIS- und DRIFT-Messungen bestimmt. Die hervorragende Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Konzentrationen zeigt, dass das vorgestellte Modell die Verteilung der verschiedenen

Spezies voraussagen kann. Ebenso konnte gezeigt werden, dass mit dem Modell in der Literatur beschriebene Trends erklärt werden können.

Mit der hier vorgestellten Methode ist es möglich, z.B. Resultate analytischer Methoden oder beobachtete Trends zu erklären. Als zwingende Voraussetzung gilt hierbei allerdings, dass die Zeolithe mit einer geeigneten Ionenaustauschmethode hergestellt wurden und der verwendete Zeolith eine homogene Al-Verteilung aufweist.

Ein Vergleich zwischen UV/VIS- und FTIR-Messungen lassen überdies erkennen, dass die in der Literatur praktizierte Zuordnung von UV/VIS-Banden mit $\lambda > 400$ nm zu Fe_2O_3 -Partikeln willkürlich ist.

6

Natur der aktiven Zentren

6.1 Einleitung

Wie bereits in Kapitel 5 angedeutet, gehen die Meinungen über die Natur der aktiven Eisen-Spezies in der SCR von NO stark auseinander und eine Vielzahl verschiedener aktiver Spezies wurden postuliert. Darunter befinden sich kleine $\text{Fe}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ -Cluster wie z.B. Fe_4O_4 , sauerstoffverbrückte binukleare Eisen-Spezies wie $[\text{HO-Fe-O-Fe-OH}]^{2+}$ [44, 58, 113, 129, 133, 151, 233, 234], isolierte Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen [43, 104, 129, 131, 134, 234], Nichtgerüst-Eisen-Spezies Fe-O-Al [235] und nur schwach gebundene ionische Fe-O-Si Spezies [198]. Basierend auf verschiedenen Studien [131, 226, 236] kann die Ausbildung der letzten zwei Eisen-Spezies in Fe-ZSM-5 nahezu ausgeschlossen werden. Daher kann das Problem der aktiven Eisen-Spezies eigentlich als Frage der Nuklearität des Eisens verstanden werden. Dieses Erkenntnis lässt sich wohl auch auf verschiedene andere Reaktionen übertragen: So wird für die N_2O -Zersetzung ebenfalls vor allem die Beteiligung binuklearer oder oligonuklearer Eisen-Spezies [90, 92-94] bzw. isolierter Eisen-Ionen [95] diskutiert.

Obschon für die NH_3 -SCR-Reaktion mit NO die dimeren Eisen-Spezies das wohl populärste Zentrum darstellt und isolierte Zentren selten vorgeschlagen werden, lässt eine im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Analyse von Literaturdaten [195] vermuten, dass sowohl isolierte wie auch geclusterte Spezies aktiv sind, die isolierten aber bei niedrigen Temperaturen aktiver ist (siehe auch Abb. 1.8 in Abschnitt 1.5). Dies ist in Übereinstimmung mit Resultaten der Forschungsgruppe um Grünert [43, 129,

134], welche ebenfalls postulierte, dass beide Spezies aktiv sind. Auch Joyner et al. [133] nahmen die Beteiligung dieser beiden Spezies bei $T = 500\text{ °C}$ an, vermuteten aber für die isolierte Spezies eine relativ niedrige Aktivität.

Wie in Kapitel 5 ausgeführt, wird die Aufklärung der Natur der aktiven Zentren in Fe-Zeolithen durch unzureichend leistungsfähige Analysenmethoden behindert. Daher findet hier eine Berechnungsmethode Verwendung, welche in Kapitel 5 vorgestellt wurde und auf statistischen Wahrscheinlichkeiten beruht. So soll ein Einblick in die Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen der Eisen-Spezies in Fe-ZSM-5 gewonnen werden, wie es bislang durch die Anwendung von ausschliesslich analytischen Methoden nicht möglich war.

6.2 Experimenteller Teil

Die verwendeten Fe-ZSM-5-Proben wurden bereits im Kapitel 5 beschrieben, über die Präparation informiere man sich dort, die Details der Herstellung sind in Kapitel 2.1 zu finden. Einen Überblick über die hergestellten Proben gibt Tabelle 5.1.

Die Präparation von H-ZSM-5-Proben, welche mit Fe_2O_3 -Partikeln unterschiedlicher Grösse beschichtet wurden (9 nm, 22 nm, 45-63 μm), ist im Abschnitt 2.1.3 beschrieben. Die Aktivitätsmessungen wurden analog der Beschreibung in Abschnitt 2.2 durchgeführt.

6.3 Resultate

6.3.1 Katalytische Aktivität und aktives Zentrum

Mit Hilfe der Berechnungsmethode in Kapitel 5 kann die Konzentrationen der verschiedenen Eisen-Spezies berechnet werden, wie sie sich in einem Fe-ZSM-5-Zeolithen in Abhängigkeit des Austauschgrades bilden. Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die Konzentration der verschiedenen Spezies, wie sie berechnet und mit UV/VIS-

Spektroskopie gemessen wurden. Da nur die Berechnungsmethode die Abschätzung sowohl isolierter als auch geclusterter Spezies mit unterschiedlicher Nuklearität erlaubt, wurden ausschliesslich berechnete Daten für die nachfolgenden Korrelationen von Reaktivität und Struktur verwendet.

Abb. 6.1 zeigt gemessene NO-Umsätze von H-ZSM-5 und verschiedener Fe-ZSM-5-Zeolithen mit unterschiedlichen Austauschgraden bei GHSV = 52'000 h⁻¹ (a) bzw. 200'000 h⁻¹ (b). Alle Katalysatoren wurden mit der Flüssig-Ionenaustausch-Methode ausgetauscht, mit Ausnahme der Fe-ZSM-5(0.74)-Probe, bei welcher die CVD-Methode zum Einsatz kam. Bei Temperaturen unter 350 °C nimmt der NO-Umsatz mit steigender Eisen-Konzentration zu, wobei bei Temperaturen oberhalb 500 °C dieser mit steigender Eisen-Konzentration sinkt. Des Weiteren ist bei Temperaturen oberhalb 500 °C ein sinkender NO-Umsatz mit steigender Temperatur zu verzeichnen. Die Katalysatoren mit Austauschgrad 0.02, 0.04 und 0.74 zeigen zum Teil ein abweichendes Verhalten, was später erklärt wird.

Die NO-Umsätze in Abb. 6.1 wurden mit dem Umsatz des H-ZSM-5-Zeolithen korrigiert und aus diesen NO-Umsätzen die turnover frequencies (TOF = Anzahl der umgesetzten NO-Moleküle pro Sekunde pro Eisenatom) berechnet (Abb. 6.2). Diese TOF-Werte wurden auf Basis der totalen Eisenkonzentration berechnet und werden daher scheinbare TOF's genannt. Generell wurden die scheinbaren TOF-Werte bei Umsätzen unter 40% berechnet. Bei Umsätzen über 40% in Abb. 6.1.a wurde daher der scheinbare TOF-Wert mit dem NO-Umsatz in Abb. 6.1.b (GHSV = 200'000 h⁻¹) berechnet, nur für die Proben mit Fe/Al = 0.15, 0.3, 0.39 und 0.74 wurden bei 400 °C auch DeNOx-Werte von über 40% für die Berechnung verwendet. Aus den Resultaten in Abb. 6.2 geht hervor, dass die Aktivität pro Eisen-Ion zwischen 200-300 °C mit steigendem Austauschgrad sinkt. Bei Temperaturen oberhalb 300 °C jedoch zeigen Katalysatoren mit einem mittleren Austauschgrad (Fe/Al = 0.08 und 0.15) die höchste Aktivität pro Eisen-Ion verglichen mit den hoch und niedrig ausgetauschten Zeolithen.

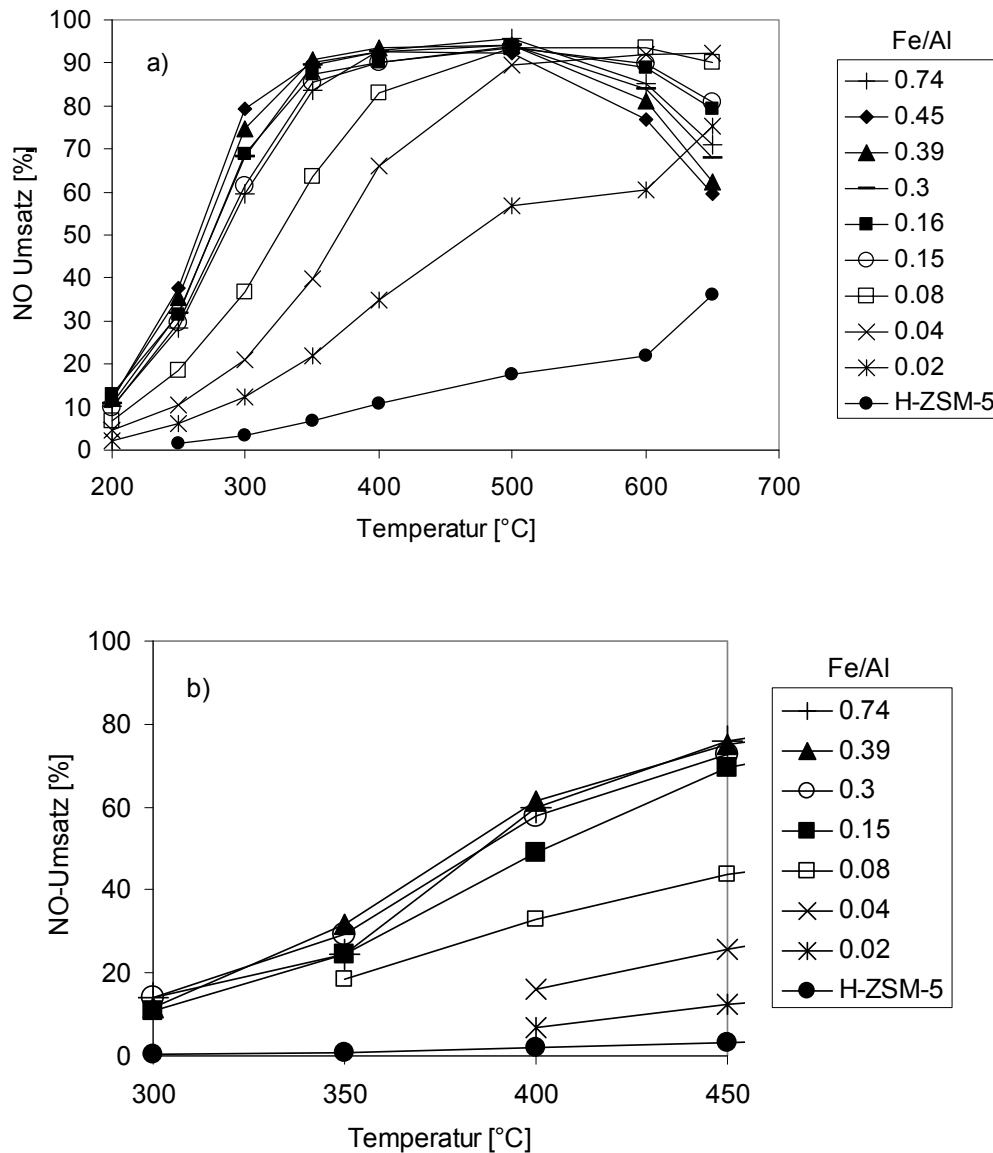


Abbildung 6.1. Gemessene NO-Umsätze über H-ZSM-5 und Fe-ZSM-5-Zeolithen mit unterschiedlichen Austauschgraden. Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO und NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, Rest N₂ (a) GHSV = 52'000 h⁻¹. (b) GHSV = 200'000 h⁻¹.

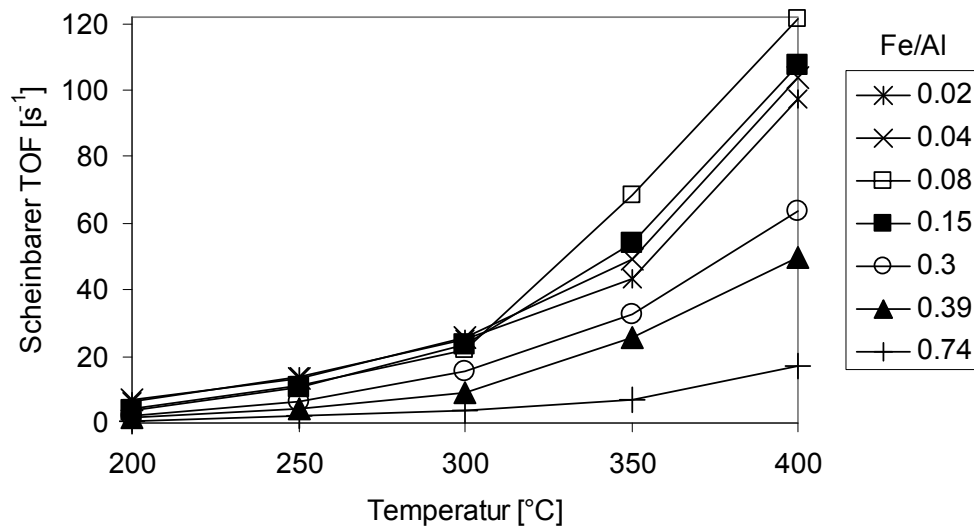


Abbildung 6.2. Berechnete Anzahl der umgesetzten NO-Moleküle pro Sekunde (TOF) als Funktion des Fe/Al-Verhältnisses. Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO und NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, Rest N₂. (a) T = 200-300 °C. GHSV = 52'000 h⁻¹. (b) T = 300-400 °C. GHSV = 200'000 h⁻¹.

Aus Abb. 6.3 ist ersichtlich, dass bei Temperaturen oberhalb 450 °C selbst Fe₂O₃-Partikel SCR-aktiv werden. Kleinere Partikel (9 nm) sind dabei aktiver als grössere, was sich mit einer grösseren Anzahl ungesättigter Eisen-Atome auf deren Oberfläche erklären lässt [237].

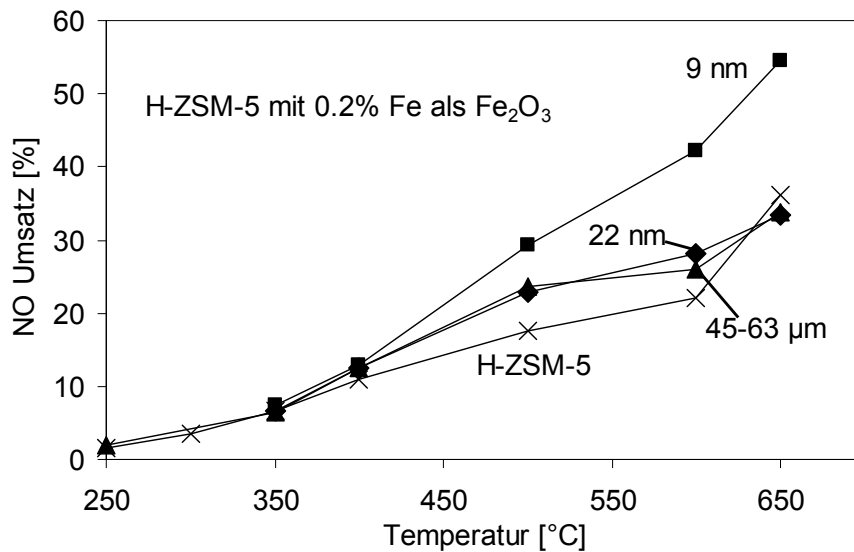


Abbildung 6.3. NO-Umsätze über H-ZSM-5, beschichtet mit Fe_2O_3 (0.2% Fe) unterschiedlicher Partikelgröße. Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO und NH_3 , 10% O_2 , 5% H_2O , Rest N_2 . GHSV = $52'000 \text{ h}^{-1}$.

Die Oxidation von NH_3 ist eine der wichtigsten Neben-Reaktion in der SCR und begrenzt die SCR-Aktivität der Katalysatoren bei hohen Temperaturen [195]. In Abb. 6.4 wurde sie durch Dosierung von NH_3 , O_2 und H_2O ohne NO untersucht. Zeolithe mit sehr niedrigem Austauschgrad ($\text{Fe}/\text{Al} = 0.02$ und 0.04) zeigen keine NH_3 -Oxidationsaktivität bis zu einer Temperatur von 500 °C , währenddessen Zeolithe mit einem hohen Austauschgrad ab $T \approx 400 \text{ °C}$ beginnen, NH_3 zu oxidieren. Interessanterweise zeigt der NH_3 -Umsatz bei 500 °C für den Zeolith mit dem Austauschgrad $\text{Fe}/\text{Al} = 0.45$ ein Maximum und sinkt danach wieder für den hoch ausgetauschten Zeolithen mit $\text{Fe}/\text{Al} = 0.74$.

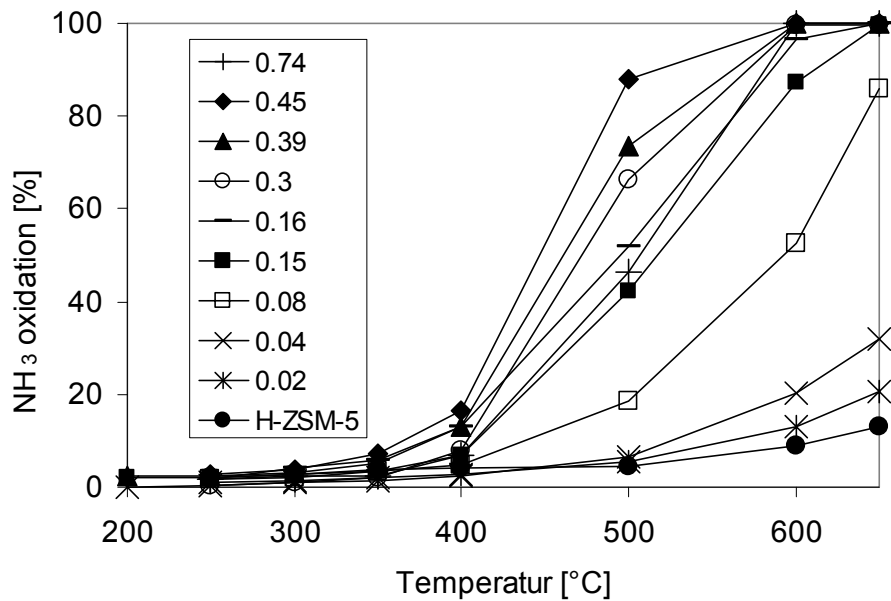


Abbildung 6.4. NH₃-Oxidation als Funktion der Temperatur über Fe-ZSM-5-Zeolithe mit unterschiedlichen Austauschgraden. Hauptprodukt : N₂. Nebenprodukt: NO (oberhalb ca. 500 °C). Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, Rest N₂. GHSV = 52'000 h⁻¹.

Abb. 6.5 zeigt, dass oberhalb T = 500 °C auch Fe₂O₃-Partikel unterschiedlicher Grösse in der Lage sind, NH₃ zu oxidieren. Die Aktivität der verschiedenen Fe₂O₃-Partikel steigt mit abnehmender Partikelgrösse.

Bei hohen Temperaturen (T > 500 °C) entsteht bei der Oxidation von NH₃ auch NO [195], wie aus Abb. 6.6 ersichtlich ist. Durch diese NO-Bildung wird die SCR-Aktivität bei hohen Temperaturen zusätzlich vermindert. Hoch ausgetauschte Zeolithe (Fe/Al = 0.45) zeigen dabei eine stärkere Neigung zur NO-Bildung als sehr hoch (Fe/Al = 0.74) oder mittel ausgetauschte (Fe/Al = 0.15), Zeolithe mit sehr geringem Eisengehalt (Fe/Al = 0.04) bilden keine signifikante Mengen NO. Interessanterweise wird über 22 nm grossen Fe₂O₃-Partikeln mehr NO gebildet als über kleineren (9 nm) oder grösseren (45-63 µm) Partikeln.

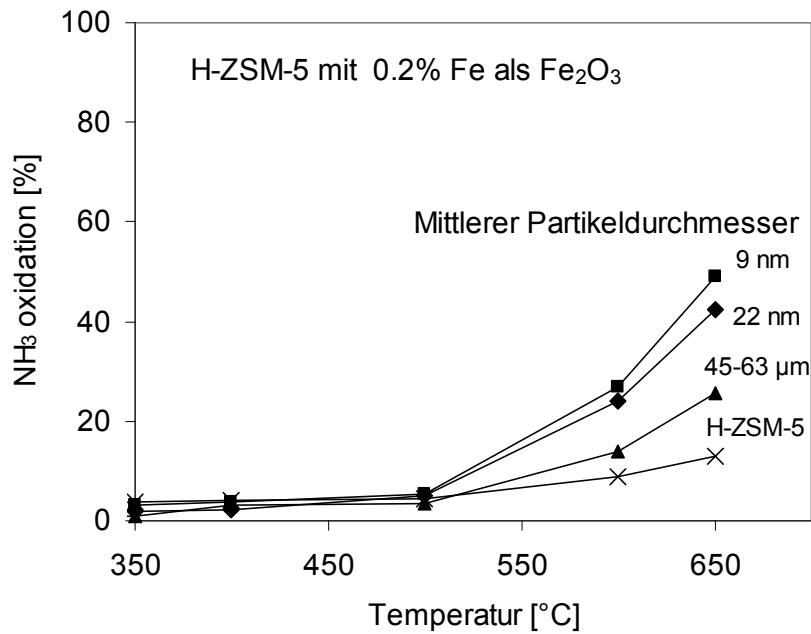


Abbildung 6.5. NH₃-Oxidation als Funktion der Temperatur über H-ZSM-5, beschichtet mit Fe₂O₃ (0.2% Fe) unterschiedlicher Partikelgröße. Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, Rest N₂. GHSV = 52'000 h⁻¹.

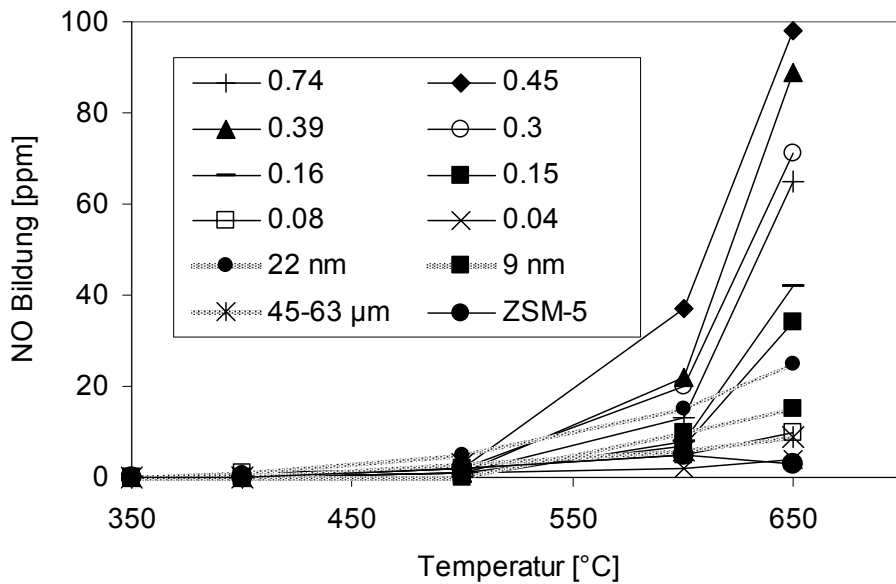


Abbildung 6.6. NO-Bildung als Funktion der Temperatur über Fe-ZSM-5-Katalysatoren mit unterschiedlichen Austauschgraden und H-ZSM-5, beschichtet mit Fe₂O₃ (0.2% Fe) unterschiedlicher Partikelgröße. Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, Rest N₂. GHSV = 52'000 h⁻¹.

6.4 Diskussion

6.4.1 Beziehung zwischen SCR-Aktivität und Struktur der Eisen-Spezies

Anhand der Resultate in Abb. 6.2 lässt sich schlussfolgern, dass bei niedrigen Temperaturen die Aktivität pro Eisen-Atom in niedrig ausgetauschten Zeolithen höher ist als in hoch ausgetauschten. Daraus folgt, dass bei $T < 300$ °C die Aktivität durch eine Eisen-Spezies mit niedriger Nuklearität oder am wahrscheinlichsten durch ein monomeres Zentrum bestimmt wird. Werden die scheinbaren TOF-Werte auf Basis der isoliert vorliegenden Eisen-Ionen (Tabelle 5.1) neu berechnet (Abb. 6.7), so lassen die zusammenfallenden TOF-Werte zwischen 200 und 300 °C in der Tat erkennen, dass monomer vorliegendes Eisen *die* aktive Spezies in diesem Temperaturbereich darstellt.

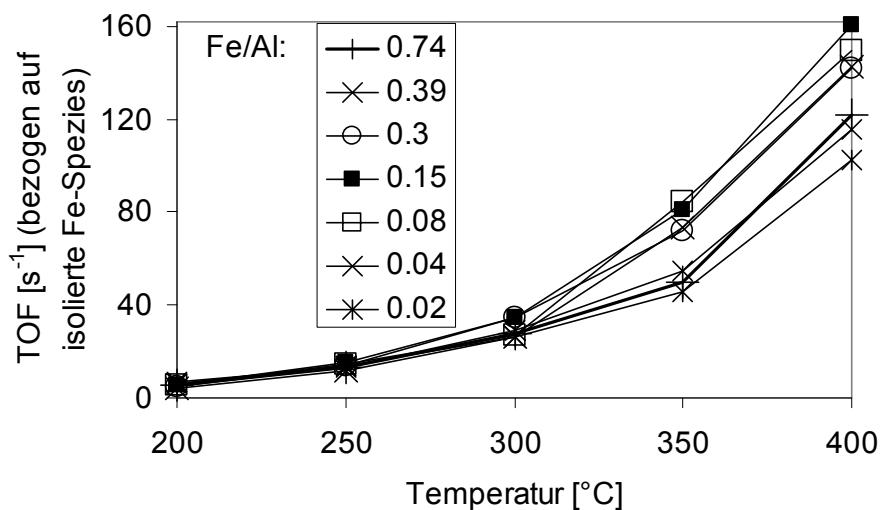


Abbildung 6.7. TOF-Werte aus Abb. 6.2 neu berechnet auf Basis der Konzentration isolierter Eisen-Spezies.

Diese Schlussfolgerung wird untermauert durch Gleichgewichtskonstanten, welche nach Gleichung 3.7 berechnet wurden und ein Maß für die Aktivität darstellen: Abb. 6.8 zeigt eine lineare Abhängigkeit der Aktivität bei 250 °C mit der berechneten Konzentration isolierter Eisen-Spezies (Tabelle 5.1).

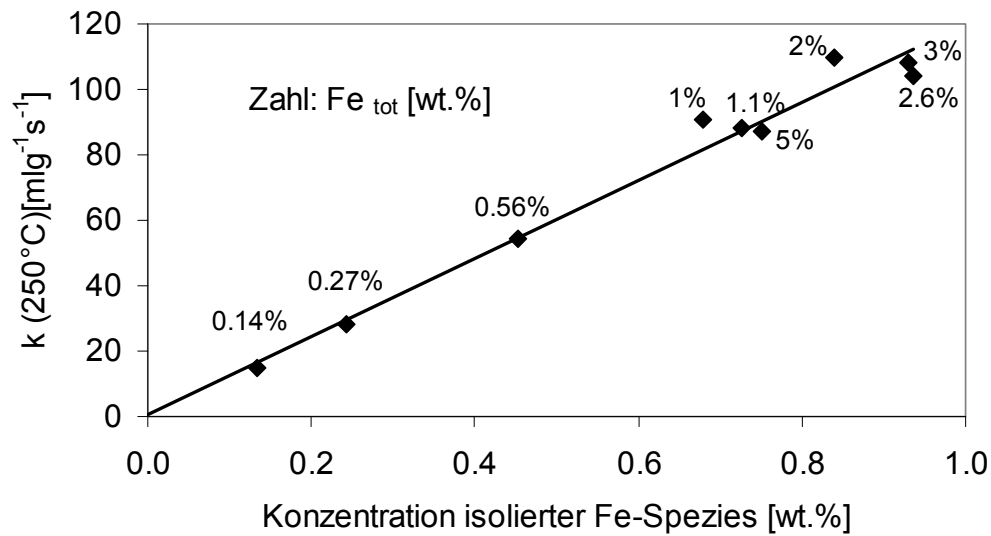


Abbildung 6.8. Nach Gleichung 3.7 berechnete Gleichgewichtskonstanten als Mass für die SCR-Aktivität in Abhängigkeit der Konzentration isolierter Eisen-Ionen. Die angegebenen Prozentzahlen entsprechen der totalen Eisenkonzentration im Zeolithen.

Aus den TOF-Werten in Abb. 6.7 lassen sich aber noch weitere Rückschlüsse ziehen: Bei $T \geq 350 \text{ °C}$ offenbart sich ein Maximum der TOF-Werte für die Zeolithe mit $\text{Fe/Al} = 0.08$ und 0.15 . Bei $T \geq 350 \text{ °C}$ zeigen also diese Eisen-Spezies, die sich in niedrig ausgetauschten Zeolithen ($\text{Fe/Al} = 0.02$ und 0.04) und in hoch ausgetauschten Zeolithen ($\text{Fe/Al} \geq 0.3$) bilden, eine kleinere Aktivität als jene, die in den Proben mit $\text{Fe/Al} = 0.08$ und 0.15 vorherrschen. Dieses Verhalten lässt sich mit der Ausbildung einer Spezies erklären, die weder aus isolierten Eisen-Ionen ($\text{Fe/Al} = 0.02$ und 0.04) noch aus hoch geclusterten Zentren ($\text{Fe/Al} \geq 0.3$) besteht. Es ist vernünftig zu vermuten, dass sich beim Clustern von Eisen-Ionen mit steigendem Eisen-Gehalt zuerst Spezies niedrigerer Nuklearität (z.B. Dimere) und erst bei höheren Eisen-Konzentration auch höher geclusterte Spezies ausbilden. Diese Annahme steht in Übereinstimmung mit berechneten Konzentrationen dimerer und oligomerer (Trimere, Tetramere und so weiter) Spezies für Proben mit $\text{Fe/Al} = 0.08$ und 0.15 (Tabelle 5.1). Konsequenterweise darf angenommen werden, dass eine Spezies mit niedriger Nuklearität oder vielmehr eine dimere Eisen-Spezies für den Aktivitätsanstieg in Abb. 6.7 oberhalb $T = 300 \text{ °C}$ verantwortlich ist und dass oligomere Spezies (Trimere und höher) bis rund 400 °C

wenig zu der Gesamtaktivität beitragen. Diese Annahme wird bestätigt durch Abb. 6.9, welche eine mehr oder weniger lineare Abhängigkeit der Aktivität bei 350 °C mit der Summe der berechneten Konzentration isolierter und dimerer Eisen-Spezies (Tabelle 5.1) zeigt.

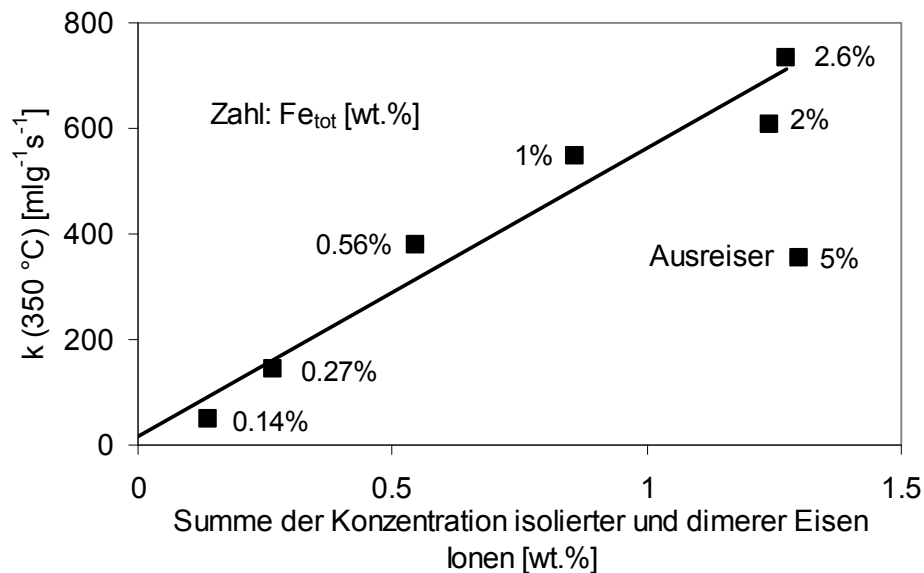


Abbildung 6.9. Nach Gleichung 3.7 berechnete Gleichgewichtskonstanten als Mass für die SCR-Aktivität in Abhängigkeit der Summe der Konzentration isolierter und dimerer Eisen-Ionen. Die angegebenen Prozentzahlen entsprechen der totalen Eisenkonzentration im Zeolithen.

Die Probe mit 5% Eisen ($\text{Fe}/\text{Al} = 0.74$) ist ein Ausreisser, was darauf hindeutet, dass in dieser Probe weniger dimere Eisenspezies vorliegen als in Tabelle 5.1 berechnet wurde. Aus dem Aktivitätsmuster dieser Probe in Abb. 6.7 lässt sich aber ein Rückschluss ziehen, welcher die Aktivität der oligomeren Spezies verstehen lässt. Betrachtet man sich Abb. 6.7, so erkennt man, dass bis zu einer Temperatur von 350 °C die TOF-Werte der Proben mit $\text{Fe}/\text{Al} = 0.74$ und 0.02 relativ gut übereinstimmen. Letztere Probe enthält so gut wie nur isolierte Eisen-Ionen, erstere hingegen praktisch nur höher geclusterte Spezies mit wenig isolierten Eisen, d.h. 81% oligomere (Trimere und höher), 15% isolierte, aber nur 4% dimere Spezies (Tabelle 5.1, Abb. 5.1) Da die TOF-Werte in Abb. 6.7 auf die Konzentration isolierter Eisen-Ionen bezogen wurden, können die ähnlichen

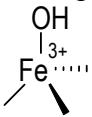
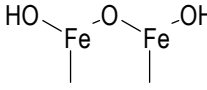
TOF-Werte so gedeutet werden, dass bis 350 °C in beiden Proben dieselbe Spezies aktiv ist, und zwar die isolierten Ionen. Bei 400 °C lässt der im Vergleich zur Probe mit $\text{Fe/Al} = 0.02$ steigende TOF-Wert der hochausgetauschten Probe erkennen, dass eine weitere Spezies aktiv wird, wobei es sich nur um oligomere Cluster handeln kann.

Werden die Daten in Abb. 6.7 mit den errechneten Konzentrationen der Eisen-Spezies in Tabelle 5.1 kombiniert, so lässt dies eine grobe Abschätzung der TOF-Werte der monomeren und dimeren Spezies im Temperaturbereich zwischen 200 und 400 °C zu. Der TOF-Wert der Monomeren lässt sich am präzisesten aus den Proben mit $\text{Fe/Al} = 0.02$ und 0.04 berechnen, welche vornehmlich diese Spezies enthalten. Aus DeNO_x-Werten von 2-20% lassen sich TOF-Werte von $7 \pm 0.5 \text{ s}^{-1}$, $15 \pm 0.5 \text{ s}^{-1}$ und $28 \pm 2 \text{ s}^{-1}$ bei 200, 250 bzw. 300 °C, berechnen (Tabelle 6.1). Die angebenen Fehler entsprechen der Standardabweichung der für die Kalkulation verwendeten Werte und sind daher vermutlich zu optimistisch. Systematische Fehler, wie sie z.B. bei der Abschätzung der Konzentrationen der monomeren Spezies entstehen, bleiben so unberücksichtigt. Um TOF-Werte für höhere Umsätze zu bestimmen, wurden die Werte zwischen 200-300 °C über eine Arrhenius-Auftragung extrapoliert zu $45 \pm 2 \text{ s}^{-1}$, $74 \pm 4 \text{ s}^{-1}$ und $153 \pm 8 \text{ s}^{-1}$ bei 350, 400 bzw. 500 °C.

Um die TOF-Werte der dimeren Spezies zu bestimmen, müssen wir uns an die Diskussion in Abb. 6.9 erinnern, wo wir festgehalten haben, dass die Aktivität bis 400 °C vornehmlich durch monomere und dimere Eisenspezies bestimmt wird. Das heißt, dass in Proben mit $\text{Fe/Al} \leq 0.15$, welche nur wenige oligomere Spezies enthalten, der Anteil der oligomere Spezies zu der Gesamtaktivität vernachlässigt werden kann. Daher kann der Anteil der dimeren Spezies am Gesamt-NO-Umsatz zwischen 300 und 400 °C abgeschätzt werden, indem der NO-Umsatz, welcher auf die isolierten Eisen-Ionen zurückgeführt wird, vom gemessenen totalen NO-Umsatz abgezogen wird. Der NO-Umsatz der isolierten Eisen-Ionen lässt sich dabei leicht anhand der TOF-Werte in Tabelle 6.1 abschätzen.

Tabelle 6.1

TOF-Werte und scheinbare Aktivierungsenergien verschiedener Eisen-Spezies.

Temperatur	Isolierte Spezies 	Dimere Spezies 	Oligomere Spezies $\text{Fe}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ $x \geq 3$	Partikel Fe_2O_3
	$E_{a,\text{app}} \approx 36.3 \pm 0.2$ kJ/mol	$E_{a,\text{app}} \approx 77 \pm 16$ kJ/mol		
200 °C	TOF = $7 \pm 0.5 \text{ s}^{-1}$ (200 °C)	TOF ≤ 1 ²⁾ (250 °C)	-	-
250 °C	TOF = $15 \pm 0.5 \text{ s}^{-1}$ (250 °C)	TOF = $2 \pm 1 \text{ s}^{-1}$ ²⁾ (250 °C)	-	-
300 °C	TOF = $28 \pm 2 \text{ s}^{-1}$ (300 °C)	TOF = $8 \pm 5 \text{ s}^{-1}$ (300 °C)	-	-
350 °C	TOF = $45 \pm 2 \text{ s}^{-1}$ ¹⁾ (350 °C)	TOF = $27 \pm 10 \text{ s}^{-1}$ (350 °C)	-	-
400 °C	TOF = $74 \pm 4 \text{ s}^{-1}$ ¹⁾ (400 °C)	TOF = $58 \pm 13 \text{ s}^{-1}$ (400 °C)	Aktiv	-
≥ 450 °C	TOF = $153 \pm 8 \text{ s}^{-1}$ ¹⁾ (500 °C)	TOF = $270 \pm 80 \text{ s}^{-1}$ ²⁾ (500 °C)	Aktiv	TOF = 27 s^{-1} (500 °C)

¹⁾ TOF-Wert wurde extrapoliert über eine Arrhenius-Auftragung der TOF-Werte bei 200, 250 und 300 °C.

²⁾ TOF-Wert wurde extrapoliert über eine Arrhenius-Auftragung der TOF-Werte bei 300, 350 und 400 °C.

Tabelle 6.2 zeigt den berechneten NO-Umsatz der dimeren Eisen-Spezies in Proben mit Fe/Al = 0.08 und 0.15 zwischen einer Temperatur von 250 und 400 °C. Auf Basis dieser Werte wurden folgende TOF-Werte für die dimere Spezies berechnet: $8 \pm 5 \text{ s}^{-1}$, $27 \pm 10 \text{ s}^{-1}$ bzw. $58 \pm 13 \text{ s}^{-1}$ bei 300, 350 bzw. 400 °C (Tabelle 6.1). Die Werte für 200, 250

bzw. 500 °C wurden über eine Arrhenius-Auftragung extrapoliert und betragen $\leq 1 \text{ s}^{-1}$, $2 \pm 1 \text{ s}^{-1}$ und $270 \pm 80 \text{ s}^{-1}$ bei 200, 250 bzw. 500 °C.

Tabelle 6.2.

Für Proben mit Fe/Al = 0.08 und 0.15 zwischen einer Temperatur von 250 und 400 °C berechneter NO-Umsatz isolierter Eisen-Ionen, gemessener NO-Umsatz und die Differenz dieser beiden Werte, welche dem berechneten NO-Umsatz der dimeren Eisen-Spezies entspricht. Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO und NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, Rest N₂. GHSV = 200'000 h⁻¹.

Temperatur	Berechneter NO-Umsatz der isolierten Eisen-Spezies [%] ¹⁾		Gemessener (totaler) NO-Umsatz [%]		Berechneter NO-Umsatz dimerer Eisen-Spezies [%] ²⁾	
	0.08	0.15	0.08	0.15	0.08	0.15
Fe/Al:	0.08	0.15	0.08	0.15	0.08	0.15
250 °C	3.5	4.7	4.7	5.1	1.2	0.4
300 °C	6.0	8.5	8.7	10.7	2.7	2.2
350 °C	10.2	14.3	18.4	24.6	8.2	10.3
400 °C	16.7	23.2	32.9	49.0	16.2	25.8

¹⁾ Berechnet aus TOF-Werten aus Tabelle 6.1. Man beachte, dass der abgeschätzte NO-Umsatz von H-ZSM-5 zum berechneten NO-Umsatz addiert wurde.

²⁾ Differenz zwischen gemessenem totalen NO-Umsatz (Spalte drei) und berechnetem NO-Umsatz der isolierten Eisen-Ionen (Spalte zwei).

Werden die TOF-Werte in Tabelle 6.1 verglichen, so fällt auf, dass das Verhältnis der TOF-Werte der monomeren und dimeren Spezies sich in Abhängigkeit der Temperatur verhält wie $\text{TOF}_{\text{Monomer}}/\text{TOF}_{\text{Dimer}} \approx \geq 7, 7, 3, 2, 1.5$ bzw. 0.5 bei 200, 250, 300, 350, 400 bzw. 500 °C. Die Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit der TOF-Werte deuten auf unterschiedliche Aktivierungsenergien hin. Die scheinbare Aktivierungsenergie ($E_{a,\text{app}}$) der monomeren und dimeren Spezies wurde über eine Arrhenius-Auftragung gemäss der Arrhenius-Gleichung $k = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$ abgeschätzt. Für den Arrhenius-Plot der dimeren Spezies wurde aus den Daten in Tabelle 6.1 (Spalte 4) die Geschwindigkeitskonstanten für die Proben mit Fe/Al = 0.08 und 0.15 zwischen 300-

400 °C nach Gleichung 3.7 berechnet (Abb. 6.10). Aus der über eine lineare Regression ermittelten Steigung wurde eine scheinbare Aktivierungsenergie $E_{a,app}$ von 77 ± 16 kJ/mol (Tabelle 6.1) berechnet.

Um die scheinbare Aktivierungsenergie der monomeren Spezies zu bestimmen, wurde ein Arrhenius-Plot der Daten in Abb. 6.1 für die Proben mit Fe/Al = 0.02, 0.04, 0.08, 0.15, 0.3, 0.39 bzw. 0.74 zwischen 200 bzw. 300 °C für DeNO_x-Werte < 70% erstellt (Abb. 6.11). Die Ausgleichsgeraden in Abb. 6.11 zeigen verschiedene Steigungen, was auf die unterschiedliche Konzentration dimerer Spezies in den Proben zurückgeführt wird. Obschon der TOF-Werte der Dimeren nach Tabelle 6.1 bei 300 °C erst ein Viertel des TOF-Wertes der isolierten Spezies beträgt, ist es vernünftig anzunehmen, dass die Aktivierungsenergie durch den Beitrag der Dimeren zum NO-Umsatz gerade in mittel bis hochausgetauschten Proben leicht erhöht wird. Die scheinbare Aktivierungsenergie der monomeren Spezies (36.3 ± 0.2 kJ/mol) wurde daher aus der Steigung der Proben mit Fe/Al = 0.02 und 0.04 ermittelt, welche fast ausschliesslich Monomere enthalten. Die gefundene Aktivierungsenergie liegt nahe bei dem Wert, wie er von Iwasaki et al. [163] für Fe-ZSM-5 zwischen 200 und 280 °C gefunden wurde (35 kJ/mol). Für die Proben mit Fe/Al > 0.04 wurden folgende Aktivierungsenergien bestimmt: 45.1, 53.1, 49.8, 46.3, 48.8, bzw. 51.3 kJ/mol bei Fe/Al = 0.08, 0.15, 0.16, 0.3, 0.39 bzw. 0.74. Diese Werte liegen nahe an den Werten, wie sie für Fe-ZSM-5 von Huang et al. [41] zwischen 240 und 300 °C (54 kJ/mol) oder von Devadas et al [193] zwischen 200 und 400 °C (45 kJ/mol) gefunden wurden.

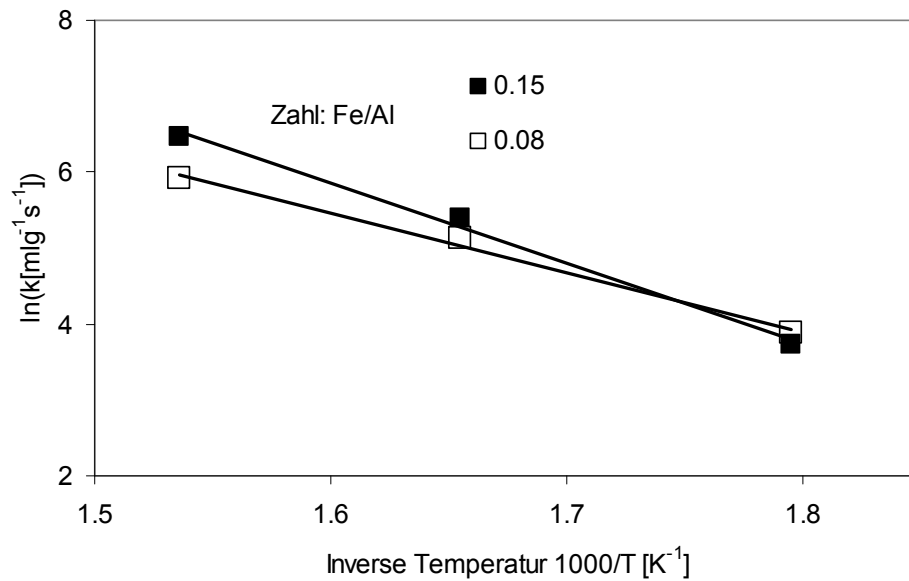


Abbildung 6.10. Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten der dimeren Eisen-Spezies zwischen 300 und 400 °C, berechnet über Gleichung 3.7 aus den Daten in Tabelle 6.2 für die Proben mit Fe/Al = 0.08 und 0.15. Die scheinbare Aktivierungsenergie wurde aus der Steigung berechnet zu 65 kJ/mol (Fe/Al = 0.08) bzw. 88 kJ/mol (Fe/Al = 0.15).

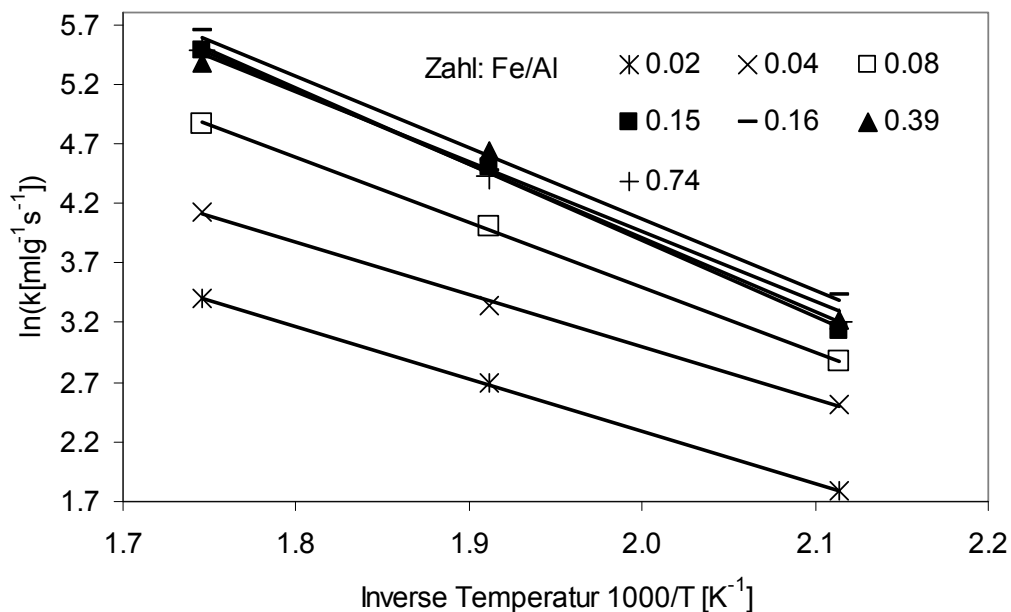


Abbildung 6.11. Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten, wie sie aus den Daten in Abb. 6.1 über Gleichung 3.7 aus DeNO_x-Werten < 70% berechnet wurden. Die scheinbare Aktivierungsenergie wurde aus der Steigung berechnet zu 36.3, 36.2, 45.1, 53.1, 49.8, 46.3, 48.8, bzw. 51.3 kJ/mol für die Proben mit Fe/Al = 0.02, 0.04, 0.08, 0.15, 0.16, 0.3, 0.39 und 0.74.

Der Grund für die hohe Aktivierungsenergie der dimeren Spezies ist unklar. Ein Erklärungsansatz bieten Resultate von Heyden et al. [41], welche zeigten, dass die Adsorption von H_2O zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergie bei der N_2O -Zersetzung über Fe-ZSM-5 führt, da die Desorption von H_2O ein langsamer Prozess darstellt. Konsequenterweise könnte argumentiert werden, dass Wasser auf den dimeren Eisen-Spezies stärker als auf den isolierten Eisen-Ionen gebunden wird und damit zu einer höheren Aktivierungsenergie führt. Dies steht im Einklang mit sinkenden NO-Umsatzraten bei steigender H_2O -Konzentration für $T = 350$ und 400 °C, aber konstanten NO-Umsatzraten bei $T \leq 300$ °C (Abb. 3.1.d).

Was auch immer der Grund für die höhere scheinbare Aktivierungsenergie der dimeren Eisen-Spezies ist, lässt diese den Verlauf der TOF-Werte in Tabelle 6.1 verstehen. In Abbildung 6.12 wurde auf Basis der Aktivierungsenergien in Tabelle 6.1 der mono- und dimeren Spezies scheinbare relative Geschwindigkeitskonstanten berechnet, die mit einem bestimmten Faktor normiert wurden. Da eine Interpolation der TOF-Werte in Tabelle 6.1 zeigt, dass diese für die mono- und dimere Spezies bei 410 °C ungefähr gleich gross sind, wurde der Faktor so gewählt, dass beide Geschwindigkeitskonstanten bei 410 °C den Wert 1 annehmen. Abb. 6.12 illustriert, dass bei tiefer Temperatur die SCR-Aktivität vorwiegend durch die monomere Spezies gegeben ist, der Beitrag der dimeren Spezies bei $T \approx 350$ °C erheblich und bei $T > 500$ °C sogar bestimmend wird.

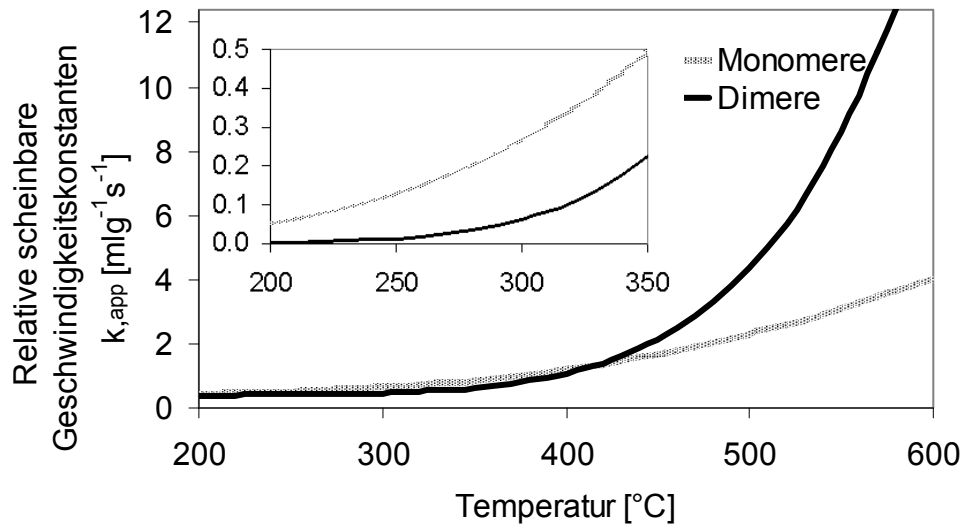


Abbildung 6.12. Auf Basis der Aktivierungsenergien in Tabelle 6.1 berechnete relative scheinbare Geschwindigkeitskonstanten der monomeren und dimeren Eisenspezies zwischen 200 und 600 °C.

Zusammenfassend zeigen die Resultate in diesem Kapitel, dass alle Eisen-Spezies hinsichtlich der SCR-Reaktion aktiv sind, aber deren Beitrag zum NO-Umsatz stark von der Temperatur abhängt. Spezies mit geringerer Nuklearität zeigen dabei bereits bei niedrigen Temperaturen hohe NO-Umsätze, währenddessen hochnukleare Spezies erst bei höheren Temperaturen massgeblich zum NO-Umsatz beitragen. Dieser Trend ist nicht nur für mono-, di- und oligomere Zentren zu erkennen, sondern auch für Fe₂O₃-Partikel. So zeigen z.B. 9 nm grosse Fe₂O₃-Partikel (Abb. 6.3) bei 350 °C noch keine SCR-Aktivität, bei 500 °C hingegen bereits ein TOF-Wert von 27 s⁻¹. Bis 300 °C ist die SCR-Aktivität also hauptsächlich durch monomere Eisen-Spezies bestimmt. Bei T > 300 °C tragen auch dimere, bei T ≥ 400 °C oligomere und bei noch höheren Temperaturen (T ≥ 450 °C) sogar Fe₂O₃-Partikel massgeblich zum NO-Umsatz bei.

6.4.2 Beziehung zwischen NH_3 -Oxidationsaktivität und Struktur der Eisen-Spezies

Analog zur der SCR-Reaktion kann auch für die NH_3 -Oxidation eine Struktur-Reaktivitätsbeziehung abgeleitet werden. Aus Abb. 6.4 geht hervor, dass unter 500 °C isolierte Eisen-Zentren die Oxidation von NH_3 nicht katalysieren. Geclusterte Eisen-Spezies hingegen sind bereits ab 350 °C in der Lage, den Ammoniak zu oxidieren, womit diese Cluster vorwiegend dafür verantwortlich sind, dass der SCR-Umsatz bei hohen Temperaturen limitiert wird. Abb. 6.12 zeigt, dass sich eine gute Korrelation zwischen der Katalysatoraktivität bei 500 °C (ausgedrückt als Geschwindigkeitskonstante k) mit der berechneten Konzentration dimerer Spezies finden lässt. Damit ist also klar, dass die Oxidation des Ammoniaks zwischen 350 und 500 °C vor allem durch die dimeren Eisenspezies katalysiert wird. Der Wert für die Probe mit 3% Fe darf übrigens als Ausreisser betrachtet werden. Der Grund hierfür ist allerdings unklar.

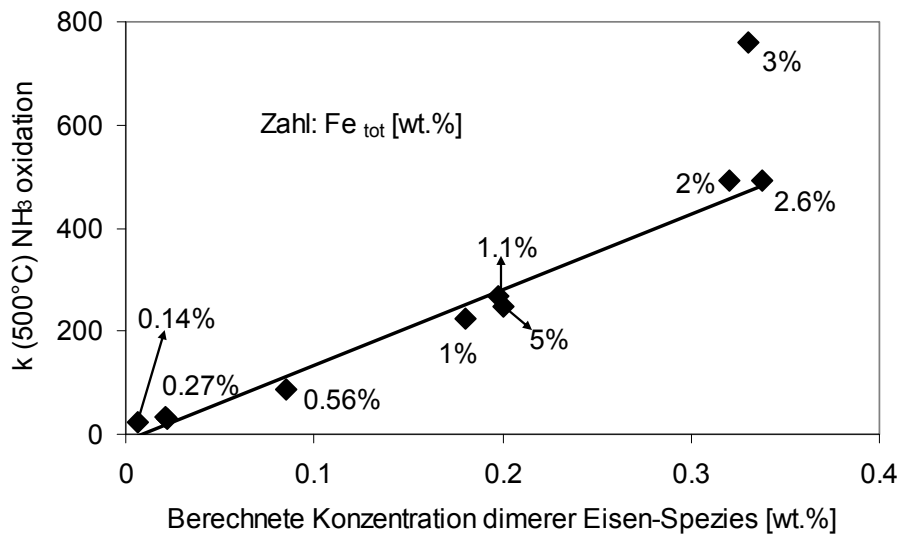


Abbildung 6.12. Nach Gleichung 3.7 berechnete Gleichgewichtskonstanten als Mass für die NH_3 -Oxidationsaktivität in Abhängigkeit der Konzentration geclusterter Eisen-Spezies. Der Wert für die Probe mit 3% Eisen wurde als Ausreisser behandelt.

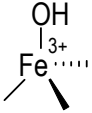
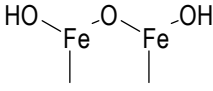
Es ist vernünftig anzunehmen, dass höher geclusterte Spezies bei höheren Temperaturen ebenfalls aktiv werden, was auch aus der Oxidationsaktivität von Fe_2O_3 -Partikeln

unterschiedlicher Grösse in Abb. 6.5 hervorgeht. Die Aktivität bei $T > 500\text{ °C}$ folgt hier der umgekehrten Reihenfolge der Grösse der Partikel.

Werden die Daten in Abb. 6.12 mit den errechneten Konzentrationen der dimeren Eisen-Spezies in Tabelle 5.1 kombiniert, so lässt sich der TOF-Wert für die NH_3 -Oxidation auf Eisen-Dimeren bei 500 °C am genauesten aus den Proben mit $\text{Fe}/\text{Al} = 0.08, 0.15$ und 0.16 zu $69 \pm 13\text{ s}^{-1}$ abschätzen (Tabelle 6.3). Der angegebene Fehler entspricht der Standardabweichung der für die Kalkulation verwendeten Werte.

Tabelle 6.3

Überblick über die NH_3 -Oxidationsaktivität der verschiedenen Eisen-Spezies.

Temperatur	Isolierte Spezies	Dimere Spezies	Oligomere Spezies	Partikel
			$\text{Fe}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ $x \geq 3$	Fe_2O_3
200-300 °C	-	-	-	-
300-500 °C	-	TOF = $69 \pm 13\text{ s}^{-1}$ (500 °C)	-	-
> 500 °C	Aktiv	Aktiv	Aktiv	Aktiv

6.4.3 Erklärung der beobachteten SCR-Aktivitätsmuster in Abhängigkeit des Austauschgrades

Auf Basis der gefundenen Resultate kann das beobachtete SCR-Aktivitätsmuster in Abb. 6.1 erklärt werden. Bei Temperaturen $< 350\text{ °C}$ zeigen die Katalysatoren den höchsten NO -Umsatz, welche am meisten isolierte Eisen-Spezies enthalten. Der Umsatz steigt also mit steigendem Austauschgrad und damit steigender Konzentration isolierter Eisen-Ionen an (Abb. 5.4), erreicht ein Maximum bei einem Austauschgrad von $\text{Fe}/\text{Al} \approx 0.4$ und fällt dann aufgrund sinkender Konzentration isolierter Zentren für die hoch ausgetauschte Probe mit $\text{Fe}/\text{Al} = 0.74$ wieder ab. Bei Temperaturen oberhalb 500 °C fällt der Umsatz aufgrund der Oxidation des NH_3 zu N_2 und NO in jenen Proben ab,

welche einen signifikanten Anteil geclusterter Eisen-Spezies enthalten. Da diese Reaktion durch Cluster mit geringer Nuklearität effizienter katalysiert wird, zeigt hier die Probe mit $\text{Fe/Al} = 0.74$ einen höheren NO-Umsatz als die Proben mit $\text{Fe/Al} = 0.3-0.45$. Die Proben, welche nur sehr wenige Cluster enthalten, zeigen hingegen einen stagnierenden ($\text{Fe/Al} = 0.04$) oder gar steigenden ($\text{Fe/Al} = 0.02$) NO-Umsatz.

Werden die Resultate in diesem Kapitel mit den Informationen in Abb. 5.4 verknüpft, so lässt sich erkennen, dass für Fe-ZSM-5 ($\text{Si/Al} = 14$) eine maximale Tieftemperaturaktivität theoretisch bei einem Austauschgrad von $\text{Fe/Al} = 0.4$ zu erwarten ist. Für eine maximale Hochtemperaturaktivität ($T > 500\text{ °C}$) sollte hingegen ein Austauschgrad von 0.1 nicht überschritten werden.

6.5 Schlussfolgerung

Die in Kapitel 5 berechneten Konzentrationen isolierter, di- und oligomerer Eisen-Spezies in Fe-ZSM-5 wurden mit gemessenen SCR-Aktivitäten korreliert. Die daraus gewonnen Erkenntnisse lassen verstehen, dass alle Eisen-Spezies in der SCR-Reaktion aktiv sind, deren Beitrag zum NO-Umsatz jedoch massgeblich von der Temperatur abhängt: Die Aktivität bis $T \approx 300\text{ °C}$ wird durch die isolierten Spezies bestimmt, mit steigender Temperatur werden dann zunehmend geclusterter Spezies in der umgekehrten Reihenfolge ihrer Nuklearität aktiviert und bei genügend hohen Temperaturen zeigen selbst Fe_2O_3 -Partikel einen signifikanten NO-Umsatz.

Die Oxidation von Ammoniak wird bei tiefen Temperaturen vor allem durch geclusterter Spezies mit niedriger Nuklearität bestimmt, wobei dimere Spezies bei 500 °C die höchste Aktivität zeigen. Isolierte Eisen-Ionen, höher geclusterter Spezies und Fe_2O_3 -Partikel werden erst oberhalb einer Temperatur von rund 500 °C aktiv.

Durch die Korrelation berechneter Konzentrationen mono-, di- und oligomerer Eisen-Spezies mit gemessenen NO-Umsätzen konnten Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen aufgestellt werden, wie sie bislang unter ausschliesslicher Anwendung von analytischen Methode nicht erreicht wurden. Auf Basis der gewonnen Erkenntnisse kann der

Austauschgrad für verschiedene Si/Al-Verhältnisse abgeschätzt werden, bei welchem eine maximale Selektivität bzw. Tief- oder Hochtemperaturaktivität erreicht wird.

6.6 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Dr. Izabela Czekaj für die DFT-Berechnungen bedanken.

Hydrothermale Desaktivierung von Fe-ZSM-5-Zeolithen

7.1 Einleitung

Fe-ZSM-5-Zeolithe sind aufgrund ihrer hohen Aktivität und der Möglichkeit des stark aktivitätssteigernden Einflusses von NO_2 (Fast-SCR) hochinteressante SCR-Katalysatoren, deren Einsatz jedoch bei Temperaturen oberhalb $500\text{ }^\circ\text{C}$ unter hydrothermalen Bedingungen aufgrund ihrer beschränkten Stabilität nur bedingt möglich ist [16, 96, 113, 131].

Der Mechanismus der hydrothermalen Desaktivierung ist bis heute nicht vollständig verstanden. Bekannt ist, dass bei der hydrothermalen Desaktivierung sowohl die Anzahl der Brønsted-aziden Zentren als auch jene der aktiven Eisen-Zentren reduziert wird. Der Verlust der aktiven Eisen-Zentren ist dabei auf die Migration der Eisen-Ionen mit nachfolgendem Clustern unter Bildung von inaktiven oder nur schwach aktiven FeO_x -Spezies zurückzuführen [16, 44, 165, 192, 193]. Die Migration wird durch die Anwesenheit von H_2O begünstigt, da dadurch die Mobilität der Kationen erhöht wird [165, 238]. Der Verlust der Brønsted-Azidität ist eine Folge der Dealuminierung durch die Hydrolyse der Al-O-Si-Bindung [36, 130, 188-191]. Da die hohe Stabilität der Si-O-Si-Bindung eine Hydrolyse dieser Bindung nicht wahrscheinlich macht [239], bleibt das restliche Grundgerüst des Zeolithen von einer hydrothermalen Behandlung unbeeinflusst. Generell wird angenommen, dass nur durch Protonen ladungskompensiertes Gerüst-Aluminium ausgebaut werden kann, was bedeutet, dass

die Anwesenheit Brønsted-azider Protonen die Hydrolyse überhaupt erst ermöglichen [130, 188-191, 240]. Dieser "katalytische" Effekt kann leicht erklärt werden, ruft man sich die Eigenschaften der Protonen als effiziente Hydrolysekatalysatoren bei vielen chemischen Reaktionen in Erinnerung. Resultate von Sano et al. [188] zeigen, dass die Geschwindigkeit dieser sauren Hydrolyse mit dritter Ordnung von der Anzahl der Gerüst-Aluminiumatome (bzw. der Anzahl der Protonen) abhängt und 1.5. Ordnung in Bezug auf den Wasserdampfdruck ist. Abbildung 7.1.a zeigt schematisch einen möglichen Ablauf der Dealuminierung [188].

Obschon sowohl die Dealuminierung als auch die Eisen-Migration ausgiebig untersucht wurden, ist bis heute unklar, wie beide Effekte die hydrothermale Desaktivierung beeinflussen und welche Verbindung zwischen beiden Prozessen besteht. Viele Forschungsgruppen nahmen bis dato an, dass in der NH_3 -SCR von NO Brønsted-azide Zentren benötigt werden, um den Ammoniak zu binden und unter Bildung von NH_4^+ zu aktivieren [36, 37, 41, 87, 170]. Konsequenterweise wurde argumentiert, dass ein Verlust Brønsted-azider Gruppen eine Desaktivierung des Katalysators zur Folge haben muss. Auf der anderen Seite lassen im Rahmen dieser Arbeit gewonnene Resultate (siehe Kapitel 4) und auch jüngere Arbeiten der Forschungsgruppe um Grünert [172] erkennen, dass Brønsted-azide Gruppen höchstens eine aktivitätssteigernde Wirkung haben oder gar unwichtig sind. Des weiteren ist allgemein akzeptiert, dass die auf den Eisen-Zentren ablaufende Oxidation des NO zu NO_2 der geschwindigkeitslimitierende Schritt innerhalb der SCR-Reaktion darstellt [22, 36, 41, 59, 60, 195] (siehe auch Kapitel 1). Damit bestimmt die Aktivität der Metall-Ionen die Katalysator-Aktivität (siehe Kapitel 6) und dementsprechend ist auch zu erwarten, dass der *direkte* Grund einer Desaktivierung die Migration der Metall-Ionen aus dem Ionenaustauschzentrum darstellt.

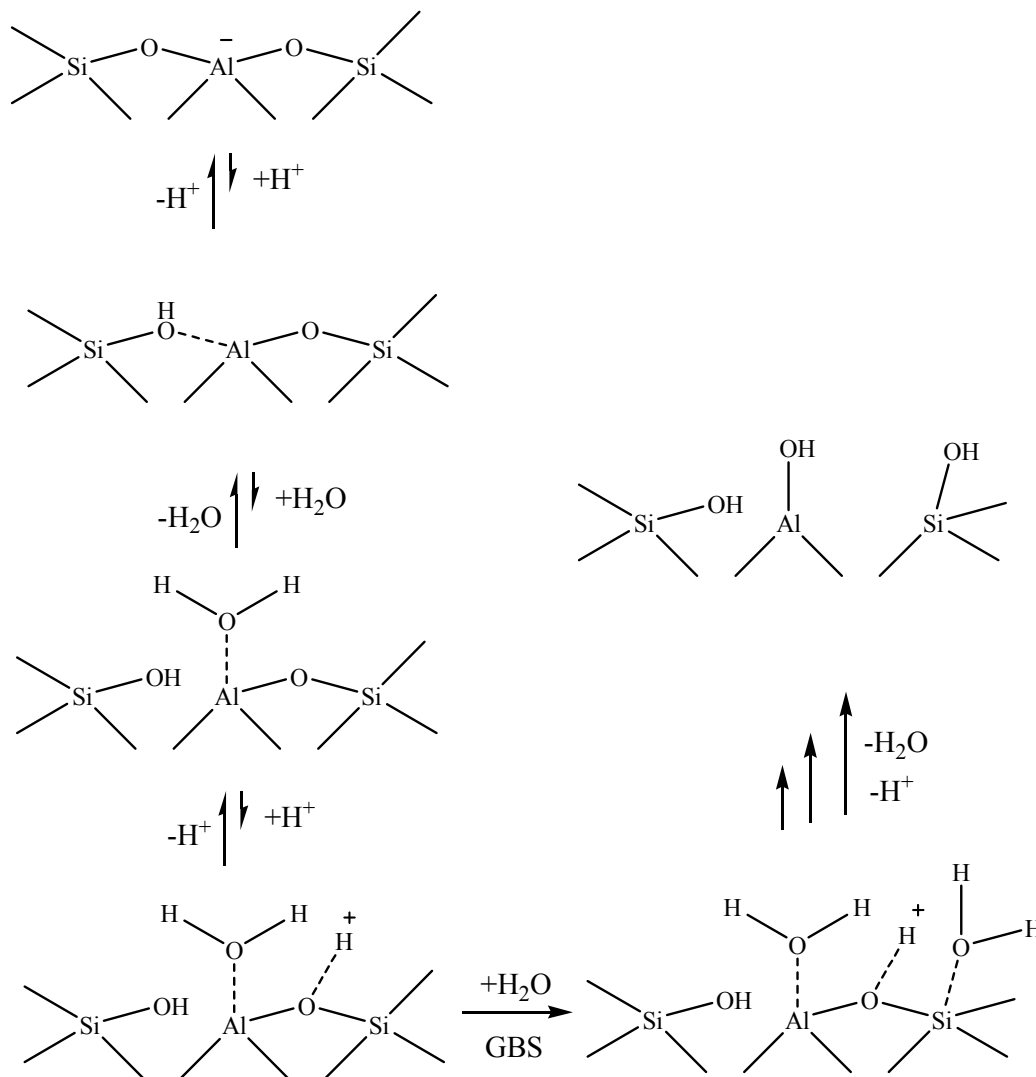


Abbildung 7.1. Schema eines möglichen Ablaufs der Dealuminierung [188].

Resultate in Kapitel 4 als auch andere Messungen unserer Gruppe untermauern diese Schlussfolgerung. Sie machen klar, dass die erniedrigte SCR-Aktivität hydrothermal gealterter Fe-ZSM-5-Proben vor allem auf die erniedrigte Oxidationsaktivität, bedingt durch die Eisenmigration, und nicht auf die verminderte Brønsted-Azidität zurückzuführen ist [16, 193, 241]. Daher muss zur Stabilisierung eines Katalysators gegenüber einer hydrothermalen Alterung das Metall-Ion in seiner Ionenaustausch-Position stabilisiert werden. Allerdings lassen Resultate von Rahkamaa-Tolonen et al. [36] erkennen, dass sich die SCR-Aktivität eines metallausgetauschten Zeolithen nach einer hydrothermalen Alterung vor allem dann auf einem hohen Niveau stabilisieren

lässt, wenn dessen Brønsted-Azidität ebenfalls hoch bleibt. Dies mag dadurch erklärt werden, dass eine Dealuminierung die Eisen-Migration begünstigt, weil dadurch die Anzahl jener Zentren vermindert wird, welche die Kationen stabilisieren [240]. Des weiteren ist bekannt, dass unter hydrothermalen Bedingungen kationische Al-Verbindungen entstehen, [182, 242], welche unter Umständen in der Lage sind, die Metall-Ionen aus ihren Ionenaustauschplätzen zu verdrängen. Beide Annahme decken sich mit der Vermutung von Tanabe et al. [243], dass es bei einer hydrothermalen Alterung zuerst zu einer Dealuminierung kommt, und sich darauf die Migration des Eisens anschliesst. Auch Krishna and Makkee [131] postulierten, dass der Migration von Eisen-Ionen im Fe-ZSM-5 die Dealuminierung des Zeolith-Gerüsts vorausgeht. Es ist offensichtlich, dass beide Prozesse während einer hydrothermalen Desaktivierung ablaufen, wobei unklar bleibt, wie und ob sich diese zwei Prozesse gegenseitig beeinflussen.

Das Ziel dieses Kapitels ist es, gemessene NO-Umsätze von frischen und gealterten Fe-ZSM-5-Proben mit NMR-, H-TPR-, DRIFT-, XANES-, BET- und UV/VIS-Daten zu korrelieren und daraus Rückschlüsse über die Vorgänge bei der hydrothermalen Alterung zu gewinnen. Besondere Aufmerksamkeit wird dabei der Frage geschenkt, ob, und wenn wie, die Dealuminierung und der Verlust Brønsted-azider Zentren den Verlust der SCR Aktivität beeinflussen.

7.2 Experimenteller Teil

7.2.1 Proben Präparation

Um den Einfluss der Brønsted-Azidität auf die hydrothermale Desaktivierung zu untersuchen, wurden Proben mit ähnlichem Eisengehalt aber unterschiedlicher Brønsted-Azidität hergestellt. In zwei Katalysatoren wurde die Azidität vermindert, indem zuvor hydrothermal leicht gealtertes H-ZSM-5-Ausgangsmaterial ausgetauscht wurde. Die Katalysatoren wurde als Fe-ZSM-5(0.04)* (H-ZSM-5 gealtert bei 650 °C, 1.5 h, 10% H₂O) und Fe-ZSM-5(0.10)* (H-ZSM-5 gealtert bei 650 °C, 0.5 h, 10% H₂O) bezeichnet. Der Katalysator Na-Fe-ZSM-5(0.36) wurde hergestellt, indem ein Na-ZSM-

5-Zeolith mit 8 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in Anwesenheit von 8 g NaCl unter Stickstoff ausgetauscht wurde. Die Präparation von H-ZSM-5-Proben, welche mit Fe_2O_3 -Partikeln unterschiedlicher Grösse beschichtet wurden (9 nm, 22 nm bzw. 45-63 μm), ist im Abschnitt 2.1.3 beschrieben. Die übrigen verwendeten Fe-ZSM-5-Proben wurden bereits im Kapitel 5 beschrieben. Über die Präparation informiere man sich dort, die Details der Herstellung sind in Kapitel 2.1 zu finden.

Die Alterung der Proben erfolgte bei 650 °C für 0.5, 1, 2, 4 und 8 h bzw. bei 800 °C für 8 h in einem Muffelofen in einer Atmosphäre mit 20% O_2 und 10% H_2O bei einem Gasfluss von 4 L/min. Einen Überblick über die verwendeten Proben gibt Tabelle 7.1.

7.2.2 Aktivitätsmessungen und Katalysator-Charakterisierung

Aktivitätsmessungen wurden analog der Beschreibung in Abschnitt 2.2 durchgeführt. ^{29}Si - und ^{27}Al -MAS-NMR-Experimente, die Temperatur programmierte Reduktion mit Wasserstoff (H-TPR), DRIFT-, UV/VIS- und BET-Messungen wurden gemäss der Beschreibung in Kapitel 2 durchgeführt. Hierbei ist anzumerken, dass für die UV/VIS-Messungen ein neues Varian Spektrometer Carry 4000 anstatt dem Carry 500 verwendet wurde. XANES (X-ray absorption near edge spectra) *in-situ*-Messungen wurden an der SLS-Beamline am PSI durchgeführt. Die Röntgen-Absorptionsspektren wurden entweder mit einem Transmissions- oder Fluoreszenzdetektor unter der Verwendung eines Si-(111)-Monochromators gemessen. Im Fluoreszenz-Modus fand ein Ge-Fluoreszenz-Detektor (Canberra) oder ein Si-Detektor (Ketec) Verwendung. Die Messungen wurden mit ~30mg Zeolithpulver der Siebfraktion 100-150 μm durchgeführt, welches in eine im Luftstrom beheizbaren Quarz-Kapillare gefüllt wurde. Alle Messungen wurden im Gasfluss (10 ml/min) bestehend aus 0.5.% NO und 0.5% NH_3 in N_2 durchgeführt.

7.3 Resultate

7.3.1 Katalytische Aktivität

Die Katalysator-Desaktivierung ist eines der Hauptprobleme beim Einsatz von metallausgetauschten Zeolithen in Abgasnachbehandlungssystemen im Automobilssektor. In der vorliegenden Arbeit wurde die SCR-Aktivität von frischen und bei 650 °C bzw. bei 800 °C gealterten Fe-ZSM-5-Proben gemessen. Um den Einfluss der Brønsted-Azidität auf die Desaktivierung unter hydrothermalen Bedingungen zu untersuchen, wurden auch Proben mit ähnlichen Eisen-Gehalten aber unterschiedlicher Azidität untersucht. Dabei wurde die Azidität mittels zweier Strategien vermindert, und zwar der hydrothermalen Alterung von H-ZSM-5 mit nachfolgendem Eisen-Austausch und der Vergiftung der aziden Zentren mittels Natrium-Ionen. Eine Übersicht über die Charakterisierung der Proben gibt Tabelle 7.1. Obschon ein Teil der Proben bereits in früheren Kapiteln Verwendung gefunden hat, werden hier für einen bequemen Vergleich alle Proben in Tabelle 7.1 und z.T. auch in den Graphen aufgeführt.

Abbildung 7.1.a zeigt NO-Umsätze der H-ZSM-5-Probe, von drei Proben mit reduzierter Brønsted-Azidität, nämlich Na-Fe-ZSM-5(0.36), Fe-ZSM-5(0.04)* und Fe-ZSM-5(0.10)*, sowie von sechs Proben mit unterschiedlichen Austauschgraden. Die Probe Na-Fe-ZSM-5(0.36) zeigt einen erstaunlich niedrigen NO-Umsatz verglichen mit der Probe Fe-ZSM-5(0.39) mit ähnlichem Austauschgrad, was mit einer niedrigeren Geschwindigkeit der Rück-Oxidation des Fe^{2+} zu Fe^{3+} erklärt wird: Torre-Abreu et al. [244] konnten zeigen, dass die Cu-Ionen im Cu-Na-MOR leichter reduziert werden, als jene im Cu-H-MOR. Delahay et al. [59] wiederum zeigten, dass unter SCR Bedingungen das Eisen vorwiegend als Fe^{2+} vorliegt (was im Einklang mit den EXAFS Resultaten in Abb.7.10 steht) und die Rück-Oxidation des Fe^{2+} zu Fe^{3+} der geschwindigkeitsbestimmende Schritt darstellt. Die restlichen Katalysatoren zeigen bei Temperaturen unter 350 °C steigende NO-Umsätze mit steigendem Austauschgrad. Bemerkenswerterweise sinken die NO-Umsätze mit steigender Eisen-Konzentration, was auf die mit der SCR-Reaktion konkurrierenden Ammoniakoxidation nach Reaktion 1.38 bzw. 1.39 zurückzuführen ist.

Tabelle 7.1

Proben-Charakteristik.

Katalysator (Fe/Al)	Fe (wt%) ¹⁾	DRIFTS Brønsted- Azidität relativ zu H-ZSM-5	²⁹ Si-NMR		TPR H ₂ /Fe	BET- Fläche [m ² /g]
			Fläche -106 ppm Bande (Si(3Si,1Al))	Fläche -113 ppm Bande (Si(4Si,0Al))		
Frische Proben						
H-ZSM-5		1				393
Fe-ZSM-5(0.04)	0.27	0.86			2)	
Fe-ZSM-5(0.04)*	0.27	0.22			2)	
Fe-ZSM-5(0.08)	0.57	0.83			2)	
Fe-ZSM-5(0.10)*	0.69	0.34			2)	
Fe-ZSM-5(0.15)	1	0.79			2)	
Fe-ZSM-5(0.3)	2	0.52	12.8	25.4	2)	355
Fe-ZSM-5(0.39)	2.7	0.39			2)	
Fe-ZSM-5(0.45)	3				2)	
Fe-Na-ZSM-5(0.36), Na/Al = 0.25	2.4 Na: 0.7	0.30				
Bei 650 °C gealtert						
Fe-ZSM-5(0.3), 650 °C, 0.5 h	2	0.18	8.2	31.3	0.56	
Fe-ZSM-5(0.3), 650 °C, 1 h	2	0.12	6.9	34.7	0.56	
Fe-ZSM-5(0.3), 650 °C, 2 h	2	0.03	4.8	36	0.56	355
Fe-ZSM-5(0.3), 650 °C, 4 h	2	0.009	4.9	36.5	0.53	
Fe-ZSM-5(0.3), 650 °C, 8 h	2	0.007	3.7	37.2	0.56	346
Bei 800 °C gealtert						
Fe-ZSM-5(0.04), 800 °C, 8 h	0.27				4)	
Fe-ZSM-5(0.08), 800 °C, 8 h	0.57				0.52	
Fe-ZSM-5(0.15), 800 °C, 8 h	1				0.37	
Fe-ZSM-5(0.3), 800 °C, 8 h	2	0.006	0.7	38.7	0.59	328
Fe-ZSM-5(0.45), 800 °C, 8 h	2.7				0.5	
Fe ₂ O ₃ -Partikel, 45-63 µm ³⁾	1.4				1.5	
Fe ₂ O ₃ -Partikel, ≈ 22 nm ³⁾	2.8				1.6	
Fe ₂ O ₃ -Partikel, ≈ 9 nm ³⁾	0.2				1.5	

¹⁾ Fe-Gehalt gemessen mit ICP-AES.²⁾ Nicht analysierbar, siehe Text.³⁾ Auf ZSM-5 aufgetragen.⁴⁾ Nicht analysierbar aufgrund der zu kleinen Peakfläche.

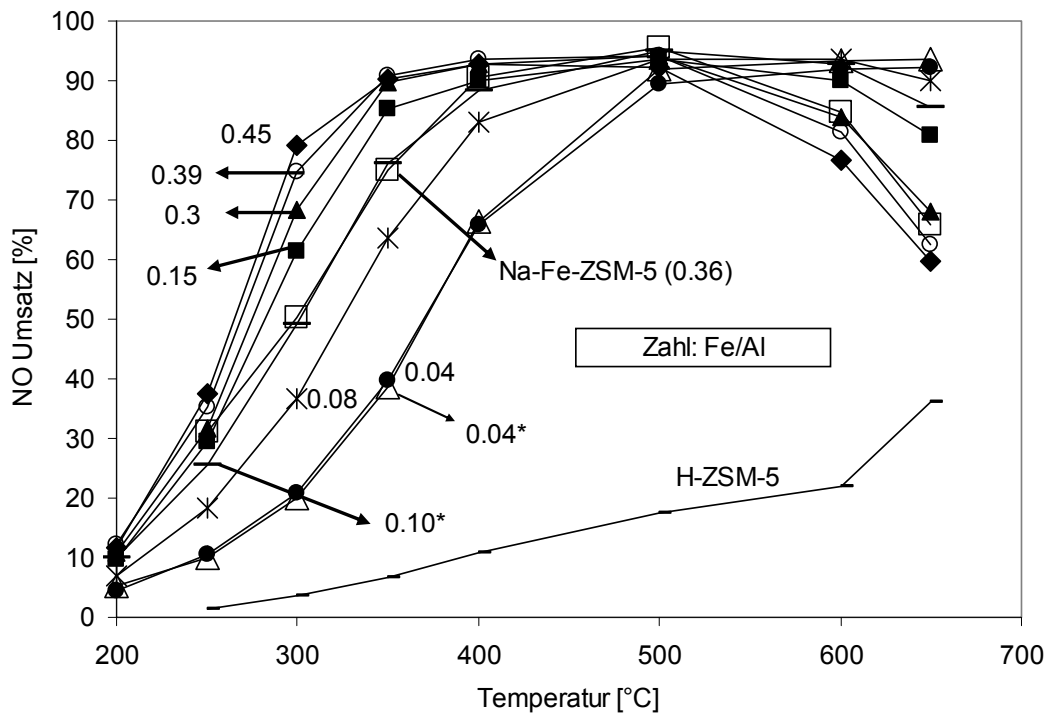


Abbildung 7.1.a. NO-Umsatz der H-ZSM-5-Probe, sechs Proben mit unterschiedlichen Austauschgraden und drei Proben mit reduzierter Brønsted-Azidität: Na-Fe-ZSM-5(0.36), Fe-ZSM-5(0.04)* und Fe-ZSM-5(0.10)*. Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO, 1000 ppm, NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, Rest N₂. GHSV = 52'000 h⁻¹.

In Abbildung 7.1.b ist die NH₃-Oxidation der Katalysatoren in Abbildung 7.1.a zu finden³. In Analogie zum NO-Umsatz zeigt auch die Na-Fe-ZSM-5(0.36)-Probe einen niedrigeren NH₃-Umsatz verglichen mit der Probe Fe-ZSM-5(0.39). Wie in Kapitel 6 bereits ausführlich dargelegt wurde, lässt sich das beobachtete Reaktionsmuster der übrigen Proben dadurch erklären, dass bis zu einer Temperatur von 500 °C vor allem dimere Eisenspezies die Oxidation von NH₃ katalysieren.

³ Obschon die NH₃-Oxidationsaktivität der meisten Proben in Abbildung 6.4 bereits dargestellt wurde, sind in dieser Abbildung für einen bequemen Vergleich nochmals alle Proben aufgetragen.

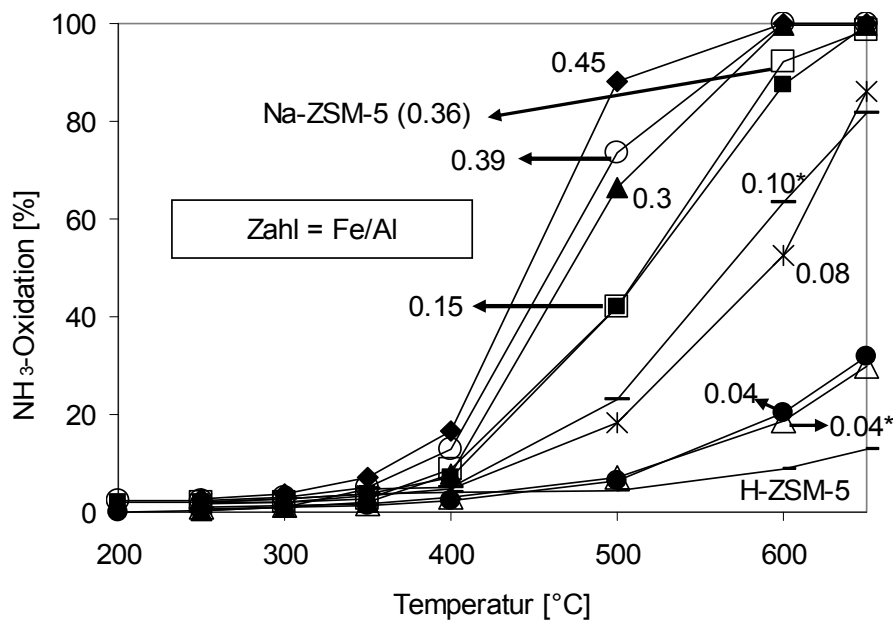


Abbildung 7.1.b. NH_3 -Umsatz der H-ZSM-5-Probe, sechs Proben mit unterschiedlichen Austauschgraden und drei Proben mit reduzierter Brønsted-Azidität: Na-Fe-ZSM-5(0.36), Fe-ZSM-5(0.04)* und Fe-ZSM-5(0.10)*. Reaktionsbedingungen: 1000 ppm, NH_3 , 10% O_2 , 5% H_2O , Rest N_2 . GHSV = 52'000 h^{-1} . Hauptprodukt: N_2 . Nebenprodukt: NO (wird erst ab einer Temperatur von rund 500 °C in signifikanten Mengen gebildet).

In Abb. 7.1.c sind NO-Umsätze der Proben in Abb. 7.1.a nach einer hydrothermalen Alterung bei 800 °C aufgetragen. Alle Proben zeigen einen signifikant erniedrigten NO-Umsatz, wobei die Proben mit $\text{Fe}/\text{Al} = 0.45$, 0.3 und 0.15 die gleiche Aktivität bis zu einer Temperatur von 350 °C aufweisen. Bei $T \geq 500$ °C zeigen die Katalysatoren mit einem höheren Austauschgrad einen erhöhten Umsatz, was vermutlich auf eine höhere Konzentration von FeO_x -Clustern mit schwacher SCR-Aktivität zurückgeführt werden kann. Die erhöhte Aktivität der gealterten Katalysatoren bei $T > 600$ °C verglichen zur frischen Proben wird auf die im Vergleich zur SCR-Aktivität sehr schnell absinkende NH_3 -Oxidation (Abbildung 7.1.d) zurückgeführt, welche im frischen Katalysator mit der SCR konkurriert. Interessanterweise zeigen die Katalysatoren mit $\text{Fe}/\text{Al} = 0.08$ und 0.04 eine erheblich erniedrigte Stabilität bzw. SCR-Aktivität über den gesamten Temperaturbereich, was eine Destabilisierung der Proben durch sehr geringe Eisengehalte vermuten lässt.

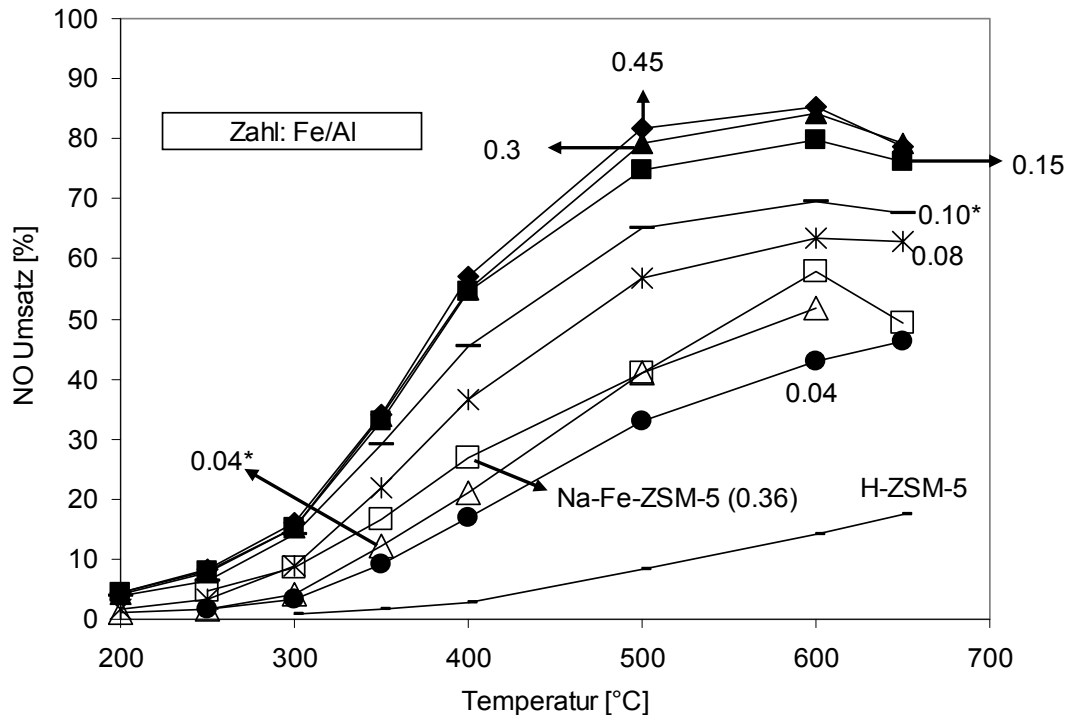


Abbildung 7.1.c. NO-Umsatz von bei 800 °C für 8 h gealterten Proben: H-ZSM-5, sechs Proben mit unterschiedlichen Austauschgraden und drei Proben mit reduzierter Brønsted-Azidität (Na-Fe-ZSM-5(0.36), Fe-ZSM-5(0.04)*, Fe-ZSM-5(0.10)*). Reaktionsbedingungen 1000 ppm NO, 1000 ppm, NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, Rest N₂. GHSV = 52'000 h⁻¹.

In Abb. 7.1.c wird des Weiteren der NO-Umsatz von Proben mit ähnlichem Austauschgrad aber unterschiedlicher Brønsted-Azidität nach der hydrothermalen Alterung miteinander verglichen. Die Brønsted-Azidität dieser Proben wurde mit DRIFT-Spektroskopie bestimmt (Tabelle 7.1) und betragen relativ zu H-ZSM-5 89% für Fe-ZSM-5(0.04) bzw. 22% für Fe-ZSM-5(0.04)*, 83% für Fe-ZSM-5(0.08) bzw. 35% für Fe-ZSM-5(0.10)* und 39% für Fe-ZSM-5(0.39) bzw. 30% für Na-Fe-ZSM-5(0.36). Die Probe Fe-ZSM-5(0.10)* zeigt einen NO-Umsatz, welcher zwischen der Probe mit Fe/Al = 0.8 und 0.15 liegt, was weder eine starke Stabilisierung noch Destabilisierung durch Brønsted-azide Protonen wahrscheinlich macht. Die Probe Fe-ZSM-5(0.04)* zeigt einen erhöhten NO-Umsatz verglichen zur Probe Fe-ZSM-5(0.04), was auf eine leichte Stabilisierung durch Brønsted-azide Protonen bei sehr niedrigen Austauschgraden hindeutet. Die Probe Na-Fe-ZSM-5(0.36) zeigt einen stark reduzierten NO-Umsatz verglichen zur Probe Fe-ZSM-5(0.39), was auf eine starke Destabilisierung

der Eisen-Ionen durch eine Vergiftung der Brønsted-aziden Protonen durch Na hinweist, was im Kontrast zu Resultaten von Pieterse et al. [240].

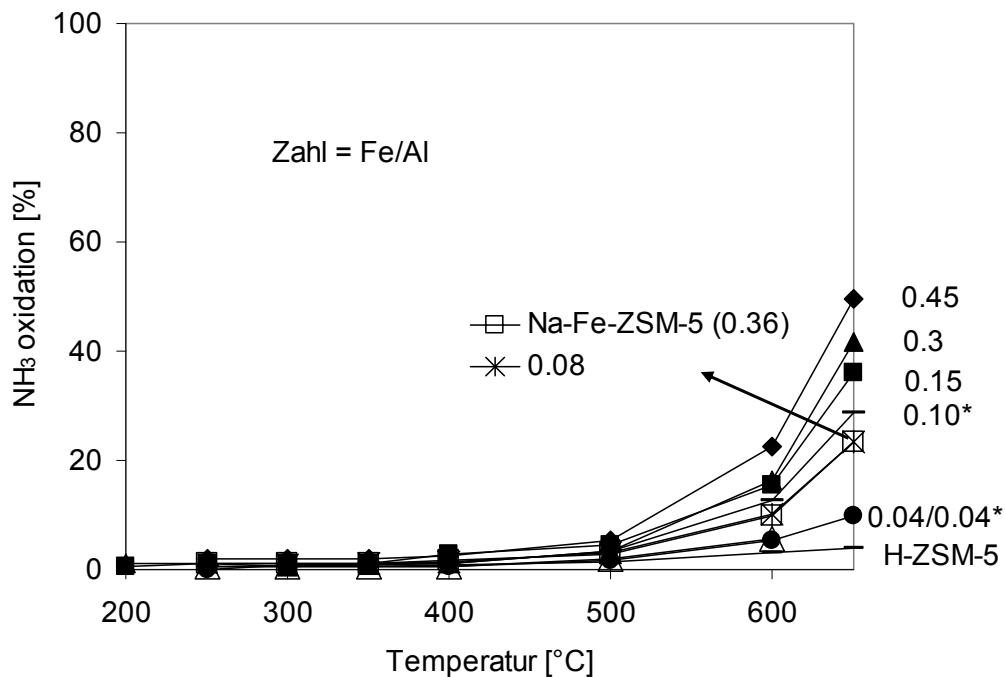


Abbildung 7.1.d. NH_3 -Umsatz von bei 800 °C für 8 h gealterten Proben: H-ZSM-5, sechs Proben mit unterschiedlichen Austauschgraden und drei Proben mit reduzierter Brønsted-Azidität (Na-Fe-ZSM-5(0.36), Fe-ZSM-5(0.04)*, Fe-ZSM-5(0.10)*). Reaktionsbedingungen: 1000 ppm, NH_3 , 10% O_2 , 5% H_2O , Rest N_2 . GHSV = 52'000 h^{-1} . Hauptprodukt: N_2 . Nebenprodukt: NO (wird erst ab einer Temperatur von rund 500 °C in signifikanten Mengen gebildet).

Um den Mechanismus der hydrothermalen Alterung näher zu untersuchen, wurde die Fe-ZSM-5(0.3)-Probe unter moderaten Bedingungen bei 650 °C für 0.5, 1, 2, 4 bzw. 8 h gealtert (Abb. 7.2.a). Die Probe verliert bei $T \leq 350$ °C während der ersten 4 h sehr schnell an Aktivität, gefolgt von einem weniger deutlich ausgeprägten Aktivitätsverlust zwischen 4 und 8 h. Die Hochtemperaturaktivität ist leicht erhöht im Vergleich zur frischen Probe, was analog zur Interpretation in Abbildung 7.1.c mit der im Vergleich zur SCR-Aktivität sehr viel schneller sinkenden NH_3 -Oxidationsaktivität (Abb. 7.2.b) erklärt werden kann.

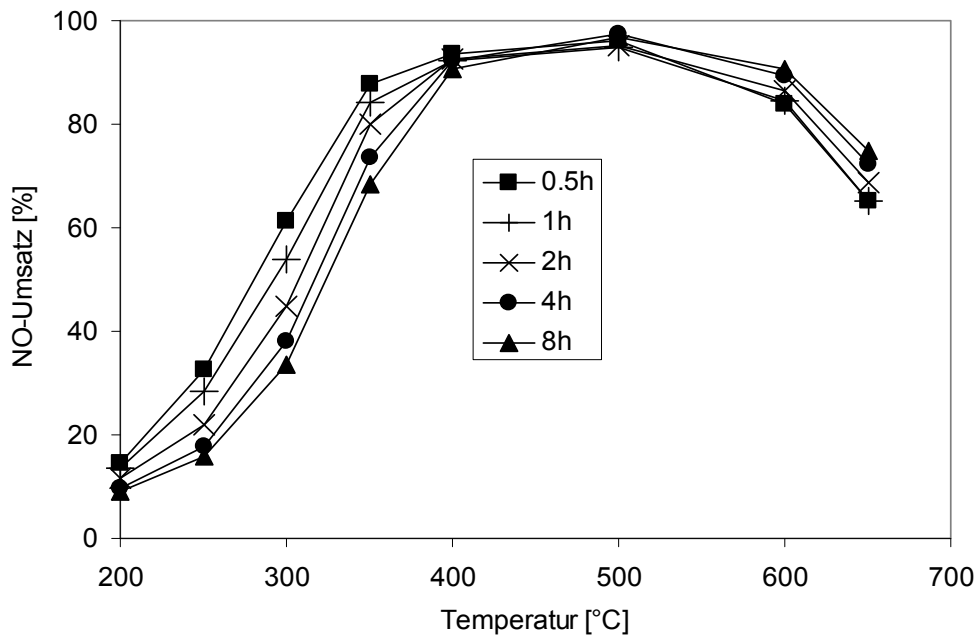


Abbildung 7.2.a. NO-Umsatz der Fe-ZSM-5(0.3)-Probe gealtert bei 650 °C für 0.5, 1, 2, 4 und 8 h. Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO, 1000 ppm, NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, Rest N₂. GHSV = 52'000 h⁻¹.

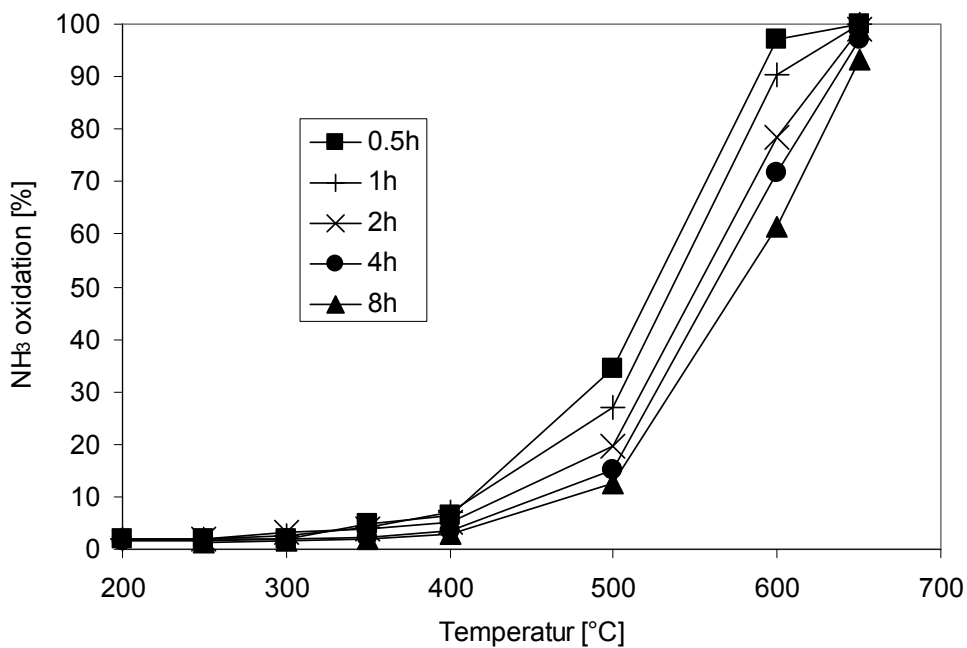


Abbildung 7.2.b. NH₃-Umsatz einer Fe-ZSM-5(0.3)-Probe gealtert bei 650 °C für 0.5, 1, 2, 4 und 8 h. Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, Rest N₂. GHSV = 52'000 h⁻¹. Hauptprodukt: N₂. Nebenprodukt: NO (wird erst ab einer Temperatur von rund 500 °C in signifikanten Mengen gebildet).

Wie bereits im Kapitel 4 ausführlich dargelegt wurde, ist die SCR-Aktivität eines Fe-ZSM-5 Katalysators unabhängig von seiner Azidität. Überdies lässt Abb. 7.1.b erkennen, dass die Brønsted-aziden Protonen vermutlich nicht benötigt werden, um den Ammoniak hinsichtlich einer Oxidation mit Sauerstoff nach Reaktion 1.38 oder 1.39 zu aktivieren. Somit kann die Geschwindigkeit beider Reaktionen als näherungsweise unabhängig von der Azidität betrachtet werden und ist folglich nur abhängig von der Anzahl aktiver Eisen-Zentren. Wie aus Kapitel 6 bekannt ist, wird die SCR-Aktivität bei 250 °C vorwiegend durch monomere und jene der NH₃-Oxidation bei 500 °C vorwiegend durch dimere Eisen-Spezies bestimmt. Damit kann aus den NO- bzw. NH₃-Umsätzen bei den entsprechenden Temperaturen auf die Konzentration der monomeren bzw. dimeren Eisen-Spezies geschlossen werden. Wie in Kapitel 3 dargelegt wurde, kann die SCR-Aktivität, ausgedrückt als Geschwindigkeitskonstante k , aus den NO-Umsätzen über Gleichung 3.7 berechnet werden. Eine kinetische Studie von Long und Yang [245] zeigte, dass die NH₃-Oxidationsreaktion 1. Ordnung in NH₃ ist. Womit auch hier die Aktivität über Gleichung 3.7 berechnet werden kann.

In Abb. 7.3 ist der Verlauf der SCR- und NH₃-Oxidationsaktivität als Funktion der Alterungszeit bei 650 °C zu sehen (die Aktivitäten nach einer Alterung bei 800 °C sind als Werte in der Graphik zu finden). Unter der Annahme, dass sich nur die Anzahl der aktiven Eisen-Zentren jedoch nicht deren Natur verändert, entsprechen die relativen k -Werte der relativen Konzentration der jeweiligen Spezies. Es ist zu erkennen, dass die dimeren Eisenspezies wesentlich stärker unter der Alterung als die isolierten Eisen-Ionen leiden, was durch Resultate in der Literatur bestätigt wird [166, 246].

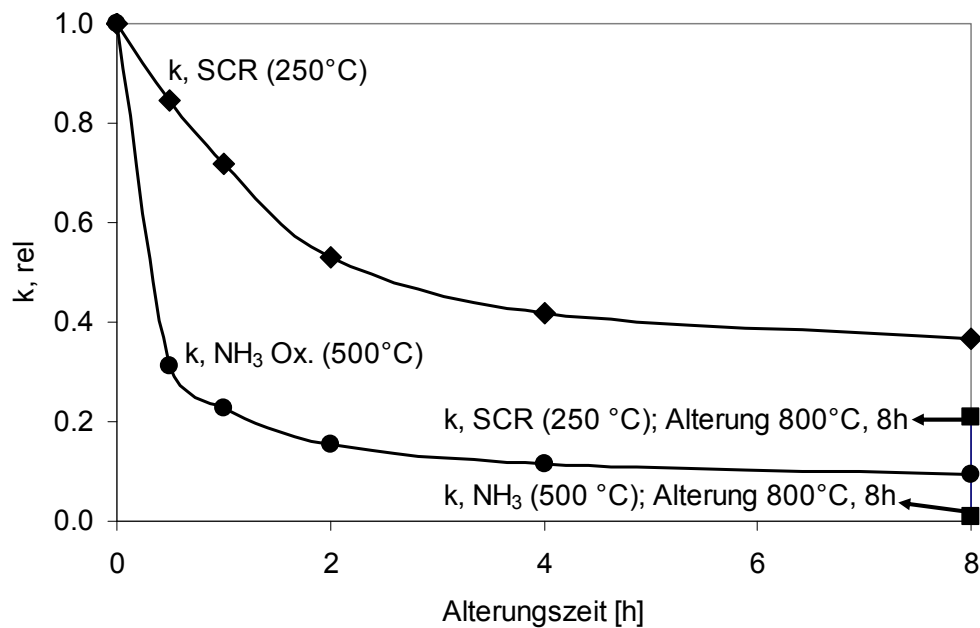


Abbildung 7.3. Geschwindigkeitskonstanten für die SCR-Reaktion bei 250 °C und NH₃-Oxidation bei 500 °C als eine Funktion der Alterungszeit bei 650 °C.

7.3.2 DRIFT-Messungen

Um den Verlauf der Brønsted-Azidität während der Alterung zu verfolgen, wurden DRIFT-Messungen der frischen (Abb. 4.2 und 7.4.a) und gealterten Proben (Abb. 7.4.b) durchgeführt. Über einen Vergleich der Flächen der bei 3610 cm⁻¹ gemessenen Banden der Fe-ZSM-5-Proben und von H-ZSM-5 wurde die relative Konzentration der Brønsted-aziden Gruppen, ausgedrückt als H/Al, berechnet. Aus den DRIFT-Messungen kann die Menge an aus dem Gerüst ausgetragenen Al-Atome berechnet werden, welche ein Brønsted-azides Proton tragen (Abb. 7.5). Hierzu wurde eine absolute Konzentration Brønsted-azider Protonen in der H-ZSM-5 Probe von 0.95 mol/kg angenommen (siehe Kapitel 4).

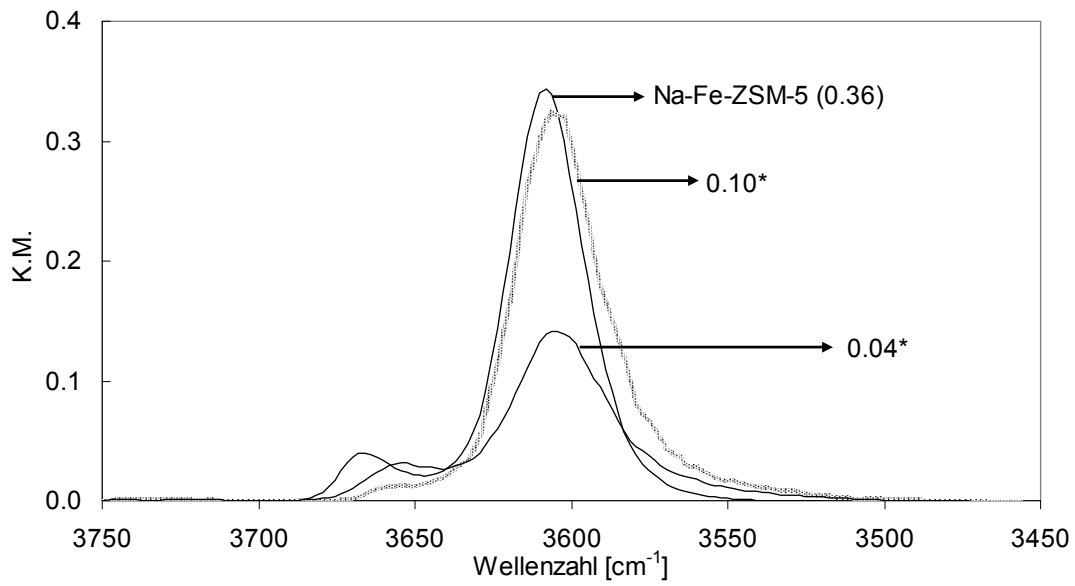


Abbildung 7.4a. FTIR-Spektren von Fe-ZSM-5-Proben mit reduzierter Brønsted-Azidität: Na-Fe-ZSM-5(0.36), Fe-ZSM-5(0.04)* und Fe-ZSM-5(0.10)*.

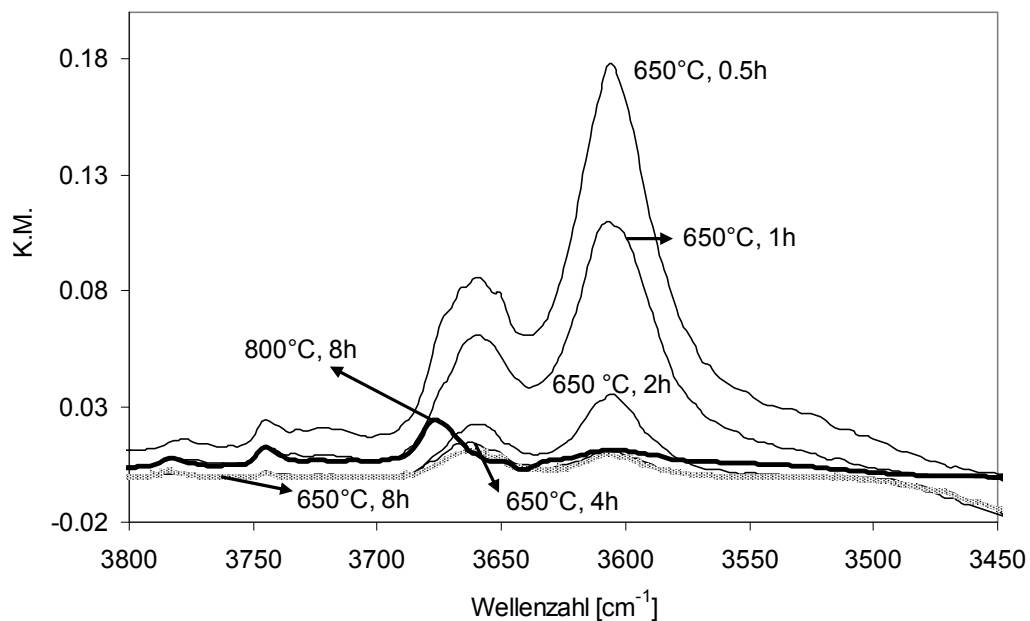


Abbildung 7.4.b. FTIR-Spektren von Fe-ZSM-5(0.3)-Proben, gealtert bei 650 °C für 0.5, 1, 2, 4 und 8 h bzw. bei 800 °C für 8 h (die Proben nach der Alterung bei 650 °C für 4 h bzw. 8 h überlagern stark, so dass die einzelnen Spektren nicht voneinander unterschieden werden können).

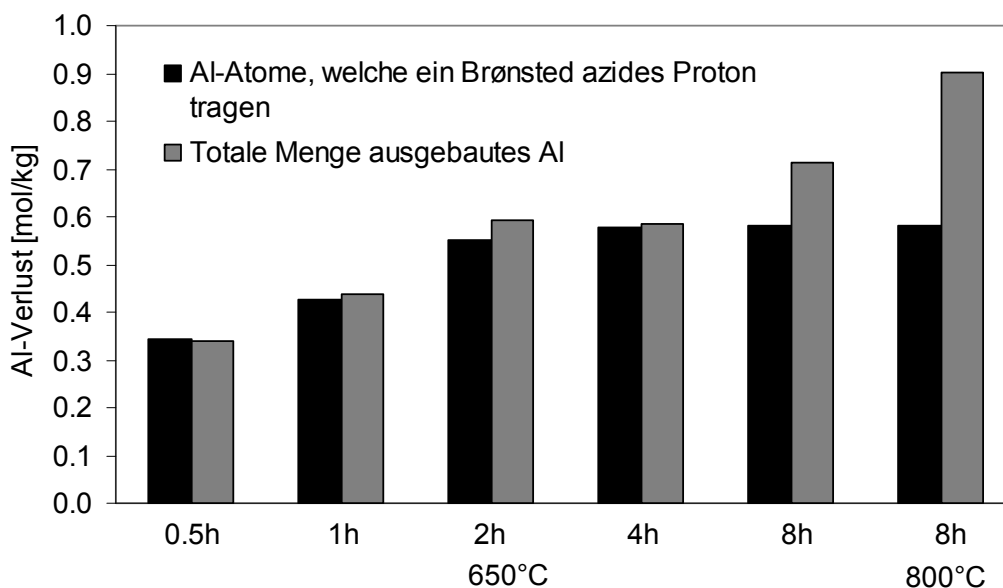


Abbildung 7.5. Totale Menge Al-Atome, welche aus dem Gerüst ausgebaut wurden (gemessen über ^{29}Si -NMR-Spektroskopie) und die Menge Al-Atome, welche aus dem Gerüst ausgebaut wurden und ein Brønsted-azides Proton tragen (gemessen mit FTIR-Spektroskopie) für Fe-ZSM-5(0.3), gealtert bei 650 °C für 0.5, 1, 2, 4 und 8 h bzw. bei 800 °C für 8 h.

7.3.3 ^{27}Al - ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie

Um den Dealuminierungsprozess zu verfolgen, wurden ^{27}Al -MAS-NMR- und ^{29}Si -MAS-NMR-Messungen durchgeführt. Abbildung 7.6.a zeigt ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von H-ZSM-5 und Fe-ZSM-5(0.3) im frischen Zustand und nach einer Alterung bei 650 °C für 0.5, 1, 2, 4 und 8 h bzw. nach 800 °C für 8 h. Die Resonanz bei 54 ppm bzw. 0 ppm ist auf tetraedrisch (Gerüst-Al) bzw. oktaedrisch koordiniertes Aluminium (Nichtgerüst-Al) zurückzuführen [150]. Das Spektrum des frisch ausgetauschten Fe-ZSM-5(0.3) zeigt einen Peak bei 0 ppm, was auf eine leichte Dealuminierung durch den Austauschprozess hindeutet. Die relative Intensität der Bande bei 54 ppm ist für Fe-ZSM-5 im Vergleich zu H-ZSM-5 erniedrigt, was auf eine Störung der Resonanz des Al-Kernes durch die räumliche Nähe der ungepaarten Elektronen des Eisens zurückzuführen ist [150]. Der zunehmend kleiner werdende Peak der Resonanz bei 54 ppm mit steigender Alterungszeit in Abbildung 7.6.a illustriert, dass es bei der Alterung zum Ausbau von Aluminium aus dem Gerüst kommt. Ferner ist zu erkennen, dass der

Peak bei 54 ppm zunehmend nach rechts verschoben und verbreitert wird, während der Peak bei 0 ppm nicht signifikant an Intensität gewinnt. Die Verschiebung und Verbreiterung des Peaks kann dabei mit der Bildung von verschiedenen unstrukturierten Al-Verbindungen mit vier-, fünf- oder sechsfacher Koordination erklärt werden, was einen breiten Peak zwischen 30 bis 60 ppm zur Folge hat [247, 248]. Da die Summe der Peakflächen signifikant sinkt, werden offenbar auch stark strukturell gestörte "NMR-unsichtbare" Al-Verbindungen verschiedener Koordination gebildet. Da die totale Al-Intensität nicht mehr länger mit dem Al-Gehalt korreliert, scheint die Verwendung der ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie zur Quantifizierung der Dealuminierung ungeeignet.

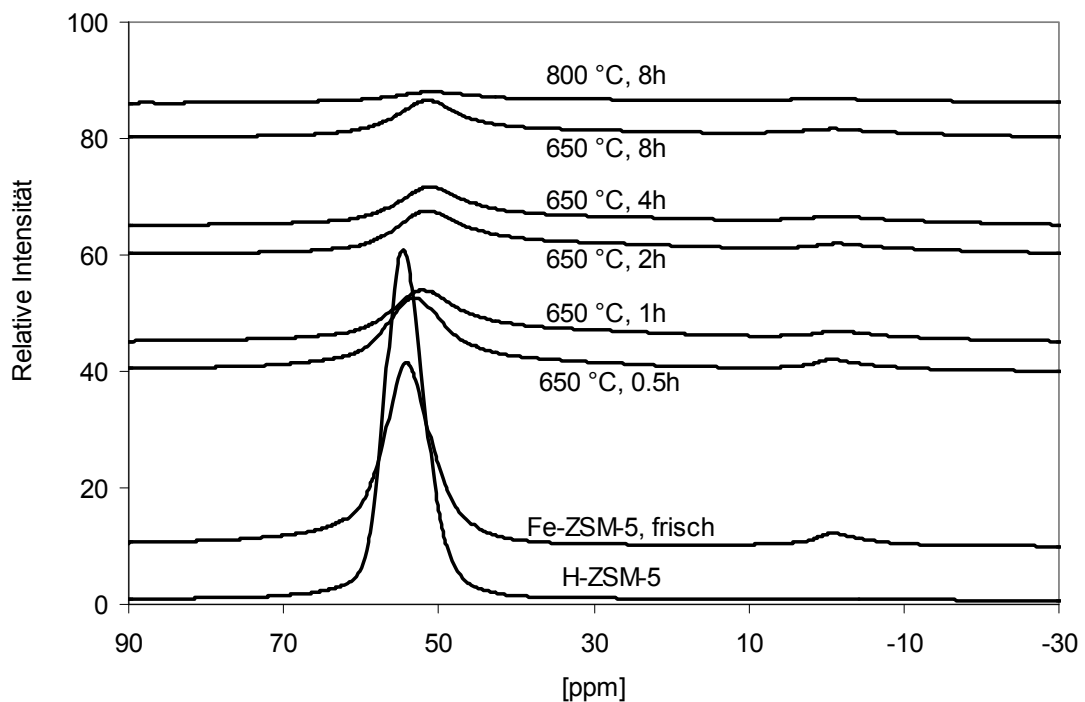


Abbildung 7.6.a. ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von Fe-ZSM-5(0.3) in frischem Zustand und nach einer Alterung bei 650 °C für 0.5, 1, 2, 4 und 8 h und bzw. bei 800 °C für 8 h

Abb. 7.6.b zeigt die ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren von H-ZSM-5 und Fe-ZSM-5(0.3) im frischen Zustand und nach einer Alterung bei 650 °C für 0.5, 1, 2, 4 und 8 h bzw. nach 800 °C für 8 h. Die Resonanz bei -113 ppm und die Schulter bei rund -115 ppm (nur klar bei der NH_4 -ZSM-5-Probe sichtbar) wird auf Si-Atome zurückgeführt, welche in

der ersten Koordinationsschale nur Si-Atome als Nachbarn haben [Si(4Si,0Al)] [148, 149]. Die Schulter bei rund -106 ppm kann hingegen mit der Anwesenheit von Si(3Si,1Al)-Einheiten erklärt werden, also Si-Atome, die ein Al-Atom in ihrer direkten Nachbarschaft beherbergen [148, 149]. Das Fehlen eines Signals bei ca. -100 ppm zeigt, dass in allen Proben Si(3Si,1OH)-Struktureinheiten fehlen [149], was wiederum darauf hindeutet, dass beim Altern entstehende Silanol-Nester, also HO-Si(OSi)₃-Strukturen, gleich wieder zu Si(OSi)₄ ausheilen, indem sie z.B. mit anderen Silanolen unter Abspaltung von Wasser reagieren [249]. Signale mit einer chemischen Verschiebung von unter -100 ppm, verursacht durch Si(2Si,2Al)-Strukturen, fehlen ebenfalls, was uns zeigt, dass Si-Atome mit benachbarten Al-Atomen (Al-O-Si-O-Al) in diesem Zeolithen nicht in signifikanter Konzentration vorkommen [148, 149]. Dies offenbart, dass der Hauptteil der sich nahe stehenden Al-Atome aus [Al-O-(Si-O)₂-Al]-Sequenzen gebildet wird oder an gegenüberliegenden Wänden im Porensystem lokalisiert sind.

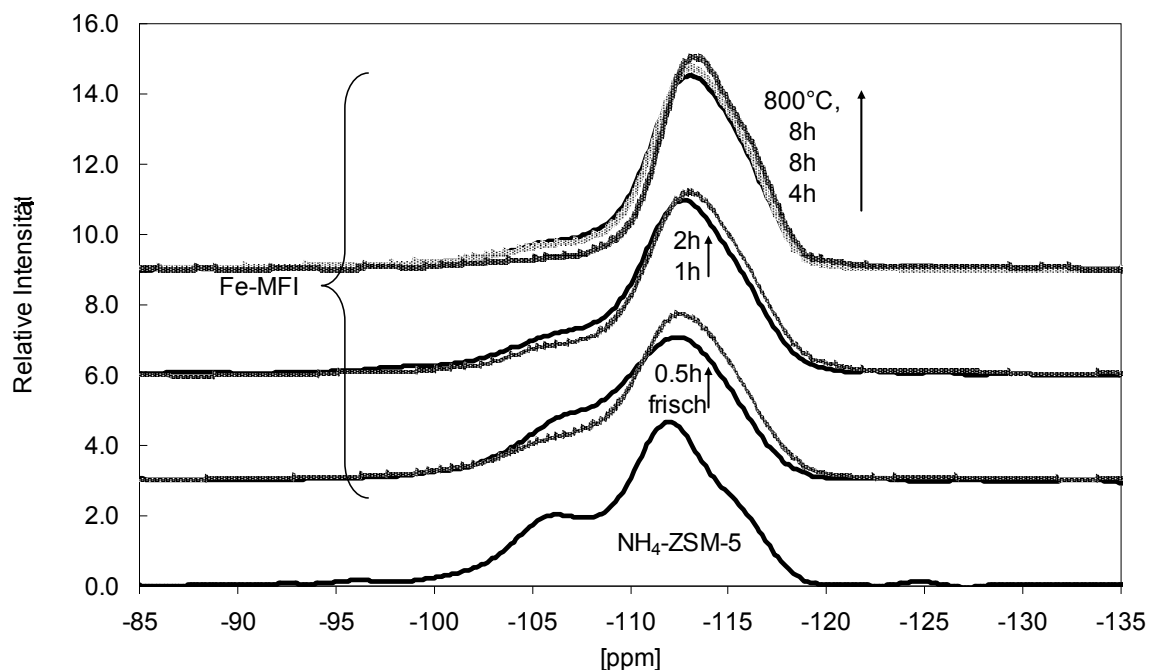


Abbildung 7.6.b. ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren von Fe-ZSM-5(0.3) im frischen Zustand und nach einer Alterung bei 650 °C für 0.5, 1, 2, 4 und 8 h und bzw. bei 800 °C für 8 h.

Abbildung 7.6.b offenbart, dass aufgrund der Dealuminierung während des Alterungsprozesses der Peak bei -113 ppm auf Kosten des Peaks bei -106 ppm zunehmend an Intensität gewinnt. Um zwischen Gerüst- und Nichtgerüst-Aluminium unterscheiden und damit den Ausbau von Al quantifizieren zu können, wurden die beiden Peaks unter der Annahme einer gemischten Lorentz/Gauss-Verteilung und einer fixen Halbwertsbreite dekonvuliert (Daten nicht gezeigt). Die Peak-Simulation erfolgte mit Hilfe der Solver-Funktion in MS Excel unter Minimierung der Quadratsumme der Residuen zwischen gemessenen und berechneten Spektren. Tabelle 7.1 zeigt die so erhaltenen Flächen und offenbart, dass die totale Fläche der Signale bei -106 ppm und -113 ppm eine konstante Fläche von 40 ± 2 aufweisen, was einen relativ kleinen Fehler bei der Quantifizierung vermuten lässt. Mit den relativen Flächen des Signals bei -106 ppm in Tabelle 7.1 wurde die totale Menge an ausgebautem Aluminium berechnet (Abb. 7.5) unter der Annahme einer Konzentration der Brønsted-aziden Protonen von 0.95 mol/kg für H-ZSM-5.

7.3.4 H-TPR

Durch die Temperatur Programmierter Reduktion mit Wasserstoff (H-TPR) sollten Informationen über die Natur der gebildeten Fe-Cluster gewonnen werden. In Abb. 7.7 werden die TPR-Profile von frischen mit bei 800 °C (8 h) gealterten Fe-ZSM-5-Proben mit unterschiedlichen Austauschgraden verglichen. Interessanterweise zeigt keine der frischen Proben bis $T = 900$ °C ein Signal, was auf die Abwesenheit einer Fe-Spezies hindeutet, welche mit H_2 reduziert werden kann. Eigentlich sollten Fe^{3+} -Spezies in Ionenaustauschpositionen bei relativ niedrigen Temperaturen reduziert werden können, während die Reduktion von Fe^{2+} zu Fe^0 erst ab $T > 1000$ °C passiert [151, 152]. Vor diesem Hintergrund müssten die Resultate in Abb. 7.7 dahingehend interpretiert werden, dass in den frischen Proben nach einer Vorbehandlung bei 550 °C in einer Atmosphäre mit 20% Sauerstoff der grösste Teil des Eisens als Fe^{2+} vorliegt, was im starken Kontrast zur Literatur [62, 130] aber auch den XAS Resultaten in Abb. 7.10 steht. Eine mögliche aber nicht zufriedenstellende Erklärung bietet sich auf Basis der Resultate von Joyner und Stockenhuber an [151], die über ein stark verbreitetes H-TPR-

Profil für Fe-ZSM-5 berichtet. Es wäre also denkbar, dass eine starke Verbreiterung des H-TPR-Signals dieses verschwinden lässt. Auch eine Reduktion der Eisen-Spezies durch Wasserstoff bei $T < 50^\circ\text{C}$ erscheint fragwürdig, kann aber nicht gänzlich ausgeschlossen und sollte bei Gelegenheit untersucht werden.

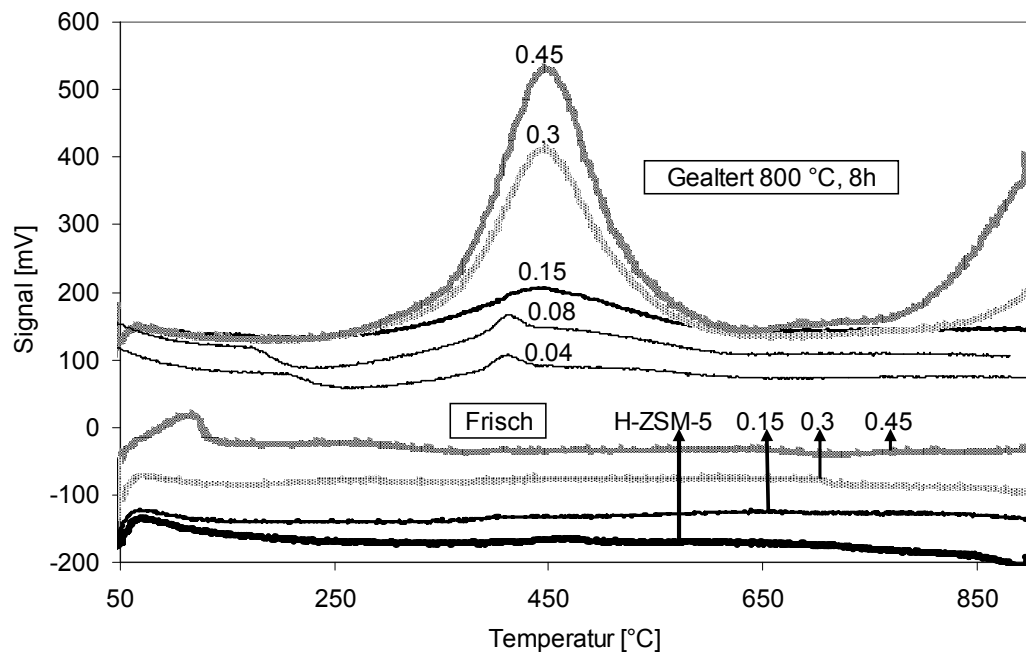


Abbildung 7.7. H-TPR-Profile von Fe-ZSM-5-Proben mit unterschiedlichen Austauschgraden im frischen und gealterten Zustand (800 °C, 8 h). Bedingungen: 10% H₂, Heizrampe 20 °C/min.

Alle gealterten Proben zeigen einen Reduktionspeak bei ca. 450 °C, wobei die Proben mit Fe/Al = 0.3 und 0.45 ein zusätzliches Signal bei $T > 800^\circ\text{C}$ zeigen. Die H₂/Fe-Verhältnisse des Tieftemperatur-Signals (Tabelle 7.1) betragen rund 0.5 für alle Katalysatoren, was zeigt, dass bei 450 °C die Reduktion von Fe³⁺ zu Fe²⁺ abläuft (unter der Annahme, dass sich nach dem Altern alles Eisen durch H₂ reduzieren lässt). Nach Apostolescu et al. [250] lässt sich dieser Reduktionspeak auf die Bildung kleiner Eisenoxid-Cluster zurückführen. Der Hochtemperaturpeak der Proben mit Fe/Al = 0.45 und 0.3 lässt sich hingegen mit der Reduktion von Fe²⁺ zu Fe⁰ in Fe_xO_y-Clustern erklären, welche grössere als jene in den andere Proben sind und sich dadurch leichter reduzieren lassen [132]. In Proben mit Fe/Al < 0.3 bilden sich daher nur kleine Cluster

aus, von welchen in der Tat bekannt ist, dass sie sich mit Wasserstoff auch bei sehr hohen Temperaturen (1000 °C) nur schwer zu Fe^0 reduzieren lassen [133]. Ein Vergleich der H-TPR-Profile in Abb. 7.7 und Abb. 7.8 macht des Weiteren klar, dass die gebildeten Cluster < 9 nm gross sein müssen: Die H-TPR-Profile von H-ZSM-5 Proben, welche mit Fe_2O_3 -Partikeln unterschiedlicher Grösse beschichtet wurden (9 nm, 22 nm bzw. 43-65 μm), zeigen einen Tieftemperaturpeak bei ca. 400 °C und einen Hochtemperaturpeak bei $T < 650$ °C. Die beobachteten Reduktionspeaks lassen sich dabei mit der Reduktion von Fe_2O_3 mit H_2 entsprechend der vereinfachten Sequenz $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ erklären [62, 153], was auch durch ein H_2/Fe -Verhältnis von rund 1.5 (Tabelle 7.1) bestätigt wird. Interessanterweise verschiebt sich das Tieftemperatur-signal ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) mit kleiner werdender Partikelgrösse leicht zu niedrigerer Temperatur hin, was im Einklang mit Resultaten von Heinrich et al. steht [44]. Zusammenfassend können, basierend auf den erwähnten Literaturdaten, die beobachteten H-TPR-Muster mit der Ausbildung von Eisenoxid-Clustern während der Alterung erklärt werden, welche mit steigendem Austauschgrad grösser werden.

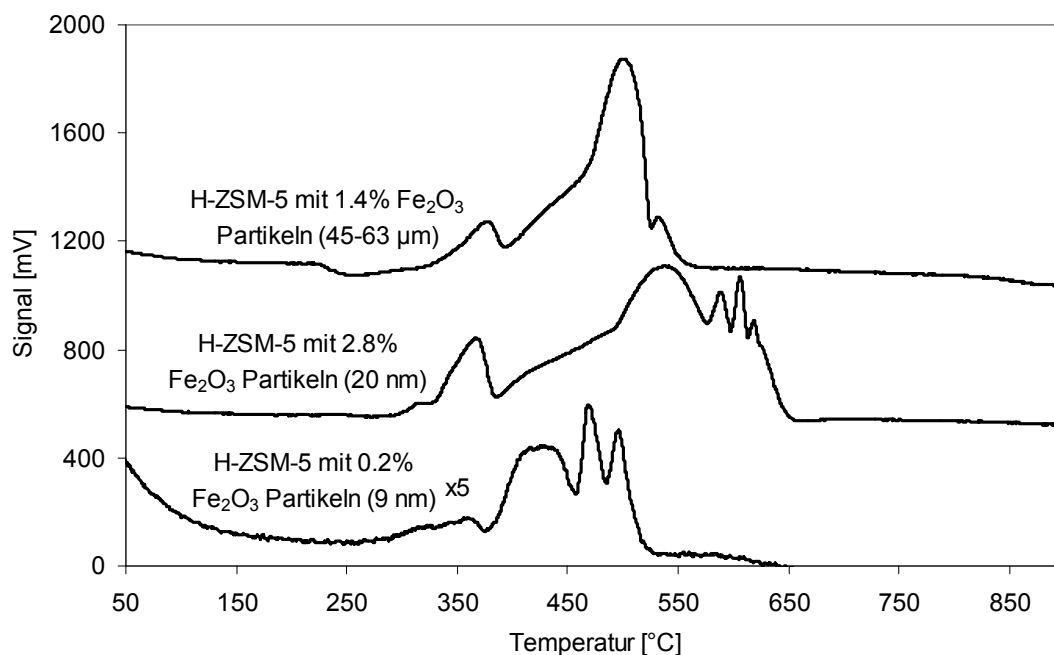


Abbildung 7.8. H-TPR-Profile von H-ZSM-5, welches mit unterschiedliche grossen Fe_2O_3 -Partikeln (siehe Text in Abbildung) beschichtet wurde. Bedingungen: 10% H_2 , Heizrampe 20 °C/min.

Die H-TPR-Profile der bei 650 °C gealterten Fe-ZSM-5(0.3)-Probe (Abb. 7.9) zeigen nur ein Tieftemperatur- aber kein Hochtemperatursignal, was in Analogie zu der Interpretation in Abb. 7.7 zeigt, dass die entstandenen Eisenoxid-Cluster relativ klein sind. Der bei einer Temperatur von 300 bis 460 °C beobachtete Tieftemperaturpeak verschiebt sich zu höherer Temperatur mit steigender Alterungszeit. Entsprechend der Auswertung in Abb. 7.7 wird dies mit der Existenz unterschiedlich grosser Cluster erklärt, welche mit zunehmender Alterung an Grösse gewinnen. Das H_2/Fe -Verhältnis liegt für alle Proben bei rund 0.6 (Tabelle 7.1). Dies zeigt, dass nun nicht nur entstandene Cluster sondern auch die in den Ionenaustauschzentren gebundenen Eisen-Ionen von Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert werden können, was mit der von Melian-Cabrera et al. [251] gefundenen Reduktionstemperatur von 350 °C für ausgetauschte Eisen-Ionen übereinstimmt.

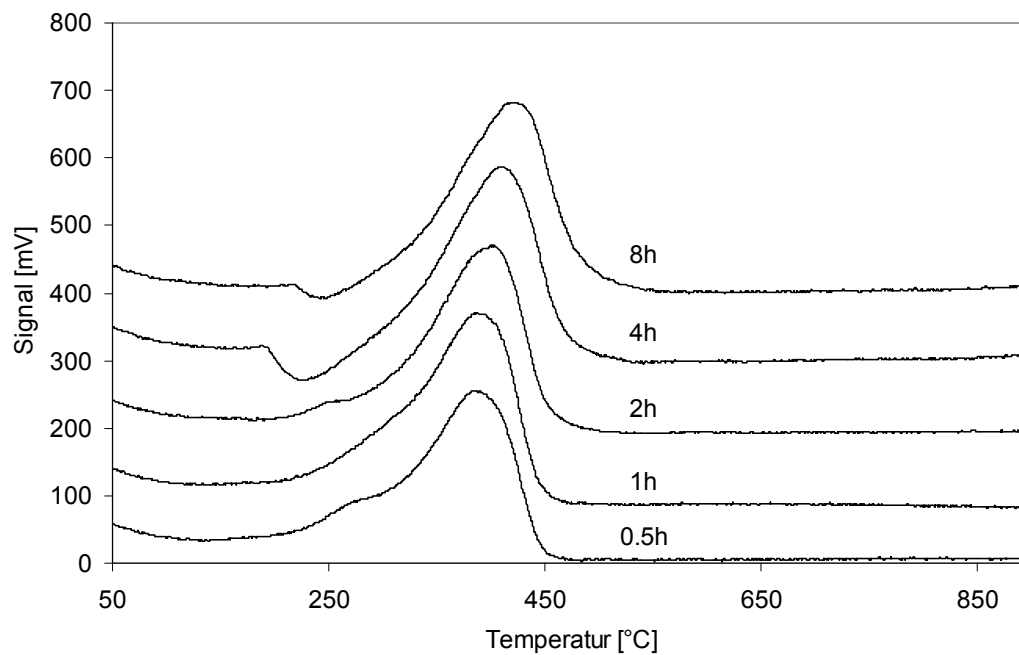


Abbildung 7.9. H-TPR-Profile von Fe-ZSM-5(0.3), gealtert bei 650 °C für 0.5, 1, 2, 4 und 8 h. Bedingungen: 10% H_2 , Heizrampe 20 °C/min.

7.4 XANES

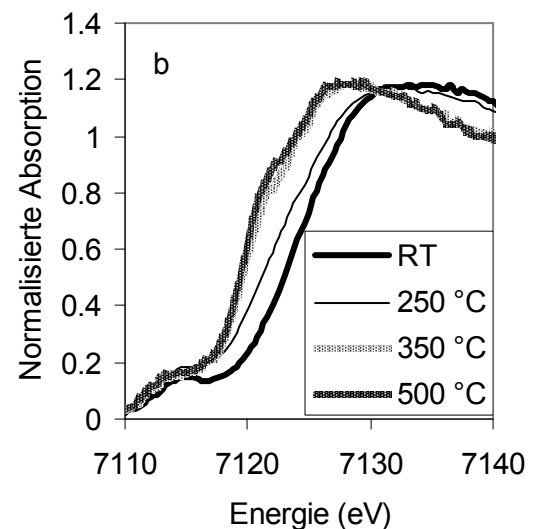
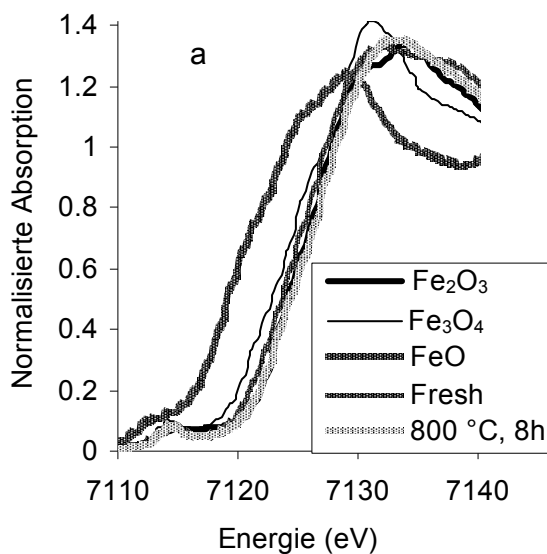
XANES (X-Ray near edge structure)-Messungen wurden durchgeführt, um den Einfluss der Temperatur auf die Oxidationszahl der Eisenspezies unter SCR-Bedingungen zu untersuchen. Zuerst wurden *Ex situ* Messungen auf der Fe K-Absorptionskante (7114 eV) von Referenzproben (FeO, Fe₂O₃ and Fe₃O₄) und einer frischen als auch gealterten Fe-ZSM-5 (0.3) Probe durchgeführt. Das dazugehörige XANES Spektrum ist in Abbildung 7.10.a. zu sehen. Wie Abb. 7.10.a zeigt, ist die Fe-K-Absorptionskante der frischen Fe-ZSM-5 Probe im Vergleich zur Fe₂O₃ Referenz nur um etwa 0.5 eV zu niedrigerer Energie hin verschoben (in der Peak-Halbwertshöhe gemessen), was zeigt, dass der grösste Teil des Eisens in der frischen Probe nach dem Kalzinieren als Fe³⁺ vorliegt.. Nach einer Alterung bei 800 °C für 8 h verschiebt sich die Absorptionskante zu höherer Energie hin, was mit der Bildung von FeO_x Clustern erklärt wurde [252].

Um den Einfluss der Alterung auf die Redox-Aktivität zu untersuchen wurden *In-situ* Messungen von frischen und gealterten Proben durchgeführt, Abb. 7.10 zeigt XANES-Spektren für eine Fe-ZSM-5 (0.3)-Probe im frischen Zustand und nach einer Alterung bei 650 °C bzw. 800 °C. Die Spektren wurden in einer reduzierenden Atmosphäre bestehend aus 0.5% NO, 0.5% NH₃ in Stickstoff bei Raumtemperatur (RT), 250 °C, 350 °C und 500 °C gemessen. Betrachten wir exemplarisch zunächst Abb. 7.10.b, so ist zu erkennen, dass sich die Absorptionskante um rund 1.5 bzw. 2 eV verschiebt, wenn die Probe von Raumtemperatur auf 250 °C bzw. von 250 °C auf 350 °C aufgeheizt wird, was mit einer Reduktion eines zunehmend grösseren Teils des Fe³⁺ zu Fe²⁺ erklärt werden kann. Mit anderen Worten heisst dies, dass mit steigender Temperatur ein zunehmend grösserer Teil des Eisens im Katalysator Redox-aktiv wird. Die Spektren bei 350 °C und 500 °C sind nahezu identisch mit dem Spektrum von FeO in Abb. 7.10.a, was zeigt, dass unter den Messbedingungen in der frischen Probe ab 350 °C so gut wie alles Eisen als Fe²⁺ vorliegt.

Alle Spektren in Abb. 7.10.a bis 7.10.d zeigen bei Raumtemperatur eine bei rund 7125 eV liegende Absorptionskante. Diese Absorptionskante verschiebt sich mit steigender Temperatur mit zunehmender Alterung immer weniger stark zu niedriger Energie hin bzw. verschiebt sich für die bei 800 °C gealterte Probe gar nicht mehr. Daraus kann

man erkennen, dass mit zunehmender Alterung ein immer kleinerer Teil des Eisen Redox-aktiv bleibt.

Sehr augenfällig ist der Unterschied der Verschiebung der Absorptionskante, wenn die Temperatur von Raumtemperatur auf 250 °C erhöht wird: Die Verschiebung wird mit zunehmender Alterung stetig kleiner, was auf eine stetig sinkende Konzentration der in diesem Temperaturfenster reduzierbaren Eisen-Spezies hindeutet. Erinnern wir uns an die Aussagen im Kapitel 6, so ist die Schlussfolgerung nahe liegend, dass dies die isolierten Eisenspezies sind. Interessanterweise zeigen Abb. 7.10.c und 7.10.d eine deutliche Kantenverschiebung bei einer Temperaturerhöhung von 350 °C auf 500 °C, welche in 7.10.b jedoch fehlt. Dies lässt darauf schließen, dass in den bei 650 °C gealterten Proben Eisen-Cluster entstanden sind, welche sich in diesem Temperaturfenster reduzieren lassen.



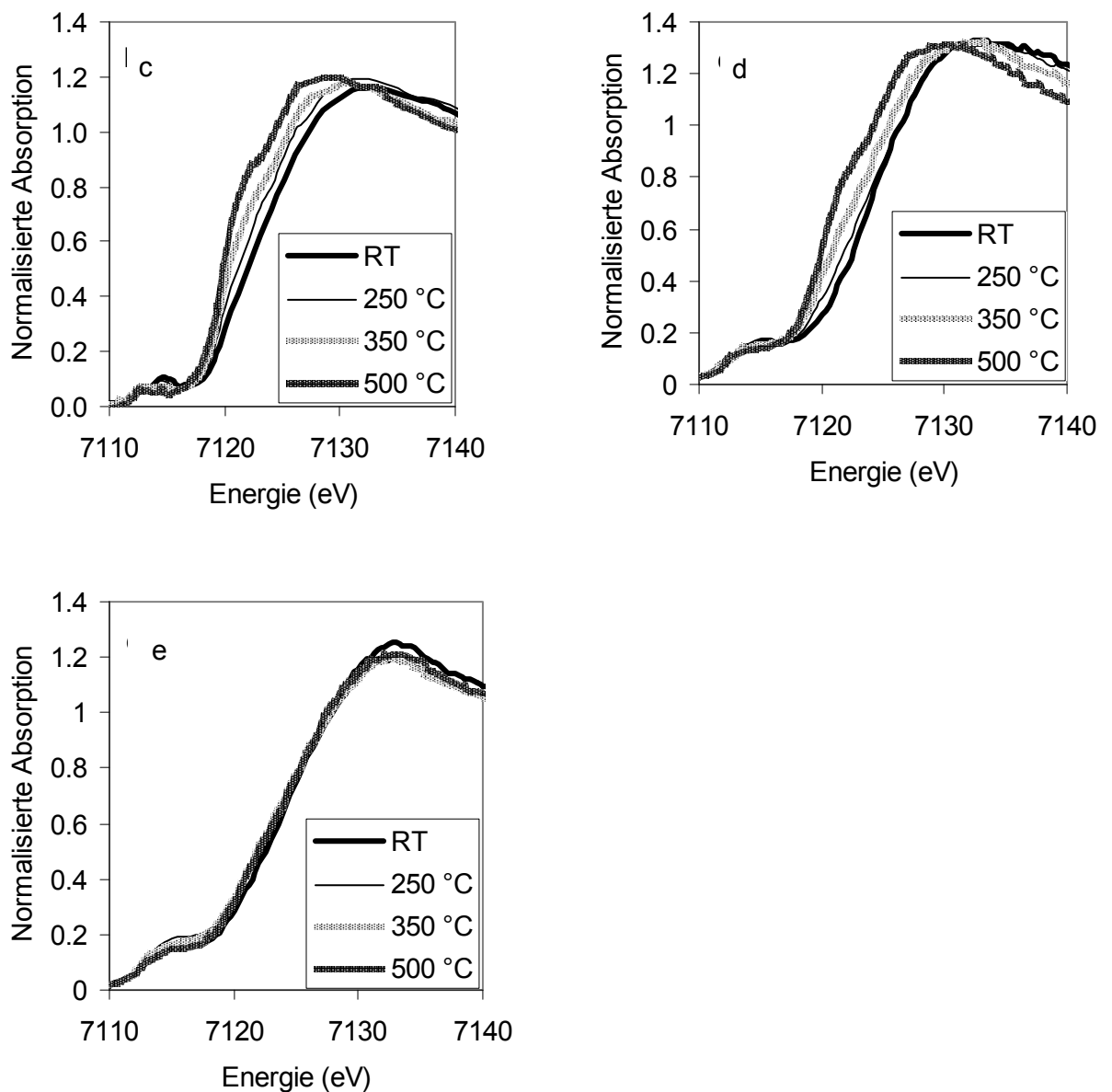


Abbildung 7.10. Fe-XANES von a) Fe_2O_3 , Fe_3O_4 und FeO (Referenzproben) und Fe-ZSM-5(0.3). b) Frisch. c) Gealtert bei 650 °C, 2 h. d) Gealtert bei 650 °C, 8 h. e) Gealtert bei 800 °C, 8 h.

7.4.1 UV/VIS-Spektroskopie

Abb. 7.11 zeigt UV/VIS-Spektren der frischen und der gealterten Fe-ZSM-5(0.3)-Probe (650 °C während 0.5, 1, 2, 4 und 8 h bzw. 800 °C für 8 h). Die Spektren wurden auf die Fläche der frischen Probe normiert, so dass die Proben untereinander besser miteinander verglichen werden können. Qualitativ lässt Abb. 7.11 erkennen, dass der Bereich des

Spektrums oberhalb 400 nm mit steigender Alterungszeit leicht an Intensität gewinnt, was auf eine Fe_2O_3 -Cluster- oder Partikelbildung hindeutet. Die quantitative Auswertung der Spektren erfolgte analog Abschnitt 5.4.2. Die Dekonvolierung der Spektren in die verschiedenen Einzelbanden ist exemplarisch nur für die frische Probe gezeigt. Da in Kapitel 5 dargelegt wurde, dass die UV/VIS-Methode entgegen der allgemeinen Auffassung nicht klar zwischen geclusteter Spezies und Fe_2O_3 -Partikel zu unterscheiden vermag, wurde aus Abb. 7.11 nur die Menge isolierter Eisen-Ionen abgeschätzt.

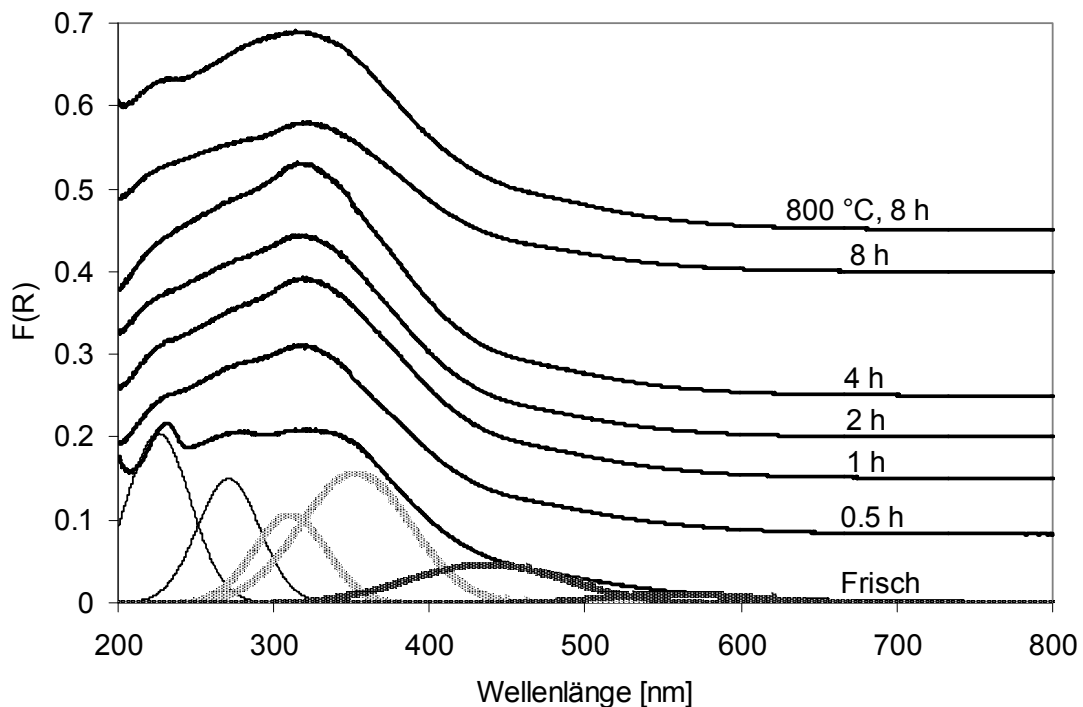


Abbildung 7.11. UV/VIS-Spektren von frischem und gealtertem Fe-ZSM-5(0.3) (650 °C während 0,5, 1, 2, 4 und 8 h bzw. 800 °C für 8 h). Die Dekonvolierung in die Einzelbanden ist exemplarisch für die die frische Probe gezeigt. Dünne schwarze Linie: monomere Fe-Spezies.

Es wurden die folgenden Konzentrationen isolierter Fe-Ionen gefunden: 39,8% (frisch), 35,6% (650 °C, 0,5 h), 34,9% (650 °C, 1 h), 36% (650 °C, 2 h), 34,6% (650 °C, 4 h), 30,6% (650 °C, 8 h) und 31,6% (800 °C, 8 h). Die ermittelten Konzentrationen scheinen unrealistisch hoch und stehen im völligen Kontrast zu den Resultaten in Abb. 7.3. Diese

Diskrepanz kann evtl. mit dem unerwartet breiten Signal für Fe_2O_3 -Partikel im Nanometer-Bereich erklärt werden, was in Abb. 7.12 gezeigt wird und im Einklang mit der Literatur steht [253]. Die Ursache für den Peak bei 250 bzw. 280 nm in den Spektren in Abb. 7.12 ist unklar. Eine, allerdings unbefriedigende, Erklärung hierfür wäre, dass während dem Kalzinieren die Fe_2O_3 -Partikel z.T. aufgebrochen wurden und sich wenige isolierte Eisen-Ionen ausbilden konnten. Was die relativ kleine Signalintensität der 22 nm Probe in Abb. 7.12 jedoch deutlich zeigt ist, dass die UV/VIS-Spektroskopie die Konzentration grosser Fe_2O_3 -Partikel offensichtlich unterschätzt, was natürlich auf die Oberflächensensitivität dieser Messmethode zurückzuführen ist.

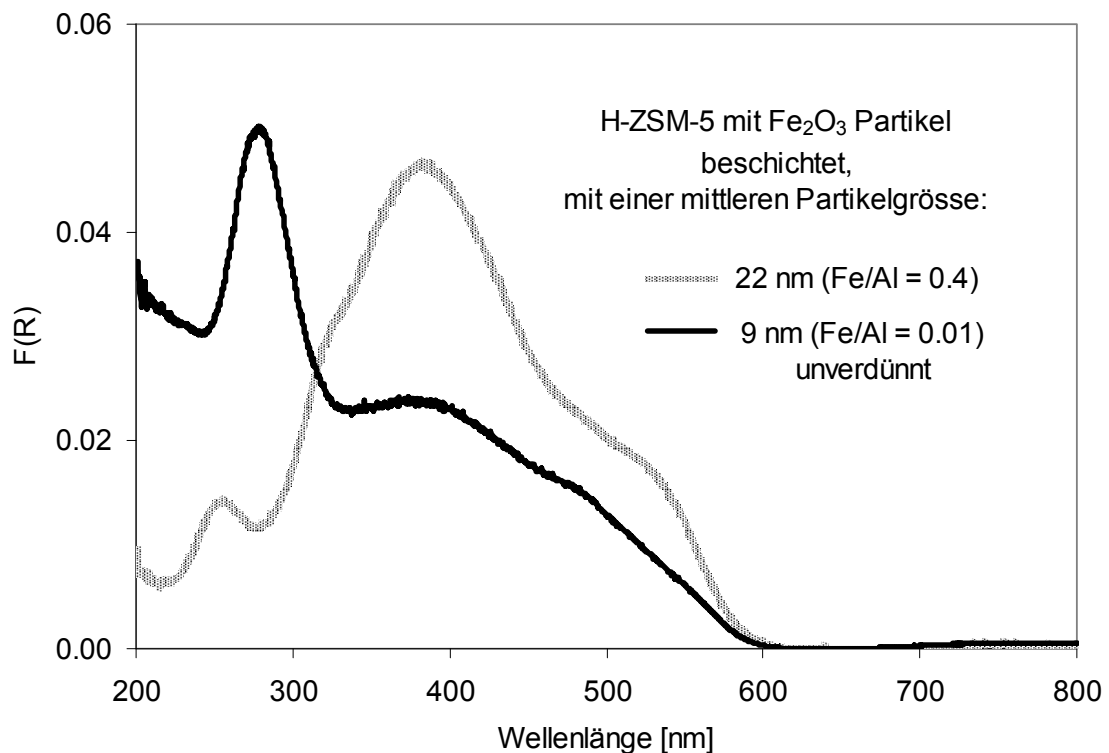


Abbildung 7.12. UV/VIS-Spektren von mit Fe_2O_3 -Partikeln beschichtetem H-ZSM-5 (mittlere Partikelgrösse 22 nm bzw. 9 nm). Der Eisengehalt nach der Verdünnung (die Probe mit 9 nm Partikeln wurde unverdünnt gemessen) ist in der Klammer angegeben.

7.4.2 BET

Die gemessenen BET-Oberflächen vor und nach der Alterung befinden sich in Tabelle 7.1. Die Oberfläche der H-ZSM-5- Probe liegt bei etwa $400 \text{ m}^2/\text{g}$, ist für den frischen Fe-ZSM-5(0.3) nur etwas kleiner ($355 \text{ m}^2/\text{g}$) und ändert sich nicht signifikant nach einer Alterung bei 650 °C für 2 h ($355 \text{ m}^2/\text{g}$) bzw. 8 h ($346 \text{ m}^2/\text{g}$). Die Alterung bei 800 °C resultiert in einer leicht erniedrigten Oberfläche von $328 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Resultate machen klar, dass die mikroporöse Struktur des Zeolithen auch nach der hydrothermalen Alterung noch intakt ist. Dies lässt sich mit der sehr stabilen Si-O-Si-Bindung erklären, welche unter diesen Bedingungen nicht hydrolysiert werden kann. Ebenso stehen die Resultate in Übereinstimmung mit Literatur-Daten, welche für hydrothermal gealterte Cu-ZSM-5-Zeolithe zeigten, dass deren Desaktivierung keinen signifikantem Zerfall des Zeolith-Gerüsts zur Folge hatte [238, 254, 255].

7.5 Diskussion

Die gewonnenen Resultate beantworten zahlreiche Fragen, die sich hinsichtlich der hydrothermalen Alterung stellen. Zunächst lassen die Daten in Abb. 7.1.c erkennen, dass für Fe-ZSM-5-Proben mit $\text{Fe}/\text{Al} \geq 0.15$ die hydrothermale Stabilität unabhängig vom Austauschgrad ist. Hinsichtlich der bei $T \leq 400 \text{ °C}$ aktiven Eisen-Spezies verändert die Alterung den Katalysator so, dass sich dabei ähnliche Eisen-Spezies in ähnlicher Konzentration ausbilden. In Kapitel 6 wurde dargelegt, dass bis 300 °C die SCR-Aktivität durch die Konzentration an isolierten Eisen-Ionen bestimmt wird. Ferner geht aus Abb. 7.3 hervor, dass die Konzentration der dimeren Eisen-Spezies vermutlich schnell gegen Null geht, wohingegen auch nach einer Alterung bei 800 °C für 8 h rund 20% der isolierten Eisen-Ionen noch aktiv sind. Konsequenterweise kann man also vermuten, dass Katalysatoren mit $\text{Fe}/\text{Al} \geq 0.15$ unabhängig vom Austauschgrad nach einer Alterung über dieselbe Konzentration isolierter Eisen-Ionen verfügen. Die leicht höhere Aktivität bei $T > 400 \text{ °C}$ in Proben mit höherem Austauschgrad ist vermutlich auf eine erhöhte Konzentration an schwach SCR-aktiven Eisen-Clustern zurückzuführen.

Dem gegenüber geht aus Abb. 7.1.c hervor, dass Zeolithe mit $\text{Fe/Al} \leq 0.08$ eine deutlich kleinere Stabilität aufweisen. Dieses Verhalten könnte damit erklärt werden, dass ein steigender Eisen-Gehalt eine Veränderung der Elektronenverteilung im Zeolithgerüst zur Folge hat. Da ein Zeolithgerüst die Eigenschaften eines „Supermoleküles“ besitzt und als Elektronenakzeptor oder -donor fungieren kann [256], ist dies durchaus vorstellbar. So ist weiter denkbar, dass das sehr kleine und damit sehr harte H^+ -Ion die Elektronendichte im Gerüst des Zeolithen stärker verringert als dies z.B. ein $[\text{HO-Fe-OH}]^+$ -Ion tut. Damit führte ein kleiner werdendes $\text{H}^+/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnis zu einer erhöhten negativen Ladung im Zeolithgerüst, was gleichzeitig mit einer erhöhten Bindungsstärke der Eisen-Ionen im Ionenaustauschzentrum einherginge. Dass die Stabilität für Proben mit $\text{Fe/Al} \geq 0.15$ mit steigendem Austauschgrad nicht mehr ansteigt (Abb. 7.1.c), lässt aber erkennen, dass ab einem bestimmten H/Fe-Verhältnis dieser elektronische Effekt zu verschwinden scheint. Sowohl DFT- [226] als auch [257] quantenmechanische Berechnungen stützen die Theorie des Einflusses der Protonen auf die Ladung des Zeolithen: So konnte gezeigt werden, dass die negative Ladung im Zeolithgerüst ansteigt, wenn die negative Ladung der Al-Atome statt durch H^+ durch Na^+ kompensiert wird.

Wie in der Einleitung erwähnt, wird vermutet, dass bei einer hydrothermalen Alterung vorwiegend jenes Gerüst-Aluminium ausgebaut wird, welches durch ein Proton landungskompensiert wird. Resultate in Abb. 7.5 veranschaulichen, dass dies unter moderaten Bedingungen in der Tat zutrifft. Bei einer Alterung von $650\text{ }^\circ\text{C}$ entspricht die in 4 h ausgebaute Menge Aluminium in etwa der Menge abgebauter Brønsted-azider Gruppen. Erst unter harscheren Bedingungen ($650\text{ }^\circ\text{C}$, 8 h oder $800\text{ }^\circ\text{C}$, 8 h) wird zunehmend auch jenes Gerüst-Aluminium ausgebaut, welches ein Eisen-Ion bindet. Obwohl also die Eisen-bindenden Al-Atome unter moderaten Alterungsbedingungen nicht von einer Hydrolyse betroffen sind, kommt es parallel zur Dealuminierung der Protonen-bindenden Aluminiumatome zu einer Migration von Eisen-Ionen (Abb. 7.3). Abb. 7.3, UV/VIS-Messungen (Abb. 7.11) und der sinkende Anteil Redox-aktiver Eisenzentren während der Alterung (Abb. 7.10) lässt erkennen, dass diese Eisen-Migration dabei der *direkte* Grund für die Desaktivierung darstellt. Die EXAFS- (Abb. 7.10), UV/VIS- (Abb. 7.11) und TPR-Messungen (Abb. 7.9) zeigen zudem, dass

während der Alterung geclusterte Spezies gebildet werden, welche mit steigender Alterungszeit an Grösse gewinnen.

Es ist verlockend anzunehmen, dass ausgetauschte Eisen-Ionen durch Brønsted-azide Protonen stabilisiert werden können und daher die Eisen-Migration und damit die Desaktivierung direkt mit der Dealuminierung verknüpft ist. Doch die Resultate in Abb. 7.1.c lassen an einem solchen Zusammenhang zweifeln, da man keinen starken Stabilisierungs- oder Destabilisierungseffekt Brønsted-azider Protonen erkennen kann. Auch die völlig unterschiedlichen Geschwindigkeiten des Aktivitäts-Verlustes (Abb. 7.3) und des Abbaus Brønsted-azider Protonen (Tabelle 7.1) lassen erkennen, dass die Migration der isolierten Eisen-Ionen bzw. die Desaktivierung bei 250 °C und die Dealuminierung nicht in einem engen Verhältnis zueinander stehen. So verliert z.B. der Fe-ZSM-5 bei einer Alterung bei 650 °C während einer Dauer von 1 h bzw. 2 h 75% bzw. 90% seiner Brønsted-Azidität jedoch nur 25% bzw. 50% seiner Aktivität. Eine kleiner werdende Oberfläche durch eine Dealuminierung kann als Ursache für eine Desaktivierung ausgeschlossen werden (Tabelle 7.1).

Die Resultate lassen eine Abschätzung der Stabilität der monomeren und dimeren Spezies zu. Abb. 7.3 lässt klar erkennen, dass die dimere Spezies wesentlich stärker unter der hydrothermalen Desaktivierung leidet, als es die monomere Spezies tut. Ferner lässt Abb. 7.3 vermuten, dass die verbleibende Rest-Aktivität auf die isolierten Eisen-Ionen zurückgeführt werden kann. Um dies zu überprüfen, wurde die scheinbare Aktivierungsenergie über eine Arrhenius-Auftragung gemäss $k = Ae^{-(E_a)/(RT)}$ ermittelt. Die NO-Umsätze der Probe mit Fe/Al = 0.3 zwischen 200 und 300 °C in Abb. 7.1.a, 7.1.c und 7.2.a wurden über Gleichung 3.7 in Geschwindigkeitskonstanten umgerechnet und in Abb. 7.12 als Arrhenius-Plot dargestellt. Aus den Steigungen liessen sich die scheinbaren Aktivierungsenergien zu 52.3, 43, 40.5, 38.6, 38.1, 36.6, bzw. 34.7 kJ/mol für die frische Probe, gealtert bei 650 °C (0.5, 1, 2, 4 and 8 h) bzw. 800 °C (8 h) berechnen. Wird die sinkende Aktivierungsenergie mit zunehmender Alterung in Kombination mit den Informationen in Abschnitt 6.4.1 interpretiert, so wird klar, dass das Absinken der Aktivierungsenergie auf einen grösser werdenden Anteil isolierter Eisen-Ionen in den Proben hindeutet. Die scheinbaren Aktivierungsenergien der 650 °C-8 h (36.6 kJ/mol) und 800 °C-8 h (34.7 kJ/mol) Proben sind dabei fast identisch mit

der in Kapitel 6 bestimmten scheinbaren Aktivierungsenergie der isolierten Spezies (36 kJ/mol), was so interpretiert werden kann, dass sich die Struktur der aktiven Zentren in den drei Proben gleicht.

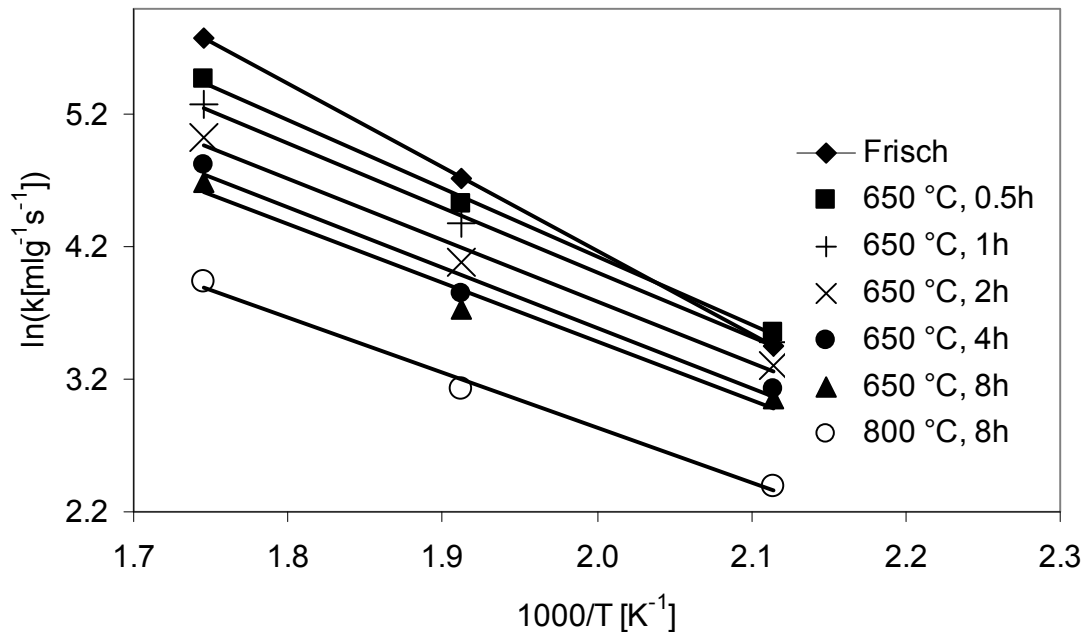


Abbildung 7.12. Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten, wie sie aus den Daten in Abb. 7.1.a, 7.1.c und 7.2.a über Gleichung 3.7 für die Probe mit Fe/Al = 0.3 berechnet wurden. Die scheinbare Aktivierungsenergie wurde aus der Steigung berechnet zu 52.3, 43, 40.5, 38.6, 38.1, 36.6 bzw. 34.7 kJ/mol für die frische Probe, gealtert bei 650 °C (0.5, 1, 2, 4 and 8 h) bzw. 800 °C (8 h).

Zusammenfassend lassen die Resultate verstehen, dass die hydrothermale Alterung im Wesentlichen durch drei parallel ablaufende Prozesse dominiert wird: Der schnell ablaufenden Dealuminierung der Al-OH-Si-Gruppen, dem schnellen Abbau binuklearer Eisenzentren und der langsamen Migration der isolierten Eisen-Ionen aus den Ionenaustauschzentren mit der sich anschließenden Hydrolyse von Al-O-Si Gruppen, an welche zuvor ein Eisen gebunden war. Obschon diese Prozesse parallel ablaufen, sind sie nicht direkt miteinander verknüpft. In einem späteren Stadium der Desaktivierung schliesst sich dann die Dealuminierung jener Al-Atome an, welche zuvor ein Eisen-Ion stabilisiert haben. Einen Vorschlag für ein generelles Schema für

den Mechanismus der hydrothermalen Alterung unter Berücksichtigung aller wichtigen Teilschritte ist in Abb. 7.14 zu sehen.

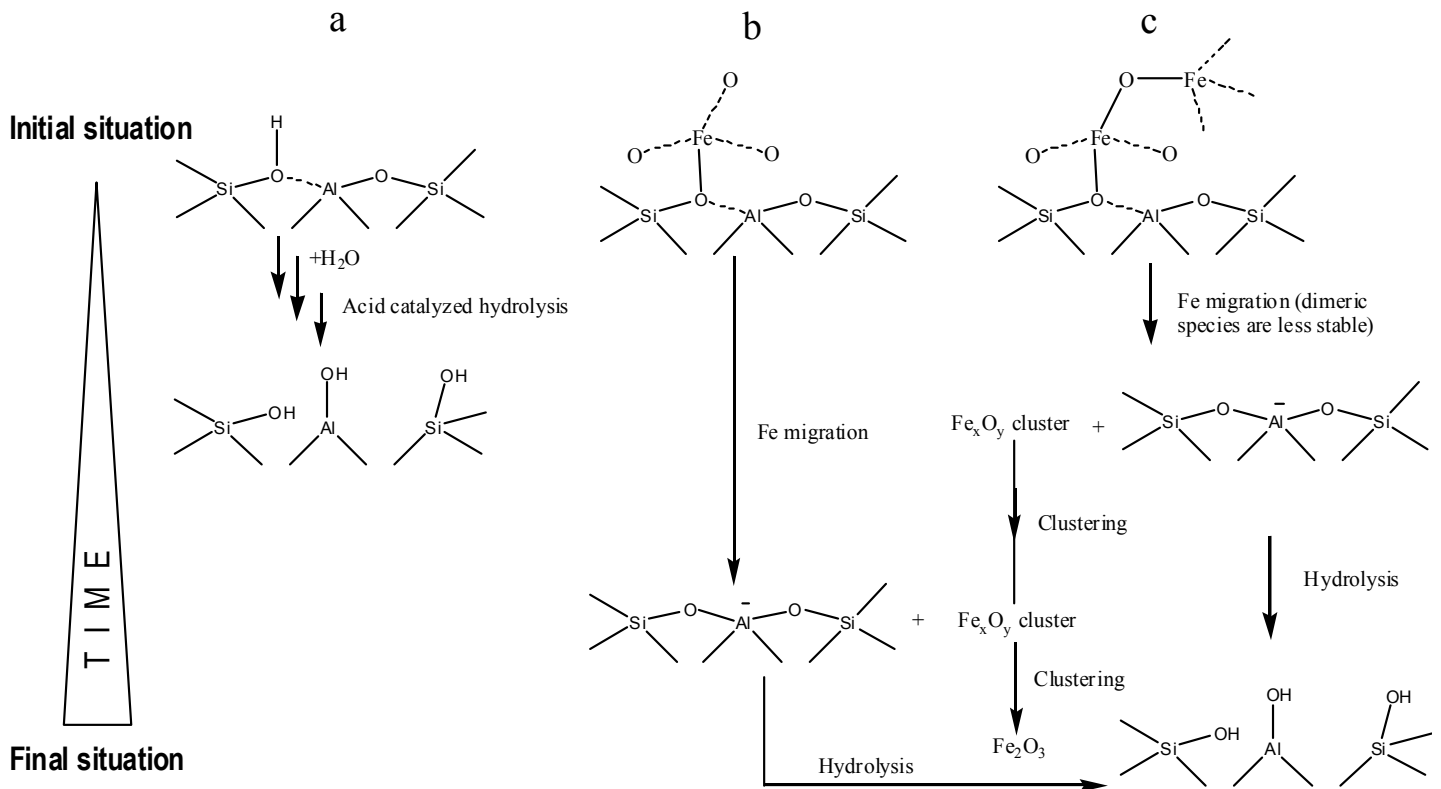


Abbildung. 7.14. Möglicher Mechanismus einer hydrothermalen Alterung von a) Brønsted-aziden b) monomeren Eisen-Ionen und c) dimeren Eisen-Ionen

7.6 Schlussfolgerungen

Obschon eisen ausgetauschte Zeolithe sehr interessante SCR-Materialien darstellen, ist deren Verwendung wegen ihrer limitierten hydrothermalen Stabilität eingeschränkt. Durch die Charakterisierung gealterter und frischer Proben war es möglich, wichtige Vorgänge bei der hydrothermalen Alterung zu verstehen. Die Resultate lassen erkennen, dass Brønsted-azide Protonen das Zeolithgerüst lokal destabilisieren und dass jene Aluminium-Atome, welche ein Eisen binden, bei moderaten Bedingungen nicht von einer Dealuminierung betroffen sind. Zudem geht aus den Resultaten hervor, dass die Dealuminierung und die Desaktivierung keine direkt miteinander verknüpften Prozesse

darstellen. Es wurde gezeigt, dass der direkte Grund für eine Desaktivierung die Migration des Eisens aus dem Austauschzentrum ist. Die Resultate lassen verstehen, dass die Stabilität (hinsichtlich der SCR Reaktion) mehr eine Frage der Bindungsstärke des Eisen-Ions im Austauschzentrum als der Stabilität des Zeolithgerüsts ist. Die beobachteten Reaktivitätsmuster nach einer Alterung zeigen zudem, dass die nach einer Alterung verbleibende Rest-Aktivität auf die isolierten Eisen-Ionen zurückgeführt werden kann.

7.7 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Dr. Jacco van Beek (Laboratory of Physical Chemistry, ETH Zürich, Schweiz) für die Hilfe bei den NMR Messungen und für seine Fachunterstützung und bei Dr. Maria Casapu und meinen Doktorandenkollegen Max Mehring, Andreas Bernhard und Daniel Peitz für die Hilfe bei der Durchführung der EXAFS-Messungen bedanken.

8

Beeinflussung der Stabilität und Aktivität metallausgetauschter Zeolithe

8.1 Einleitung

Obschon Eisen-Zeolithe bei mittleren und hohen Temperaturen über eine hervorragende SCR-Aktivität verfügen, ist deren Tieftemperaturaktivität bei der Anwendung im Automobilssektor zum Teil nicht ausreichend. Daher ist die Kenntnis über Möglichkeiten aktivitätssteigerender Massnahmen von Interesse. Noch viel wichtiger als die Anfangsaktivität des frischen Katalysators ist hingegen seine Stabilität im Betrieb unter hydrothermalen Bedingungen. Daher war eine wichtige Zielsetzung dieser Arbeit die Stabilisierung metallausgetauschter ZSM-5-Zeolithe gegenüber einer hydrothermalen Alterung. Die Resultate in Kapitel 7 lassen verstehen, dass die Stabilität eines metallausgetauschten Zeoliths hinsichtlich der SCR-Aktivität vorwiegend eine Frage der Bindungsstärke der Metall-Ionen im Ionenaustauschzentrum ist und die Stabilität des Grundgerüsts zwar ein notwendiges aber kein hinreichendes Kriterium für einen stabilen SCR-Katalysator darstellt. Da die Bindungsstärke der Metall-Ionen in den Ionenaustauschzentren schon bereits hoch ist, stellt diese Erkenntnis eine Stabilisierung eines metallausgetauschten Zeolithen von vornherein in Frage. Trotzdem werden in der Literatur nicht nur zahlreiche Stabilisierungs-Strategien sondern auch Abhängigkeiten der Stabilität und Aktivität von verschiedenen Parametern beschrieben.

8.1.1 Einfluss von Austauschmethode und Austauschgrad

Manche Autoren beschreiben eine Abhängigkeit der Stabilität von der Austauschmethode, im speziellen soll die CVD-Methode (siehe Kapitel 1) zu besonders stabilen Katalysatoren führen, was auf den Einbau des Eisens in eine thermodynamisch stabilere Position oder auf Eisen-oxid-Cluster in den Poren zurückgeführt wurde, welche die Migration des Aluminiums verhindern [113, 131, 132].

Ein möglicher Einfluss der Austauschmethode auf die Aktivität wurde bereits in Kapitel 1 diskutiert. Es wurde gezeigt, dass Literaturdaten dies nicht vermuten lassen und dass wahrscheinlich der unberücksichtigte Einfluss des Eisengehaltes auf den TOF-Wert zu dieser Schlussfolgerung führte. Die grosse Streuung der TOF-Werte in Abb. 1.8 lässt jedoch erkennen, dass die Qualität, mit welcher ein Ionenaustausch durchgeführt wird, die Aktivität in einem grösseren Masse bestimmt als die Methode selber.

Auf den Einfluss des Austauschgrades auf die Stabilität wurde im Kapitel 7 eingegangen.

Verschiedene Studien postulieren, dass für hochaktive SCR-Katalysatoren ein hoher Austauschgrad zwingend nötig sei [42, 58, 59, 132]. Resultate in dieser Arbeit zeigen jedoch, dass diese Ansicht revidiert werden muss (siehe Kapitel 6).

8.1.2 Einfluss des Zeolithgrundkörpers

Die hydrothermale Stabilität ist stark von der Wahl des Zeolithgrundkörpers abhängig. So haben z.B. Pieterse et al. [258] zeigen können, dass Fe-BEA verglichen mit Fe-ZSM-5 über eine grössere Stabilität verfügt, was von ihnen mit der Anwesenheit von Nichtgerüst-Aluminium im BEA-Zeolithen erklärt wurde, welches einer weiteren Dealuminierung entgegen wirkt. Auch Van Kooten et al. [259] fanden für Ce-BEA eine im Vergleich zu Ce-ZSM-5, Ce-MOR, und Ce-Y stark erhöhte Stabilität gegenüber einer hydrothermalen Alterung. Isomorph ausgetauschte Aluminiumphosphaten, die

Silicoaluminiumphosphate oder kurz SAPO's, sind eine relativ neue Familie von Molekularsieben, welche über eine hydrothermalere Stabilität bis rund 1000 °C verfügen sollen und daher für Hochtemperaturanwendung sehr interessante Materialien darstellen [53, 260].

Auch die Aktivität von Zeolithen wird durch deren Geometrie beeinflusst. Die ZSM-5-, MOR- und FER-Strukturen haben sich als sehr aktive, solche mit der Y-, USY- oder MCM-41-Struktur hingegen als wenig aktive SCR-Katalysatoren herausgestellt [28, 36, 103, 261]. Es wurde folgende Reihenfolge der Aktivität für verschiedene Zeolithe festgestellt (in der Klammer ist das Si/Al-Verhältnis angegeben):

Fe-MOR(6.4) \approx Fe-ZSM-5(10) > Fe-Y(2.4) \gg Fe-MCM-41(10) [28]

MOR(10) > ZSM-5(15) \approx FER(10) \approx Beta(11) > Y(40) [36]

Ce-ZSM-5(22.6) > Ce-MOR(6.4) > Ce-Y(2.8) [259]

Dabei scheint die Aktivität ungefähr der umgekehrten Reihenfolge der mittleren Porengrösse der Zeolithe zu folgen:

FER < MFI < BEA \approx MOR \ll Y \ll MCM-41

Die erhöhte Aktivität in kleinporigen Zeolithen wurde auf die favorisierte Ausbildung von benachbarten NH_4^+ -Paaren bzw. eines $[(\text{NH}_4^+)_2\text{NO}_2]$ -Intermediates [102] oder des thermisch stabileren 3H-NH_4^+ [103] in kleinen Poren zurückgeführt. Beide Argumentationen scheinen jedoch nicht plausibel. Zum einen wurde die Beteiligung von Brønsted-aziden Gruppen im Kapitel 4 widerlegt und zum anderen könnten sich vermutlich im Y-Zeolith, dank dem kleinen Si/Al-Verhältnis, trotz des grossen Porenradius ebenfalls leicht $[(\text{NH}_4^+)_2\text{NO}_2]$ -Intermediate ausbilden.

8.1.3 Einfluss des Metalls

Die Wahl des oxidationsaktiven Metalls beeinflusst vor allem die Aktivität massgebend. Verschiedene Zeolithe aber auch modifizierte Tone (sogenannte pillared clays) wurden mit unterschiedlichen Metallen (z.B. Fe, Cu, Cr, Co, Ni, Mn, Ag, La, Mg, Zn, La, Ce)

ausgetauscht und auf ihre SCR-Aktivität hin untersucht [28, 36, 37, 259, 262-268], wobei Fe, Cu, Cr, Ce, and Ag die aktivsten Metalle hinsichtlich der NO-SCR mit NH_3 waren. Mn zeigt eine mittlere und Co, La, Ni, Zn und Mg eine nur geringe Aktivität [264, 269, 270]. Da die NO-Oxidationsaktivität des Katalysators seine SCR-Aktivität bestimmt (siehe Kapitel 6 und 7), sind erwartungsgemäss nur Redox-aktive Metalle auch hinsichtlich der SCR aktiv. Entsprechend ist eigentlich zu erwarten, dass die Edelmetalle, bekannt als hervorragende Oxidationskatalysatoren, auch gute SCR Katalysatoren sind, was deren Verwendung als aktivitätssteigernde Promotoren nahe legt. Jedoch konnten bei Versuchen mit Pt, Rh und Pd gezeigt werden, dass diese sowohl in imprägnierter als auch ionenausgetauschter Form die selektive Oxidation von NH_3 und auch die N_2O -Produktion über einem Fe-ZSM-5 so stark steigern [83, 84], dass deren Verwendung nicht möglich ist. So wird z.B. über einem mit wenig Pt versetzten Fe-ZSM-5 bereits bei 250 °C rund 100% des NH_3 oxidiert [83].

Die Wahl des Metalls kann unter Umständen die Stabilität eines Zeolith-Katalysators beeinflussen, wenn dieses in der Lage ist, z.B. mit Al eine stabile Verbindung einzugehen [271, 272]. Die niedrigere Stabilität von Cu-Zeolithen verglichen mit Fe-Zeolithen wird auf die Bildung von stabilen Kupferaluminaten zurückgeführt [272].

8.1.4 Stabilisierung

Die Stabilisierung von Zeolithen durch Lanthan wird in der Literatur vielerorts beschrieben und stellt eine konventionelle Strategie zur Stabilisierung von Zeolithen dar (siehe z.B. Ref. [273-276]). Die Stabilisierung wird dabei auf die Ausbildung Lanthan-verbrückter Hydroxyl-Gruppen zurückgeführt (Abb. 8.1) [273, 274]. So konnte z.B. die Desaktivierung von Cu-ZSM-5 mit 5% La aber auch Ce verlangsamt werden [275, 276]. Chen und Sachtler [273] konnten bereits ab einem La/Al-Verhältnis von 0.003 eine stabilisierende Wirkung von La in Fe-ZSM-5-Zeolithen feststellen. Für Ba oder Ga konnte hingegen kein stabilisierender Effekt festgestellt werden (Ga erniedrigte die Stabilität sogar) [276].

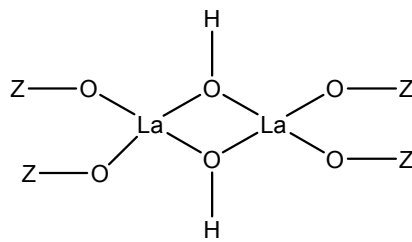


Abbildung 8.1. Schematische Darstellung der Stabilisierung des Zeolithgerüsts durch Lanthan.

Es muss jedoch kritisch angemerkt werden, dass die beschriebenen Stabilisierungseffekte hinsichtlich der SCR eher marginaler Natur sind. Zudem wird als Kriterium für eine Stabilisierung oft die Azidität verwendet. So konnten z.B. Pedrosa et al. [268] die thermische Stabilität der aziden Gruppen von H-ZSM-12 durch die Zugabe von Ce, Sm und Ho (je 5 m%) deutlich steigern, wobei sich die Stabilität umgekehrt zu der Reihenfolge der Grösse der Übergangsmetallionen verhielt ($\text{Ce-Z} > \text{Sm-Z} > \text{Ho-Z}$ mit $\text{Z} = \text{H-ZSM-12}$). Jedoch geht aus Kapitel 4 und 7 klar hervor, dass durch die Stabilisierung der Azidität die Aktivität von SCR-Katalysatoren nicht konserviert werden kann.

Auch die Imprägnierung von Zeolithen mit Phosphaten ist eine weit verbreitete Stabilisierungsmethode, welche vor allem für H-Zeolithe Verwendung findet und deren Wirkung ebenfalls auf der Stabilisierung der Brønsted-Azidität beruht. Es ist allgemein akzeptiert, dass eine Imprägnierung mit einer anorganischen oder organischen Phosphorverbindung (z.B. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [277], H_3PO_4 [277] oder $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ [278, 279]) zu einer Stabilisierung des Zeolith-Gerüsts führt und so die Azidität des Zeoliths durch eine hydrothermale Alterung weniger stark in Mitleidenschaft gezogen wird [277-280]. Wie die Phosphorverbindungen mit dem Zeolith-Gerüst interagieren und wieso sie zu einer Stabilisierung führen, ist Gegenstand verschiedener Forschungsarbeiten und noch weitgehend unklar [280]. Verschiedene Forschungsgruppen favorisieren die Anwesenheit von Nichtgerüst-Aluminiumphosphaten, die vor oder während der hydrothermalen Alterung entstehen, als Ursache für die Stabilisierung [280-282]. Cairo et al. [280] führten die Stabilisierung auf eine sterische Hinderung der Migration von Gerüst-Aluminium zurück. Da in der Regel die Zeolithe nach der Phosphatierung

bei rund 500 °C kalziniert werden [277, 280, 283], ist die Entstehung von Pyrophosphaten durch Vernetzung von zwei Phosphatresten unter Wasserabspaltung zu vermuten [284], was auch tatsächlich beobachtet wurde [280]. Daher wird als stabilisierender Effekt auch die Bindung von Pyrophosphaten (Abb. 8.2.a) und Orthophosphaten in protonierter (Abb. 8.2.b) oder unprotonierter Form (Abb. 8.2.c) diskutiert [277, 285-288]. Es zeigte sich, dass eine kombinierte Additivierung mit Phosphat und Lanthan die hydrothermale Stabilität noch weiter steigern kann [283].

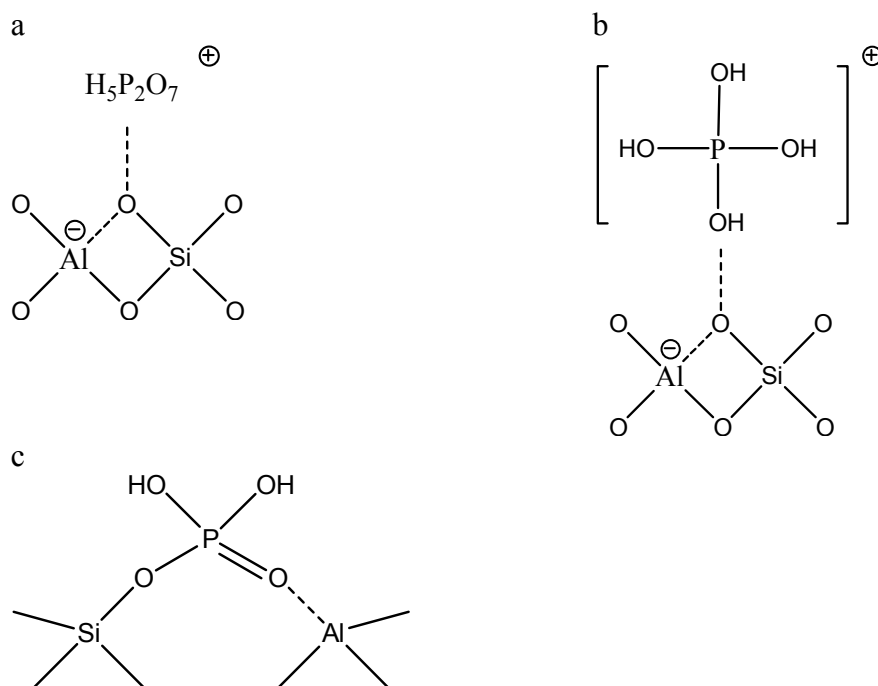


Abbildung 8.2. Stabilisierung von Zeolithen durch a) Pyrophosphat, b) Orthophosphat in protonierter Form und c) Orthophosphat.

Das Ziel des folgenden Kapitels ist es, den Einfluss verschiedener Parameter auf Stabilität und Aktivität von Eisen und Kupfer ZSM-5 und BEA zu durchleuchten, wobei auch der SAPO-Grundkörper berücksichtigt wird. Ebenfalls soll dargelegt werden, ob Möglichkeiten zur Stabilisierung von Fe-ZSM-5 bestehen, wobei die Übertragbarkeit einer solchen Massnahme auf die industrielle Applikation eine zentrale Rolle einnimmt.

8.2 Experimenteller Teil

8.2.1 Proben Präparation

Die Benennung der Proben erfolgt nach dem Muster $M_1/M_2\text{-Z}$ (n_1/n_2) mit M_i = Metall i , Z = Zeolith und $n_i = M_i/\text{Al}$. Die Gehalte der verschiedenen Metalle wurden mittels ICP-AES bestimmt.

Die Details der Herstellung der unbehandelten Fe-ZSM-5-Proben sind in Kapitel 2.1 zu finden. Die durch einen Flüssig-Ionenaustausch (W) präparierten Fe-BEA-Proben wurden analog der Fe-ZSM-5-Proben durch den Austausch von $\text{NH}_4\text{-BEA}$ ($\text{Si}/\text{Al} = 25$) hergestellt. Die Cu-BEA- und Fe-(Ti)-ZSM-5-Probe wurden von Südchemie geliefert und sind über einen Festphasen-Ionenaustausch (SS) hergestellt. Fe/Cu- und Fe/Mn-Mischkatalysatoren wurden durch einen simultanen wässrigen Ionenaustausch in einer Lösung hergestellt, die je 0.025 mol/L des jeweiligen Metallsalzchlorides enthielt. Die Herstellung der M-ZSM-5-Proben ($M = \text{Mn, Ni, In, Ag}$) erfolgte mit einer 0.025 M Lösung des jeweiligen Chlorids bzw. Nitrats im Fall von Ag analog der Beschreibung in Kapitel 2.1 (mit der Ausnahme, dass für Ag kein NH_4Cl Verwendung fand). Für die Herstellung des Cu-SAPO-34 wurde 20 g SAPO-34 mit 2.2 g CuCl und 0.12 g Ascorbinsäure in 4 L H_2O gegeben und 20 h bei Raumtemperatur unter Stickstoff gerührt. Anschliessend erfolgte die Kalcinierung des mit EtOH getrockneten SAPOs bei 500 °C an Luft.

Um den Einfluss von Nichtgerüst-Aluminium zu untersuchen, wurde Aluminium über zwei verschiedene Strategien in den Zeolithen eingeführt: Zum einen wurde ein Fe-ZSM-5(0.3)-Zeolith mit einer $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Lösung bei pH 1.5 dreimal hintereinander imprägniert und wieder getrocknet. ICP-Messungen zeigten, dass der Al-Gehalt des Zeolithen so auf 8.2% Al erhöht wurde (statt der üblichen $\square 3.2\%$). Zum anderen wurden alle Brønsted-aziden Gruppen durch Reaktion mit $\text{Al}(\text{Me})_3$ umgesetzt. Dazu wurde unter Stickstoff eine $\text{Al}(\text{Me})_3$ -Lösung in Heptan zu einer Zeolith-Suspension in Toluol im Überschuss zugegeben und während 3 h gerührt. ICP-Messungen zeigten, dass der Al-Gehalt des Zeolithen so auf 5% Al erhöht wurde. Anschliessend erfolgte die Zersetzung der gebildeten Al-O-Al(Me)₂-Bindungen durch Kalzinieren bei 500 °C unter

Rückbildung der Brønsted-aziden Gruppen, danach folgte der Eintausch des Eisens in wässriger Lösung.

La-Fe-ZSM-5 wurde hergestellt, indem zweimal hintereinander 40 g H-ZSM-5 mit 18 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ in 1 L H_2O 24 h bei 80 °C gerührt wurden, dann mit 100 ml H_2O gewaschen und schliesslich bei 550 °C kalziniert wurde. Danach wurde der entstandene La-H-ZSM-5-Zeolith in der Anwesenheit von 8 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ mit 7.5 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit dem üblichen Verfahren ausgetaucht.

Ein mit Nb dotierter Fe-ZSM-5 wurde über zwei Verfahren hergestellt. Verfahren 1: Ein bereits mit 1 g Fe-ZSM-5 beschichteter Monolith wurde mit NbCl_5 bedampft, indem dieser in einem Erlenmeyer-Kolben auf eine Schicht aus NbCl_5 gelegt wurde, welches beim Erhitzen auf rund 250 °C sublimierte. Das Verfahren wurde dreimal mit je 5 g NbCl_5 wiederholt. Danach wurde der Zeolith bei 500 °C kalziniert. Mittels einer Massenbilanz wurde grob abgeschätzt, dass rund 1% Nb eingetauscht wurde. Verfahren 2: Ein H-ZSM-5 wurde in 100 ml H_2O aufgeschlemmt und danach mit NbCl_5 versetzt, dann für mehrere Stunden gerührt. Danach erfolgte der Eisen-Eintausch. Der Nb-Gehalt in diesem Katalysator beträgt rund 14.4%, was zeigt, dass es zu einer Ausfällung von Nb_2O_5 gekommen sein muss.

Die Phosphatierung von Fe-ZSM-5(0.3) erfolgte vor bzw. nach dem Fe-Eintausch mit $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Die Phosphatierung vor dem Austausch erfolgte durch Rühren des $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ in einer Lösung mit 6.2 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ in 2 L H_2O , was in Bezug auf die Konzentration der Brønsted-aziden Zentren der doppelten stöchiometrischen Menge entspricht. Anschliessend wurde der Katalysator bei 500 °C für rund 30 min kalziniert, dann mit Eisen ausgetauscht und wieder kalziniert. Für die Phosphatierung nach dem Ionenaustausch wurde ein beschichteter Fe-ZSM-5(0.3) mit einer 0.8-fachen (Fe-P (0.3) 0.8) bzw. dreifachen stöchiometrischen Menge $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ in 10 mL H_2O einmal (Fe-P (0.3) 3) bzw. dreimal (Fe-P (0.3) 3x3) phosphatiert, mit einer Kalzinierung nach jedem Schritt bei 550 °C für 20 min.

Fluoridierter Fe-F-ZSM-5 wurde hergestellt, indem H-ZSM-5 vor dem Ionenaustausch bei Raumtemperatur in einer Lösung mit einem Viertel (Fe-F, tief) bzw. bei 40 °C mit der Hälfte (Fe-F, hoch) der für die Brønsted-aziden Zentren benötigten stöchiometrischen Menge an NH_4F in Acetonitril während 20 h behandelt wurde. Da

NH₄F in Acetonitril sehr schlecht löslich ist, wurde die Suspension zuvor 10 min mit Ultraschall homogenisiert. Die fluoridierten Zeolithe wurden mit 0.1 M HCL und danach mit Wasser gewaschen, bei 100 °C 1 h getrocknet und bei 300 °C für 3 h kalziniert.

Für die Herstellung von FeF₂-ZSM-5 wurde FeF₂ mit dem Zeolithpulver in Wasser aufgeschlemmt ($K_L \text{ FeF}_2 = 4.87 \cdot 10^{-6}$) und während 72 h bei 80 °C gerührt.

Die Alterung der Proben erfolgte bei 800 °C für 8 h in einem Muffelofen in einer Atmosphäre mit 20% O₂ und 10% H₂O bei einem Gasfluss von 4 L/min.

8.2.2 Aktivitätsmessungen und Katalysator-Charakterisierung

Aktivitätsmessungen wurden analog der Beschreibung in Abschnitt 2.2 durchgeführt. ²⁷Al-MAS-NMR-Experimente wurden gemäss der Beschreibung in Kapitel 2 durchgeführt.

8.3 Resultate

8.3.1 ²⁷Al-²⁹Si-MAS-NMR-Spektroskopie

Um die Anwesenheit von Nichtgerüst-Aluminium in frischem H-ZSM-5, H-BEA und Fe-ZSM-5(CVD) zu messen, wurden ²⁷Al-MAS-NMR-Messungen mit den Zeolithen durchgeführt (Abb.8.3). Die Resonanz bei 54 ppm bzw. 0 ppm ist auf tetraedrisch (Gerüst-Al) bzw. oktaedrisch koordiniertes Aluminium (Nichtgerüst-Al) zurückzuführen [150]. Ein kleiner Peak bei 0 ppm im Spektrum des H-BEA zeigt die Existenz von oktaedrischen Nichtgerüst-Aluminiumverbindungen an. Ebenso deutet die Verschiebung und Verbreiterung des Peaks bei 54 ppm auf Nichtgerüst-Aluminiumverbindungen hin, welche nur vier- oder fünffach koordiniertes Aluminium enthalten [247, 248]. H-ZSM-5 hingegen ist frei von Peaks, welche auf Nichtgerüst-Aluminiumverbindungen hinweisen.

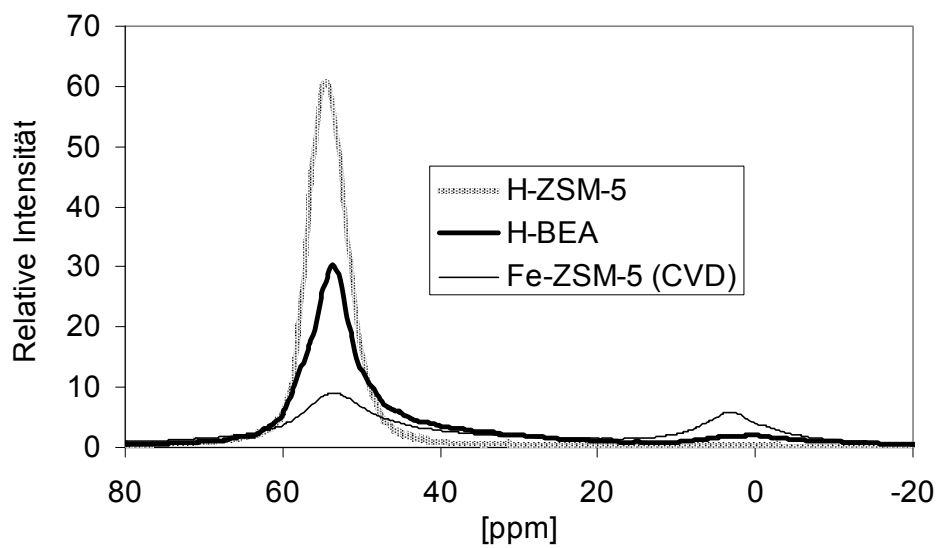


Abbildung 8.3. ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie der Probe im frischen Zustand.

8.3.2 Einfluss vom Metall und Grundgerüst auf Stabilität und Aktivität:

Kombination Eisen mit Kupfer

Wie eingangs erwähnt, lassen Literaturdaten erkennen, dass für die SCR vorwiegend Fe, Cu, Mn, Cr, Ce und Ag als Austauschmetalle in Frage kommen, wobei Cr allerdings aufgrund seiner Giftigkeit ausscheidet. Ce ist schwierig einzutauschen, zeigt eine mässige Aktivität und wurde deshalb nicht verwendet, dafür wurden In und Ni als Alternativen ebenfalls ausgetauscht. In Abb. 8.4 ist zu erkennen, dass nur die beiden Metalle Cu und Fe brauchbar sind, die niedrigen Aktivitäten der anderen Metalle machen deren Verwendung in der SCR unattraktiv.

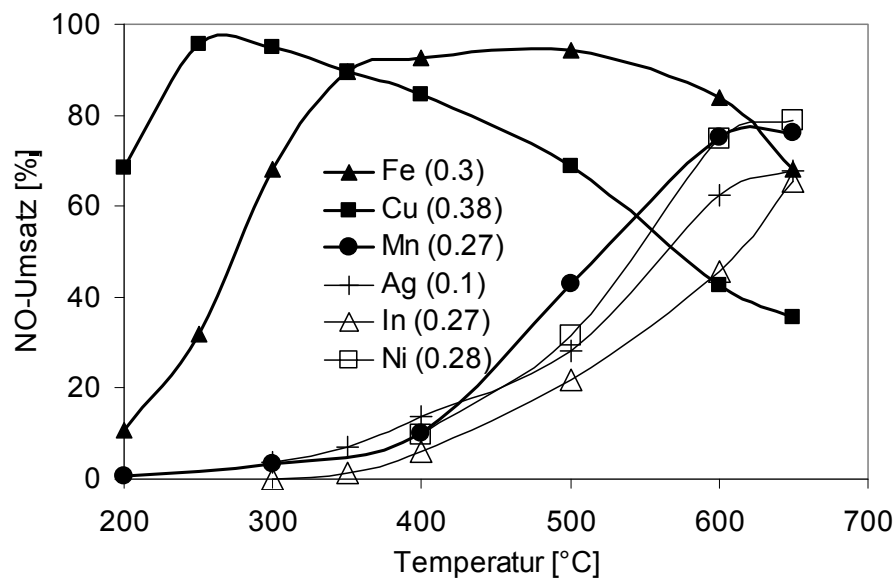


Abbildung 8.4. NO-Umsätze verschiedener M-ZSM-5-Zeolithe (M = Fe, Cu, Mn, Ag, In, Ni). Die Zahlen in Klammern entsprechen dem Austauschgrad M/Al. Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO und NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, Rest N₂. GHSV = 52'000 h⁻¹.

Wie in der Einführung bereits erwähnt, sind für die SCR kleinporige Zeolithe vorzuziehen, wodurch die Auswahl eingeschränkt wird. In dieser Arbeit wurden ZSM-5, BEA und der SAPO-34 untersucht.

Abb. 8.5 zeigt die NO-Umsätze von Fe-ZSM-5(0.16) und Fe-BEA(0.15) vor und nach einer Alterung bei 800 °C während 8 h und offenbart, dass der BEA deutlich stabiler als der ZSM-5-Zeolith ist, was in Übereinstimmung mit der Literatur steht. Die Stabilisierung wird hierbei auf die eingeschränkte Migration der Eisen-Ionen zurückgeführt (Beweisführung siehe Kapitel 8.3.4).

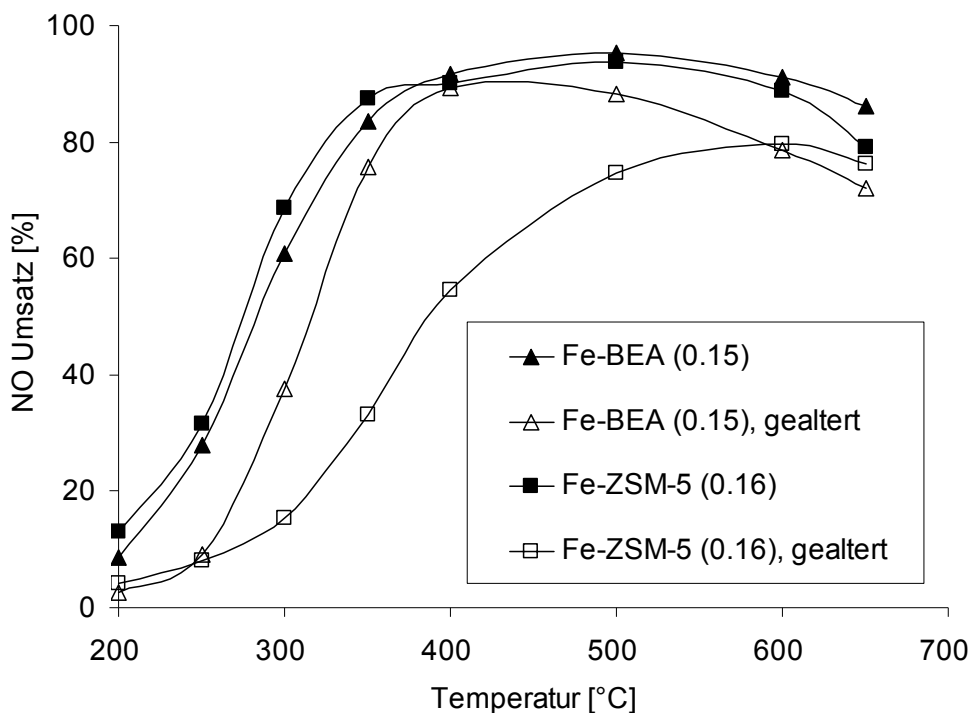


Abbildung 8.5. NO-Umsätze von Fe-BEA(0.15) und Fe-ZSM-5(0.16) vor und nach einer hydrothermalen Alterung bei 800 °C. Die Zahlen in Klammern entsprechen dem Austauschgrad M/Al. Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO und NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, Rest N₂. GHSV = 52'000 h⁻¹.

Ein Fe-SAPO-34 konnte nicht mit Erfolg präpariert werden, was auf den sehr kleinen Porendurchmesser des SAPO-34-Gerüsts von rund 0.4 nm [289] zurückgeführt wird. Hierbei ist anzumerken, dass bei wässrigen Austauschversuchen bei Raumtemperatur mit LiCl, NaCl, MgCl₂, CaCl₂ und BaCl₂ anhand der Brønsted-Azidität (Daten nicht gezeigt) festgestellt wurde, dass im Vergleich zum Na⁺, das Li⁺ weniger gut, das Ba²⁺ in verschwindend geringer Menge und Mg²⁺ sowie Ca²⁺ gar nicht eingetauscht wurden. Diese Resultate werden mit einer sterischen Hinderung durch die grössere Hydrathülle erklärt, welche für kleine und/oder hochgeladene Ionen grösser wird und den Austausch so verhindert. So ist es möglich, dass der Eintausch des Fe²⁺-Ions aufgrund seiner Hydrathülle gar nicht möglich ist. Eine Temperaturerhöhung aufgrund der Hydrolysenanfälligkeit des SAPO-34 in wässriger Lösung ist hierbei nicht möglich.

Auch die Verwendung von MeOH, DMSO oder Acetonitril als Lösungsmittel, aber auch von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (gelöst in Aceton) oder $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ (gelöst in Diethylether) als Eisenquelle sowie der CVD-Methode als alternative Eintauch-Methode erzielte nicht den gewünschten Erfolg. Aktivitätsmessungen lassen klar erkennen, dass mit keiner Methode Eisen eingetauscht wurde.

Abb. 8.6 zeigt gemessene NH_3 -Oxidationsaktivitäten frischer und gealterter Fe-ZSM-5- und Fe-BEA-Proben mit $\text{Fe}/\text{Al} = 0.16$. Interessanterweise zeigen die BEA-Proben im frischen Zustand eine sehr niedrige NH_3 -Oxidationsaktivität. Wird die Erkenntnis aus Kapitel 6, dass die NH_3 -Oxidation bei $T = 500\text{ °C}$ vor allem auf dimeren Spezies zurückzuführen ist, auf die Resultate in Abb. 8.6 übertragen, so hiesse dies, dass in Fe-BEA wenig dimere Spezies entstanden sind. Ebenfalls zu bemerken ist die bis 250 °C identische SCR-Aktivität bzw. die bis 600 °C identische NH_3 -Oxidationsaktivität der gealterten ZSM-5- und BEA-Proben. Überträgt man das Wissen um die aktiven Spezies im ZSM-5-Grundgerüst auf das BEA-Grundgerüst (Kapitel 6), so deutet das SCR-Aktivitätsmuster auf eine ähnliche Anzahl isolierter Zentren (was den hohen NO-Umsatz bei 300 °C aber nicht erklären könnte) und das NH_3 -Oxidations-Aktivitätsmuster hingegen auf eine ähnliche Anzahl dimerer oder niedrig geclusterter Zentren hin. Die Resultate lassen also, basierend auf dem jetzigen Wissenstand, keine Erklärung zu, ob und welche Eisen-Spezies im BEA-Gerüst bevorzugt stabilisiert werden.

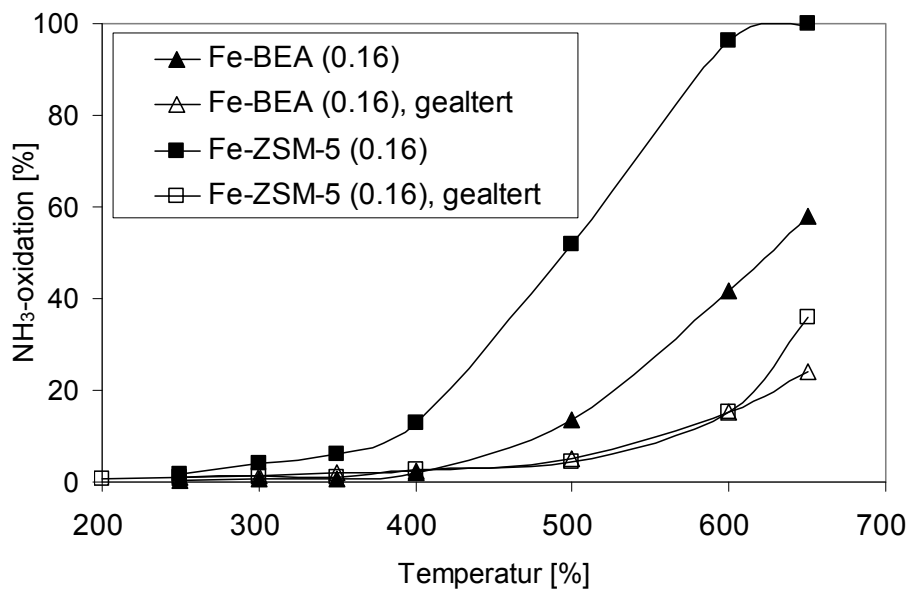


Abbildung 8.6. NH₃-Oxidation als Funktion der Temperatur über frischen und bei 800 °C gealterten Fe-ZSM-5(0.16)- und Fe-BEA(0.15)-Proben. Die Zahlen in Klammern entsprechen dem Austauschgrad M/Al. Hauptprodukt: N₂. Nebenprodukt: NO (oberhalb ca. 500 °C). Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, Rest N₂. GHSV = 52'000 h⁻¹.

Abb. 8.7 zeigt NO-Umsätze von Cu-ZSM-5(0.38)- und Cu-BEA(0.68)-Proben vor und nach einer Alterung bei 800 °C während 8 h. Erstaunlicherweise ist frischer Cu-BEA nicht nur weniger aktiv verglichen zu einem frischen Cu-ZSM-5 sondern auch bedeutend weniger stabil. Dies könnte durch eine Destabilisierung der Cu-Ionen durch Nichtgerüst-Al erklärt werden, da bekannt ist, dass Kupfer im Gegensatz zu Eisen stabile Aluminate ausbildet [272]. Überdies darf angenommen werden, dass dies leichter mit Nichtgerüst-Aluminiumverbindungen geschieht als mit Gerüst-Aluminium. Dadurch könnte es in BEA-Zeolithen zu einer beschleunigten Migration der Kupfer-Ionen aus den Ionenaustauschzentren kommen, wohingegen die Eisen-Ionen nicht destabilisiert werden.

Cu-SAPO-34 hingegen zeigt im frischen Zustand eine hohe SCR-Aktivität mit einer etwas leicht niedrigeren Tief- dafür bedeutend höheren Hochtemperaturaktivität. Nach einer Alterung verliert der SAPO-34 allerdings seine Aktivität praktisch vollständig.

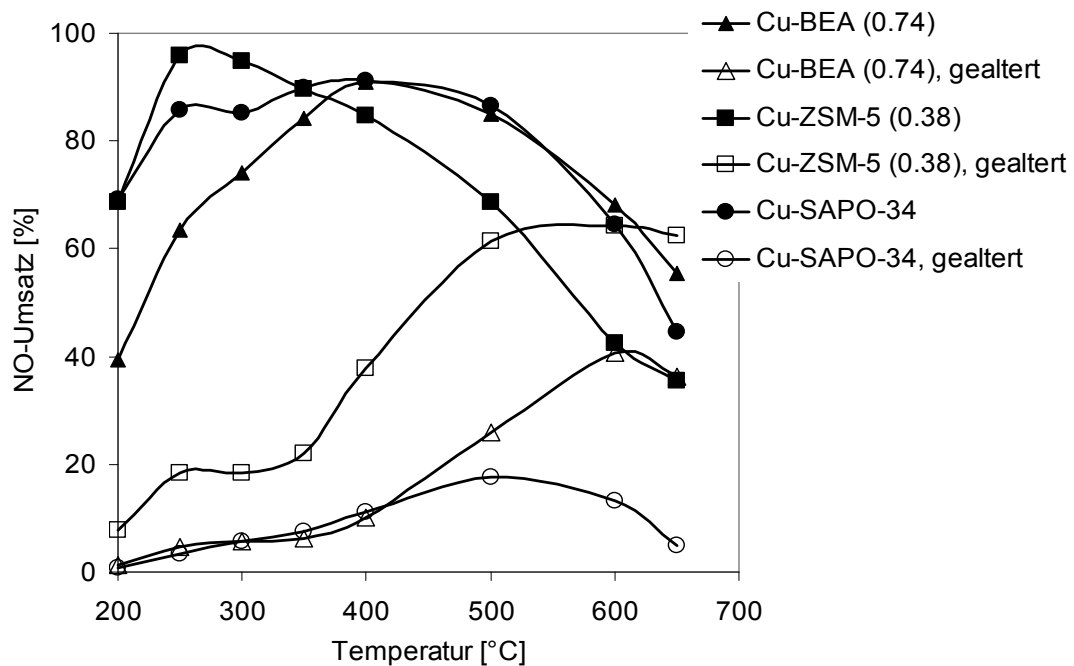


Abbildung 8.7. NO-Umsätze von Cu-BEA(0.15), Cu-ZSM-5(0.16) und Cu-SAPO-34-Proben vor und nach einer hydrothermalen Alterung bei 800 °C. Die Zahlen in Klammern entsprechen dem Austauschgrad M/Al. Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO und NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, Rest N₂. GHSV = 52'000 h⁻¹.

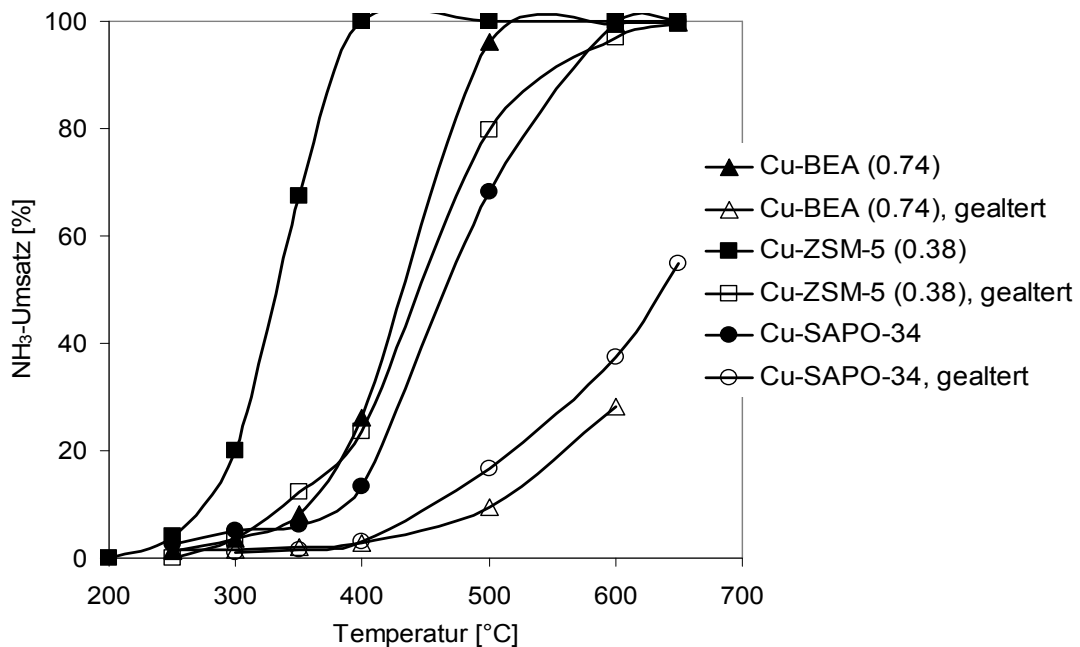


Abbildung 8.8. NH₃-Oxidation als Funktion der Temperatur über frischen und bei 800 °C gealterten Cu-ZSM-5- und Cu-BEA-Proben. Die Zahlen in Klammern entsprechen dem Austauschgrad M/Al. Hauptprodukt: N₂. Nebenprodukt: NO (oberhalb ca. 500 °C). Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, Rest N₂. GHSV = 52'000 h⁻¹.

Abb. 8.8 zeigt gemessene NH_3 -Oxidationsaktivitäten frischer und gealterter Cu-ZSM-5- und Cu-BEA-Proben. Der Cu-ZSM-5-Zeolith verfügt nach der Alterung über eine erstaunlich hohe, Cu-SAPO-34 hingegen erwartungsgemäss über eine eher niedrige NH_3 -Oxidationsaktivität.

Da die Kupfer-Zeolithe über eine beeindruckend hohe Tieftemperatur- und die Eisen-Zeolithe über eine hohe Hochtemperaturaktivität verfügen, war eine Kombination dieser beiden Metalle naheliegend.

Abb. 8.9 zeigt über einen simultanen Ionenaustausch hergestellte Fe/Cu-BEA- und Fe/Cu-ZSM-5-Mischkatalysatoren vor und nach einer Alterung bei 800 °C. Die Tieftemperaturaktivität von frischem Fe/Cu-ZSM-5 ist deutlich erhöht im Vergleich zu frischem Fe-ZSM-5 (Abb. 8.5). Die Hochtemperaturaktivität ist deutlich höher als die von Cu-ZSM-5 und entspricht interessanterweise ungefähr jener von Fe-ZSM-5 (Abb. 8.5). Die Tieftemperatur-Aktivität des frischen Fe/Cu-BEA-Zeolithen ist verglichen mit einem reinen Fe-BEA nicht günstig beeinflusst worden, die Hochtemperaturaktivität entspricht in etwa einem reinen Eisen-Katalysator. Die Aktivität von Fe/Cu-ZSM-5 nach der hydrothermalen Alterung ist im Tieftemperaturbereich unter 300 °C gegenüber einem reinen Eisenkatalysator deutlich erhöht, die Hochtemperaturaktivität ist hingegen wenig beeinflusst. Die Aktivität von gealtertem Fe/Cu-BEA ist im Vergleich zum reinen Fe-BEA über den ganzen Temperaturbereich deutlich erniedrigt, was auf eine Destabilisierung der Eisen-Ionen im BEA-Gerüst durch die Kupfer-Ionen hindeutet.

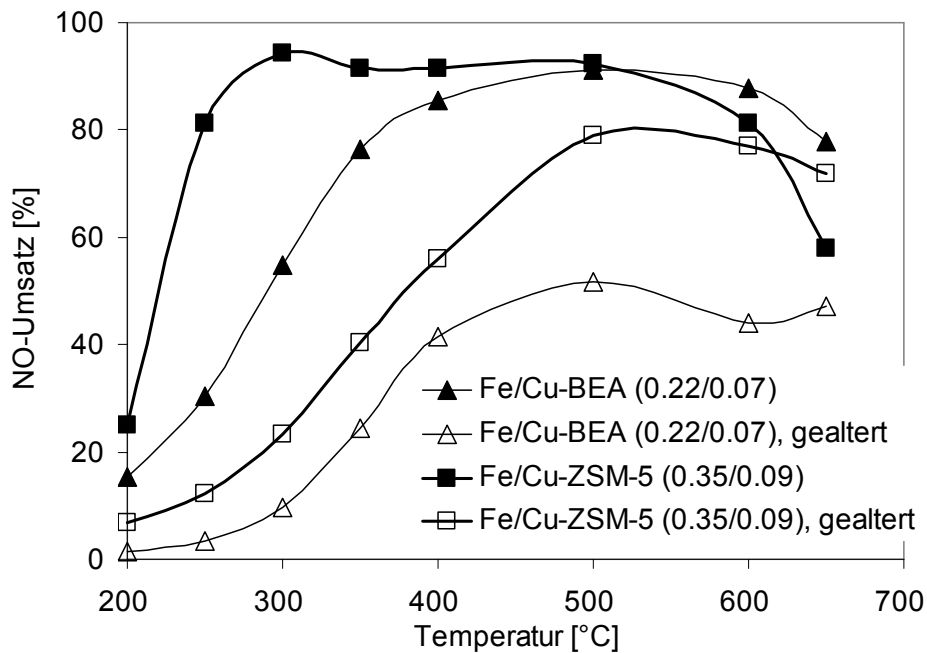


Abbildung 8.9. NO-Umsätze von Fe/Cu-BEA- und Fe/Cu-ZSM-5-Proben vor und nach einer hydrothermalen Alterung bei 800 °C. Die Zahlen in Klammern entsprechen dem Austauschgrad M/Al, wobei die erste Zahl den Austauschgrad für Fe und die zweite Zahl den Austauschgrad für Cu angibt. Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO und NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, Rest N₂. GHSV = 52'000 h⁻¹.

Abb. 8.10 zeigt, dass nach einer hydrothermalen Alterung erwartungsgemäss die NH₃ Oxidationsaktivität des Fe/Cu-BEA-Katalysators im Vergleich zu Fe/Cu-ZSM-5 stärker vermindert worden ist.

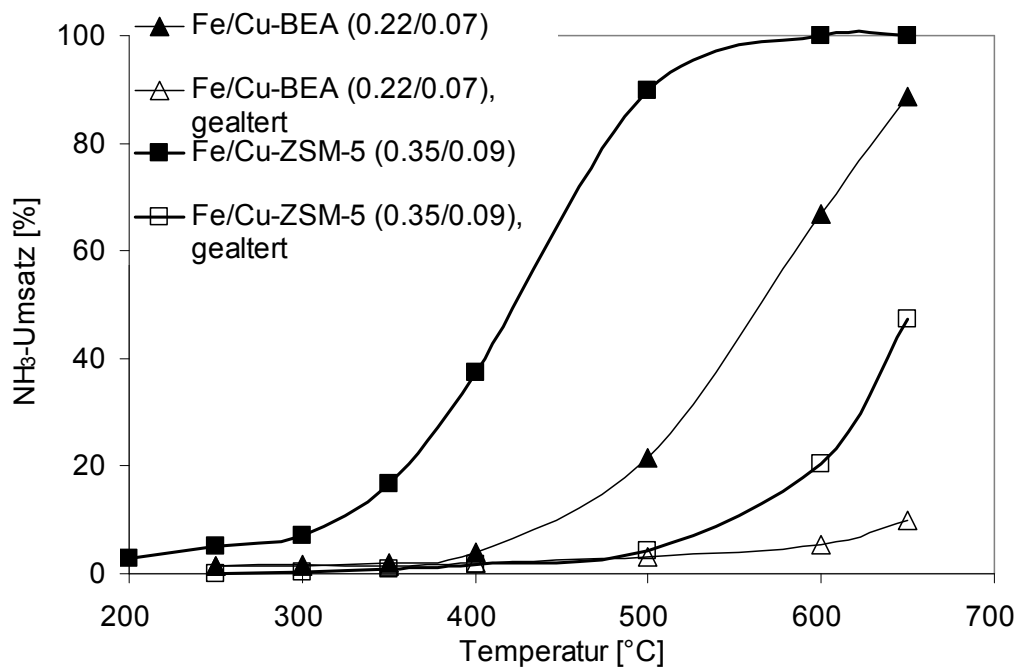


Abbildung 8.10. NH₃-Oxidation als Funktion der Temperatur über frischen und bei 800 °C gealterten Fe/Cu-BEA- und Fe/Cu-ZSM-5-Proben. Die Zahlen in Klammern entsprechen dem Austauschgrad M/Al, wobei die erste Zahl den Austauschgrad für Fe und die zweite Zahl den Austauschgrad für Cu angibt. Hauptprodukt : N₂. Nebenprodukt: NO (oberhalb ca. 500 °C). Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, Rest N₂. GHSV = 52'000 h⁻¹.

8.3.3 Einfluss der Austauschmethode

Aus Abb. 8.11 ist der Einfluss der zwei Austauschmethoden Flüssig-Ionenaustausch (W) und Festphasen-Ionenaustausch (SS) auf die Aktivität und Stabilität von Fe-BEA erkennbar. Die Aktivität des frischen BEA-Zeolithen mit dem tieferen Eisengehalt Fe/Al = 0.15 zeigt eine leicht niedrigere Aktivität, keine der Methoden führt also zu besonders aktiven Fe-BEA-Katalysatoren. Auch die Stabilität der Fe-BEA-Zeolithe gegenüber einer hydrothermalen Alterung bei 800 °C, 8h wird weder durch die Herstellungsmethode (W oder SS) noch die Eisen-Konzentration beeinflusst.

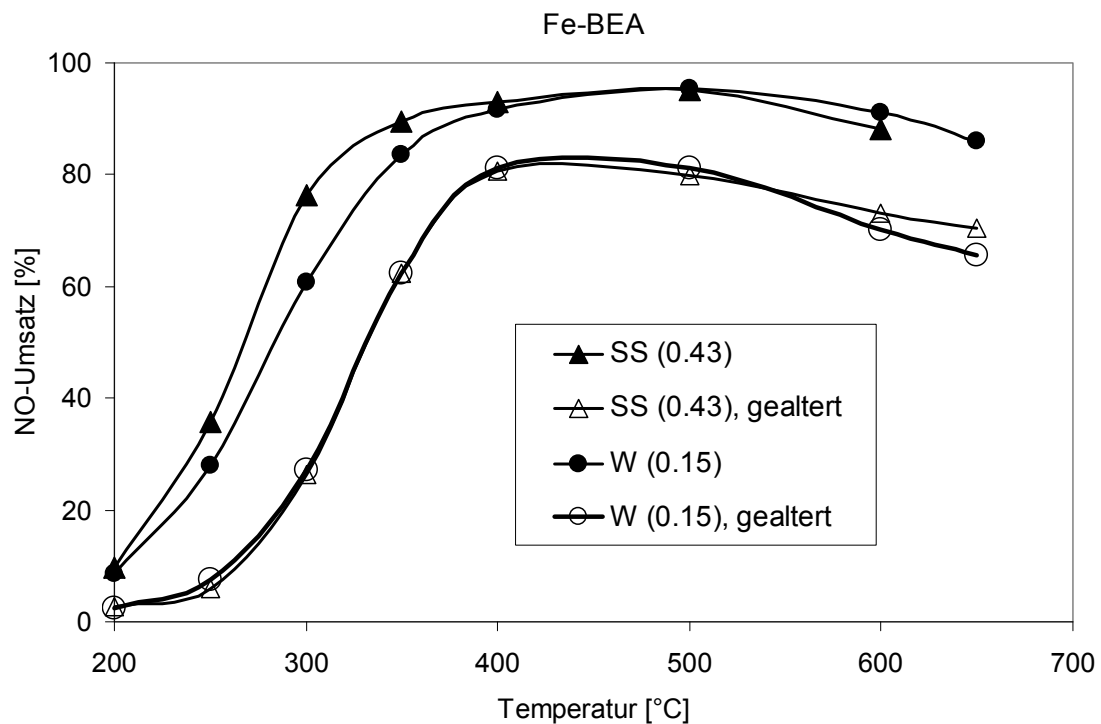


Abbildung 8.11. NO-Umsätze von Fe-BEA-Proben hergestellt mit einem Flüssig-Ionenaustausch (SS) und einem wässrigen Ionenaustausch (W) vor und nach einer hydrothermalen Alterung bei 800 °C. Die Zahl in der Klammer entspricht dem Austauschgrad Fe/Al. Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO und NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, Rest N₂. GHSV = 52'000 h⁻¹.

In Abb. 8.12 wird der Einfluss der drei Austauschmethoden Flüssig-Ionenaustausch (W), Festphasen-Ionenaustausch (SS) und Gasphasen-Ionenaustausch (CVD) auf die Aktivität und Stabilität von Fe-ZSM-5 gezeigt. Wenn man berücksichtigt, dass im Katalysator mit dem Austauschgrad Fe/Al = 0.55 vermutlich nicht alles Eisen in Ionenaustauschpositionen vorliegt (da der maximale Austauschgrad bei rund 50% liegt siehe Kapitel 4), dann ist klar, dass sowohl die SS als auch die W Methode zu ähnlich aktiven wie auch stabilen Fe-ZSM-5-Katalysatoren führen. In Übereinstimmung mit der in der Einführung zitierten Literatur ist die CVD-Probe erheblich stabiler, was in Analogie zu der Argumentation der Stabilität der Fe-BEA-Probe (Abb. 8.6) mit der Anwesenheit von Nichtgerüst-Aluminium und der dadurch erschwerten Migration der Eisen-Ionen erklärt wird (Beweisführung siehe Kapitel 8.3.4). Auch die Verwendung

eines Fe(III)-Salzes an Stelle eines Fe(II)-Salzes wird als stabilisierender Faktor in Erwägung gezogen (siehe Kapitel 8.3.4). Da das Eisen im Zeolithen unabhängig von verwendeten Eisensalz vorwiegend als Fe^{3+} vorliegt (siehe Abschnitt 7.4), wird dieses nach einem Austausch mit einem Fe^{2+} -Salz während der Kalzinierung noch oxidiert, währenddessen es im CVD-Zeolithen seine Oxidationsstufe nicht mehr ändert. Durch die Änderung der Oxidationsstufe kommt es zwangsläufig zu einer Umlagerung von Liganden nach dem Eintausch, was zu einer Destabilisierung führen könnte.

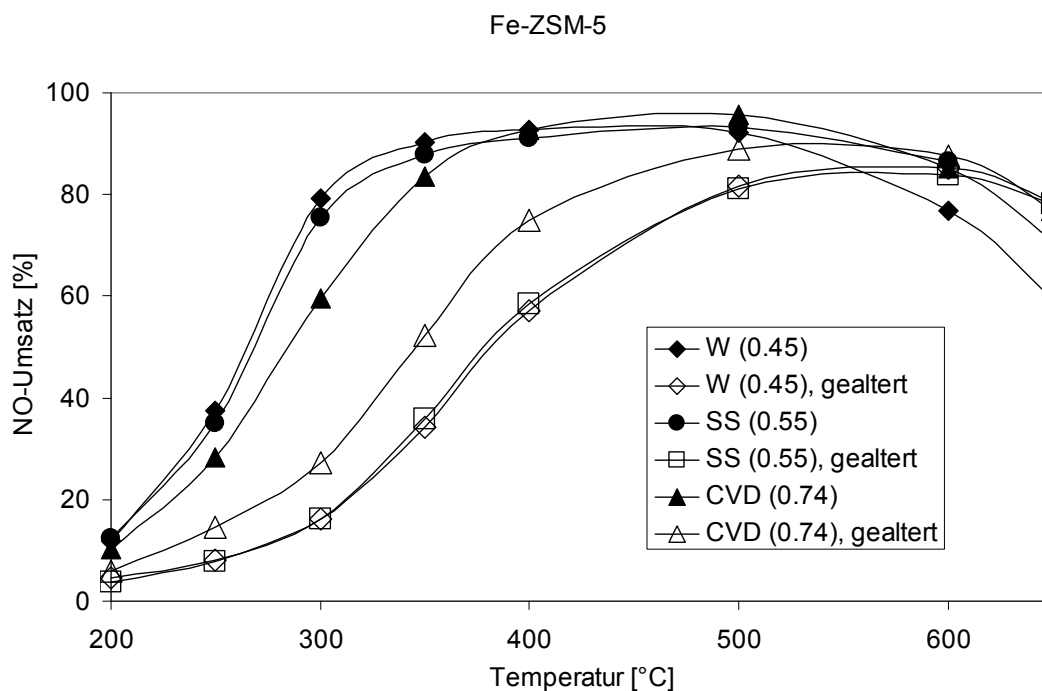


Abbildung 8.12. NO-Umsätze von Fe-ZSM-5-Proben hergestellt mit einem Flüssig-Ionenaustausch (SS), einem wässrigen Ionenaustausch (W) und Gasphasen-Ionenaustausch (CVD) vor und nach einer hydrothermalen Alterung bei 800 °C. Die Zahlen in Klammern entsprechen dem Austauschgrad Fe/Al. Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO und NH_3 , 10% O_2 , 5% H_2O , Rest N_2 . GHSV = 52'000 h^{-1} .

8.3.4 Stabilisierung durch den Einbau von Nichtgerüst-Aluminium oder der Verwendung eines Fe³⁺-Salzes

Wie in der Einleitung erwähnt, wurde die höhere hydrothermale Stabilität der Beta-Zeolithe auf das Vorhandensein von Nichtgerüst-Aluminiumverbindungen zurückgeführt [258], woraus sich eine mögliche Stabilisierung von ZSM-5-Zeolithen durch Einbringen von Al in den Zeolithen ergibt.

Das Aluminium wurde über zwei verschiedene Strategien in den Zeolithen eingeführt: Zum einen erfolgte der Eintrag über eine Imprägnierung eines Fe-ZSM-5(0.3)-Zeolithen mit einer Al(NO₃)₃-Lösung bei pH 1.5, wobei bei diesem pH die Al-Ionen als Al³⁺(H₂O)₆ vorliegen. Durch dieses Verfahren konnte der Al-Gehalt des Zeolithen von 3.2% auf 8.2% Al erhöht wurde. Zum anderen wurden endständige Hydroxylgruppen durch die Zugabe von Al(Me)₃ nach Gleichung 8.1 umgesetzt [290]. So wurde auf schonende Weise Nichtgerüst-Aluminium in das Gerüst eingebracht und der Al-Gehalt auf 5% erhöht. Anschliessend erfolgte die Zersetzung der gebildeten Al-O-Al(Me)₂-Bindungen durch Kalzinieren bei 500 °C unter Rückbildung der Brønsted-aziden Gruppen und danach der Eisen-Eintausch in wässriger Lösung.



In Abb. 8.13 werden NO-Umsätze der zwei gealterten Proben mit eingeführtem Nichtgerüst-Aluminium mit einer gealterten Fe-ZSM-5(0.3)-Probe (aus Abb.7.1.c implementiert) und der CVD-Fe-ZSM-5(0.74)-Probe (aus Abb. 8.12 implementiert) verglichen. Man beachte, dass sich die Aktivität der frischen Proben mit eingeführtem Nichtgerüst-Aluminium nur unwesentlich von Fe-ZSM-5-Proben mit ähnlichen Austauschgraden unterscheiden und deswegen auf deren Darstellung verzichtet wurde. Aus Abb. 8.13 ist ersichtlich, dass nur das Einführen des Aluminiums als Al(Me)₃ die gewünschte stabilisierende Wirkung hatte, wohingegen kein Effekt mit Al(NO₃)₃ in wässriger Lösung erzielt wurde. Der Vergleich lässt vermuten, dass das in den Zeolithen eingeführte Aluminium in räumlicher Nähe zum Eisen stehen muss, wenn es einen stabilisierenden Effekt haben soll.

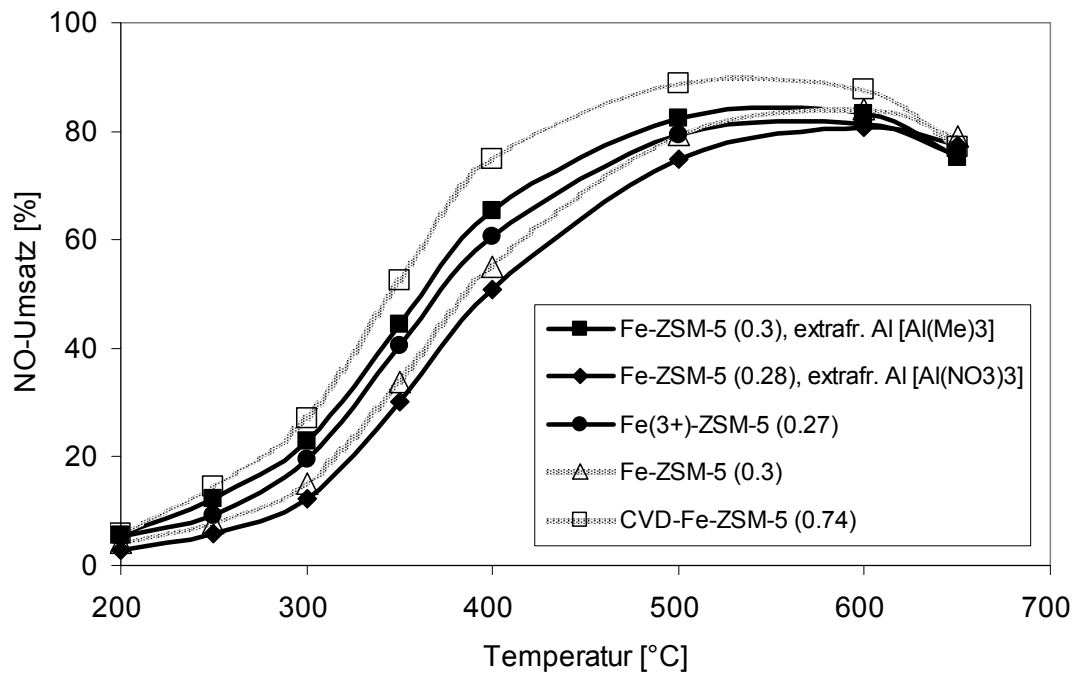


Abbildung 8.13. NO-Umsätze von bei 800 °C gealterten Fe-ZSM-5-Proben. Fe-ZSM-5(0.3) mit eingeführtem Nichtgerüst-Aluminium (als $\text{Al}(\text{Me})_3$ eingebracht), Fe-ZSM-5(0.3) mit eingeführtem Nichtgerüst-Aluminium (als $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ eingebracht), Fe-ZSM-5(0.27) und Fe-ZSM-5(0.3) mit FeCl_3 ausgetauscht (als Vergleichsproben aus Abb.7.1.c mit aufgetragen) und CVD-Fe-ZSM-5(0.74) (als Vergleichsprobe aus Abb. 8.12 mit aufgetragen). Reaktionsbedingung: 1000 ppm NO und NH_3 , 10% O_2 , 5% H_2O , Rest N_2 . GHSV = 52'000 h^{-1} .

Um den Einfluss der Oxidationszahl des eingeführten Eisen-Ions zu untersuchen, wurde H-ZSM-5 mit FeCl_3 ausgetauscht. Der Flüssigionenaustausch erfolgte bei einem pH von 1.5, was vermutlich zu einer leichten Dealuminierung führt, die Bildung von $\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_5$ -Spezies aber weitgehend verhindert, wie die Berechnung der Existenzgebiete in Abbildung 1.7 zeigt. Abbildung 8.13 offenbart eine Stabilisierung bei der Verwendung eines Fe^{3+} -Salzes im Vergleich zu einem konventionell mit Fe^{2+} ausgetauschten Fe-ZSM-5-Zeolithen.

8.3.5 Stabilisierung durch Lanthan, Phosphatierung oder der Dotierung mit Niob

Abb. 8.14.a vergleicht die Aktivität gealterter Fe-ZSM-5-Proben, welche mit Nb bzw. La additiviert wurden, mit der Aktivität gealterter Fe-ZSM-5-Proben mit Fe/Al = 0.3 und 0.15 (aus Abb. 7.1.c übernommen). Wieder sei darauf hingewiesen, dass sich die Aktivität der frischen Proben nur unwesentlich von Fe-ZSM-5-Proben mit ähnlichen Austauschgraden unterscheiden und deswegen auf deren Darstellung verzichtet wurde. Das Einbringen von Lanthan führt zu keiner Stabilisierung.

Die Dotierung mit Niob ist mehr als eine Aktivierung als eine Stabilisierung zu verstehen. Laut Okazaki et al. [291] ist es möglich, Eisenoxide durch Nb_2O_5 für die SCR-Reaktion zu aktivieren. Dadurch sollen während der Alterung entstandene Eisenoxid-Partikel der SCR-Reaktion zugänglich gemacht werden und so die Desaktivierung durch die hydrothermale Alterung z.T. kompensiert werden. In keiner der zwei Proben konnte die während der Alterung entstandenen Eisenoxid-Cluster oder Partikel aktiviert werden.

Um den Einfluss der Phosphatierung auf die Stabilität zu untersuchen, wurde ein Fe-ZSM-5 (0.3) mit $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ phosphatiert. Die Phosphatierung erfolgte vor dem Ionenaustausch (P-Fe-ZSM-5 (0.3)), nach dem Ionenaustausch mit einer 0.8-fachen stöchiometrischen Menge $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Fe-P (0.3) 0.8) oder nach dem Ionenaustausch mit einer dreifachen stöchiometrischen Menge $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ mit einmaliger (Fe-P (0.3) 3) bzw. dreifacher Wiederholung (Fe-P (0.3) 3x3). Abb. 8.14.b offenbart, dass ein Fe-ZSM-5(0.3)-Katalysator durch eine Phosphatierung nicht zu stabilisieren ist.

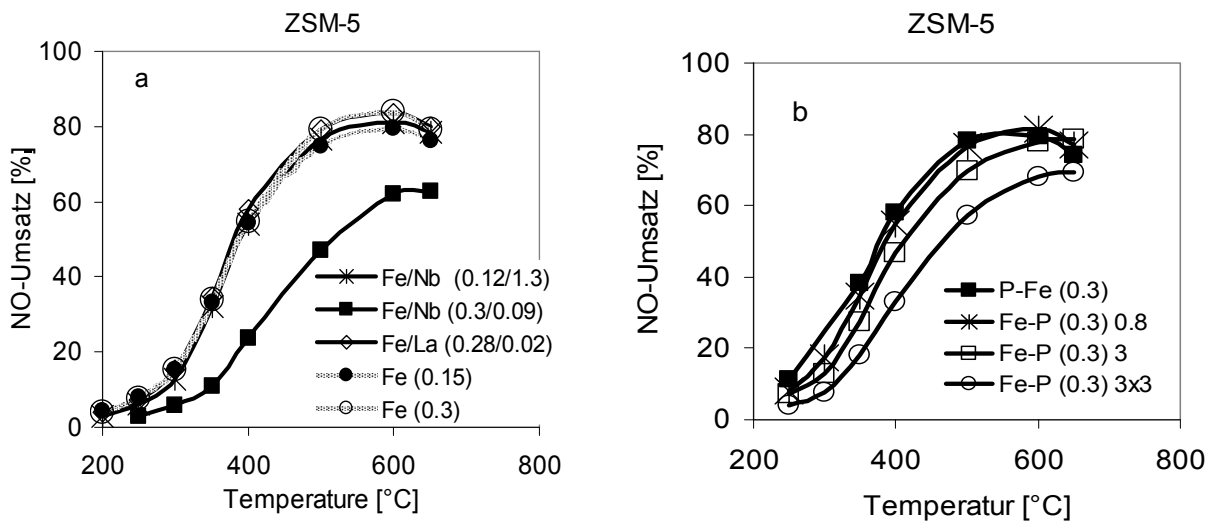


Abbildung 8.14. NO-Umsätze von bei 800 °C gealterten ZSM-5-Proben. a) Fe/Nb-ZSM-5(0.12/1.3), Fe/Nb-ZSM-5(0.3/0.09), Fe/La-ZSM-5(0.28/0.02) und Fe-ZSM-5(0.15) bzw. Fe-ZSM-5(0.3) (als Vergleichsproben aus Abb.7.1.c implementiert). b) P-Fe-ZSM-5(0.3) (Phosphatierung vor dem Ionenaustausch), Fe-P-ZSM-5(0.3) 0.8, Fe-P-ZSM-5(0.3) 3, Fe-P-ZSM-5(0.3) 3x3 (Phosphatierung nach dem Ionenaustausch mit einer 0.8-fachen bzw. dreifachen stöchiometrischen Menge $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ mit einer einmaligen bzw. dreifachen Wiederholung). Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO und NH_3 , 10% O_2 , 5% H_2O , Rest N_2 . GHSV = $52'000 \text{ h}^{-1}$.

8.3.6 Stabilisierung durch den Eintausch eines sekundären Metalls (Mangan, Indium)

Eine treibende Kraft bei der hydrothermalen Desaktivierung von metallausgetauschten Zeolithen, ist die Fähigkeit von Metall-Ionen zu clustern und sich so ausserhalb des Ionenaustauschzentrums stabilisieren zu können. Die Idee einer Stabilisierung durch den Eintausch von Mangan basiert hierbei auf der Überlegung, dieses Clustern zu verlangsamen, indem die Interaktion der Eisen-Ionen durch Platzierung eines Fremdatoms zwischen ihnen verringert wird. Die dafür notwendige statistische Verteilung beider Metalle darf vermutlich angenommen werden, da zwei chemisch ähnliche Metalle mit ähnlichen Ionenradien und gleicher Ladung simultan ausgetauscht wurden. Resultate von Shi et al. [292] lassen vermuten, dass eine solche Strategie

Erfolg haben könnte, da in Fe-Mn-BEA-Zeolithen durch einen simultanen Metallaustausch die Ausbildung von Oxiden beider Metalle unterdrückt werden konnten.

Der Eintausch von Indium basiert auf der Überlegung, dass Ren et al. [293] durch Zugabe von In_2O_3 zu In-ZSM-5 die absorbierte Menge NO signifikant erhöhen konnten. Es ist nicht auszuschliessen, dass dadurch die geschwindigkeitslimitierende Oxidation des NO beschleunigt wird, was sich besonders bei gealterten Katalysatoren aktivitätssteigernd auswirken könnte.

Abb. 8.14.b vergleicht die Aktivität frischer und gealterter Mischmetall-Proben, Fe/Mn-ZSM-5(0.1/0.11) und Fe/In-ZSM-5(0.27/0.13), mit der Aktivität frischer und bei 800 °C gealterter Fe-ZSM-5-Proben mit Fe/Al = 0.3 und 0.15 (aus Abb. 7.1.c übernommen). Hinsichtlich der Aktivität im frischen Zustand als auch der Stabilität ist der Fe/Mn-ZSM-5-Katalysator Fe-ZSM-5 mit ähnlicher Eisenkonzentration unterlegen. Der Simultanaustausch mit Indium bringt weder hinsichtlich Anfangsaktivität noch Stabilität Vorteile, einzig im Hochtemperaturbereich bei $T > 500$ °C scheint der NO-Umsatz leicht erhöht zu werden.

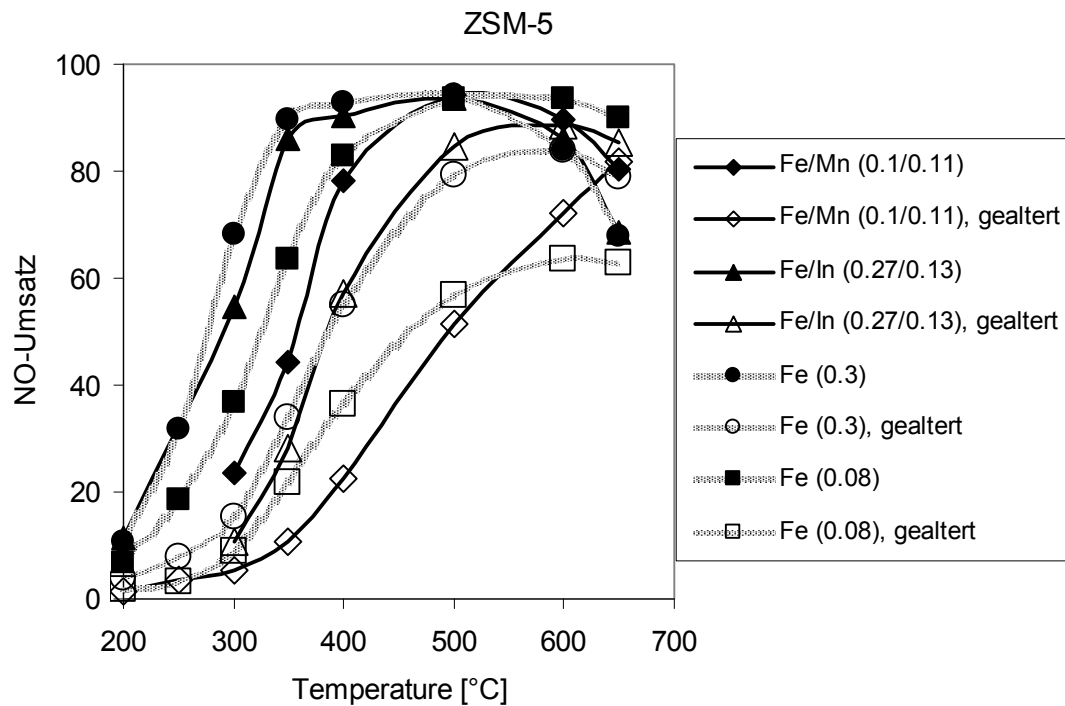


Abbildung 8.14.b. NO-Umsätze von frischen und bei 800 °C gealterten Fe-ZSM-5-Proben mit Fe/Al = 0.3 und 0.15 (als Vergleich aus Abb. 7.1.c übernommen) bzw. frischen und gealterten Mischmetall-Proben, Fe/Mn-ZSM-5(0.1/0.11) und Fe/In-ZSM-5(0.27/0.13). Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO und NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, Rest N₂. GHSV = 52'000 h⁻¹.

8.3.7 Stabilisierung durch Fluoridierung oder durch Verwendung eines Eisenfluorids

Die Möglichkeit zur Stabilisierung von Fe-ZSM-5 durch Fluoridierung wurde untersucht, indem zwei unterschiedlich stark fluoridierte H-ZSM-5-Proben hergestellt wurden, die dann mit Eisen ausgetauscht wurden. Entsprechend der Argumentation in Kapitel 7.5 ist nicht auszuschliessen, dass die durch das Einbringen einer stark elektronegativen Gruppe veränderte Elektronenverteilung im Zeolithgerüst eine stärkere Bindung des Eisens zur Folge hat.

Zusätzlich wurde statt FeCl₂ FeF₂ für den Eintausch verwendet. Das Fluorid ist ein sehr stark bindendes Gegen-Ion, welches unter Umständen auch nach der Kalzinierung auf dem Eisen verbleibt [120], was evtl. einen Einfluss auf dessen Mobilität unter

hydrothermalen Bedingungen hat. Obschon Melnichenko et al. [294] zeigen konnten, dass FeF_2 oberhalb $600\text{ }^\circ\text{C}$ zu Eisenoxid, HF und H_2 zerfällt, kann eine Stabilisierung einer Fe-F-Spezies innerhalb des Zeolithgerüsts nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

Abbildung 8.15 zeigt die Aktivität von frischen und bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ gealterten Proben von zwei unterschiedlich stark fluoridierten ZSM-5-Zeolithen (Fe-F, tief(0.27) und Fe-F, hoch(0.22)) und eines mit FeF_2 ausgetauschten ZSM-5-Zeolithen ($\text{FeF}_2(0.27)$) im Vergleich zu einem konventionellen Fe-ZSM-5(0.3) Zeolithen (aus Abb. 7.1.c):

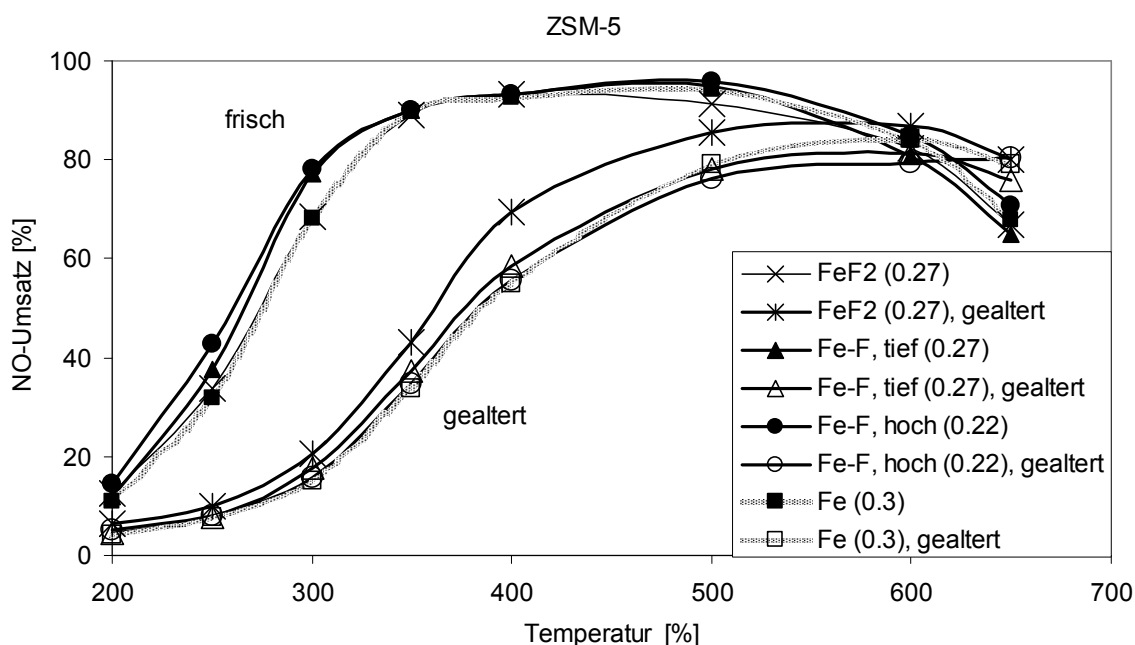


Abbildung 8.15. NO-Umsätze von zwei unterschiedlich stark fluoridierten ZSM-5-Zeolithen (Fe-F, tief(0.27) und Fe-F, hoch(0.22)) und eines mit FeF_2 ausgetauschten ZSM-5-Zeolithen ($\text{FeF}_2(0.27)$) im Vergleich zu konventionellem Fe-ZSM-5(0.3) (als Vergleich aus Abb. 7.1.c). Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO und NH_3 , 10% O_2 , 5% H_2O , Rest N_2 . GHSV = $52'000\text{ h}^{-1}$.

Die Anfangsaktivität des fluoridierten Zeoliths (Fe-F-ZSM-5) ist bei niedrigen Temperaturen höher, was nicht befriedigend erklärt werden kann. Es wäre denkbar, dass durch ein stellenweise aufgebrochenes Zeolithgerüst die Kristallitgröße und damit der Diffusionsweg verkleinert wurde. Dies deckt sich mit Resultaten von Kustov et al.

[170], die zeigen, dass mit Eisenoxid beschichtete mesoporöse Fe-ZSM-5- und Fe-ZSM-12-Zeolithe bei gleicher Eisenmenge aktiver sind als die unveränderten Zeolithe, was von den Autoren auf kürzere Diffusionswege oder eine höhere Dispersion zurückgeführt wurde. Da jedoch die SCR-Reaktion allgemein als nicht diffusionslimitiert angenommen wird (was durch eine in Kapitel 6 gemessene Aktivierungsenergie von rund 36 kJ/mol im Temperaturbereich von 200-300°C auch bestätigt wird), scheint dies keine hinreichende Begründung. Wie auch immer zeigt Abb. 8.15, dass die Stabilität durch eine Fluoridierung nicht günstig beeinflusst wird. Der Eintausch von FeF_2 hingegen verbessert die Stabilität über nahezu den gesamten Temperaturverlauf etwas.

Der Idee einer Stabilisierung eines Cu-BEA-Zeolithen durch Fluoridierung liegt die Überlegung zugrunde, das Nichtgerüst-Aluminium durch die Bildung von Al-F hinsichtlich einer Reaktion mit Kupfer zu "inertisieren". Dies scheint eine vernünftige Strategie zu sein, da die Al-F-Bindung mit einer Dissoziationsenergie von 583 kJ/mol sogar stabiler als die Si-F-Bindung (565 kJ/mol) ist [49]. Die Fluoridierung erfolgte nach dem Cu-Eintausch mit dem von Südchemie präparierten Cu-BEA-Zeolith. Abb. 8.16 vergleicht den NO-Umsatz des fluoridierten und unbehandelten Cu-BEA(0.74)-Katalysators nach der Alterung (die NO-Umsätze über F-Cu-BEA im frischen Zustand wurden nicht gemessen). Die Resultate lassen vermuten, dass Cu-BEA durch entfernen oder „inertisieren“ des Nichtgerüst-Aluminiums stabilisiert werden kann.

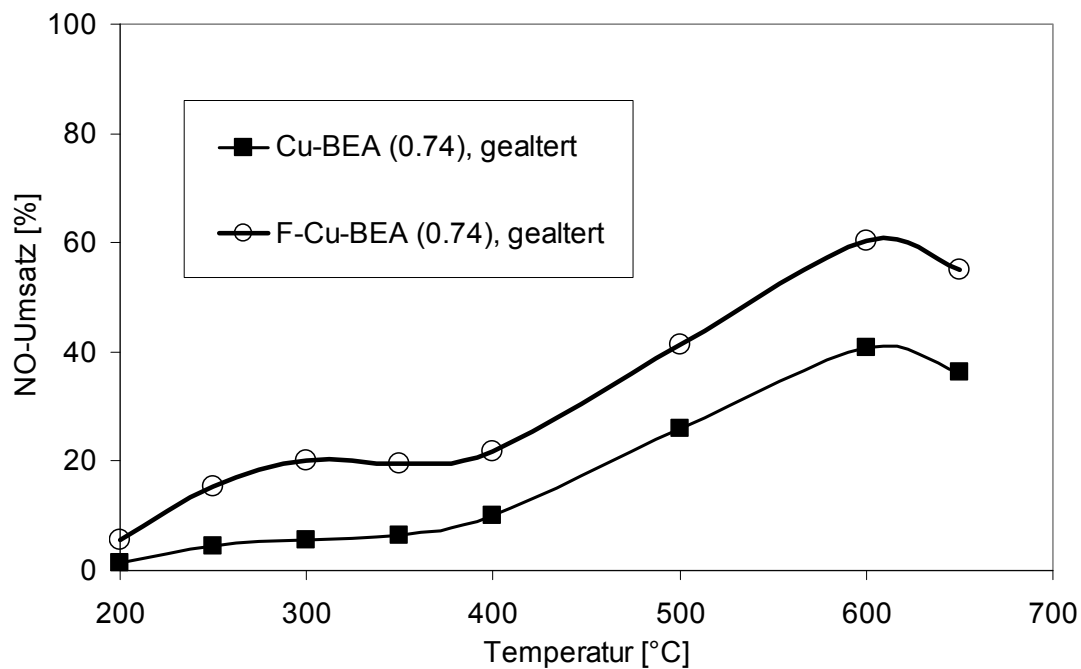


Abbildung 8.16. NO-Umsätze des fluoridierten und unbehandelten Cu-BEA(0.74)-Katalysators nach der Alterung. Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO und NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, Rest N₂. GHSV = 52'000 h⁻¹.

8.3.8 Stabilisierung durch eine isomorphe Substitution mit Titan

Das Silizium im Zeolithgerüst kann statt mit Aluminium durch Titan isomorph substituiert werden [51, 295], was zu einer Stabilisierung des Zeolith-Gerüsts unter hydrothermalen Bedingungen führt [296, 297]. Zwar lassen die bis anhin gewonnenen Erkenntnisse darauf schliessen, dass eine hohe hydrothermale Stabilität des Zeolithgitters kein hinreichendes Kriterium für einen hinsichtlich der SCR-Aktivität hydrothermal stabilen Katalysator darstellt. Trotzdem ist ein günstiger Einfluss auf die Stabilität der SCR-Aktivität nicht gänzlich auszuschliessen. Abb. 8.17 zeigt den NO-Umsatz eines von Südchemie mittels Festphasen-Ionenaustausch präparierten Fe-(Ti)-ZSM-5(0.56) mit Si/Al = 14 und Si/Ti = 4 im Vergleich zu Fe-ZSM-5(0.3) im frischen und gealterten Zustand. Die isomorphe Substitution mit Titan beeinflusst sowohl die Stabilität als auch die Aktivität negativ.

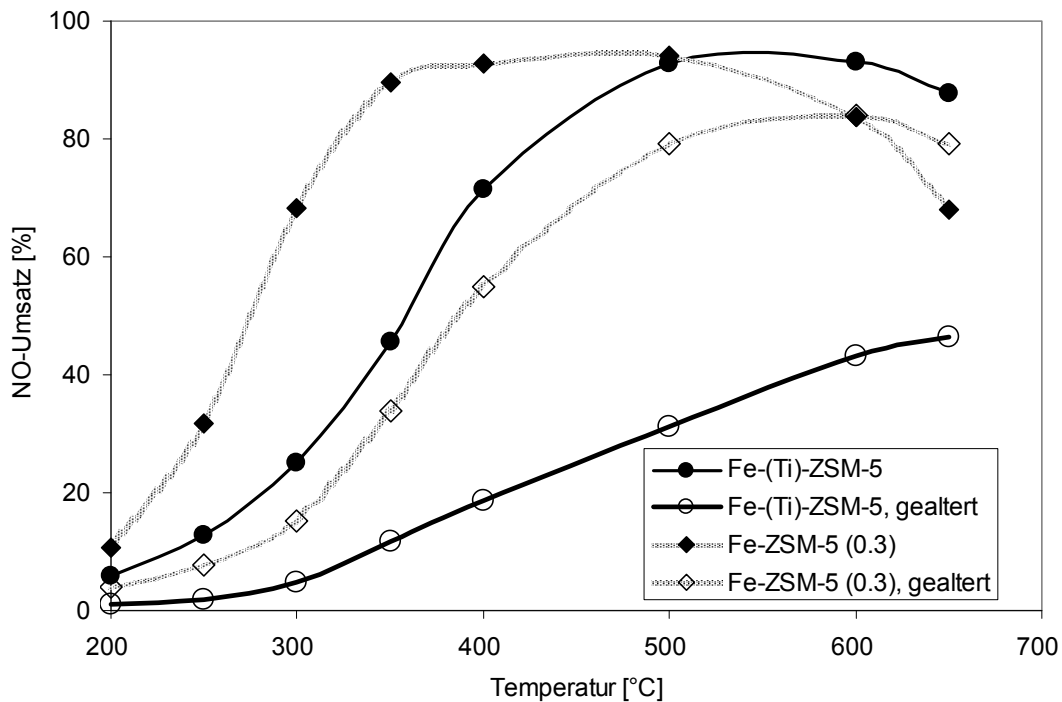


Abbildung 8.17. NO-Umsätze von Fe-(Ti)-ZSM-5(0.56) mit $(\text{Si}+\text{Ti})/\text{Al} = 14$ und $\text{Si}/\text{Ti} = 4$ im Vergleich zu einem Fe-ZSM-5(0.3) (aus Abb. 7.1.c) im frischen und gealterten Zustand. Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO und NH_3 , 10% O_2 , 5% H_2O , Rest N_2 . GHSV = $52'000 \text{ h}^{-1}$.

8.3.9 Einfluss von NO_2 auf die Aktivität (Fast-SCR)

In Abschnitt 1.4.1 wurde bereits erwähnt, dass NO_2 einen stark aktivitätssteigernden Einfluss auf die SCR-Reaktion ausübt (Reaktion 1.7), wobei die Geschwindigkeit des NO_x -Umsatzes bei einem NO/NO_2 -Verhältnis von 1 maximal wird. Die Reaktion von NO und NO_2 mit NH_3 wird gemeinhin als Fast-SCR bezeichnet. Hierbei ist allerdings anzumerken, dass diese Bezeichnung unter Umständen etwas irreführend ist, da die SCR ohne auf dem Katalysator adsorbiertem NO_2 gar nicht ablaufen kann. Sollte also das NO_2 aus der Gasphase (unter Fast-SCR-Bedingungen) zuerst auf der Oberfläche adsorbieren und dann weiter reagieren, so handelte es sich bei der Fast-SCR um die normale SCR-Reaktion, bei welcher einfach die geschwindigkeitslimitierende NO-Oxidation umgangen wird. Alle anderen Reaktionsschritte in beiden Mechanismen wären dann identisch, und eine unterschiedliche Namensgebung nicht gerechtfertigt.

Natürlich erfolgt beim Übergang von der Standard-SCR- zur Fast-SCR-Reaktion ein Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes. Welcher Schritt jedoch in der Fast-SCR-Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und welche Abhängigkeit die NO-Umsatzrate von der NO_x-Konzentration zeigt, ist vorerst unklar. Dies macht eine Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k als Maß für die Aktivität unter Fast-SCR-Bedingungen ohne kinetische Untersuchungen schwierig. Um trotzdem eine Idee der Aktivität unter Fast-SCR-Bedingungen zu kriegen, wurden die Geschwindigkeitskonstanten k der frischen und gealterten Fe-ZSM-5(0.3)- und H-ZSM-5-Katalysatoren unter der Annahme berechnet, dass die Reaktion erster Ordnung in NO_x ist. Die Berechnung erfolgte nach Gleichung 3.7 aus NO_x-Umsätzen $\leq 77\%$.

Tabell 8.1 zeigt, dass sich zwischen 200 und 300 °C die Katalysator-Aktivität eines frischen Fe-ZSM-5(0.3)-Katalysator mit einem Feed von NO/NO₂ = 1:1 um rund den Faktor 10-20 steigern lässt im Vergleich zu einem Feed mit 100% NO. Besonders ausgeprägt ist die Aktivitätssteigerung bei den gealterten Katalysatoren, wo der Faktor rund 30-80 für die bei 650 °C gealterte bzw. 40-100 für die bei 800 °C gealterte Probe beträgt. Die Resultate zeigen, dass bei einem Feed von NO/NO₂ = 1:1 die Reaktionsgeschwindigkeit über gealterten Proben hoch bleibt, und sogar über gealtertem H-ZSM-5 noch rund fünfmal höher als über frischem Fe-ZSM-5 ist.

Der Unterschied zwischen der Aktivität von Fe-ZSM-5 und H-ZSM-5 macht klar, dass die Eisen-Zentren offenbar nicht nur die Oxidation von NO zu NO₂, sondern auch noch einen weiterführenden Reaktionsschritt katalysiert, was von Devadas et al. [22] schon früher postuliert wurde und von Schwidder et al. [298] kürzlich bestätigt wurde. Als ein möglicher durch das Eisen beschleunigter Reaktionsschritt kommt dabei die Umsetzung von NO zu HNO₂ in Frage, woraus mit NH₃ metastabiles NH₄NO₂ gebildet wird, welches schliesslich zu Wasser und N₂ zerfällt:



Tabelle 8.1

Aktivität von Fe-ZSM-5(0.3) unter SCR- und Fast-SCR-Bedingungen.

	SCR (GHSV = 52'000 h ⁻¹)			Fast-SCR (GHSV = 280'000 h ⁻¹)		
	k [mlg ⁻¹ s ⁻¹]			k [mlg ⁻¹ s ⁻¹]		
	200 °C	250 °C	300 °C	200 °C	250 °C	300 °C
Fe-ZSM-5 Frisch	33	117	358	936 ¹⁾	2482	3167
Fe-ZSM-5 650°C, 8 h	22	43	112	1786	2297	2770
Fe-ZSM-5 800°C, 8 h	12	24	55	1169	1592	1929
H-ZSM-5	-	4	11	170 ¹⁾	713	1287
H-ZSM-5 800 °C, 8 h	-	-	3	308	389	444

¹⁾ Wert ist aufgrund von NH₄NO₃-Bildung erniedrigt.

8.4 Diskussion

Es wurde eine Vielzahl von Stabilisierungsvarianten untersucht, die in Abb. 8.18 in Form einer Mind-Map im Überblick dargestellt sind. Die Ergebnisse lassen erkennen, dass die Stabilisierung von Fe-ZSM-5 über eine sterische Hinderung der Eisenmigration der vielversprechendste Ansatz zu sein scheint. Dies zeigt sich nicht nur durch die erhöhte Stabilität von CVD-Fe-ZSM-5 (Abb. 8.12) oder einer Fe-BEA-Probe (Abb. 8.11), welche beide über Nichtgerüst-Aluminium Verbindungen verfügen (Abb 8.3), sondern auch die gelungene Stabilisierung von Fe-ZSM-5 durch Einlagern von Nichtgerüst-Aluminium (Abb. 8.13). Wie die Resultate in Abb. 8.13 jedoch auch zeigen, ist eine solche Stabilisierung durch den nachfolgenden Eintrag von Aluminium in das Gitter relativ aufwendig, d.h. ein einfaches Tränken in einer Al³⁺-Lösung reicht hierfür nicht aus.

Weder die Phosphatierung noch die Zugabe von Lanthan führte zu einer Stabilisierung von Fe-ZSM-5 (Abb. 8.14). Dies lässt sich auch verstehen, da beide Strategien auf eine

Stabilisierung der Brønsted-Azidität hinauslaufen, was aufgrund der Erkenntnisse in Kapitel 7 nicht zielführend sein kann. Auch eine Aktivierung der während dem Altern entstandenen Eisenoxid Spezies mit Nb oder der simultane Eintausch eines Sekundär-Metalls (Mangan oder Indium) (Abb. 8.14) führten nicht zu Erfolg. Fe/Cu-ZSM-5 zeigt eine leicht erhöhte Tieftemperatur-Aktivität nach einer Alterung, was aber weniger auf eine Stabilisierung als auf eine Kombination der Restaktivität zwei unterschiedlicher Metallcluster zurückzuführen ist. Ebenso wenig wird die Stabilität durch die Austauschmethode, den Austauschgrad oder die Natur des Metalls massgebend beeinflusst, wobei die Verwendung eines Fe^{3+} - statt Fe^{2+} -Salzes die Stabilität leicht zu erhöhen vermag. Auch durch eine Fluoridierung konnte die Stabilität nicht erhöht werden. Die Verwendung von FeF_2 für den Flüssig-Ionenaustausch konnte die Stabilität zwar leicht erhöhen, doch machen die geringe Löslichkeit und der relativ hohe Preis des Salzes dessen Anwendung in der Industrie schwierig.

Zusammenfassend bestätigen die Resultate, was sich als Schlussfolgerung bereits aus Kapitel 7 ergeben hat, nämlich dass eine Stabilisierung von Fe-ZSM-5 nur schwer zu erreichen ist und vermutlich mit vernünftigem Aufwand im industriellen Massstab nicht im gewünschten Umfang möglich sein wird. Die Anwendung des CVD-Verfahrens im industriellen Massstab ist ebenfalls nicht möglich. Es ist zu vermuten, dass sich durch eine Kombination der Verwendung eines Fe^{3+} -Salzes und dem Einbringen von grossen Mengen Nichtgerüst-Aluminium die Stabilität von Fe-ZSM-5 auf das Niveau eines CVD-Fe-ZSM-5-Zeoliths oder gar darüber hinaus bringen liesse, doch für eine industrielle Anwendung ist dieser arbeitsintensive Ansatz keine Option. Die Resultate lassen ebenfalls erkennen, dass vermutlich Cu-BEA stabilisiert werden kann, wenn das Nichtgerüst-Aluminium entfernt oder „inertisiert“ wird (Abb. 8.15).

Als massgebender Faktor für die Stabilität darf die Natur des Zeolithgerüsts betrachtet werden. Hinsichtlich Eisen ist das BEA-Grundgerüst dem ZSM-5-Gerüst vorzuziehen, wobei die Resultate, basierend auf dem jetzigen Wissenstand, nicht erkennen lassen, welche Eisen-Spezies im BEA-Gerüst bevorzugt stabilisiert werden. Für Kupfer ist das ZSM-5-Gerüst vorzuziehen ist, da Kupfer in BEA vermutlich durch Nichtgerüst-Aluminium unter Kupferaluminat-Bildung destabilisiert wird (Abb. 8.7 und 8.9). Das

SAPO-Grundgerüst ist, wenigstens bei Verwendung mit Kupfer, völlig instabil (Abb. 8.7), was evtl. ebenfalls auf die Bildung von Kupferaluminaten zurückgeführt wird.

Bezüglich des Einflusses der verschiedenen Parameter auf die Anfangsaktivität zeigen die Ergebnisse, dass hier die Natur des Metalls alle anderen Einflüsse bei weitem übertrifft. Eisen verfügt über eine hohe Hoch-Temperaturaktivität und Kupfer über eine hervorragende Tief-Temperaturaktivität (Abb. 8.4). Ein Cu/Fe-Mischsystem (simultan ausgetauscht) verfügt sowohl über eine hohe Tief-Temperatur- als auch eine hohe Hoch-Temperaturaktivität und stellt damit eine ideale Kombination dar. Der Cu-SAPO-34-Katalysator zeigt ebenfalls ein erstaunlich breites Temperaturfenster, was evtl. dessen Verwendung für Niedertemperatur-Applikationen interessant macht.

Die Aktivität von Fe-ZSM-5 wird durch die Austauschmethode nicht beeinflusst, der Einfluss des Austauschgrades wurde in Kapitel 6 bereits diskutiert.

Die Aktivität von Fe-ZSM-5 (oder generell eines metallausgetauschten Zeolithen) kann durch Zumischung von NO_2 zum Feed stark erhöht werden (Tabelle 8.1). Da sich dies leicht durch einen Oxidationskatalysator vor dem eigentlichen SCR Katalysator bewerkstelligen lässt, ist das sicher eine geeignete Massnahme auf der Seite der Automobilhersteller. Da bei einem Feed von $\text{NO}/\text{NO}_2 = 1:1$ selbst hydrothermal gealtertes H-ZSM-5-Ausgangsmaterial noch über erstaunlich hohe SCR-Aktivitäten verfügt, wäre damit auch das Stabilitäts-Problem zum Teil in den Griff zu kriegen. Kritisch ist hierbei anzumerken, dass es durch Zumischung von NO_2 zum Feed bei niedrigen bis mittleren Temperaturen zu einer erhöhten Lachgasbildung und bei Temperaturen ≤ 200 °C zu NH_4NO_3 Ablagerungen kommt.

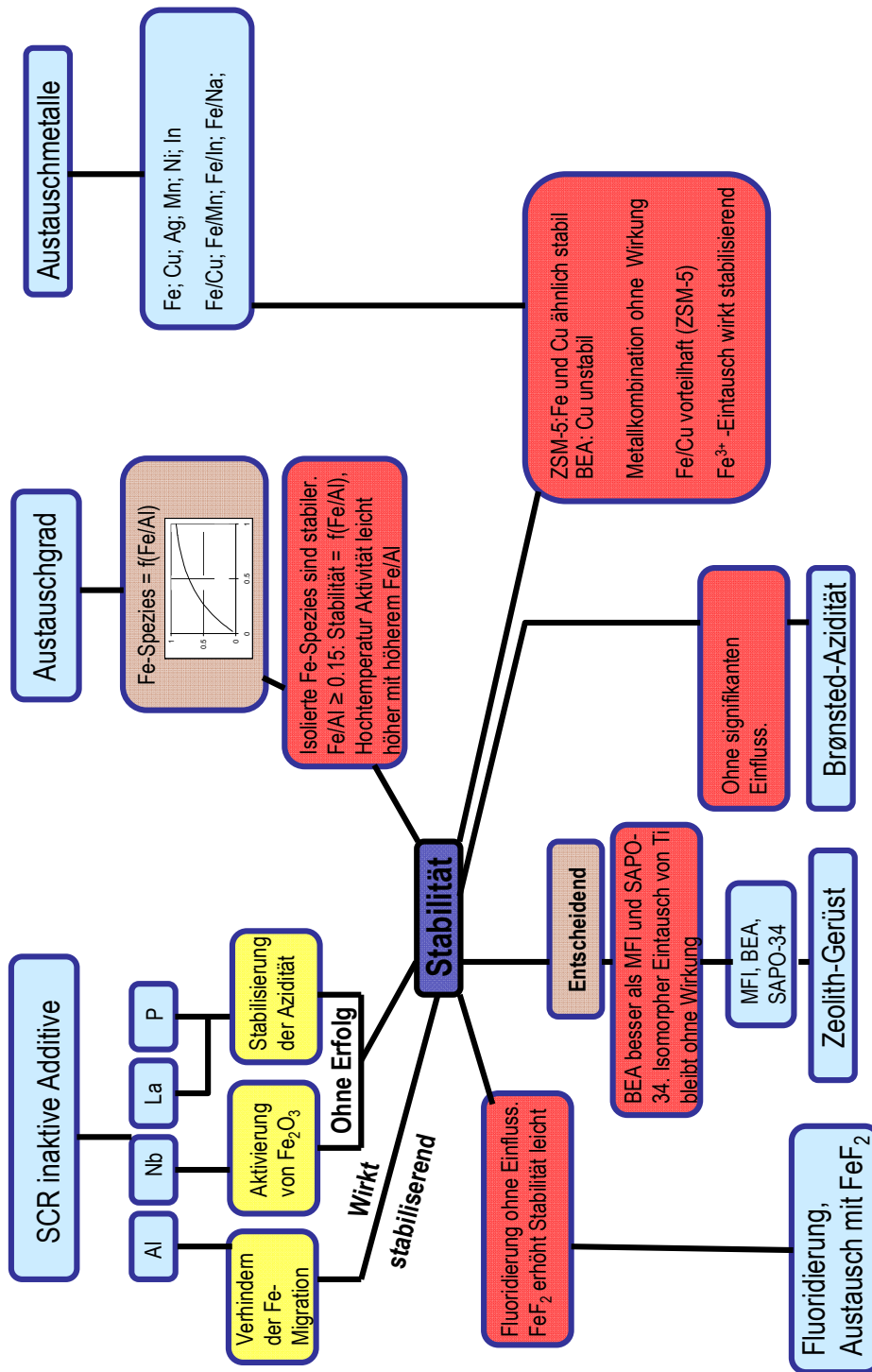


Abbildung 8.18: Übersicht über den Einfluss stabilisierender Faktoren auf Fe-ZSM-5.

8.5 Schlussfolgerungen

Eine Vielzahl von Stabilisierungsvarianten wurde untersucht, wobei nur wenige erfolgreich waren und Fe-ZSM-5 mit keiner Methode genügend stabilisiert werden konnte. Als wirkungsvollste Massnahme hat sich das Einbringen von Nichtgerüst-Aluminium herausgestellt, wobei im Gegensatz zur Literatur nicht dessen Einfluss auf die Dealuminierung sondern auf die Eisen-Migration als stabilisierender Effekt favorisiert wird. Obschon sich durch eine Kombination der Verwendung eines Fe^{3+} Salzes und dem Einbringen von Nichtgerüst-Aluminium die Stabilität von Fe-ZSM-5 vielleicht auf ein befriedigendes Niveau steigern liesse, ist dieser arbeitsintensive Ansatz für industrielle Anwendung keine Option. Das Zeolithgerüst ist für die Stabilität entscheidend, wobei sich Eisen besonders gut im BEA-Grundgerüst und Kupfer im ZSM-5-Gerüst stabilisieren lässt.

Die Aktivität ist vor allem durch das Metall gegeben, wobei die Kombination von Eisen und Kupfer die Vorteile beider Metalle verbindet und zu einem maximal breiten Temperaturfenster führt. Die Aktivität kann durch Zugabe von NO_2 zum Feed vor allem in gealterten Katalysatoren ganz erheblich gesteigert werden, wodurch sich die Stabilitätsprobleme grösstenteils lösen lassen.

9

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die selektive katalytische Reduktion von NO mit Ammoniak über metallausgetauschten Zeolithen untersucht. Aus vorangegangenen Arbeiten und Literaturdaten waren die guten Eigenschaften von Fe-ZSM-5 Zeolithen hinsichtlich Aktivität und Stabilität bereits bekannt, weshalb dem Eisen als Austauschmetall und der MFI-Struktur (ZSM-5) besondere Beachtung geschenkt wurden. Da die ungenügende hydrothermale Stabilität von metallausgetauschten Zeolithen das Hauptproblem bei deren Anwendung im Automobilssektor ist, war ein wichtiges Ziel dieser Arbeit die Stabilisierung der Zeolithe. Um dieses Ziel zu erreichen, sollten die aktiven Eisen-Spezies in der NO-SCR mit NH_3 identifiziert, der Mechanismus der hydrothermalen Desaktivierung aufgeklärt und Schlüsselfaktoren für eine hohe Stabilität und Aktivität von Fe-ZSM-5-Zeolithen gefunden werden.

Eine wichtige Voraussetzung für die erfolgreiche Durchführung dieser Arbeit war die saubere Präparation von Fe-ZSM-5-Proben, in welchen die Nuklearität der Eisenspezies vorwiegend eine Funktion des Eisengehaltes ist und nicht durch die Methode beeinflusst wird. Viele in der Literatur beschriebene Studien über Struktur-Wirkungsbeziehungen wurden vermutlich deswegen erschwert, weil vorwiegend der Analytik, nicht aber der Probenherstellung die nötige Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Die Hauptmerkmale der in dieser Arbeit verwendeten Austauschmethode war die Steuerung des Austauschgrades durch die Variierung der NH_4^+ -Konzentration, der Austausch bei hoher Temperatur und gleichbleibender Austauschzeit und das sehr vorsichtige Kalzinieren unter Stickstoff.

Als das Hauptproblem, welches das Aufstellen von Struktur-Wirkungsbeziehungen in Fe-ZSM-5 in der Vergangenheit erschwerte, können sicher die Schwierigkeiten bei der Quantifizierung der verschiedenen Eisen-Spezies mit den zur Verfügung stehenden Analysemethoden betrachtet werden. Dieses Problem konnte im Rahmen dieser Arbeit durch die Entwicklung eines Berechnungsmodells umgangen werden, welches die Abschätzung der Konzentrationen verschiedener Eisen-Spezies unterschiedlicher Nuklearität in einem gegebenen Fe-ZSM-5-Zeolithen ermöglicht. Die berechneten Konzentrationen an Eisen-Spezies konnten dann mit gemessenen SCR-Aktivitäten korreliert und mit den daraus gewonnen Erkenntnissen wichtige Struktur-Wirkungsbeziehung aufgestellt werden. Die Resultate lassen verstehen, dass alle Eisen-Spezies in der SCR-Reaktion aktiv sind, deren Aktivitäten jedoch massgeblich von der Temperatur abhängen. Es wurde gefunden, dass die wichtige Tieftemperaturaktivität vor allem durch die isolierten Spezies bestimmt wird. Mit steigender Temperatur werden dann aber zunehmend geclusterte Spezies in der umgekehrten Reihenfolge ihres Clustergrades aktiviert, wobei ab rund 450 °C der Beitrag der dimeren Spezies zum Gesamt-NO-Umsatz den der isolierten Spezies übertrifft.

Die Oxidation von Ammoniak wird bei tiefen und mittleren Temperaturen vor allem durch Spezies niedriger Nuklearität bestimmt, wobei die Dimere besonders aktiv sind. Isolierte Eisen-Ionen und Fe₂O₃-Partikel tragen erst bei hohen Temperaturen massgeblich zur NH₃-Oxidation bei. Auf Basis der gewonnen Erkenntnisse kann die SCR-Aktivität modelliert und der Austauschgrad abgeschätzt werden, bei welchem eine maximale Selektivität bzw. Tief- oder Hochtemperaturaktivität erreicht wird.

Mit Experimenten, bei denen die Brønsted-aziden Protonen statt durch ein simples Vergiften mit Alkalimetallen über z.B. eine Silanisierung defunktionalisiert wurden, konnte (entgegen der allgemeinen Auffassung) eine massgebliche Beteiligung der Brønsted-aziden Protonen an der SCR-Reaktion ausgeschlossen werden. Wie NH₃ am Katalysatorgerüst gebunden wird, ist vermutlich unwichtig. Die Ergebnisse lassen schlussfolgern, dass die SCR-Aktivität von Fe-ZSM-5 hauptsächlich durch seine Oxidationsaktivität bestimmt wird und ein Nachlassen der katalytischen Aktivität nach einer hydrothermalen Alterung vorwiegend auf den Verlust der Oxidationsaktivität zurückzuführen ist. Es wurde gezeigt, dass die Brønsted-aziden Protonen zwar bei der

hydrothermalen Alterung eine Rolle spielen, weil sie das Zeolithgerüst lokal destabilisieren, die Dealuminierung und die Desaktivierung aber keine direkt miteinander verknüpften Prozesse sind. Die primäre Ursache der Desaktivierung ist die Migration des Eisens aus dem Austauschzentrum und die Stabilität (hinsichtlich der SCR-Reaktion) wird vorwiegend durch die Bindungsstärke des Eisen-Ions im Austauschzentrum bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass entgegen der weit verbreiteten Annahme die Stabilität weder durch die Austauschmethode noch den Austauschgrad beeinflusst wird, obschon sehr geringe Eisengehalte ($\text{Fe/Al} \leq 0.08$) sich negativ auf die Stabilität auswirken. Die erhöhte Stabilität von Proben, welche über eine Sublimation von FeCl_3 (CVD) in den Zeolithen hergestellt wurden, ist dabei vermutlich kein Resultat der Methode selber, sondern vor allem auf die Ablagerung von extra-framework Aluminium Spezies in unmittelbarer Nähe des eingetauschten Eisenions und der Verwendung einer Fe^{3+} -Spezies zurückzuführen.

Als Schlüsselfaktor für eine hohe Aktivität wurde (erwartungsgemäss) das ausgetauschte Metall identifiziert, wohingegen der Einfluss des verwendeten Strukturtyps (MFI, BEA, SAPO) nur marginaler Natur ist. Hierbei tut sich Kupfer im Tieftemperaturbereich und Eisen im Hochtemperaturbereich besonders hervor, wobei eine Kombination beider (simultan eingetauschter) Metalle deren Vorteile vereinigt. Als massgebender Faktor für die Stabilität wurde der Strukturtyp erkannt. Hinsichtlich Eisen ist das BEA-Grundgerüst dem ZSM-5-Gerüst, hinsichtlich Kupfer jedoch das ZSM-5-Gerüst vorzuziehen, da Kupfer im BEA-Gerüst vermutlich durch Nichtgerüst-Aluminium unter Kupferaluminat-Bildung destabilisiert wird. Das SAPO-34-Grundgerüst ist bei Verwendung mit Kupfer völlig instabil, so dass die Verwendung von Cu-SAPO-34 auf den Niedrigtemperaturbereich beschränkt sein dürfte.

Die SCR Aktivität kann durch Zugabe von NO_2 zum Feed vor allem in gealterten Katalysatoren ganz erheblich gesteigert werden, wodurch sich die Stabilitätsprobleme grösstenteils lösen liessen.

Obschon es gelungen ist, einen Fe-ZSM-5-Zeolithen leicht zu stabilisieren, lässt sich auf Basis der Resultate verstehen, dass eine ausreichende Stabilisierung eines Fe-ZSM-5 nur schwer zu realisieren ist, ein Cu-BEA jedoch evtl. stabilisiert werden kann. Die

nach einer hydrothermalen Alterung von Fe-ZSM-5 verbleibende Rest-Aktivität kann auf noch vorhandene isolierte Eisen-Ionen zurückgeführt werden.

Weitere Forschungs-Arbeiten sollten sich auf eine Erhöhung der Stabilität der metallausgetauschten ZSM-5-Katalysatoren fokussieren. Dabei muss die Herstellung von Fe-SAPO-34 im Vordergrund stehen, da es deutliche Literaturhinweise gibt, dass dieser hydrothermal sehr stabil ist. Da der Eintausch von Eisen-Ionen (vermutlich aufgrund des grossen Ionendurchmessers) bis anhin nicht geklappt hat, sollte probiert werden, durch z.B. ein kontrolliertes Anätzen Mesoporen zu schaffen, welche den Eintausch erleichtern sollen. Ebenfalls sollte versucht werden, Cu-SAPO-34 durch z.B. eine Fluoridierung zu stabilisieren. Möglicherweise kann auch ein Screening von verschiedenen Metallkombinationen, angewandt auf alle Strukturtypen, zum Ziel führen.

Ebenfalls sollte die Stabilisierung mittels einer Phosphatierung und die Aktivierung des gebildeten Eisenoxids durch eine Addition von Niob wiederholt werden. Wie aus den Versuchen mit dem Einbringen von Nichtgerüst Aluminium und Literaturhinweisen über die Arbeiten mit Niob abgeleitet werden kann, ist die räumliche Nähe des Aluminiumphosphates zum Eisen als auch des Niobs zum Eisenoxid vermutlich wichtig, damit ein Stabilisierungs- bzw. Aktivierungseffekt erzielt werden kann. Konkret sollte die Menge an eingebrachtem Phosphat vor dem Eisenaustausch erhöht werden. In Bezug auf das Niob bietet sich ein Austausch des Zeolithen mit einer ethanolischen Lösung von NbCl_5 mit nachfolgender Kalcinierung bei hoher Temperatur und dem anschliessenden Eintausch von Eisen an. Auch eine Reaktion der Brønsted-aziden Protonen mit $\text{Nb}(\text{EtO})_5$ und nachfolgender Kalcinierung mit Regeneration der Brønsted-aziden Protonen ist denkbar.

Auf Basis der erarbeiteten Methoden zur Quantifizierung der verschiedenen Eisenzentren in Zeolithen bietet sich die Untersuchung der aktiven Zentren für andere Reaktionen an. So können nun leicht die aktiven Zentren in z.B. der N_2O -Zersetzung identifiziert und mit diesen Informationen die Aktivität dieser Katalysatoren maximiert werden.

10

Referenzen

1. M. Kohler, U. Corsmeier, U. Vogt, B. Vogel, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 5665-5684.
2. *Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), Schriftenreihe Umwelt: Von Menschen verursachte Luftschadstoffemissionen in der Schweiz von 1900 bis 2010, N. 255, BUWAL, Bern, Schweiz.* 1995.
3. J.G. Calvert, A. Lazrus, G.L. Kok, B.G. Heikes, J.G. Walega, J. Lind, C.A. Cantrell, *Chemical Mechanisms of Acid Generation in the Troposphere* 317 (1985) 27-35.
4. R.A. Cox, S.A. Penkett, *Acid Deposition.* D. Reidel Publishing Company, Dordrecht. 1983.
5. E. Jacob, R. Müller, A. Schneeder, T. Cartus, R. Dreisbach, H. Mai, M. Paulus, J. Spengler, *27. Int. Wiener Motorensymposium.* 2006.
6. G. Emmerling, F.I. Zuther. *Motorische Verbrennung - aktuelle Probleme und moderne Lösungsansätze.* in *Berichte zur Energie- und Verfahrenstechnik, Schriftenreihe Heft 99.1.*, 1999. Erlangen.
7. K. Boulouchos, O. Kröcher, T. Lutz, *Auto & Technik* (2005) 28-32.
8. F. Kasuya, P. Glarborg, J.E. Johnsson, K. Damjohansen, *The Thermal Deno(X) Process - Influence of Partial Pressures and Temperature* 50 (1995) 1455-1466.
9. E. Jakob, R. Müller, A. Schneeder, T. Cartus, R. Dreisbach, H. Mai, M. Paulus, J. Spengler, *27. Int. Wiener Motorensymposium.* 2006.
10. M. Martinez-Arias, J.C. Conesa, A. Fernandez-Garcia, J.A. Anderson, in *Supported metals in catalysis*, J.A. Anderson and M. Fernandez-Garcia, Editors. Imperial College Press: London, 2005.
11. P.L.T. Gabrielsson, *Top. Catal.* 28 (2004) 177-184.

12. P. Hertzberg, *Betriebsstrategien für einen Ottomotor mit Direkteinspritzung und NO_x Speicherkatalysator*, Dissertation, 2001,
13. E. Fridell, M. Skoglundh, B. Westerberg, S. Johansson, G. Smedler, J. Catal. 183 (1999) 196-209.
14. Y. Traa, B. Burger, J. Weitkamp, Microporous Mesoporous Mater. 30 (1999) 3-41.
15. C.N. Costa, P.G. Savva, J.L.G. Fierro, A.M. Efstathiou, Appl. Catal. B 75 (2007) 147-156.
16. O. Kröcher, M. Devadas, M. Elsener, A. Wokaun, N. Soger, M. Pfeifer, Y. Demel, L. Mussmann, Appl. Catal. B 66 (2006) 208-216.
17. B.H. Engler, Chem. Ing. Tech. 63 (1991) 298-&.
18. N. Haug, B. Scharer, Staub Reinhaltung der Luft 51 (1991) 389-394.
19. G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, Appl. Catal. B 18 (1998) 1-36.
20. E. Jakob, G. Emmerling, A. Döring, U. Graf, M. Harris, B. Hupfeld. *NO_x-Verminderung für Nutzfahrzeugmotoren mit Harnstoff-SCR-Kompaktsystemen*. in 19. Int. Wiener Motorensymposium. 1998. Wien: VDI Reihe.
21. M. Devadas, G. Piazzesi, O. Kröcher, A. Wokaun, *Mechanistic and Catalytic Investigation of Fe-ZSM-5 for Urea SCR*, in *International Symposium on Air Pollution Abatement Catalysis*. 2005: Krakow, Poland.
22. M. Devadas, O. Kröcher, M. Elsener, A. Wokaun, N. Soger, M. Pfeifer, Y. Demel, L. Mussmann, Appl. Catal. B 67 (2006) 187-196.
23. W. Held, A. Koenig, T. Richter, SAE Technical Paper 900496 (1990)
24. G. Piazzesi, D. Nicosia, M. Devadas, O. Krocher, M. Elsener, A. Wokaun, Investigation of HNCO adsorption and hydrolysis on Fe-ZSM5 115 (2007) 33-39.
25. M. Koebel, M. Elsener, M. Kleemann, Catal. Today 59 (2000) 335-345.
26. E. Jakob, A. Döring. *Abgasnachbehandlungssysteme zur simultanen Kohlenstoffpartikel-Oxidation und NO_x-Reduktion für Euro 4/5-Nfz-Dieselmotoren*. in 21. Int. Wiener Motorensymposium. 2000. Wien: VDI-Fortschritt-Berichte.
27. E. Jakob, A. Döring. *Vom SCR-Katalysator zum gesteuerten Dieselkatalysator*. in *VDA Technischer Kongress*. 2003. Wolfsburg: Tagungsband VDA Frankfurt.
28. R.Q. Long, R.T. Yang, J. Catal. 188 (1999) 332-339.

29. G.S. Qi, R.T. Yang, *Appl. Catal. B* 60 (2005) 13-22.
30. H.H. Ingelsten, A. Palmqvist, M. Skoglundh, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 18392-18400.
31. N.A.S. Amin, E.F. Tan, Z.A. Manan, SCR of NO_x by C₃H₆: comparison between Cu/Cr/CeO₂ and Cu/Ag/CeO₂ catalysts 222 (2004) 100-106.
32. M.D. Amiridis, C. Mihut, M. Maciejewski, A. Baiker, *Top. Catal.* 28 (2004) 141-150.
33. M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, N. Mizuno, Y. Mine, S. Kagawa, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 3727-3730.
34. S.C. Wood, *Chem. Eng. Prog.* 90 (1994) 32-38.
35. P. Forzatti, L. Lietti, *Heterogen. Chem. Rev.* 3 (1996) 33-51.
36. K. Rahkamaa-Tolonen, T. Maunula, M. Lomma, M. Huuhtanen, R.L. Keiski, *Catal. Today* 100 (2005) 217-222.
37. R.Q. Long, R.T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 5595-5596.
38. R.Q. Long, R.T. Yang, *J. Catal.* 207 (2002) 274-285.
39. R.Q. Long, R.T. Yang, *J. Catal.* 186 (1999) 254-268.
40. J.A.Z. Pieterse, S. Booneveld, R.W. van den Brink, *Appl. Catal. B* 51 (2004) 215-228.
41. H.Y. Huang, R.Q. Long, R.T. Yang, *Appl. Catal. A* 235 (2002) 241-251.
42. A.Z. Ma, W. Grünert, *Chem. Commun.* (1999) 71-72.
43. M. Schwidder, W. Grünert, U. Bentrup, A. Brückner, *J. Catal.* 239 (2006) 173-186.
44. F. Heinrich, C. Schmidt, E. Löffler, M. Menzel, W. Grünert, *J. Catal.* 212 (2002) 157-172.
45. M. Rivallan, G. Ricchiardi, S. Bordiga, A. Zecchina, *J. Catal.* 264 (2009) 104-116.
46. L.V. Pirutko, V.S. Chernyavsky, E.V. Starokon, A.A. Ivanov, A.S. Kharitonov, G.I. Panov, *Appl. Catal. B* 91 (2009) 174-179.
47. M.F. Fella, R.A. van Santen, I. Onal, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 15307-15313.

48. I. Yuranov, D.A. Bulushev, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, *Appl. Catal. A* 319 (2007) 128-136.
49. J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin. 2003.
50. W.M. Meier, D.H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of zeolite structure types* 17 (1996) 1-229.
51. J. Hagen, *Technische Katalyse*. VCH, Weinheim. 1996.
52. L. Puppe, *Zeolites - Properties and Technical Applications* 20 (1986) 117-127.
53. Y. Watanabe, A. Koiwai, H. Takeuchi, S.A. Hyodo, S. Noda, *J. Catal.* 143 (1993) 430-436.
54. B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *Crystalline Silicoalumino Phosphates*, U.S. Patent No. 4,440,871-1984) (1984)
55. M. Koebel, M. Elsener, G. Madia, *SAE Technical Paper* 2001-01-3625 (2001)
56. G. Tuenter, W.F. Vanleeuwen, L.J.M. Snepvangers, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 25 (1986) 633-636.
57. K. Otto, M. Shelef, J.T. Kummer, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 2690-&.
58. Q. Sun, Z.X. Gao, H.Y. Chen, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 201 (2001) 89-99.
59. G. Delahay, D. Valade, A. Guzman-Vargas, B. Coq, *Appl. Catal. B* 55 (2005) 149-155.
60. R.Q. Long, R.T. Yang, *J. Catal.* 207 (2002) 224-231.
61. G. Piazzesi, M. Devadas, O. Krocher, M. Elsener, A. Wokaun, *Catal. Commun.* 7 (2006) 600-603.
62. L.J. Lobree, I.C. Hwang, J.A. Reimer, A.T. Bell, *J. Catal.* 186 (1999) 242-253.
63. K. Hadjiivanov, H. Knozinger, B. Tsyntsarski, L. Dimitrov, *Catal. Lett.* 62 (1999) 35-40.
64. K. Hadjiivanov, J. Saussey, J.L. Freysz, J.C. Lavalley, *Catal. Lett.* 52 (1998) 103-108.
65. T.E. Hoost, K.A. Laframboise, K. Otto, *Catal. Lett.* 33 (1995) 105-116.
66. M. Koebel, G. Madia, F. Raimondi, A. Wokaun, *J. Catal.* 209 (2002) 159-165.
67. R. Delahay, S. Kieger, N. Tanchoux, P. Trens, B. Coq, *Appl. Catal. B* 52 (2004) 251-257.

68. J. Despres, M. Koebel, O. Krocher, M. Elsener, A. Wokaun, *Microporous Mesoporous Mater.* 58 (2003) 175-183.
69. Y.H. Yeom, B. Wen, W.M.H. Sachtler, E. Weitz, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5386-5404.
70. Y.H. Yeom, J. Henao, M.J. Li, W.M.H. Sachtler, E. Weitz, *J. Catal.* 231 (2005) 181-193.
71. G. Centi, S. Perathoner, *Catal. Today* 29 (1996) 117-122.
72. R.Q. Long, R.T. Yang, *J. Catal.* 194 (2000) 80-90.
73. H.Y. Chen, Q. Sun, B. Wen, Y.H. Yeom, E. Weitz, W.M.H. Sachtler, *Catal. Today* 96 (2004) 1-10.
74. G. Madia, M. Koebel, M. Elsener, A. Wokaun, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4008-4015.
75. V.H. Veley, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1903) 736-749.
76. M. Koebel, M. Elsener, G. Madia, *Motortechnische Zeitschrift* (2001) 166-175.
77. G. Centi, S. Perathoner, D. Biglino, E. Giamello, *J. Catal.* 152 (1995) 75-92.
78. G. Delahay, B. Coq, S. Kieger, B. Neveu, *Catal. Today* 54 (1999) 431-438.
79. G. Madia, *Measure to enhance the NOx conversion in urea-SCR systems for automotive applications*, Ph.D. Thesis, 2002, ETH
80. O. Kröcher, M. Elsener, unpublished results
81. F. Janssen, F.M.G. Vandenkerkhof, H. Bosch, J.R.H. Ross, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 6633-6638.
82. M.W. Kumthekar, U.S. Ozkan, *Appl. Catal. A* 151 (1997) 289-303.
83. R.Q. Long, R.T. Yang, Noble metal (Pt, Rh, Pd) promoted Fe-ZSM-5 for selective catalytic oxidation of ammonia to N₂ at low temperatures 78 (2002) 353-357.
84. Y.J. Li, J.N. Armor, *Appl. Catal. B* 13 (1997) 131-139.
85. R.Q. Long, R.T. Yang, *Chem. Commun.* (2000) 1651-1652.
86. B. Coq, M. Mauvezin, G. Delahay, J.B. Butet, S. Kieger, *Appl. Catal. B* 27 (2000) 193-198.
87. H. Sjøvall, L. Olsson, E. Fridell, R.J. Blint, *Appl. Catal. B* 64 (2006) 180-188.

88. R. Moreno-Tost, J. Santamaria-Gonzalez, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, M.A. Autie, E. Gonzalez, M.C. Glacial, C.D. Pozas, *Appl. Catal. B* 50 (2004) 279-288.
89. F. Radtke, R.A. Koppel, A. Baiker, *Catal. Today* 26 (1995) 159-167.
90. E.M. El-Malki, R.A. van Santen, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 196 (2000) 212-223.
91. M. Kogel, V.H. Sandoval, W. Schwieger, A. Tissler, T. Turek, *Chem. Eng. Technol.* 21 (1998) 655-658.
92. K. Sun, H. Xia, Z. Feng, R. van Santen, E. Hensen, C. Li, *J. Catal.* 254 (2008) 383-396.
93. G.I. Panov, A.K. Uriarte, M.A. Rodkin, V.I. Sobolev, *Catal. Today* 41 (1998) 365-385.
94. J. Perez-Ramirez, *J. Catal.* 227 (2004) 512-522.
95. G.D. Pirngruber, P.K. Roy, *Catal. Today* 110 (2005) 199-210.
96. F. Kapteijn, J. RodriguezMirasol, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* 9 (1996) 25-64.
97. T. Nobukawa, S. Tanaka, S. Ito, K. Tomishige, S.K. Kimio, K. Kunimori, *Catal. Lett.* 83 (2002) 5-8.
98. M. Mauvezin, G. Delahay, F. Kisslich, B. Coq, S. Kieger, *Catal. Lett.* 62 (1999) 41-44.
99. Q. Sun, Z.X. Gao, B. Wen, W.M.H. Sachtler, *Catal. Letter* 78 (2002) 1-5.
100. J.J.P. Biermann, F. Janssen, J.R.H. Ross, *Appl. Catal. A* 86 (1992) 165-179.
101. M. Amblard, R. Burch, B.W.L. Southward, *Catal. Lett.* 68 (2000) 105-108.
102. R.Q. Long, R.T. Yang, *J. Catal.* 198 (2001) 20-28.
103. J. Eng, C.H. Bartholomew, *J. Catal.* 171 (1997) 27-44.
104. R.Q. Long, R.T. Yang, *Catal. Lett.* 74 (2001) 201-205.
105. M. Kögel, R. Mönnig, W. Schwieger, A. Tissler, T. Turek, *J. Catal.* 182 (1999) 470-478.
106. M. Mihaylov, K. Hadjiivanov, D. Panayotov, *Appl. Catal. B* 51 (2004) 33-42.
107. J. Dedecek, D. Kaucky, B. Wichterlova, *Microporous Mesoporous Mater.* 35-6 (2000) 483-494.

108. M.D. Farnos, J.P. Mc Williams, S.B. Sharma, D.S. Shihabi, S.A. Stevenson, J.C. Vatuli, 1995
109. F. Kooli, W. Jones, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2913-2920.
110. N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*. Pergamon Press, Oxford. 1984; 1265.
111. X.B. Feng, W.K. Hall, *J. Catal.* 166 (1997) 368-376.
112. C.F. Baes, R.E. Mesmer, *The Hydrolysis of cations*. Krieger, Malabar. 1986.
113. H.Y. Chen, W.M.H. Sachtler, *Catal. Today* 42 (1998) 73-83.
114. I. Melian-Cabrera, S. Espinosa, J.C. Groen, B. van de Linden, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 238 (2006) 250-259.
115. B.S. Kwak, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 141 (1993) 729-732.
116. E.M. El-Malki, R.A. van Santen, W.M.H. Sachtler, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4611-4622.
117. R.W. van den Brink, S. Booneveld, J.R. Pels, D.F. Bakker, M. Verhaak, *Appl. Catal. B* 32 (2001) 73-81.
118. H.T. Lee, H.K. Rhee, *Catal. Lett.* 61 (1999) 71-76.
119. P. Marturano, L. Drozdova, G.D. Pirngruber, A. Kogelbauer, R. Prins, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 5585-5595.
120. A.V. Kucherov, A.A. Slinkin, *J. Mol. Catal.* 90 (1994) 323-354.
121. A. Clearified, C.H. Saldarriga, R.C. Buckley. *Proc. 3rd Int. Conf. Molec. Sieves*. 1973. Zürich: Univ. Leuven Press.
122. W.P. Linak, J.O.L. Wendt, *Combust. Sci. Technol.* 134 (1998) 291-314.
123. A. Tissler, T. Turek, *Process to prepare a catalyst for exhaust gas purification*, A.P.Z. GmbH, 1999
124. M. Rauscher, K. Kesore, R. Monnig, W. Schwieger, A. Tissler, T. Turek, *Appl. Catal. A* 184 (1999) 249-256.
125. H.G. Karge, V. Mavrodinova, Z.K. Zheng, H.K. Beyer, *Appl. Catal.* 75 (1991) 343-358.
126. I.O.Y. Liu, N.W. Cant, M. Kogel, T. Turek, *Catal. Lett.* 63 (1999) 241-244.
127. M. Kogel, V.H. Sandoval, W. Schwieger, A. Tissler, T. Turek, *Catal. Lett.* 51 (1998) 23-25.

128. G.L. Price, V. Kanazirev, J. Catal. 126 (1990) 267-278.
129. M.S. Kumar, M. Schwidder, W. Grünert, A. Brückner, J. Catal. 227 (2004) 384-397.
130. W.K. Hall, X.B. Feng, J. Dumesic, R. Watwe, Catal. Lett. 52 (1998) 13-19.
131. K. Krishna, M. Makkee, Catal. Today 114 (2006) 23-30.
132. K. Krishna, G.B.F. Seijger, C.M. van den Bleek, M. Makkee, G. Mul, H.P.A. Calis, Catal. Lett. 86 (2003) 121-132.
133. R. Joyner, M. Stockenhuber, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 5963-5976.
134. M. Schwidder, M.S. Kumar, K. Klementiev, M.M. Pohl, A. Brückner, W. Grünert, J. Catal. 231 (2005) 314-330.
135. S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, Determination of the activities of different iron species in Fe-ZSM-5 for SCR of NO by ammonia, submitted to Appl. Catal. B (2009)
136. O.E. Lebedeva, W.M.H. Sachtler, J. Catal. 191 (2000) 364-372.
137. M. Che, O. Clause, C. Marcilly, *Preparation of solid catalysts*, ed. G. Ertl, H. Knozinger, and J. Weitkamp. Wiley. 1999.
138. L.M. Jiang, W.L. Sun, J. Kim, Mater. Chem. Phys. 101 (2007) 291-296.
139. J. Sun, S.B. Zhou, P. Hou, Y. Yang, J. Weng, X.H. Li, M.Y. Li, J. Bio. Mat. Res. A 80A (2007) 333-341.
140. P.M. Kleemann, *Beschichtung von Cordierit-Wabenkörpern für die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden*, Dissertation, Nr. 13401, 1999, ETH Zürich
141. Z. Krivacsy, J. Hlavay, J. Mol. Struct. 349 (1995) 289-292.
142. N.R. Smyrl, E.L. Fuller, G.L. Powell, Appl. Spectr. 37 (1983) 38-44.
143. C. Börensen, *Kinetische und mechanistische Untersuchung der heterogenen Reaktionen von Stickoxiden an Mineralstaub-Oberflächen*, Ph.D. Thesis, 2001, Universität Essen
144. N. Malengreau, J.P. Muller, G. Calas, Clays Clay Miner. 42 (1994) 137-147.
145. G.D. Pirngruber, P.K. Roy, R. Prins, Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006) 3939-3950.
146. A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Elsevier, Amsterdam. 1968.

147. S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo, C. Lamberti, E. Giamello, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, G. Tozzola, G. Vlaic, *J. Catal.* 158 (1996) 486-501.
148. C.A. Fyfe, J.M. Thomas, J. Klinowski, G.C. Gobbi, *Ang. Chem.* 22 (1983) 259-275.
149. G.H. Kuehl, H.K.C. Timken, *Microporous Mesoporous Mater.* 35-6 (2000) 521-532.
150. P. Marturano, L. Drozdova, A. Kogelbauer, R. Prins, *J. Catal.* 192 (2000) 236-247.
151. R.W. Joyner, M. Stockenhuber, *Catal. Lett.* 45 (1997) 15-19.
152. K. Inamura, R. Iwamoto, A. Iino, T. Takyu, *J. Catal.* 142 (1993) 274-288.
153. E.E. Unmuth, L.H. Schwartz, J.B. Butt, *Iron Alloy Fischer-Tropsch Catalysts .1. Oxidation-Reduction Studies of the Fe-Ni System* 61 (1980) 242-255.
154. I.S. Nam, J.W. Eldridge, J.R. Kittrell, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 38 (1988) 589.
155. J. Eng, C.H. Bartholomew, *J. Catal.* 171 (1997) 14-26.
156. L.A.H. Andersson, J.G.M. Brandin, C.U.I. Odenbrand, *Catal. Today* 4 (1989) 173-185.
157. T. Komatsu, M. Nunokawa, I.S. Moon, T. Takahara, S. Namba, T. Yashima, *J. Catal.* 148 (1994) 427-437.
158. E.Y. Choi, I.S. Nam, Y.G. Kim, *J. Catal.* 161 (1996) 597-604.
159. S.A. Stevenson, J.C. Vartuli, C.F. Brooks, *J. Catal.* 190 (2000) 228-239.
160. K. Schwetlick, H. Dunken, G. Pretzschner, K. Scherzer, H.J. Tiller, *Chemische Kinetik*. Verlag Chemie, Leipzig. 1973; 44.
161. H. Bosch, F.J.J.G. Janssen, *Catal. Today* 2 (1988) 369-379.
162. M.D. Amiridis, F. Puglisi, J.A. Dumesic, W.S. Millman, N.Y. Topsoe, *J. Catal.* 142 (1993) 572-584.
163. M. Iwasaki, K. Yamazaki, H. Shinjoh, *Appl. Catal. A-Gen.* 366 (2009) 84-92.
164. B. Coq, G. Delahay, R. Durand, D. Berthomieu, E. Ayala-Villagomez, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 11062-11068.
165. E.J.M. Hensen, Q. Zhu, M. Hendrix, A.R. Overweg, P.J. Kooyman, M.V. Sychev, R.A. van Santen, *J. Catal.* 221 (2004) 560-574.

166. A. De Toni, M. Schwidder, A. Brückner, W. Grünert, *Chem. Ing. Tech.* 79 (2007) 871-877.
167. O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley & Sons, New York, 1999.
168. B. Roduit, A. Wokaun, A. Baiker, *Indust. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 4577-4590.
169. S. Jost, N.K. Bar, S. Fritzsche, R. Haberlandt, J. Karger, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 6375-6381.
170. A.L. Kustov, T.W. Hansen, M. Kustova, C.H. Christensen, *Appl. Catal. B* 76 (2007) 311-319.
171. M. Li, Y. Yeom, E. Weitz, W.M.H. Sachtler, *Catal. Lett.* 112 (2006) 129-132.
172. M. Schwidder, M.S. Kumar, U. Bentrup, J. Perez-Ramirez, A. Bruckner, W. Grünert, *Microporous Mesoporous Mater.* 111 (2008) 124-133.
173. D.A. Pena, B.S. Uphade, P.G. Smirniotis, *J. Catal.* 221 (2004) 421-431.
174. J.M.G. Amores, V.S. Escibano, G. Ramis, G. Busca, *Appl. Catal. B-Environ.* 13 (1997) 45-58.
175. X. Liang, J.H. Li, Q.C. Lin, K.Q. Sun, *Catal. Comm.* 8 (2007) 1901-1904.
176. Z. Liu, P.J. Millington, J.E. Bailie, R.R. Rajaram, J.A. Anderson, *Microporous Mesoporous Mater.* 104 (2007) 159-170.
177. B. Hunger, J. Hoffmann, O. Heitzsch, M. Hunger, *J. Therm. Anal.* 36 (1990) 1379-1391.
178. N. Katada, H. Igi, J.H. Kim, M. Niwa, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5969-5977.
179. L. Rodriguez-Gonzalez, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, U. Simon, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1968-1973.
180. G. Bagnasco, *J. Catal.* 159 (1996) 249-252.
181. V.R. Choudhary, D.B. Akolekar, *J. Catal.* 119 (1989) 525-530.
182. J. Dwyer, *A critical evaluation of the concept of Brønsted acidity related to zeolites*, in *Innovation in Zeolite Materials Science*, P.J. Grobet, W.J. Mortier, and E.F. Vansant, Editors. Elsevier: Amsterdam, 1988, p. 333-351.
183. M. Mhamdi, S. Khaddar-Zine, A. Ghorbel, *Appl. Catal. A-Gen.* 337 (2008) 39-47.

184. M. Crocker, R.H.M. Herold, M.H.W. Sonnemans, C.A. Emeis, A.E. Wilson, J.N. Vandermoolen, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 432-439.
185. Y.J. Li, J.N. Armor, *J. Catal.* 145 (1994) 1-9.
186. A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, C.O. Arean, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 88 (1992) 2959-2969.
187. L.M. Kustov, V.B. Kazansky, S. Beran, L. Kubelkova, P. Jiru, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 5247-5251.
188. T. Sano, H. Ikeya, T. Kasuno, Z.B. Wang, Y. Kawakami, K. Soga, *Zeolites* 19 (1997) 80-86.
189. W. Lutz, B. Fahlke, U. Lohse, R. Seidel, *Chem. Tech. (Leipzig)* 35 (1983) 250-253.
190. K. Ehrhardt, M. Suckow, W. Lutz, *Hydrothermal decomposition of aluminosilicate zeolites and prediction of their long-term stability*, in *Catalysis by Microporous Materials*, H.K. Beyer, Editor. Elsevier: London, 1995, p. 179-186.
191. G. Engelhardt, U. Lohse, V. Patzelova, M. Magi, E. Lippmaa, *Zeolites* 3 (1983) 233-238.
192. M. Devadas, O. Kröcher, M. Elsener, A. Wokaun, G. Mitrikas, N. Soger, M. Pfeifer, Y. Demel, L. Mussmann, *Catal. Today* 119 (2007) 137-144.
193. M. Devadas, O. Kröcher, A. Wokaun, *React. Kinet. Catal. Lett.* 86 (2005) 347-354.
194. M. Niwa, N. Katada, M. Sawa, Y. Murakami, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 8812-8816.
195. S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 50 (2008) 492-531.
196. O. Kröcher, *Minimization of NO_x-Emissions Through Exhaust Aftertreatment*, in *1st MinNO_x Conference 2007*: Berlin, Germany.
197. A. Sierraalta, R. Anez, M.R. Brussin, *J. Catal.* 205 (2002) 107-114.
198. A. Zecchina, M. Rivallan, G. Berlier, C. Lamberti, G. Ricchiardi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 3483-3499.
199. L. Capek, V. Kreibich, J. Dedecek, T. Grygar, B. Wichterlova, Z. Sobalik, J.A. Martens, R. Brosius, V. Tokarova, *Microporous Mesoporous Mater.* 80 (2005) 279-289.
200. L.B. Gutierrez, E.E. Miro, M.A. Ulla, *Appl. Catal. A* 321 (2007) 7-16.

201. M.S. Kumar, *On the nature of different Fe sites in Fe-containing micro and mesoporous materials and their catalytic role in the abatement of nitrogen oxides from exhaust gases*, Dissertation, 2005, Humboldt-Universität Berlin
202. A.M. Volodin, G.M. Zhidomirov, K.A. Dubkov, E.J.M. Hensen, R.A. van Santen, *Catal. Today* 110 (2005) 247-254.
203. S.H. Choi, B.R. Wood, J.A. Ryder, A.T. Bell, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 11843-11851.
204. A. Szegedi, M. Hegedus, J.L. Margitfalvi, I. Kiricsi, *Chem. Commun.* (2005) 1441-1443.
205. J. Dedecek, D. Kaucky, B. Wichterlova, O. Gonsiorova, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 5406-5413.
206. J.A. van Bokhoven, T.L. Lee, M. Drakopoulos, C. Lamberti, S. Thiss, J. Zegenhagen, *Nature Mat.* 7 (2008) 551-555.
207. R. Grau-Crespo, A.G. Peralta, A.R. Ruiz-Salvador, A. Gomez, R. Lopez-Cordero, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 5716-5722.
208. K.P. Schröder, J.C. Sauer, M. Leslie, C. Richard, A. Catlow, *Zeolites* 12 (1992) 20-23.
209. D. Nachtigallova, P. Nachtigall, M. Sierka, J. Sauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 2019-2026.
210. M.J. Rice, A.K. Chakraborty, A.T. Bell, *J. Catal.* 186 (1999) 222-227.
211. G. Ricchiardi, J.M. Newsam, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 9943-9950.
212. C.J.J. Den Ouden, A.F.H. Wierlers, H.P.C.E. Kuipers, M. Vaarkamp, M. Mackay, M.F.M. Post, *Ion-exchange of Ni²⁺ ions in siliceous ZSM-5*, in *Zeolites*, P.A. Jacobs and R.A. Van Santen, Editors. Elsevier: Amsterdam, 1989, p. 825-833.
213. G.J. Kennedy, J.W. Wiench, M. Pruski, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 33 (2008) 76-81.
214. K.P. Schröder, J.C. Sauer, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 6579-6581.
215. N.O. Gonzales, A.K. Chakraborty, A.T. Bell, *Catal. Lett.* 50 (1998) 135-139.
216. S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, Hydrothermal deactivation of Fe-ZSM-5, in preparation (2009)
217. S. Sklenak, J. Dedecek, C.B. Li, B. Wichterlova, V. Gabova, M. Sierka, J. Sauer, *Angew. Chem.-Int. Edit.* 46 (2007) 7286-7289.

218. D.F. Shantz, C. Fild, H. Koller, R.F. Lobo, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 10858-10865.
219. M.J. Sabater, G. Sastre, *Chem. Mat.* 13 (2001) 4520-4526.
220. G. Sastre, V. Fornes, A. Corma, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 701-708.
221. U. Müller, A. Danner, P. Polanek, U. Girrbach, K.K. Unger. in *Innovation in zeolite materials science : proceedings of an international symposium 1987*. Nieuwport, Belgium: Amsterdam, Elsevier, 1988.
222. K.J. Chao, *J.Y. Chem, Zeolites* 8 (1988) 82-85.
223. O.H. Han, C.S. Kim, S.B. Hong, *Angew. Chem.-Int. Edit* 41 (2002) 469-472.
224. D.H. Olson, N. Khosrovani, A.W. Peters, B.H. Toby, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4844-4848.
225. J. Dedecek, D. Kaucky, B. Wichterlova, *Chem. Commun.* (2001) 970-971.
226. D. Berthomieu, N. Jardillier, G. Delahay, B. Coq, A. Goursot, *Catal. Today* 110 (2005) 294-302.
227. I. Czekaj, S. Brandenberger, O. Kröcher, Theoretical studies on the stabilization of iron complexes in the ZSM-5 frame, in preparation.
228. X.B. Feng, W.K. Hall, *Catal. Lett.* 46 (1997) 11-16.
229. J. Perez-Ramirez, M.S. Kumar, A. Bruckner, *J. Catal.* 223 (2004) 13-27.
230. A.P. Alivisatos, *Science* 271 (1996) 933-937.
231. A.V. Kucherov, M. Shelef, *J. Catal.* 195 (2000) 106-112.
232. C.J.J. Denouden, R.A. Jackson, C.R.A. Catlow, M.F.M. Post, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5286-5290.
233. A.A. Battiston, J.H. Bitter, D.C. Koningsberger, *J. Catal.* 218 (2003) 163-177.
234. M. Schwidder, M.S. Kumar, A. Brückner, W. Grünert, *Chem. Commun.* (2005) 805-807.
235. E.J.M. Hensen, Q. Zhu, R.A. van Santen, *J. Catal.* 220 (2003) 260-264.
236. A.A. Battiston, J.H. Bitter, F.M.F. de Groot, A.R. Overweg, O. Stephan, J.A. van Bokhoven, P.J. Kooyman, C. van der Spek, G. Vanko, D.C. Koningsberger, *J. Catal.* 213 (2003) 251-271.
237. J. de Graaf, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, D.C. Koningsberger, *J. Catal.* 203 (2001) 307-321.

238. J.Y. Yan, G.D. Lei, W.M.H. Sachtler, H.H. Kung, *J. Catal.* 161 (1996) 43-54.
239. H.K. Beyer, *Molecular Sieves, Science and Technology, Post-Synthesis Modifications I*, ed. H.G. Karge and J. Weitkamp. Springer, Berlin. 2002; 20.
240. J.A.Z. Pieterse, G.D. Pirngruber, J.A. van Bokhoven, S. Booneveld, *Appl. Catal. B* 71 (2006) 16-22.
241. S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Wokaun, A. Tissler, R. Althoff, *J. Catal.* 268 (2009) 297-306.
242. A. Macedo, F. Raatz, R. Boulet, A. Janin, J.C. Lavalley, *Characterization of the acidity of highly dealuminated Y-Zeolites. Comparison between conventional treatments and isomorphous substitution*, in *Innovation in Zeolite Materials Science*, P.J. Grobet, W.J. Mortier, and E.F. Vansant, Editors. Elsevier: Amsterdam, 1987, p. 375-383.
243. T. Tanabe, T. Iijima, A. Koiwai, J. Mizuno, K. Yokota, A. Isogai, *Appl. Catal. B* 6 (1995) 145-153.
244. C. Torre-Abreu, M.E. Ribeiro, C. Henriques, G. Delahay, *Appl. Catal. B* 14 (1997) 261-272.
245. R.Q. Long, R.T. Yang, *J. Catal.* 201 (2001) 145-152.
246. A.M. Ferretti, C. Oliva, L. Forni, G. Berlier, A. Zecchina, C. Lamberti, Evolution of extraframework iron species in Fe silicalite 2. Effect of steaming 208 (2002) 83-88.
247. J.P. Gilson, G.C. Edwards, A.W. Peters, K. Rajagopalan, R.F. Wormsbecher, T.G. Roberie, M.P. Shatlock, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1987) 91-92.
248. A. Samoson, E. Lippmaa, G. Engelhardt, U. Lohse, H.G. Jerschke, *Chem. Phys. Lett.* 134 (1987) 589-592.
249. J. Scherzer, J.L. Bass, *J. Catal.* 28 (1973) 101-115.
250. N. Apostolescu, B. Geiger, K. Hizbullah, M.T. Jan, S. Kureti, D. Reichert, F. Schott, W. Weisweiler, *Appl. Catal. B-Env* 62 (2006) 104-114.
251. I. Melian-Cabrera, S. Espinosa, C. Mentrui, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Catal. Commun.* 7 (2006) 100-103.
252. J.A.Z. Pieterse, G.D. Pirngruber, J.A. van Bokhoven, S. Booneveld, Z.G.J.C.a.W.Y. Ruren Xu, *Hydrothermal stability of Fe-ZSM-5 and Fe-BEA prepared by wet ion-exchange for N₂O decomposition*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, 2007, p. 1386-1391.
253. M. Iwasaki, K. Yamazaki, K. Banno, H. Shinjoh, *J. Catal.* 260 (2008) 205-216.

254. A.V. Kucherov, C.P. Hubbard, M. Shelef, *J. Catal.* 157 (1995) 603-610.
255. S.A. Gomez, A. Campero, A. Martinez-Hernandez, G.A. Fuentes, *Appl. Catal. A-Gen* 197 (2000) 157-164.
256. A. Goursot, B. Coq, F. Fajula, *J.Catal.* 216 (2003) 324-332.
257. G. Delahay, E.A. Villagomez, J.M. Ducere, D. Berthomieu, A. Goursot, B. Coq, *ChemPhysChem* 3 (2002) 686-692.
258. J.A.Z. Pieterse, G.D. Pirngruber, J.A. van Bokhoven, S. Booneveld, *Appl. Catal. B* 71 (2007) 16-22.
259. W.E.J. van Kooten, J. Kaptein, C.M. van den Bleek, H.P.A. Calis, *Catal. Lett.* 63 (1999) 227-231.
260. T. Ishihara, M. Kagawa, F. Hadama, Y. Takita, *J. Catal.* 169 (1997) 93-102.
261. J.H. Baik, S.D. Yim, I.S. Nam, Y.S. Mok, J.H. Lee, B.K. Cho, S.H. Oh, *Top. Catal.* 30-31 (2004) 37-41.
262. R.Q. Long, R.T. Yang, K.D. Zammit, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 50 (2000) 436-442.
263. G. Ramis, L. Yi, G. Busca, M. Turco, E. Kotur, R.J. Willey, *J. Catal.* 157 (1995) 523-535.
264. A.V. Salker, W. Weisweiler, *Indian J. Chem., Sect A* 43 (2004) 1167-1171.
265. A.V. Salker, W. Weisweiler, *Appl. Catal. A* 203 (2000) 221-229.
266. A.V. Salker, B. Maurer, W. Weisweiler, *Chem. Ing. Tech.* 70 (1998) 566-570.
267. J.A. Sullivan, J. Cunningham, M.A. Morris, K. Keneavey, *Appl. Catal. B* 7 (1995) 137-151.
268. A.M.G. Pedrosa, M.J.B. Souza, A.O.S. Silva, D.M.A. Melo, A.S. Araujo, *J. Therm. Anal. Calorim.* 84 (2006) 503-509.
269. R. Moreno-Tost, J. Santamaria-Gonzalez, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, M.A. Autie, M.C. Glacial, G.A. Castro, M. Guerra, *Z. Anorg. Allg. Chem* 631 (2005) 2253-2257.
270. M. Brandhorst, J. Zajac, D.J. Jones, J. Roziere, M. Womes, A. Jimenez-Lopez, E. Rodriguez-Castellon, *Appl. Catal. B* 55 (2005) 267-276.
271. Y. Diaz, L. Melo, M. Mediavilla, A. Albornoz, J.L. Brito, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 227 (2005) 7-15.

272. H.P. Bolt, *Transition metal aluminate formation in alumina supported model catalysts: High energy ion beam analysis of interfacial processes*, Ph.D. Thesis, 1994, University of Utrecht, Netherlands
273. H.Y. Chen, W.M.H. Sachtler, *Catal. Lett.* 50 (1998) 125-130.
274. F. Mauge, P. Gallezot, J.C. Courcelle, P. Engelhard, J. Grosmangin, *Zeolites* 6 (1986) 261-266.
275. M.J. Rokosz, A.V. Kucherov, H.W. Jen, M. Shelef, *Catal. Today* 35 (1997) 65-73.
276. A.V. Kucherov, C.P. Hubbard, T.N. Kucherova, M. Shelef, *Kinet. Catal.* 38 (1997) 556-564.
277. T. Blasco, A. Corma, J. Martinez-Triguero, *J. Catal.* 237 (2006) 267-277.
278. W.J.H. Dehertog, G.F. Froment, *Appl. Catal.* 71 (1991) 153-165.
279. P. Tynjala, T.T. Pakkanen, *Microporous Mesoporous Mater.* 20 (1998) 363-369.
280. G. Caeiro, P. Magnoux, J.M. Lopes, E.R. Ribeiro, S.M.C. Menezes, A.F. Costa, H.S. Cerqueira, *Appl. Catal. A* 314 (2006) 160-171.
281. G. Lischke, R. Eckelt, H.G. Jerschke, B. Parlitz, E. Schreier, W. Storek, B. Zibrowius, *J. Catal.* 132 (1991) 229-243.
282. A. Corma, V. Fornes, W. Kolodziejski, L.J. Martineztriguero, *J. Catal.* 145 (1994) 27-36.
283. J.Q. Zhuang, M. Ding, Y. Gang, Z.M. Yan, X.M. Liu, X.C. Liu, X.W. Han, X.H. Bao, X. Peng, Z.M. Liu, *J. Catal.* 228 (2004) 234-242.
284. F.A. Cotton, G. Wikinson, P.L. Gaus, *Grundlagen der anorganischen Chemie*. VCH, Weinheim. 1990.
285. J. Caro, M. Bulow, M. Derewinski, J. Haber, M. Hunger, J. Karger, H. Pfeifer, W. Storek, B. Zibrowius, *J. Catal.* 124 (1990) 367-375.
286. W.W. Kaeding, S.A. Butter, *J. Catal.* 61 (1980) 155-164.
287. J.C. Vedrine, A. Auroux, P. Dejaifve, V. Ducarme, H. Hoser, S. Zhou, *J. Catal.* 73 (1982) 147-160.
288. H. Vinek, G. Rumplmayr, J.A. Lercher, *J. Catal.* 115 (1989) 291-300.
289. B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6092-6093.

290. E.J.M. Hensen, E.A. Pidko, N. Rane, R.A. van Santen. *Modification of Brønsted acidity of zeolites by Ga⁺, GaO⁺ and AlO⁺: comparison for alkane activation.* in *From Zeolites to Porous MOF Materials - the 40th Anniversary of International Zeolite Conference, 2007.* China, Beijing: Elsevier.
291. S. Okazaki, H. Kuroha, T. Okuyama, Chem. Lett. (1985) 45-48.
292. Y. Shi, H. Pan, Z.J. Li, Y.T. Zhang, W. Li, Catal. Commun. 9 (2008) 1356-1359.
293. L.L. Ren, T. Zhang, C.H. Xu, L.W. Lin, Top. Catal. 30-31 (2004) 55-57.
294. E.I. Mel'nichenko, G.F. Krysenko, D.G. Epov, Rus. J. Inorg. Chem. 48 (2003) 1399-1404.
295. M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, *US Patent No 4'410'501* 1983
296. D.S. Bhange, V. Ramaswamy, Mater. Res. Bull 42 (2007) 851-860.
297. G.J. Kramer, B.W.H. Vanbeest, R.A. Vansanten, Nature 351 (1991) 636-638.
298. M. Schwidder, S. Heikens, A. De Toni, S. Geisler, M. Berndt, A. Brückner, W. Grünert, J. Catal. 259 (2008) 96-103.

CURRICULUM VITAE

Name : Brandenberger, Sandro
Geburtsdatum : 10. September, 1968
Geburtsort : Uster (Zürich)
Bürgerort : Buch am Irchel, Zürich

Studium

12/2005-5/2006

Masterarbeit am Institut für physikalische Chemie, Universität Zürich. Thema: Einzelmolekül-Fluoreszenzspektroskopie von phosphorylierten Polypeptiden (Betreuer: Prof. Dr. S. Seeger).

2004-2006

Chemiestudium an der Universität Zürich.

8/1999-12/1999

Diplomarbeit am Technikum Winterthur (heute Fachhochschule Winterthur). Thema: Messung und Inhibierung von Korrosionen an Bewehrungsstahl. Betreuer: Prof. Dr. Peter

1996-1999

Chemiestudium am Technikum Winterthur (heute Fachhochschule Winterthur).

Berufspraxis

Seit 8/2006

Doktorarbeit am Paul Scherrer Institut.

01/2004-07/2004

Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der EMPA in Dübendorf, Abteilung Verbrennungsmotoren und Feuerungen. Tätigkeiten: Forschungsarbeit im Bereich Charakterisierung von Partikelemissionen.

07/2000-12/2003

Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Projektleiter an der EMPA in Dübendorf, Abteilung Betriebsstoffe. Tätigkeiten: Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Korrosion an Heizölbrennern. Charakterisierung von Diesel, Benzin, Russ, Zement, Polymeren etc..

05/2000-07/2000

Entwicklung einer Testeinrichtung für Sauerstoffsensoren an der Fachhochschule Winterthur. Validierung eines Sensors im Auftrag der Firma Mettler.

12/1999-3/2000

Forschungsassistent an der ETH Zürich. Tätigkeiten : Exprimierung, Reinigung und Analytik von Proteinen.

1989-1995

Chemielaborant an der EAWAG in Dübendorf. Tätigkeiten : Betreuung der analytischen Fragestellungen mehrerer Forschungsprojekte.