

# **Adsorption und Desorption von Ammoniak an Fe/BEA-SCR-Katalysatoren in Gegenwart von Wasser**

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

vorgelegt

von Master of Science (M. Sc.) Christoph Hahn

geboren am 20.12.1988 in Karl-Marx-Stadt (jetzt Chemnitz)

Gutachter: Prof. Dr. Sven Kureti, TU Bergakademie Freiberg

Prof. Dr. Ing. Ulrich Nicken (Universität Stuttgart)

Tag der Verleihung: 15. April 2021

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden ein Fe/HBEA-SCR-Katalysator physikalisch-chemisch charakterisiert und die Kinetik der Adsorption und Desorption von  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  untersucht. Der Katalysator wurde mittels  $\text{N}_2$ -Physisorption,  $^{57}\text{Fe}$ -Moessbauer- und DRUV-vis-Spektroskopie analysiert. Zusätzlich wurde eine systematische Charakterisierung der sauren/basischen Zentren unter Verwendung des HBEA-Mutterzeoliths mit drei verschiedenen Si/Al-Verhältnissen durchgeführt, die  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-,  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektroskopie und FTIR-Spektroskopie mit Pyridin als Sondenmolekül beinhalteten. Die mechanistische Untersuchung der  $\text{NH}_3$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptions wurde mittels in-situ-DRIFT-Spektroskopie durchgeführt, während die Kinetik mittels temperaturprogrammierter Desorption einschließlich verschiedener Adsorptionstemperaturen untersucht wurde. Es zeigte sich, dass  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  hauptsächlich an schwach sauren terminalen SiOH-Gruppen adsorbieren, was zu schwachen Adsorbaten führt, während der Protonentransfer an verbrückten OH-Gruppen die gebildeten Adsorbate thermisch stabilisiert. Das an Lewis-Zentren koordinierte Ammoniak zeigte die höchste thermische Stabilität auf den HBEA-Zeolithen, wohingegen  $\text{H}_2\text{O}$  an diesen Zentren dissoziiert. Auf der Grundlage dieser mechanistischen Erkenntnisse wurde ein kinetisches Mean-Field-Modell entwickelt, das zwei verschiedene Arten von Adsorbaten impliziert. Diese spiegeln die Tief- und Hochtemperatur-Desorption von  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wider. Die kinetischen Parameter wurden der Literatur entnommen und mit numerischen Anpassungsrechnungen ermittelt, während prä-exponentielle Faktoren der  $\text{H}_2\text{O}$ -Adsorption aus der kinetischen Gastheorie abgeleitet wurden. Zur Validierung der  $\text{NH}_3$ -Sorptionskinetik wurden die  $\text{NH}_3$ -Adsorption, das anschließende Spülen mit  $\text{N}_2$  und die abschließenden TPD-Phase unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen simuliert, wobei die  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionskinetik die gemessenen TPD-Profile bei verschiedenen Temperaturen zufriedenstellend reproduzieren kann. Die beiden kinetischen Modelle wurden über die Geschwindigkeitsansätze der Adsorption an den schwach-sauren OH-Gruppen gekoppelt, um die  $\text{H}_2\text{O}$ -Verdrängungsadsorption von  $\text{NH}_3$  zu simulieren. Das erhaltene Modell kann die beobachtbaren experimentellen Trends wiedergeben. Zusätzlich wurde die thermodynamische Konsistenz der kinetischen Modelle zur  $\text{NH}_3$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptions mittels DSC-Messungen, dem Van't-Hoff-Ansatz und Literaturdaten bezüglich gemessener Adsorptionswärmen nachgewiesen.

---

„All models are wrong (...) but some are useful” – George Box (1976)

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Mitte 2014 bis Anfang 2020 am Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen der TU Bergakademie Freiberg.

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Sven Kureti, der mir die Möglichkeit der Promotion gegeben hat, sowie die Entstehung dieser Arbeit mit seiner Diskussionsbereitschaft und der kritischen Durchsicht des Erstentwurfs begleitet hat. Herrn Prof. Dr.-Ing. Ulrich Nieken von der Universität Stuttgart danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Ein Danke geht auch an die geschätzten (ehemaligen) Kollegen des Lehrstuhls für Reaktionstechnik sowie der EVT und ehemaligen NTFD, deren einzelne namentliche Erwähnung den Rahmen hier sprengen würde, für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die unterhaltsamen Mittagsrunden und Veranstaltungen abseits der regulären Arbeitszeit. Dankeschön auch für die schöne Zeit an meine Bürokollegen Sven Füger und Christian Schmidt sowie an Herrn Dr. Andreas Roppertz und Johann Kirchner, mit denen ich unvergessliche Konferenzen in Brüssel und Australien erleben durfte.

Bedanken möchte ich mich auch bei Frau Dr. Ursula Bentrup vom Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock (LIKAT) für die Durchführung und Auswertung der Pyridin-IR-Versuche sowie für die Diskussion der Ergebnisse.

Mein Dank gilt auch Frau Dr. Erika Brendler vom Institut für analytische Chemie der TU Bergakademie Freiberg für die Messung und Auswertung der NMR-Experimente. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Andreas Lißner vom Institut für physikalische Chemie der TU Bergakademie Freiberg für die Einweisung und Zurverfügungstellung der Glovebox bedanken.

Ein Dank auch an Herrn Dr. Jürgen Seidel vom Institut für physikalische Chemie der TU Bergakademie Freiberg für die Durchführung der DSC-Versuche.

Danke an Jennifer Parkin, Scott Fox, Sascha Konietzko, Sebastian Komor, Adam Wolke sowie Holger Kreymeier und viele andere Medienschaffende für die zahlreichen Stunden bester Unterhaltung und Motivation.

Ein großes Danke geht natürlich auch an meine Ehefrau Natali, meinen Sohn Steffen und meine Familie, die mir den nötigen Rückhalt und den nötigen Freiraum für diese Arbeit gegeben haben.

## Inhaltsverzeichnis

Adsorption und Desorption von Ammoniak an Fe/BEA-SCR-Katalysatoren in Gegenwart von Wasser.....	1
Zusammenfassung .....	2
Danksagung .....	I
Inhaltsverzeichnis .....	II
1. Einleitung und Motivation.....	1
2. Zielstellung .....	5
3. Grundlagen .....	7
3.1 Heterogene Katalyse.....	7
3.1.1 Sorptionsvorgänge an Feststoffoberflächen.....	8
3.1.2 Oberflächenreaktionen .....	10
3.2 Modellierung von Oberflächenreaktionen.....	12
3.2.1 Kinetik heterogen katalysierter Reaktionen .....	12
3.2.2 Stoffbilanzen.....	14
3.2.3 Numerische Lösungsverfahren.....	17
3.3 Entstehung von Stickstoffoxiden im Motor .....	21
3.4 NO <sub>x</sub> -Reduktionstechnologien in Dieselfahrzeugen.....	23
3.5 NH <sub>3</sub> -SCR-Verfahren in Dieselfahrzeugen.....	25
3.6 SCR-Katalysatoren und Mechanismen.....	27
3.7 Aufbau und Eigenschaften von Zeolithen.....	29
3.8 Sondenmoleküle zur Charakterisierung der Oberflächenazidität von oxidischen Feststoffen.....	33
3.8.1 Ammoniak.....	33
3.8.2 Pyridin .....	34
3.8.3 Wasser .....	35
4. Experimenteller Aufbau .....	36
4.1 Verwendete Zeolithe und Imprägnierung.....	36
4.2 Physikalisch-chemische Charakterisierung der Zeolith-Katalysatoren .....	37
4.2.1 N <sub>2</sub> -Physisorption .....	37
4.2.2 DRUV/Vis-Spektroskopie.....	38
4.2.3 <sup>57</sup> Fe-Mößbauer-Spektroskopie .....	39
4.2.4 NMR-Spektroskopie .....	40
4.2.5 Rasterelektronenmikroskopie .....	41
4.2.6 Röntgendiffraktometrie.....	42

4.3	Infrarotspektroskopie zur Analyse der Gaszusammensetzung und Oberflächengruppen.....	43
4.3.1	Nichtdispersive Infrarotspektroskopie .....	43
4.3.2	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie.....	44
4.4	Untersuchungen zur SCR-Aktivität des Fe/HBEA-Katalysators.....	45
4.5	Temperaturprogrammierte Desorption .....	46
4.6	Charakterisierung der Oberflächenaziditäten.....	48
4.6.1	In situ DRIFT-Spektroskopie ohne Vorbehandlung.....	48
4.6.2	In situ DRIFT-Spektroskopie mit NH <sub>3</sub> und H <sub>2</sub> O-Vorbehandlung.....	48
4.6.3	Transmissions-IR-Spektroskopie mit Pyridin-Vorbehandlung .....	49
4.7	Dynamische Differenzkalorimetrie.....	50
5.	Experimentelle Ergebnisse .....	51
5.1	Physikalisch-chemische Eigenschaften der untersuchten Zeolithmaterialien ....	51
5.2	Ergebnisse der SCR-Messung am Katalysator Fe/HBEA.....	57
5.3	Ergebnisse der TPD-Untersuchungen an den Zeolithmaterialien .....	58
5.3.1	NH <sub>3</sub> -TPD-Versuche .....	58
5.3.2	H <sub>2</sub> O-TPD-Versuche .....	65
5.3.3	TPD-Versuche nach Co-Adsorption von NH <sub>3</sub> und H <sub>2</sub> O.....	70
5.4	DRIFT-spektroskopische Untersuchungen.....	73
5.4.1	Ergebnisse der in-situ-DRIFTS-Experimente.....	73
5.4.2	NH <sub>3</sub> -DRIFTS-Experimente .....	74
5.4.3	H <sub>2</sub> O-DRIFTS-Versuche.....	90
5.4.4	DRIFTS-Versuche mit Ko-Adsorption von Wasser und Ammoniak .....	95
5.4.5	Ergebnisse der IR-Versuche mit Pyridin als Sondenmolekül .....	101
5.5	Messung der NH <sub>3</sub> -Adsorptionsenthalpie am Fe/HBEA-Katalysator und HBEA- 12,5-Zeolith.....	104
6.	Diskussion der experimentellen Ergebnisse.....	106
6.1	Physikalisch-chemische Eigenschaften der Zeolithe und SCR-Aktivität des Katalysators Fe/HBEA.....	106
6.2	Oberflächenazidität der HBEA-Zeolithe.....	110
6.2.1	Aluminiumkoordination der untersuchten Zeolithe .....	110
6.2.2	Art und Wirkung der vorhandenen Oberflächen-OH-Gruppen.....	112
6.3	Ammoniakadsorption und -desorption an den Zeolithoberflächen .....	119
6.4	Einfluss der Eisenbeladung auf die Adsorption und Desorption von NH <sub>3</sub> bei HBEA-12,5 .....	129
6.5	Wasseradsorption und -desorption an Fe/HBEA.....	133

6.6	Einfluss von Wasser auf die Adsorption von Ammoniak .....	143
7.	Modellierung.....	148
7.1	Kinetik der Ammoniakadsorption und -desorption.....	148
7.2	Kinetik der Wasseradsorption und -desorption.....	156
7.3	Modellierung der Konkurrenzadsorption von H <sub>2</sub> O und NH <sub>3</sub> .....	162
8.	Diskussion der Ergebnisse der Modellierung.....	166
8.1	Kinetisches Modell zur Beschreibung der NH <sub>3</sub> -Sorptions .....	166
8.2	Kinetisches Modell zur Beschreibung der H <sub>2</sub> O-Sorption .....	175
8.3	Modell zur Ko-Adsorption von H <sub>2</sub> O und NH <sub>3</sub> .....	178
8.4	Thermodynamische Konsistenz der Sorptionsmodelle.....	183
9.	Zusammenfassung und Ausblick .....	192
	Anhang.....	198
	A. Charakterisierung des Verweilzeitverhaltens der TPD-Anlage .....	198
	B. Fehlerbetrachtung zur Gasanalytik.....	202
	Abbildungen.....	204
	Symbolverzeichnis .....	224
	Abbildungsverzeichnis.....	226
	Tabellenverzeichnis.....	233
	Literaturverzeichnis.....	235

### 1. Einleitung und Motivation

Die Verbrennung von fossilen Energieträgern ist in Deutschland mit circa 35 % die wichtigste Methode zur Wandlung von chemischer Energie in Primärenergie. Der Anteil dieser Energiegewinnung ist aufgrund der relativ starken Zunahme der regenerativen Energieträger in den letzten 20 Jahren zwar leicht rückläufig gewesen, wird aber in absehbarer Zukunft nach wie vor eine wichtige Energiequelle bleiben [1]. Durch den Verbrennungsprozess entstehen vor allem Kohlenstoffdioxid und, abhängig von den Prozessbedingungen und Einsatzstoffen, auch Wasser, Stickstoffoxide ( $\text{NO}_x$ ), Ruß- sowie Aschepartikel und Schwefeloxide ( $\text{SO}_x$ ). Daneben können auch nicht verbrannte Kohlenwasserstoffe (HC, aus dem Englischen für Hydrocarbons) sowie Kohlenstoffmonoxid emittiert werden. Um die gesetzlich geregelten Emissionsgrenzwerte der Europäischen Union für sowohl stationäre als auch mobile Anwendungen einhalten zu können, müssen die genannten Schadstoffe aus Abgasströmen durch geeignete technische Maßnahmen entfernt werden. Dafür kommen prinzipiell Filter für Partikelemissionen (PM, aus dem Englischen für particulate matter) und Katalysatoren für gasförmige Schadstoffe in Frage. Die Entstehung der genannten Schadkomponenten kann durch entsprechende Primärmaßnahmen bei der Prozessführung – beispielsweise durch die Verbrennungstemperatur oder den Sauerstoffanteil bei der Verbrennung – gezielt beeinflusst werden. Nachgeschaltete Abgasnachbehandlungssysteme können dann auf die resultierenden Temperaturen, Volumenströme sowie Abgaszusammensetzungen optimiert und die Schadstoffe effektiv aus dem Abgasstrom entfernt werden.

In industriellen Großfeuerungsanlagen lässt sich die Schadstoffminderung aufgrund meist stationärer Betriebspunkte verhältnismäßig einfach realisieren. Im mobilen Sektor gestaltet sich die Abgasnachbehandlung im Allgemeinen schwieriger. Einerseits liegt dies daran, dass die Betriebsweise des Motors sehr dynamisch ist und andererseits, dass der Abgasstrang von Fahrzeugen nur begrenzten Raum für Abgasnachbehandlungssysteme bietet. In Zusammenhang mit sehr großen Volumenströmen und den stetig sinkenden Emissionsgrenzwerten werden sehr hohe Anforderungen an die Katalysatormaterialien gestellt. Zwar können Rohemissionen durch innermotorische Maßnahmen wie Abgasrückführung, zweistufige Aufladung und höhere Einspritzdrücke entsprechend verringert werden [2], jedoch sind diese allein nicht ausreichend, um die gesetzlichen Grenzwerte einhalten. Speziell die zulässigen  $\text{NO}_x$ -Gehalte im Abgas wurden in der

Europäischen Union erstmals mit der EURO-Norm 3 im Jahr 2000 limitiert und mit jeder neuen EURO-Norm weiter abgesenkt. Waren anfänglich noch für Diesel-Pkw  $\text{NO}_x$ -Emissionen von 0,5 g/km zulässig (Benzin-Pkw: 0,15 g/km), sind in der aktuellen EURO-Norm 6, welche 2015 in Kraft getreten ist, für dieselmotriebene Pkw lediglich 0,08 g/km und für benzingetriebene Pkw 0,06 g/km  $\text{NO}_x$ -Emissionen erlaubt und somit die Grenzwerte für beide Motorkonzepte nahezu gleich streng limitiert [3]. Bei Lastkraftwagen und Nutzfahrzeugen wurden die  $\text{NO}_x$ -Emissionen bereits mit der ersten Euro-Norm reglementiert und unterliegen seither ebenfalls einer stringenten Begrenzung von anfänglich 8000 mg/kWh auf inzwischen nur noch 400 mg/kWh in der Euro-VI-Norm. Die  $\text{NO}_x$ -Grenzwerte in den Vereinigten Staaten werden durch die TIER-Normen reglementiert, während die zulässigen  $\text{NO}_x$ -Emissionen in Australien und einigen asiatischen Ländern denen der EURO-Norm entsprechen.

Die notwendigen, dem Motor nachgeschalteten Maßnahmen zur Minderung der reglementierten Emissionen sind abhängig vom Motorkonzept. Genügt beim Ottomotor, bei dem der Kraftstoff im stöchiometrischen Verhältnis mit Sauerstoff umgesetzt wird, der Einsatz eines geregelten Dreiwegekatalysators und im Falle einer mageren Betriebsweise noch eines nachgeschalteten  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators, benötigt das dieselmotorische Abgas aufgrund der mageren Betriebsweise eine mehrstufige Abgasreinigung. Für nicht umgesetzte Kohlenwasserstoffe, Kohlenstoffmonoxide (CO) und zu einem gewissen Grad auch PM-Emissionen kommen edelmetallhaltige Dieseloxydationskatalysatoren (DOC, aus dem Englischen für diesel oxidation catalyst) zum Einsatz. Rußpartikel werden mittels eines Partikelfilters aus dem Abgas entfernt, welcher meist hinter dem DOC-System lokalisiert ist [4]. Zur Minderung von  $\text{NO}_x$ -Emissionen in sauerstoffreichen Abgasen kommen prinzipiell  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatoren, bestehend aus Platin oder Rhodium, Bariumhydroxid, Ceroxid und Aluminiumoxid, sowie die selektive katalytische Reduktion (SCR, aus dem Englischen für selective catalytic reduction) in Frage. Das SCR-Verfahren benötigt ein Reduktionsmittel, wobei Harnstofflösung als Vorstufe für Ammoniak eingesetzt wird [4]. Als weitere vielversprechende, aber noch nicht oder kaum applizierte De $\text{NO}_x$ -Technologien seien auch noch die nicht selektive  $\text{NO}_x$ -Minderung mit Hilfe von Wasserstoff an Pt-haltigen Katalysatoren [5] oder mit Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel genannt [4].

Als SCR-Katalysatoren werden neben Mischoxyden bestehend aus  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  (VWT) auch Zeolithe eingesetzt. Als Aktivkomponenten für Zeolithe werden hauptsächlich Kupfer und Eisen sowie in einigen Anwendungen auch Silber verwendet,

wobei letzteres für die DeNO<sub>x</sub>-Technik mit HC als Reduktionsmittel genutzt wird. Der Nachteil von VWT-Katalysatoren ist ihre begrenzte Temperaturstabilität. Oberhalb von 550 °C beginnt die thermische Desaktivierung des Materials. Weiterhin steht das Vanadiumoxid unter Verdacht, kanzerogen zu wirken. Zeolith-Katalysatoren weisen diesen toxikologischen Aspekt nicht auf und bieten im Allgemeinen noch weitere Vorteile, nämlich vergleichsweise hohe Aktivitäten und Selektivitäten auch bei Temperaturen bis 650 °C und in Verbindung damit je nach Zeolithstruktur eine hohe Temperaturstabilität sowie eine gute Resistenz gegenüber chemischer Desaktivierung, zum Beispiel durch Schwefelvergiftung [6]. Ihr Nachteil besteht jedoch darin, dass die NH<sub>3</sub>-Oxidation bei hohen Temperaturen katalysiert wird, was zu verminderten NO<sub>x</sub>-Umsätzen führt. Die SCR-Aktivität hängt neben den Eigenschaften der aktiven Komponente (Material, Menge und Dispersion) auch von der NH<sub>3</sub>-Speicherfähigkeit des Katalysators ab. Ammoniak adsorbiert hauptsächlich am Trägermaterial und reagiert dort mit am aktiven Zentrum adsorbierten NO<sub>x</sub> weiter. Vor diesem Hintergrund hat die Adsorptions- und Desorptionscharakteristik von Ammoniak am SCR-Katalysator eine Schlüsselfunktion inne. Da das Dieselaabgas auch bis zu etwa 12 Vol.-% Wasser enthält, muss die Wechselwirkung respektive Beeinflussung der SCR-Katalysatoren hinsichtlich der NH<sub>3</sub>-Speicherfähigkeit durch das Wasser berücksichtigt werden [7]. In Vorarbeiten wurde ein vielversprechender Fe/HBEA-12,5-SCR-Katalysator entwickelt [6], bei dem auch die Kinetik der NH<sub>3</sub>-Adsorption und -desorption modelliert wurde [8]. Dieses Material soll in der vorliegenden Arbeit weitergehend untersucht werden.

Neben der wachsenden Industrialisierung sorgte auch das Aufkommen der ersten Automobile zu Beginn des 20. Jahrhunderts vor allem in Städten und Ballungszentren zu einer merklichen Verschlechterung der Luftqualität. In den wissenschaftlichen Fokus rückte die Verbesserung der Luftqualität jedoch erst in den Vereinigten Staaten von Amerika Ende der 1940er Jahre. Erste Entwicklungen von katalytischen Abgasnachbehandlungssystemen erfolgten allerdings zunächst nur für stationäre Anwendungen im Kraftwerksbereich [4]. Eine erste Patentanmeldung für ein Verfahren zur katalytischen Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak an edelmetallhaltigen Katalysatoren wurde 1957 in den USA angemeldet. Vorläufer der VWT-Katalysatoren, welche noch heute zum Einsatz kommen, wurden im nachfolgenden Jahrzehnt in Japan entwickelt. Der erste großtechnische Einsatz der NH<sub>3</sub>-SCR-Technologie erfolgte jedoch erst 1978 im Kraftwerkssektor; allerdings etablierte sich das Verfahren erst im Laufe der 1980er Jahre [9]. Vorausgegangen waren dieser Entwicklung in Westeuropa, darunter auch

Deutschland, ein aufkommendes Umweltbewusstsein in der Gesellschaft und damit einhergehend eine entsprechende Gesetzgebung. Die chemischen Vorgänge während der SCR-Reaktion wurden zu Beginn der 1980er Jahre grundlegend beschrieben [10]. Erste Entwicklungserfolge zeigten sich im Zuge der Entwicklungsarbeiten zum Transfer der SCR-Technik auf den mobilen Sektor bereits 1992: Allein durch den Einsatz des SCR-Verfahrens konnten an einem EURO-0-Motor die  $\text{NO}_x$ -Rohemissionen im stationären Zyklus des 13-Stufentests um ca. 80 % gesenkt werden [11]. Aus Sicherheitsgründen wurde dabei Harnstofflösung an Stelle von reinem Ammoniak genutzt. Die Markteinführung der SCR-Technologie für Fahrzeuge erfolgte schließlich 2005 im Lkw-Sektor zeitgleich mit dem Inkrafttreten der EURO-4-Norm. In den darauffolgenden Jahren wurden auch zunehmend Fahrzeuge aus dem Pkw-Oberklassensegment mit SCR-Systemen ausgerüstet [4]. Im Jahr 2015 und in den nachfolgenden Jahren geriet das  $\text{NH}_3$ -SCR-Verfahren aufgrund manipulierter Harnstoffdosierungen bei verschiedenen Pkw-Herstellern immer wieder in den medialen Fokus. Im Zuge dessen wurde 2017 auch das bis dato in der Europäischen Union genutzte Testverfahren Neuer Europäischer Fahrzyklus (NEFZ) zur Zertifizierung des Kraftstoffverbrauchs und der Emissionen auf das „Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedure“ (WLTP) umgestellt, welches ein realistischeres Fahrscenario zur Ermittlung der Emissionen und des Kraftstoffverbrauchs vorsieht. Hinzu kommt, dass moderne Motoren auf Kraftstoffeffizienz beziehungsweise möglichst geringe  $\text{CO}_2$ -Emissionen optimiert werden. Die Steigerung des Motorwirkungsgrades führt zwangsläufig zu einer Erhöhung von  $\text{NO}_x$  und anderen Schadstoffen (HC/CO und Ruß). Dies, zusammen mit der Tatsache, dass die zulässigen Emissionsgrenzwerte weltweit weiter verschärft werden, führt dazu, dass sich die Anforderungen an SCR-Systeme sowie andere Techniken zur Abgasnachbehandlung im Allgemeinen und insbesondere in den eingesetzten Katalysatoren in Zukunft nochmals erhöhen. Hierbei soll ein Beitrag geleistet werden, um das Verständnis für die Vorgänge in Eisen basierten Zeolith SCR-Katalysatoren hinsichtlich der Adsorption und Desorption von Ammoniak sowie den Einfluss von Wasser darauf zu erweitern, damit zukünftig noch effizientere SCR-Katalysatoren entwickelt werden können.

### **2. Zielstellung**

Das SCR-Verfahren ist vor eine etablierte DeNO<sub>x</sub>-Technologie für sauerstoffreiche Abgase. Aufgrund der toxikologischen Bedenklichkeit von VWT-Katalysatoren stellen Zeolithmaterialien mit Kupfer oder auch Eisen als Aktivkomponente eine vielversprechende Alternative für diese Technik dar, welche auch bereits im Kfz-Bereich genutzt wird. Ein grundlegendes Verständnis der physikalisch-chemischen Vorgänge an den SCR-Katalysatoren ermöglicht die Entwicklung noch effizienterer Katalysatoren zur NO<sub>x</sub>-Minderung

Die vorliegende Arbeit soll einen Teil dazu beitragen:

Da es in der Literatur einen Diskurs über die thermische Stabilität von NH<sub>3</sub>-Adsorbaten an oxidischen Oberflächen gibt, soll in dieser Arbeit die Sorptionscharakteristik von Ammoniak an einem eisenhaltigen HBEA-Zeolith-SCR-Katalysator untersucht werden. Dieses Material zeigte in Vorarbeiten eine vielversprechende SCR-Aktivität bei guter Resistenz gegen SO<sub>x</sub>-Vergiftung. Dies beinhaltet neben der Ermittlung der Adsorptions- und Desorptionskinetik von Ammoniak mittels temperaturprogrammierter Desorptionsversuche (TPD) auch Untersuchungen durch diffuse Reflexions-Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (DRIFTS), um die temperaturabhängige Entwicklung der NH<sub>3</sub>-spezifischen Infrarot (IR)-Banden zu untersuchen. Weiterhin soll die Standard-SCR-Aktivität des Eisen-Zeolithkatalysators ermittelt und mit den Literaturdaten verglichen werden. Als weiterer Ansatz werden komplementär dazu HBEA-Zeolithe mit unterschiedlichem molarem Si/Al-Verhältnis systematisch untersucht, um die DRIFTS-Banden der NH<sub>3</sub>-Sorbate besser zuordnen zu können. Flankiert werden diese Experimente durch die Charakterisierung der Zeolithe unter Verwendung von N<sub>2</sub>-Physisorption, IR-Spektroskopie, UV/Vis-Spektroskopie, Mößbauerspektroskopie und Kernspinresonanz (NMR)-Spektroskopie.

Neben Ammoniak werden auch Pyridin und Wasser als Sondenmoleküle an den untersuchten Zeolithen adsorbiert und mittels DRIFT-Spektroskopie untersucht, um die sauren Zentren zu charakterisieren. In diesem Zusammenhang wird mittels einer selektiven Maskierung der sauren Oberflächengruppen versucht, Ammoniak gezielt an lediglich einer Art von Oberflächengruppe zu adsorbieren und somit eine eindeutige Bandenzuordnung vornehmen zu können.

Da Wasser neben Stickstoff und Kohlenstoffdioxid einen wesentlichen Bestandteil von Motorabgasen darstellt, soll zudem im Rahmen dieser Arbeit die Wechselwirkung von

## 2. Zielstellung

---

Wasser und Ammoniak an den betrachteten Zeolithen hinsichtlich des Einflusses auf die Entstehung von  $\text{NH}_x$ -Oberflächengruppen untersucht werden. Dies bedeutet konkret, dass die Adsorptions-/Desorptionskinetik von Wasser ermittelt und ein kinetisches Modell erstellt wird, welches die Co-Adsorption von Ammoniak und Wasser an dem Eisen-Zeolithkatalysator beschreibt. Dadurch sollen Rückschlüsse auf die aktive Ammoniakspezies in der SCR-Reaktion gezogen werden.

### 3. Grundlagen

#### 3.1 Heterogene Katalyse

Verfahren der Abgaskatalyse zählen zur heterogenen Katalyse, das heißt, der eingesetzte Katalysator liegt in einem anderen Aggregatzustand vor als die eigentlichen Reaktionspartner. Bezugnehmend auf den thematischen Rahmen dieser Arbeit werden nachfolgend lediglich die Grundlagen der Gas-Feststoff-Wechselwirkungen fokussiert.

Allgemein geht die katalytische Wirkung eines Materials darauf zurück, dass die Aktivierungsenergie einer Reaktion abgesenkt wird. Dies geschieht durch die Bildung eines aktivierten Komplexes, welcher auf einem niedrigeren Energieniveau liegt als die entsprechenden Intermediate bei der nichtkatalysierten Reaktion.

Die eigentliche chemische Reaktion läuft an den aktiven Zentren an der Katalysatoroberfläche ab. Diese katalytischen Zentren sind zwar auch an der äußeren Oberfläche lokalisiert, aber ein wesentlich größerer Anteil liegt zu meist an der inneren Oberfläche vor. Die Edukte müssen zu diesen aktiven Zentren im Porensystem gelangen. Dafür müssen sie den stagnierenden Grenzfilm des Katalysatorkorns auf diffusiven Wegen überwinden und in das Porensystem gelangen, wo sie durch Diffusionsvorgänge zu den aktiven Zentren transportiert werden. Dort angelangt, findet die eigentliche katalysierte chemische Reaktion statt. Die entstandenen Produkte müssen dann denselben Weg wieder zurücklegen, um in den Strömungskern zurück zu gelangen. Bei den aktiven Zentren handelt es sich je nach Katalysator entweder um terminal funktionelle Gruppen (zum Beispiel OH-Gruppen bei Zeolithen) oder koordinativ ungesättigte Atome (zum Beispiel Platin, Eisen) [12]. In Abhängigkeit von den Reaktionsgeschwindigkeiten der nachgelagerten Oberflächenprozesse können die Edukte noch einige Desorptions- und Re-Adsorptionszyklen durchlaufen, bevor sie schließlich an der Katalysatoroberfläche reagieren. Die Oberflächenreaktion kann ebenfalls noch bis zu zwei Teilprozessen vorangeschaltet sein, bis es zur chemischen Wechselwirkung kommt: der Dissoziation des Eduktes sowie der Oberflächendiffusion zu einem Reaktionspartner. Die eben beschriebenen Teilprozesse (Oberflächendiffusion, Desorption und Re-Adsorption) können auch mit dem letztlich entstandenen Produkt stattfinden. Bei der Ermittlung einer Reaktionsgeschwindigkeit wird stets die effektive Reaktionsgeschwindigkeit gemessen, welche maßgeblich von dem langsamsten Teilschritt der Einzelschritte beeinflusst wird. Je nach Kinetik der chemischen Reaktion kann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt entweder bei einer der Teilreaktionen an den aktiven Zentren oder bei einem der

Stofftransportprozesse liegen. Generell gilt allerdings, dass bei niedrigen Temperaturen die Limitierung eher durch die chemische Reaktion stattfindet, wohingegen bei höheren Temperaturen die Stofftransportprozesse im Vergleich zu den Oberflächenreaktionen langsamer ablaufen [13]. Nachfolgend wird detaillierter auf die Sorptionsvorgänge an Feststoffoberflächen eingegangen, wobei sich lediglich auf die Edukte bezogen wird. Es sei aber angemerkt, dass die Darstellung auch analog für die Produkte gilt.

#### **3.1.1 Sorptionsvorgänge an Feststoffoberflächen**

Sobald das gasförmige Edukt an den Porenwänden auf ein freies Adsorptionszentrum trifft, so kommt es zu anziehenden Wechselwirkungen zwischen dem Molekül und dem Oberflächenplatz, wodurch dieses an das Adsorptionszentrum gebunden wird. Dabei wird prinzipiell zwischen der Physisorption und der Chemisorption unterschieden, wobei erstere die schwächere Form der Adsorption darstellt. Das lässt sich mit den zugrunde liegenden Interaktionen zwischen den beteiligten Molekülen – den Van-der-Waals-Kräften respektive Dipolwechselwirkungen erklären, welche jeweils zwar schwach, aber weitreichend sind. Die intramolekularen Bindungen des Adsorbats werden daher nicht beeinflusst. Dementsprechend ergeben sich üblicherweise auch nur Adsorptionsenthalpien zwischen 8 und 30 kJ/mol [14]. Damit einher geht eine geringe thermische Stabilität der physisorbierten Spezies. Da die physikalische Adsorption ein reversibler Prozess ist, kann die mit der physisorbierten Spezies beaufschlagte Oberfläche durch Änderung der Temperaturen oder des Drucks wieder vollständig entfernt werden. Eine deutlich stärkere Anbindung des Adsorptivs an das aktive Zentrum erfährt das Molekül bei der Chemisorption, deren Vorstufe jedoch stets die Physisorption darstellt.

Die chemische Adsorption wird initiiert, wenn sich das an der Oberfläche physisorbierte Teilchen noch stärker der Feststoffoberfläche annähert. Dazu muss es eine geringe Anfangsenergiebarriere überwinden, welche nur wenige Kilojoule pro Mol beträgt, weswegen die Adsorption im Allgemeinen in guter Näherung als ein nicht aktivierter Vorgang betrachtet werden kann. Ist diese Barriere überwunden, fällt das Teilchen in einen Potentialtopf, was sich in Form einer kovalenten Bindung an das Adsorptionszentrum äußert. Dadurch kann sich auch die chemische Struktur des Adsorbats ändern, zum Beispiel dergestalt, dass es direkt nach der Adsorption zu einer Dissoziation oder einer Abspaltung eines Molekülfragments beziehungsweise Atoms kommt. Infolgedessen werden bei chemisorptiven Vorgängen auch Enthalpien gemessen, welche im Bereich von chemischen Reaktionen liegen (circa 40 bis 800 kJ/mol). Die Chemisorption ist ein

wichtiger, der eigentlichen katalytischen Reaktion vorgelagerter Oberflächenprozess, der die katalytische Wirkung von entsprechenden Materialien überhaupt erst ermöglicht. Beispielsweise entstehen infolge der Chemisorption aktivierte Komplexe an der Katalysatoroberfläche, die den gewünschten Reaktionspfad infolge der niedrigeren Aktivierungsenergie selektiver nehmen können.

Aufgrund der bereits erwähnten geringen Energiebarriere verläuft die Adsorption in den meisten Fällen deutlich schneller als etwaige nachgelagerte Oberflächenreaktionen inklusive des reversiblen Umkehrprozesses der Desorption.

Aus thermodynamischer Sicht läuft die Adsorption von Gasen an Feststoffen freiwillig ab, da die an die Oberfläche gebundenen Moleküle sowohl im Falle der Physisorption als auch bei der Chemisorption in einen Zustand mit geringerer potentieller Energie gegenüber der Gasphase gelangen. Dies liegt an der Tatsache, dass infolge der Adsorption Bewegungsfreiheitsgrade für das Molekül verlorengehen. Sorptionsprozesse sind Gleichgewichtsreaktionen, bei denen hohe Temperaturen und niedrige Partialdrücke die Desorption begünstigen [14, 15].

Da die Oberflächenplätze infolge der Adsorption belegt werden, nimmt die Anzahl der freien Zentren entsprechend ab. Eine Quantifizierung kann mit Hilfe des Bedeckungsgrads  $\theta$  vorgenommen werden (Gleichung 3-1).

$$\theta = \frac{\text{Anzahl der besetzten Adsorptionsplätze}}{\text{Anzahl der vorhandenen Adsorptionsplätze}} \quad \text{Gleichung 3-1}$$

Die Gesamtanzahl der Oberflächenzentren kann durch die Oberflächenplatzdichte charakterisiert werden. Diese lässt sich mit Hilfe geeigneter Sondenmoleküle abschätzen, die bei möglichst geringen Temperaturen adsorbiert, mit Hilfe der temperaturprogrammierten Desorption wieder freigesetzt und gemäß Gleichung 3-2 quantifiziert werden. Näheres zu der TPD-Methode wird in Sektion 4.1 erläutert. Die Oberflächenplatzdichte hängt dabei nicht nur von der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Oberfläche, sondern auch von dessen Struktur ab (Kristallgitter, Porensystem und Oberflächenbeschaffenheit).

$$\Gamma = \frac{n_{\text{des}}}{S_{\text{akt}} \cdot \theta} \quad \text{Gleichung 3-2}$$

$$S_{\text{akt}} = S_{\text{BET}} \cdot m \quad \text{Gleichung 3-3}$$

$\Gamma$	Oberflächenplatzdichte
$\theta$	Oberflächenbedeckungsgrad
$n_{\text{des}}$	Desorbierte Stoffmenge
$S_{\text{akt}}$	aktive Oberfläche
$S_{\text{BET}}$	Spezifische BET-Oberfläche
$m$	Masse

Da ein konkreter Wert des Bedeckungsgrads messtechnisch nicht genau bestimmbar ist, ist es vorteilhaft, möglichst tiefe Temperaturen für die Beladung der untersuchten Probe zu wählen, da dann in guter Näherung eine vollständige Bedeckung der vorhandenen und zugänglichen Oberflächenplätze angenommen werden kann. Analog dazu kann die Zahl der belegten Zentren bei entsprechenden Temperaturen bestimmt werden. Aus den beiden Werten lässt sich die relative Belegung der Zentren (der Bedeckungsgrad) über das Verhältnis der besetzten Adsorptionsplätze zur Gesamtanzahl der Oberflächenzentren abschätzen (siehe Gleichung 3-2).

#### 3.1.2 Oberflächenreaktionen

Bei katalysierten Reaktionen ist der Adsorption die Oberflächenreaktion der Adsorbate direkt nachgelagert. Dabei können die sorbierten Edukte nach unterschiedlichen Mechanismen reagieren. Beim Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus adsorbieren die zwei verschiedenen Edukte zunächst aus der Gasphase an der Oberfläche. Gegebenenfalls kommt es zur Diffusion der Adsorbate bevor es zur eigentlichen Reaktion kommt, bei der die ebenfalls adsorbierten Produkte entstehen, welche dann anschließend separat desorbieren [12]. Beim Eley-Rideal-Mechanismus wird dahingegen nur ein Reaktionspartner adsorbiert, wohingegen das andere Edukt direkt aus der Gasphase mit dem Adsorbat zu einem an der Oberfläche gebundenen Produkt reagiert. Allerdings ist für die heterogene Katalyse vor allem der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus bedeutsam, wohingegen der Eley-Rideal-Mechanismus hauptsächlich bei Reaktionen abläuft, bei denen Radikale beteiligt sind [12]. Den beiden genannten Mechanismen liegt das

klassische Katalysatorkonzept zugrunde, wonach sich dieser selbst während der Reaktion chemisch nicht verändert. Darüber hinaus ist bei Übergangsmetalloxid-Katalysatoren der Mars-van-Krevelen-Mechanismus bekannt, bei dem das zu oxidierende Molekül, ähnlich zu den beiden zuvor genannten Mechanismen, an einen Oberflächensauerstoff des Katalysators adsorbiert. Die Adsorption stellt allerdings zugleich die eigentliche Reaktion zum Produkt dar, welches nach diesem Schritt an der Katalysatoroberfläche vorliegt. Dieses desorbiert und hinterlässt dadurch eine Leerstelle im Gitter. Diese Lücke im Kristallgefüge muss wieder aufgefüllt werden, was entweder durch Sauerstoff aus dem Katalysator-Bulk oder durch die Re-Oxidation des Katalysators mit  $O_2$  realisiert wird. Letzteres führt dazu, dass dieser wieder in seinen ursprünglichen Oxidationszustand gelangt [14, 16, 17].

## **3.2 Modellierung von Oberflächenreaktionen**

Die aktiven Zentren auf der Oberfläche von geträgerten Katalysatorsystemen sind infolge von Terrassen und Stufenplätzen sowie Fehlstellen sehr inhomogen, das heißt, die Reaktanden haben unterschiedliche Diffusionswege im Porensystem des Katalysators zu überwinden. Daraus ergeben sich statistisch verteilte Reaktionsgeschwindigkeiten. Diese können mit Hilfe von sogenannten Monte-Carlo-Simulationen ermittelt werden, welche jedoch verhältnismäßig rechenintensiv sind. Eine hierbei weithin akzeptierte Vereinfachung [5, 8, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25] stellt das Mean-Field-Modell dar, bei dem die eingangs erwähnte Inhomogenität vernachlässigt und alle vorhandenen aktiven Zentren derselben Art als energetisch gleichwertig angesehen werden. Allerdings kann eine lineare Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Grad der Bedeckung in die Modelle implementiert werden, welche die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten darstellen. Zudem impliziert diese Vereinfachung, dass die betrachteten Reaktionspartner willkürlich die verfügbaren Oberflächenplätze belegen und wieder freigeben. Das Mean-Field-Modell reduziert den notwendigen Rechenaufwand und bietet trotzdem noch eine angemessene Exaktheit der Modelle [21, 26, 27].

### **3.2.1 Kinetik heterogen katalysierter Reaktionen**

Sind bei einer katalysierten Reaktion die einzelnen Reaktionspfade bekannt, so können diese als Elementarreaktionen beschrieben werden. Die daraus ableitbaren kinetischen Ansätze entsprechen dann der wahren chemischen Kinetik, frei von etwaigen Beeinflussungen seitens des Stofftransports.

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich aus der chemischen Kinetik der langsamsten Teilreaktion. Üblicherweise wird die Reaktionsgeschwindigkeit als spezifische Größe angegeben – konkret bei heterogen katalysierten Reaktionen beispielsweise die aktive Oberfläche, die Masse oder das Volumen des Katalysators –, wohingegen bei homogen katalysierten Reaktionen das gesamte Reaktionsvolumen herangezogen werden kann. Formal ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit aus Gleichung 3-4.

### 3. Grundlagen

---

$$r_i = \frac{1}{|v_j|} \cdot \frac{dn_j}{dt} \quad \text{Gleichung 3-4}$$

$r_i$  Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion i

$v_i$  Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente j in Reaktion i

$\frac{dn_i}{dt}$  Zeitliche Änderung der Stoffmenge der Komponente i

Neben Gleichung 3-4 kann die Reaktionsgeschwindigkeit allgemein auch über einen Potenzansatz nach Gleichung 3-5 ermittelt werden. Darin ist k die Geschwindigkeitskonstante, deren Einheit von der Bezugsgröße (zum Beispiel Katalysatorvolumen, aktive Oberfläche), der Reaktionsgeschwindigkeit, den beteiligten Edukten und der jeweiligen Reaktionsordnung abhängig ist. Die Geschwindigkeitskonstante kann mit dem Arrhenius-Ansatz (Gleichung 3-6) beschrieben werden.

$$r_i = k \cdot \prod c_j^{m_i} \prod \theta_j^{m_i} \quad \text{Gleichung 3-5}$$

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad \text{Gleichung 3-6}$$

k Geschwindigkeitsansatz

$c_i$  Konzentration der Komponente j

$\theta_i$  Oberflächenbedeckungsgrad durch die Komponente j

A Präexponentieller Faktor

$E_A$  Aktivierungsenergie

R Universeller Gaskonstante

T Temperatur

Der präexponentielle A (bzw. auch Frequenzfaktor oder Häufigkeitsfaktor Faktor) beschreibt die Anzahl an Zusammenstößen zwischen den Eduktteilchen, bis es zur chemischen Reaktion kommen kann. Diese Häufigkeit weist eine leichte Temperaturabhängigkeit auf, welche mit Gleichung 3-7 beschrieben werden kann. Da der darin enthaltene Exponent  $\gamma$  in den meisten Fällen kleiner eins ist, kann der Frequenzfaktor A über einen verhältnismäßig großen Temperaturbereich in guter Näherung als konstant angenommen werden [28]. Für Adsorptionsreaktionen kann der temperaturabhängige

Häufigkeitsfaktor mit Gleichung 3-8 abgeschätzt werden, welche sich aus der kinetischen Gastheorie herleitet [14]. Die Einheit des Stoßfaktors bestimmt rein formal letztlich auch die der Geschwindigkeitskonstante  $k$ .

$$A = C \cdot T^\gamma \quad \text{Gleichung 3-7}$$

$$A_{\text{ads}} = \frac{N_A \cdot R \cdot T \cdot a_m \cdot \Gamma \cdot S^0}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot M_i \cdot R \cdot T}} \quad \text{Gleichung 3-8}$$

$A_{(\text{ads})}$	Präexponentieller Faktor der Adsorptionsreaktion
$C$	Frequenzkonstante
$\gamma$	Konstante zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit
$N_A$	Avogadrokonstante
$a_m$	Oberflächenplatzbedarf eines Moleküls
$\Gamma$	Oberflächenplatzdichte
$S^0$	Anfangshaftwahrscheinlichkeit
$M_i$	Molmasse der Komponente $i$

Der Haftkoeffizient  $S^0$  ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, mit der das betrachtete Molekül an der Feststoffoberfläche nach der Kollision adsorbiert, wenn die Oberflächenplätze komplett unbesetzt sind.

Die Aktivierungsenergie  $E_A$  repräsentiert die Energiebarriere für eine Reaktion, die bei den wirksamen Stößen der Teilchen überwunden werden muss.

#### 3.2.2 Stoffbilanzen

Zur mathematischen Beschreibung von chemischen und physikalischen Systemen können prinzipiell die Erhaltungsgrößen Masse, Energie und Impuls herangezogen werden. Dazu müssen die in den festgelegten Bilanzraum ein- und ausfließenden Größen erfasst werden. Der Bilanzraum muss dabei so definiert sein, dass die relevanten Änderungen in dem betrachteten System darin auch stattfinden und vollständig, beziehungsweise repräsentativ beschrieben werden können.

Die in dieser Arbeit durchgeführten TPD-Experimente können nach Hinrichsen et al. [29] in sehr guter Näherung mit den Bilanzgleichungen eines idealen kontinuierlich

betriebsenen Rührkessels (CSTR) beschrieben werden. Zudem werden die TPD-Versuche bei isobaren Verhältnissen durchgeführt, weshalb sich die Gasdichte lediglich in Abhängigkeit von der Temperatur ändert. Da die Gasphasenbilanzen allerdings für jeden Temperaturpunkt separat gelöst werden, können die Stoffmengenströme jeweils mit dem Produkt aus Konzentration und Volumenstrom ersetzt werden. Für die Änderung der Gasphasenspezies bei volumenkonstanten Reaktionen lässt sich somit Gleichung 3-9 formulieren.

$$V_R \frac{dc_i}{dt} = \dot{V} \cdot (c_{i,0} - c_{i,1}) + S_{akt} \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{ij} \quad \text{Gleichung 3-9}$$

$$0 = \dot{V} \cdot (c_{i,0} - c_{i,1}) + S_{akt} \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{ij} \quad \text{Gleichung 3-10}$$

$V_R$	Reaktionsvolumen
$\frac{dc_i}{dt}$	Akkumulationsterm bezogen auf die Komponente i
$\dot{V}$	Volumenstrom
$c_i$	Konzentration der Komponente i

Als Bezugsgröße für die stoffliche Änderung kann die aktive Oberfläche des Katalysators verwendet werden. Diese berechnet sich, im Falle, dass das Trägermaterial die aktiven Zentren selber bereitstellt, nach Gleichung 3-3.

Bei heterogen katalysierten Reaktionen finden an den aktiven Zentren ebenfalls Stoffänderungen statt. Da die aktiven Zentren von geträgerten Katalysatoren wie im Falle von eisenbeladenen Zeolithen hauptsächlich im Porensystem lokalisiert sind, geht in die Stoffbilanz lediglich der Term für die zeitliche Änderung der betrachteten Spezies infolge der chemischen Reaktion ein. Anstelle der Gasphasenkonzentrationen wird darin allerdings die zeitliche Änderung der Oberflächenkonzentrationen beziehungsweise der Bedeckungsgrade betrachtet (Gleichung 3-11).

$$\Gamma_{\text{kat}} \cdot \frac{d\theta_i}{dt} = \sum v_{ij} \cdot r_{ij} \quad \text{Gleichung 3-11}$$

$\Gamma_{\text{kat}}$  Oberflächenplatzdichte

$\frac{d\theta_i}{dt}$  Zeitliche Änderung der Bedeckung durch die Komponente i

Zur Modellierung von TPD-Versuchen muss die Änderung der Bedeckungsgrade in Abhängigkeit von der Temperatur beschrieben werden. Die Temperatur und die Zeit sind für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten TPD-Experimente über einen linearen Zusammenhang (Gleichung 3-12) verknüpft.

$$T = T_0 + \beta \cdot t \quad \text{Gleichung 3-12}$$

$\beta$  Aufheizrate

Ausgehend davon lässt sich die zeitliche Änderung der Temperatur mit Gleichung 3-13 beschreiben. Wird dieser Zusammenhang nach dt umgestellt und in Gleichung 3-11 eingesetzt, ergibt sich Gleichung 3-14, welche letztlich die gewünschte temperaturabhängige Änderung der Oberflächenspezies repräsentiert.

$$\frac{dT}{dt} = \beta \Leftrightarrow dt = \frac{dT}{\beta} \quad \text{Gleichung 3-13}$$

$$\Gamma_{\text{kat}} \cdot \beta \cdot \frac{d\theta_i}{dT} = \sum v_{ij} \cdot r_{ij} \quad \text{Gleichung 3-14}$$

$\frac{dT}{dt}$  Zeitliche Temperaturänderung

$\frac{d\theta_i}{dT}$  Zeitliche Änderung des Bedeckungsgrad der Komponente i

Die gezeigten Bilanzen beschreiben den jeweiligen instationären Zustand der Gasphasenspezies. Für die Oberflächenspezies wird dabei Gleichung 3-11 verwendet. Die numerischen Methoden zur Kopplung und Lösung der resultierenden Differentialgleichungssysteme werden im nachfolgenden Abschnitt vorgestellt.

Wird die Heizrate im TPD-Experiment hinreichend klein gewählt, so kann aufgrund der Schnelligkeit der Adsorptions- und Desorptionskinetik von einem quasistationären Zustand ausgegangen werden, da das System während des Zeitraums, in dem die Temperatur quasi konstant ist, stationär wird. Die Gasphase kann daher in guter Näherung auch mit der stationären Bilanz beschrieben werden (Gleichung 3-10).

### 3.2.3 Numerische Lösungsverfahren

Die Parameterschätzung sowie die Lösung der (Differential-)Gleichungssysteme zur Simulation der Gasphasenspezies und der Entwicklung der Bedeckungsgrade werden mit Hilfe der kommerziellen Software MATLAB® (R2013) von The MathWorks Inc. vorgenommen. Dieses Programmpaket bietet eine Reihe von implementierten numerischen Verfahren, wie zum Beispiel die Optimization-Toolbox zur Bestimmung der unbekannt kinetischen Parameter. Dafür wird die Funktion `lsqcurvefit` genutzt, welche geeignete Schnittstellen bietet, um die Parameter einer Zielfunktion an einen Datensatz anzupassen. Prinzipiell wird das auf Grundlage der kleinsten Fehlerquadrate  $Q$  realisiert, wobei die Güte des Parametervektors  $\vec{a}$  anhand der Differenz aus der Antwort der Modellgleichung  $F$  und den gegebenen Daten  $y$  evaluiert wird (vergleiche Gleichung 3-15).

$$Q = \sum (y_i - F(\vec{a}, x_i))^2 \rightarrow \min \quad \text{Gleichung 3-15}$$

In der verwendeten Funktion `lsqcurvefit` sind dafür zwei Algorithmen hinterlegt: der Levenberg-Marquardt-Algorithmus und das Trust-Region-Verfahren. Ersterer wird üblicherweise für die Parameterschätzung in unterbestimmten Gleichungssystemen genutzt, wie zum Beispiel der Dekonvolution von Spektren mittels Gaußkurven. Das Trust-Region-Verfahren eignet sich hingegen für die Parameteroptimierung innerhalb bestimmter Grenzwerte und ist somit für die Anpassungsrechnungen der kinetischen Parameter geeignet, da beispielsweise negative Werte für präexponentielle Faktoren und Aktivierungsenergien ausgeschlossen werden. Ein schematischer Ablauf der Parameteranpassung ist in Abbildung 3-1 dargestellt.

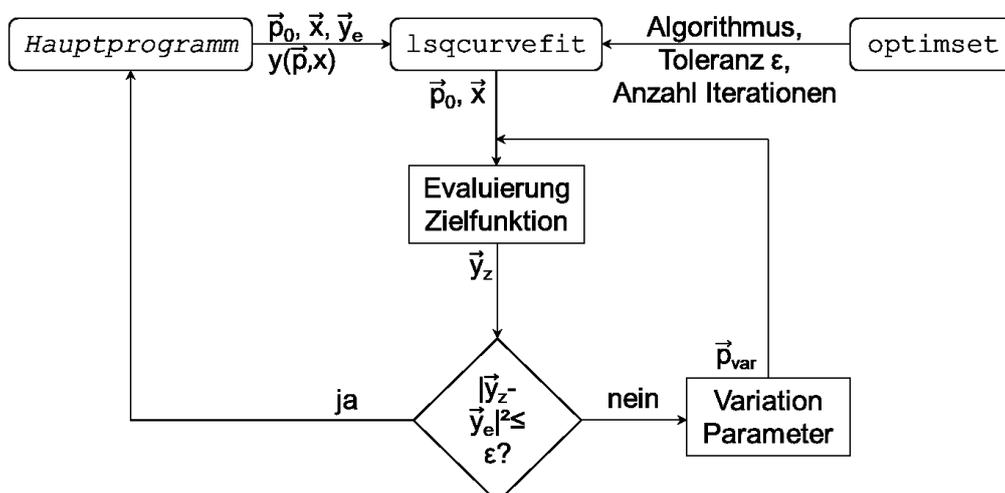


Abbildung 3-1: Schematischer Programmablauf während der Parameterschätzung

Ein Problem tritt insbesondere bei der numerischen Schätzung der kinetischen Parameter in der Arrhenius-Gleichung (Gleichung 3-6) auf, bei der der präexponentielle Faktor  $A$  und die Aktivierungsenergie  $E_A$  normalerweise unbekannt sind. Da eine kleine Änderung des Betrags der Aktivierungsenergie  $E_A$  einen viel größeren Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante  $k$  hat als die gleiche betragsmäßige Änderung des Häufigkeitsfaktors  $A$ , würde es sich bei einer gleichzeitigen Anpassung von  $A$  und  $E_A$  um einen numerisch schlecht konditionierten Ausdruck handeln. Hinzu kommt, dass der verwendete Optimierungsalgorithmus nicht in der Lage ist, gleichzeitig die Größenordnung des präexponentiellen Faktors und den Wert der Aktivierungsenergie nur um einen kleinen Betrag zu verändern. Daher wäre es rein formal notwendig, dass der Anfangswert des Häufigkeitsfaktors bereits die richtige Größenordnung hat. Theoretisch könnte dieser durch Sensitivitätsanalysen bestimmt werden, aber da es noch umfangreichere Reaktionsmechanismen mit mehreren Elementarschritten gibt (zum Beispiel die  $H_2$ -DeNO<sub>x</sub>-Reaktion [23]), ist dies nicht praktikabel. Eine weitere Möglichkeit wäre die Skalierung des präexponentiellen Faktors, aber dies erfordert immer noch einen Anfangswert, welcher relativ nahe an der richtigen Größenordnung liegt. Um das numerische Gleichgewicht zwischen der Variation der Aktivierungsenergie und dem Häufigkeitsfaktor und damit die Flexibilität der Parameterschätzung von Geschwindigkeitsansätzen nach Arrhenius allgemein zu verbessern, ist es daher sinnvoll, den präexponentiellen Faktor zunächst, wie in Gleichung 3-16 gezeigt, als Term zu schreiben [22].

$$A = f \cdot 10^m \qquad \text{Gleichung 3-16}$$

$f$	Faktor (Koeffizient)
$m$	Größenordnung (Exponent)

Wenn der Häufigkeitsfaktor  $A$  nicht bekannt ist, dann sind auch der Faktor  $f$  und die Größenordnung  $m$  in Gleichung 3-16 unbekannt. Anstatt die Größe  $m$  zu schätzen und dann den Faktor  $f$  anzupassen, wodurch der Wertebereich für die Aktivierungsenergie bereits vordefiniert wird, ist es effektiver, den Exponenten  $m$  als Eingangsargument für den Optimierungsalgorithmus einzugeben. Diese vorgeschlagene Methode ist unabhängig von der Anzahl der Parametersätze und bietet eine höhere Robustheit gegenüber schlechten Anfangsschätzungen. Einige alternative Vorschläge zur Re-Parametrisierung der Geschwindigkeitsansätze nach Arrhenius zur Verbesserung des numerischen

### 3. Grundlagen

Gleichgewichts bei Anpassungsprozessen werden von Buzzi-Ferraris et al. [30] aufgezeigt.

Die Evaluierung der Güte der auf diese Weise angepassten kinetischen Parameter wird unter anderem mit dem 95 %-Konfidenzintervall vorgenommen. Dazu wird die Statistiktoolbox von MATLAB® genutzt, welche die Funktion `nlparci` bereitstellt. Diese errechnet mittels statistischer Methoden das jeweilige 95 %-Konfidenzintervall für die Parameter anhand der von `lsqcurvefit` generierten Jakobimatrix und einer asymptotischen Normalverteilung. Das 95 %-Konfidenzintervall sagt aus, dass in 95 % der Fälle die geschätzten Parameter in diesem Bereich liegen. Dabei gilt, je umfangreicher der gegebene Datensatz ist, an den die Modellparameter angepasst werden, desto schmaler wird das korrespondierende 95 %-Konfidenzintervall.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2} \quad \text{Gleichung 3-17}$$

$y_i$	Ausgangsdaten
$\hat{y}_i$	Mittelwert der Ausgangsdaten
$\bar{y}$	Modelldaten
$R^2$	Regressionsparameter

Ein weiterer Güteparameter stellt das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  dar, welches sich nach Gleichung 3-16 berechnet und bei Werten nahe eins eine hohe Güte des Modelldatensatzes anzeigt.

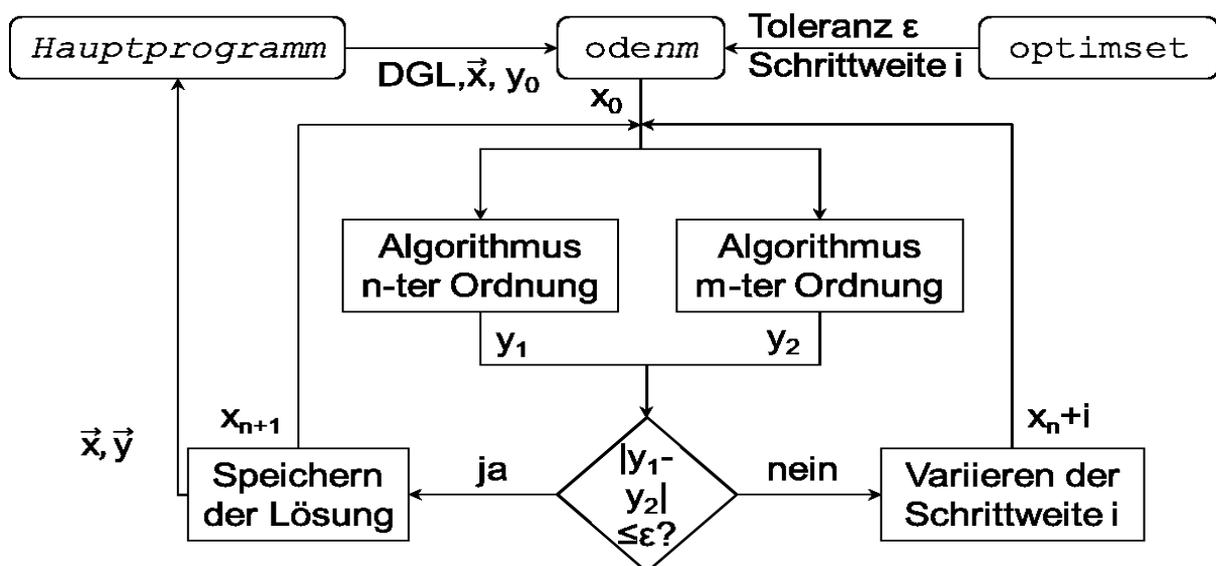


Abbildung 3-2: Schematischer Programmablauf bei Aufruf eines ODE-Solvers in MATLAB®.

Die Lösung der sich aus den Bilanzen ergebenden gewöhnlichen linearen Differentialgleichungen (ODE) kann nur auf numerischem Weg bestimmt werden. MATLAB® bietet dafür im Rahmen der Standarddistribution eine ODE-Toolbox an, welche eine Reihe von Mehrschrittintegratoren beinhaltet. Die prinzipielle Arbeitsweise der ODE-Solver ist in Abbildung 3-2 dargestellt. Da das zu berechnende System von gewöhnlichen Differentialgleichungen auch Exponentialausdrücke in Form der Arrheniusansätze beinhaltet, liegt ein steifes Verhalten des Gleichungssystems vor, vereinfacht gesagt, kleine Änderungen im System haben große Auswirkungen auf das Ergebnis. Daher wird als Löser für die differentiellen Bilanzen stets `ode15s` genutzt. Dieser variabel-stufige Solver nutzt numerische Differenzierungsformeln der Ordnungen eins bis fünf und ist für die meisten steifen ODE-Systeme ein robustes Werkzeug. Theoretisch könnten die Oberflächenbilanzen bei hinreichend kleinen Heizraten auch als quasistationär betrachtet werden, allerdings arbeiten Lösungsalgorithmen für steife ODE-Systeme im Allgemeinen stabiler als diejenigen für algebraische Systeme.

#### 3.3 Entstehung von Stickstoffoxiden im Motor

Da Stickoxide (NO und NO<sub>2</sub>) prinzipiell aus drei unterschiedlichen Quellen respektive Reaktionspfaden entstehen können, lassen sie sich in drei Arten unterteilen: Fuel-NO<sub>x</sub>, promptes NO<sub>x</sub> und thermisches NO<sub>x</sub>. Die Genese von NO<sub>x</sub> aus dem Brennstoff durch die Reaktion von stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff ist für motorische Anwendungen kaum relevant, da die eingesetzten Kraftstoffe infolge der Erdölaufarbeitung in der Raffinerie weitestgehend frei von stickstoffhaltigen Komponenten sind [31].

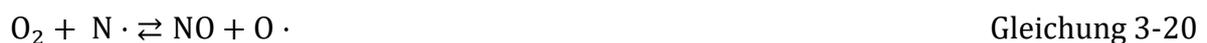
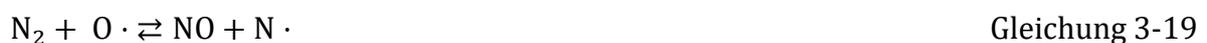
Promptes NO entsteht infolge der Reaktion eines Stickstoffradikals mit einem sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoff (Gleichung 3-18).



R: Kohlenwasserstoff

Das beteiligte Stickstoffradikal wird gebildet, indem andere Radikale, welche im frühen Stadium der Verbrennung des Kraftstoff-/Luftgemischs entstehen, mit dem Luftstickstoff reagieren. Obwohl dieser Entstehungspfad aufgrund des radikalischen Charakters verhältnismäßig schnell abläuft, liegt der Anteil an promptem NO<sub>x</sub> in motorischen Abgasen lediglich bei 5 bis 10 % und kann durch innermotorische Maßnahmen minimiert werden [32].

Die mit über 90 % wichtigste Quelle von Stickoxiden in motorischen Abgasen ist das thermische NO<sub>x</sub>. Dabei reagiert der Luftstickstoff bei Temperaturen größer 1.000 °C, welche während des Verbrennungsprozesses im Motor in höheren Lastbereichen üblicherweise auch erreicht werden, mit Sauerstoff nach dem sogenannten Zeldovich-Mechanismus (Gleichung 3-19 und Gleichung 3-20).



Die motorüblichen Drehzahlen von mindestens 1000 min<sup>-1</sup> und die damit einhergehenden sehr schnellen Zustandsänderungen des Gasgemisches im Zylinder sorgen dafür, dass sich kein Gleichgewicht bei den beiden genannten Reaktionen einstellen kann. Zudem erlischt die Reaktion relativ schnell, wenn sich der Kolben im dritten Takt wieder in Richtung des unteren Totpunktes bewegt. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit des Zeldovich-Mechanismus wird maßgeblich von Gleichung 3-19

beeinflusst, da eine Aktivierungsenergie von mehreren hundert Kilojoule pro Mol benötigt wird; Gleichung 3-20 läuft dagegen insbesondere im Dieselmotor sehr schnell ab, da dort Sauerstoff aufgrund der mageren Betriebsweise im Überschuss vorliegt [33]. Der NO-Zerfall wird sowohl durch eine große Aktivierungsenergie kinetisch inhibiert als auch durch die hohen Temperaturen im Zylinder thermodynamisch nicht begünstigt. In niedrigen Lastbereichen kann es vorkommen, dass die Brennraumtemperaturen nicht hoch genug sind, um thermisches NO<sub>x</sub> entstehen zu lassen. In diesen Arbeitsbereichen wird der Treibstoff nicht vollständig umgesetzt und es kann neben HC-Rohemissionen auch zu der Entstehung von Rußpartikeln kommen. Dieser Effekt wird als Ruß-NO<sub>x</sub>-Trade-Off bezeichnet.

#### **3.4 NO<sub>x</sub>-Reduktionstechnologien in Dieselfahrzeugen**

Prinzipiell lassen sich emissionsmindernde Maßnahmen in innermotorische und außermotorische Maßnahmen einteilen. Zur Minderung der NO<sub>x</sub>-Rohemissionen können verschieden Schritte direkt im Dieselmotor ergriffen werden [2]:

- Späterer Zeitpunkt der Haupteinspritzung
- Abgasrückführung
- Ladeluftkühlung
- Angelagerte Nacheinspritzung
- Abgesenktes Verdichtungsverhältnis

Die aufgelisteten Maßnahmen sind nur jene, welche die Anteile an NO<sub>x</sub> im Rohabgas verringern. Es gibt darüber hinaus noch weitere Möglichkeiten, im Motor auf die Rohemissionen einzuwirken. Allerdings dienen diese Möglichkeiten der Senkung der HC/CO- und Rußemissionen des Motors sowie des Kraftstoffverbrauchs und haben auf die NO<sub>x</sub>-Gehalte keinen (Voreinspritzung und Einspritzdruckerhöhung) bzw. einen negativen Einfluss (Aufladung). Umgekehrt wirken sich die oben aufgelisteten Maßnahmen auf die genannten Parameter ebenfalls unterschiedlich, wenn auch überwiegend positiv aus.

Der Effekt der NO<sub>x</sub>-Minderung durch die oben genannten Punkte resultiert im Wesentlichen daraus, dass die Temperatur im Verbrennungsraum reduziert wird. Mit den dargestellten Schritten können die NO<sub>x</sub>-Rohemissionen im Idealfall auf etwa 1 g/kWh [34] reduziert werden, womit rein formal der EURO-5-Grenzwert für schwere Nutzfahrzeuge unterschritten wäre. Um die Emissionslimits auch einhalten zu können, sind allerdings spätestens seit Einführung der EURO-6-Norm Abgasnachbehandlungssysteme für NO<sub>x</sub>, HC/CO und Ruß unumgänglich geworden.

Zur außermotorischen NO<sub>x</sub>-Minderung in Dieselfahrzeugen stehen zwei etablierte Technologien zur Verfügung: der NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator und die selektive katalytische Reduktion mittels eines Reduktionsmittels. Der NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator besteht aus einer Edelmetallkomponente (meist Platin) und einer Bariumverbindung (BaO, BaCO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), welche auf einem Trägermaterial aufgebracht sind. Die emittierten Stickoxide im Abgas reagieren mit den genannten Komponenten des Katalysators zu entsprechenden Nitratverbindungen. Sind die Oxide vollständig mit Stickoxiden umgesetzt, werden von der nachgeschalteten NO<sub>x</sub>-Sonde wieder Stickoxide im Abgas

detektiert und die Motorsteuerung fettet das Kraftstoff-Luftgemisch daraufhin an. Dadurch steigt die Abgastemperatur an, woraufhin sich die Nitrate wieder zersetzen und die freigewordenen Stickoxide werden mit CO, H<sub>2</sub> und nicht verbrannten Kohlenwasserstoffen unter Freisetzung von Stickstoff, Wasser und CO<sub>2</sub> reduziert und die NO<sub>x</sub>-Speicherkomponenten (BaO, BaCO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wieder regeneriert [4].

Eine weitere Technologie zur NO<sub>x</sub>-Reduktion ist die katalytische Reduktion mittels eines Reduktionsmittels. Neben Kohlenwasserstoffen (HC-DeNO<sub>x</sub>) wird Ammoniak in Form von Harnstofflösung als Reduktionsmittel eingesetzt, worauf gesondert im nachfolgenden Abschnitt eingegangen wird. Die HC-DeNO<sub>x</sub>-Reaktion ist nicht selektiv und läuft an edelmetallhaltigen Katalysatoren wie Cu, Pt und Ag ab. Als Reduktionsmittel können kurzkettige Kohlenwasserstoffe genutzt werden, wodurch sich diese Technik prinzipiell für den Einsatz im mobilen Sektor eignet, da das benötigte Reduktionsmittel on-board durch Reforming oder Cracken des Dieselmotorkraftstoffes generiert werden kann. Das Aktivitätsfenster der HC-DeNO<sub>x</sub>-Reaktion liegt im Bereich von 150 bis 470 °C [35]. Für Wasserstoffverbrennungsmotoren wird der Einsatz der H<sub>2</sub>-DeNO<sub>x</sub>-Technologie diskutiert. Dabei werden die Stickoxide nicht selektiv mit Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 100 und 150 °C an einen Pt-haltigen Katalysator umgesetzt [5].

Bei beiden genannten nicht selektiven DeNO<sub>x</sub>-Techniken lassen sich NO<sub>x</sub>-Umsätze von mehr als 80 % realisieren. Allerdings werden aufgrund der Temperaturen in Verbindung mit den hohen Sauerstoffanteilen im Dieselmotorausgas jeweils hohe Konzentrationen des entsprechenden Reduktionsmittels benötigt. Eine weitere generelle Problematik beim Einsatz von Edelmetallkatalysatoren in den genannten DeNO<sub>x</sub>-Technologien ist die Neigung, bei typischen Dieselmotorausgaszusammensetzungen die Entstehung von N<sub>2</sub>O zu katalysieren, sowie die Anfälligkeit für CO- und SO<sub>x</sub>-Vergiftungen [35, 36, 23].

#### 3.5 NH<sub>3</sub>-SCR-Verfahren in Dieselfahrzeugen

Da aus Sicherheitsgründen kein reines Ammoniak verwendet werden kann, muss das Ammoniak zunächst on-board aus einer unbedenklichen Vorstufe erzeugt werden. Dafür wird eutektische Harnstofflösung, welche als AdBlue vermarktet wird, eingesetzt. Diese wird bei Temperaturen oberhalb von 220 °C in den Abgasstrang vor dem SCR-Katalysator eingedüst und on-line geregelt. Da die Harnstofflösung mit 68,5 Ma.-% zum Großteil aus Wasser besteht, muss dieses zuerst verdampft werden. Dafür wird die Wärme aus dem Abgas genutzt. Anschließend muss das Ammoniak durch die Thermolyse des Harnstoffs (Gleichung 3-21) generiert werden. Neben dem eigentlichen Ammoniak entsteht dabei die sehr reaktive Isocyanensäure, welche mittels Hydrolyse nachfolgen zu NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> umgewandelt wird (Gleichung 3-22).



Beide Reaktionen laufen auch am SCR-Katalysator (siehe Abschnitt 3.6) ab. Daher muss bei der Materialauswahl prinzipiell ein Kompromiss zwischen Säurestärke und der Hydrolyseaktivität des Katalysatormaterials gefunden werden, da bei zu starker NH<sub>3</sub>-Adsorption, welche für die eigentliche SCR-Reaktion unerlässlich ist, wiederum die Hydrolyseaktivität abnimmt [37]. Allerdings kann es im Zuge der Harnstoffzersetzung auch zu teilweise systemschädigenden Nebenreaktionen kommen, wobei die Isocyanensäure entweder zu Cyansäure, Biuret oder Cyamelid polymerisiert, was zu keramikartigen Ablagerungen im Abgasstrang führt. Die Verwendung der flüssigen Harnstofflösung hat primär rein praktische Gründe: Einerseits ist der Umgang damit aus sicherheitstechnischen Aspekten gegenüber reinem, unter Druck stehenden Ammoniak unbedenklicher, und andererseits ist die bedarfsgerechte Echtzeit-Dosierung relativ einfach zu realisieren. Nachteilig ist jedoch der große Massenanteil an Wasser in der AdBlue®-Lösung [4, 11].

Das aus dem Harnstoff generierte Ammoniak reagiert mit den Stickoxiden im Abgas über verschiedene Reaktionspfade. Stickstoffmonoxid reagiert im isostöchiometrischen Verhältnis mit NH<sub>3</sub> in der sogenannten „Standard-SCR-Reaktion“ (Gleichung 3-23). Ist NO<sub>2</sub> im Abgas vorhanden, kann auch die um etwa eine Größenordnung schnellere „Fast-SCR-Reaktion“ ablaufen (Gleichung 3-24), wobei sich NO und NO<sub>2</sub> im äquimolaren Verhältnis zersetzen.

### 3. Grundlagen

---



Allein durch die Standard-SCR-Reaktion, die bei Temperaturen zwischen 300 und 450 °C abläuft, können 80 % der Stickoxide aus dem Abgas entfernt werden, während die Fast-SCR-Reaktion bereits bei ungefähr 200 °C stattfindet [35, 38]. Allerdings tritt im Rahmen des SCR-Prozesses bei Temperaturen oberhalb von 350 °C auch die unerwünschte NH<sub>3</sub>-Oxidation an Zeolithmaterialien auf. Bei VWT-Katalysatoren liegt diese Temperatur deutlich höher. In Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil im Abgas findet diese nach Gleichung 3-25 bis Gleichung 3-28 statt.



Insbesondere Gleichung 3-26 senken den NO<sub>x</sub>-Umsatz, da einerseits NO entsteht und andererseits das Reduktionsmittel verbraucht wird, welches von der Motorsteuerung idealerweise nur im stöchiometrischen Verhältnis vorgelegt wird. Da es allerdings auf Grund der dynamischen Bedingungen in Fahrzeugen phasenweise auch zum NH<sub>3</sub>-Schlupf kommen kann, ist der SCR-Einheit noch ein edelmetallhaltiger Oxidationskatalysator nachgeschaltet, welcher das nicht umgesetzte Ammoniak nach Gleichung 3-28 aus dem Abgas entfernt.

#### **3.6 SCR-Katalysatoren und Mechanismen**

Wurden in der Anfangsphase der SCR-Technologie Ende der 1950er Jahre zunächst Platin beziehungsweise Edelmetalle aus der Platingruppe eingesetzt, verdrängten vanadiumbasierte Katalysatoren diese Materialien wegen der Entstehung von hochexplosiven Nitraten an Pt-haltigen Katalysatoren binnen weniger Jahre [9]. Die vanadiumbasierten Katalysatoren stellen bis heute die gängigsten kommerziellen Materialien für SCR-Anwendungen im stationären Bereich und bei im Abgasstrang von Lastkraftwagen dar. Neben Vanadumpentoxid als aktiver Komponente kommen noch Molybdän- und Wolframoxid als Promotoren zum Einsatz. Üblicherweise variieren die  $V_2O_5$ -Anteile zwischen 0,5 und 3 Masseprozent, wohingegen der Promotorgehalt 5 bis 10 Ma.-% beträgt. Als Trägermaterial wird Titandioxid in der Anatasmodifikation eingesetzt. Es lassen sich daher BET-Oberflächen zwischen 50 und 100  $m^2/g$  erreichen [39]. Ein Mechanismus an diesen Katalysatoren wurde von Topsøe et al vorgeschlagen [40]. Hierbei bilden das adsorbierte Ammoniak und das Vanadiumoxid zunächst eine Art aktivierten Komplex, der dann unter Hinzunahme von NO Wasser und Stickstoff bildet. Dabei entstehen auch reduzierte Vanadiumhydroxidgruppen, welche mit Sauerstoff zu fünfwertigem Vanadium reoxidiert werden, wodurch sich der katalytische Kreislauf wieder schließt.

Für zeolithische SCR-Katalysatoren, wobei hauptsächlich CHA-Zeolithe momentan in Diesel-PKW-Fahrzeugen appliziert sind [41], werden andere Mechanismen diskutiert. Insbesondere die Adsorption von  $NH_3$  steht dabei im Fokus, da Zeolithe sowohl Lewis- als auch Brønstedt-Zentren in größerer Anzahl aufweisen. Zusammenfassend lässt sich der Mechanismus, ähnlich wie bei V-basierten Katalysatoren, in einen „sauren“ und einen Redoxkreislauf einteilen. Das Ammoniak adsorbiert an den sauren Zentren des Zeoliths und reagiert zunächst mit  $NO_x$  zu Oberflächennitraten. Diese zersetzen sich dann zu Stickstoff und Wasser. Analog zu den Vanadium-Katalysatoren wird im Falle der Standard-SCR-Reaktion dann wieder Sauerstoff zur Oxidation der Fehlstellen im Zeolithgitter eingekoppelt [42]. Da die Adsorptions- und Desorptionsschritte von Ammoniak im Allgemeinen schneller ablaufen als die eigentlichen SCR-Reaktionen, kann es zu mehrfachen Adsorptions- und Desorptionsreaktionen von  $NH_3$  kommen, bevor die adsorbierte Ammoniakspezies mit den Oberflächennitraten reagiert [8].

Für Cu-CHA-Zeolithe wird ein detaillierterer Mechanismus vorgeschlagen. Dabei adsorbiert  $NH_3$  zunächst an einer Cu(II)-Spezies, welche dann von NO zu einer

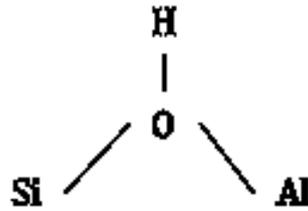
einwertigen Kupfer-Ammoniak-Oberflächengruppe, wobei das NO zu N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O umgewandelt wird. Die entstandene Cu(I)-Spezies wird dann wieder zu einem zweiwertigen Kupfer oxidiert [43]. Speziell für BEA-Zeolithe zeigten verschiedene mechanistische Studien, dass die Ammoniumnitrate in einem geringeren Umfang entstehen und der damit einhergehende SCR-Aktivitätsverlust etwas geringer ist verglichen mit anderen Zeolithtypen [44, 45]. Obwohl es unstrittig ist, dass Ammoniak an den sauren Zentren adsorbieren muss, um mit den NO<sub>x</sub>-Oberflächengruppen reagieren zu können, finden sich in der Literatur widersprüchliche Angaben, welches konkrete NH<sub>3</sub>-Adsorbat die aktive, respektive aktivere Spezies in der SCR-Reaktion darstellt. Einige Studien fanden Belege, dass die Ammoniumspezies, welche an den Brønstedt-Säure-Zentren vorliegt, reaktiv ist [46, 47, 48], wohingegen andere Autoren molekular adsorbiertes Ammoniak an Lewis-Säure-Zentren als die aktive Spezies postulieren [49, 50].

#### **3.7 Aufbau und Eigenschaften von Zeolithen**

Zeolithe kommen auch in der Natur vor und wurden 1756 erstmals von Cronstedt mineralogisch beschrieben. In den Fokus der Materialforschung kamen sie jedoch erst ab den 1920er Jahren, nachdem die Möglichkeit der Verwendung als Molekularsieb entdeckt worden war. Damit ging auch die Entwicklung von Syntheserouten für künstliche Zeolithe einher, welche maßgeschneiderte und weitestgehend homogene Eigenschaften aufweisen und somit als katalytische Substanz eingesetzt werden können. Zeolithe können eine Vielzahl an Gerüststrukturen ausbilden. Der Einfachheit halber wird sich daher im Wesentlichen auf die konkreten Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten BEA-Zeolithe beschränkt. Für einen Überblick der Gitterstrukturen und für weitere Informationen sei an dieser Stelle auf Baerlocher et al. [51] verwiesen.

Zeolithe gehören zu der Gruppe der Alumosilikate, deren dreidimensionale Struktur aus über die Sauerstoffatome eckverknüpften  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern besteht, welche teilweise mit  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ -Tetraedern substituiert sind, wobei das jeweilige Kation im Zentrum des Tetraeders lokalisiert ist. Dem Substitutionsgrad durch die Aluminiumoxid-Tetraeder sind dabei allerdings von der sogenannten Löwenstein-Regel Grenzen gesetzt, welche besagt, dass die Anzahl der Al-Tetraeder nicht die der Siliziumoxid-Tetraeder übersteigen darf [52]. Da das Aluminium-Ion nur dreifach positiv geladen ist, bringt der Aluminiumtetraeder eine zusätzliche negative Ladung in die Einheitszelle des Zeolithkristalls ein. Der Ladungsausgleich erfolgt meist durch ein einfach positiv geladenes Kation, zum Beispiel  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  oder  $\text{H}^+$  von verbrückten OH-Gruppen (siehe Abbildung 3-3), aber teilweise auch durch Kationen der Erdalkaligruppe. Unabhängig davon steigt die Elektronegativität mit steigendem Si-Gehalt im Zeolithgitter, was das Adsorptionsverhalten entsprechend beeinflusst. Als Adsorptionszentren können dabei neben den Oberflächenhydroxylgruppen, welche Brønstedt-Säure-Zentren entsprechen und mit steigendem Al-Gehalt im Zeolithgitter ebenfalls zunehmen, auch Aluminiumatome (Lewis-Säure-Zentrum) oder Sauerstoffatome (Lewis-Basen-Zentrum) fungieren, wenn diese jeweils frei an der Oberfläche im Porensystem des Zeoliths zugänglich sind. Die sauren Oberflächenzentren können auch durch gezielten Kationenaustausch modifiziert werden. So lassen sich zum Beispiel Natriumionen durch Ammonium-Ionen substituieren. Wird der Zeolith im Anschluss erhitzt, entsteht unter Abgabe von Ammoniak die sogenannte H-Form, welche starke Brønstedt-Säure-Zentren aufweist [53], wohingegen die gezeigten terminalen Hydroxylgruppen (Abbildung 3-3) als

schwächere Brønstedt-Säure-Zentren fungieren, da hier der Sauerstoff noch mit den Si respektive Al interagiert, wodurch der Wasserstoff stärker am Sauerstoff gebunden ist [12].



**Abbildung 3-3: Schema der verbrückten OH-Gruppen in Zeolithen nach [54]**

Die genaue chemische Zusammensetzung variiert je nach Zeolithtyp. Als allgemeine Formel kann  $\text{Me}_{2/n}\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$  genannt werden, wobei Me entweder für ein Alkali- oder ein Erdalkalimetall, n für die entsprechende Ladung, x für die Anzahl der  $\text{SiO}_2$ -Tetraeder (2 bis 10), und y formal für die Anzahl der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle (2 bis 7) im Zeolithgitter stehen. Die verknüpften Tetraeder bilden ein Gerüst und sind so orientiert, dass sich Hohlräume ausbilden, wodurch das charakteristische Porensystem entsteht. Wird eine Schnittebene durch das Zeolith-Kristallgitter gelegt, so zeigt sich, dass die Si-O-Al-Bausteine ringförmig angeordnet sind.

Die chemische Formel einer Einheitszelle kann mit  $\text{Me}_{a/n}\cdot(\text{AlO}_2)_a\cdot(\text{SiO}_2)_b\cdot w\text{H}_2\text{O}$  angegeben werden, wobei a und b die Anzahl der Al- beziehungsweise Si-Tetraeder pro Einheitszelle, n die Ladung des (Erd-)Alkalis Me und w die Anzahl an Wassermolekülen repräsentiert. An der dargestellten Formel lässt sich erkennen, dass Wasser einen erheblichen Anteil der Zeolithmasse ausmacht, welches durch Ausheizen ausgetrieben werden kann. Die wasserfreie chemische Formel der BEA-Einheitskristallzelle wird mit  $\text{Na}_7\text{Al}_7\text{SiO}_{57}\text{O}_{128}$  angegeben [51].

Im Rahmen der Zeolithherstellung wird bereits der Grundstein der späteren Eigenschaften des Materials gelegt. Durch das gewählte Si/Al-Verhältnis, welches dem kleinsten ganzzahligen Verhältnis der Si- und Al-Atome im Zeolithgitter entspricht, werden wichtige Parameter beeinflusst (siehe Tabelle 3-1) [55].

**Tabelle 3-1: Übersicht des Einflusses des molaren Si/Al-Verhältnis auf ausgewählte Parameter von Zeolithen.**

<b>Zeolitheigenschaft</b>	<b>Si/Al <math>\rightarrow</math> 0</b>	<b>Si/Al <math>\rightarrow</math> <math>\infty</math></b>
Mechanische Stabilität	niedrig	hoch
Säureresistenz	gering	stark
Thermische Stabilität	niedrig	hoch
Polarität	gering	hoch
Säurestärke*	gering	hoch
Anzahl an Säurezentren	hoch	gering
Kationenkonzentration	hoch	niedrig

\* qualitative Stärke der Adsorption eines basischen Sondenmoleküls

Die Gitterstruktur des Zeoliths ist ebenfalls – neben anderen Synthesebedingungen wie zum Beispiel dem pH-Wert – vom Si/Al-Verhältnis abhängig. Insgesamt sind etwa 190 verschiedene Zeolithstrukturen bekannt [55]. Eine grobe Einteilung nach Siliziumgehalt sowie zugehörige Beispiele sind in Tabelle 3-2 aufgelistet. Die Ringstruktur besteht für Zeolithe mit geringem Si/Al-Verhältnis eher aus 4, 6 oder 8, aber auch 12 Gliedern, wohingegen die siliziumreicheren Materialien auch fünfgliedrige Ringe aufweisen können. BEA-Zeolithe haben dementsprechend eine 12-Ring-Struktur. Generell gilt, dass mit steigender Anzahl der Ringglieder auch die daraus resultierenden Porendurchmesser zunehmen. Dabei wird allgemein zwischen eng-, mittel- und weitporigen Öffnungen unterschieden [56].

**Tabelle 3-2: Zeolithklassen und eine Auswahl an zugehörigen Materialien [56].**

<b>Zeolithklasse</b>	<b>Si/Al-Verhältnis</b>	<b>Typische Zeolithe (Strukturcode)</b>
siliziumarm	$\leq 2$	Na-X (FAU)
Zwischenstufe	2-5	Chabazite (CHA), Faujasite (FAU), Mordernit (MOR), Na-Y (FAU)
siliziumreich	$> 5$	ZSM-5 (MFI), Beta (BEA)
12-Ring-Struktur		Beta (BEA), Mordernit (MOR), Faujasite (FAU)
10-Ring-Struktur		ZSM-5 (MFI)
8-Ring-Struktur		Chabazite (CHA)

Die gravimetrische Dichte von Zeolithen liegt im Bereich von 2000 bis 2400 kg/m<sup>3</sup> [55]. Die spezifische Oberfläche von synthetischen Zeolithen kann mehrere hundert Quadratmeter pro Gramm betragen. Ein weiterer wichtiger Parameter von Zeolithen sind die Porenradien. Generell liegen die Porenweiten von Zeolithen im Bereich der Moleküldurchmesser. Daraus lassen sich sowohl Anwendungsmöglichkeiten für die Trennung von Gasen als auch eine Einflussmöglichkeit auf Selektivitäten im Rahmen von an Zeolithen katalysierten Reaktionen, zum Beispiel in Reformingprozessen der Erdölchemie, ableiten [57]. Die Porenradienverteilung von Zeolithen ist vergleichsweise eng. Für Beta-Zeolithen werden Porendurchmesser im Bereich von 5,6 bis 7,7 Ångström genannt, was im Vergleich zu anderen Zeolithen relativ groß ist [51].

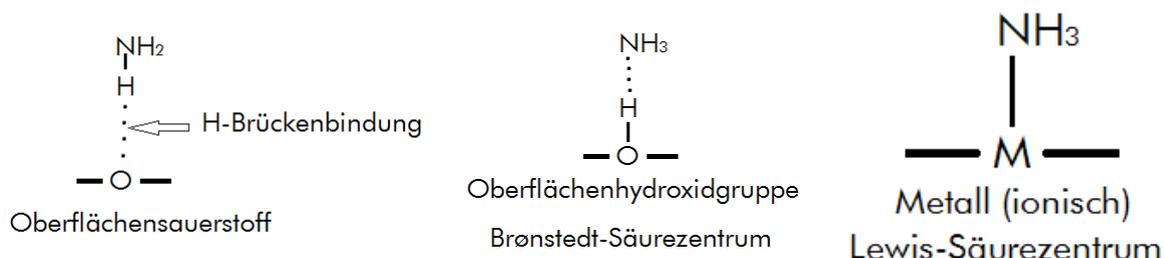
Die thermische Stabilität, abgesehen vom Masseverlust infolge der Dehydratation, steigt mit der Kristallinität sowie mit dem Si/Al-Verhältnis und der Kationen-Austauschkapazität. Studien haben außerdem gezeigt, dass die thermodynamische Stabilität von Zeolithen, welche mit der thermischen Leitfähigkeit korreliert, von der Stärke der Al-O und Si-O Bindungen im Kristallgitter abhängt und mit steigendem Al-Gehalt zunimmt [55, 58].

## **3.8 Sondenmoleküle zur Charakterisierung der Oberflächenazidität von oxidischen Feststoffen**

Dieser Abschnitt soll die typischen Sondenmoleküle vorstellen, welche zur näheren Charakterisierung der Säurestärke fester Metalloxidoberflächen eingesetzt werden können. Dabei soll die Art und Weise, wie die entsprechenden Stoffe an den jeweiligen Oberflächenzentren adsorbieren, im Vordergrund stehen.

### **3.8.1 Ammoniak**

Ammoniak weist einen amphoteren Charakter auf, wodurch es sowohl an basischen als auch an sauren Oberflächenzentren adsorbieren kann. Konkret kann das Stickstoffatom des Ammoniaks sowohl mit einem Wasserstoffatom bzw. -proton wechselwirken als auch über sein freies Elektronenpaar mit einem Elektronenpaarakzeptor interagieren. Im ersten Fall wirkt Ammoniak als Brønstedt-Base und kann daher an einem Brønstedt-Säure-Zentrum adsorbieren, wobei es sich meist um Oberflächenhydroxylgruppen handelt. Je nach Oberflächenbeschaffenheit kann  $\text{NH}_3$  über ein, zwei oder auch drei seiner H-Atome an Hydroxylgruppen adsorbieren [59]. Allerdings muss es nicht zwangsläufig immer zu einem Protonentransfer zwischen  $\text{NH}_3$  und OH kommen; Ammoniak kann auch lediglich über eine Wasserstoffbrückenbindung adsorbieren, welche allgemein die schwächste Form der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche darstellt. Koordiniert Ammoniak über das freie Elektronenpaar des Stickstoffmoleküls, wirkt  $\text{NH}_3$  als Lewis-Base. Typische korrespondierende Oberflächenplätze sind Metallionen im Kristallgitter des Feststoffs, im Falle von Zeolithen vor allem dreiwertige Aluminiumionen. Als weiteres  $\text{NH}_3$ -Adsorptionszentrum wird Oberflächensauerstoff genannt, welcher auch bei Zeolithen vorkommt. Koordiniert Ammoniak über eines der H-Atome mit diesen, so wirkt  $\text{NH}_3$  wiederum als Lewis-Säure. Die beschriebenen Oberflächenspezies von Ammoniak sind schematisch in Abbildung 3-4 dargestellt. Auf eine Aussage darüber, wie thermisch stabil die einzelnen genannten Ammoniakoberflächenspezies im Vergleich zueinander sind, wird an dieser Stelle bewusst verzichtet, da es darüber zum Teil, und abhängig vom untersuchten Material, sehr widersprüchliche Angaben in der Literatur gibt.



**Abbildung 3-4: Bindungsarten von adsorbierten Ammoniak an oxidischen Feststoffoberflächen, nach [54].**

Darüber hinaus kann es nach Davydov [54] an oxidischen Feststoffoberflächen auch zu einer Dissoziation (Gleichung 3-29) des Ammoniaks kommen. Dabei entstehen neue Hydroxylgruppen als auch Amidgruppen, welche für einige SCR-Katalysatoren (MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>) bereits nachgewiesen werden konnten [49]. Wird Oberflächenamid gebildet, so kann es durch Dimerisierung (Gleichung 3-30) des Amids auch zur Entstehung von Hydrazin an der Oberfläche kommen [54].

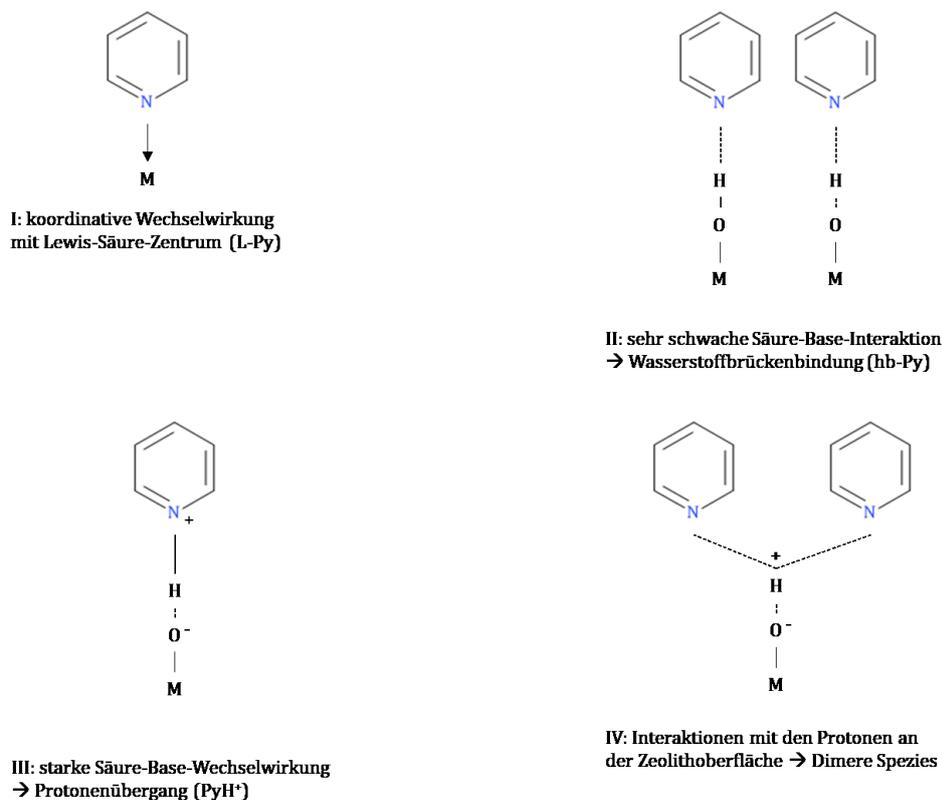


Weiterhin haben DFT-Simulationen von Teunissen et al. [59] gezeigt, dass Oberflächenammoniumspezies als Adsorptionsplätze für ein weiteres NH<sub>3</sub>-Molekül fungieren können. Allerdings steht ein expliziter experimenteller Nachweis dieser dimeren Oberflächengruppe des Ammoniaks noch aus.

#### 3.8.2 Pyridin

Auch Pyridin kann an die bereits im vorangegangenen Abschnitt genannten Oberflächenplätze adsorbieren. Analog zu Ammoniak kommt auch hier der amphotere Charakter des Moleküls zum Tragen, wodurch sich insgesamt drei verschiedene Adsorptionsplätze für Pyridin an Feststoffoberflächen von Übergangsmetalloxiden ergeben (Abbildung 3-5). An Hydroxyloberflächengruppen kann es über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs adsorbieren. Sollte die Brønstedt-Azidität der OH-Gruppe groß genug sein, so kann es zu einer Abspaltung des Protons kommen, wodurch die Pyridiniumionenspezies entsteht, welche eine höhere thermische Stabilität als die vorangegangene Spezies aufweist. Als dritte Möglichkeit kann das freie Elektronenpaar auch mit einem koordinativ ungesättigten Kation (Lewis-Säure-Zentrum) an der

Oberfläche wechselwirken [54]. Theoretisch wäre es auch denkbar, dass das  $\pi$ -Elektronensystem des Pyridins mit diesen Adsorptionsplätzen wechselwirkt. Allerdings wäre die zu erwartende Bindung verhältnismäßig schwach und somit thermisch nicht sehr stabil. Folglich finden sich in der Literatur diesbezüglich noch keine Angaben.



**Abbildung 3-5: Adsorptionsmodi von Pyridin an Lewis- und Brønstedt-Säure-Zentren an zeolithischen Feststoffoxidoberflächen nach [60, 61].**

#### 3.8.3 Wasser

Auch Wasser kann aufgrund seiner chemischen Struktur sehr gut an Feststoffoberflächen adsorbieren. Das freie Elektronenpaar des zentralen Sauerstoffs ist ein typischer  $\sigma$ -Spender. Allerdings neigen H<sub>2</sub>O-Moleküle wegen des relativ großen induzierten Dipolmomentes (6,2e-30 Cm [62], NH<sub>3</sub>: 4,9e-30 Cm [63]) auch zu einer verstärkten Bildung von H-Brückenbindungen mit den OH-Gruppen. Diese Tendenz wird noch verstärkt, wenn das H<sub>2</sub>O bereits an einem Lewis-Säure-Zentrum adsorbiert ist. Dies führt aber ebenfalls dazu, dass es auch zu einer Polysorption des Wassers kommen kann, das heißt, dass ein H<sub>2</sub>O-Molekül an einem anderen bereits an der Oberfläche angelagerten H<sub>2</sub>O-Molekül adsorbiert. Zudem kann es auch zur Bildung von von OH-Gruppen an der Oberfläche kommen, welche zum Teil weniger Bewegungsfreiheitsgrade haben [54].

### 4. Experimenteller Aufbau

#### 4.1 Verwendete Zeolithe und Imprägnierung

Im Rahmen dieser Arbeit werden kommerziell verfügbare HBEA-Zeolithe untersucht, die von der Firma Clariant bereitgestellt werden. Die Zeolithe haben laut Herstellerangaben unterschiedliche molare Si/Al-Verhältnisse von 12,5 sowie 17,5 und 75. Sie werden im Rahmen dieser Arbeit als HBEA-12,5- (Si/Al = 12,5), HBEA-17,5- (Si/Al = 17,5) und HBEA-75-Zeolith (Si/Al = 75) bezeichnet. Der H-BEA-Zeolith mit einem Si/Al-Verhältnis von 12,5 wird mit Eisenoxid beschichtet, das sich bei der SCR-Reaktion als effektive Aktivkomponente herausgestellt hat [6]. Hierfür wird die Präparationsvorschrift (Tränkung ohne Lösungsmittelüberschuss) nach Balle [39] genutzt. Es werden für jede der insgesamt fünf Chargen fünf Gramm reines HBEA-12,5-Zeolithpulver mit einer Eisennitratlösung ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Merck), bestehend aus 97 mg des Eisenprecursors und 6,46 ml entionisiertem Wasser (entspricht der ermittelten Aufnahmekapazität an  $\text{H}_2\text{O}$  von HBEA-12,5), versetzt und verrührt. Im Anschluss wird das Material 12 h lang bei 105 °C im Trockenschrank belassen. Danach wird die Kalzinierung unter einem Fluss von 500 ml/min synthetischer Luft bei 450 °C drei Stunden lang mit einer Aufheizrate von 3 K/min durchgeführt. Durch dieses Vorgehen entsteht ein Katalysator mit einer Fe-Beladung von 0,25 Ma.-% Eisen, wobei die Aktivkomponente auf der Oberfläche abgelagert wird und ein Ionenaustausch weitestgehend ausgeschlossen ist [6]. Das erhaltene Material wird nachfolgend stets als Fe/HBEA-Katalysator bezeichnet. Die geringe Beladung an Eisen soll zu sehr kleinen Eisenspezies auf der Katalysatoroberfläche führen, welche zu einer höheren Aktivität sorgen.

Für einen Teil der Versuche müssen die pulverförmigen Proben granuliert werden. Dazu wird eine Kraft von 100 kN etwa fünf Minuten lang auf das Material gebracht. Der so erhaltene Pressling wird auf einem Siebboden mit einer Maschenweite von 500  $\mu\text{m}$  zerkleinert und die Korngrößenfraktion zwischen 250 und 500  $\mu\text{m}$  für die entsprechenden Versuche genutzt. Das Granulieren nach dieser Prozedur hat keinen signifikanten Einfluss auf die BET-Oberfläche [6].

### **4.2 Physikalisch-chemische Charakterisierung der Zeolith-Katalysatoren**

Wie in Abschnitt 3.7 dargelegt, wird die Säureeigenschaft von zeolithischen Oberflächen maßgeblich vom atomaren Si/Al-Verhältnis beeinflusst. Daher liegt es nahe, diesen Parameter gezielt zu variieren. Allerdings lassen im Zuge der Zeolithsynthese deren Eigenschaften nicht derart variieren, dass alle anderen Charakteristiken, wie zum Beispiel die Partikelgrößen, die BET-Oberfläche, die Porenradienverteilung, der Grad der Kristallisation und die Kristallitgrößen, zwangsläufig unbeeinflusst bleiben. Daher werden die HBEA-Zeolithe mit unterschiedlichem Si/Al-Gehalt eingehend charakterisiert.

#### **4.2.1 N<sub>2</sub>-Physisorption**

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von porösen Feststoffen wird Stickstoff bei Umgebungsdruck an der zu untersuchenden Probe adsorbiert. Hierbei wird der Sättigungsdampfdruck von N<sub>2</sub> durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff unterschritten, um eine Kondensation des Stickstoffs an der Probenoberfläche zu vermeiden. Durch Verringerung des Drucks bei konstanter Temperatur desorbiert der Stickstoff proportional zur Oberfläche wieder. Diese Methode wurde erstmals von Brunauer, Emmett und Teller beschrieben [64].

Die spezifische Oberfläche der Materialien (Fe/HBEA, HBEA-12,5, HBEA-17,5 und HBEA-75) wird mittels N<sub>2</sub>-Physisorption in einer Messapparatur vom Typ ASAP 2020 der Firma Micromeritics untersucht. Die jeweilige Probe erfährt dazu zunächst zwei Stunden lang bei 350 °C unter Ar-Fluss eine Vorbehandlung, um im Anschluss die N<sub>2</sub>-Adsorptions- und Desorptionsisotherme bei -196 °C als Vollisotherme aufzunehmen. Die spezifische BET-Oberfläche wird anhand des massebezogenen adsorbierten N<sub>2</sub>-Volumens im Bereich des relativen Drucks ( $p/p_0$ ) von 0,05 bis 0,30 bestimmt. Die Grenzen beziehungsweise Fehlerquellen dieser Methode liegen darin, dass die Menge an adsorbierten N<sub>2</sub> unterschiedlich sein kann, da zum einen die Monoschicht-Kapazität auf Modellvorstellungen basiert, zum anderen bei niedrigen relativen Drücken die Quadropolarität von N<sub>2</sub> zu unterschiedlichen adsorbierten Mengen führen wie auch der Füllgrad von Mikroporen ( $d_p < 2$  nm) variieren kann. Insbesondere der letztgenannte Punkt ist für die in dieser Arbeit verwendeten Zeolithe relevant (vergleiche Abschnitt 3.7) und kann durch die Wahl des geeigneten  $p/p_0$ -Bereichs minimiert werden [65]. Je nach untersuchtem Material und dessen Porengrößen kann die bestimmte BET-Oberfläche eine Abweichung von bis zu 20 % aufweisen [66].

### 4.2.2 DRUV/Vis-Spektroskopie

Zur Charakterisierung der Ligand-zu-Metall-Ladungsträgertransfers, welche in Abhängigkeit der Größenklasse der entsprechenden Metalloxidspezies auftreten und zu Lichtabsorption in charakteristischen Wellenlängenbereichen führen [67], wird bei dem Fe/HBEA-Katalysator die UV/Vis-Spektroskopie genutzt. Bei Zweistrahlspektrometern, wird das emittierte Licht zunächst in den Monochromator in die zu messenden Wellenlängen aufgespaltet. Anschließend trifft die Strahlung auf einen Sektorspiegel, der den Lichtstrahl abwechselnd durch die Probenkammer und den Referenzstrahlengang leitet. Als Detektoren werden zumeist Photomultiplier eingesetzt, welche aus einer Photoelektrode bestehen, die den photoelektrischen Effekt nutzt. In nachgelagerten Dynoden werden die von der Elektrode emittierten Elektronen exponentiell vervielfacht und mittels einer Anode detektiert [68].

Das eingesetzte UV/Vis-Spektrometer vom Typ Lambda 850 der Firma PerkinElmer ist mit einer „Praying-Mantis“-Reflexionseinheit von Harrick Scientific ausgestattet. Die DRUV/Vis-Spektren werden bei Wellenlängen zwischen 200 und 650 nm mit einer Auflösung von 0,9 nm unter Umgebungsbedingungen mit der Gerätesoftware (UV WinLab) aufgenommen. Als Hintergrundspektrum wird das von H-BEA-12,5 genutzt. Die gemessenen relativen Reflexionswerte des Fe/HBEA-Katalysators werden mit der Kubelka-Munk-Funktion (Gleichung 4-1) umgerechnet. Anschließend werden diese Daten genutzt, um eine Dekonvolution unter Verwendung einer möglichst geringen Anzahl von Gaußkurven (Gleichung 4-2) als Ersatzfunktionen durchzuführen. Dies ist eine rein phänomenologische Herangehensweise, ohne dass dahinter ein konkretes physikalisch-chemisches Strukturmodell steht.

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

$$y_{\text{ges}} = y_0 + \sum_i \frac{A_i}{\sigma_i \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot \exp\left(-2 \cdot \left(\frac{x - x_{c,i}}{\sigma_i}\right)^2\right) \quad \text{Gleichung 4-2}$$

$y_{\text{ges}}$	Funktionswert der Modellfunktion
$y_0$	Basislinie
$A_i$	Flächeninhalt der Modellkurve i
$\sigma_i$	Standardabweichung
$x_{c,i}$	Erwartungswert
$x$	Funktionsargument
$F(R)$	Werte der Kubelka-Munk-Funktion
$R$	Reflexionswert

Für die Dekonvolution wird auf Grundlage der kleinsten Fehlerquadrate (Gleichung 3-15) der in Abschnitt 3.2.3 beschriebene Levenberg-Marquardt-Algorithmus angewendet. Über die Anteile der Flächen kann quantitativ abgeschätzt werden, welche Größenklassen der aktiven Zentren vorliegen. So treten Absorptionsbanden an isolierten Fe-Oxo-Spezies zwischen 200 und 300 nm, an oligomeren Eiseneinheiten zwischen 300 und 400 nm sowie an Eisenoxidpartikeln bei über 400 nm auf [67]. Der relative Fehler bei DRUV/Vis-Messungen wird unabhängig von Spektrometer mit weniger als 1 % angegeben [69].

#### 4.2.3 <sup>57</sup>Fe-Mößbauer-Spektroskopie

Bei der Mößbauerspektroskopie wird die Feststoffprobe mit Gammastrahlung bestrahlt, wodurch es zu einer rückstoßfreien Kernresonanzabsorption der Atomkerne im Kristallgitter, dem Mößbauer-Effekt kommt [70]. In Mößbauerspektrometern wird die Gammastrahlung von einer sich bewegenden Quelle emittiert, um auf diese Weise den Dopplereffekt zu erzeugen. Die durch die mechanische Bewegung modulierte Strahlung wird durch einen Kollimator geleitet, welcher die nicht parallele Gammastrahlung herausfiltert, und trifft auf die Probe. Dort kommt es in Abhängigkeit der Partikelgröße des Elements beziehungsweise der chemischen Umgebung zu einer charakteristischen Aufspaltung, was mit einem Zählrohr gemessen werden kann. Das Signal beschreibt die Strahlungsintensität in Abhängigkeit der Strahlenquellengeschwindigkeit. Aus diesen Daten kann zudem noch der Isomershift bestimmt werden. Aus diesen Informationen lassen sich Magnetismus, Oxidationsstufe und Größe der Eisenspezies ableiten [71, 72].

Wegen der geringen Fe-Beladung des untersuchten Katalysators von 0,25 Ma.-% und dem daraus resultierenden sehr geringen Anteil des natürlich vorkommenden Isotops  $^{57}\text{Fe}$ , muss zur Charakterisierung mit der Mößbauerspektroskopie eine weitere Charge mittels der in Abschnitt 4.1 vorgestellten Synthesevorschrift mit einer  $^{57}\text{Fe}$ -Nitratlösung als Eisenvorstufe hergestellt werden.

Die eigentliche  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektroskopie wird am Fe/HBEA-Katalysator mit einer 100 mCi starken  $^{57}\text{Co}$ -Quelle in einer Rh-Matrix durchgeführt. Das Spektrometer vom Hersteller WissEl wird dabei im konstanten Beschleunigungsmodus betrieben. Die Messung findet unter Umgebungsbedingungen statt. Die Probe bleibt fixiert, während die Strahlenquelle unter Verwendung eines proportionalen Zählerrohrs bewegt wird. Für das aufgezeichnete Mößbauerspektrum wird von der Gerätesoftware Wissoft mittels Lorentz-Funktionen (Gleichung 4-3) eine Dekonvolution durchgeführt.

$$y_{\text{ges}} = y_0 + \sum_i \frac{2 \cdot A_i}{\pi} \cdot \frac{\sigma_i}{4 \cdot (x - x_{c,i})^2 + \sigma_i^2} \quad \text{Gleichung 4-3}$$

Aus den erhaltenen Parametern der Dekonvolution können von der Messsoftware der Isomer-Shift, das Quadropole-Splitting und das Hyperfine-Feld jeweils relativ zu  $\alpha\text{-Fe}$  (Referenz) bestimmt werden. Der quantitative relative Fehler wird maßgeblich vom Signal-Rausch-Verhältnis beeinflusst und liegt bei weniger als 1 % [72].

#### 4.2.4 NMR-Spektroskopie

Bei der Kernspinmagnetresonanzspektroskopie (NMR, aus dem Englischen für nuclear magnet resonance) werden die Atomkerne durch das Anlegen eines wechselnden Magnetfeldes zur Resonanz gebracht. Die entsprechenden Spektrometer bestehen aus dem Probenhalter, welcher sich in einer Induktionsspule befindet und in Rotation versetzt wird. Die Spule befindet sich wiederum innerhalb eines Magneten, welcher die Drehachse der Atomkerne in eine Richtung ausrichtet. Durch Anlegen einer elektrischen Wechselspannung an die Induktionsspule entsteht ein Magnetfeld. Bei modernen NMR-Spektrometern erfolgt die Anregung durch elektrische Pulse, während das Hauptmagnetfeld statisch bleibt. Dadurch werden die Atomkerne in Abhängigkeit der chemischen Umgebung nur kurz zur Resonanz gebracht, während das Spektrometer die Relaxationszeit erfasst und mittels einer Fouriertransformation in den chemischen Shift umgewandelt. Der relative Fehler hängt dabei maßgeblich von der Resonanzfrequenz des Spektrometers ab. [68].

Zur Bestimmung der Al-Koordination wird die  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie an den HBEA-12,5-, HBEA-17,5- und HBEA-75-Zeolithmaterialien mit einem BRUKER Avance III HD 400 MHz WB Spektrometer durchgeführt. Die Messungen finden bei einer Resonanzfrequenz von 104,3 MHz statt. Der Rotor mit den Proben besteht aus  $\text{ZrO}_2$ , hat einen Durchmesser von 2,5 mm und rotiert mit einer Frequenz von 20 kHz mit einem Pulswinkel von  $< 15^\circ$ . Um quantitative Informationen zu erhalten, werden 16.000 Scans mit einer Wiederholrate von einer Sekunde gemessen. Als Referenz für das  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrometer wird eine 1,1-molare Lösung von  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  in  $\text{D}_2\text{O}$  verwendet.

Zudem werden zur Charakterisierung der OH-Gruppen  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen genutzt. Dazu werden sowohl die Vorbehandlungsprozedur als auch die NMR-Bedingungen zur Charakterisierung von BEA-Zeolithen nach Maier et al. [73] adaptiert. Dafür heizen die HBEA-Zeolith-Proben zunächst zehn Minuten lang unter 500 ml/min (im Normzustand (i. N.)) in einem Gemisch aus 20 Vol.-% Sauerstoff und 80 Vol.-% Argon bei  $450^\circ\text{C}$  und im Anschluss für fünf Minuten unter Argon bei gleichbleibender Temperatur und gleichem Volumenstrom aus. Nach der Vorbehandlung, wird der Reaktor unter abgeschlossener Ar-Atmosphäre in eine Glovebox eingeschleust und die jeweilige Probe unter sauerstoff- und wasserfreier Atmosphäre in die vier Millimeter großen  $\text{ZrO}_2$ -Rotoren gebracht. Der Probenkopf ist der gleiche wie bei der  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie, ebenso das verwendete Gerät. Als Resonanzfrequenz werden 400,3 MHz eingestellt, die Rotationsfrequenz beträgt 14 kHz bei einem Pulswinkel von  $90^\circ$  und einer Scananzahl von 256 sowie einer Messzeit von 40 Sekunden pro Scan. Als Referenz für das  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum wird Trimethylsilylester aus kubischem Octamersilikat verwendet. Die beschriebene Methode ist demzufolge sehr anfällig für H-haltige Substanzen, wie beispielsweise jegliche Organika und Wasser.

### 4.2.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird eingesetzt, um ein vergrößertes Abbild von Feststoffoberflächen zu erhalten. Dafür wird ein Elektronenstrahl nach einem bestimmten Muster auf die Probe geleitet. Praktisch wird dies durch das Anlegen eines elektrischen Feldes realisiert, wodurch die Elektronen aus der Kathode, bei der es sich um eine beheizte Wolframspitze handelt, heraus„getunnelt“ werden. Die Fokussierung des emittierten Elektronenstrahls wird durch das Anlegen eines Magnetfeldes realisiert. Treffen die Elektronen schließlich auf die Probenoberfläche, kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und der Oberfläche in Form von Sekundär-

elektronen (SE), welche vom auftreffenden Primärelektronenstrahl aus der äußeren Schale des untersuchten Materials herausgeschlagen werden. Die Erfassung der Sekundärelektronen erfolgt mit Hilfe eines Everhart-Thornley-Detektors [74].

Um die Partikelgrößen der Zeolithe abschätzen zu können, werden an allen Materialien REM-Untersuchungen durchgeführt. Als Gerät kommt ein Quanta FEG 250 von der Firma FEI zum Einsatz. Die Beschleunigungsspannung für die REM-Aufnahmen der Proben beträgt 5 kV bei einer Vergrößerung von 3000 bis 10.000, womit Auflösungen von 50 bis 5  $\mu\text{m}$  realisiert werden können. Die Zeolith-Proben werden zudem im Vorfeld der REM-Untersuchungen eine Stunde lang in iso-Propanol mittels Ultraschallbad dispergiert und im Anschluss zur Erhöhung der Leitfähigkeit auf einen Kohlenstoffprobenträger aufgebracht.

### **4.2.6 Röntgendiffraktometrie**

Die Röntgendiffraktometrie (XRD, aus dem Englischen für X-ray diffraction) wird genutzt, um die Kristallstruktur von Feststoffen zu charakterisieren. Da die Wellenlänge der verwendeten Gammastrahlung mit 1 pm bis 10 nm im Bereich der Atomabstände im Kristallgitter liegt, wird die einfallende Strahlung entsprechend der Struktur und Zusammensetzung charakteristisch gebeugt, wodurch es nach Bragg zu positiven Interferenzerscheinungen kommen kann. Somit kann mit dieser Methodik die Phasenzusammensetzung von Katalysatoren untersucht werden. Die aufgenommenen Röntgenreflexe lassen sich mit Hilfe von Stoffdatenbanken den jeweiligen Stoffen und den zugehörigen Netzebenen zuordnen [75].

Für die Charakterisierung der Zeolithe wird ein Röntgendiffraktometer D8 ADVANCE von Bruker mit LYNXEYE XE-T Detektor genutzt. Dabei handelt es sich um einen Szintillationszähler, bei dem die einfallende ionisierende Strahlung Lichtimpulse erzeugt, welche dann mittels Photomultiplier erfasst und in ein Spannungssignal umgewandelt werden. Als Strahlungsquelle dient eine Co-Röhre, welche Gammastrahlung mit einer Wellenlänge von etwa 0,18 nm erzeugt. Das Röntgendiffraktogramm wird im Bereich von  $2\theta$  zwischen 1 bis  $120^\circ$  bei einer Schrittweite von  $0,02^\circ$  gemessen. Die Messdauer pro Schritt beträgt dabei 4 Sekunden. Die XRD-Messungen werden bei Umgebungsbedingungen durchgeführt. Fehlerquellen können durch die Gerätekalibrierung oder durch zu kleine Kristallitgrößen sowie amorphe Gitterstrukturen der untersuchten Probe auftreten.

### **4.3 Infrarotspektroskopie zur Analyse der Gaszusammensetzung und Oberflächengruppen**

Bei der IR-Spektroskopie werden die zu untersuchenden Proben mit elektromagnetischen Wellen je nach Anwendung (fern, mittel und nah) im Spektralbereich von 780 bis  $10^6$  nm bestrahlt. Durch den Energieeintrag der IR-Strahlen werden die Atome in den Molekülen zum Schwingen und zur Rotation angeregt. Obwohl jedes Molekül durch IR-Strahlung angeregt wird, kann nicht jedes Molekül mittels IR-Spektroskopie erfasst werden. Voraussetzung dafür ist, dass sich das Dipolmoment infolge der Schwingungs- und Rotationsanregung ändert. IR-aktive Verbindungen sind daher meist asymmetrische oder polare Substanzen. Die Absorption der IR-Strahlen und die daraus resultierende Änderung des jeweiligen Dipolmoments sind molekülspezifisch, wodurch sich Möglichkeiten sowohl zur Identifikation als auch zur Quantifizierung von Substanzen in der Messanalytik ergeben [76].

Nachfolgend werden die eingesetzten apparativen Ausgestaltungen der verschiedenen analytischen Methoden, welche auf der IR-Spektroskopie beruhen, näher vorgestellt.

#### **4.3.1 Nichtdispersive Infrarotspektroskopie**

Bei der nichtdispersiven (ND) IR-Spektroskopie, welche zur Messung des  $\text{NH}_3$ -Gasphasengehalts genutzt wird, wird die einfallende Strahlung nicht in ihre monochromatischen Bestandteile zerlegt. Die IR-Quelle ist in den meisten Fällen ein Laser, welcher die IR-Strahlung erzeugt. Da die Absorption für jede IR-aktive Komponente spezifisch ist, werden die entsprechenden Wellenzahlbereiche für die zu analysierende gasförmige Probe aus der emittierten IR-Strahlung gefiltert. Die emittierte Strahlung wird in einem nachgeschalteten Strahlenteiler in zwei Strahlengänge geleitet und gelangt schließlich in die Messküvette. Dabei wird die IR-Strahlung entsprechend der vorhandenen Konzentration infolge der Absorption geschwächt. Der ungeschwächte Referenz- sowie der geschwächte IR-Lichtstrahl aus der Messkammer treffen jeweils auf einen Piezokristall. Die Piezokristalle erwärmen sich durch das Einwirken der unterschiedlich starken IR-Strahlung und erzeugen dabei ein elektrisches Spannungssignal [76].

Für die Analyse des Ammoniakgehalts während der TPD-Versuche wird ein NDIR-Spektrometer vom Typ Rosemount Analytical X-Stream X2 von Emerson Process Management eingesetzt. Der Messbereich ist auf einen  $\text{NH}_3$ -Gehalt zwischen 0 und

1000 vppm kalibriert. Da diese Methode in erheblichen Umfang zur Quantifizierung genutzt wird, ist eine etwas umfangreichere Fehlerbetrachtung im Anhang B aufgezeigt, wonach der relative Fehler kleiner 10% wird sobald ein  $\text{NH}_3$ -Anteil von etwa 190 vppm im Gasstrom vorliegen.

#### **4.3.2 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie**

Bei der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) wird die IR-Strahlung in ihre monochromatischen Bestandteile aufgeteilt. Als Strahlenquelle dient ein HeNe-Laser. Die IR-Strahlung gelangt zunächst in den Monochromator in Form eines optischen Gitters, danach gelangen die Lichtstrahlen in ein Michelson-Interferometer. Dort wird der eintreffende Strahl mittels eines Strahlenteilers in einen Referenz- und einen Messstrahl aufgespaltet und die Einzelstrahlen anschließend jeweils auf einen festen und einen beweglichen Spiegel gelenkt. Der HeNe-Laser misst außerdem die Position des beweglichen Spiegels. Beide Strahlen werden an den Spiegeln reflektiert und treffen am Strahlenteiler wieder zusammen, allerdings wird der Messstrahl vorher durch die Probenkammer geleitet. In Abhängigkeit der Position des beweglichen Spiegels kommt es aufgrund von Phasenverschiebungen zu Veränderungen der Interferenzerscheinungen. Die Detektion interferierender IR-Strahlung erfolgt mittels eines Detektors, bestehend aus einer Halbleiterlegierung von Quecksilber, Cadmium und Tellur, welcher die Messspannung mittels des photoelektrischen Effekts erzeugt. Das auf diese Weise aufgezeichnete Interferogramm ist ein zeitabhängiges Signal und wird mit Hilfe einer numerischen Fouriertransformation in ein frequenzabhängiges Signal umgewandelt. Mittels in der Gerätesoftware hinterlegten Spektrenbibliotheken erfolgt automatisch ein Abgleich des Spektrums und eine Quantifizierung der IR aktiven Komponenten. Eine weitere Anwendung der FTIR-Spektroskopie ist die Oberflächenanalytik mittels diffusiver Reflexion, wobei Oberflächenspezies qualitativ ermittelt werden können [76]. Im Rahmen dieser Arbeit werden FTIR-Spektrometer vom Modell MultiGas Analyzer 2030 der Firma MKS Instruments eingesetzt, welche einen Quecksilber-Cadmium-Tellur-Detektor (MCT) zum Analysieren nutzen. Der relative Fehler wird kleiner 10%, wenn mindestens etwa 54 vppm der zu messenden Komponenten im Gasstrom vorhanden sind (vergleiche Anhang B).

### **4.4 Untersuchungen zur SCR-Aktivität des Fe/HBEA-Katalysators**

Die SCR-Aktivität des hergestellten Fe/HBEA-Katalysators wird in einem Teststand (Anlagenschema siehe Abb. D) in Form der  $\text{NO}_x$ - und  $\text{NH}_3$ -Umsätze gemessen. Da der Katalysator nach der Synthesevorschrift von Balle [39] hergestellt wurde, werden auch die dortigen Versuchsbedingungen genutzt, um die entsprechende SCR-Aktivität zu testen und somit die prinzipielle Eignung des synthetisierten Materials als SCR-Katalysator zu bestätigen. Dafür werden etwa 470 mg granuliertes Pulver (siehe Abschnitt 4.1) in einen Quarzglasreaktor mit Innendurchmesser 10 mm gebracht und die Schüttung, deren resultierende Länge etwa 1,5 cm beträgt, mit Quarzglaswolle fixiert. Vor und hinter der Schüttung sind K-Typ-Thermoelemente (B+B Thermotechnik) zur Temperaturmessung lokalisiert. Die Vorbehandlung des Katalysators mit synthetischer Luft findet 15 Minuten bei 500 °C statt. Um eine vergleichbare Raumgeschwindigkeit während der Aktivitätstests zu erhalten, wird ein Volumenstrom von 1 l/min (i. N.) genutzt, wodurch sich eine Raumgeschwindigkeit (GHSV, aus dem Englischen für gas hourly space velocity) von rund  $50.000 \text{ h}^{-1}$  bezogen auf Normbedingungen ergibt. Die Gasmatrix besteht dabei aus jeweils 500 vppm  $\text{NO}_x$  und  $\text{NH}_3$ , 5 Vol.-% Sauerstoff sowie Stickstoff als Rest, welche zunächst über den Anlagenbypass eingestellt werden. Zusätzlich wird noch ein weiterer SCR-Test unter gleichen Bedingungen und mit zusätzlich 5 Vol.-% Wasser im Feed durchgeführt. Dieses wird durch die katalytische Oxidation von Wasserstoff in der Anlage erzeugt. Die Gasdosierung erfolgt mittels Massendurchflussreglern von Bronkhorst. Die Aktivitätsmessungen werden im Temperaturbereich von 500 bis 150 °C durchgeführt, wobei die Temperatur in 50 K-Schritten verringert und jeweils 45 bis 75 min gehalten wird, bis ein stationärer Zustand erreicht ist, und diese Messwerte zur Auswertung herangezogen. Die resultierenden Temperaturunterschiede vor und hinter dem Katalysatorbett war dabei stets kleiner als 10 K. Die Analytik der  $\text{NH}_3$ - und  $\text{NO}_x$ -Gehalte im Reaktorauslass erfolgt mit einem FTIR-Spektrometer (MultiGas Analyzer 2030 der Firma MKS Instruments, siehe Abschnitt 4.3.2).

### 4.5 Temperaturprogrammierte Desorption

Bei der TPD-Methode handelt es sich um eine Analysetechnik, Feststoffe und vor allem deren Oberflächen hinsichtlich ihrer Fähigkeit zu charakterisieren, bestimmte Moleküle adsorptiv zu binden. Typische Sondenmoleküle für TPD-Experimente sind Ammoniak, Wasser und Pyridin, um die Säurestärke von oxidischen Feststoffen zu charakterisieren.

$$n_{i,des} = \frac{\dot{V}}{V_m} \cdot \frac{1}{\beta} \cdot \int_{T_0}^{T_{Ende}} c_{i,aus} \cdot dT \quad \text{Gleichung 4-4}$$

$$n_{i,des} = \frac{\dot{V}}{V_m} \cdot \int_{t_0}^{t_{Ende}} c_{i,aus} \cdot dt \quad \text{Gleichung 4-5}$$

$n_{des}$  Desorbierte Stoffmenge

$V_m$  Molares Gasvolumen

Ziel der TPD-Studien, welche an einen TPD-Teststand (Abb. E) durchgeführt werden, ist es, die Adsorptions- und Desorptionskinetik von  $NH_3$  und Wasser zu ermitteln. Untersucht werden sowohl die HBEA-Zeolithe als auch der Fe/HBEA-Katalysator. Alle TPD-Versuche werden zwecks Reproduktion mindesten zwei- bis dreimal wiederholt.

Die Gasdosierung wird mittels Massendurchflussreglern der Firma Bronkhorst realisiert. Als Trägergas wird  $N_2$  genutzt. Das  $NH_3$ -Prüfgas (AirLiquide) besteht aus 1000 vppm Ammoniak in Stickstoff. Zur Untersuchung des Einflusses des Wassers auf die Adsorption und Desorption von Ammoniak kann der Stickstoffstrom auch mittels zweier manueller Dreiwegeventile über einen  $H_2O$ -Sättiger geleitet werden, um den Gasstrom zu Umgebungsbedingungen aufzusättigen. Der Sättigungsdampfdruck für Wasser bei Raumtemperatur (zwischen 20 und 23 °C) liegt bei etwa 2,7 Vol.-% [77]. Dieser Wasseranteil kann auch nach dem  $H_2O$ -Durchbruch während der Sättigungsphase im Vorfeld der  $H_2O$ -TPD-Versuche durch das FTIR-Spektrometer gemessen werden.

Der eingesetzte Quarzglasrohrreaktor weist einen inneren Durchmesser von 8 mm auf, in dem die granulierten (siehe Abschnitt 4.1), für jeden Versuch frische Probe mittels Quarzglaswolle als Festbett fixiert ist. Die Heizmatten sowie der Reaktor sind mit K-Typ-Thermoelementen (B+B Thermotechnik) ausgestattet, um zum einen vor der Probenschüttung die Heizleistung zu regeln als auch die Temperaturen zu messen und anzuzeigen. Die experimentellen Daten werden von einem Computer zwecks automatisierter Anlagensteuerung mit Hilfe der Software LABview® (National Instruments) zentral erfasst, visualisiert und gespeichert. Die Vorbehandlung erfolgt zu gleichen Bedingungen wie im Rahmen der SCR-Messung (siehe Abschnitt 4.4). Im

Anschluss wird die jeweilige Sättigungstemperatur eingestellt und die Exposition der Probe mit dem jeweiligen Sondenmolekül mit stets 500 ml/min (i. N.) gestartet. Sobald der Eingangsgehalt der entsprechenden Komponente am Reaktorausgang detektiert wird, wird der Reaktor mit Stickstoff gespült, bis nur noch wenige ppm des jeweiligen Sondenmoleküls detektiert werden können und im Anschluss die Probe gegebenenfalls mit der zweiten Komponente (NH<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>O) nach dem gleichen Schema beaufschlagt. Eine Übersicht zu den TPD-Versuchen und den unterschiedlichen Vorbehandlungsprozeduren kann anhand Tabelle 4-1 nachvollzogen werden.

**Tabelle 4-1: Übersicht zu den durchgeführten Vorbehandlungen im Vorfeld der TPD-Phase.**

<b>Expositions- temperatur / °C</b>	<b>Adsorbierte Komponente 1</b>	<b>Adsorbierte Komponente 2</b>	<b>Bemerkung</b>
50, 90, 150, 250	NH <sub>3</sub>	-	-
90, 150, 250	NH <sub>3</sub>	-	Nach Ende der Spülphase Absenkung der Temperatur auf 50 °C und Start der TPD-Phase.
50, 90, 150	H <sub>2</sub> O	-	-
-	-	-	Ermittlung der Dehydroxylierungstemperatur der Zeolithe
50, 90, 150, 250	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	-
50, 90, 150, 250	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	-

Nach der Vorbehandlung wird die eigentliche TPD-Phase gestartet, bei der unter kontinuierlichem Stickstofffluss von 500 ml/min (i. N.) die Temperatur mit einer konstanten Heizrate von 10 K/min bis auf etwa 630 °C erhöht wird. Dabei werden die infolge der Temperaturerhöhung desorbierenden Sondenmoleküle am Reaktorausgang in Abhängigkeit der Zeit beziehungsweise der Temperatur detektiert. Die resultierenden Fehler hängen dabei vom eingesetzten IR-Spektrometer (NH<sub>3</sub>: NDIR-Spektrometer, H<sub>2</sub>O: FTIR-Spektrometer) ab. Die Quantifizierung der desorbierten Stoffmenge während der TPD-Phase erfolgt unter der Voraussetzung einer konstanten Heizrate mit Gleichung 4-4 andernfalls muss Gleichung 4-5 verwendet werden.

### 4.6 Charakterisierung der Oberflächenaziditäten

Um die Säurezentren an den Zeolithoberflächen näher zu spezifizieren, werden IR-spektroskopische Versuche mittels diffuser Reflexion und im Transmissionsmodus durchgeführt. Für diese Versuche zur Oberflächencharakterisierung wird stets ein BRUKER Tensor 27 Spektrometer genutzt, welches mit einem MCT-Detektor ausgestattet ist. Für DRIFTS-Versuche wird das Spektrometer mit einer „Praying-Mantis“-Reflexionseinheit von Harrick Scientific versehen. Für In-situ-Bedingungen kommt eine beheizbare IR-Zelle aus rostfreiem Stahl mit ZnSe-Fenstern vom selben Hersteller zum Einsatz. Transmissions-IR-Experimente werden dahingegen mit einer Transmissionszelle aus Quarzglas durchgeführt. Alle IR-Spektren werden im Bereich von 600 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von 2  $\text{cm}^{-1}$  gemessen. Die Datenaufnahme und -analyse erfolgt automatisch mit der zugehörigen Gerätesoftware. Die Reflexionswerte werden von der Gerätesoftware (OPUS) automatisch mittels der Kubelka-Munk-Funktion (Gleichung 4-1) transformiert, während bei den IR-Transmissionsversuchen die Absorptionswerte genutzt werden. Fehlerquellen können durch etwaige Fremdmoleküle im System entstehen oder auch durch unzureichende Kühlung des Detektors, wodurch die resultierenden Spektren beispielsweise eine Verschiebung der Basislinie aufweisen können.

Die Vorbehandlung bei allen IR-Versuchen mit Ausnahme der Transmissionsmessungen erfolgt analog zu den Bedingungen, die im Vorfeld der TPD-Versuche (siehe Abschnitt 4.5) eingestellt wurden.

#### 4.6.1 In situ DRIFT-Spektroskopie ohne Vorbehandlung

Für diese Versuche wird eine Mischung aus KBr und Zeolithpulver genutzt. Die Spektren werden bei einer Temperatur von 200 °C in Form der Kubelka-Munk-Funktion unter fließender  $\text{N}_2$ -Atmosphäre aufgezeichnet. Als Hintergrundspektren werden die reinen KBr-Spektraldaten verwendet. Mit dieser Methode werden lediglich die HBEA-12,5-, HBEA-17,5- und HBEA-75-Zeolithe untersucht.

#### 4.6.2 In situ DRIFT-Spektroskopie mit $\text{NH}_3$ und $\text{H}_2\text{O}$ -Vorbehandlung

Die Probensättigung erfolgt analog der in Tabelle 4-1 aufgezeigten Prozeduren. Zusätzlich wird noch eine Versuchsreihe mit den Zeolithmaterialien durchgeführt, bei denen Ammoniak bei 450 °C an den Probenoberflächen adsorbiert wird. Auch die Mess-

temperaturen orientieren sich an den für die TPD-Versuche gewählten. Für jedes Experiment wird eine Frischpulverprobe (ca. 30 mg) ohne Verdünnung genutzt. Die Hintergrundspektren werden unter N<sub>2</sub>-Fluss von 500 ml/min (i. N.) bei 50, 150 und 250 °C vor der Sättigung mit dem jeweiligen Probenmolekül aufgezeichnet. Nach der Sättigung wird die Probe eine Stunde lang mit Stickstoff gespült, das entsprechende Spektrum aufgezeichnet und anschließend die Temperatur weiter erhöht. Nach dem Erreichen der nächsten Messtemperatur werden die Spektren erneut aufgezeichnet.

### **4.6.3 Transmissions-IR-Spektroskopie mit Pyridin-Vorbehandlung**

Für die Pyridin-IR-Transmissions-Spektroskopie werden die Proben (HBEA-12,5, HBEA-17,5 und HBEA-75) zu selbsttragenden Wafern gepresst und in die IR-Transmissionszelle eingesetzt. Zur Vorbehandlung wird die jeweilige Probe eine Stunde lang unter Vakuum bei 450 °C ausgeheizt. Anschließend wird die Apparatur auf Raumtemperatur abgekühlt, die Hintergrundspektren aufgenommen und die Pyridin-Exposition über einem Sättiger durchgeführt, der ebenfalls bei Raumtemperatur betrieben wird. Nach der Pyridin-sättigung wird die IR-Zelle erneut evakuiert, eine Aufheizrampe von 10 K/min angelegt und die Spektren im Transmissionsmodus bei verschiedenen Temperaturen bis 400 °C aufgezeichnet. Die beschriebene experimentelle Prozedur wird extern am Leibniz-Institut für Katalyse in Rostock durchgeführt.

### 4.7 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, aus dem Englischen für differential scanning calorimetry) ist eine thermische Messmethode, um die Enthalpie eines Prozesses zu bestimmen. Dabei werden ein geschlossener Tiegel, welcher die Probe enthält, und ein leerer Referenztiegel in einem Ofen zu gleichen Bedingungen aufgeheizt. Dabei läuft im Proben Tiegel ein entsprechender Prozess ab, der je nach untersuchtem System, Wärme verbraucht oder abgibt, was zu einer Temperaturdifferenz zwischen dem Proben- und Referenztiegel führt. Durch Messung der Temperaturdifferenz mit Thermoelementen und Integration des aufgenommenen Signals kann der Gesamtwärmestrom, welcher der Enthalpie des untersuchten Prozesses entspricht, bestimmt werden [78].

Die differentielle Scanning-Kalorimetrie der  $\text{NH}_3$ -Adsorption am Fe/HBEA- und HBEA-12,5-Material wird an einem Sensys DSC Kalorimeter von Setaram mit Gasversorgungssystem durchgeführt. Zwischen fünf und 25 mg Probenpulver werden in einen Aluminiumoxidtiegel gefüllt und in das aus Korund bestehende Probenrohr des horizontalen DSC-Ofens eingebracht. Ein leerer Tiegel des gleichen Typs wird in die Referenzseite eingesetzt. Im ersten Durchlauf wird die Probe für 30 Minuten bei  $450\text{ }^\circ\text{C}$  unter Stickstoff vorbehandelt. Anschließend wird die Ofentemperatur auf  $50$  bzw.  $250\text{ }^\circ\text{C}$  eingestellt und das Adsorptionsexperiment im isothermen Modus mit einer Dauer von zwei Stunden für das Experiment bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{NH}_3$ -Exposition und 80 Minuten für das Experiment mit einer Ammoniaksättigungstemperatur von  $250\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Der Adsorptionsprozess wird durch Umschalten auf ein Gasgemisch aus 1000 vppm  $\text{NH}_3$  in Stickstoff gestartet. Nach der Sättigung wird die Zufuhr von Ammoniak gestoppt und nur  $\text{N}_2$  für 2,5 Stunden ( $50\text{ }^\circ\text{C}$ ) beziehungsweise zwei Stunden ( $250\text{ }^\circ\text{C}$ ) dosiert. Die Flussrate beträgt in jedem Schritt immer  $20\text{ ml/min}$  (i. N.). Sowohl während der Adsorptions- als auch der Spülphase wird der Wärmestrom gemessen und aufgezeichnet. Als Fehlerquelle ist hauptsächlich der Basisliniendrift zu nennen, welcher insbesondere bei langen Versuchszeiten relevant wird und die abgeschätzte Adsorptionenthalpie beeinflussen kann.

## 5. Experimentelle Ergebnisse

### 5.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften der untersuchten Zeolithmaterialien

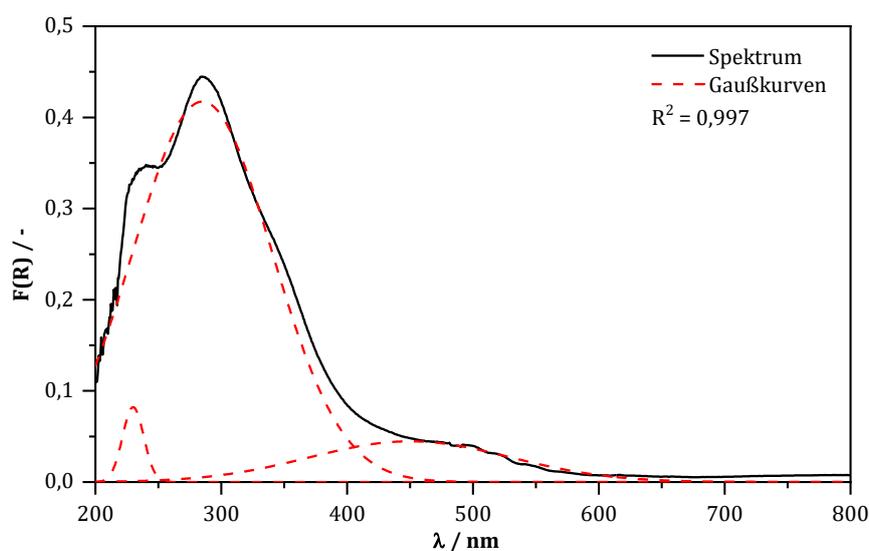
Die mittels der N<sub>2</sub>-Physisorption (siehe Abschnitt 4.2.1) bestimmten BET-Oberflächen der Zeolithe sind in Tabelle 5-1 dargestellt. Die Bestimmung der spezifischen Oberflächen ist notwendig, um die NH<sub>3</sub>-Speicherfähigkeit und die Zentrenplatzdichten zu ermitteln.

**Tabelle 5-1: BET-Oberflächen der untersuchten Zeolithmaterialien.**

Material	Si/Al *	BET-Oberfläche gemessen
Fe/HBEA	12,5	524 m <sup>2</sup> /g
HBEA-12,5	12,5	521 m <sup>2</sup> /g
HBEA-17,5	17,5	612 m <sup>2</sup> /g
HBEA-75	75	589 m <sup>2</sup> /g

\* laut Hersteller

Das für eine Charge beispielhaft aufgezeichnete DRUV/Vis-Spektrum (vergleiche Abschnitt 4.2.2) des Fe/HBEA-Katalysators mit den mittels Dekonvolution ermittelten unterliegenden Gaußfunktionen (nach Gleichung 4-2) ist in Abbildung 5-1 dargestellt. Die übrigen Spektren der anderen Chargen sind im Anhang (Abb. F) abgebildet und zeigen im Wesentlichen das gleiche Absorptionsverhalten und somit eine vergleichbare Verteilung der Fe-Spezies.



**Abbildung 5-1: DRUV/Vis-Spektrum von Fe/HBEA-Katalysator unter ex-situ-Bedingungen mit angepassten Gaußkurven und dem DRUV/Vis-Spektrum des HBEA-12,5-Zeoliths als Referenzspektrum.**

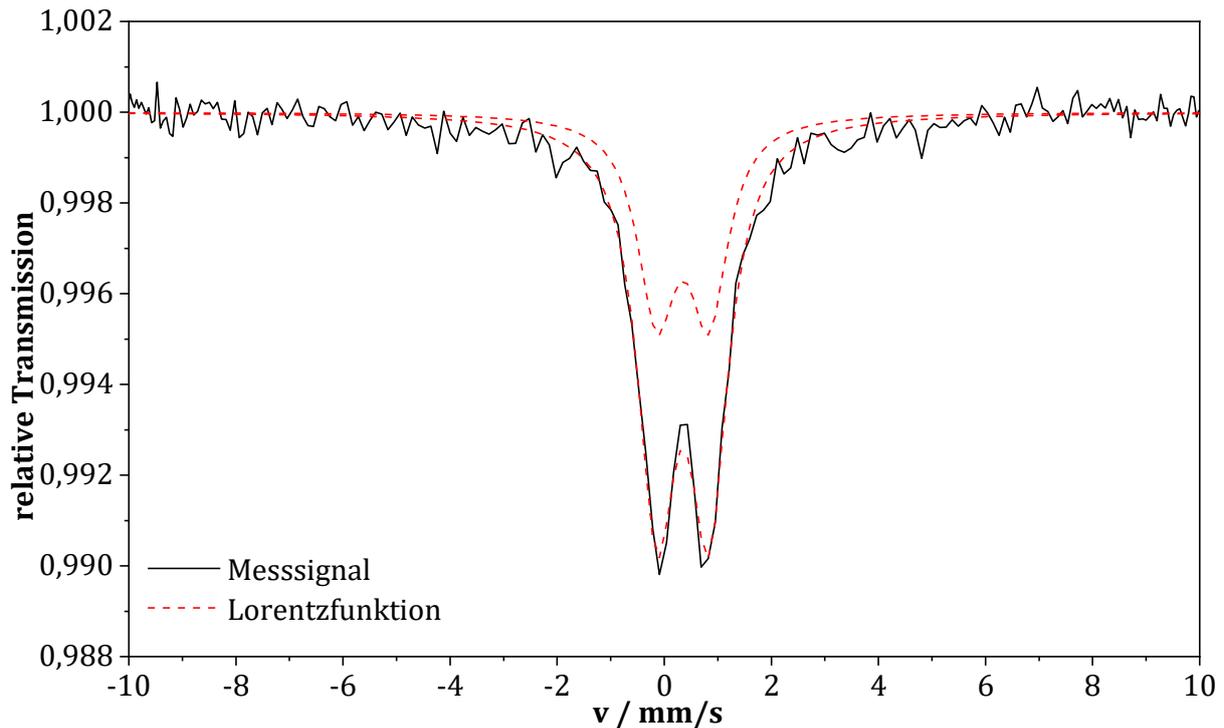
Laut Perez-Ramirez [67] zeigen die unterschiedlich großen Eisenspezies, welche sich grob in isolierte, oligomere und agglomerierte eingruppiert lassen, in charakteristischen UV/Vis-Wellenlängenbereichen Absorptionsbanden. Die jeweiligen Anteile für den synthetisierten Fe/HBEA-Katalysator samt der entsprechenden Zuordnung sind in Tabelle 5-2 dargestellt. Die relativ großen Abweichungen resultieren aus der wie oben bereits erwähnten eher groben Einteilung der Fe-Spezies.

**Tabelle 5-2: Übersicht zu den unterschiedlichen Größenklassen der Fe-Spezies, den dazugehörigen UV/Vis-Absorptionsbereichen [67] und den mittels Dekonvolution der ex-situ-DRUV/Vis-Spektren gemittelten Anteile beim Fe/HBEA-Katalysator.**

Fe-Spezies	Absorbierte Wellenlängenbereiche	Molarer Anteil $\pm$ Fehler *
isoliert	< 300 nm	(7 $\pm$ 4) %
oligomer	300 – 400 nm	(86 $\pm$ 6) %
agglomeriert	> 400 nm	(8 $\pm$ 4) %

\* Fehler entspricht der Standardabweichung

Das aufgezeichnete Mößbauer-Spektrum des  $^{57}\text{Fe}/\text{HBEA}$ -Materials (siehe Abschnitt 4.2.3) mit der numerisch angepassten Lorentzfunktion dient flankierend zur Einschätzung der Größenklassen der vorhandenen Fe-Spezies und kann Abbildung 5-2 entnommen werden. Der erhaltene  $R^2$ -Wert (Gleichung 3-16) liegt bei 0,95 und legt demzufolge eine adäquate Beschreibung des Mößbauerspektrums mittels der Dekonvolution nahe. Aus den Parametern ergibt sich eine isomere Verschiebung von etwa 0,35 mm/s, während die Quadropolaufteilung mit circa 0,91 mm/s bestimmt wird. Das gemessene Mößbauersignal zeigt keine magnetische Aufspaltung, was typisch für superparamagnetische  $\text{Fe}^{3+}$ -Zentren ist, welche an  $\text{O}^{2-}$ -Stellen koordiniert vorliegen und einen Durchmesser von < 13 nm aufweisen [72].

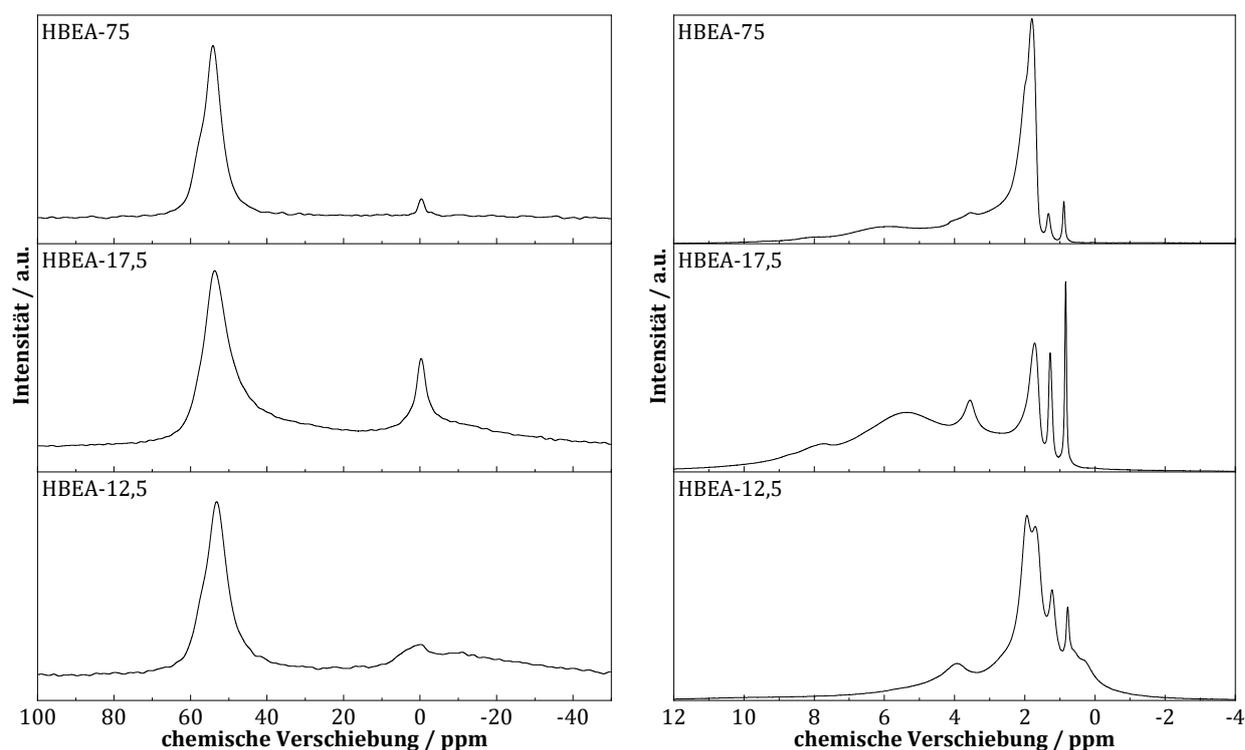


**Abbildung 5-2: Mößbauerspektrum vom  $^{57}\text{Fe}$ /HBEA-Material mit der mittels Dekonvolution erhaltenen Lorentzkurven.  $R^2$ -Wert der Kurvenregression beträgt 0,95.**

Die  $^{27}\text{Al}$ - sowie die  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren (siehe Abschnitt 4.2.4) der drei untersuchten Zeolithmaterialien (HBEA-12,5, HBEA-17,5 und HBEA-75) sind in Abbildung 5-3 visualisiert. Die  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren der drei HBEA-Zeolithe zeigen zwei markante Signale mit einer chemischen Verschiebung von 55 ppm und von ca. 0 ppm. Während der erste Peak dem vierfach koordinierten  $\text{Al}^{3+}$  zugeschrieben wird, das eine tetraedrische Geometrie aufweist, ist letzterer dem  $\text{Al}^{3+}$  zuzuordnen, welches in sechsfacher Koordination vorliegt. Dies entspricht Aluminiumoxid in einer oktaedrischen Geometrie [79]. Weiterhin konnte für den HBEA-17,5-Zeolithen ein schwaches Signal bei einer Verschiebung von etwa 30,5 ppm festgestellt werden, welches der  $\text{Al(V)}$ -Spezies zuzuordnen ist [6]. Tabelle 5-3 fasst die gefundenen Al-Struktureinheiten bei den drei untersuchten HBEA-Zeolithen zusammen.

**Tabelle 5-3: Al-Koordination bei den untersuchten HBEA-Zeolithen und die entsprechenden chemischen Verschiebungen in der  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektroskopie.**

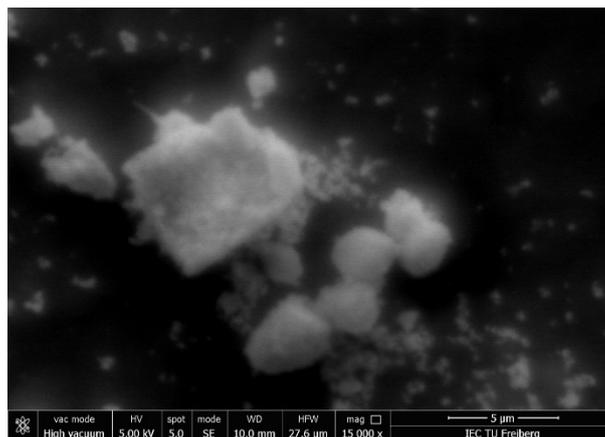
Al Koordination	Chemische Verschiebung	HBEA-12,5	HBEA-17,5	HBEA-75
Al(IV)	55 - 58 ppm	vorhanden	vorhanden	vorhanden
Al(V)	31 ppm	Nicht vorhanden	vorhanden	Nicht vorhanden
Al(VI)	-2,5 - 0 ppm	vorhanden	vorhanden	vorhanden

**Abbildung 5-3:  $^{27}\text{Al}$ - (links) und  $^1\text{H}$ - (rechts) MAS-NMR-Spektren der drei untersuchten Zeolithe.**

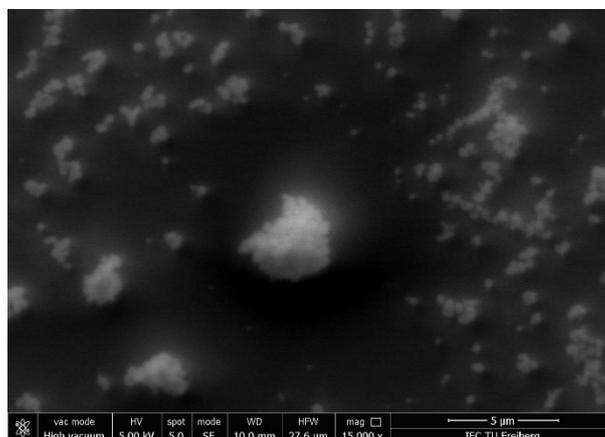
In den  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren zeigt der HBEA-12,5-Zeolith ein Doppelsignal bei 1,7 und 1,9 ppm an, das terminalen Silanolgruppen (1,7 ppm) und der Silanolspezies an terminalen  $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})$ -Gruppen in der tetraedrischen Konfiguration mit Aluminium als Zentralion (1,9 ppm) zugeordnet ist [73, 80, 81]. Der HBEA-17,5-Zeolith und HBEA-75-Zeolith zeigen nur ein Signal bei 1,8 ppm, was sehr wahrscheinlich das Ergebnis von überlappenden Peaks der beiden oben erwähnten SiOH-bezogenen Signale bei 1,7 bzw. 1,9 ppm ist. Zusätzlich erscheinen Signale für verbrückte SiOHAl-Gruppen, welche als starke Brønstedt-Säure-Zentren wirken, bei 3,6 ppm und für die HBEA-17,5- und HBEA-75-Proben bei etwa 5,0 ppm. Diese resultieren ebenfalls aus verbrückten und wasserstoff-gebundenen Hydroxylgruppen, die in Form von SiOHAl-Einheiten [73, 82, 83,

84] vorliegen. Der HBEA-12,5-Zeolith zeigt das entsprechende Signal recht deutlich, während das HBEA-17,5-Material ein Signal bei 3,6 ppm zeigt. Die HBEA-75-Probe zeigt bei der chemischen Verschiebung von etwa 3,6 ppm nur eine Schulter, was auf eine relativ niedrige Konzentration der Brønstedt-Säure-Zentren hinweist. Die Signale bei 8 ppm, 1,2 ppm und 0,8 ppm können möglicherweise von organischen Verunreinigungen herrühren.

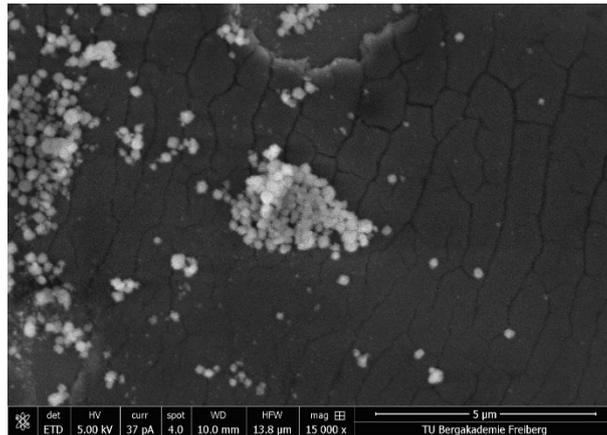
Die REM-Aufnahmen (siehe Abschnitt 4.2.5) zur Einschätzung der Größe der Primärpartikel in 15.000-facher Vergrößerung des HBEA-12,5-, HBEA-17,5- und HBEA-75- Zeoliths sind in Abbildung 5-4 bis Abbildung 5-6 und für den Fe/HBEA-Katalysator in 10.000-facher Vergrößerung in Abbildung 5-7 dargestellt. Die Aufnahmen zeigen, dass die Zeolithpartikel zum Großteil nicht agglomeriert sind. Weitere Aufnahmen der genannten Materialien auch mit anderen Auflösungen sind im Anhang abgebildet (siehe Abb. S bis Abb. GG).



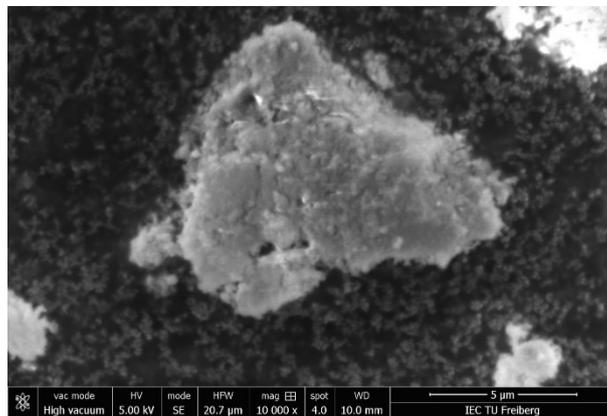
**Abbildung 5-4: REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-12,5-Zeoliths in 15.000-facher Vergrößerung.**



**Abbildung 5-5: REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-17,5-Zeoliths in 15.000-facher Vergrößerung.**

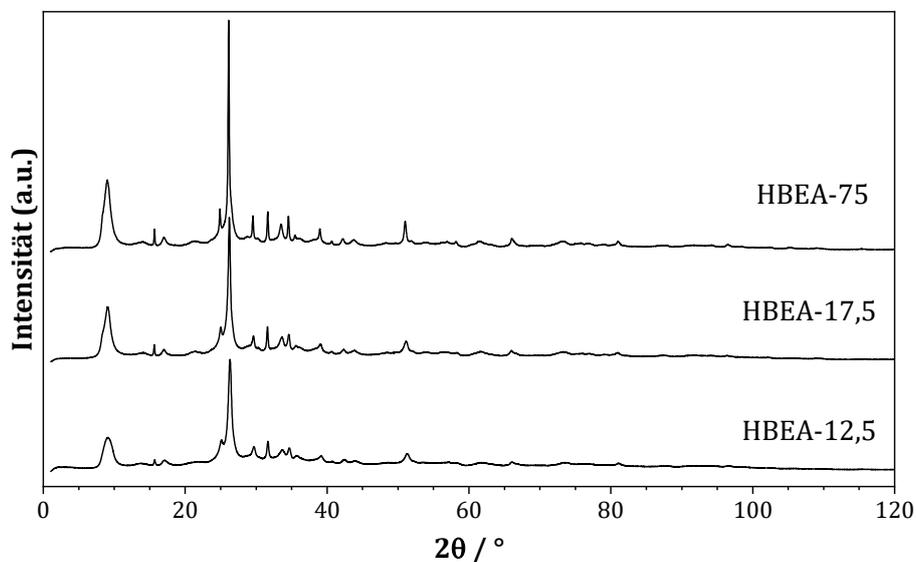


**Abbildung 5-6: REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-75-Zeoliths in 15.000-facher Vergrößerung.**



**Abbildung 5-7: REM-Aufnahme im SE-Modus des Fe/HBEA-Katalysators in 10.000-facher Vergrößerung.**

Die gemessenen XRD-Spektren (siehe Abschnitt 4.2.6) vom HBEA-12,5-, HBEA-17,5- und HBEA-75-Zeolith sind in Abbildung 5-8 zusammengefasst. Alle Materialien zeigen die für BEA-Zeolithe typischen Reflexe bei  $8^\circ$  und  $26^\circ$  [85, 86, 87].



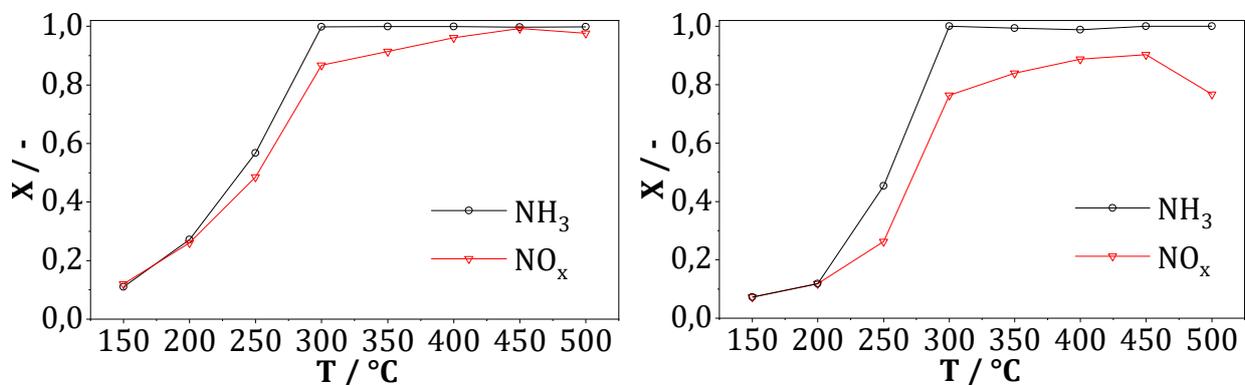
**Abbildung 5-8: Röntgendiffraktogramme vom HBEA-12,5-, HBEA-17,5- und HBEA-75-Zeolith unter Umgebungsbedingungen.**

## 5.2 Ergebnisse der SCR-Messung am Katalysator Fe/HBEA

Um entsprechende Umsätze während der SCR-Reaktion (vergleiche Abschnitt 4.4) aus den Messdaten zu erhalten, werden die gemessenen Gasphasenanteile von Ammoniak und  $\text{NO}_x$  mittels Gleichung 5-1 umgerechnet.

$$X_i = \frac{y_{i,\text{ein}} - y_{i,\text{aus}}}{y_{i,\text{ein}}} \quad \text{Gleichung 5-1}$$

Die resultierenden  $\text{NO}_x$ - und  $\text{NH}_3$ -Umsätze der Standard-SCR-Messungen mit und ohne Wasser am Fe/HBEA-Katalysator sind in Abbildung 5-9 dargestellt. Es ist erkennbar, dass  $\text{NH}_3$  ohne Wasser bei Temperaturen ab 300 °C nahezu komplett umgesetzt wird, wohingegen ein vollständiger  $\text{NO}_x$ -Umsatz erst bei 450 °C erreicht wird. Allerdings geht dieser bei 500 °C wieder leicht zurück. Im Temperaturbereich von 150 bis 200 °C wird  $\text{NO}$  und  $\text{NH}_3$  im gleichen Maße umgesetzt, allerdings zeigt sich danach, dass Ammoniak stärker verbraucht wird als  $\text{NO}$ . Unter Anwesenheit von Wasser verringert sich der Ammoniak- und  $\text{NO}_x$ -Umsatz im Temperaturbereich von 150 bis 250 °C. Ab 300 °C lässt sich ein nahezu vollständiger  $\text{NH}_3$ -Umsatz verzeichnen, während der  $\text{NO}_x$  bei diesen Temperaturen maximal 90% erreicht.

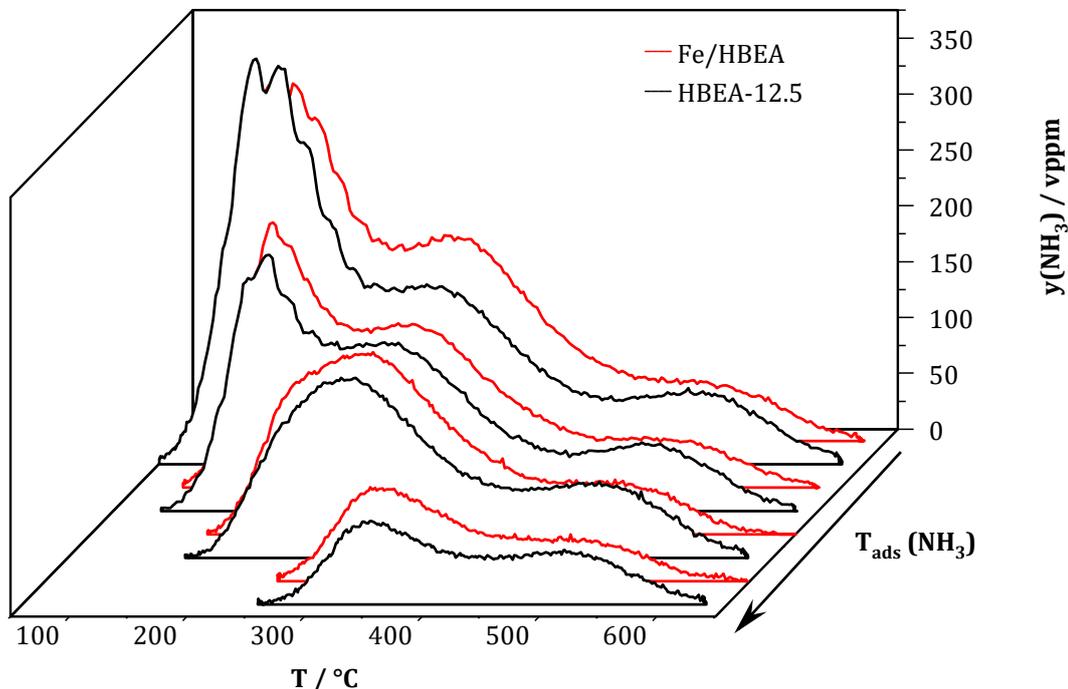


**Abbildung 5-9: Ermittelte  $\text{NO}_x$  und  $\text{NH}_3$ -Umsätze in der Standard-SCR-Reaktion am Fe/HBEA-Katalysator mit (rechte Seite) und ohne (linke Seite) Wasser im Feed. Bedingungen:  $m = 470 \text{ mg}$ ,  $\dot{V} = 1 \text{ L/min}$ ,  $\text{GHSV} = 50.000 \text{ h}^{-1}$ ,  $y(\text{NO}_x) = y(\text{NH}_3) = 500 \text{ vppm}$ ,  $y(\text{O}_2) = 5 \text{ Vol.-%}$ ,  $y(\text{H}_2\text{O}) = 5 \text{ Vol.-%}$ ,  $\text{N}_2$  Rest.**

### 5.3 Ergebnisse der TPD-Untersuchungen an den Zeolithmaterialien

#### 5.3.1 NH<sub>3</sub>-TPD-Versuche

Die Ammoniakspeicherfähigkeit aller analysierten Materialien wurde in NH<sub>3</sub>-TPD-Versuchen (siehe Abschnitt 4.5) bei verschiedenen Adsorptionstemperaturen untersucht, um die temperaturabhängige Zersetzung der entstandenen NH<sub>x</sub>-Oberflächenspezies zu evaluieren. In Abbildung 5-10 sind die repräsentativen TPD-Profile des Fe/HBEA-Katalysators und des HBEA-12,5-Zeolithen mit voriger NH<sub>3</sub>-Exposition bei 50 bis 250 °C abgebildet. Die beiden Materialien zeigen ausgehend von 50 °C insgesamt drei Desorptionssignale, welche mit zunehmender Expositionstemperatur eine geringere Intensität aufweisen bis sie bei einer TPD-Starttemperatur von 250 °C zum Teil komplett aus dem TPD-Spektrum verschwinden. Für das HBEA-17,5- und HBEA-75-Material sind die entsprechenden TPD-Spektren in Abbildung 5-13 und in Abbildung 5-14 aufgezeigt. Das NH<sub>3</sub>-Desorptionsverhalten ist am HBEA-17,5-Zeolithen vergleichbar mit dem von HBEA-12,5-Zeolithen. Lediglich die HBEA-75-Probe zeigt bei Temperaturen oberhalb von etwa 350 °C keine weitere NH<sub>3</sub>-Desorption.



**Abbildung 5-10:** NH<sub>3</sub>-TPD-Profile des Fe/HBEA-Katalysators und des HBEA-12,5-Zeoliths nach verschiedenen Ammoniakexpositionstemperaturen. Die Proben (200 mg) wurden einem Gasgemisch von 1000 vppm NH<sub>3</sub> und N<sub>2</sub> (Rest) ausgesetzt, gefolgt von einer Spülung mit N<sub>2</sub>. TPD-Bedingungen:  $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$  (i. N.),  $\beta = 10 \text{ K/min}$ .

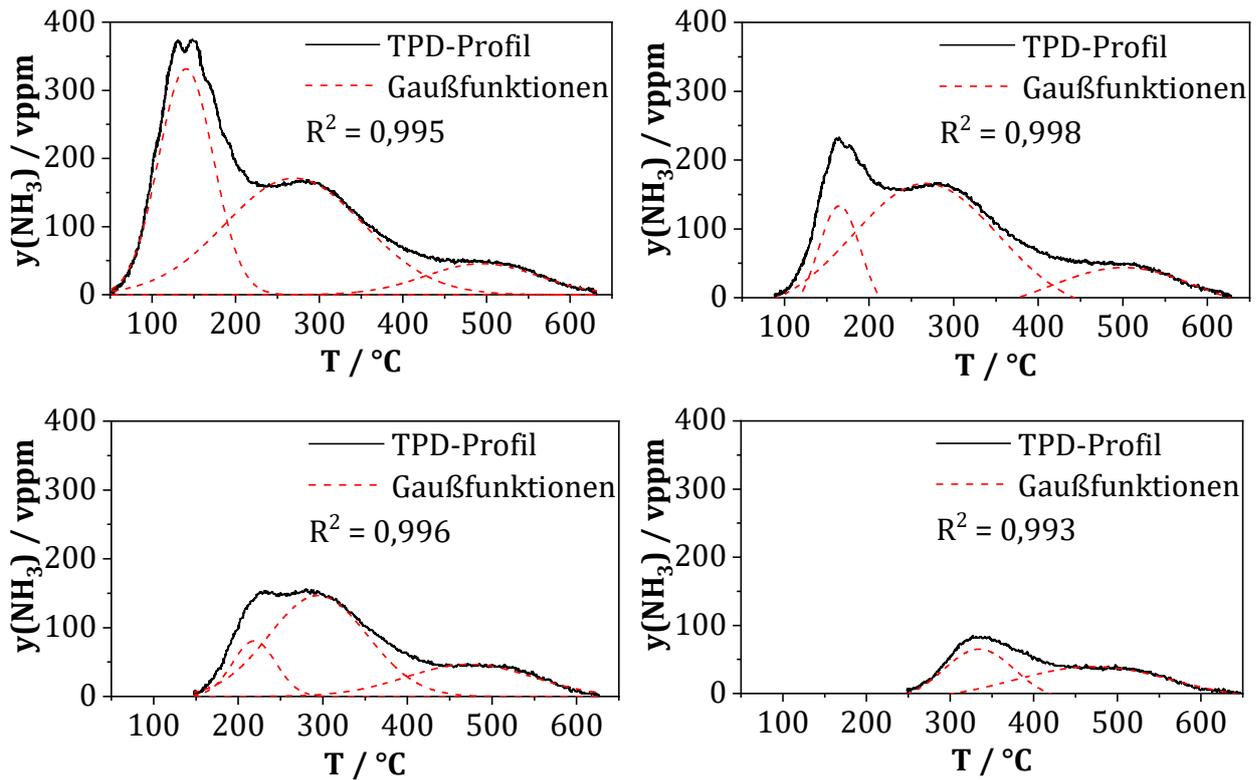
Die resultierenden desorbierten Stoffmengen werden mit Hilfe von Gleichung 4-4 quantifiziert und sind in Tabelle 5-4 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Abweichungen in Form der Standardabweichung im Rahmen der Messgenauigkeit liegen, was eine sehr gute Reproduzierbarkeit impliziert. Auch zeigen die spezifischen Stoffmengen keine signifikanten Abweichungen zwischen den mit Fe-beladenen Zeolith und den reinen Zeolithmaterial bei gleichen Si/Al-Verhältnis.

**Tabelle 5-4: Desorbierte NH<sub>3</sub>-Stoffmengen nach verschiedenen Expositionstemperaturen. Die Proben (200 mg) wurden einem Gasgemisch von 1000 vppm NH<sub>3</sub> und N<sub>2</sub> (Rest) ausgesetzt, gefolgt von einer Spülung mit N<sub>2</sub>. TPD-Bedingungen:  $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$  (i. N.),  $\beta = 10 \text{ K/min}$ .**

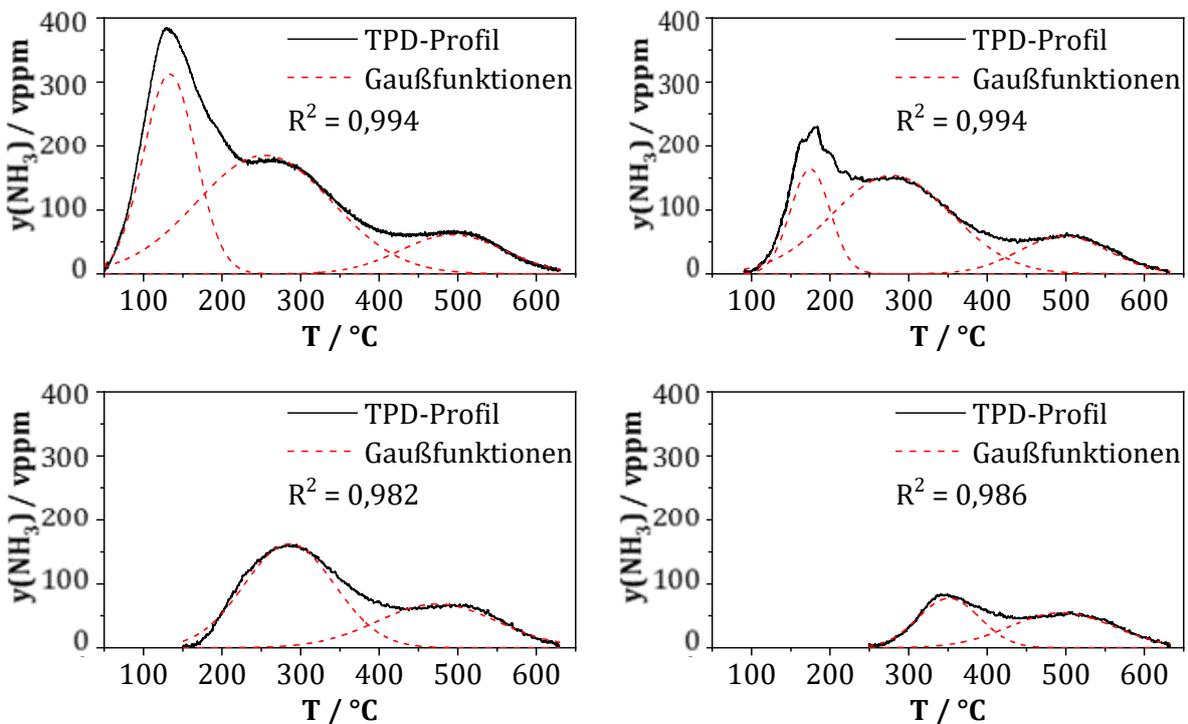
NH <sub>3</sub> -Adsorptions- temperatur	Desorbierte NH <sub>3</sub> -Menge Fe/HBEA ± Fehler *	Desorbierte NH <sub>3</sub> -Menge HBEA-12,5 ± Fehler *
50 °C	762 ± 42 µmol/g	777 ± 3 µmol/g
90 °C	542 ± 24 µmol/g	593 ± 35 µmol/g
150 °C	359 ± 15 µmol/g	400 ± 7 µmol/g
250 °C	175 ± 5 µmol/g	174 ± 11 µmol/g

\* Fehler entspricht der Standardabweichung aus vier Messungen

Die erhaltenen Spektren werden mit Hilfe von Gaußfunktionen einer Dekonvolution unterzogen, um die Stoffmengen der erhaltenen TPD-Peaks besser abzuschätzen, respektive später eine Zuordnung zu den entsprechenden Oberflächenzentren vornehmen zu können. Die Ergebnisse dieses rein phänomenologischen Verfahrens sind für den Fe/HBEA-Katalysator auszugsweise in Abbildung 5-11 dargestellt. Die übrigen Spektren sind aufgrund der guten Reproduzierbarkeit der TPD-Spektren im Rahmen dieser Arbeit im Anhang (Abb. G) dargestellt. Selbiges Prozedere wird auch für die gemessenen NH<sub>3</sub>-TPD-Profile des HBEA-12,5-Zeoliths durchgeführt. Die Resultate sind in Abbildung 5-12 beispielhaft gezeigt (Rest Abb. H im Anhang).



**Abbildung 5-11: Dekonvoluierte NH<sub>3</sub>-TPD-Spektren des Fe/HBEA-Katalysators nach NH<sub>3</sub>-Sättigung bei 50, 90, 150, 250 °C. Die Proben (200 mg) wurden einem Gasgemisch von 1000 vppm NH<sub>3</sub> und N<sub>2</sub> (Rest) ausgesetzt, gefolgt von einer Spülung mit N<sub>2</sub>. TPD-Bedingungen:  $\dot{V} = 500$  ml/min (i. N.),  $\beta = 10$  K/min.**

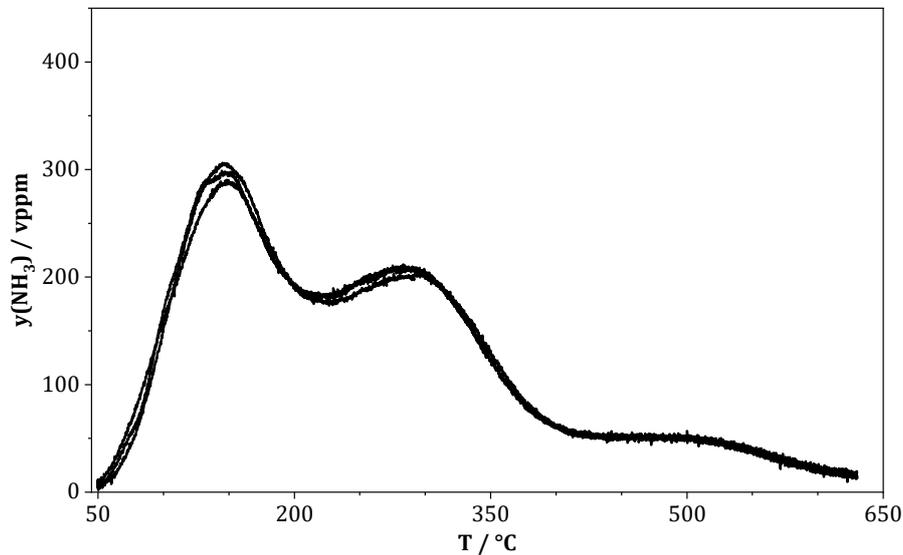


**Abbildung 5-12: Dekonvoluierte NH<sub>3</sub>-TPD-Spektren des HBEA-12,5-Zeoliths nach NH<sub>3</sub>-Sättigung bei 50, 90, 150, 250 °C. Die Proben (200 mg) wurden einem Gasgemisch von 1000 vppm NH<sub>3</sub> und N<sub>2</sub> (Rest) ausgesetzt, gefolgt von einer Spülung mit N<sub>2</sub>. TPD-Bedingungen:  $\dot{V} = 500$  ml/min (i. N.),  $\beta = 10$  K/min.**

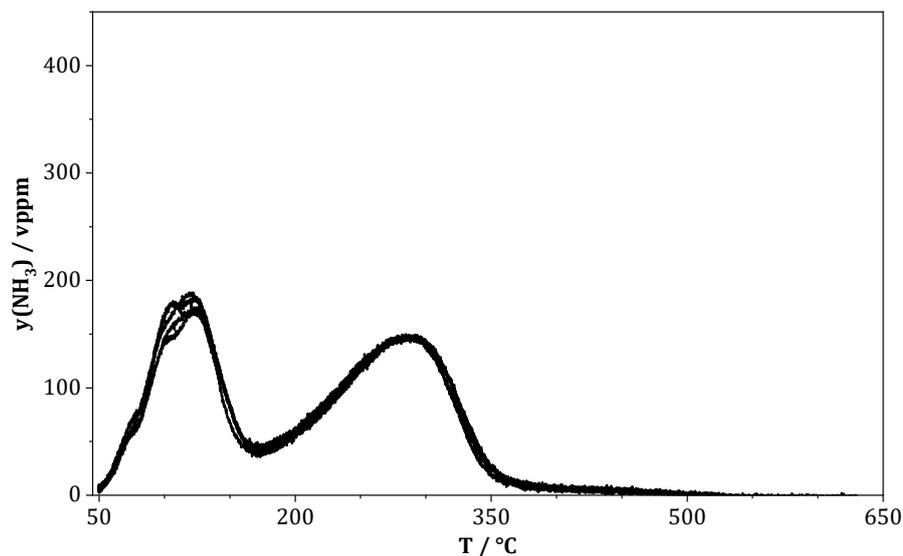
## 5. Experimentelle Ergebnisse

---

Auch der HBEA-17,5-Zeolith und das HBEA-75-Material wurden unter gleichen Bedingungen untersucht; die entsprechenden TPD-Spektren nach  $\text{NH}_3$ -Behandlung bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  sind in Abbildung 5-13 für den HBEA-17,5-Zeolith und in Abbildung 5-14 für die HBEA-75-Probe dargestellt. Auch hier zeigt sich schon an Hand der gemessenen TPD-Profile eine sehr gute Reproduzierbarkeit.

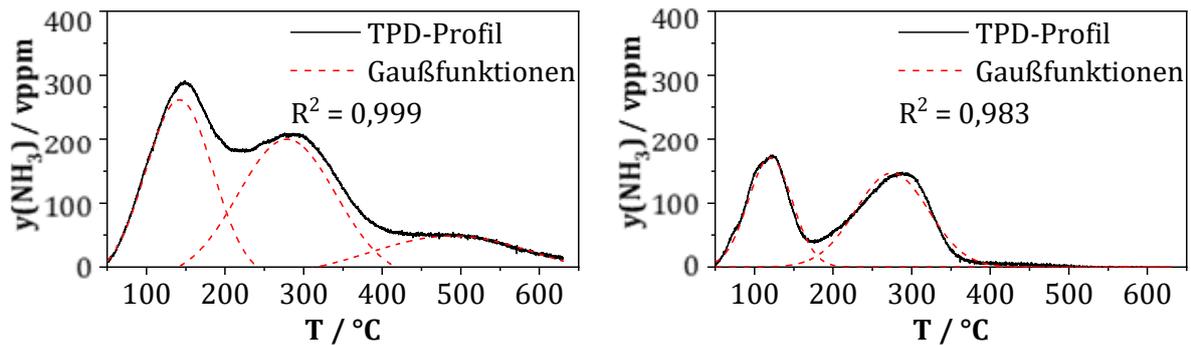


**Abbildung 5-13:**  $\text{NH}_3$ -TPD-Profile des HBEA-17,5-Zeoliths nach Ammoniakbehandlung bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Proben (200 mg) wurden einem Gasgemisch von 1000 vppm  $\text{NH}_3$  und  $\text{N}_2$  (Rest) ausgesetzt, gefolgt von einer Spülung mit  $\text{N}_2$ . TPD-Bedingungen:  $\dot{V} = 500\text{ ml/min}$  (i. N.),  $\beta = 10\text{ K/min}$ .



**Abbildung 5-14:**  $\text{NH}_3$ -TPD-Profile des HBEA-75-Zeoliths nach Ammoniakbehandlung bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Proben (200 mg) wurden einem Gasgemisch von 1000 vppm  $\text{NH}_3$  und  $\text{N}_2$  (Rest) ausgesetzt, gefolgt von einer Spülung mit  $\text{N}_2$ . TPD-Bedingungen:  $\dot{V} = 500\text{ ml/min}$  (i. N.),  $\beta = 10\text{ K/min}$ .

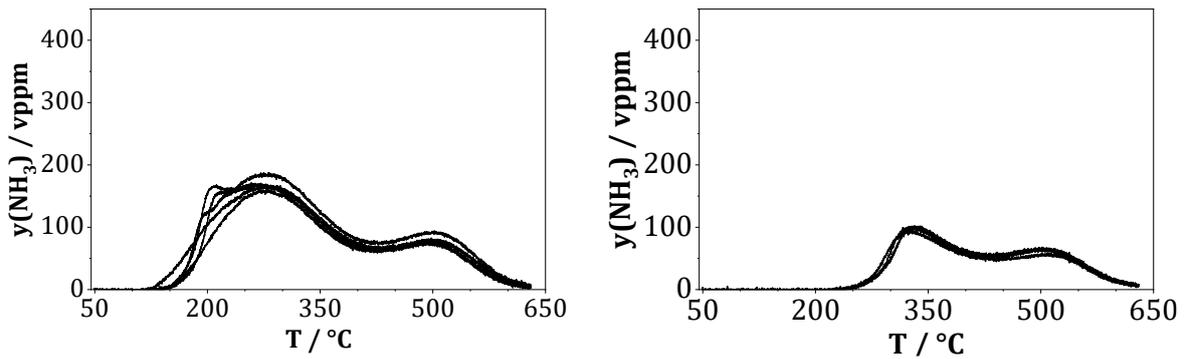
Die korrespondierenden spezifischen Stoffmengen an  $\text{NH}_3$ , welche während der TPD-Phase desorbiert wurden, sind wieder mit Hilfe von Gleichung 4-4 quantifiziert und belaufen sich für das HBEA-17,5-Material auf  $788 \mu\text{mol/g}$  und für den HBEA-75-Zeolithen auf  $340 \mu\text{mol/g}$ . Die dekonvolierten Spektren sind beispielhaft in Abbildung 5-15 dargestellt. Die anderen auf diese Art ausgewerteten TPD-Profile sind im Anhang abgebildet (für den HBEA-17,5-Zeolith in Abb. I und für den HBEA-75-Zeolith in Abb. J).



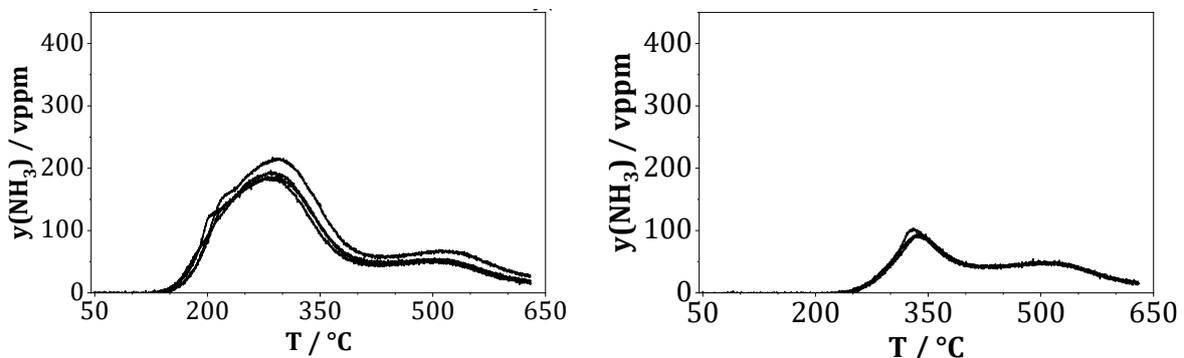
**Abbildung 5-15: Dekonvolierte  $\text{NH}_3$ -TPD-Spektren des HBEA-17,5-Zeoliths (links) und des HBEA-75-Zeoliths (rechts) nach  $\text{NH}_3$ -Sättigung bei  $50^\circ\text{C}$ . Die Proben (200 mg) wurden einem Gasgemisch von 1000 vppm  $\text{NH}_3$  und  $\text{N}_2$  (Rest) ausgesetzt, gefolgt von einer Spülung mit  $\text{N}_2$ . TPD-Bedingungen:  $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$  (i. N.),  $\beta = 10 \text{ K/min}$ .**

Es wurden zudem weitere  $\text{NH}_3$ -TPD-Versuche mit einer leicht abgeänderten Vorbehandlung durchgeführt, in der Form, dass die  $\text{NH}_3$ -Behandlung bei den Temperaturen 90, 150 und  $250^\circ\text{C}$  erfolgt und nach der Spülphase die Temperatur für jede Adsorptionstemperatur auf  $50^\circ\text{C}$  abgesenkt und von diesem Punkt aus die Heizrampe gestartet wird. Diese Prozedur wurde angewandt, um die temperaturspezifischen Desorptionssignale der unterschiedlichen Ammoniakoberflächenspezies bin den TPD-Profilen besser auflösen zu können. Die gemessenen TPD-Spektren sind in Abbildung 5-16 (HBEA-12,5), Abbildung 5-17 (HBEA-17,5) und Abbildung 5-18 (HBEA-75) dargestellt. Diese Prozedur wird für die drei Zeolithe (HBEA-12,5, HBEA-17,5 und HBEA-75) durchgeführt.

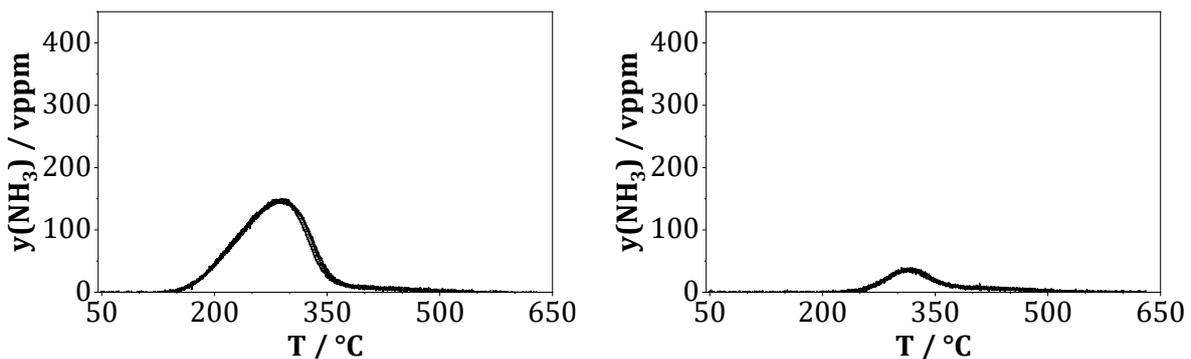
## 5. Experimentelle Ergebnisse



**Abbildung 5-16:** NH<sub>3</sub>-TPD-Profile des HBEA-12,5-Zeoliths nach NH<sub>3</sub>-Behandlung mit 1000 vppm NH<sub>3</sub> und N<sub>2</sub> (Rest) bei 150 °C (links) und 250 °C (rechts), gefolgt von einer Spülung mit N<sub>2</sub> und anschließender Abkühlung auf 50 °C. TPD-Bedingungen: m = 200 mg,  $\dot{V}$  = 500 ml/min (i. N.),  $\beta$  = 10 K/min.



**Abbildung 5-17:** NH<sub>3</sub>-TPD-Profile des HBEA-17,5-Zeoliths nach NH<sub>3</sub>-Behandlung mit 1000 vppm NH<sub>3</sub> und N<sub>2</sub> (Rest) bei 150 °C (links) und 250 °C (rechts), gefolgt von einer Spülung mit N<sub>2</sub> und anschließender Abkühlung auf 50 °C. TPD-Bedingungen: m = 200 mg,  $\dot{V}$  = 500 ml/min (i. N.),  $\beta$  = 10 K/min.



**Abbildung 5-18:** NH<sub>3</sub>-TPD-Profile des HBEA-75-Zeoliths nach NH<sub>3</sub>-Behandlung mit 1000 vppm NH<sub>3</sub> und N<sub>2</sub> (Rest) bei 150 °C (links) und 250 °C (rechts), gefolgt von einer Spülung mit N<sub>2</sub> und anschließender Abkühlung auf 50 °C. TPD-Bedingungen: m = 200 mg,  $\dot{V}$  = 500 ml/min (i. N.),  $\beta$  = 10 K/min.

Eine Übersicht der entsprechenden desorbierten NH<sub>3</sub>-Stoffmengen, welche mittels Gleichung 4-4 berechnet werden, sind in Tabelle 5-5 aufgelistet. Auch hier zeigt sich eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Weiterhin werden die auf diese Weise erhaltenen TPD-Profile mit Hilfe der Dekonvolution weiter ausgewertet. Die entsprechenden Ergebnisse

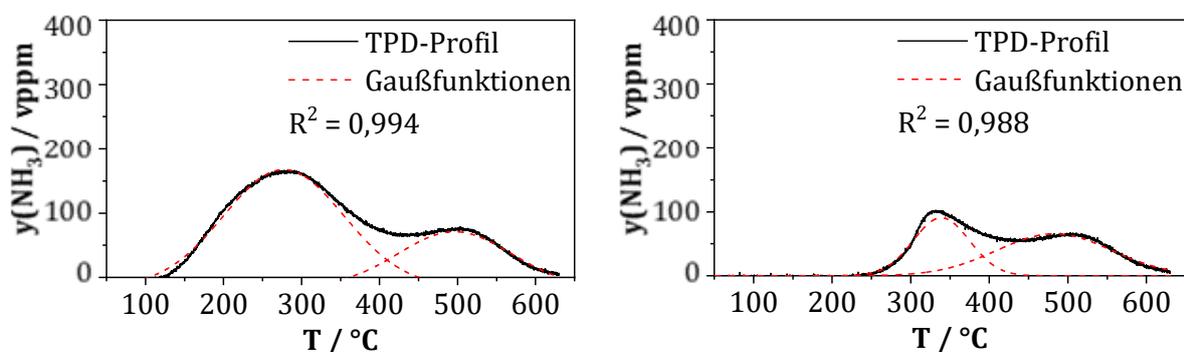
## 5. Experimentelle Ergebnisse

sind beispielhaft in Abbildung 5-19 (HBEA-12,5), Abbildung 5-20 (HBEA-17,5) und Abbildung 5-21 (Zeolith HBEA-75) dargestellt. Die übrigen Resultate sind im Anhang (für HBEA-12,5: Abb. J, für HBEA-17,5: Abb. K und für HBEA-75: Abb. L) abgebildet.

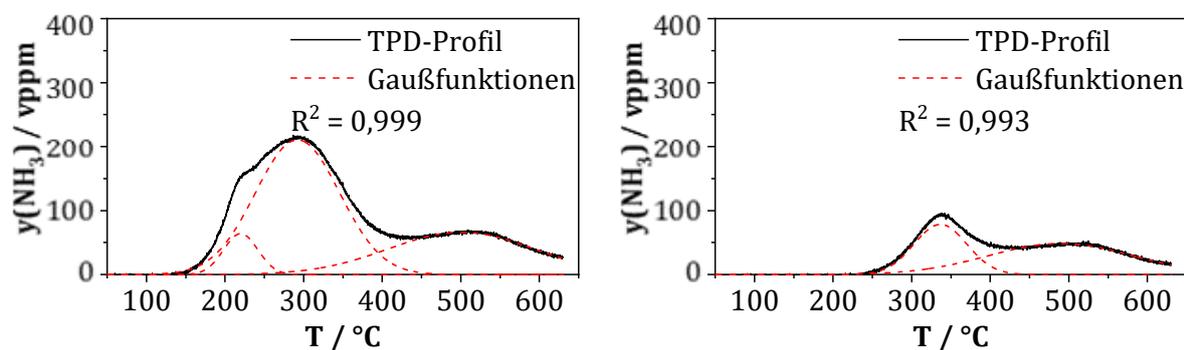
**Tabelle 5-5: Desorbierte NH<sub>3</sub>-Stoffmengen der untersuchten Temperaturen nach verschiedenen Expositionstemperaturen mit 1000 vppm NH<sub>3</sub> und N<sub>2</sub> (Rest), gefolgt von einer Spülung mit N<sub>2</sub> und anschließender Abkühlung auf 50 °C. TPD-Bedingungen: m = 200 mg,  $\dot{V}$  = 500 ml/min (i. N.),  $\beta$  = 10 K/min.**

Adsorptions- temperatur	Spezifische desorbierte Stoffmenge NH <sub>3</sub> ± Fehler* [μmol/g]		
	HBEA-12,5	HBEA-17,5	HBEA-75
150 °C	471 ± 34	435 ± 37	198 ± 1
250 °C	222 ± 7	191 ± 3	39 ± 0,4

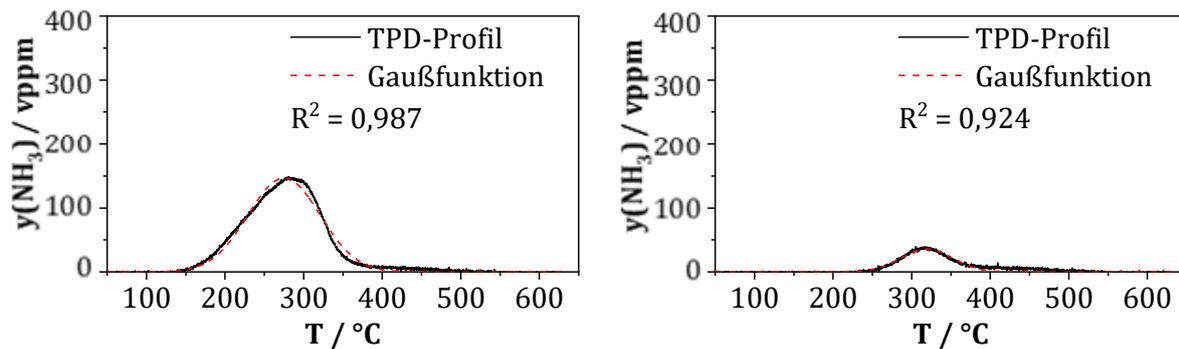
\* Fehler entspricht der Standardabweichung aus drei Messungen



**Abbildung 5-19: Ausgewählte NH<sub>3</sub>-TPD-Profile und mittels Dekonvolution erhaltene Gaußfunktionen des HBEA-12,5-Zeoliths nach NH<sub>3</sub>-Behandlung mit 1000 vppm NH<sub>3</sub> und N<sub>2</sub> (Rest) bei 150 °C (links) und 250 °C (rechts), gefolgt von einer Spülung mit N<sub>2</sub> und anschließender Abkühlung auf 50 °C. TPD-Bedingungen: m = 200 mg,  $\dot{V}$  = 500 ml/min (i. N.),  $\beta$  = 10 K/min.**



**Abbildung 5-20: Ausgewählte NH<sub>3</sub>-TPD-Profile und mittels Dekonvolution erhaltene Gaußfunktionen des HBEA-17,5-Zeoliths nach NH<sub>3</sub>-Behandlung mit 1000 vppm NH<sub>3</sub> und N<sub>2</sub> (Rest) bei 150 °C (links) und 250 °C (rechts), gefolgt von einer Spülung mit N<sub>2</sub> und anschließender Abkühlung auf 50 °C. TPD-Bedingungen: m = 200 mg,  $\dot{V}$  = 500 ml/min (i. N.),  $\beta$  = 10 K/min.**

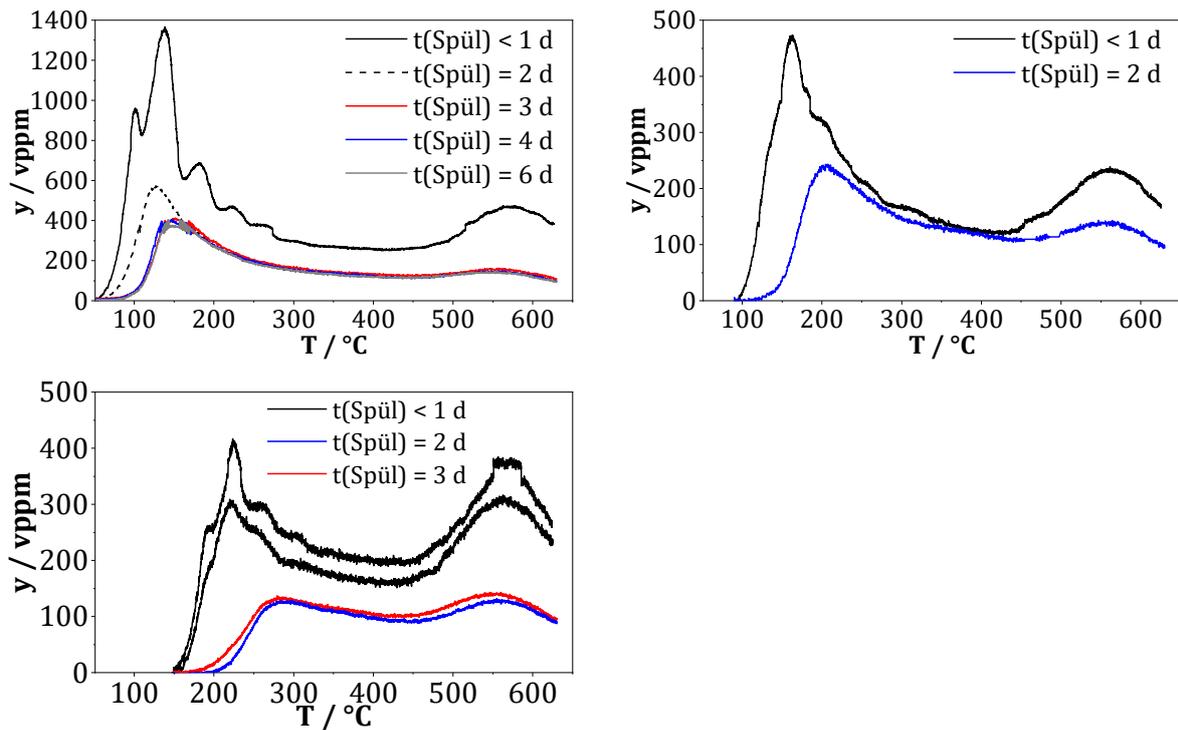


**Abbildung 5-21: Ausgewählte NH<sub>3</sub>-TPD-Profile und mittels Dekonvolution erhaltene Gaußfunktionen des HBEA-75-Zeoliths nach NH<sub>3</sub>-Behandlung mit 1000 vppm NH<sub>3</sub> und N<sub>2</sub> (Rest) bei 150 °C (links) und 250 °C (rechts), gefolgt von einer Spülung mit N<sub>2</sub> und anschließender Abkühlung auf 50 °C. TPD-Bedingungen:  $m = 200$  mg,  $\dot{V} = 500$  ml/min (i. N.),  $\beta = 10$  K/min.**

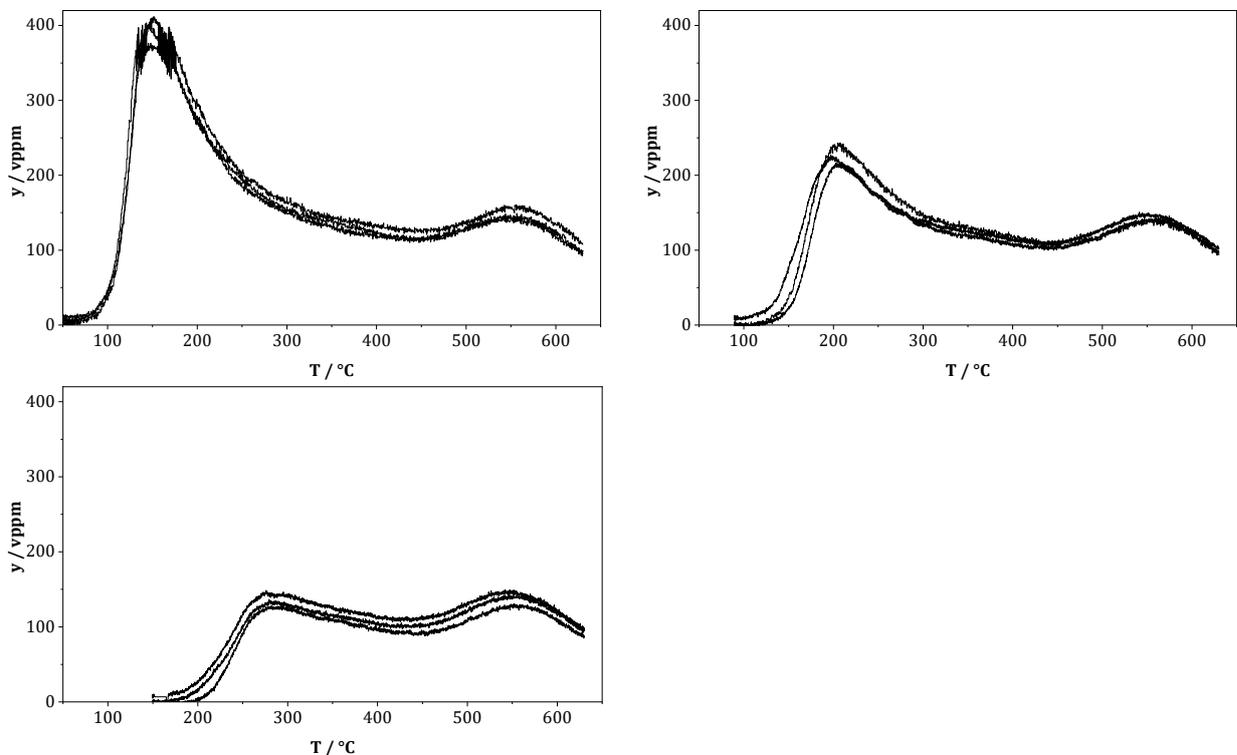
### 5.3.2 H<sub>2</sub>O-TPD-Versuche

Analog zu den NH<sub>3</sub>-TPD-Versuchen werden TPD-Versuche mit Wasser als Sondenmolekül durchgeführt. Um reproduzierbare Spektren zu erhalten, müssen die gesättigten Proben je nach H<sub>2</sub>O-Expositionstemperatur mehrere Tage gespült werden, da nach Spüldauern ähnlicher Länge wie bei den NH<sub>3</sub>-TPD-Versuchen die entsprechenden Desorptionsprofile von Wasser mehrere Peaks unterschiedlicher Intensität ausbilden, welche von Versuch zu Versuch in ihrer Lage und Ausprägtheit variieren (siehe Abb. N im Anhang). Die erhaltenen H<sub>2</sub>O-TPD-Spektren nach mehrtägiger Spülphase für den Fe/HBEA-Katalysator nach verschiedenen Adsorptionstemperaturen zur Untersuchung der T-Stabilität der entstandenen Wasseradsorbate sind in Abbildung 5-23 dargestellt.

## 5. Experimentelle Ergebnisse



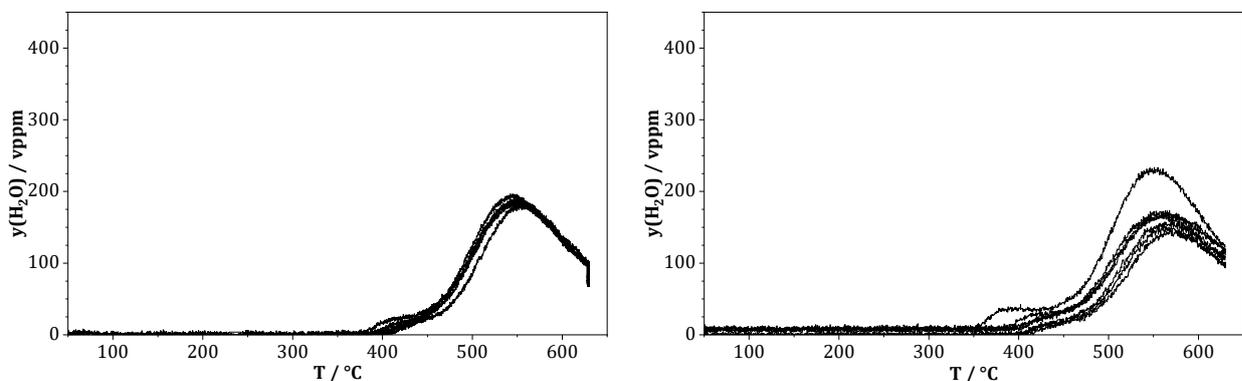
**Abbildung 5-22:** H<sub>2</sub>O-TPD-Spektren des Fe/HBEA-Katalysators in Abhängigkeit der Spüldauer. Die Proben wurden bei 50 °C (links oben), 90 °C (rechts oben) und 150 °C (links unten) mit 2,7 Vol.-% Wasser (N<sub>2</sub> Rest) behandelt. TPD-Bedingungen:  $m = 200 \text{ mg}$ ,  $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$  (i. N.),  $\beta = 10 \text{ K/min}$ .



**Abbildung 5-23:** H<sub>2</sub>O-TPD-Profile des Fe/HBEA-Katalysators nach Wasserbehandlung der Proben (200 mg) bei verschiedenen Temperaturen mit 2,7 Vol.-% Wasser (N<sub>2</sub> Rest), gefolgt von einer Spülung mit N<sub>2</sub> für etwa drei bis vier Tage. TPD-Bedingungen:  $m = 200 \text{ mg}$ ,  $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$  (i. N.),  $\beta = 10 \text{ K/min}$ .

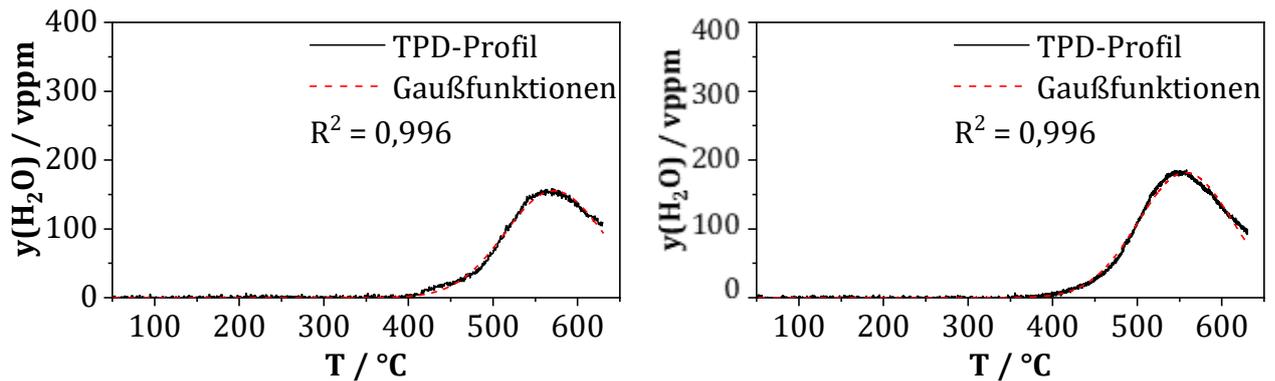
Das TPD-Spektrum nach Sättigung mit Wasser bei 50 °C weist zwei Bereiche mit starkem Rauschen auf, konkret im Bereich des Wassergehalts von etwa 340 bis 400 vppm. Das ist darauf zurückzuführen, dass in diesem Bereich die Kalibrierung zur Bestimmung des H<sub>2</sub>O-Gehalts des FTIR-Spektrometers wechselt.

Da die Zeolithe, wie in Abschnitt 3.7 beschrieben, Oberflächenhydroxylgruppen besitzen, ist davon auszugehen, dass bei höheren Temperaturen, wo adsorbiertes Wasser nicht mehr vorliegen kann, ein Teil dieser in Form von Wasser desorbiert. Um dies zu überprüfen, wird ein Blindversuch durchgeführt, bei dem die Proben nach der standardmäßigen Vorbehandlung ohne Adsorption eines Sondenmoleküls direkt einer Heizrate ausgesetzt werden. Die erhaltenen TPD-Spektren sind für den HBEA-12,5-Zeolith und für den Fe/HBEA-Katalysators in Abbildung 5-24 dargestellt.



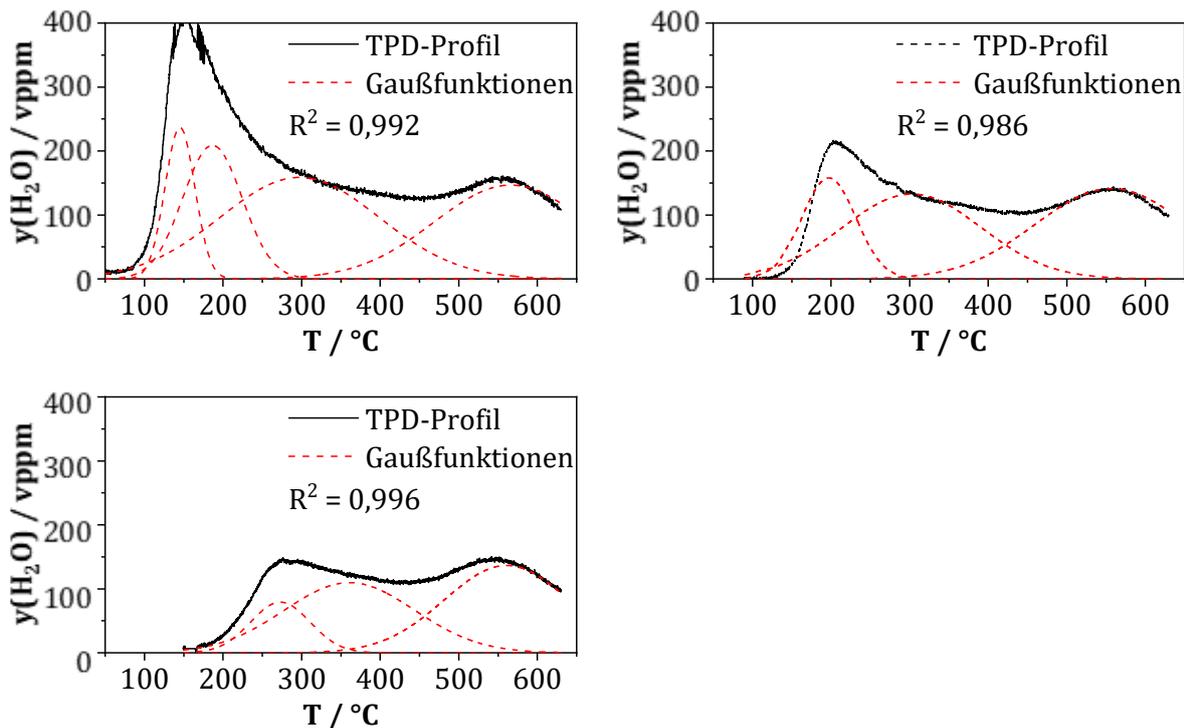
**Abbildung 5-24:** TPD-Versuche ohne vorherige Sättigung mit einem Sondenmolekül des HBEA-12,5-Zeoliths (links) und des Fe/HBEA-Katalysators (rechts). TPD-Bedingungen:  $m = 200$  mg,  $\dot{V} = 500$  ml/min (i. N.),  $\beta = 10$  K/min.

Die im Temperaturbereich ab etwa 400 °C desorbierte spezifische Wassermenge nach Gleichung 4-4 beträgt im Mittel  $273 \pm 49$   $\mu\text{mol/g}$  (basierend auf fünf Versuchen). Weiterhin wird das erhaltene TPD-Spektrum mittels Dekonvolution ausgewertet und die sich daraus ergebenden charakteristischen Gaußfunktionsparameter (vergleiche Gleichung 4-2) genutzt, um den Bereich der Dehydroxylierung in den entsprechenden H<sub>2</sub>O-TPD-Spektren identifizieren und die desorbierte Stoffmenge an Wasser, welche adsorbiert auf der Probenoberfläche vorliegt, quantifizieren zu können. Die entsprechenden Ergebnisse sind jeweils beispielhaft für den HBEA-12,5-Zeolithen und den Fe/HBEA-Katalysator in Abbildung 5-25 aufgezeigt. Die übrigen Spektren mit den zugehörigen Gaußfunktionen sind im Anhang (für Fe/HBEA: Abb. O und für HBEA-12,5: Abb. P) abgebildet.



**Abbildung 5-25: Ausgewählte TPD-Versuche ohne Sättigung mit einem Sondenmolekül mit den aus der Dekonvolution erhaltenen Gaußkurven des Fe/HBEA-Katalysators (links) und des HBEA-12,5-Zeoliths (rechts). TPD-Bedingungen:  $m = 200$  mg,  $\dot{V} = 500$  ml/min (i. N.),  $\beta = 10$  K/min.**

Zur Bestimmung der entsprechend desorbierten Stoffmengen an  $H_2O$  werden die gemessenen TPD-Profile des Fe/HBEA-Katalysators (siehe Abbildung 5-23) der Dekonvolution unterzogen, um so die Stoffmenge der Zeolith-Dehydroxylierung von der des adsorbierten Wassers unterscheiden zu können. Ausgewählte Ergebnisse der Dekonvolution, welche rein formal erfolgt, für die  $H_2O$ -TPD-Profile nach Sättigung mit Wasser bei 50, 90 und 150 °C sind in Abbildung 5-26 dargestellt, während die restlichen im Anhang (Abb. Q) eingesehen werden können.



**Abbildung 5-26:** Ausgewählte Ergebnisse der H<sub>2</sub>O-TPD-Profile mit den aus der Dekonvolution erhaltenen Gaußfunktionen des Fe/HBEA-Katalysators nach H<sub>2</sub>O-Behandlung bei 50 °C (links oben), 90 °C (rechts oben) und 150 °C (links unten) mit etwa 2,7 Vol.-% Wasser (N<sub>2</sub> Rest), gefolgt von einer Spülung mit N<sub>2</sub> für etwa drei bis vier Tage. TPD-Bedingungen: m = 200 mg,  $\dot{V}$  = 500 ml/min (i. N.),  $\beta$  = 10 K/min.

Aus den Flächenanteilen der erhaltenen Gaußkurven wird die entsprechende H<sub>2</sub>O-Stoffmenge, welche an der Oberfläche adsorbiert ist, abgeschätzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-6 zusammengefasst.

**Tabelle 5-6:** Übersicht der desorbierten spezifischen Stoffmengen an Wasser des Fe/HBEA-Katalysators nach H<sub>2</sub>O-Behandlung bei 50, 90 und 150 °C mit etwa 2,7 Vol.-% Wasser (N<sub>2</sub> Rest), gefolgt von einer Spülung mit N<sub>2</sub> für etwa drei bis vier Tage. TPD-Bedingungen: m = 200 mg,  $\dot{V}$  = 500 ml/min (i. N.),  $\beta$  = 10 K/min.

Adsorptions- temperatur	Gesamte spezifische Stoffmenge ± Fehler*	Anteilige Stoffmenge ± Fehler **, **	spezifische
50 °C	(1049 ± 35) μmol/g	(710 ± 14) μmol/g	
90 °C	(753 ± 28) μmol/g	(365 ± 56) μmol/g	
150 °C	(546 ± 41) μmol/g	(279 ± 27) μmol/g	

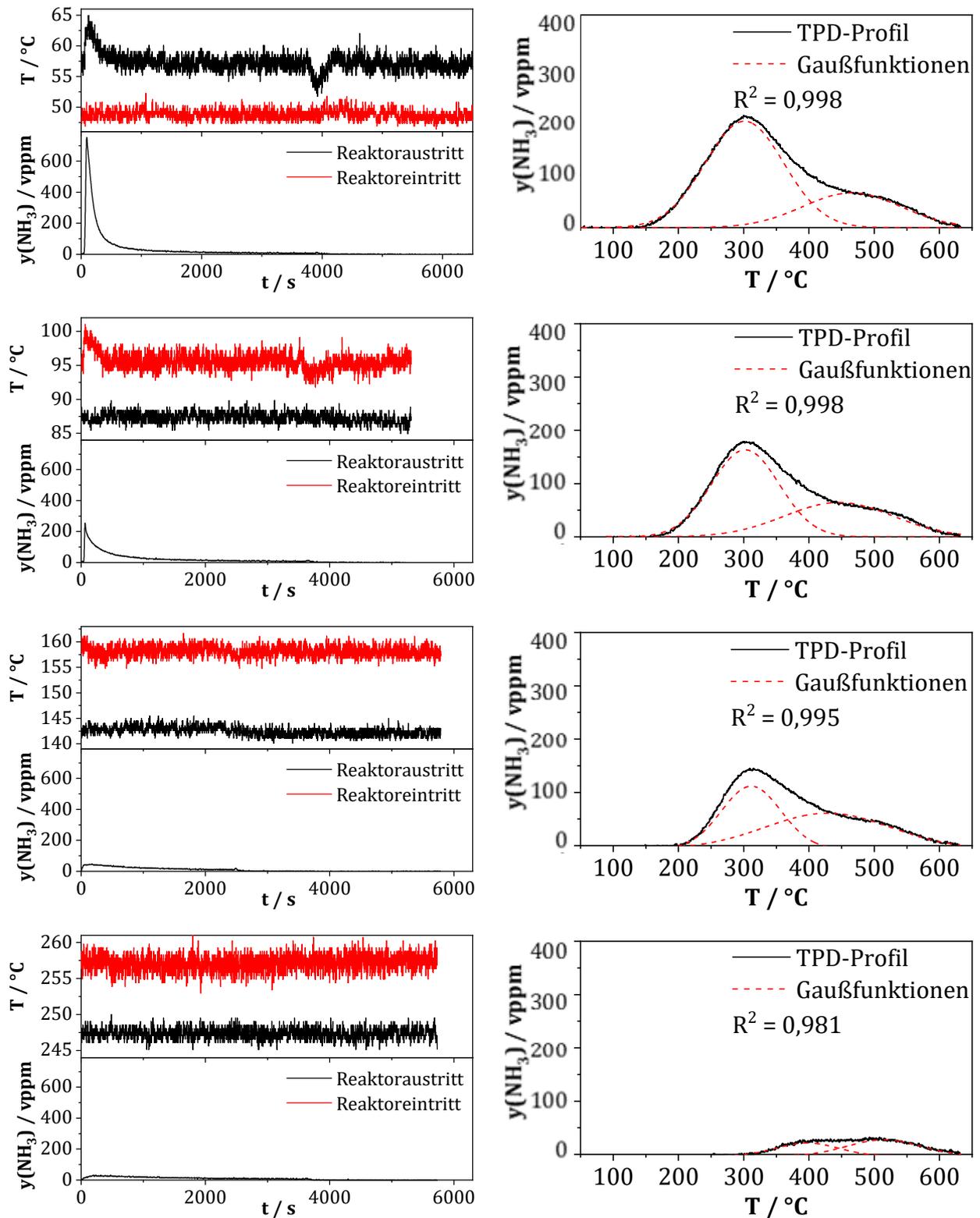
\* Fehler entspricht der Standardabweichung basierend auf drei Messungen

\*\* abzüglich der mittels Dekonvolution abgeschätzten Stoffmenge von 273 μmol/g des Wassers aus der Dehydroxylierung des Zeoliths

### 5.3.3 TPD-Versuche nach Co-Adsorption von $\text{NH}_3$ und $\text{H}_2\text{O}$

Nach der separaten Analyse des Desorptionsverhaltens sowohl von Ammoniak (siehe Abschnitt 5.3.1) als auch von Wasser (vergleiche Abschnitt 5.3.2) im Rahmen von TPD-Versuchen, wird zudem, wie in Tabelle 4-1 ersichtlich, die Sorptionscharakteristik von Wasser und Ammoniak in Konkurrenzadsorption untersucht, da in realen Abgasen aus Dieselmotoren neben  $\text{CO}_2$  auch Wasser vorkommt. Mit dem Fe/HBEA-Katalysator wird zunächst, wie in Abschnitt 4.5 beschrieben, Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen voradsorbiert und im Anschluss ein bei Raumtemperatur mit Wasser abgesättigter Stickstoffstrom über die mit  $\text{NH}_3$  beladene Probe geleitet. Die Reaktortemperatur bleibt hierbei konstant. Dies hat zur Folge, dass ein Teil des Ammoniaks wieder desorbiert (siehe Abbildung 5-27 links). Im Anschluss an eine weitere Spülphase, welche lediglich ein bis zwei Stunden dauert, da nur die  $\text{NH}_3$ -Anteile am Reaktorausgang gemessen werden, startet die TPD-Prozedur. Hierbei werden Desorptionsprofile aufgezeichnet (vergleiche Abbildung 5-27 rechte Seite inklusive der aus der Dekonvolution erhaltenen Gaußfunktionen). Die Daten der entsprechenden reproduzierten Experimente sind im Anhang (Abb. R) gezeigt.

## 5. Experimentelle Ergebnisse



**Abbildung 5-27: Co-Adsorption von  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  am Fe/HBEA-Katalysator bei  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Expositionstemperaturen von 50, 90, 150 und 250 °C (linke Seite). Die Proben (200 mg) wurden mit einem Gasgemisch von 1000 vppm  $\text{NH}_3$  in  $\text{N}_2$  (Rest) gesättigt, mit  $\text{N}_2$  gespült, gefolgt von der  $\text{H}_2\text{O}$ -Sättigung mit 2,7 Vol.-% Wasser ( $\text{N}_2$  Rest) sowie einer weiteren Spülung mit  $\text{N}_2$ . Im Anschluss erfolgte das TPD-Experiment unter  $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$  (i. N.) mit  $\beta = 10 \text{ K/min}$  (rechte Seite mit den aus der Dekonvolution erhaltenen Gaußfunktionen).**

## 5. Experimentelle Ergebnisse

---

Die entsprechenden Stoffmengen an desorbierenden  $\text{NH}_3$  während der  $\text{H}_2\text{O}$ -Spülphase werden mittels Gleichung 4-5 quantifiziert, die dazugehörigen TPD-Versuche hingegen wieder mit Gleichung 4-4 ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-7 aufgeführt.

**Tabelle 5-7: Desorbierte  $\text{NH}_3$ -Stoffmengen vom Fe/HBEA-Katalysator während der Co-Adsorptionsversuche mit Wasser. Die Proben (200 mg) wurden mit einem Gasgemisch von 1000 vppm  $\text{NH}_3$  in  $\text{N}_2$  (Rest) gesättigt, mit  $\text{N}_2$  gespült, gefolgt von der  $\text{H}_2\text{O}$ -Sättigung mit 2,7 Vol.-% Wasser ( $\text{N}_2$  Rest) sowie einer weiteren Spülung mit  $\text{N}_2$ . Im Anschluss erfolgte das TPD-Experiment unter  $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$  (i. N.) mit  $\beta = 10 \text{ K/min}$ .**

$T / ^\circ\text{C}$	Desorbierte Stoffmenge an $\text{NH}_3$ während der $\text{H}_2\text{O}$ -Behandlung $\pm$ Fehler* [ $\mu\text{mol/g}$ ]	Desorbierte Stoffmenge an $\text{NH}_3$ während der TPD-Phase $\pm$ Fehler* [ $\mu\text{mol/g}$ ]
50	$334 \pm 8$	$470 \pm 5$
90	$198 \pm 5$	$386 \pm 1$
150	$96 \pm 7$	$296 \pm 7$
250	$88 \pm 11$	$77 \pm 6$

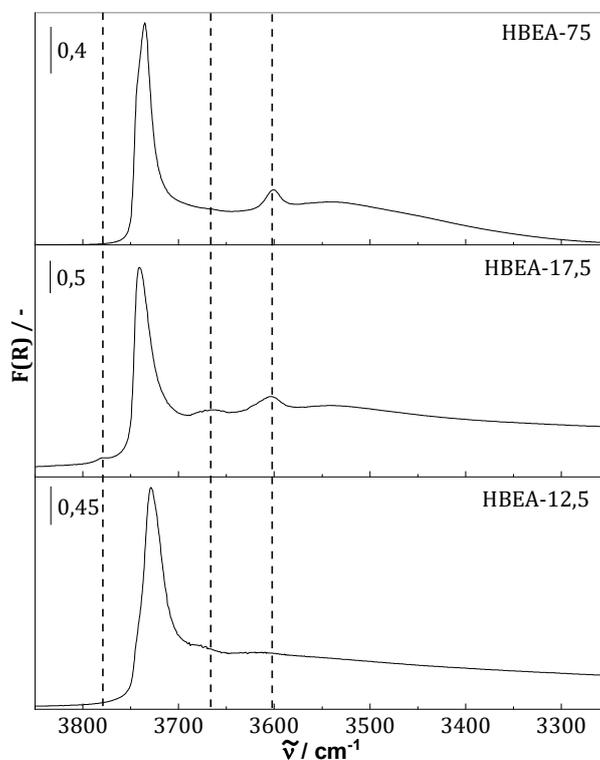
\* Fehler entspricht der Standardabweichung der Messwerte aus jeweils drei Messungen

## 5.4 DRIFT-spektroskopische Untersuchungen

Um die sauren Zentren des Fe/HBEA-Katalysators zu charakterisieren, wird eine umfassende in-situ DRIFT-Spektroskopie-Studie mit dem Fe/HBEA-Material und den Zeolithmaterialien durchgeführt, wobei ebenfalls Ammoniak und Wasser genutzt und bei ähnlichen Bedingungen wie in Abschnitt 4.5 beschrieben, zum Beispiel auch in Konkurrenz, adsorbiert werden.

### 5.4.1 Ergebnisse der in-situ-DRIFTS-Experimente

Die Ergebnisse der in-situ DRIFTS-Versuche (vergleiche Abschnitt 4.6.1) an den drei untersuchten Zeolithmaterialien sind in Abbildung 5-28 dargestellt.



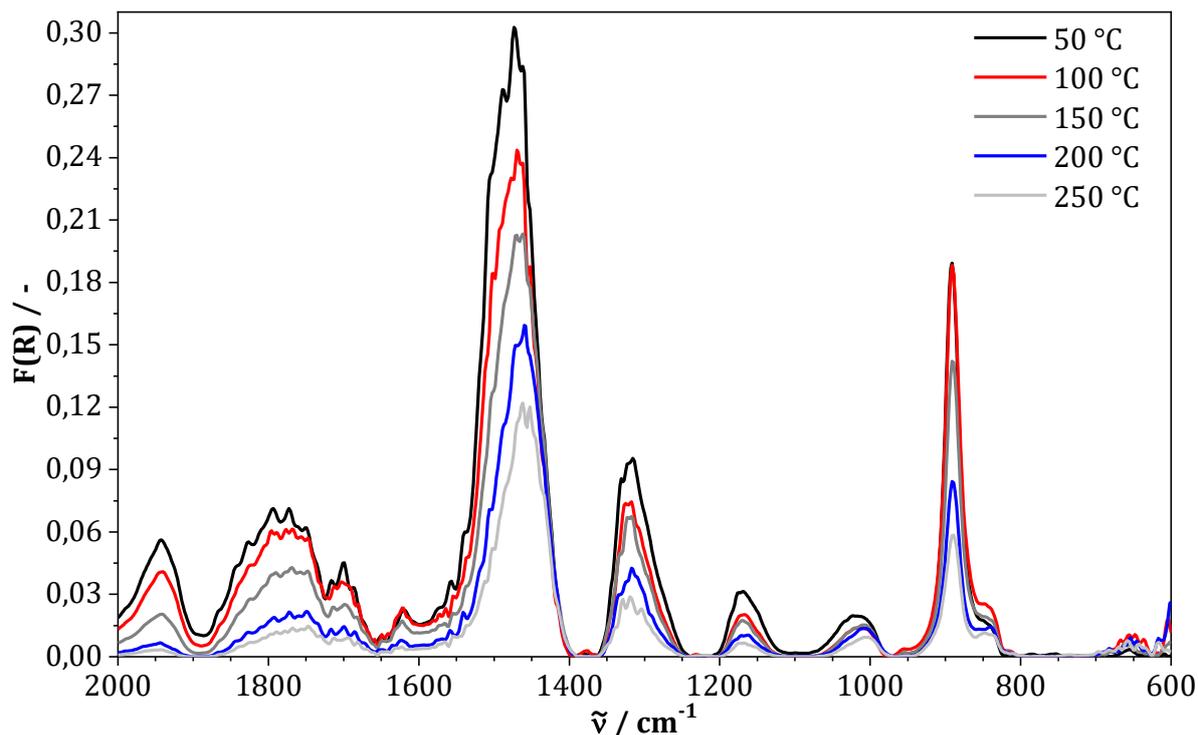
**Abbildung 5-28: In-situ DRIFT-Spektren ohne Vorbehandlung im OH-Bandenbereich der mit KBr verdünnten Zeolithproben. Die Spektren wurden bei 200 °C gemessen.**

Alle drei Zeolithe zeigen Hydroxylstretschwingungs-Banden im Wellenzahlbereich zwischen 3300 und 3800  $\text{cm}^{-1}$ . Zwischen 3750 und 3700  $\text{cm}^{-1}$  erscheint eine markante DRIFTS-Bande, welche die OH-streckende Stretschwingung des terminalen und internen Gerüsts von SiOH-Gruppen mit einer gestörten Geometrie darstellt, die eine schwachen Säurestärke aufweisen [88, 89]. Darüber hinaus zeigt der HBEA-75-Zeolith bei etwa 3740  $\text{cm}^{-1}$  eine leichte Schulter, die den Stretschwingungen der SiOH-Gruppen [90] zugeschrieben wird. Das breite Absorptionsband zwischen 3575 und 3300  $\text{cm}^{-1}$  bezieht

sich auf Streckschwingungen von überbrückten OH-Gruppen, die durch H-Brückenbindungen mit dem zeolithischen Gitter in ihrer Geometrie gestört werden [80], und ist nur in den IR-Spektren des HBEA-17,5-Zeoliths und des HBEA-75-Materials zu erkennen. Diese beiden Materialien zeigen auch eine Bande bei  $3604\text{ cm}^{-1}$ , was von stark sauren überbrückten Hydroxylgruppen hervorgerufen wird. Der HBEA-17,5-Zeolith zeigt zudem ein schwaches Signal bei etwa  $3675\text{ cm}^{-1}$  (Streckschwingung), das aus sauren OH-Gruppen entsteht, die an  $\text{Al}^{3+}$  koordiniert und am Zeolithgerüst lokalisiert sind [91, 92]. Ein weiteres Merkmal dieses Zeoliths ist das nur gering ausgebildete IR-Band bei einer Wellenzahl von  $3777\text{ cm}^{-1}$ , das auf schwach azide OH-Gruppen zurückzuführen ist, die an Aluminium im Extraframework des Zeolithgitters gebunden sind [90, 91]. Überraschenderweise zeigt der HBEA-12,5-Zeolith bei den oben genannten Wellenzahlen keine DRIFTS-Banden, mit Ausnahme des IR-Bands bei etwa  $3730\text{ cm}^{-1}$ , welches seinen Ursprung in den Streckschwingungen der Silanol-Gruppen hat. Tendenziell zeigt sich hier auch, dass die Brønstedt-Säurestärke der OH-Gruppen mit sinkender Wellenzahl im Bereich von  $3900$  bis  $3300\text{ cm}^{-1}$  größer wird.

### 5.4.2 $\text{NH}_3$ -DRIFTS-Experimente

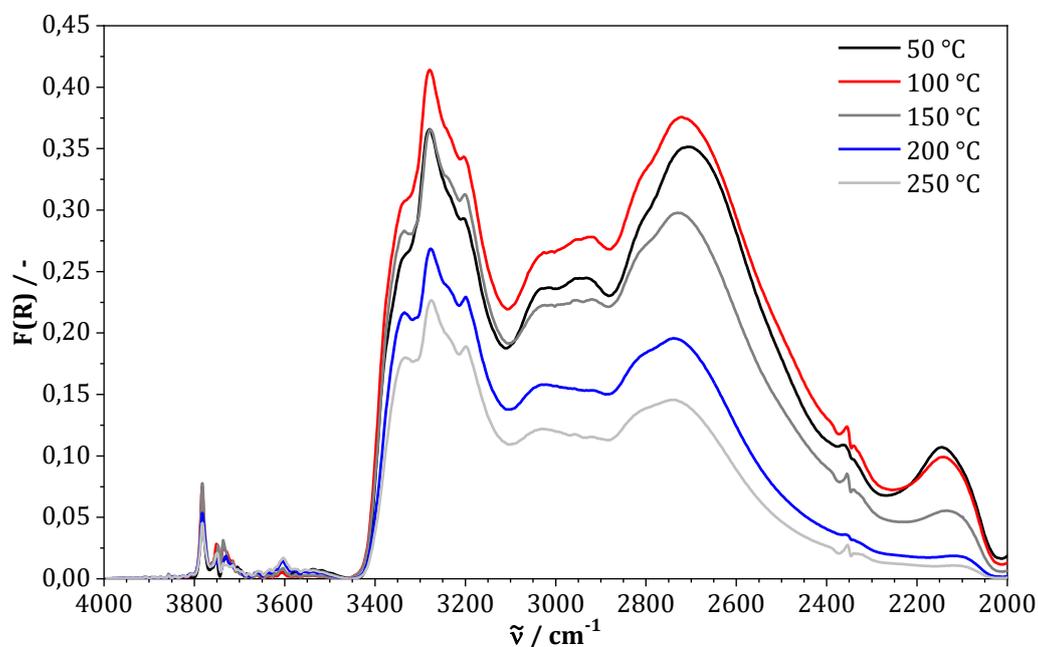
Zunächst wird bei  $50\text{ °C}$  Ammoniak am Fe/HBEA-Katalysator adsorbiert (vergleiche Abschnitt 4.6.2) und im Anschluss bei verschiedenen Temperaturen DRIFT-Spektren aufgezeichnet, welche in Abbildung 5-29 und Abbildung 5-30 dargestellt sind. Es sei an dieser Stelle darauf verwiesen, dass  $\text{NH}_3$ , welches an zeolithischen Oberflächen adsorbiert, eine Vielzahl an DRIFTS-Banden aufweist, so dass es sehr schwierig ist, jede Bande einem entsprechenden Schwingungsmodi von Ammoniak zuzuordnen. Daher wird nur eine Zuordnung der charakteristischen und mit der Literatur belegbaren Banden vorgenommen.



**Abbildung 5-29: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich  $< 2000 \text{ cm}^{-1}$  des Fe/HBEA-Katalysators nach Exposition mit 1000 vppm  $\text{NH}_3$  ( $\text{N}_2$  Balance) bei 50 °C und anschließender schrittweiser Erhöhung der Temperatur unter  $\text{N}_2$ -Fluss. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.)  $\text{N}_2$ -Fluss aufgenommen.**

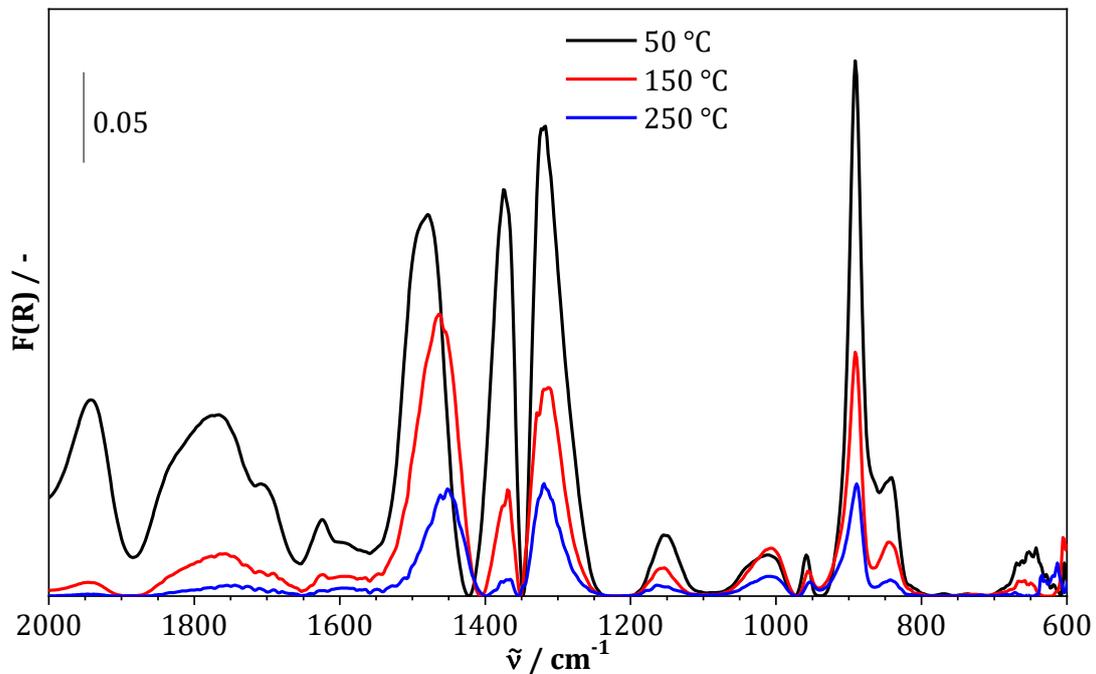
Die Bande bei  $1180 \text{ cm}^{-1}$  entsteht infolge der symmetrischen Deformationsschwingung ( $\delta_s$ ) von molekular adsorbiertem  $\text{NH}_3$  an einem Oberflächensauerstoff ( $\text{O}^{2-}$ ) [54, 93]. Die Bindung erfolgt dabei über ein Wasserstoffatom des Ammoniaks mit der genannten Oberflächengruppe, welche als Lewis-Basen-Zentrum fungiert [8]. Ein Teil der Intensität der Bande bei  $1180 \text{ cm}^{-1}$ , welche auch beim HBEA-12,5-Zeolith gefunden wird (siehe Abbildung 5-31) kann allerdings auch von an  $\text{Fe}^{3+}$  koordiniertem  $\text{NH}_3$  stammen [94]. Die DRIFTS-Bande bei  $1330 \text{ cm}^{-1}$  geht ebenfalls auf molekular adsorbiertes Ammoniak zurück, konkret auf die symmetrischen Deformationsschwingungen des Ammoniaks, welches über das Stickstoffatom an ein  $\text{Al}^{3+}$  koordiniert ist. Das Metallion an der Zeolithoberfläche wirkt dabei als Lewis-Säure-Zentrum [22, 54]. Die korrespondierende asymmetrische Deformationsschwingung ( $\delta_{AS}$ ) von molekular adsorbiertem  $\text{NH}_3$  kann als Schulter bei  $1630 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden und ist in der Literatur sehr gut belegt [8, 22, 54, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99]. Auch für die breite Bande mit den temperaturabhängigen Maxima zwischen  $1460$  und  $1480 \text{ cm}^{-1}$  finden sich in der Literatur zahlreiche Belege, dass es sich dabei um die  $\delta_{AS}$  der Ammoniumspezies handelt [8, 22, 47, 54, 94, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105]. Dabei wird das  $\text{NH}_3$  durch den Wasserstoff einer OH-Gruppe an

der Oberfläche protoniert. Eine weitere  $\text{NH}_4^+$ -Bande tritt bei  $1700\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_s$ ) auf [93, 99, 100]. Rein formal findet bei dieser symmetrischen Deformationsschwingung keine Änderung des Dipolmoments statt, weswegen dieser Schwingungsmodus nicht IR-aktiv ist. Das Auftreten dieser, wenn auch nur schwach ausgebildeten, Bande deutet darauf hin, dass infolge der Wasserstoffbindung die Symmetrie der resultierenden Ammoniumspezies gestört ist und dadurch eine Änderung des Dipolmoments bei dieser Deformationsschwingung induziert wird [100]. Die scharfe Bande samt Schulter bei ca.  $890\text{ cm}^{-1}$  beziehungsweise  $840\text{ cm}^{-1}$  (Schulter) ist die asymmetrische Deformationsschwingung von OH-Gruppen, welche an den Al-Ionen des Zeolith-Gitters koordiniert sind [101, 102]. Nach Russell [103] bildet sich diese Bande schmaler und intensiver aus, wenn Ammoniak an der Oberfläche des Zeoliths präsent ist, wodurch die Gitterschwingung des Zeoliths weniger gestört wird – sowohl im hydratisierten als auch im nichthydratisierten Zustand. Die Banden bei  $1950$  und  $2150\text{ cm}^{-1}$ , welche in jedem der Zeolithspektren auftreten, sind wahrscheinlich Kombinationsschwingungen von gestörtem  $\text{NH}_4^+$  [103, 104], wobei unklar ist, welche Schwingungsart an dieser Bande teilnimmt. Andererseits wurde in einer von Teunissen et al. [59] durchgeführten DFT-Studie die DRIFTS-Bande bei  $2150\text{ cm}^{-1}$  Ammoniak zugeordnet, das molekular an einer Ammoniumspezies mit an einen freien Wasserstoff des Ammoniums koordiniertem Stickstoff adsorbiert ist.

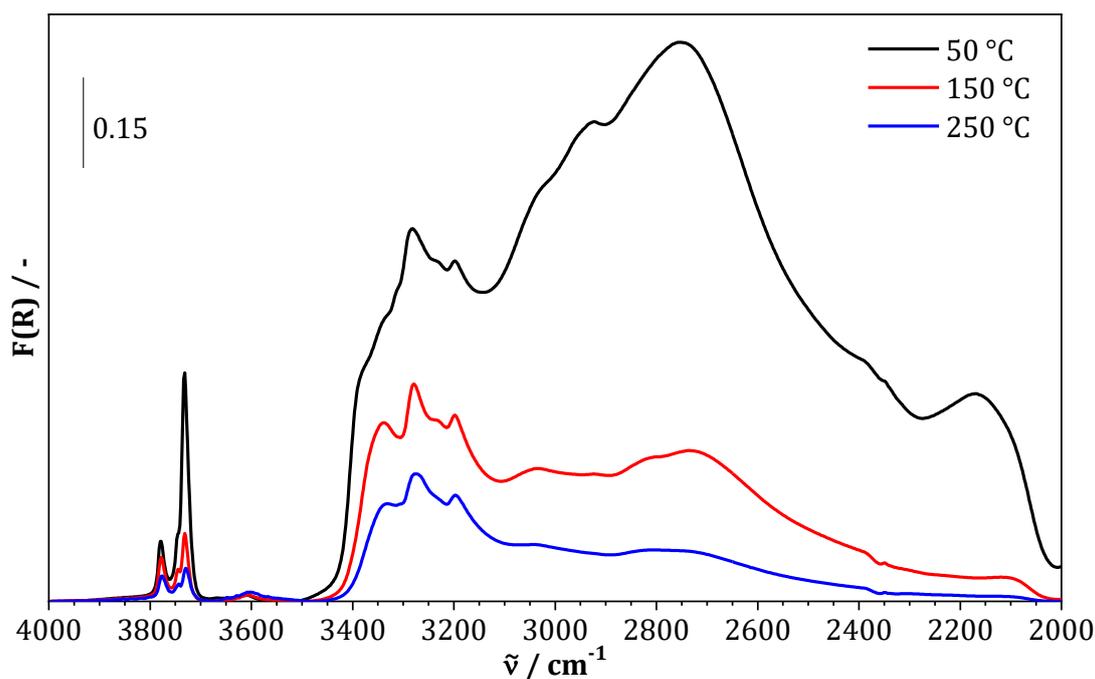


**Abbildung 5-30: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich zwischen  $4000$  und  $2000\text{ cm}^{-1}$  des Fe/HBEA-Katalysators nach Exposition mit  $1000\text{ vppm NH}_3$  ( $\text{N}_2$  Balance) bei  $50\text{ °C}$  und anschließender schrittweiser Erhöhung der Temperatur unter  $\text{N}_2$ -Fluss. DRIFT-Spektren sind in  $500\text{ ml/min}$  (i. N.)  $\text{N}_2$ -Fluss aufgenommen.**

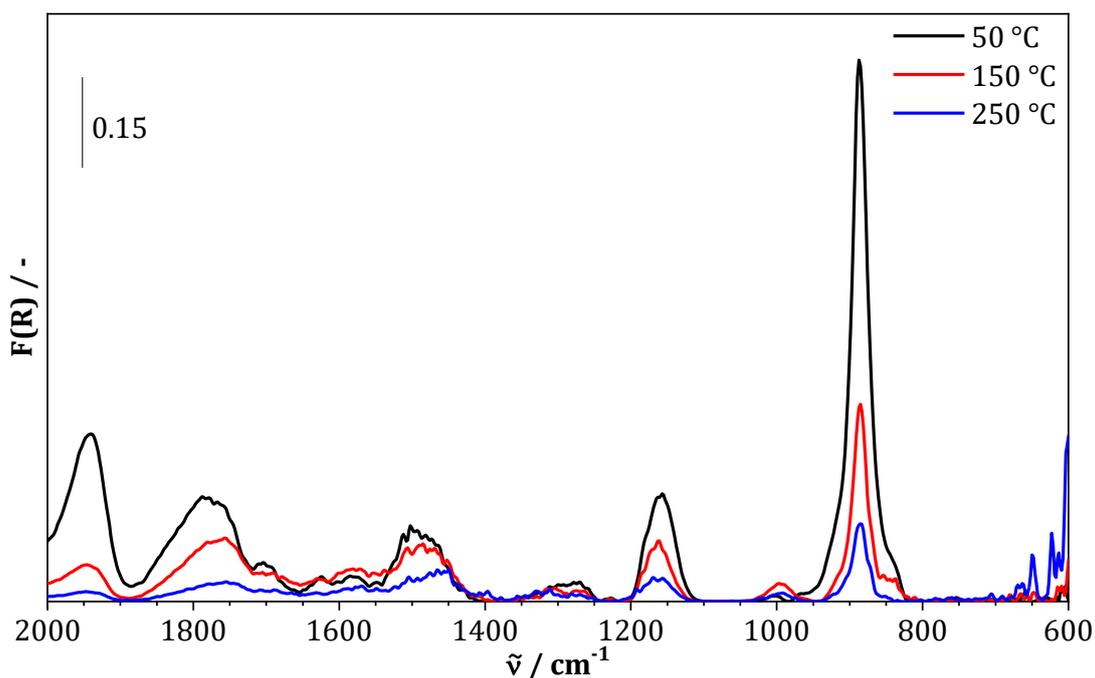
Die Bandenzuordnung im Wellenzahlbereich zwischen 2000 und 4000  $\text{cm}^{-1}$  (siehe Abbildung 5-30) gestaltet sich wegen zum Teil widersprüchlicher Angaben in der Literatur schwieriger, da hier die sehr intensiven und breiten Banden der  $\text{NH}_x$ -Streckschwingungen auftreten und stark überlagern. Um eine möglichst exakte Bandenzuordnung zu realisieren, wird dieser Wellenzahlbereich erst bei den reinen Zeolithmaterialien mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen näher betrachtet. Die entsprechenden DRIFT-Spektren sind in Abbildung 5-31 und Abbildung 5-32 für den HBEA-12,5-Zeolith, in Abbildung 5-33 und Abbildung 5-34, für den HBEA-17,5-Zeolith sowie Abbildung 5-35 und Abbildung 5-36 für den HBEA-75-Zeolith dargestellt. Dabei zeigen sich zunächst keine signifikanten Unterschiede in Form von Vorhandensein unterschiedlicher Banden im DRIFT-Spektrum des HBEA-12,5-Zeoliths gegenüber dem des Fe/HBEA-Katalysators.



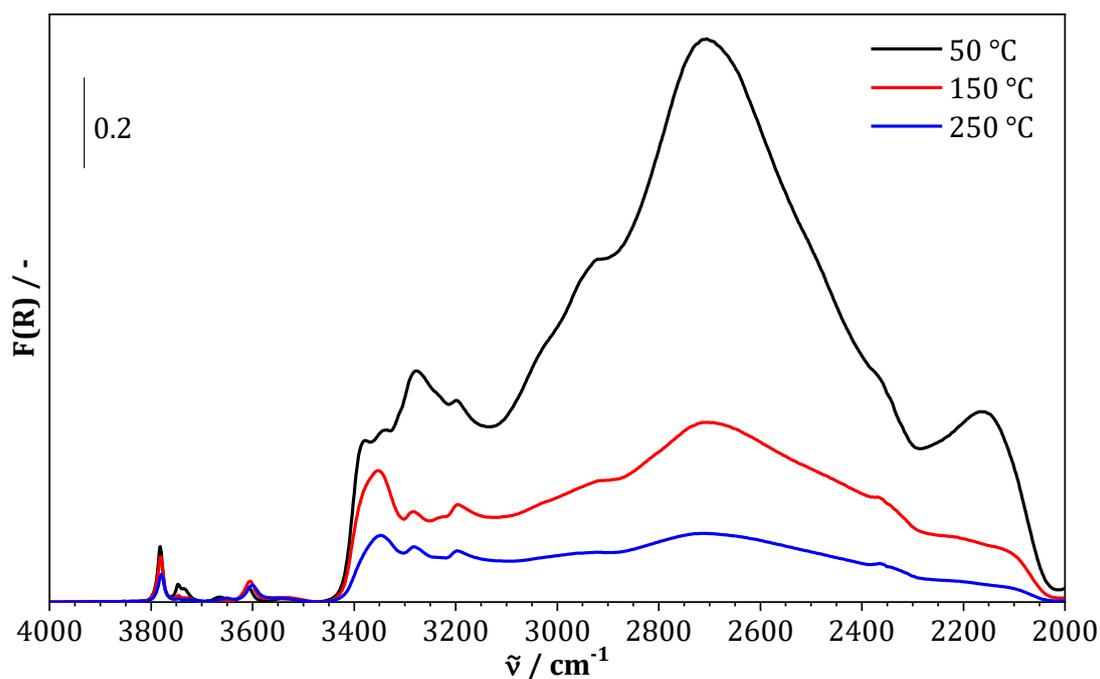
**Abbildung 5-31: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich  $< 2000 \text{ cm}^{-1}$  des HBEA-12,5-Zeoliths nach Exposition mit 1000 vppm  $\text{NH}_3$  ( $\text{N}_2$  Balance) bei 50 °C und anschließender schrittweiser Erhöhung der Temperatur in  $\text{N}_2$ -Fluss. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.)  $\text{N}_2$ -Fluss aufgenommen.**



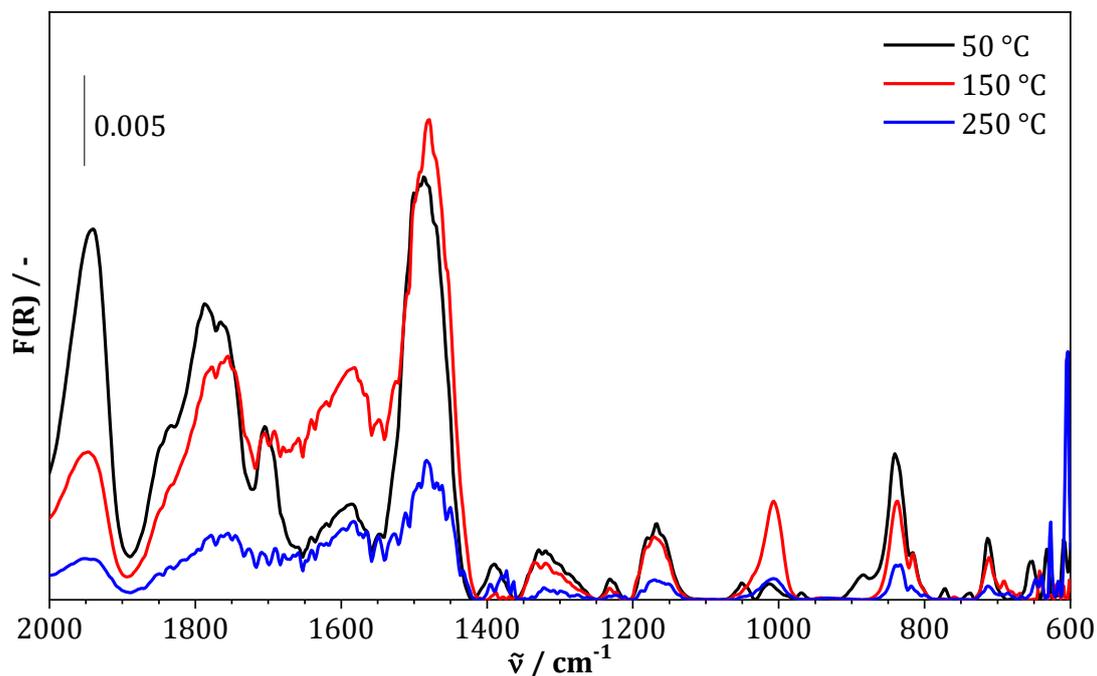
**Abbildung 5-32: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich zwischen 4000 und 2000  $\text{cm}^{-1}$  des HBEA-12,5-Zeoliths nach Exposition mit 1000 vppm  $\text{NH}_3$  ( $\text{N}_2$  Balance) bei 50 °C und anschließender schrittweiser Erhöhung der Temperatur in  $\text{N}_2$ -Fluss. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.)  $\text{N}_2$ -Fluss aufgenommen.**



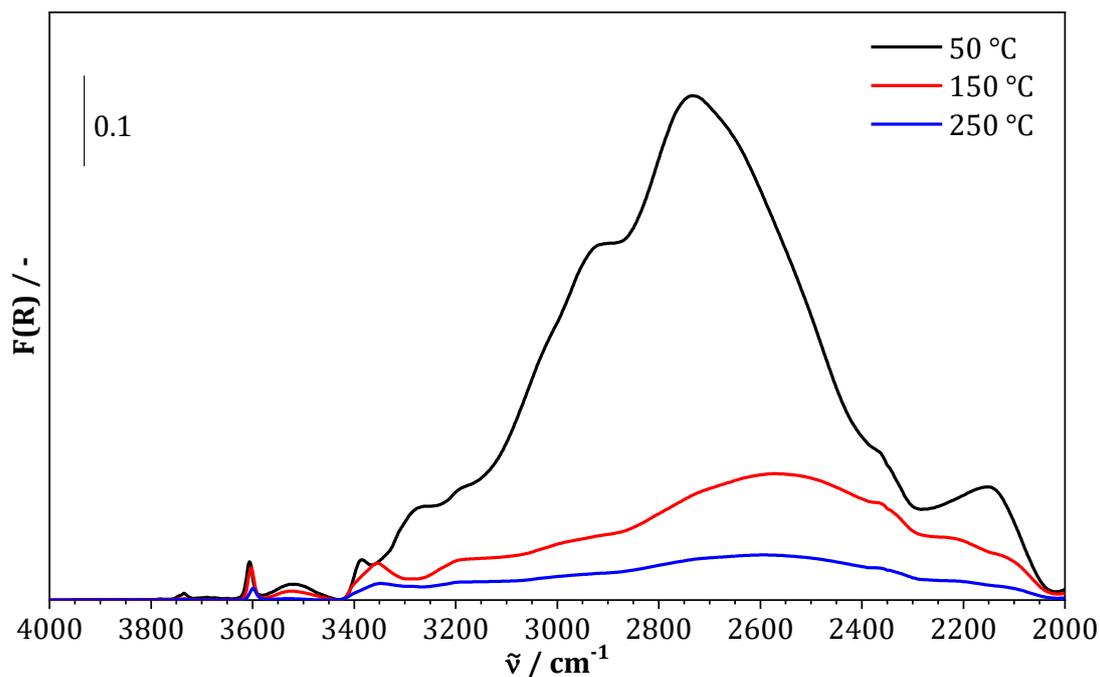
**Abbildung 5-33: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich  $< 2000 \text{ cm}^{-1}$  des HBEA-17,5-Zeoliths nach Exposition mit 1000 vppm  $\text{NH}_3$  ( $\text{N}_2$  Balance) bei 50 °C und anschließender schrittweiser Erhöhung der Temperatur in  $\text{N}_2$ -Fluss. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.)  $\text{N}_2$ -Fluss aufgenommen.**



**Abbildung 5-34: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich zwischen 4000 und 2000  $\text{cm}^{-1}$  des HBEA-17,5-Zeoliths nach Exposition mit 1000 vppm  $\text{NH}_3$  ( $\text{N}_2$  Balance) bei 50 °C und anschließender schrittweiser Erhöhung der Temperatur in  $\text{N}_2$ -Fluss. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.)  $\text{N}_2$ -Fluss aufgenommen.**



**Abbildung 5-35: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich  $< 2000 \text{ cm}^{-1}$  des HBEA-75-Zeoliths nach Exposition mit 1000 vppm  $\text{NH}_3$  ( $\text{N}_2$  Balance) bei 50 °C und anschließender schrittweiser Erhöhung der Temperatur in  $\text{N}_2$ -Fluss. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.)  $\text{N}_2$ -Fluss aufgenommen.**



**Abbildung 5-36: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich zwischen 4000 und 2000  $\text{cm}^{-1}$  des HBEA-75-Zeoliths nach Exposition mit 1000 vppm  $\text{NH}_3$  ( $\text{N}_2$  Balance) bei 50 °C und anschließender schrittweiser Erhöhung der Temperatur in  $\text{N}_2$ -Fluss. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.)  $\text{N}_2$ -Fluss aufgenommen.**

Prinzipiell sind in den entsprechenden Spektren der Zeolithe mit geringerem Al-Gehalt im Kristallgitter (HBEA-17,5-Zeolith und HBEA-75-Zeolith) dieselben DRIFTS-Banden wie beim Fe/HBEA-Katalysator respektive HBEA-12,5-Zeolith vorhanden, wenn auch mit teils deutlichen Unterschieden in deren Ausprägungen zwischen den einzelnen Zeolithen. Beim HBEA-12,5-Zeolithen (Abbildung 5-31) zeigt sich bei circa  $1380 \text{ cm}^{-1}$  eine Bande, welche bei den anderen Materialien nicht zu beobachten ist. Diese Bande nimmt mit steigender Temperatur relativ stark ab, was darauf schließen lässt, dass es sich um eine weniger temperaturstabile Ammoniakspezies, welche an Aluminium koordiniert ist, handelt, die anscheinend nur an der Oberfläche des Al-reichsten HBEA-12,5-Zeoliths in relativ großen Mengen entsteht. Allerdings finden sich in der Literatur keine Hinweise auf eine entsprechende Oberflächengruppe. Die Bande bei  $1180 \text{ cm}^{-1}$  ist, wie bereits weiter oben zugeordnet, auf Ammoniak, welches molekular gebunden an  $\text{O}^{2-}$  vorliegt, zurückzuführen. Sie tritt auch bei den Zeolithen mit anderen Aluminiumgehalten auf und zeigt auch dort das gleiche Verhalten bei höheren Temperaturen. Dahingehend ist die Bande bei  $1480 \text{ cm}^{-1}$ , welche der  $\text{NH}_4^+$ -Spezies zugeordnet werden kann, bei den HBEA-17,5-Zeolithen und der HBEA-75-Probe nicht so intensiv ausgeprägt beziehungsweise zu  $1500 \text{ cm}^{-1}$  verschoben. Eine Abnahme der Intensität dieser Bande ist bei den genannten Materialien erst im DRIFT-Spektrum, welches bei  $250 \text{ °C}$  aufgenommen wurden, zu

erkennen. Lediglich im Spektrum des HBEA-12,5-Zeoliths nimmt die Intensität der Bande bei  $1480\text{ cm}^{-1}$  bereits unter bei  $150\text{ °C}$  deutlich ab. Zudem lässt sich eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu etwa  $1425\text{ cm}^{-1}$  beobachten. Bei dieser Wellenzahl zeigt laut Ramis [49] die NH-Deformation der Imidgruppe eine Bande an SCR-Katalysatormaterialien ( $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO-TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ ). Eine ähnliche Tendenz lässt sich auch im entsprechenden DRIFT-Spektrum des HBEA-17,5-Zeoliths erkennen (siehe Abbildung 5-33). Die asymmetrische Deformationsschwingung von Ammoniak an Lewis-Zentren ( $\tilde{\nu} = 1630\text{ cm}^{-1}$ ) zeigt sich am deutlichsten am HBEA-12,5-Zeolithen und nimmt mit steigendem Si/Al-Verhältnis ab; bei der HBEA-17,5-Probe (Abbildung 5-34) ist diese lediglich nur noch als Schulter zu erkennen, während am HBEA-75-Zeolithen diese Schwingungsform nicht im DRIFT-Spektrum (Abbildung 5-35) erkennbar ist. Allerdings kann eine Überlagerung dieser Bande durch das Absorptionssignal der asymmetrischen Deformationsschwingung der Ammoniumspezies nicht ausgeschlossen werden. Die symmetrische Deformations-schwingung des molekular an  $\text{Al}^{3+}$  adsorbierten  $\text{NH}_3$  zeigt sich in allen DRIFT-Spektren der Zeolithe mit einer relativ hohen Temperaturstabilität, da diese auch noch bei  $250\text{ °C}$  sichtbar sind. Analog zu dem Fe/HBEA-Katalysator zeigen sich auch in den DRIFT-Spektren der Zeolithmaterialien bei  $\tilde{\nu} = 1700\text{ cm}^{-1}$  die eigentlich IR-verbotenen symmetrischen Deformationsschwingung der  $\text{NH}_4^+$ -Oberflächenspezies, welche eine geringe Temperaturstabilität aufweist, da sie bei  $150\text{ °C}$  bereits deutlich an Intensität verloren hat. Weiterhin zeigen sich die Kombinationsschwingungen bei  $1950$  und  $2150\text{ cm}^{-1}$ , welche von Ammoniumionen an der Oberfläche hervorgerufen werden, und die durch die  $\text{NH}_3$ -Adsorption herbeigeführten OH-Schwingungen bei etwa  $950\text{ cm}^{-1}$  mit analogem Verhalten hinsichtlich der Entwicklung bei Temperaturerhöhungen.

Mit Hilfe von Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Simulationen zur Wechselwirkung von  $\text{NH}_4^+$  mit verschiedenen Zeolithen [59] wurden die DRIFTS-Banden im Streckschwingungsbereich der Ammoniumspezies berechnet. Gemäß dieser Studie kann Ammoniak auf der Oberfläche des Zeoliths über ein, zwei oder drei Wasserstoffatomen koordinieren. Außerdem kann das Ammoniak an einer Ammonium-Oberflächengruppe adsorbieren.

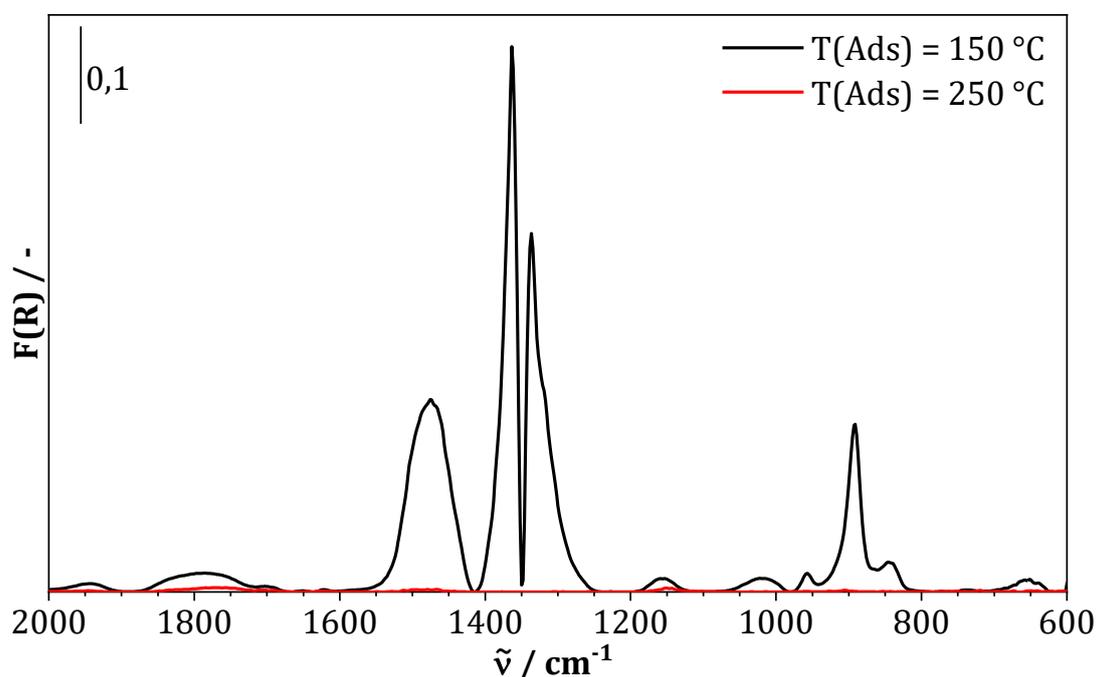
Demnach weisen die zweifach gebundenen Ammoniumionen bei circa  $2740\text{ cm}^{-1}$  eine intensive Bande auf, die in den DRIFT-Spektren der drei HBEA-Proben zu finden ist. Diese Spezies beginnen bei  $150\text{ °C}$  zu verschwinden und zeigen somit eine geringere Temperaturstabilität an. Das über drei Wasserstoffatome koordinierte Ammonium zeigt DRIFTS-Bande bei Wellenzahlen von  $3100$ ,  $3140$  (zusammen mit der einfach koordinierten  $\text{NH}_4^+$ -Spezies) und  $3475\text{ cm}^{-1}$  [59]. Diese Signale sind aufgrund der

intensiven und breiten Banden in den aufgenommenen Spektren aber nicht hinreichend genau aufgelöst, und können daher nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Allerdings legen die DRIFT-Spektren des HBEA-17,5- und HBEA-75-Zeoliths diese Zuordnung nahe. Zudem können die Banden auch bei 250 °C auftreten, was auf eine stärkere thermische Stabilität dieser  $\text{NH}_4^+$ -Spezies hinweisen würde. Es ist jedoch nicht völlig auszuschließen, dass Spuren von Wasser während der Messungen in das DRIFT-Spektrometer eingedrungen sind und die Zeolithoberfläche wieder hydroxylieren, obwohl die typische DRIFTS-Bande von  $\text{H}_2\text{O}$ , die durch die Deformations-schwingung bei etwa  $1620\text{ cm}^{-1}$  verursacht wird, in den DRIFT-Spektren nicht erkennbar ist. Fermi-Resonanz aufgrund des Obertons der  $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_{3(\text{ads})})$ -Schwingung findet sich bei  $3223$  und  $3180\text{ cm}^{-1}$  [49]. Dehnungsschwingungen von an  $\text{Al}^{3+}$  molekular adsorbiertem Ammoniak treten auch bei  $3290\text{ cm}^{-1}$  und bei  $3340\text{ cm}^{-1}$  als Schulter auf [95]. Diese Spezies zeigt eine höhere Temperaturstabilität, da die entsprechenden Banden auch bei  $250\text{ °C}$  noch deutlich beobachtbar sind. In Tabelle 5-8 ist die eben beschriebene Zuordnung der Banden der  $\text{NH}_3$ - und  $\text{NH}_4^+$ -Adsorbate nochmals zusammengefasst.

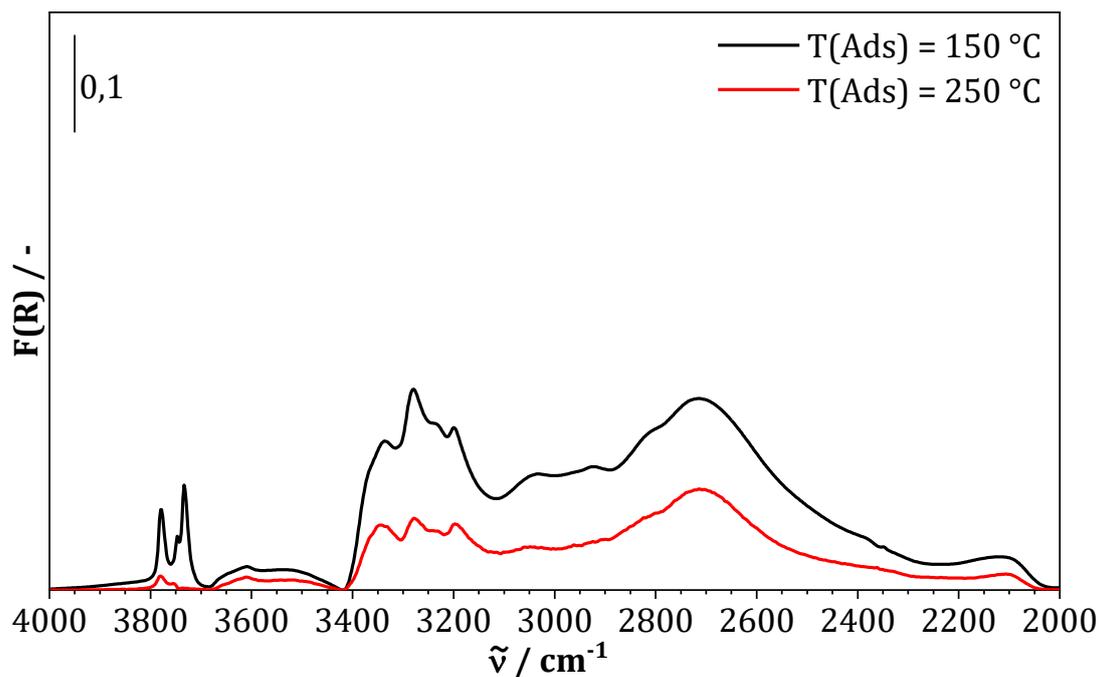
**Tabelle 5-8: Zugeordnete Schwingungsmodi der NH<sub>3</sub>- und NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Spezies (ohne Amide) an den untersuchten Zeolithoberflächen. Die Zuordnung der Bande bei 1425 cm<sup>-1</sup> ist wegen der intensiven Bande in den Zeolithspektren mit aufgeführt.**

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Modi	Spezies	Referenz
1180	symmetrische Deformationsschwingung	NH <sub>3</sub> an O <sup>2-</sup> und/oder Fe <sup>3+</sup>	[54, 93]
1330	symmetrische Deformationsschwingung	NH <sub>3</sub> an Al <sup>3+</sup>	[22, 54]
1425	asymmetrische Deformationsschwingung	NH an Al <sup>3+</sup>	[49]
1480	asymmetrische Deformationsschwingung	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> an OH	[8, 22, 47, 54, 94, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105]
1630	asymmetrische Deformationsschwingung	NH <sub>3</sub> an O <sup>2-</sup> und Al <sup>3+</sup>	[8, 22, 54, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99]
1700	symmetrische Deformationsschwingung (eigentlich IR-verboten)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> an OH	[93, 99, 100]
1950/ 2150	Kombinationsschwingung NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	molekular adsorbiertes NH <sub>3</sub> an einer NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - Spezies	[59, 103, 104]
2740	Streckschwingung	zweifach koordiniertes NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	[59]
3100/ 3140/ 3475	Streckschwingung	dreifach koordiniertes NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	[59]
3223/ 3180	Deformationsschwingung (Oberton) von $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	NH <sub>3</sub> an O <sup>2-</sup> und Al <sup>3+</sup>	[49]
3340/ 3280	Streckschwingung	NH <sub>3</sub> an Al <sup>3+</sup>	[95]

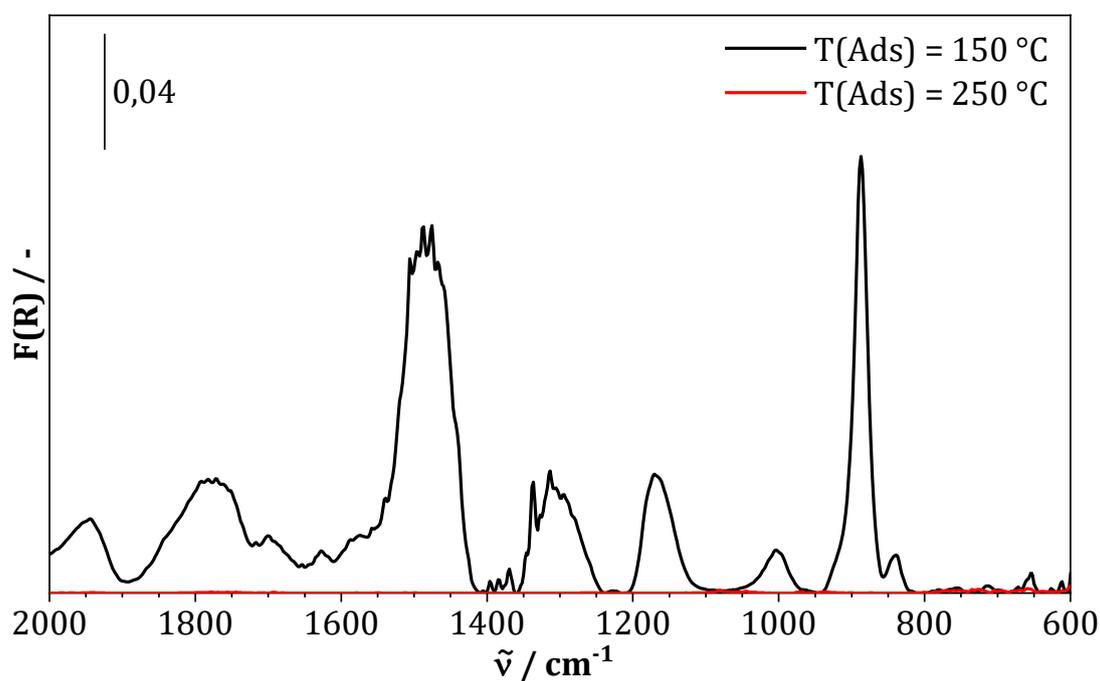
Analog zu den TPD-Versuchen wird auch im Rahmen der DRIFTS-Experimente an den reinen Zeolithmaterialien  $\text{NH}_3$  bei höheren Temperaturen adsorbiert und nach der Spülphase die Temperatur auf  $50^\circ\text{C}$  abgesenkt, um die Entwicklung der charakteristischen Banden besser beobachten zu können. Durch die Temperaturabsenkung können die Banden der temperaturstabilen  $\text{NH}_x$  leichter identifiziert werden, da sie sich in ihren Intensitäten nur geringfügig ändern sollten. Die aufgezeichneten Spektren sind in Abbildung 5-37 und Abbildung 5-38 für den HBEA-12,5-Zeolithen, in Abbildung 5-39 und Abbildung 5-40 für den HBEA-17,5-Zeolithen sowie in Abbildung 5-41 und Abbildung 5-42 für den HBEA-75-Zeolithen dargestellt.



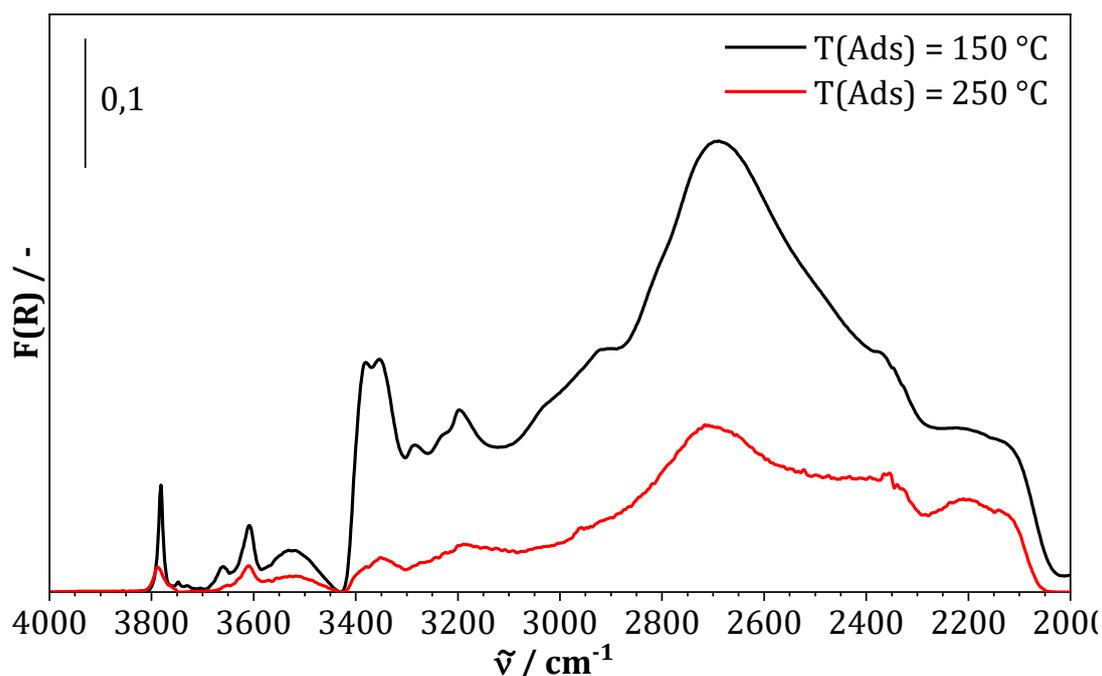
**Abbildung 5-37: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich  $< 2000\text{ cm}^{-1}$  des HBEA-12,5-Zeoliths bei  $50^\circ\text{C}$  nach  $\text{NH}_3$ -Exposition mit  $1000\text{ vppm NH}_3$  ( $\text{N}_2$  Balance) bei  $150$  und  $250^\circ\text{C}$ . DRIFT-Spektren sind in  $500\text{ ml/min}$  (i. N.)  $\text{N}_2$ -Fluss aufgenommen.**



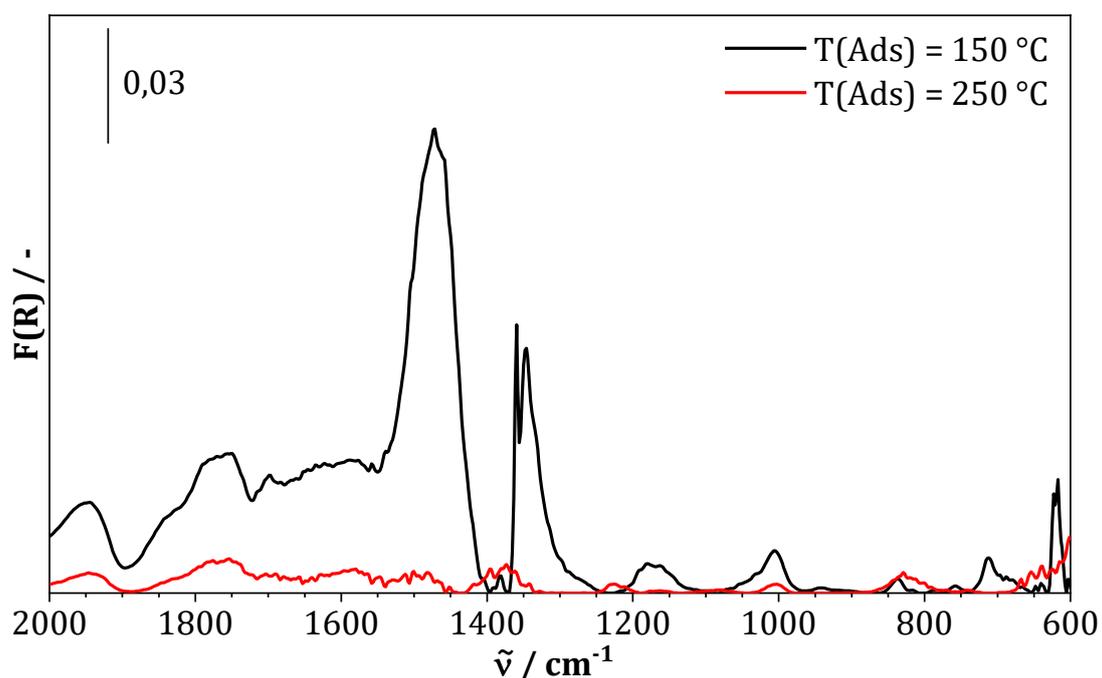
**Abbildung 5-38: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich von 4000 bis 2000  $\text{cm}^{-1}$  des HBEA-12,5-Zeoliths bei 50 °C nach  $\text{NH}_3$ -Exposition mit 1000 vppm  $\text{NH}_3$  ( $\text{N}_2$  Balance) bei 150 und 250 °C. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.)  $\text{N}_2$ -Fluss aufgenommen.**



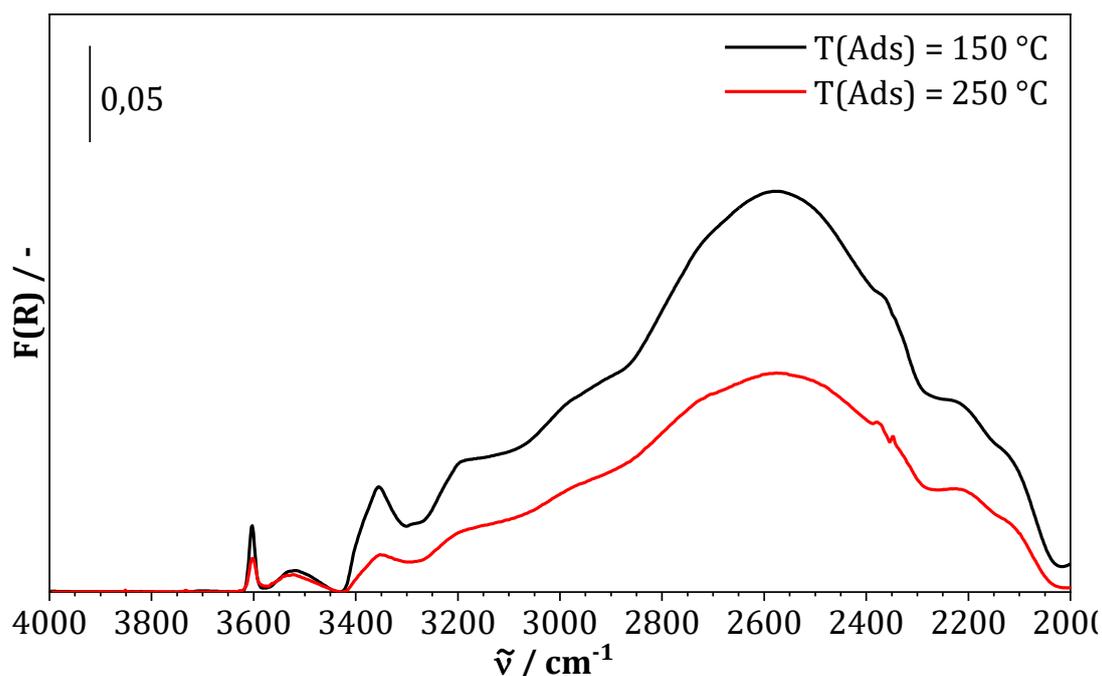
**Abbildung 5-39: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich  $< 2000\text{ cm}^{-1}$  des HBEA-17,5-Zeoliths bei 50 °C nach  $\text{NH}_3$ -Exposition mit 1000 vppm  $\text{NH}_3$  ( $\text{N}_2$  Balance) bei 150 und 250 °C. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.)  $\text{N}_2$ -Fluss aufgenommen.**



**Abbildung 5-40: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich von 4000 bis 2000  $\text{cm}^{-1}$  des HBEA-17,5-Zeoliths bei 50 °C nach  $\text{NH}_3$ -Exposition mit 1000 vppm  $\text{NH}_3$  ( $\text{N}_2$  Balance) bei 150 und 250 °C. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.)  $\text{N}_2$ -Fluss aufgenommen.**



**Abbildung 5-41: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich  $< 2000\text{ } \text{cm}^{-1}$  des HBEA-75-Zeoliths bei 50 °C nach  $\text{NH}_3$ -Exposition mit 1000 vppm  $\text{NH}_3$  ( $\text{N}_2$  Balance) bei 150 und 250 °C. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.)  $\text{N}_2$ -Fluss aufgenommen.**

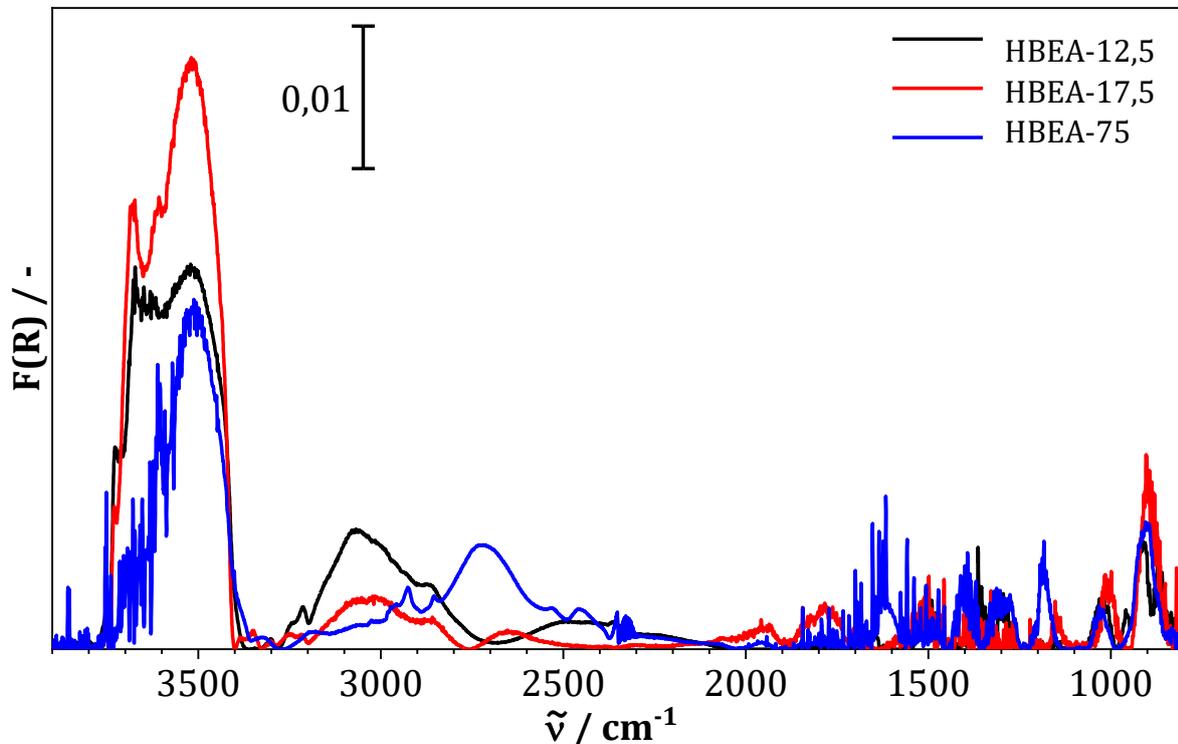


**Abbildung 5-42: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich von 4000 bis 2000  $\text{cm}^{-1}$  des HBEA-75-Zeoliths bei 50 °C nach  $\text{NH}_3$ -Exposition mit 1000 vppm  $\text{NH}_3$  ( $\text{N}_2$  Balance) bei 150 und 250 °C. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.)  $\text{N}_2$ -Fluss aufgenommen.**

Bei der HBEA-12,5-Probe zeigen sich im Wellenzahlbereich unterhalb von 2000  $\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 5-37) DRIFTS-Banden bei etwa 1470, 1380, 1330, 1180 und 1000  $\text{cm}^{-1}$  auch bei der Adsorption von  $\text{NH}_3$  bei 150 °C noch relativ intensiv, wohingegen die asymmetrische Deformationsschwingung von  $\text{NH}_3$  an  $\text{Al}^{3+}$  sowie  $\text{O}^{2-}$  bei 1630  $\text{cm}^{-1}$  nicht so stark im IR-Spektrum ausgeprägt ist. Generell ist festzustellen, dass sich die Banden im Wellenzahlbereich unterhalb von 2000  $\text{cm}^{-1}$  bei einer  $\text{NH}_3$ -Expositionstemperatur von 250 °C nur noch mit vernachlässigbarer Intensität im DRIFT-Spektrum zu beobachten sind. Dies wird primär mit der Tatsache zusammenhängen, dass die Zeolithoberfläche wegen der Desorption der Adsorbate nicht mehr so stark mit  $\text{NH}_3$  belegt ist. Aus diesem Grund zeigen sich nur die relativ intensiven Schwingungsbanden bei höheren Adsorptionstemperaturen. Die aufgezeichneten Spektren nach  $\text{NH}_3$ -Exposition bei 150 und 250 °C sind denen, welche ausgehend von der  $\text{NH}_3$ -Adsorption bei 50 °C und anschließender Temperaturerhöhung gemessen wurden, im Wellenzahlbereich oberhalb von 2000  $\text{cm}^{-1}$  sehr ähnlich. Dementsprechend nimmt die Bandenintensität bei den Wellenzahlen 2150 und ca. 2750  $\text{cm}^{-1}$  mit höherer Expositionstemperatur von  $\text{NH}_3$  ab. Allerdings zeigen die Banden bei 2750  $\text{cm}^{-1}$  in ihrer relativen Intensität eine stärkere Ausprägung. Demgegenüber steht die Bande bei etwa 3270  $\text{cm}^{-1}$ , welche in diesen Experimenten eine schwächere relative Intensität aufweist. Dies ist insbesondere beim

DRIFT-Spektrum nach Ammoniak-sättigung bei 250 °C zu erkennen. Auch die Bande bei ca. 3780 cm<sup>-1</sup>, welche die Streckschwingung von NH<sub>3</sub> an Hydroxylgruppen repräsentiert, ist an diesem Versuchspunkt schwächer ausgeprägt, während die benachbarte Bande bei 3725 cm<sup>-1</sup> sich gar nicht erst im Spektrum zeigt. Dies deutet daraufhin, dass Ammoniak, welches an OH-Gruppen gebunden ist, weniger temperaturstabil ist, sodass sich diese Oberflächenspezies bei einer Adsorptionstemperatur von 250 °C nicht ausbilden kann. Die beschriebenen Effekte beim HBEA-12,5-Zeolithen lassen sich in ähnlicher Form auch beim HBEA-17,5-Material (siehe Abbildung 5-39 und Abbildung 5-40) finden. Allerdings sind die Unterschiede im Wellenzahlbereich 3400 bis 3100 cm<sup>-1</sup> noch etwas deutlicher zu erkennen als bei den DRIFTS-Experimenten mit Ammoniak, bei denen ausgehend von der Sättigungstemperatur (50 °C) die Temperatur schrittweise bis auf 250 °C erhöht wird (Abbildung 5-33). Insbesondere die Bande bei 3340 cm<sup>-1</sup> zeigt bei einer NH<sub>3</sub>-Expositionstemperatur von 150 °C ein anderes Erscheinungsbild in Form eines Doppelpeaks beziehungsweise erscheint nicht mehr so intensiv, nachdem Ammoniak bei 250 °C adsorbiert wurde. Eine abnehmende Intensität mit steigender Sättigungstemperatur lässt sich auch bei etwa 3200 cm<sup>-1</sup> beobachten. Bei der HBEA-75-Probe (Abbildung 5-41 und Abbildung 5-42) sind die Unterschiede der DRIFT-Spektren insbesondere im Schwingungsbandenbereich gegenüber der anfänglich beschriebenen experimentellen Prozedur noch deutlicher (vergleiche Abbildung 5-35 und Abbildung 5-36). So bildet sich bei einer Adsorptionstemperatur von 250 °C lediglich eine Bande bei etwa 3370 cm<sup>-1</sup> aus. Weiterhin lässt sich nach Ammoniakbehandlung bei 250 °C rein formal eine Bandenverschiebung von 2750 cm<sup>-1</sup> zu etwa 2520 cm<sup>-1</sup> beobachten, welche sich nach NH<sub>3</sub>-Beladung bei 50 und 150 °C zeigt. Ein weiterer Unterschied in den DRIFT-Spektren lässt sich an der Bande bei circa 2150 cm<sup>-1</sup> finden. Diese ist bei der höchsten Sättigungstemperatur nur noch als Schulter erkennbar, wohingegen mit steigender Beladungstemperatur eine neue Bande bei einer Wellenzahl von etwa 2240 cm<sup>-1</sup> in den entsprechenden Spektren sichtbar wird. Diese Bande und ihre Temperaturabhängigkeit lassen sich auch im Ansatz bei den anderen DRIFT-Spektren der untersuchten Zeolithmaterialien erkennen. Im Wellenzahlbereich unterhalb von 2000 cm<sup>-1</sup> der DRIFT-Spektren von des HBEA-17,5-Zeolith und de HBEA-75-Probe lassen sich, abgesehen von der Tatsache, dass nach der Ammoniakbehandlung bei 250 °C keine Banden im entsprechenden Wellenzahlbereich erkennbar sind, keine weiteren Auffälligkeiten oder Unterschiede gegenüber den Spektren, welche in Abbildung 5-33 bis Abbildung 5-36 gezeigt sind, feststellen.

Die aufgezeichneten DRIFT-Spektren nach  $\text{NH}_3$ -Sättigung bei 450 °C sind für die drei untersuchten Zeolithe in Abbildung 5-43 dargestellt. Diese Prozedur wurde durchgeführt um die  $\text{NH}_3$ -Spezies zu identifizieren, welche in den TPD-Versuchen erst bei Temperaturen von mehr als 400 °C desorbieren (siehe Abbildung 5-10).



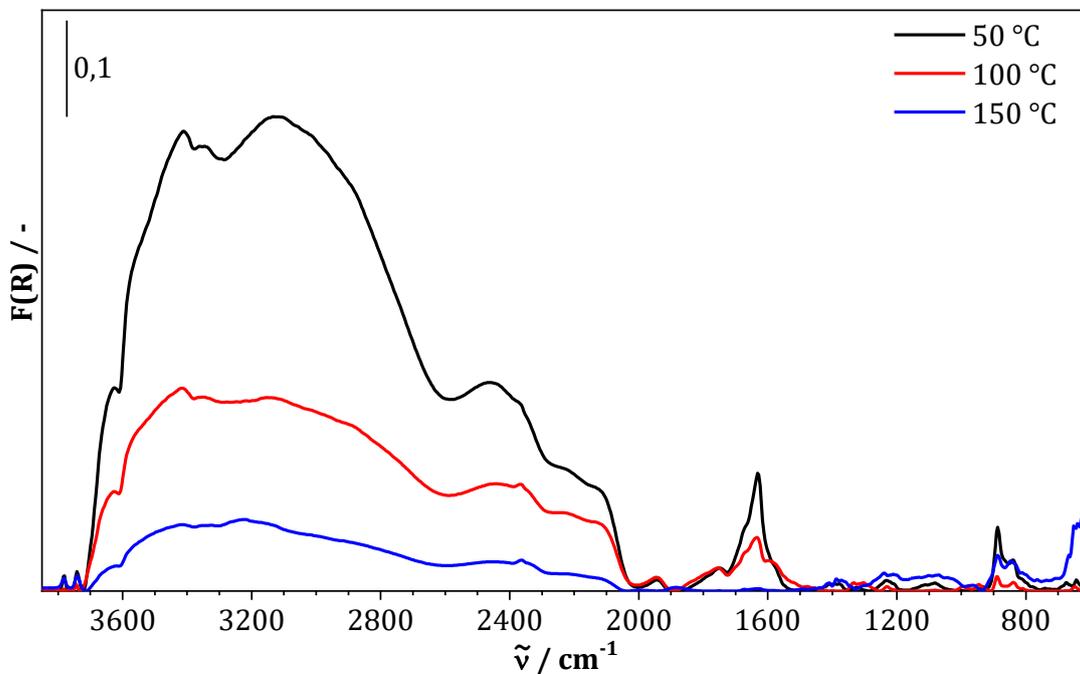
**Abbildung 5-43: DRIFT-Spektren der drei untersuchten Zeolithe nach Sättigung mit 1000 vppm  $\text{NH}_3$  ( $\text{N}_2$  Balance) bei 450 °C. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.)  $\text{N}_2$ -Fluss bei 50 °C aufgenommen.**

Prinzipiell sind die Intensitäten der aufgenommenen Spektren sehr schwach. Einzig die Banden im Wellenzahlbereich von etwa 3700 bis 3400  $\text{cm}^{-1}$  zeigen relativ starke DRIFTS-Banden. Unterhalb von 2000  $\text{cm}^{-1}$  tritt wegen der geringen Oberflächenbedeckung ein starkes Rauschen auf, wodurch es schwierig ist, dort etwaige Banden zuzuordnen. Im Streckschwingungsbereich sind, abhängig vom Material, verschiedene Banden zu erkennen. Beim HBEA-12,5-Material und HBEA-17,5-Material zeigt sich eine breite Bande im Bereich von etwa 2800 bis 3300  $\text{cm}^{-1}$  mit jeweils einer Schulter bei circa 3210  $\text{cm}^{-1}$  und 2870  $\text{cm}^{-1}$  und dem Maximum bei einer Wellenzahl von etwa 3080  $\text{cm}^{-1}$ . Außerdem wird eine breite, aber schwächere Bande, im Wellenzahlbereich von 2650 bis 2100  $\text{cm}^{-1}$  (HBEA-12,5-Zeolith) und eine schmale Bande bei 2600 bis 2500  $\text{cm}^{-1}$  (HBEA-17,5-Probe) sichtbar. Beim HBEA-75-Material erstreckt sich, abgesehen von den intensiven Banden im Wellenzahlbereich von etwa 3700 bis 3400  $\text{cm}^{-1}$ , eine weitere breite Bande von 3250 bis 2100  $\text{cm}^{-1}$  mit einem Absorptionsmaximum bei 2700  $\text{cm}^{-1}$  sowie Schultern bei

Wellenzahlen von etwa 2920, 2850, 2720 und 2450  $\text{cm}^{-1}$ . Die genannten DRIFTS-Banden sind nur teilweise spezifisch für adsorbiertes Ammoniak (vergleiche Tabelle 5-8), in diesem Fall konkret für molekular gebundenes Ammoniak an  $\text{Al}^{3+}$ -Einheiten ( $3250 \text{ cm}^{-1}$ ) und zweifach koordinierte  $\text{NH}_4^+$ -Spezies ( $2740 \text{ cm}^{-1}$ ). Die übrigen Banden sind demnach keinen adsorbierten  $\text{NH}_3$ - oder  $\text{NH}_4^+$ -Spezies zuordenbar.

### 5.4.3 $\text{H}_2\text{O}$ -DRIFTS-Versuche

Die DRIFT-Spektren nach Wassersättigung (siehe Abschnitt 4.6.2) der untersuchten Materialien sind in Abbildung 5-44 für den Fe/HBEA-Katalysator, in Abbildung 5-45 für den HBEA-12,5- Zeolithen, in Abbildung 5-46 für den HBEA-17,5-Zeolithen und in Abbildung 5-47 für die HBEA-75-Probe dargestellt.



**Abbildung 5-44: DRIFT-Spektrum des Fe/HBEA-Katalysators nach Sättigung mit 2,7 Vol.-% Wasser ( $\text{N}_2$  Balance) bei 50 °C, Spülung mit  $\text{N}_2$  und anschließender schrittweiser Erhöhung der Temperatur auf 100 und 150 °C unter  $\text{N}_2$ -Fluss. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.)  $\text{N}_2$ -Fluss aufgenommen.**

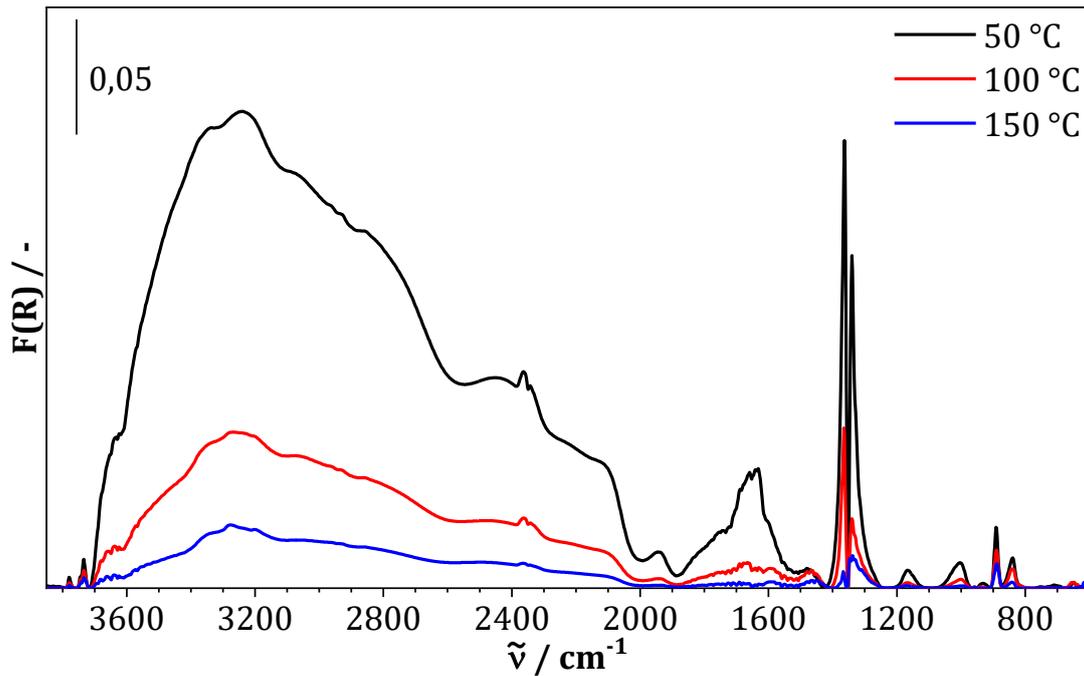


Abbildung 5-45: DRIFT-Spektrum des HBEA-12,5-Zeoliths nach Sättigung mit 2,7 Vol.-% Wasser ( $\text{N}_2$  Balance) bei 50 °C, Spülung mit  $\text{N}_2$  und anschließender schrittweiser Erhöhung der Temperatur auf 100 und 150 °C unter  $\text{N}_2$ -Fluss. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.)  $\text{N}_2$ -Fluss aufgenommen.

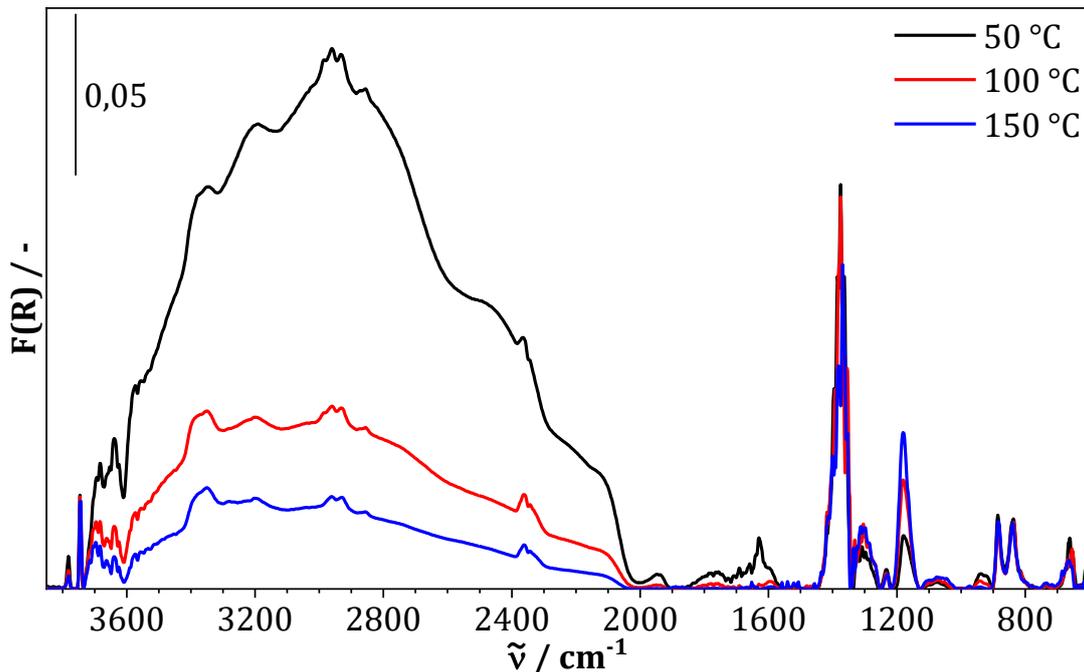
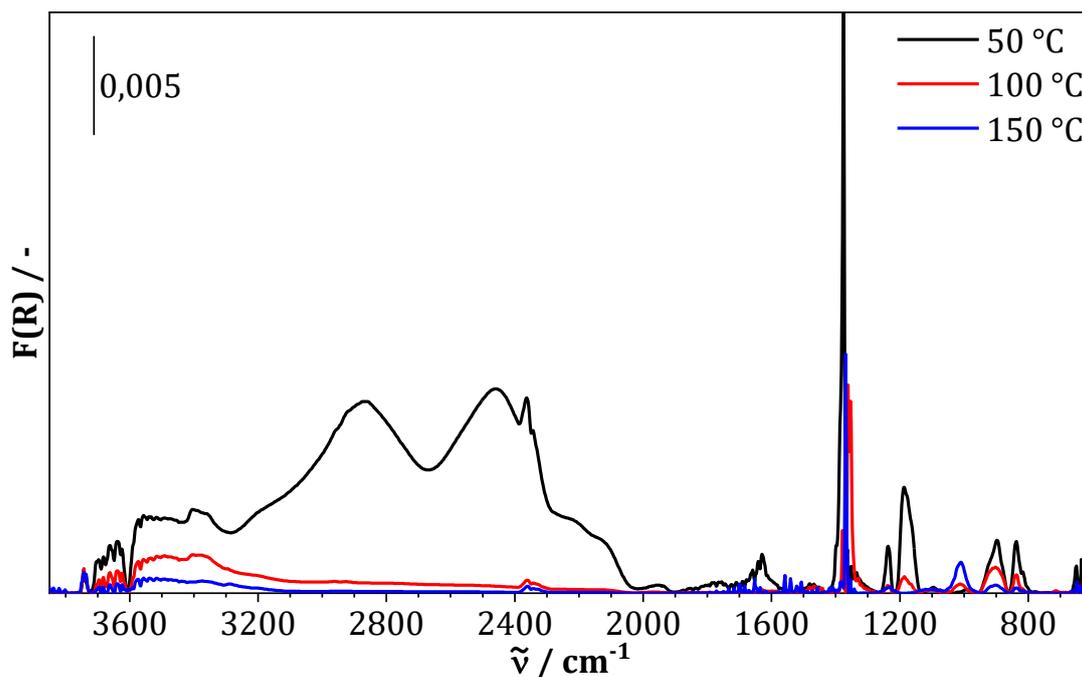


Abbildung 5-46: DRIFT-Spektrum des HBEA-17,5-Zeoliths nach Sättigung mit 2,7 Vol.-% Wasser ( $\text{N}_2$  Balance) bei 50 °C, Spülung mit  $\text{N}_2$  und anschließender schrittweiser Erhöhung der Temperatur auf 100 und 150 °C unter  $\text{N}_2$ -Fluss. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.)  $\text{N}_2$ -Fluss aufgenommen.



**Abbildung 5-47: DRIFT-Spektrum des HBEA-75-Zeoliths nach Sättigung mit 2,7 Vol.-% Wasser (N<sub>2</sub> Balance) bei 50 °C, Spülung mit N<sub>2</sub> und anschließender schrittweiser Erhöhung der Temperatur auf 100 und 150 °C unter N<sub>2</sub>-Fluss. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.) N<sub>2</sub>-Fluss aufgenommen.**

Charakteristisch in allen DIRFT-Spektren ist die asymmetrische Deformations-schwingung ( $\delta_{\text{as}}$ ) von adsorbiertem Wasser bei etwa 1620  $\text{cm}^{-1}$ . Typische Banden von gasförmigem Wasser in Form von Rotationsbanden lassen sich in den gezeigten Spektren nicht finden. Zudem lässt sich bei allen untersuchten Materialien eine verhältnismäßig geringe Temperaturstabilität der Wasseradsorbate erkennen, da die entsprechenden Banden in allen Spektren bereits bei 150 °C eine deutlich geringere Intensität aufweisen. Die Bande bei 900  $\text{cm}^{-1}$  ist dem Vibrationsmodus ( $\nu$ ) von verbrückten OH-Gruppen zuzuordnen [101]. Weiterhin ist die DRIFTS-Bande bei 3750  $\text{cm}^{-1}$  für die Deformations-schwingung ( $\delta$ ) von OH-Gruppen ein der Literatur belegt [54], welche auf Grund der Adsorption von Wasser in den Zeolith-Spektren auftreten. Bei Wellenzahlen von ungefähr 3430 und 3050  $\text{cm}^{-1}$  sind über Wasserstoffbrückenbindungen an der Oberfläche stark koordinierte Wassermoleküle erkennbar. Zudem finden sich insbesondere bei den HBEA-17,5- und HBEA-75-Zeolithmaterialien OH-Banden im Wellenzahlbereich von etwa 3670 bis 3630  $\text{cm}^{-1}$  [105, 106, 107, 108], welche ebenfalls auf adsorbiertes Wasser zurückzuführen ist. Eine Bande bei 3610  $\text{cm}^{-1}$  weist auf starke Brønstedt-saure OH-Gruppen hin, an denen Wasser adsorbiert und das Proton der Hydroxylgruppe auf das Molekül übergehen. Allerdings zeigen sich diese nicht in den Spektren des Fe/HBEA-Katalysators und dem HBEA-12,5-Zeolithen. Ebenfalls kann es zur Wasseradsorption an Aluminium

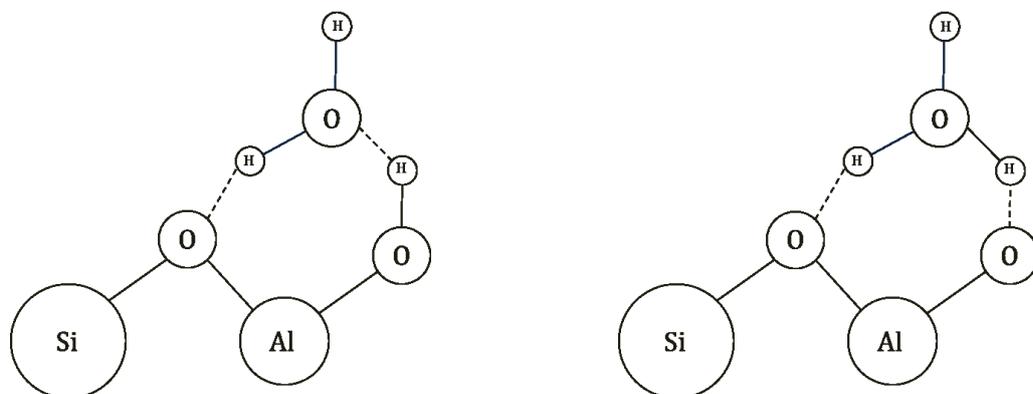
kommen, welches sich im Außengitter des Zeolithkristalls befindet, was durch eine Bande um  $3666\text{ cm}^{-1}$  [105, 106, 107, 108] sichtbar wird. Dieses Signal lässt sich analog der Brønstedt-sauren Bande nur bei den Zeolithen mit niedrigerem Al-Gehalt explizit erkennen. Zudem setzt sich diese Bande aus einer ungestörten unsymmetrischen ( $3672\text{ cm}^{-1}$ ) und einer symmetrischen Streckschwingung ( $3653\text{ cm}^{-1}$ ) des adsorbierten Wassers zusammen [105, 106, 107, 108]. Des Weiteren zeigen sich noch OH-Banden bei den Wellenzahlen  $3695$ ,  $2885$  und  $2460\text{ cm}^{-1}$ . Die DRIFTS-Bande bei etwa  $3695\text{ cm}^{-1}$  wird durch freie OH-Gruppen hervorgerufen [105, 106, 107, 108]. Die zwei anderen Banden sind das Ergebnis der Streckschwingung des wasserstoffgebundenen Teils der Hydroxoniumspezies, welche entsteht, wenn Wasser an einer Hydroxylgruppe adsorbiert, die als starke Brønstedt-Säure-Zentren wirken. Die Mehrschichtadsorption von Wasser, das heißt eine adsorbierte Wasserspezies dient als Adsorptionsplatz für ein weiteres Wassermolekül, wird durch Banden bei  $3315$  und  $3222\text{ cm}^{-1}$  vor allem bei den Zeolithmaterialien mit erhöhtem Al-Gehalt (HBEA-12,5 und HBEA-17,5) sowie beim Fe/HBEA-Katalysator angezeigt [109]. Weitere auftretende OH-Schwingungen in Folge der Wasseradsorption, welche allerdings wegen Überlagerungseffekten durch andere Streckschwingungen teilweise nicht diskret sichtbar sind, können Tabelle 5-9 entnommen werden.

**Tabelle 5-9: Zuordnung der DRIFTS-Banden zu OH-Gruppen, nach [110].**

Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$	Schwingungsmodus/Zuordnung	Referenz
3694	$\nu(\text{OH})$ , Al-OH-Spezies	[105, 106, 107, 108]
3672	$\nu(\text{OH})$ , Al-OH-Al Spezies	
3653		
3621		[105, 106, 107, 111]
3512		[112, 113]
3484		
900	$\delta(\text{OH})$ , Al(VI)-OH-Spezies	[101]
600	$\delta(\text{OH})$ , $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ -Struktureinheiten	[114]

Unterhalb von  $2000\text{ cm}^{-1}$  der  $\text{H}_2\text{O}$ -Spektren zeigen sich, neben der bereits weiter oben erwähnten charakteristischen Bande bei  $1630\text{ cm}^{-1}$ , einige weitere Banden. DFT-Rechnungen von Krossner [115] zur Adsorption von Wasser an Brønstedt-sauren Zentren von Zeolithen haben zwei mögliche resultierende Oberflächengruppen ergeben. Demnach bilden sich nach der  $\text{H}_2\text{O}$ -Adsorption an einer zeolithischen Oberfläche zunächst

sogenannte neutrale Oberflächenkomplexe aus (vergleiche Abbildung 5-48 linke Darstellung), welche dann protoniert werden können, wodurch  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Adsorbate an der Oberfläche entstehen. Krossner bezeichnet einen der Komplexe deshalb als Ionenpaarkomplex (siehe Abbildung 5-48 rechtes Bild).



**Abbildung 5-48: Neutraler (ohne Protonenübergang auf das adsorbierende  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül) Oberflächenkomplex (links) und Ionenpaarkomplex (rechts) von an einer Zeolithoberfläche adsorbiertem Wasser, nach Krossner [115].**

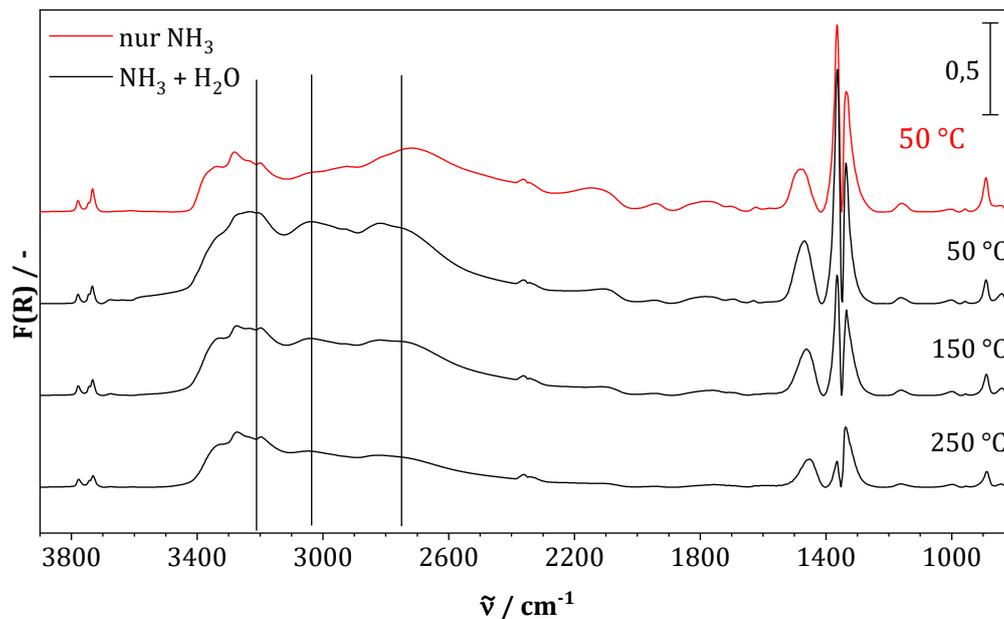
Der neutrale Komplex zeigt im Rahmen der genannten DFT-Studie im Wellenzahlbereich unterhalb von  $2000\text{ cm}^{-1}$  DRIFTS-Banden der Hydroxylgruppen durch Deformationsschwingungen ( $\delta$ ) bei den Wellenzahlen 1193, 1217, 1317 und circa  $1390\text{ cm}^{-1}$  sowie Scherschwingung ( $\gamma$ ) bei 1022 und als Schulter etwa bei  $1575\text{ cm}^{-1}$ . Allerdings überlagert sich letztgenannte mit einer Deformationsschwingung ( $\delta_{\text{HOH}}$ ) dieses Komplexes sowie einer Streckschwingung ( $\nu_{\text{OH}}$ ) von Ionenpaarkomplexen. Diese zeigen zudem noch Deformationsschwingungen ( $\delta_{\text{HOH}}$ ) bei etwa 2440, 2280, 1950, 1810, 1680 als Schulter und in Überlagerung mit  $\delta_{\text{OH}}$  des neutralen Komplexes bei  $1380\text{ cm}^{-1}$ . Bei der letztgenannten Wellenzahl zeigt sich in allen Zeolithspektren eine sehr intensive Bande, welche sich in den DRIFT-Spektren der HBEA-Zeolithe zeigt, und somit auf das Vorhandensein des neutralen Komplexes hindeutet. Diese Bande ist insbesondere für das HBEA-75-Material am intensivsten und kann auch noch bei  $250\text{ °C}$  im entsprechenden DRIFT-Spektrum (siehe Abbildung 5-47) auftaucht. Beim Fe/HBEA-Katalysator ist diese Bande dahingegen nicht im Spektrum zu finden. Möglicherweise deutet dies, dass Wasser an den Zeolithen mit geringerem Al-Anteil andere Oberflächenkomplexe bildet, welche eine höhere thermische Stabilität aufweisen.

### 5.4.4 DRIFTS-Versuche mit Ko-Adsorption von Wasser und Ammoniak

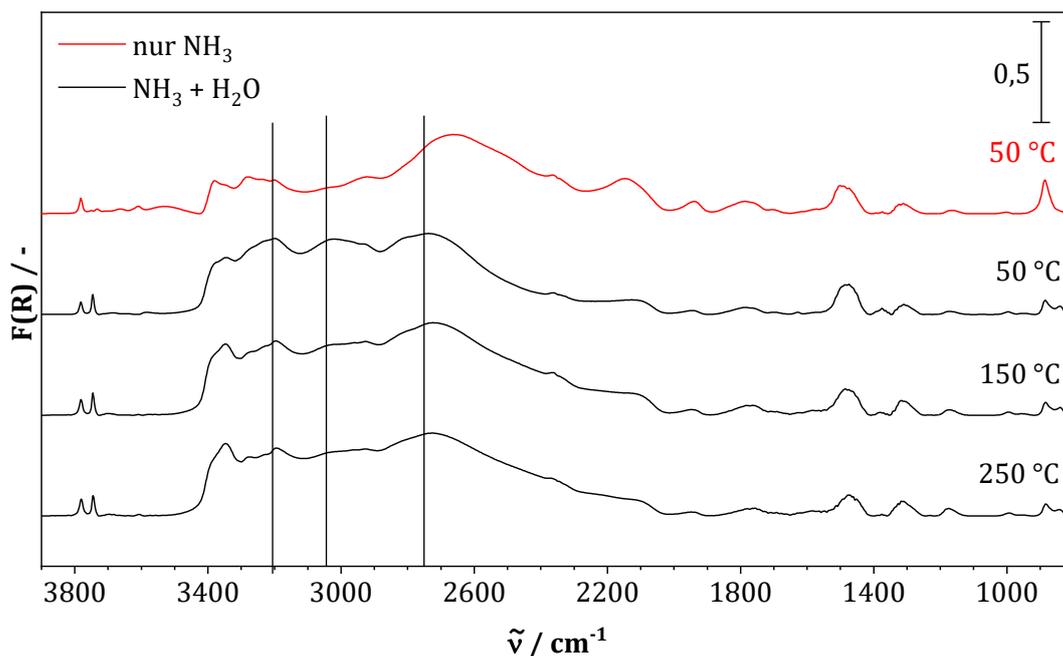
Um die Wechselwirkungen zwischen Wasser und Ammoniak während der Konkurrenzadsorption besser verstehen zu können, werden entsprechende DRIFTS-Versuche durchgeführt. Analog zu den TPD-Versuchen (siehe Abschnitt 4.6.2) werden die jeweiligen Proben zuerst mit Ammoniak und im Anschluss Wasser behandelt und dann die Temperatur schrittweise erhöht. Die entsprechenden DRIFT-Spektren sind für die HBEA-12,5-, HBEA-17,5- und HBEA-75-Zeolithe in Abbildung 5-39, Abbildung 5-40 und Abbildung 5-41 sowie in Abbildung 5-52 für den Fe/HBEA-Katalysator dargestellt. Sobald Wasser an den Probenoberflächen adsorbiert, ist in den Spektren bei 50 °C erkennbar, dass sich zusätzlich zu den Banden der Ammoniakspezies die in Abschnitt 5.4.3 zugeordneten wasserspezifischen Banden der Materialien ausbilden. Zudem zeigt sich, analog zu den in Abschnitt 5.4.3 abgebildeten DRIFT-Spektren nach H<sub>2</sub>O-Behandlung, dass die entsprechenden Banden von H<sub>2</sub>O bereits bei 150 °C vollständig verschwunden und im Wesentlichen nur noch die DRIFTS-Banden von adsorbierten Ammoniak in den Spektren erkennbar sind. Unterhalb von 2000 cm<sup>-1</sup> lassen sich keine auswertbaren Veränderungen bei den DRIFT-Spektren, welche bei 50 °C aufgezeichnet wurden, feststellen, da sich Banden sowohl von NH<sub>3</sub> als auch von H<sub>2</sub>O im Spektrum finden lassen, ohne dass eine signifikante Bande aus dem Spektrum verschwindet. Wie schon bei den Experimenten mit variierten Adsorptionstemperaturen zeigt sich auch in den Experimenten, bei denen NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O nacheinander adsorbiert wurden, dass die Banden bei 2150 und 2750 cm<sup>-1</sup>, welche durch NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Adsorbate hervorgerufen werden (siehe Tabelle 5-8), nach der Wasserbehandlung im DRIFT-Spektrum aller untersuchten Zeolithe und dem Fe-beladenen HEBA-12,5-Katalysator weniger Intensität aufweisen. Dies weist darauf hin, dass NH<sub>3</sub> bei Dosierung des Wassers von den entsprechenden Oberflächengruppen verdrängt wird beziehungsweise desorbiert. Bei allen untersuchten Zeolithen sowie dem Fe/HBEA-Katalysator ist darüber hinaus eine Veränderung der jeweiligen DRIFT-Spektren nach der H<sub>2</sub>O-Behandlung im Wellenzahlbereich von 3400 bis 2800 cm<sup>-1</sup> festzustellen. Im Wesentlichen lassen sich drei Banden nach der Exposition der ammoniakgesättigten Zeolithoberflächen mit H<sub>2</sub>O feststellen: für die HBEA-12,5- und HBEA-17,5-Proben bei 3250, 3050 und 2830 cm<sup>-1</sup> wohingegen der HBEA-75-Zeolith entsprechende Banden bei 3200, 3000 und 2700 cm<sup>-1</sup> zeigt. Die Bande bei 3050 cm<sup>-1</sup> (3000 cm<sup>-1</sup> beim HBEA-75-Zeolithen) ist allerdings keine neue Bande, da sie auch bereits nach Ammoniak sättigung zumindest als Schulter im DRIFT-Spektrum erkennbar ist. Da

Ammoniak infolge der Wasserbehandlung zum Teil von der Oberfläche desorbiert (vergleiche Abschnitt 5.3.3), werden die Streck-schwingungsbanden im genannten Wellenzahlbereich entsprechend weniger überlagert. Neben den beschriebenen Effekten zeigt sich beim HBEA-17,5-Zeolithen (Abbildung 5-50) eine Veränderung der Banden bei 3380 und 3350  $\text{cm}^{-1}$ . Während die erstgenannte Bande nach  $\text{NH}_3$ -Behandlung noch deutlich im DRIFT-Spektrum zu erkennen ist, erscheint sie nach der  $\text{H}_2\text{O}$ -Behandlung nur noch als Schulter. Dies lässt sich damit erklären, dass die verursachende  $\text{NH}_3$ -Spezies (Streckschwingung von  $\text{NH}_3$  an  $\text{Al}^{3+}$ , siehe Tabelle 5-8) entweder verdrängt wird oder von einer durch die Anlagerung des Wassers an die Oberfläche auftretende DRIFTS-Bande überlagert wird. Dafür käme die Bande des Wassers in Frage, welche in Folge der Mehrschichtadsorption entsteht (siehe Abschnitt 5.4.3). Bei der Bande bei 3350  $\text{cm}^{-1}$  verhält es sich genau andersherum, was sich am Ehesten damit erklären lässt, dass Banden von  $\text{H}_2\text{O}$  entsprechend überlagern. Dasselbe Verhalten lässt sich bei den Banden im Wellenzahlbereich von 3320 bis 3100  $\text{cm}^{-1}$  feststellen: Aus der Bande bei 3300  $\text{cm}^{-1}$  wird nach der Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  eine Schulter, wohingegen sich aus der Schulter bei etwa 3190  $\text{cm}^{-1}$  ein Peak ausbildet. Die beschriebenen Effekte gehen ebenfalls auf die Desorption von  $\text{NH}_3$  und der durch den hohen  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteil während der Sättigung stattfindende Mehrschichtadsorption.

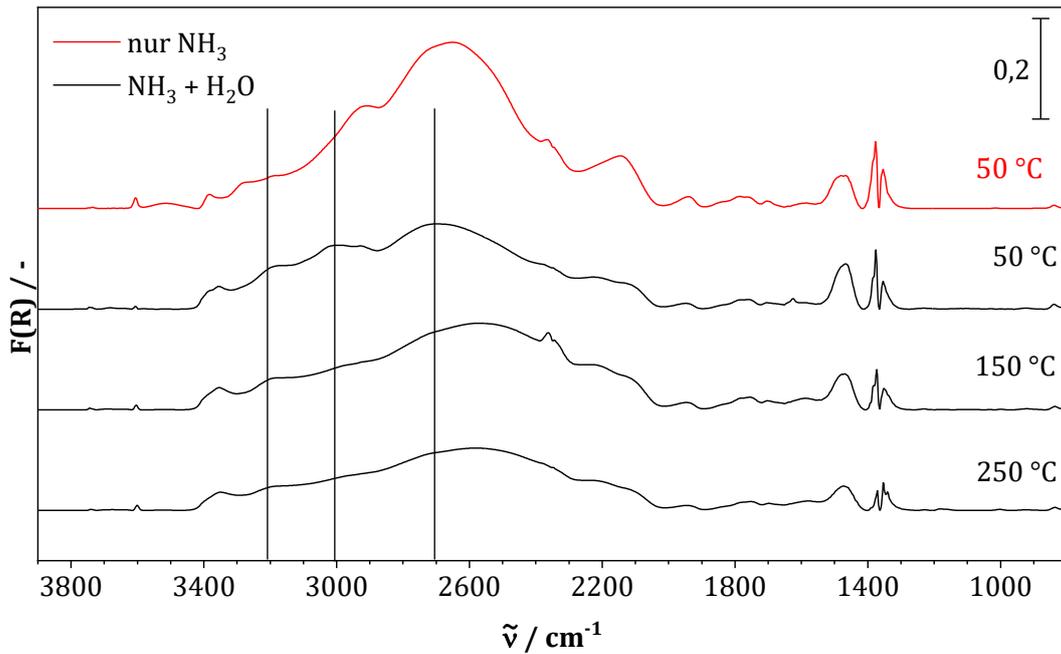
Beim Fe/HBEA-Katalysator zeigen sich bei diesem Experiment im Streckschwingungsbereich ähnliche Effekte wie oben bereits für den HBEA-12,5-Zeolith beschrieben. Darüber hinaus zeigt sich im Wellenzahlbereich unterhalb von 2000  $\text{cm}^{-1}$  lediglich noch deutlich eine DRIFTS-Bande bei 1620  $\text{cm}^{-1}$  welche eindeutig der Deformationsschwingung ( $\delta_{\text{as}}$ ) von adsorbiertem Wasser zuzuschreiben ist (siehe Abschnitt 5.4.3).



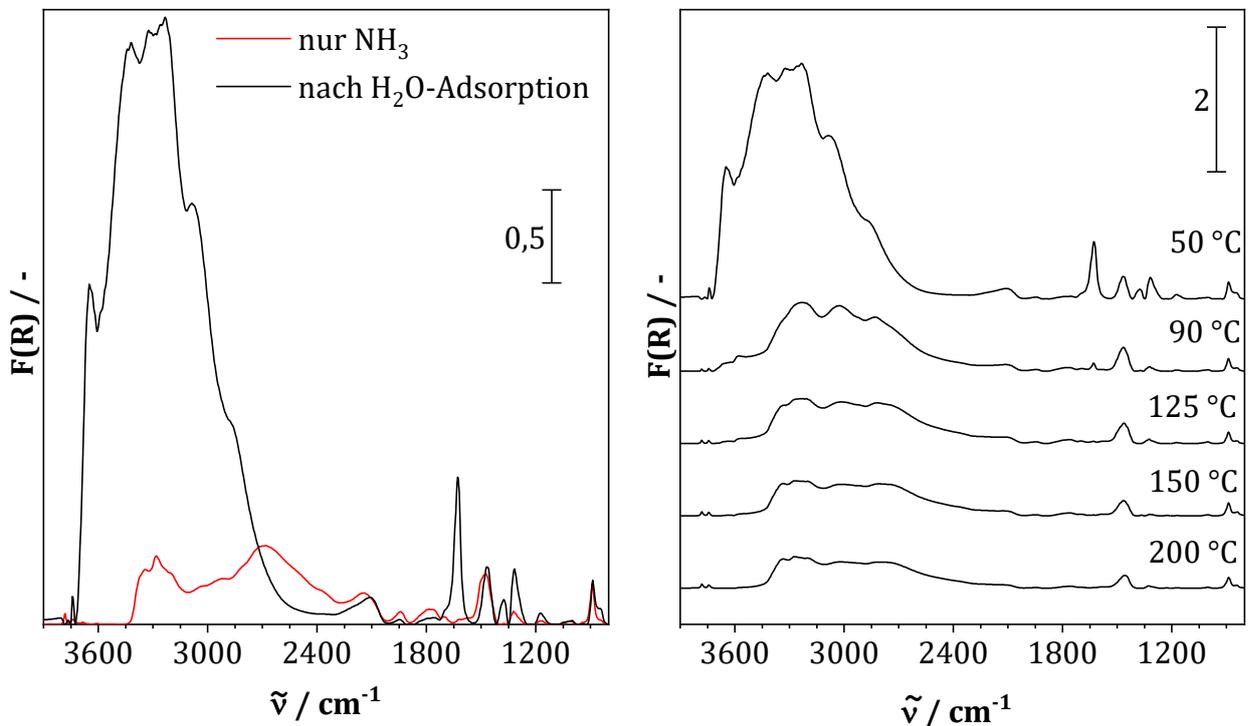
**Abbildung 5-49: DRIFT-Spektren des HBEA-12,5-Zeoliths nach Sättigung mit 1000 vppm NH<sub>3</sub> und anschließender H<sub>2</sub>O-Sättigung mit 2,7 Vol.-% (jeweils N<sub>2</sub> Balance) sowie der anschließenden schrittweisen Erhöhung der Temperatur. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.) N<sub>2</sub>-Fluss aufgenommen.**



**Abbildung 5-50: DRIFT-Spektren des HBEA-17,5-Zeoliths nach Sättigung mit 1000 vppm NH<sub>3</sub> und anschließender H<sub>2</sub>O-Sättigung mit 2,7 Vol.-% (jeweils N<sub>2</sub> Balance) sowie der anschließenden schrittweisen Erhöhung der Temperatur. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.) N<sub>2</sub>-Fluss aufgenommen.**

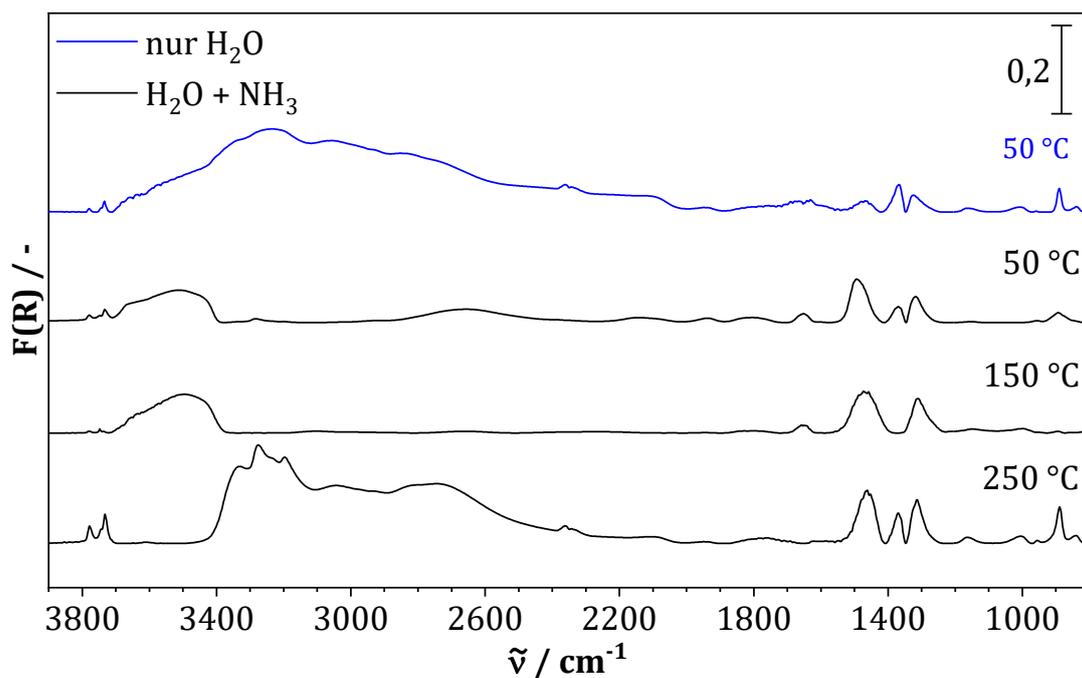


**Abbildung 5-51: DRIFT-Spektren des HBEA-75-Zeoliths nach Sättigung mit 1000 vppm  $\text{NH}_3$  und anschließender  $\text{H}_2\text{O}$ -Sättigung mit 2,7 Vol.-% (jeweils  $\text{N}_2$  Balance) sowie der anschließenden schrittweisen Erhöhung der Temperatur. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.)  $\text{N}_2$ -Fluss aufgenommen.**

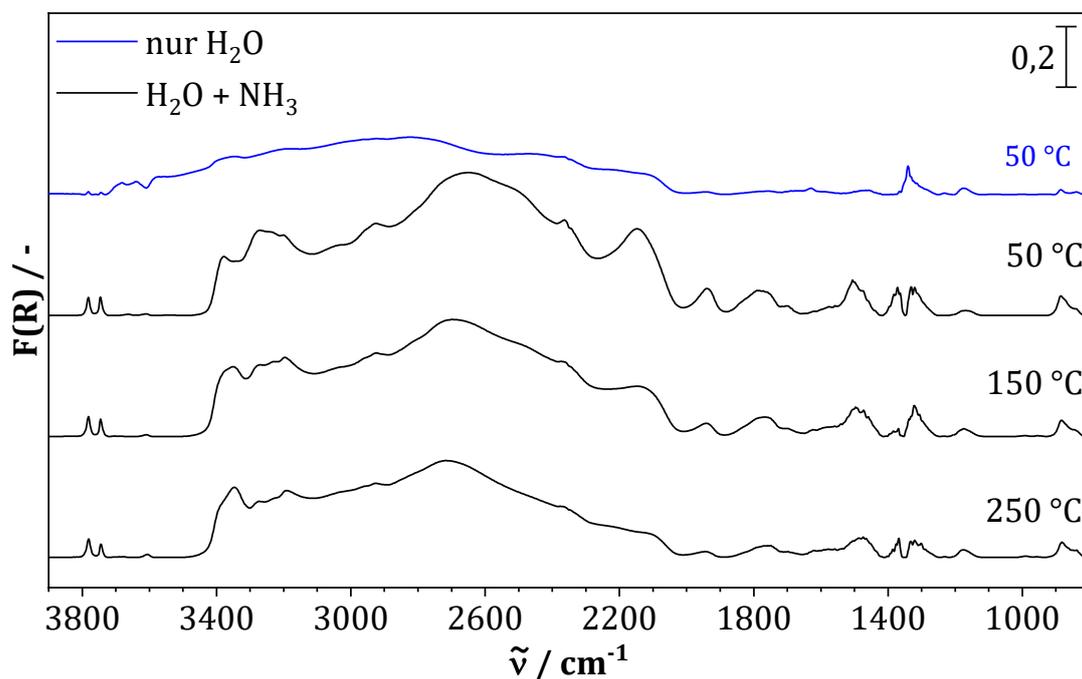


**Abbildung 5-52: DRIFT-Spektren des Fe/HBEA-Katalysators nach Sättigung mit 1000 vppm  $\text{NH}_3$  in  $\text{N}_2$  und anschließender  $\text{H}_2\text{O}$ -Sättigung mit 2,7 Vol.-% in Stickstoff (links) sowie der anschließenden schrittweisen Erhöhung der Temperatur (rechts). DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.)  $\text{N}_2$ -Fluss aufgenommen.**

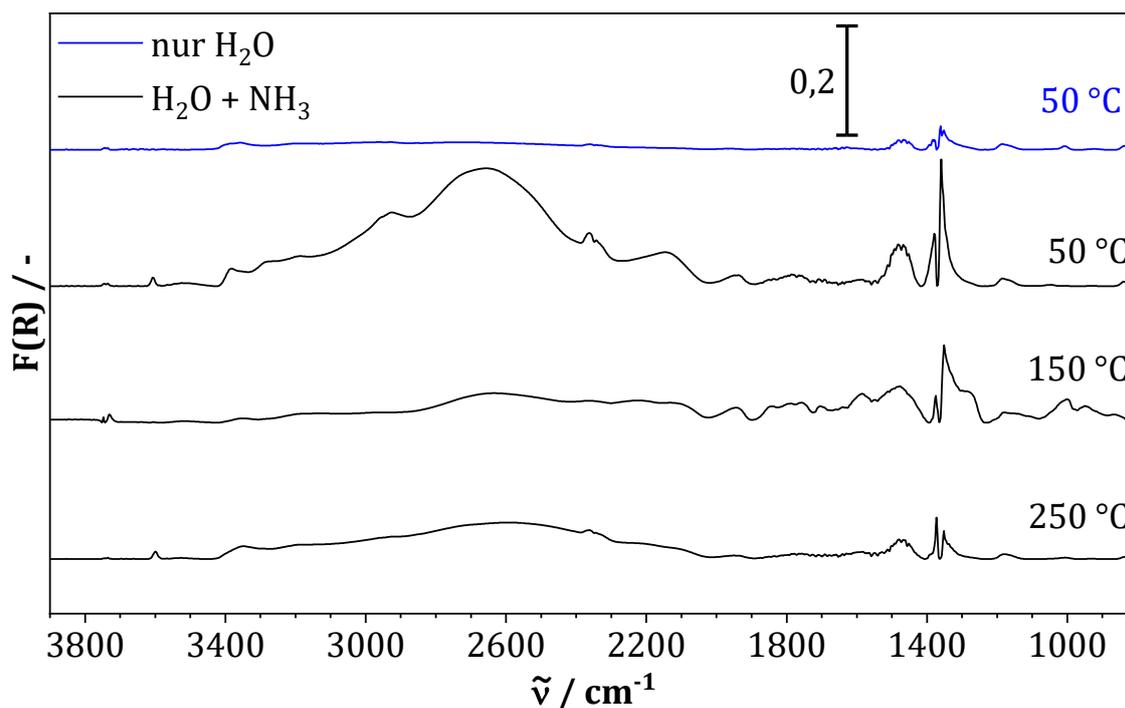
Im Rahmen der DRIFTS-Experimente zur Co-Adsorption wurde auch zuerst Wasser und dann Ammoniak bei jeweils 50 °C an den reinen Zeolithmaterialien adsorbiert, um die Adsorptionscharakteristik von NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O in Abhängigkeit des Si/Al-Verhältnisse näher zu untersuchen. Auf ein entsprechendes Experiment am Fe/HBEA-Katalysator wurde daher verzichtet. Die jeweiligen DRIFT-Spektren sind in Abbildung 5-53 für den HBEA-12,5-Zeolithen, in Abbildung 5-54 für das HBEA-17,5-Material und in Abbildung 5-55 für die HBEA-75-Probe dargestellt. Generell lässt sich bei den drei untersuchten HBEA-Materialien ein deutlicher Effekt erkennen. Nachdem das Wasser bei 250 °C im Wesentlichen vollständig desorbiert ist, entspricht das aufgezeichnete DRIFT-Spektrum jeweils dem von Ammoniak behandelten Proben. Beim HBEA-12,5-Zeolith (Abbildung 5-53) verschwinden die intensiven Streckschwingungsbanden im Wellenzahlbereich von 3400 bis 2500 cm<sup>-1</sup>, während sich wiederum im Bereich zwischen 3700 und 3400 cm<sup>-1</sup> neue Banden infolge der Exposition der mit H<sub>2</sub>O gesättigten Proben mit NH<sub>3</sub> ausbilden. Im Wellenzahlbereich unterhalb von 2000 cm<sup>-1</sup> erscheint jeweils eine weitere Bande bei etwa 1480 cm<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Spezies) und 1646 cm<sup>-1</sup>, die dem molekular adsorbierten NH<sub>3</sub> zuzuordnen ist. Bei den HBEA-17,5- und HBEA-75-Zeolithen ist das DRIFT-Spektrum der Adsorption von Wasser und nachfolgend von Ammoniak von NH<sub>3</sub>-Banden dominiert, allerdings gibt es einige Unterschiede insbesondere im Streckschwingungsbandenbereich. Jedoch lassen sich alle typischen Banden von Ammoniak finden, es lässt sich keine fehlende Bande finden, welche sich nicht in Folge der Belegung der Oberfläche durch H<sub>2</sub>O im DRIFT-Spektrum ausbilden kann. Bei der HBEA-17,5-Probe formen sich insbesondere in den Wellenzahlbereichen von 3700 bis 3400 cm<sup>-1</sup> sowie 2800 bis 2000 cm<sup>-1</sup> die NH<sub>3</sub>-spezifischen Banden. Bei dem HBEA-75-Material entstehen die korrespondierenden Ammoniakbanden zwischen 3400 bis 2000 cm<sup>-1</sup> neu. Im Wellenzahlbereich unterhalb von 2000 cm<sup>-1</sup> zeigt sich bei dem Zeolithen mit dem Si/Al-Verhältnis von 17,5 eine Auffälligkeit bei etwa 1380 cm<sup>-1</sup>. Diese Bande ist im DRIFT-Spektrum nach NH<sub>3</sub>-Adsorption nur von geringer Intensität. Wird die Oberfläche vorher mit Wasser gesättigt und im Anschluss die Probe mit Ammoniak behandelt, so zeigt sich bei der genannten Wellenzahl eine relativ intensive Bande im DRIFT-Spektrum. Es ist allerdings anzumerken, dass sich bei dieser Wellenzahl sowohl im Spektrum von NH<sub>3</sub> als auch im Spektrum von H<sub>2</sub>O Banden zeigen.



**Abbildung 5-53: DRIFT-Spektren des HBEA-12,5-Zeoliths nach der Sättigung mit H<sub>2</sub>O (2,7 Vol.% in N<sub>2</sub>) und anschließender Behandlung mit 1000 vppm NH<sub>3</sub> (N<sub>2</sub> Balance) sowie der anschließenden schrittweisen Erhöhung der Temperatur in N<sub>2</sub>-Fluss. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.) N<sub>2</sub>-Fluss aufgenommen.**



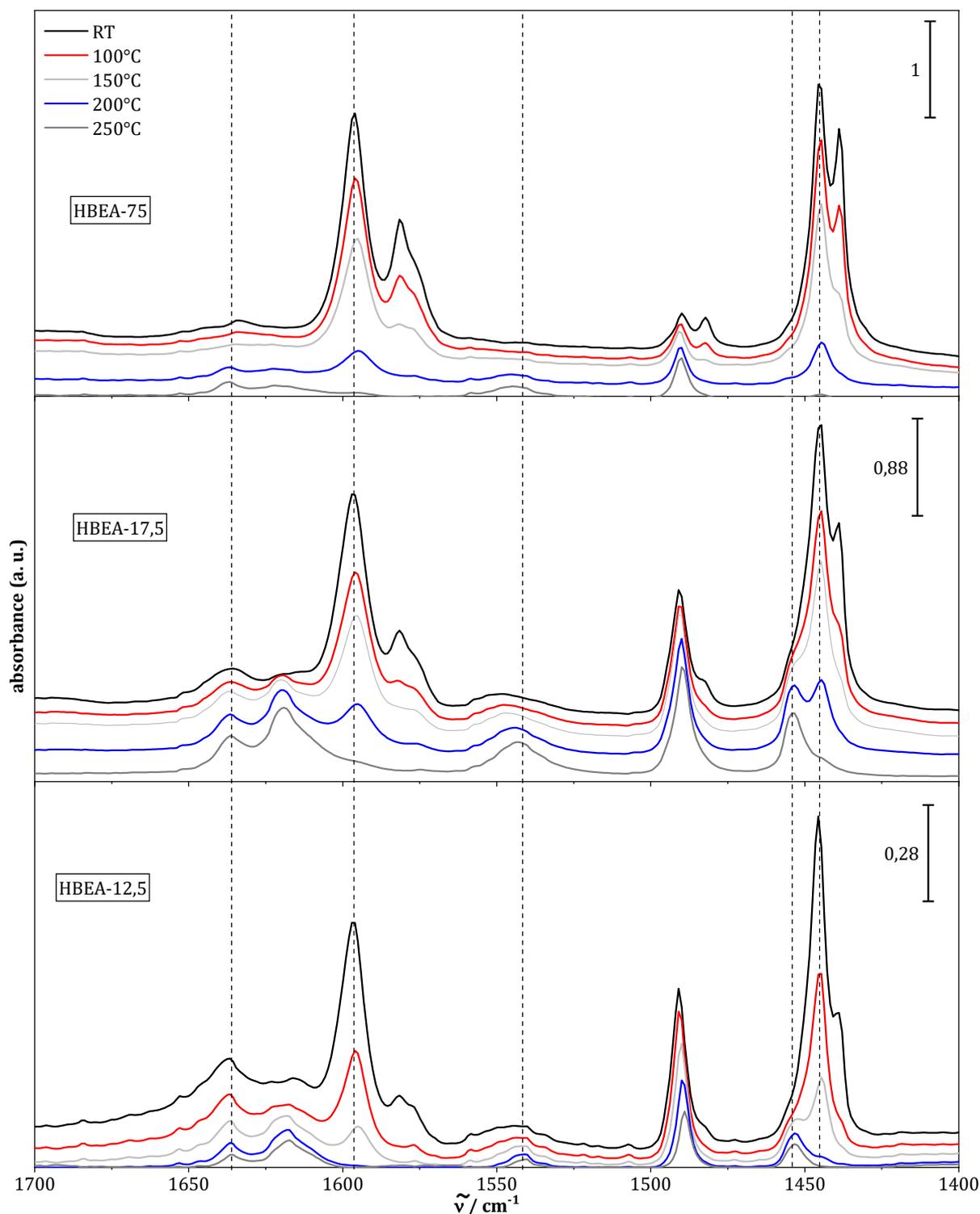
**Abbildung 5-54: DRIFT-Spektren des HBEA-17,5-Zeoliths nach der Sättigung mit H<sub>2</sub>O (2,7 Vol.% in N<sub>2</sub>) und anschließender Behandlung mit 1000 vppm NH<sub>3</sub> (N<sub>2</sub> Balance) sowie der anschließenden schrittweisen Erhöhung der Temperatur in N<sub>2</sub>-Fluss. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.) N<sub>2</sub>-Fluss aufgenommen.**



**Abbildung 5-55: DRIFT-Spektren des HBEA-75-Zeoliths nach der Sättigung mit H<sub>2</sub>O (2,7 Vol.% in N<sub>2</sub>) und anschließender Behandlung mit 1000 vppm NH<sub>3</sub> (N<sub>2</sub> Balance) sowie der anschließenden schrittweisen Erhöhung der Temperatur in N<sub>2</sub>-Fluss. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.) N<sub>2</sub>-Fluss aufgenommen.**

#### 5.4.5 Ergebnisse der IR-Versuche mit Pyridin als Sondenmolekül

Zur systematischen Charakterisierung der Oberflächensäurezentren der HBEA-Zeolithe werden Transmissions-IR-Versuche mit Pyridin als Sondenmolekül durchgeführt (vergleiche Abschnitt 1014.6.3). Die entsprechenden gemessenen Spektren der drei Zeolithe nach Sättigung mit Pyridin sind in Abbildung 5-56 abgebildet. Da in der Literatur im Rahmen von Pyridin-IR-Versuchen lediglich die Banden im Wellenzahlbereich von 1700 bis 1400 cm<sup>-1</sup> diskutiert werden, soll sich an dieser Stelle ebenfalls auf diesen Bereich beschränkt werden, da es sich dabei um die spezifischen Absorptionsbanden des Pyridins, insbesondere des Stickstoffatoms in der Ringstruktur an den aziden Oberflächengruppen handelt (siehe Abbildung 3-5). Es sei aber an dieser Stelle auch darauf hingewiesen, dass neben den genannten Wechselwirkungen zwischen dem N-Atom des Pyridins und den Säurezentren auch noch C-H Streckenschwingungen im Wellenzahlbereich von 3000 bis etwa 2860 cm<sup>-1</sup> auftreten. Da dies aber ein intramolekularer Schwingungsmodus ist, der unabhängig von der untersuchten Oberfläche ist, werden diese Banden nicht weiter untersucht.



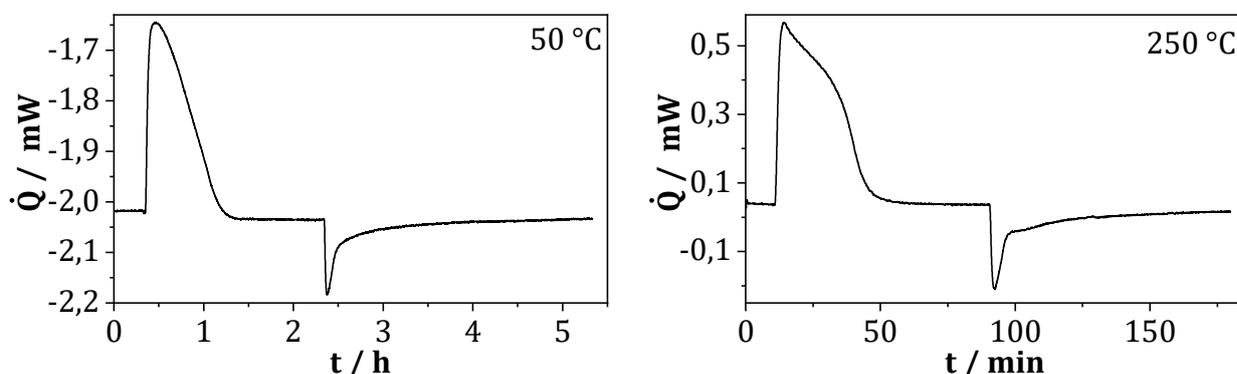
**Abbildung 5-56: Transmissions-IR-Spektren der drei verschiedenen HBEA-Zeolithmaterialien nach Pyridinsättigung bei Raumtemperatur.**

Alle drei Materialien zeigen die typischen Pyridin-spezifischen Banden. Pyridin, welches an Lewis-Säuren-Zentren koordiniert ist, wird durch die Signale bei den Wellenzahlen von  $1454\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{19b}$ -Modus) beziehungsweise  $1640\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{8a}$ -Modus) repräsentiert. Während die Bande bei  $1454\text{ cm}^{-1}$  nur für die HBEA-12,5- und HBEA-17,5-Zeolithe als

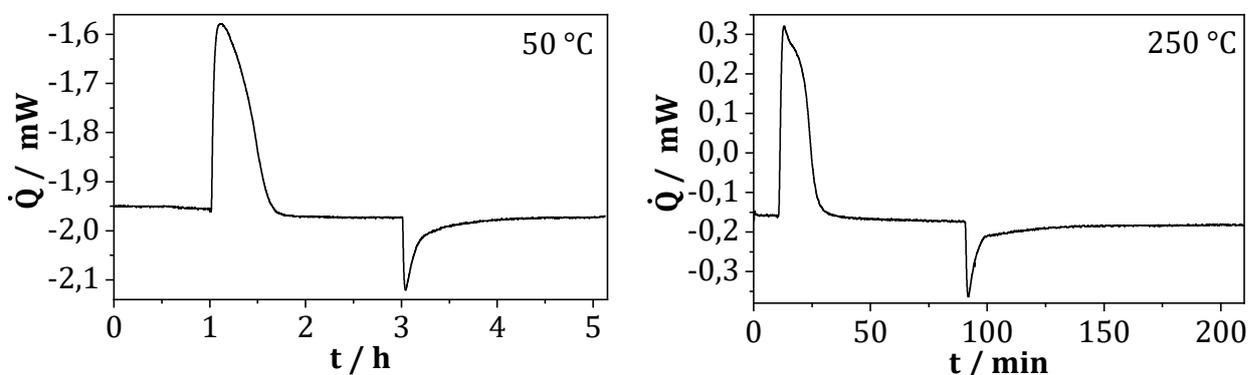
Schulter gefunden wird, ist das Signal bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  bei allen drei Zeolithen zu beobachten. Diese Pyridin-Spezies zeigt eine hohe Temperaturstabilität, da sich die zwei genannten Banden auch noch bei  $250\text{ °C}$  detektieren lassen. Andererseits adsorbiert Pyridin auch über Wasserstoffbrückenbindung an Oberflächen-OH-Gruppen, was zu eher schwach gebundenen Adsorbaten führt. Das lässt sich anhand der zugehörigen Banden bei Wellenzahlen von  $1595\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{8a}$  Modus) und  $1445\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{19b}$  Modus) erkennen, die beim HBEA-12,5-Zeolithen oberhalb von  $200\text{ °C}$  nicht mehr zu detektieren. Bei den HBEA-17,5- und HBEA-75-Material, verschwinden die Banden des durch H-Brückenbindung an OH-Gruppen gebundenen Pyridins erst bei  $250\text{ °C}$ . Pyridin kann von starken Brønsted-Säure-Zentren protoniert werden und so  $\text{PyH}^+$ -Spezies bilden, welche durch eine Bande bei einer Wellenzahl von etwa  $1545\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{19b}$ -Modus) charakterisiert sind. Diese Bande ist in den IR-Spektren des HBEA-12,5-Zeoliths und des HBEA-17,5-Materials zu finden, während die HBEA-75-Probe dieses Signal bei Raumtemperatur nicht sehr deutlich zeigt. Bei circa  $1485\text{ cm}^{-1}$  ist eine weitere Bande zu beobachten. Dieses wird durch den  $\nu_{19a}$ -Schwingungsmodus verursacht, welcher von physisorbiertem Pyridin hervorgerufen wird und die geringste thermische Stabilität aufweist. Darüber hinaus handelt es sich hierbei um eine unspezifische Pyridinoberflächenspezies, die deshalb nicht geeignet ist, um die Oberflächenazidität von oxidischen Feststoffoberflächen zu charakterisieren. Gleiches gilt für die Signale bei  $1620$ ,  $1580$  und  $1440\text{ cm}^{-1}$ . Bei ersteren handelt es sich um den  $\nu_{8b}$ -Modus einer an Pyridin adsorbierten Pyridiniumspezies, bei den beiden anderen Banden handelt es sich um über H-Brückenbindungen koordiniertes Pyridin, bei den der  $\nu_{8b}$ -Modus ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ) und der  $\nu_{19b}$ -Modus ( $1440\text{ cm}^{-1}$ ) detektiert werden [60, 61].

## 5.5 Messung der NH<sub>3</sub>-Adsorptionsenthalpie am Fe/HBEA-Katalysator und HBEA-12,5-Zeolith

Die gemessenen DSC-Signale zur Abschätzung der NH<sub>3</sub>-Adsorptionsenthalpie (siehe Abschnitt 4.7) am Fe/HBEA-Katalysator sind in Abbildung 5-57 und für den HBEA-12,5-Zeolithen in Abbildung 5-58 dargestellt.



**Abbildung 5-57: Gemessene DSC-Signale während der Adsorption von 1000 vppm NH<sub>3</sub> (N<sub>2</sub> Balance) für 80 (250 °C) oder 120 Minuten (50 °C) am Fe/HBEA-Katalysator ( $m = 30$  mg) und anschließender Spülung für 2,5 h (50 °C) oder 1,5 h (250 °C) mit N<sub>2</sub> bei 50 und 250 °C. Der Gesamtvolumenstrom betrug jeweils 20 ml/min (i. N.).**



**Abbildung 5-58: Gemessene DSC-Signale während der Adsorption von 1000 vppm NH<sub>3</sub> (N<sub>2</sub> Balance) für 80 (250 °C) oder 120 Minuten (50 °C) am HBEA-12,5-Zeolith ( $m = 30$  mg) und anschließender Spülung für 2 h (50 °C) oder 1,5 h (250 °C) mit N<sub>2</sub> bei 50 und 250 °C. Der Gesamtvolumenstrom betrug jeweils 20 ml/min (i. N.).**

Die gemessenen DSC-Signale werden von der verwendeten Gerätesoftware Calisto AKTS mittels Integration ausgewertet. Die ermittelte Adsorptionsenthalpie ( $\Delta H_{\text{Ads}}$ ) für jeden Versuch wird nach Gleichung 5-2 berechnet unter Verwendung der in Rahmen der NH<sub>3</sub>-TPD-Versuche am Fe/HBEA- beziehungsweise HBEA-12,5-Katalysator bestimmten spezifischen Stoffmengen (siehe Tabelle 5-4) bei den untersuchten Temperaturen berechnet. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 5-10 zusammengefasst.

Es zeigt sich, dass die erhaltenen Adsorptionseenthalpien für beide Materialien bei jeder Temperatur mit einem Unterschied von etwa 6 kJ/mol (50 °C) respektive 7 kJ/mol bei 250 °C sehr nahe beieinander liegen. Außerdem unterscheiden sich die erhaltenen Adsorptionswärmen bei unterschiedlichen Versuchstemperaturen für ein Material nur um 16 (Fe/HBEA-Katalysator) beziehungsweise 15 kJ/mol (HBEA-12,5-Katalysator). Diese relativ geringen Differenzen bei einer Temperaturdifferenz von 200 K erscheint sinnvoll, da die Temperaturabhängigkeit von Enthalpien hauptsächlich von der temperaturbedingten Änderung der Wärmekapazitäten beeinflusst wird [14]. So beträgt die Wärmekapazität  $c_p$  für  $\text{NH}_3$  bei 50 °C 2,176 kJ/kg/K und bei 250 °C wird der  $c_p$ -Wert mit 2,533 kJ/kg/K angegeben [77].

$$\Delta H_{\text{ads}} = \frac{\int \dot{Q} dt}{n(\text{NH}_3)} \quad \text{Gleichung 5-2}$$

Die aus den DSC-Experimenten erhaltenen Adsorptionseenthalpien werden im Rahmen des Modellierungsteils näher diskutiert (siehe Abschnitt 8.4). Es wurde auch versucht, auf diese Weise entsprechende Adsorptionseenthalpien von Wasser zu messen. Allerdings waren die aufgezeichneten sehr breitgezogenen Signale nicht auswertbar.

**Tabelle 5-10: Ergebnisse der DSC-Messungen während der Adsorption von 1000 vppm  $\text{NH}_3$  ( $\text{N}_2$  Balance) anschließender Spülung mit Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen am Fe/HBEA-Katalysators und dem HBEA-12,5-Zeolith.**

T / °C	$\Delta H_{\text{Ads}}$ [kJ/mol]	
	Fe/HBEA	HBEA-12,5
50	-105	-99
250	-121	-114

## 6. Diskussion der experimentellen Ergebnisse

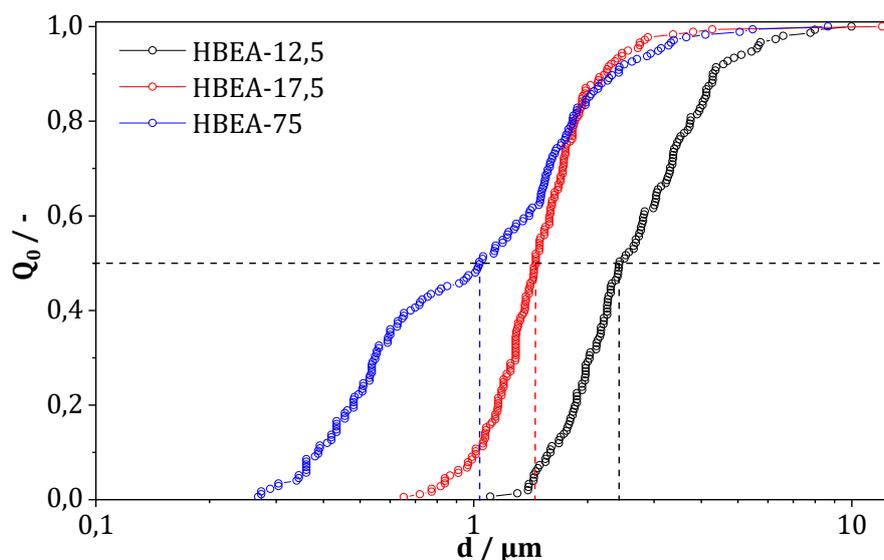
### 6.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften der Zeolithe und SCR-Aktivität des Katalysators Fe/HBEA

In diesem Abschnitt sollen die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Zeolithe näher diskutiert werden. Dabei wird die Säure-Base-Charakteristik bewusst außen vorgelassen, da diese separat in Kapitel 6.2 behandelt wird. Die gemessenen BET-Oberflächen der HBEA-12,5-, HBEA-17,5- und HBEA-75-Zeolithe (vergleiche Tabelle 5-1) liegen mit einer Differenz von weniger als  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  relativ weit auseinander. Generell lässt sich feststellen, dass die gemessenen BET-Oberflächen denen für BEA-Zeolithe aus der Literatur entsprechen, wo Werte im Bereich von 500 bis  $700 \text{ m}^2/\text{g}$  genannt werden [8, 22, 67, 116]. Die Röntgendiffraktogramme der drei Zeolithe (Abbildung 5-8) zeigen für Zeolithe typische Reflexe bei  $8^\circ$  und  $26^\circ$ , welche zumindest auf die Existenz einer zeolithischen Kristallphase schließen lässt [85, 86, 87]. Im Falle der Beladung des HBEA-12,5-Zeoliths mit 0,25 Ma.-% Eisen ergibt sich eine BET-Oberflächen des synthetisierten Fe/HBEA-Katalysators von  $524 \text{ m}^2/\text{g}$ . Somit kann basierend auf den Vergleich mit der entsprechenden BET-Oberfläche des Ausgangsmaterials von  $521 \text{ m}^2/\text{g}$  ausgeschlossen werden, dass die Eisenspezies die spezifischen BET-Oberfläche nicht beeinflussen, zum Beispiel in Form einer Blockierung der Porenkanäle. Dies lässt sich nicht nur auf die an sich geringe Eisenbeladung von 0,25 Ma.-% zurückführen, sondern auch mit der Verteilung der Eisen-Oxo-Spezies auf der Katalysatoroberfläche begründen. Die Auswertung der DRUV/Vis-Spektroskopie-Versuche (siehe Tabelle 5-2) zeigt, dass das Eisenoxid primär in Form von oligomeren Spezies an der Oberfläche vorliegt, wohingegen die isolierten und partikulären Eisenzentren mit etwa 7 respektive 8 % zu etwa gleichen molaren Anteilen vorkommen. Allerdings kann eine gewisse Ungenauigkeit der Dekonvolution und in Konsequenz auch bei den relativen Anteilen der drei unterschiedlichen Arten von Eisenoxid-Spezies nicht gänzlich ausgeschlossen werden, da es sich bei dem genannten Verfahren um eine numerische beziehungsweise phänomenologische Methode ohne ein zu Grunde liegendes Strukturmodell handelt. Hinzu kommt, dass die isolierten Eisenspezies in tetraedrischer und oktaedrischer Koordination auftreten können. Erstere zeigen eine UV/Vis-Absorptionsbande bei etwa 240 nm und letztere bei circa 290 nm [39]. Mit den aufgezeichneten DRUV/Vis-Spektren lässt sich daher nicht vollständig ausschließen, dass ein Teil der eigentlich isolierten

oktaedrisch koordinierten Eisenzentren formal den oligomeren Spezies zugeordnet wurde.

Einen weiteren Hinweis darauf, dass der Großteil des aufgetragenen Eisens als nicht partikuläre Spezies vorliegt, liefern auch die Ergebnisse der Mößbauerspektroskopie (siehe Abbildung 5-2). Dort zeigt sich eine superparamagnetische Aufspaltung, die von Eisenoxidspezies hervorgerufen wird, welche kleiner 13 nm sind und somit genau in die von Perez-Ramirez et al. [67] postulierten Größenklassen der isolierten und oligomeren Fe-Spezies fallen. In anderen Arbeiten wurde der Fe/HBEA-Katalysator mit derselben Herstellungsmethode und einem identischen HBEA-12,5-Zeolithen synthetisiert [39], allerdings wurde dort rein formal mit etwa 75 % eine Mehrheit an isolierten Fe-Oxo-Spezies gefunden. Bei einem mit 0,3 Ma.-% beladenen Fe/ZSM-5-SCR-Katalysator wurde sogar von einem Anteil an isolierten Eisenspezies von 95% berichtet [117].

Die REM-Bilder (siehe Abbildung 5-4 bis Abbildung 5-7) zeigen, dass die Partikeldurchmesser des HBEA-17,5-Zeoliths mit einem  $d_{50,0}$ -Durchmesser von 1,03  $\mu\text{m}$  und des HBEA-75-Materials ( $d_{50,0} = 1,46 \mu\text{m}$ ) in vergleichbaren Größen vorliegen, während die Partikel des HBEA-12,5-Zeoliths mit einem charakteristischen Durchmesser von  $d_{50,0} = 2,43 \mu\text{m}$  ungefähr doppelt so groß sind. Die genannten Durchmesser wurden aus der Partikelgrößenverteilungen der drei Materialien abgeschätzt, welche anhand der aufgenommenen REM-Bilder ermittelt wurden (Abbildung 6-1). Als Datengrundlage wurden dabei 151 (HBEA-12,5-Zeolith), 177 (HBEA-17,5-Zeolith) und 175 Partikel beim HBEA-75-Material ausgemessen.



**Abbildung 6-1: Partikelgrößenverteilungen und die gekennzeichneten  $d_{50,0}$ -Durchmesser des HBEA-12,5-, HBEA-17,5- und HBEA-75-Zeoliths, welche anhand der REM-Bilder abgeschätzt wurden.**

Die kleineren Partikel vom HBEA-17,5- und HBEA-75-Zeolith können die Eigenschaften der Oberflächenazidität maßgeblich beeinflussen und müssen in der nachfolgenden Diskussion beachtet werden. Eine Abschätzung der äußeren geometrischen an Hand der REM-Bilder gestaltet sich indes schwierig. Allerdings lässt sich an Hand der bestimmten Durchmesser eine Kugelfläche berechnen. Diese ist für den HBEA-12,5-Zeolith mit  $18,6 \mu\text{m}^2$  am größten, während das HBEA-17,5-Material mit  $6,7 \mu\text{m}^2$  doppelt so groß ist wie von der HBEA-75-Probe mit  $3,3 \mu\text{m}^2$ . Die erhaltenen Werte stimmen mit den gemessenen BET-Oberflächen hinsichtlich des Trends sehr gut überein.

Die Messungen zur SCR-Aktivität am hergestellten Fe/HBEA-Katalysator (Abbildung 5-9) sind vor dem Hintergrund durchgeführt worden, um die prinzipielle SCR-Funktionalität zu verifizieren. Weiterhin soll überprüft werden, ob diese auch mit den von Balle [39] gemessenen Umsätzen vergleichbar sind. In der genannten Arbeit wurde der Fe/HBEA-Katalysator entwickelt, charakterisiert und am Pulver unter gleichen SCR-Bedingungen  $\text{NO}_x$ -Umsätze von über 80 % bei Temperaturen oberhalb  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  gemessen. Weiterhin zeigte sich bei  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  bereits eine Aktivität, die zu einem  $\text{NO}_x$ -Umsatz von circa zehn Prozent führt, und dann mit steigender Temperatur bis zu den genannten Konversionen anwächst. Ammoniak wurde bei Temperaturen oberhalb  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  vollständig umgesetzt. Ein ähnliches Umsatzverhalten von  $\text{NO}_x$  und  $\text{NH}_3$  lässt sich auch bei dem in dieser Arbeit hergestellten und untersuchten Material feststellen. Somit führt die von Balle [39] vorgestellte Methode zur Einbringung von Eisenoxid in den Grundzeolith, welche auch in dieser Arbeit Verwendung findet, zu reproduzierbaren Ergebnissen.

Die  $\text{NO}_x$ - und  $\text{NH}_3$ -Umsätze während der SCR-Reaktion ohne Anwesenheit von Wasser zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf im Vergleich zu dem Fe/HBEA-Katalysator mit gleicher Eisenbeladung, über den bereits in anderen Studien berichtet wurde [6, 39]. Darüber hinaus lässt die Aktivität in Form des  $\text{NO}_x$ -Umsatzes von etwa 80% bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  eine gute Übereinstimmung mit anderen untersuchten Fe/BEA-Zeolithen erkennen [118]. Fe/ZSM-SCR-Katalysatoren zeigen mit einem  $\text{NO}_x$ -Umsatz von etwa 20% bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  [119] dahingegen eine geringere Aktivität wie der in dieser Arbeit untersuchte Fe/HBEA-Katalysator. Darüber hinaus erzielte ein Zeolith-Katalysator auf Cu-Basis in anderen Studien bei  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  bereits einen Umsatz von mehr als 80 % [120]. Darüber hinaus zeigt der Fe/HBEA-Katalysator bei  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  eine Aktivität, die zu einer  $\text{NO}_x$ -Konversion von etwa zehn Prozent führt, was ebenfalls im Einklang mit der Arbeit von Balle steht [6, 39]. Ammoniak wird bei Temperaturen über  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  vollständig umgewandelt und zeigt bereits bei  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  einen höheren Umsatz als  $\text{NO}_x$ , möglicherweise aufgrund des

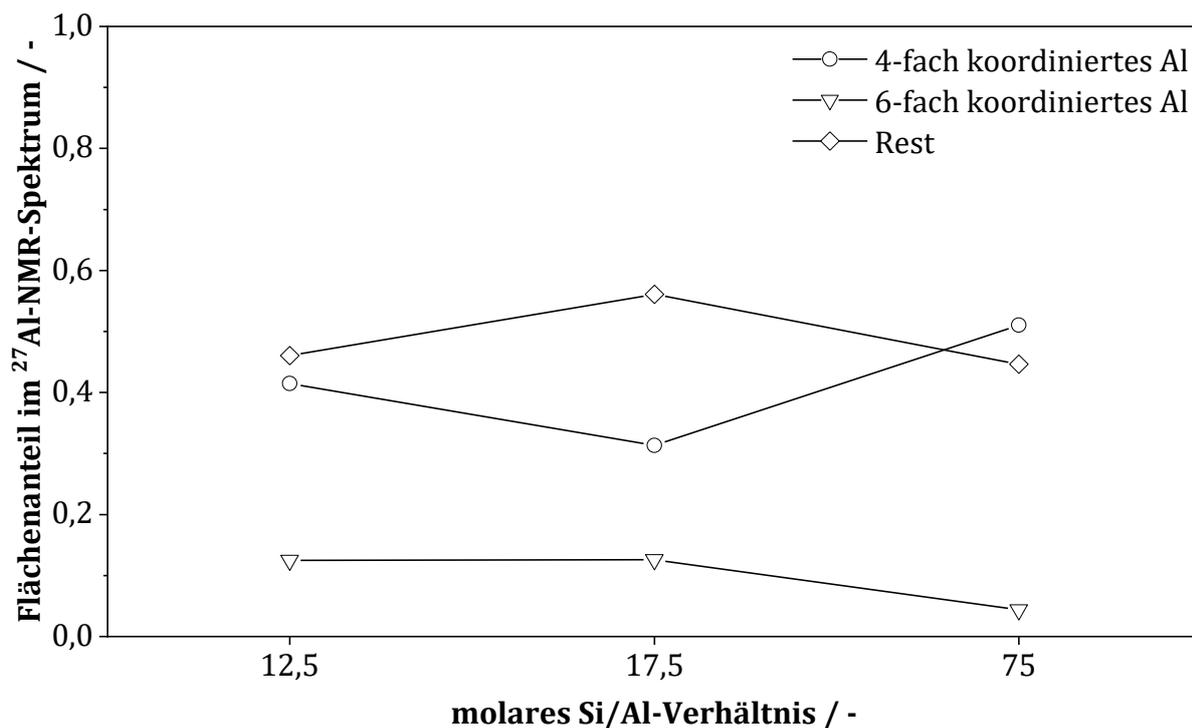
übermäßigen  $\text{NH}_3$ -Verbrauchs durch den sogenannten  $\text{NO}_2$ -SCR-Pfad ( $6 \text{ NO}_2 + 8 \text{ NH}_3 \rightarrow 7 \text{ N}_2 + 12 \text{ H}_2\text{O}$ ) [6, 39]. Darüber hinaus wird der Unterschied zwischen den  $\text{NO}_x$ - und  $\text{NH}_3$ -Umsätzen bei höheren Temperaturen ab etwa  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  auf die für Eisenzeolith-Katalysatoren typische  $\text{NH}_3$ -Oxidation zurückgeführt, bei der Ammoniak infolge kinetischer Hemmungen zum thermodynamisch nicht bevorzugten  $\text{NO}$  gemäß Gleichung 3-26 gebildet wird. Das thermodynamisch präferierte Produkt der Ammoniakoxidation ist dahingegen neben Wasser molekularer Stickstoff, welches nach Gleichung 3-28 entstehen würde, vorausgesetzt die Verweilzeit am Katalysator ist ausreichend lang [121]. Die SCR-Aktivität wird durch die Anwesenheit von Wasser gehemmt, was prinzipiell in Einklang mit der Literatur steht [39]. Insbesondere bei Temperaturen zwischen  $150$  und  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  sind niedriger  $\text{NH}_3$ -Umsatz im Vergleich zu der Messung ohne Wasser zu verzeichnen. Dies deutet daraufhin, dass Wasser die Adsorptionsplätze von Ammoniak okkupiert und folglich weniger  $\text{NH}_3$  für die SCR-Reaktion zur Verfügung steht, wodurch die Umsätze von Ammoniak und  $\text{NO}$  sinken.

## **6.2 Oberflächenazidität der HBEA-Zeolithe**

Zur Charakterisierung der Oberflächenazidität wurden die NMR-Versuche, die in-situ-DRIFT-Spektroskopie (vergleiche jeweils Abschnitt 5.1), sowie die Adsorption von Pyridin (Abschnitt 5.4.5), H<sub>2</sub>O (Abschnitt 5.4.3) und Ammoniak mittels IR-Spektroskopie untersucht (Abschnitt 5.4.2). Außerdem wurde DRIFT-spektroskopische Versuche zur Co-Adsorption von Wasser und Ammoniak durchgeführt (siehe Abschnitt 5.4.4) Mit H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> wurden zusätzlich TPD-Experimente durchgeführt (Ergebnisse in Kapitel 5.3). Die HBEA-Zeolithe mit verschiedenen Si/Al-Verhältnissen werden dabei genutzt, um mit den genannten Methoden die jeweilige Oberflächenazidität zu charakterisieren und damit eine Systematik bezüglich der Art und Anzahl von Säurezentren zu entwickeln.

### **6.2.1 Aluminiumkoordination der untersuchten Zeolithe**

Der Al-Gehalt und damit das Si/Al-Verhältnis der Zeolithe haben, wie in Abschnitt 3.7 beschrieben, einen direkten Einfluss auf die Säureeigenschaften von Zeolithen. Die Koordination der Al-Struktureinheiten beeinflusst im Wesentlichen die Verknüpfung der SiO<sub>4</sub>-Tetraeder und die Porosität [73]. Regulär liegt Aluminium in tetraedischer Koordination vor, wohingegen es sich bei Aluminium in sechsfacher Koordination um eine sogenannte Extra-Framework-Spezies handelt. Die Al-Koordination wurde mit der <sup>27</sup>Al-MAS-NMR-Spektroskopie untersucht. In allen drei HBEA-Zeolith-Spektren (siehe Abbildung 5-3) wurde bei einer chemischen Verschiebung von 55 ppm in Einklang mit der Zeolithstruktur tetraedrisch koordiniertes Aluminium als hauptsächliche Komponente gefunden, während bei  $\delta = 0$  ppm Extra-Framework-Al-Spezies in Form von oktaedrisch koordinierten Aluminium detektiert wird. In Abbildung 6-2 sind die relativen Flächenanteile beider Al-Spezies dargestellt. Als Bezug dient dabei die gesamte Fläche der jeweils detektierten Al-Kerne. Daraus wird ersichtlich, dass der Anteil an vierfach koordiniertem Aluminium in der Zeolithstruktur für den HBEA-17,5-Zeolithen um etwa 10 % abnimmt gegenüber dem HBEA-12,5-Zeolithen, bevor er für das Material mit dem Si/Al-Verhältnis von 75 wieder auf mehr als 50 % zunimmt. Etwas eindeutiger ist die Tendenz für das oktaedrisch koordinierte Al: Bei dieser Spezies zeigt sich, dass die Al(VI)-Koordination für die relativ Al-reichen HBEA-12,5- und HBEA-17,5-Zeolithe nahezu konstant ist. Erst mit einer deutlichen Verringerung des Al-Gehalts im Gitter nimmt der Anteil der sechsfach koordinierten Aluminium-Ionen ebenfalls ab.



**Abbildung 6-2: Relative Flächenanteile der beiden detektierten Al-Spezies in den  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren der untersuchten HBEA-Zeolithe.**

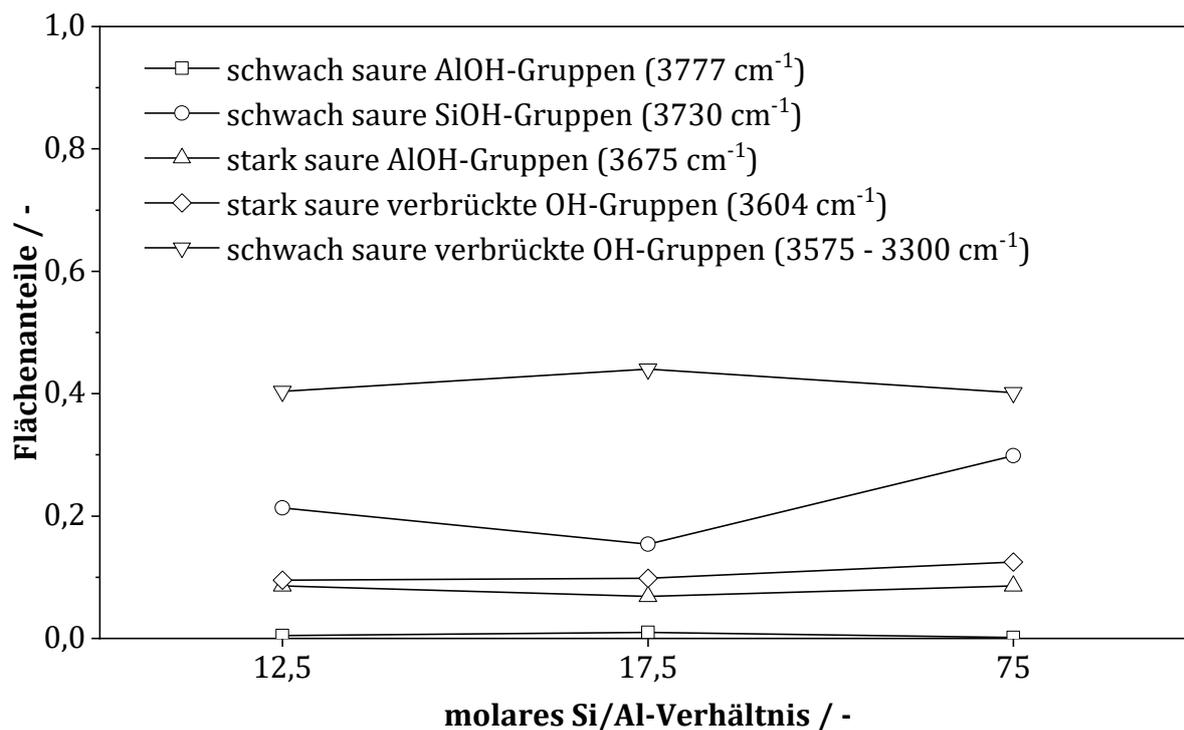
Aus der dritten Paulingregel, wonach die Teilung von Flächen zwischen Koordinationspolyedern die Stabilität einer Struktur reduziert, ergibt sich, dass die Verknüpfung dieser Struktureinheiten bei Vorliegen von Aluminium in oktaedrischer Koordination auch über Flächen und Kanten stattfindet. Dadurch verringert sich der Abstand zwischen den Polyedern im Vergleich zu den eckenverknüpften Tetraedern. In der Folge sinken die Porosität und somit die Zugänglichkeit, beziehungsweise die Anzahl an freien Säurezentren. Dies bestätigt sich auch bei den ermittelten  $\text{NH}_3$ -Speicherfähigkeiten (siehe Tabelle 5-5) in der Gestalt, dass das HBEA-12,5-Material mit  $471 \mu\text{mol/g}$  mehr als doppelt so viel  $\text{NH}_3$  bei  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  Adsorptionstemperatur freisetzen kann als der HBEA-75-Zeolith ( $198 \mu\text{mol/g}$ ). Allerdings steht das im Gegensatz zu den Partikelgrößen, welche mittels der REM-Bilder (Abbildung 5-4 bis Abbildung 5-6) abgeschätzt wurden, wo das HBEA-75-Material den geringsten charakteristischen Durchmesser zeigte (siehe Abbildung 6-1). Die restlichen Al-Anteile (zwischen 45 bis 56 %) können mit der  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektroskopie nicht explizit erfasst werden, da die beiden Signale der chemischen Verschiebungen in den  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren der untersuchten Zeolithe zum Teil sehr breit sind und somit etwaige Peaks anderer Al-Spezies, wie zum Beispiel  $\text{Al(V)}$ , überdecken. Auch in anderen Studien konnten  $\text{Al(V)}$ -Spezies an einen Fe/BEA-Katalysator nachgewiesen werden, welche sich insbesondere nach der hydrothermalen

Alterung des Materials finden ließen [122]. Darüber hinaus kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch andere Al-Arten vorhanden sind, zum Beispiel Aluminium, das sich an zusätzlichen Gerüstplätzen befindet und mit der  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektroskopie nicht eindeutig nachgewiesen werden kann. So wurden von Maier [73] und Balle [6] mittels dieser Methode noch drei weitere charakteristische chemische Verschiebungen für tetraedrisch koordiniertes Al bei 44, 57 und 63 ppm nachgewiesen und näher quantifiziert. Dies konnte mit den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren allerdings nicht realisiert werden, da wegen der verhältnismäßig geringen Auflösung eine Dekonvolution nicht möglich war. Somit lässt sich zusammenfassen, dass wesentliche Al-Anteile sind nicht an isomorphen Stellen der Gitter der untersuchten HBEA-Zeolithe.

### **6.2.2 Art und Wirkung der vorhandenen Oberflächen-OH-Gruppen**

Die Art der OH-Gruppen der Zeolithe (HBEA-12,5, HBEA-17,5 und HBEA-75) wurde unter anderem mittels der In-situ-DRIFT-Spektroskopie (siehe Abbildung 5-28) bestimmt. Alle drei untersuchten Zeolithen besitzen schwach saure OH-Gruppen [88, 89]. Darüber hinaus konnten bei dem HBEA-17,5- und HBEA-75-Zeolith verbrückte Hydroxylgruppen, welche durch Interaktionen mit H-Brückenbindung gestört werden und folglich eine schwächere Brønstedt-Säurewirkung zeigen müssten, da die H-Brückenbindungen zwischen dem Wasserstoff an der Hydroxylgruppe und einem benachbarten Oberflächen-sauerstoff auftreten. Weiterhin konnten stark saure, überbrückte OH-Gruppen (das heißt  $\text{SiOHAl}$ ) nachgewiesen werden. Beim HBEA-12,5-Zeolithen ist in diesem Bereich keine eindeutige Bande zu beobachten, was möglicherweise auf eine vergleichsweise hohe Anzahl der OH-Gruppen zurückzuführen ist [88].

Oberflächenhydroxylgruppen können sich auch an den Al-Spezies der Zeolithe ausbilden. An  $\text{Al}^{3+}$  koordinierte Oberflächenhydroxylgruppen konnten jedoch nur im DRIFT-Spektrum des HBEA-17,5-Zeoliths gefunden werden [90, 91, 92]. Für den HBEA-12,5-Zeolith ließen sich, mit Ausnahme der oben bereits erwähnten Silanolgruppen, keine weiteren  $\text{AlOH}$ -spezifischen Banden im DRIFT-Spektrum feststellen. Dies kann möglicherweise auf die um etwa  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  geringere BET-Oberfläche und die größeren Partikel des HBEA-12,5-Materials zurückgeführt werden, wodurch der zur Verfügung stehende Platz für  $\text{AlOH}$ -Spezies verringert wird. In Abbildung 6-3 sind die Flächenanteile der genannten spezifischen OH-Banden dargestellt. Als Bezug dienen dabei die Bandenflächen des In-situ-DRIFT-Spektrums im Bereich zwischen  $3900$  und  $3200 \text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 6-3: Flächenanteile der OH-Banden für den HBEA-12,5-, HBEA-17,5- und HBEA-75-Zeolithen. Die Anteile beziehen sich auf die Gesamtfläche der Banden im Wellenzahlbereich von 3900 bis 3200 cm<sup>-1</sup>.**

Die Flächenanteile der überbrückten OH-Gruppen der schwach sowie stark sauren und der AlOH-Gruppen können als weitestgehend konstant betrachtet werden. Einzig bei den Silanolgruppen lässt sich erkennen, dass diese bei dem Zeolithen mit dem höchsten Si-Anteil auch anteilig die meisten SiOH-Gruppen aufweisen. Demgegenüber steht jedoch, dass der Zeolith mit einem Si/Al-Verhältnis von 17,5 formal den geringsten Anteil nach dieser Auswertemethode aufweist. Darüber hinaus lassen sich mit diesen experimentellen Daten keine näheren quantitativen Informationen über die Charakteristik der OH-Gruppen treffen. Es lässt sich lediglich zusammenfassend feststellen, dass sowohl stark als auch schwach saure OH-Gruppen, welche sowohl an Al<sup>3+</sup> als auch an Si<sup>4+</sup> koordiniert sind, an den Oberflächen der untersuchten Zeolithe (HBEA-12,5, HBEA-17,5 und HBEA-75) vorliegen. Weiterhin existieren auch verbrückte Hydroxylgruppen, die von Wasserstoffbrückenbindungen beeinflusst werden. Diese stören nicht nur deren Geometrie, sondern vermindern auch deren Säurestärke, da die Partialladungen der entsprechenden OH-Gruppen ausgeglichen werden. Die H-Brückenbindung führt dazu, dass der beteiligte Wasserstoff insgesamt stabiler gebunden ist als ein H-Atom einer isolierten OH-Gruppe ohne diese Wechselwirkung [123, 124]. Somit kann das in der Brückenbindung befindliche Wasserstoffatom nicht so stark mit einer Brønstedt-Base,

wie zum Beispiel dem Stickstoff in einem Ammoniakmolekül, wechselwirken, wodurch das NH<sub>3</sub> schwächer an die betreffende OH-Gruppe koordiniert ist. Theoretisch müsste die Zahl der Hydroxylgruppen mit steigenden Si/Al-Verhältnis steigen, allerdings kann dies mit den vorliegenden DRIFTS-Ergebnissen nicht eindeutig nachvollzogen werden, da die ausgewerteten Streckschwingungsbanden insgesamt sehr intensiv respektive breit sind, was auch auf das Vorhandensein von H-Brückenbindung zurückgeführt werden kann. Dadurch ist die Quantifizierung der einzelnen OH-Gruppen nicht exakt mittels der DRIFT-Spektroskopie durchführbar.

**Tabelle 6-1: Charakteristische Signale der OH-Gruppen an den untersuchten Zeolithen (HBEA-12,5, HBEA-17,5 und HBEA-75) in der in situ-DRIFTS und der <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektroskopie.**

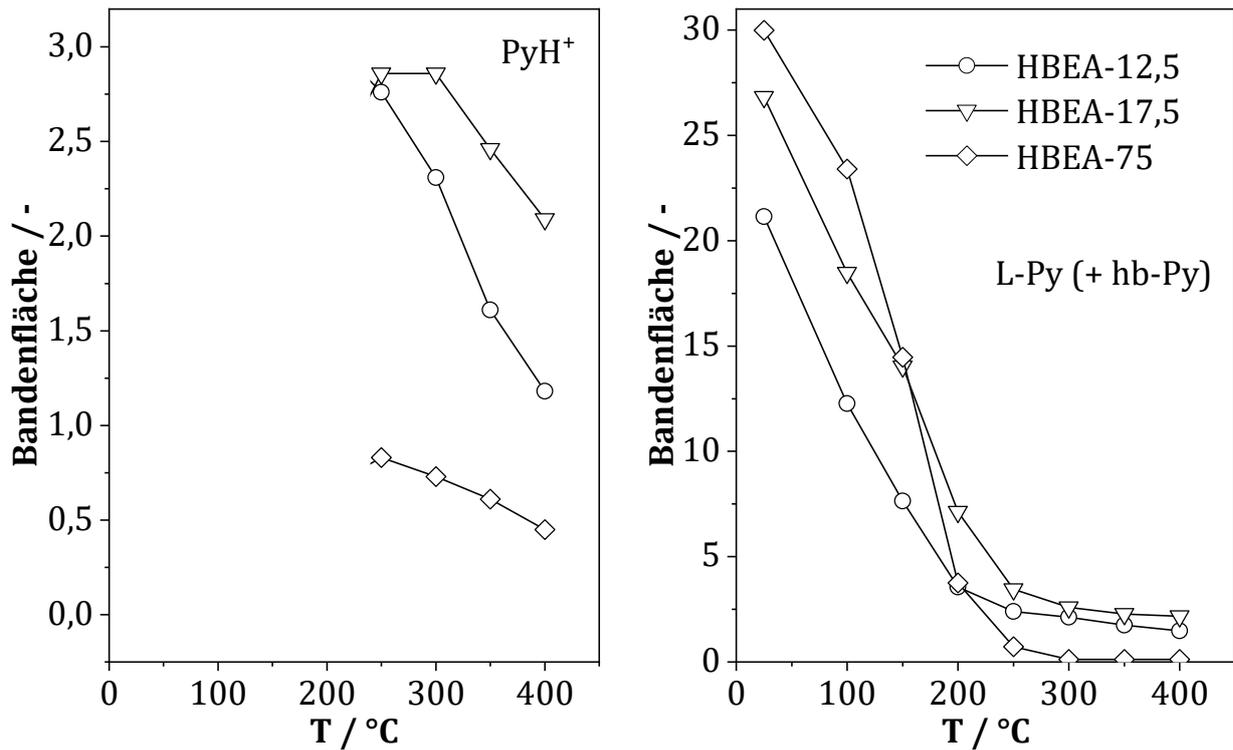
Hydroxylgruppe			in situ DRIFTS	<sup>1</sup> H-MAS-NMR-Spektroskopie
SiOH	mit	schwacher	3750 bis 3700 cm <sup>-1</sup>	1,7 und 1,9 ppm
Brønstedt-Säurestärke				
Schwach	saure	verbrückte	3575 und 3300 cm <sup>-1</sup>	ca. 5,0 ppm
OH-Gruppen				
verbrücktes	OH	mit starker	3605 cm <sup>-1</sup>	ca. 3,6 ppm
Brønstedt-Säurestärke				
AlOH	an	Extra-Framework-	3777 cm <sup>-1</sup>	0,6 und 2,7 ppm
Stellen (schwach sauer)				

Zur weiteren Charakterisierung der Oberflächenazidität, insbesondere der Brønstedt-Säure-Zentren, wurde die In-situ-<sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektroskopie genutzt (siehe Abbildung 5-3). Basierend auf den bisherigen Ergebnissen können die entsprechenden Signale den OH-Gruppen, welche mittels DRIFT-Spektroskopie identifiziert wurden, zugeordnet werden (Tabelle 6-1) zusammengefasst. In der Literatur wird auch von Signalen bei 0,6 ppm und 2,7 ppm für den HBEA-17,5-Zeolith berichtet, die von OH-Gruppen herrühren, die sich an zusätzlichen Gerüstplätzen des Zeolithgitters befinden und mit den Banden bei 3777 cm<sup>-1</sup> korrelieren (siehe Tabelle 6-1) [73]. Diese Signale können in dieser Arbeit jedoch nicht in den <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektren der untersuchten Zeolithe (HBEA-12,5, HBEA-17,5 und HBEA-75) gefunden werden, was möglicherweise auf die überlappenden breiten Signale bei 0,8 ppm bzw. 1,9 ppm zurückzuführen ist. Eine konkrete Quantifizierung anhand der gemessenen <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektren ist indes schwierig, da sich, wie in Abschnitt 5.1 dargelegt, auch Signale von organischen Fremdstoffen zeigen.

Weiterhin wurde die Oberflächenazidität der drei verschiedenen Zeolithe durch die Adsorption von Pyridin mit Transmissions-IR-Spektroskopie charakterisiert. Die sich bildenden Pyridinadsorbate sind in Abbildung 3-5 dargestellt. Demnach kann Pyridin an Oberflächenhydroxylgruppen (Z-OH) adsorbieren, infolgedessen kann das H-Atom auf das Pyridin übergehen (PyH<sup>+</sup>) oder das Pyridin wird an Lewis-Säure-Zentren (L-Py) koordiniert wird. Dies kann modellhaft mit Gleichung 6-1 und Gleichung 6-2 beschrieben werden. Die Anlagerung des Pyridins über Wasserstoffbrückenbindung kann entsprechend mit Gleichung 6-3 nachvollzogen werden.



In Abbildung 6-4 sind die Bandenflächen der entsprechenden Pyridinadsorbate in Abhängigkeit von der Temperatur für die einzelnen Zeolithproben dargestellt. Da die Banden für die PyH<sup>+</sup>-Spezies unterhalb von 250 °C nicht sinnvoll quantifizierbar sind, wird der entsprechende Verlauf der genannten Spezies erst ab 250 °C gezeigt. Da die Banden der L-Py- und der hb-Py-Spezies bei 1454 beziehungsweise 1445 cm<sup>-1</sup> sehr nahe beieinander liegen und nicht gut genug aufgelöst sind, kann bei den Bandenflächen nicht ausgeschlossen werden, dass ein Anteil auch von der hb-Py-Spezies stammt. Somit sind quantitative Aussagen nur eingeschränkt möglich bezüglich der L-Py-Spezies.



**Abbildung 6-4: Bandenflächen der PyH<sup>+</sup>-Spezies (linke Seite), in Abbildung 5-56 repräsentiert durch die Bande bei 1545 cm<sup>-1</sup>, und Bandenflächen der L-Py-Adsorbate (rechte Seite), in Abbildung 5-56 repräsentiert durch die Banden bei 1454 cm<sup>-1</sup> und 1640 cm<sup>-1</sup>.**

In Abbildung 6-4 (linke Seite) ist gut erkennbar, dass die Anzahl der Brønstedt-Säure-Zentren, repräsentiert durch den Flächeninhalt der Bande bei etwa 1545 cm<sup>-1</sup>, welche durch die PyH<sup>+</sup>-Spezies hervorgerufen wird, mit dem Si/Al-Verhältnis der Zeolithe korreliert, in der Gestalt, dass mit steigendem Al-Anteil die Bandenfläche und somit die Menge an PyH<sup>+</sup>-Spezies zunimmt. Dabei ist die Oberflächenkonzentration der PyH<sup>+</sup>-Gruppen besonders für den siliziumreichen HBEA-75-Zeolithen so gering, dass die entsprechende Bande von der relativ intensiven Bande des physisorbierten Pyridins (1595 und 1575 cm<sup>-1</sup>) überlagert wird (siehe Abbildung 5-56), wodurch die PyH<sup>+</sup>-Bande bei niedrigen Temperaturen im IR-Spektrum nicht erkennbar ist. Die überlagernden Banden stammen von sehr schwach gebundenem beziehungsweise physisorbierten Pyridin, welche im Vergleich zu den anderen Pyridinadsorbaten daher am schnellsten desorbieren, da durch die schwachen Wechselwirkungen eine nur geringe Aktivierungsenergie nötig ist, um die schwache Bindung zwischen dem Pyridin und der Oberfläche aufzulösen. Erst bei etwa 200 °C ist der Bedeckungsgrad dieser Spezies so gering, dass die Bande der PyH<sup>+</sup>-Gruppen gut genug aufgelöst ist und interpretiert werden kann. Dieser Trend zeigt sich bei den HBEA-12,5- und HBEA-17,5- Zeolithen in ähnlicher, aufgrund der größeren Anzahl an Brønstedt-Säure-Zentren aber nur in abgeschwächter Form (die

entsprechende Bande bei  $1545\text{ cm}^{-1}$  ist schon bei Raumtemperatur als aufgelösten Bande im IR-Spektrum zu erkennen). Bei allen untersuchten Zeolithen liegt Pyridin in protonierter Form auch noch bei Temperaturen von  $200\text{ °C}$  vor, da die  $\text{PyH}^+$ -Banden bei  $1545\text{ cm}^{-1}$  in den entsprechenden IR-Spektren bei diesen Temperaturen noch auftreten. Die L-Py-Spezies zeigen bei allen untersuchten Materialien eine Abnahme in den Bandenflächen mit zunehmender Temperatur. Der HBEA-75-Zeolith weist dabei im Gegensatz zu den Brønstedt-Säure-Zentren die höchste Zahl an Lewis-Säure-Plätzen auf. Dies ist insofern überraschend, da die  $\text{Al}^{3+}$ -Spezies als Lewis-Säure-Zentren an der Oberfläche fungieren und das HBEA-75-Material insgesamt die geringste Menge an Aluminium im Zeolithgitter besitzt. Ein möglicher Grund für diesen Effekt ist eventuell die größere spezifische BET-Fläche des HBEA-75-Zeoliths gegenüber dem HBEA-12,5-Material, welche die fehlenden Adsorptionszentren durch eine größere Oberfläche kompensiert. Wie sich im Rahmen der  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektroskopie gezeigt hat, besitzt das HBEA-75-Material die geringste Zahl an Aluminium in sechsfacher Koordination im Zeolithgitter. Hier muss allerdings der kinetische Durchmesser von Pyridin berücksichtigt werden. Dieser beträgt rund  $5,7\text{ Å}$  [125], wodurch das Sondenmolekül zwar den Großteil der sauren Zentren erreicht, aber wegen der in Abschnitt 3.7 dargestellten Porendurchmesser von BEA-Zeolithen ( $5,6 \times 5,6$  und  $6,6 \times 6,7\text{ Å}$ ) vermutlich nicht alle Adsorptionsplätze der  $6,7\text{ Å}$ -Poren erreicht werden. Je höher der Al-Gehalt, desto mehr verschiebt sich die Porenradienverteilung zu kleineren Durchmessern. So wurde für einen Faujasit-Zeolithen mit einem Si/Al-Verhältnis von 3,5 ein mittlerer Porendurchmesser von  $0,72\text{ nm}$  gemessen und mit einem Si/Al-Verhältnis von 5 ergab sich ein entsprechender Wert von  $0,83\text{ nm}$  [126]. Folglich bleiben tendenziell mehr Adsorptionsplätze an der inneren Oberfläche beim HBEA-12,5-Zeolithen unbelegt. Der beschriebene Effekt tritt prinzipiell auch bei der  $\text{PyH}^+$ -Spezies auf, allerdings überwiegen die oben erklärte Banden-überlagerungen.

Wie aus den entsprechenden IR-Transmissionsspektren ersichtlich (vergleiche Abbildung 5-56), zeigen sich auch einige intensive DRIFTS-Banden, welche infolge der über Wasserstoffbrückenbindung an die terminalen SiOH-Gruppen koordinierten Pyridinspezies (hb-Py) auftreten. Diese zeigen prinzipiell einen analogen Trend zu der  $\text{PyH}^+$ -Spezies hinsichtlich der Abhängigkeit vom Si/Al-Verhältnis. Da für beide Pyridin-adsorbate OH-Gruppen benötigt werden, ist eine Umwandlung von hb-Py-Gruppen zu  $\text{PyH}^+$ -Spezies infolge eines Protonenübergangs von der Hydroxylgruppe auf das adsorbierte Pyridin denkbar, sofern die Säurestärke der entsprechenden OH-Gruppe

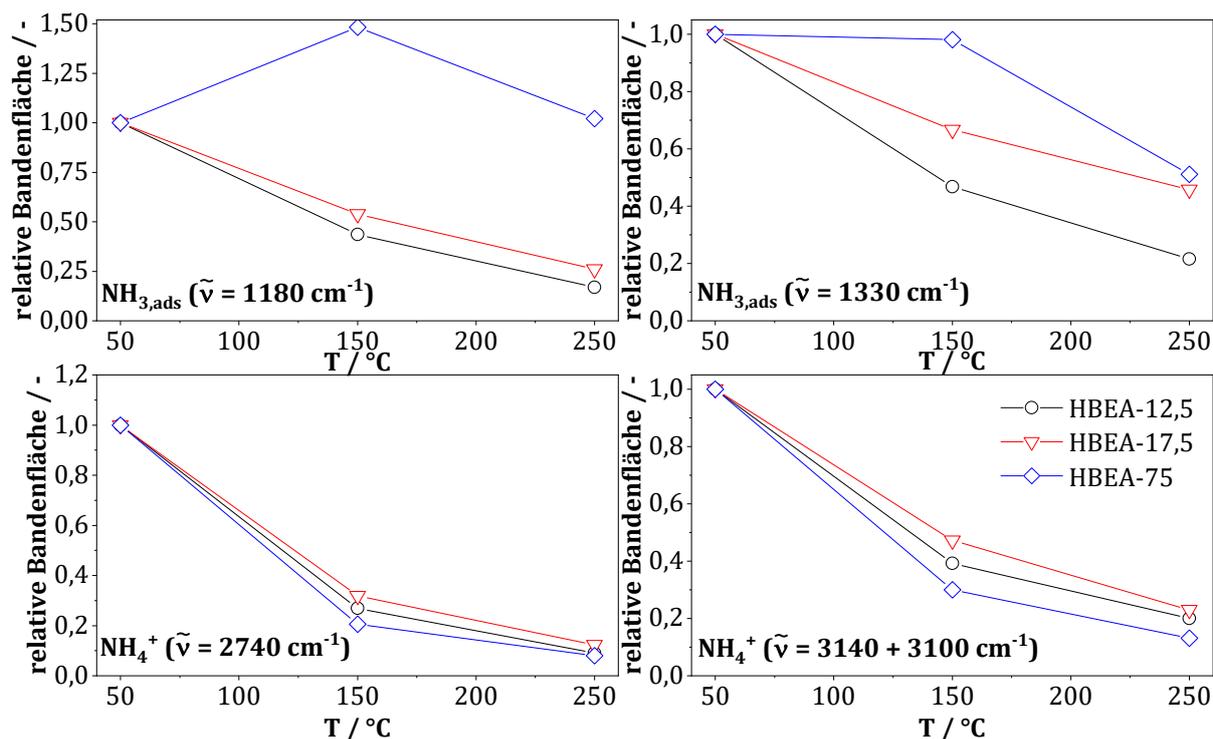
ausreichend stark ist. Wenn Pyridin mit einer verbrückten OH-Oberflächengruppe interagiert, die als starkes Brønstedt-Säure-Zentrum wirkt, kann ein Protonentransfer auf das Pyridinmolekül stattfinden. Die resultierende Spezies weist dann eine höhere thermische Stabilität als rein wasserstoffgebundenes Pyridin auf, hat aber dennoch eine geringere Temperaturstabilität als das Pyridin, das an Lewis-Zentren koordiniert ist [60, 61]. Aus den FTIR-Studien mit Pyridin wird abgeleitet, dass OH-Gruppen an der Oberfläche auf zwei Arten mit dem adsorbierten Pyridin interagieren. Die erste Möglichkeit besteht darin, dass Pyridin an den OH-Gruppen adsorbiert, die eine niedrige Brønstedt-Azidität aufweisen und sich dabei wasserstoffgebundene Pyridin-Adsorbate mit vergleichsweise geringer Temperaturstabilität ausbilden. Die dafür in Frage kommenden Hydroxylgruppen sind laut Tabelle 6-1 OH-Gruppen an Si- oder Al(VI)-Stellen oder verbrückte OH-Gruppen mit schwacher Brønstedt-Säurestärke. Die zweite Möglichkeit beinhaltet einen Protonentransfer von der überbrückten Oberflächen-OH-Gruppe mit starker Brønstedt-Azidität zum Pyridinmolekül, was zu temperaturstabileren PyH<sup>+</sup>-Einheiten führt.

### 6.3 Ammoniakadsorption und -desorption an den Zeolithoberflächen

Die Interaktion von  $\text{NH}_3$  mit den Oberflächengruppen der drei Zeolithe (HBEA-12,5, HBEA-17,5 und HBEA-75) wurde mit Hilfe von TPD-Experimenten und DRIFTS-Versuchen untersucht. Bevor auf die entsprechenden Ergebnisse näher eingegangen wird, soll an dieser Stelle auf die Übertragbarkeit der Ergebnisse der Pyridinadsorption und -desorption auf die  $\text{NH}_3$ -Sorption eingegangen werden. Prinzipiell koordiniert Ammoniak an den gleichen Oberflächengruppen wie Pyridin. Daher treten auch die gleichen Effekte auf, wie Protonenübergänge von den Oberflächengruppen auf das adsorbierte Molekül. Die resultierenden Wechselwirkungen und insbesondere deren Stärke sind dabei abhängig von der jeweiligen Oberflächengruppe und dem Adsorbat, mit dem sie interagieren. Die Neigung zur Protolyse von Ammoniak in Wasser ( $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ ;  $\text{pK}_s$ -Wert = 9,24 [63]) ist höher als von Pyridin im gleichen Lösungsmittel ( $\text{pK}_s$ -Wert = 5,23 [63]). Übertragen auf die Hydroxylgruppen der Zeolithe bedeutet dies, dass Ammoniak tendenziell leichter protoniert wird als Pyridin. Dies kann dazu führen, dass weniger an OH-Gruppen physisorbiertes Ammoniak vorliegt und eine höhere Anzahl an Ammoniumspezies vorhanden sind, sofern dasselbe Sorbent betrachtet wird. Für die Einschätzung der Stärke der Wechselwirkung von Pyridin und Ammoniak an Lewis-Säure-Zentren muss die Elektronendichte des Stickstoffatoms in den beiden Verbindungen in Betracht gezogen werden. Diese ist laut DFT-Rechnungen aufgrund des  $\pi$ -Elektronensystems bei Pyridin mit mehr als eine Größenordnung deutlich größer als bei  $\text{NH}_3$  [127, 128]. Somit sind die Pyridinadsorbate tendenziell stärker an Lewis-Säure-Zentren gebunden als die entsprechenden Oberflächenspezies des Ammoniaks. Daher wird, neben der höheren Molekülmasse des Pyridins gegenüber von Ammoniak, ein höherer Energieeintrag zur Anregung der Deformationsschwingung der L-Py-Gruppe (Bande bei  $1454 \text{ cm}^{-1}$ ) benötigt als für das an dem Lewis-Säure-Zentrum koordinierte Ammoniak (Bande bei  $1330 \text{ cm}^{-1}$ ). Es kann also davon ausgegangen werden, dass die prinzipiellen Tendenzen hinsichtlich der Temperaturstabilität der einzelnen Oberflächenspezies von Pyridin und Ammoniak gleich sind, das heißt, die Spezies, welche an den Oberflächenhydroxylgruppen koordiniert sind, eine geringere Temperaturstabilität aufweisen als die Adsorbate mit Beteiligung der Lewis-Säure- und -Base-Zentren. Dieser Trend bestätigt sich auch beim Blick auf die entsprechenden  $\text{NH}_3$ -DRIFTS-Ergebnisse. In Abbildung 6-5 sind die relativen Bandenflächen in Bezug auf die Bandenfläche bei  $50 \text{ °C}$  der DRIFT-Spektren in Abbildung 5-31 bis Abbildung 5-36 der spezifischen Banden der

## 6. Diskussion der experimentellen Ergebnisse

molekular an  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{O}^{2-}$  adsorbierten  $\text{NH}_3$ -Spezies repräsentiert durch die Banden bei  $1180$  und  $1330 \text{ cm}^{-1}$  sowie der Ammoniumspezies repräsentiert durch die Banden bei  $2740$  (zweifach gebundenes Ammonium) und  $3100$  sowie  $3140 \text{ cm}^{-1}$  (dreifach koordiniertes  $\text{NH}_4^+$ ) in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Zudem wurden nur die Banden in den DRIFT-Spektren berücksichtigt, welche spezifisch für die jeweilige  $\text{NH}_x$ -Spezies sind.



**Abbildung 6-5: Entwicklung der relativen Bandenflächen bezogen auf 50 °C der spezifischen  $\text{NH}_x$ - Banden (oben: molekular adsorbiertes  $\text{NH}_3$ , unten: Ammoniumspezies) der drei untersuchten Zeolithe nach Exposition mit 1000 vppm  $\text{NH}_3$  ( $\text{N}_2$  Balance) bei 50 °C und anschließender schrittweiser Erhöhung der Temperatur in  $\text{N}_2$ . DRIFT-Spektren sind bei einem  $\text{N}_2$ -Volumenstrom von 500 ml/min (i. N.) aufgenommen.**

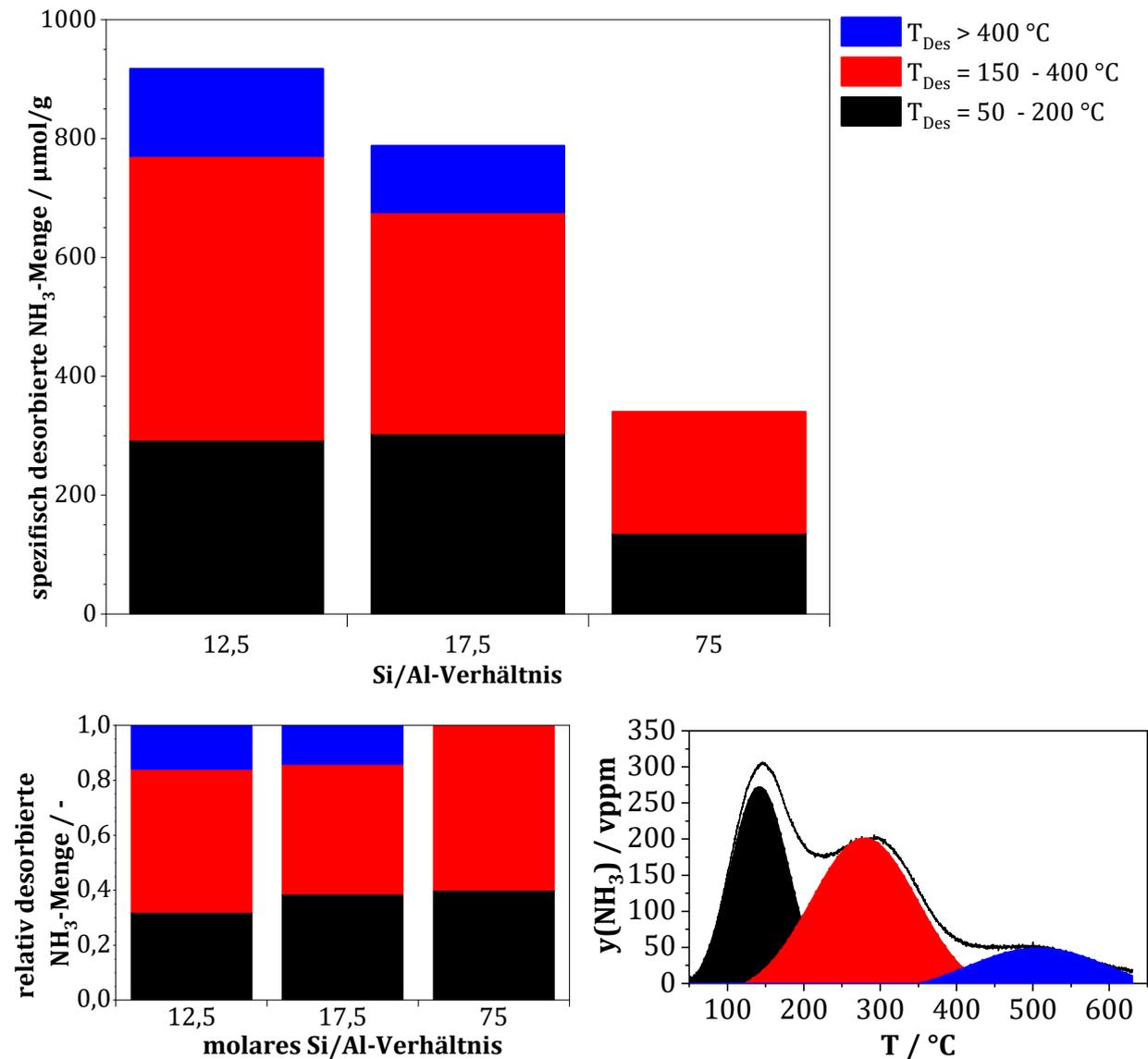
Die DRIFTS-Bande, welche von an Lewis-Base-Zentren ( $\text{O}^{2-}$ -Zentren) adsorbiertem Ammoniak hervorgerufen wird ( $\tilde{\nu} = 1180 \text{ cm}^{-1}$ ), nimmt bei den Al-reichen HBEA-12,5-Zeolithen und HBEA-17,5-Zeolithen mit zunehmender Temperatur relativ stark ab. Dies deutet darauf hin, dass  $\text{NH}_3$  bei diesen Materialien bereits bei höheren Temperaturen desorbiert, da sich die Bandenflächen bei 150 °C bereits deutlich verringert haben. Bei dem HBEA-75-Zeolith zeigt diese Spezies hingegen eine höhere Temperaturstabilität, welche durch die Entwicklung der Bandenfläche bei 150 °C nahegelegt wird, da diese in ihrer Intensität formal sogar zunimmt. Möglicherweise ließe sich das mit der Überkompensation des Intensitätsverlusts infolge der  $\text{NH}_3$ -Desorption von diesen

Oberflächenplätzen durch die stärkere thermisch bedingte Schwingungsanregung erklären. Ein ähnlicher Trend zeigt sich für das an den Lewis-sauren Zentren adsorbierte  $\text{NH}_3$  ( $\tilde{\nu} = 1330 \text{ cm}^{-1}$ ). Der Vergleich der relativen Bandenflächen der zweifach und dreifach gebundenen Ammoniumspezies zeigt, dass die über zwei Wasserstoffe an die Zeolithoberfläche koordinierte Spezies an allen drei untersuchten HBEA-Materialien diese in einem größeren Maße von den OH-Gruppen wieder desorbiert, wie die dreifach gebundene  $\text{NH}_4^+$ -Spezies. Dies deutet auf eine höhere thermische Stabilität des letztgenannten hin, was ob der drei vorhandenen Bindungen mit Hydroxylgruppen sinnvoll erscheint. Bei den  $\text{NH}_3$ -Adsorbaten, welche an den Lewis-Zentren gebunden sind, zeigt sich zudem, dass diese am Zeolithen mit dem höchsten Al-Gehalt im Vergleich zu den Materialien mit geringerem Al-Gehalt die geringste Temperaturstabilität aufweisen. Dies ist im Einklang mit der Literatur [54], wonach die Säurestärke mit zunehmendem Si/Al-Verhältnis steigt. Zudem zeigt sich auch deutlich, dass an allen Zeolithmaterialien selbst bei relativ hohen Temperaturen von  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  immer noch Ammoniumadsorbate an den Oberflächen vorliegen. In Hinblick auf die relative Bandenfläche ist die Menge an noch vorhandenen  $\text{NH}_4^+$ -Spezies bei  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  proportional zur Anzahl der Bindungen mit den Oberflächenhydroxylgruppen. Diese Schlussfolgerung wird auch durch die DRIFT-Spektren gestützt, welche nach  $\text{NH}_3$ -Sättigungstemperaturen von insbesondere  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , aber auch nach  $\text{NH}_3$ -Exposition bei  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  im Streckschwingungsbereich aufgenommen wurden (siehe Abbildung 5-37 bis Abbildung 5-47). Dort zeigen sich die Banden des sowohl molekular koordinierten Ammoniaks ( $1180$  und  $1330 \text{ cm}^{-1}$ ) als auch der Ammoniumspezies ( $2740$ ,  $3100$  und  $3140 \text{ cm}^{-1}$ ).

Die Verschiebung der  $\text{NH}_4^+$ -Bande zu einer niedrigeren Wellenzahl um bis zu  $30 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber der Bandenlage bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  in den DRIFT-Spektren des HBEA-12,5- (siehe Abbildung 5-31) und des HBEA-17,5-Zeoliths (siehe Abbildung 5-33) bei Temperaturen ab  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  könnte eine Folge davon sein, dass einerseits die Ammoniumgruppen bei höheren Temperaturen bereits anfangen zu desorbieren, wohingegen andererseits thermisch stabileres, molekular adsorbiertes  $\text{NH}_3$  gemäß Gleichung 3-29 zu einer Amid-Gruppe und unter Abspaltung eines weiteren Wasserstoffs zu einer Imid-Spezies, welche charakteristische DRIFTS-Banden bei  $1550$  ( $\delta_s(\text{NH}_2)$ ) und  $1425 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_s(\text{NH})$ ) zeigen, umgewandelt werden könnte [49]. Allerdings kann anhand der aufgezeichneten DRIFT-Spektren nicht gänzlich ausgeschlossen werden, dass die genannte Reaktion bereits schon bei niedrigeren Temperaturen abläuft, da sich dies schon in den DRIFT-Spektren, welche bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  gemessen wurden, andeutet, da die  $\text{NH}_4^+$ -Banden bei  $1480 \text{ cm}^{-1}$  relativ breit und

intensiv ausfallen. Es bedarf für die Umwandlung von  $\text{NH}_3$  zu Oberflächenamiden eines hohen Bedeckungsgrades an Ammoniak, welches an Lewis-Säure-Zentren adsorbiert ist, sowie einer entsprechend hohen Oberflächenkonzentration an unbelegten  $\text{O}^{2-}$ -Plätzen. Diese Voraussetzungen sind bei den beiden genannten Materialien aufgrund des vergleichsweise hohen Al-Gehalts prinzipiell gegeben. Zudem müssten Amid-spezifische Banden und einen Zuwachs an OH-Gruppen erkennbar sein, welche sich in Form von intensiveren OH-Banden Bereich von  $3800$  bis  $3600 \text{ cm}^{-1}$  äußern würden. Letzteres kann in den  $\text{NH}_3$ -DRIFT-Spektren (siehe Abbildung 5-31 bis Abbildung 5-36) beobachtet werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass bei der  $\text{NH}_3$ -Adsorption formal negative Banden im Streckschwingungsbereich der OH-Gruppen entstehen, welche infolge der Belegung der Hydroxylgruppen mit Ammoniak im DRIFT-Spektrum beobachtet werden können [129, 130]. Nach Amores et al. [131] treten Amidbanden beispielsweise an einem  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  bei  $1612$  und  $1580 \text{ cm}^{-1}$  (jeweils  $\text{NH}_2$ -Scher-schwingungen),  $1350 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$ -Wackelschwingungen) sowie  $1160 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$ -Schaukelschwingungen) auf. Zudem kann es zur Dimerisierung der  $\text{NH}_2$ -Spezies kommen, in deren Folge Hydratingruppen an der Oberfläche entstehen (vergleiche Gleichung 3-30). Dies würde zu charakteristischen N-N-Streckschwingungen führen, die zu DRIFTS-Banden bei  $1225 \text{ cm}^{-1}$  führen. Jedoch erscheinen diese nicht in den Spektren der HBEA-12,5- und HBEA-17,5-Materialien; lediglich bei der HBEA-75-Probe lässt sich bei dieser Wellenzahl eine entsprechende schwache Bande erkennen. Die  $\text{NH}_2$ -spezifischen Banden zeigen sich in den Spektren des HBEA-12,5- und HBEA-17,5-Zeoliths allerdings nur zum Teil, beziehungsweise fallen zusammen mit den symmetrischen Deformations-schwingungen ( $\tilde{\nu} = 1330 \text{ cm}^{-1}$ ) des molekular adsorbierten Ammoniaks an Lewis-Säure-Zentren (vergleiche Tabelle 5-8), weswegen es eher auszuschließen ist, dass sie sich an Hydratingruppen bilden. Dahingegen können Amid- und Imidgruppen an der Oberfläche nicht gänzlich ausgeschlossen werden, was die erwähnte Verschiebung der Bande bei  $1480 \text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen erklären könnte. Allerdings kann es sich auch um einen thermischen Effekt handeln, da sich eventuell die Bindungswinkel und somit die nötige Energie zur Schwingungsanregung ändern.

Die  $\text{NH}_3$ -Speicherfähigkeit des HBEA-12,5-, HBEA-17,5- und HBEA-75-Zeoliths wurde mit Hilfe von  $\text{NH}_3$ -TPD-Versuchen (siehe Abschnitt 5.3.1) untersucht. Die erhaltenen TPD-Profile der Zeolithe zeigten dabei jeweils ein Desorptionssignal zwischen  $50$  und  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  sowie zwischen  $150$  und  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , wobei im letztgenannten Bereich im Falle der HBEA-12,5- und HBEA-17,5-Proben noch eine Schulter oberhalb von etwa  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  aufweist.



**Abbildung 6-6: Vergleich der desorbierten  $\text{NH}_3$ -Stoffmengen (absolut: oben, relativ: links unten; rechts unten: beispielhafte Zuordnung der Desorptionssignale im TPD-Spektrums des HBEA-12,5-Zeoliths) von den einzelnen Desorptionssignalen in den jeweiligen TPD-Spektren der untersuchten Zeolithe. Die Proben (200 mg) wurden einem Gasgemisch von 1000 vppm  $\text{NH}_3$  und  $\text{N}_2$  (Rest) ausgesetzt, gefolgt von einer Spülung mit  $\text{N}_2$ . TPD-Bedingungen:  $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$  (i. N.),  $\beta = 10 \text{ K/min}$ .**

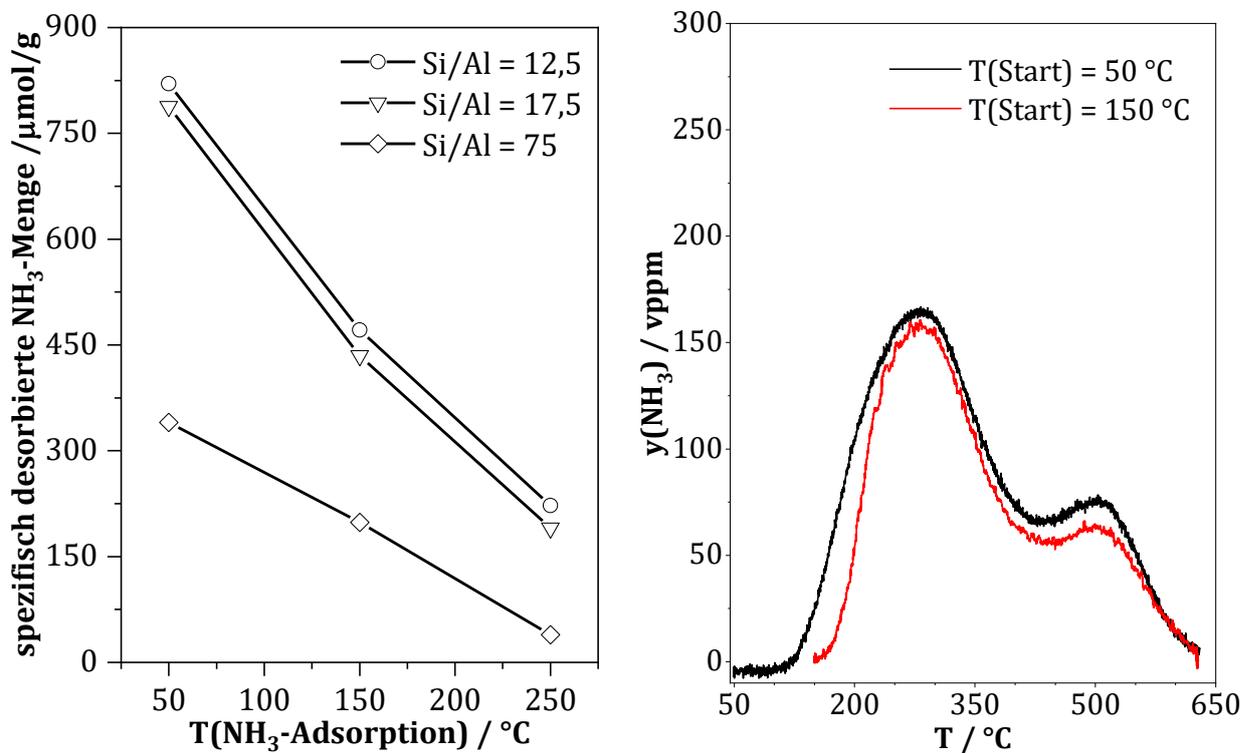
In Abbildung 6-6 sind die entsprechenden spezifischen  $\text{NH}_3$ -Stoffmengen der genannten Desorptionssignale der drei Zeolithe in Abhängigkeit des jeweiligen molaren Si/Al-Verhältnisses dargestellt. Die Zuordnung der Stoffmengen zu den Desorptionssignalen erfolgte dabei mittels den aus der Dekonvolution erhaltenen Gaußfunktionen (siehe Abbildung 5-19 bis Abbildung 5-21). Diese Vorgehensweise ist jedoch rein phänomenologisch ohne ein dahinter liegendes konkretes physikalisch-chemisches Modell. Daraus ist ersichtlich, dass die  $\text{NH}_3$ -Speicherfähigkeit mit zunehmendem Si-Gehalt abnimmt. Dies deutet daraufhin, dass sich die Menge an Al-Ionen im Zeolithgitter (siehe

Abschnitt 6.2.1) und somit auch die Anzahl an Oberflächenhydroxylgruppen direkt auf die Konzentration der  $\text{NH}_3$ -Adsorptionszentren auswirkt. Der HBEA-12,5- und HBEA-17,5-Zeolith zeigt mit 292 beziehungsweise 303  $\mu\text{mol/g}$  eine ähnliche spezifische Stoffmenge an  $\text{NH}_3$ , welche im zwischen 50 und 200 °C freigesetzt wird. Im Vergleich dazu wird beim HBEA-75-Zeolithen mit 136  $\mu\text{mol/g}$  weniger als die Hälfte desorbiert. Diese Tendenz zeigt sich auch bei den entsprechenden Ammoniakmengen zwischen 150 und 400 °C. Dort korreliert das freigesetzte  $\text{NH}_3$  in ähnlicher Weise mit dem Al-Gehalt der Zeolithe: Beim Al-reichen HBEA-12,5-Zeolith beläuft sich die Ammoniakmenge auf etwa 478  $\mu\text{mol/g}$  und ist damit mehr als doppelt so groß wie beim Material mit dem größten Si/Al-Verhältnis (204  $\mu\text{mol/g}$ ). Das HBEA-17,5-Material zeigt ein Desorptionssignal, welches einer  $\text{NH}_3$ -Menge von 372  $\mu\text{mol/g}$  entspricht. Es ist deutlich erkennbar, dass der Al-Gehalt sich am stärksten auf die  $\text{NH}_3$ -Menge auswirkt, die ab 150 °C desorbiert. In der Literatur wird von einem ähnlichen Effekt berichtet. Demnach können tetraedrisch koordinierte  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen, welche als Lewis-Zentren fungieren, ihre Koordinationszahl auf fünf erhöhen, ohne dafür dehydroxylieren zu müssen [132]. Wie in Abschnitt 6.2.1 gezeigt, ist die Menge an vierfachkoordiniertem Aluminium im HBEA-12,5-Zeoliths am höchsten, was die unterschiedlichen desorbierten  $\text{NH}_3$ -Mengen erklären könnte. Zudem zeigt sich beim HBEA-17,5-Zeolithen wie auch beim HBEA-12,5-Material noch ein drittes Desorptionssignal. Die korrespondierenden desorbierten Ammoniakmengen sind mit 112 (Si/Al = 17,5) sowie 143  $\mu\text{mol/g}$  (Si/Al = 12,5) verglichen mit den beiden anderen Desorptionssignalen relativ ähnlich. Die Abhängigkeit vom molaren Si/Al-Verhältnis spiegelt sich hier allerdings mit der gleichen Tendenz wider, das heißt mit sinkendem Al-Gehalt im Zeolithgitter nimmt die Menge an desorbierten Ammoniak ab. Bei allen Zeolithen fällt zudem auf, dass die Anteile der verschiedenen Desorptionssignale unabhängig vom Al-Anteil nur geringfügige Abweichungen zeigen. Dies deutet darauf hin, dass das Verhältnis von tieftemperatur- und hochtemperaturstabilen Oberflächencentren unabhängig vom Al-Gehalt der Zeolithe ist und sich diese eventuell mit einer konstanten Stöchiometrie bei der Zeolithsynthese formen.

Um den TPD-Desorptionssignalen ein entsprechendes Säurezentrum zuzuordnen zu können, wurden weiterhin  $\text{NH}_3$ -DRIFTS- und  $\text{NH}_3$ -TPD-Versuche mit einer erhöhten Adsorptionstemperatur und anschließender Temperaturabsenkung auf 50 °C durchgeführt. Durch diese Erhöhung sinkt die desorbierte Stoffmenge von  $\text{NH}_3$  (siehe Abbildung 6-7 linke Seite), da sich die weniger temperaturstabilen Ammoniakspezies nicht bilden können. Zudem verändern sich die jeweiligen TPD-Spektren speziell bei der

## 6. Diskussion der experimentellen Ergebnisse

NH<sub>3</sub>-Expositionstemperatur von 150 °C dergestalt, dass das Desorptionssignal, welches bei den zuvor diskutierten TPD-Versuchen im Temperaturbereich zwischen 50 und 150 °C detektierbar ist, komplett verschwindet (siehe Abbildung 6-7 rechte Seite). Wenn die Aufheizrampe bei der gleichen Temperatur, bei der auch die Sättigung vorgenommen wurde, gestartet wird, beginnt die NH<sub>3</sub>-Desorption unmittelbar, wodurch die Aussagekraft des resultierenden Desorptionssignal respektive das TPD-Spektrum hinsichtlich der Zuordnung der Peaks etwas geschwächt wird (vergleiche Abbildung 6-7 rechte Seite), da die Ammoniakspezies, welche bei der entsprechenden gerade so noch Temperatur-stabil ist, mit quantifiziert wird.



**Abbildung 6-7: Desorbierte NH<sub>3</sub>-Stoffmengen nach verschiedenen Expositionstemperaturen (links); beispielhafter Vergleich der aufgezeichneten TPD-Spektren am HBEA-12,5-Zeolith nach NH<sub>3</sub>-Sättigung bei 150 °C und verschiedene TPD-Starttemperaturen (rechts). Bedingungen: Sättigung mit 1000 vppm NH<sub>3</sub> und N<sub>2</sub> (Rest), gefolgt von einer Spülung mit N<sub>2</sub> (linke Seite: mit anschließender Abkühlung auf 50 °C). TPD-Bedingungen: m = 200 mg,  $\dot{V}$  = 500 ml/min (i. N.),  $\beta$  = 10 K/min.**

Somit kann davon ausgegangen werden, dass lediglich die Zentren mit NH<sub>3</sub> während der Adsorption besetzt bleiben, welche bei der entsprechenden Temperatur noch stabil sind. Da in den TPD-Spektren (nach erhöhter NH<sub>3</sub>-Sättigungstemperatur mit anschließender Abkühlung auf 50 °C, von wo aus die Temperaturrampe gestartet wurde) kein Ammoniak unterhalb der entsprechenden Sättigungstemperatur detektiert wird, kann zudem davon

ausgegangen werden, dass es während des Abkühlens nicht zu einen Übergang des an hochtemperaturstabilen Zentren gebundenen Ammoniaks zu tieftemperaturstabilen Adsorbaten kommt. Daher müssten die entsprechenden DRIFT-Spektren lediglich die Banden der temperaturstabilen  $\text{NH}_x$ -Spezies enthalten. Der Blick in die betreffenden DRIFT-Spektren zeigt (HBEA-12,5-Zeolith: Abbildung 5-37 und Abbildung 5-38, HBEA-17,5-Zeolith: Abbildung 5-39 und Abbildung 5-40 sowie HBEA-75-Zeolith: Abbildung 5-41 und Abbildung 5-42), dass die Banden zwar in ihrer Intensität abnehmen, es jedoch keine Banden gibt, welche in den DRIFT-Spektren nach höherer Adsorptionstemperatur selektiv verschwunden sind. Besonders unterhalb von  $2000 \text{ cm}^{-1}$  finden sich nur geringe Unterschiede bei den  $\text{NH}_3$ -Banden hinsichtlich ihrer Intensität. Lediglich nach der  $\text{NH}_3$ -Exposition bei  $250 \text{ °C}$  sind kaum noch Banden zu erkennen, was sich mit der geringen Oberflächenbedeckung durch die Ammoniakspezies erklären lässt. Die Intensitäten können jedoch nur bedingt als Diskussionsgrundlage dienen, da es sich bei jeder Linie um ein anderes Experiment mit einem jeweils unterschiedlich intensiven Hintergrundspektrum handelt und sich somit verschiedene Reflexionswerte ergeben. Daher müssen vorwiegend die unterschiedlichen Formen der Banden als Indiz für die Veränderungen der  $\text{NH}_x$ -Oberflächenspezies mit wechselnder Adsorptionstemperatur fungieren. Dieses kann im Streckschwingungsbereich der DRIFT-Spektren beobachtet werden. An zwei OH-Gruppen koordiniertes Ammonium ( $\tilde{\nu} = 2740 \text{ cm}^{-1}$ ) bildet sich auch bei höheren Sättigungstemperaturen ebenso wie an drei Hydroxylgruppen gebundenes  $\text{NH}_4^+$  ( $\tilde{\nu} = 3140 \text{ cm}^{-1}$ ) aus. Letztgenannte Ammoniumspezies weist, wie in Tabelle 5-8 ersichtlich, zusammen mit an nur einer OH-Gruppe gebundenen  $\text{NH}_4^+$ -Spezies einen gemeinsamen Streckschwingungsmodus bei  $3475 \text{ cm}^{-1}$  auf. Bei dieser Wellenzahl tritt bei allen Zeolithen eine ausgeprägte Bande auf, welche jedoch nach  $\text{NH}_3$ -Sättigung bei  $250 \text{ °C}$  nur noch sehr schwach ist. Die Streckschwingungsbanden von molekular an  $\text{Al}^{3+}$ -Zentren adsorbiertem Ammoniak ( $\tilde{\nu} \approx 3200 \text{ cm}^{-1}$ ) zeigen sich an allen Materialien unabhängig von der  $\text{NH}_3$ -Expositionstemperatur, was auf eine sehr hohe Temperaturstabilität dieser Oberflächenspezies schließen lässt. Die Obertonschwingung der asymmetrischen Deformationsschwingung von molekular koordiniertem Ammoniak, das an Lewis-Säure- und Lewis-Base-Zentren adsorbiert ist, weisen demgegenüber eine geringere Temperaturstabilität auf, da hier die entsprechenden DRIFTS-Banden bei  $250 \text{ °C}$  nicht mehr vorhanden sind. Dies ist bei allen HBEA-Proben zu erkennen.

Die Bindung des Ammoniaks an den Oberflächenhydroxylgruppen kann entweder über Wasserstoffbrückenbindung erfolgen oder durch einen Protonenübergang realisiert

werden, in dessen Folge eine  $\text{NH}_4^+$ -Spezies entsteht. Wird  $\text{NH}_3$  bei  $450\text{ }^\circ\text{C}$  adsorbiert (siehe Abbildung 5-43), zeigt sich ein eher untypisches Bild der DRIFTS-Banden. Wie in den TPD-Spektren ersichtlich (siehe Abbildung 5-16 bis Abbildung 5-18), müsste sich bei dieser  $\text{NH}_3$ -Expositionstemperatur lediglich die hochtemperaturstabile Spezies an der Oberfläche bilden, welche vermutlich die Schulter im Desorptionssignal bei Temperaturen ab  $400\text{ }^\circ\text{C}$  verursacht, und somit keine Banden beim HBEA-75-Zeolith erkennbar sein, da bei diesem Material das Ammoniak bereits bei rund  $400\text{ }^\circ\text{C}$  nahezu komplett von der Oberfläche desorbiert ist. Auch in der Literatur wird von einem dritten Adsorptionszentrum für  $\text{NH}_3$  an einem Fe/ZSM-5-SCR-Katalysator berichtet [133].  $\text{NH}_3$ -spezifische Banden zeigen sich bei den HBEA-12,5- und HBEA-17,5-Zeolithen für molekular an Lewis-Säure-Zentren adsorbierten Ammoniak ( $\tilde{\nu} = 3220\text{ cm}^{-1}$ ). Für die übrigen DRIFTS-Banden finden sich in der Literatur keine konkreten Anhaltspunkte für  $\text{NH}_x$ -spezifische Schwingungsmodi. Der HBEA-75-Zeolith zeigt  $\text{NH}_4^+$ -Banden sowie einige nicht auf Ammoniak zurückführbare DRIFTS-Banden. Allerdings ist es im Hinblick auf die entsprechenden TPD-Versuche (vergleiche Abbildung 5-14), welche an diesem Material durchgeführt wurden, eher auszuschließen, dass die Banden auf adsorbiertes  $\text{NH}_3$  zurückgehen. Im OH-Streckschwingungsbereich zeigen sich starke Streckschwingungsbanden, welche entweder infolge der thermischen Anregung des Materials auftreten, oder, was eher wahrscheinlich erscheint, infolge der Entstehung neuer OH-Gruppen. Das könnte, wie bereits schon oben erläutert, auf die Umwandlung von  $\text{NH}_3$  zu Amidgruppen an der Oberfläche nach Gleichung 3-29 zurückzuführen sein. Dies erscheint zumindest in Hinblick auf die Temperatur von  $450\text{ }^\circ\text{C}$  der  $\text{NH}_3$ -Adsorption und der damit schon einhergehenden Dehydroxylierung der Zeolithoberfläche (siehe Abbildung 5-24) plausibel. Allerdings können die charakteristischen Banden der Amid- und Imidgruppe bei  $1612$ ,  $1580$ ,  $1350$  sowie  $1160\text{ cm}^{-1}$  respektive  $1425\text{ cm}^{-1}$  für die Imidspezies [49] nicht explizit beobachtet werden, was jedoch auch auf die allgemein eher niedrige Bedeckung der Oberfläche bei dieser Temperatur zurückzuführen ist.

Auf Grundlage der in den vorangegangenen Abschnitten (siehe Kapitel 6.1 und 6.2 sowie der laufende Abschnitt) diskutierten Ergebnisse wird die in nachfolgender Tabelle zusammengefasste Zuordnung der Ammoniak-TPD-Signale getroffen.

**Tabelle 6-2: Zuordnung der NH<sub>3</sub>-Desorptionssignale zu den Oberflächenspezies der untersuchten HBEA-Zeolithe.**

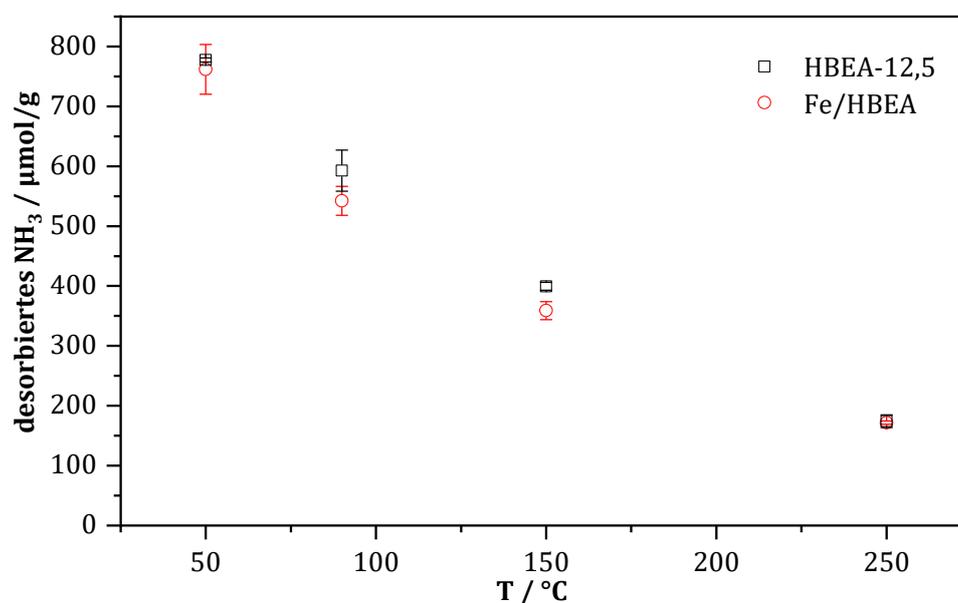
Temperaturbereich *	NH <sub>x</sub> -Oberflächenspezies
50 – 200 °C	einfach und zweifach koordiniertes NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> an terminalen schwach sauren SiOH-Gruppen
150 – 450 °C	Zweifach/dreifach gebundenes NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> an verbrückten OH-Gruppen mit starker Brønsted-Säure-Wirkung, molekular adsorbiertes NH <sub>3</sub> an Lewis-Säure-Zentren (Al <sup>3+</sup> ) und Lewis-Base-Zentren (O <sup>2-</sup> )
400 – 620 °C	Hauptsächlich molekular koordiniertes NH <sub>3</sub> an Lewis-Säure- und -Base-Zentren, möglicherweise auch noch dreifach gebundenes NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

\* bezogen auf die TPD-Spektren, welche nach NH<sub>3</sub>-Expositionstemperatur bei 50 °C aufgezeichnet wurden.

Wie in Tabelle 6-2 ersichtlich, wird dem Desorptionssignal welches im Bereich von 50 bis 200 °C gemessen wird, die thermische Zersetzung der vorwiegend einfach koordinierten Ammoniumspezies zugeschrieben. Das Desorptionssignal im Temperaturbereich von 150 bis 450 °C resultiert vom desorbierten NH<sub>3</sub>, welches zuvor als dreifach koordinierte Ammoniumspezies sowie an den Al<sup>3+</sup>-Zentren und an Lewis-Base-Zentren in Form von O<sup>2-</sup> vorlag. Die Zuordnung des sich als Schulter in den TPD-Spektren des HBEA-12,5- und HBEA-17,5-Zeoliths zeigenden dritten Desorptionssignals (ab etwa 400 °C) wird auf Grund der Tatsache, dass sich dieses Signal nicht in den TPD-Spektren des HBEA-17,5-Zeoliths zeigt, hauptsächlich der molekular an Al<sup>3+</sup> adsorbierten NH<sub>3</sub>-Spezies zugeordnet. Jedoch kann nicht restlos ausgeschlossen werden, dass bei Temperaturen oberhalb von 400 °C auch noch dreifach an OH-Gruppen gebundenes Ammonium vorliegen kann, da die entsprechenden DRIFTS-Ergebnisse (siehe Abbildung 5-43) die Existenz dieser Spezies durchaus vermuten lassen.

#### 6.4 Einfluss der Eisenbeladung auf die Adsorption und Desorption von $\text{NH}_3$ bei HBEA-12,5

Infolge der Katalysatorherstellung des Fe/HBEA-Materials mittels Tränkung ohne Lösungsmittelüberschuss kommt eine zusätzliche Kalzinierung (neben der Kalzinierung im Rahmen der Zeolithsynthese) hinzu. Die BET-Oberfläche des Katalysators ( $524 \text{ m}^2/\text{g}$ ) zeigt gegenüber der Vorstufe (HBEA-12,5) mit  $521 \text{ m}^2/\text{g}$  allerdings keine signifikanten Unterschiede, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass weder die ohnehin geringe Eisenbeladung die Poren blockiert, noch die Oberfläche durch Sintererscheinungen abnehmen. Auch die Unterschiede bei den desorbierten Ammoniakmengen während der TPD-Versuche (siehe Abbildung 6-8) von beiden Materialien liegen im Rahmen der Messgenauigkeit des verwendeten NDIR-Spektrometers. Für den Fe/HBEA-Katalysator und den HBEA-12,5-Zeolithen ergibt die  $\text{NH}_3$ -Exposition zwischen 50 und 250 °C sehr ähnliche Gesamtmengen an desorbiertem  $\text{NH}_3$ . So werden nach  $\text{NH}_3$ -Sättigung bei 50 °C spezifische  $\text{NH}_3$ -Mengen von rund  $745 \mu\text{mol/g}$  (Fe/HBEA-Katalysator) und  $775 \mu\text{mol/g}$  erhalten, die mit steigender  $\text{NH}_3$ -Adsorptionstemperatur bis auf rund  $170 \mu\text{mol/g}$  (250 °C) für beide Materialien abnimmt. Somit hat das Einbringen des Eisens keine messbare Auswirkung auf die Anzahl von Adsorptionsstellen respektive die BET-Oberfläche des Zeoliths.



**Abbildung 6-8: Vergleich der spezifisch desorbierten  $\text{NH}_3$ -Mengen vom HBEA-12,5-Zeolith und dem Fe/HBEA-Katalysator nach verschiedenen Sättigungstemperaturen. Die Proben (200 mg) wurden einem Gasmisch von 1000 vppm  $\text{NH}_3$  und  $\text{N}_2$  (Rest) ausgesetzt, gefolgt von einer Spülung mit  $\text{N}_2$ . TPD-Bedingungen:  $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$  (i. N.),  $\beta = 10 \text{ K/min}$ .**

Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass  $\text{NH}_3$  molekular an den Eisenzentren koordiniert, da diese ähnlich wie die  $\text{Al}^{3+}$ -Zentren als Lewis-Säure-Zentren wirken können [27]. Theoretisch könnten die auf der Oberfläche abgelagerten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Spezies sowohl Hydroxylgruppen als auch Lewis-Zentren blockieren. Allerdings können sich gleichermaßen neue OH-Gruppen sowie Lewis-Säure- und -Base-Zentren an der Oberfläche der Eisenoxidspezies bilden. Die Fe-Beladung des Katalysators führt theoretisch unter der Annahme, dass alle Fe-Spezies isoliert vorliegen, zu einer spezifischen Menge an möglichen  $\text{NH}_3$ -Adsorptionplätzen von  $22,4 \mu\text{mol/g}$ . Da die Ergebnisse der DRUV/Vis- und Mößbauerspektroskopie (Abbildung 5-1 und Abbildung 5-2) jedoch das Vorliegen von primär oligomere Eisenspezies nahelegt, wird die reale  $\text{NH}_3$ -Speicherkapazität an den Fe-Einheiten geringer ausfallen. Die genannte spezifische Stoffmenge beziehungsweise der entsprechende Unterschied lässt sich mittels der  $\text{NH}_3$ -TPD-Technik allerdings nicht auflösen. Unterstützt werden diese Beobachtungen und Schlussfolgerungen durch den Vergleich der DRIFT-Spektren des HBEA-12,5-Zeoliths und Fe/HBEA-Katalysators (Abbildung 6-9) nach Ammoniak sättigung, da sich dort im Wesentlichen die gleichen Banden zeigen. Der einzige Unterschied ist eine Bande bei einer Wellenzahl von etwa  $1370 \text{ cm}^{-1}$ , die nur beim HBEA-12,5-Zeolithen auftritt. Nach Krossner [115] handelt es sich dabei um Deformationsschwingungen von Oberflächenhydroxylgruppen. Zudem sind die Banden der OH-Gruppen, bei einer Wellenzahl von etwa  $3734 \text{ cm}^{-1}$  beim Fe/HBEA-Katalysator weniger stark ausgeprägt. Dies ist auch bei Verwendung von  $\text{H}_2\text{O}$  als Adsorbat zu beobachten (Abbildung 6-10). Dort zeigt sich, dass die DRIFT-Spektren des HBEA-12,5-Zeoliths und des Fe/HBEA-Katalysators qualitativ sehr ähnlich sind. Die Unterschiede in den Intensitäten der Banden lässt sich möglicherweise auf die zusätzliche Kalzinierung des Fe/HBEA-Katalysators zurückführen, in Folge dessen das Material dehydroxyliert wird. Zwar rehydratisiert dieser dann wieder, aber es ist nicht auszuschließen, dass die OH-Gruppen dann andere Bindungswinkel an der Oberfläche haben, was die Banden beeinflusst.

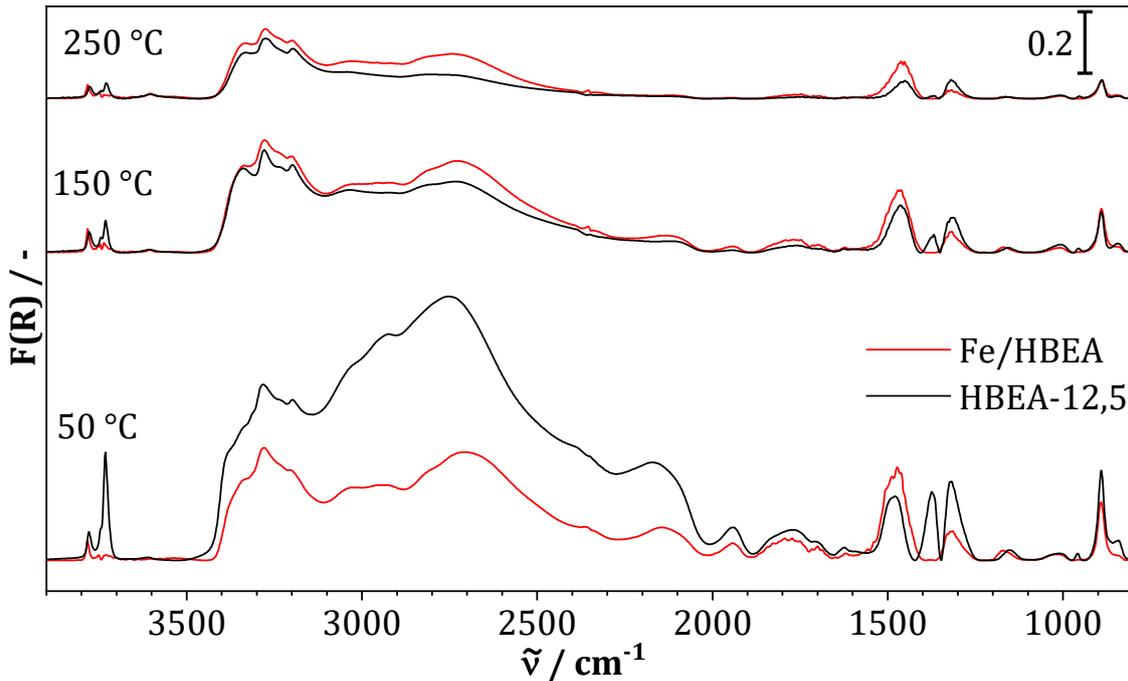


Abbildung 6-9: Vergleich der DRIFT-Spektren des Fe/HBEA-Katalysators und dem Trägermaterial (HBEA-12,5-Zeolith) nach Sättigung mit 1000 vppm  $\text{NH}_3$  (Rest  $\text{N}_2$ ) bei 50 °C und anschließende schrittweise Erhöhung der Temperatur. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.)  $\text{N}_2$ -Fluss aufgenommen.

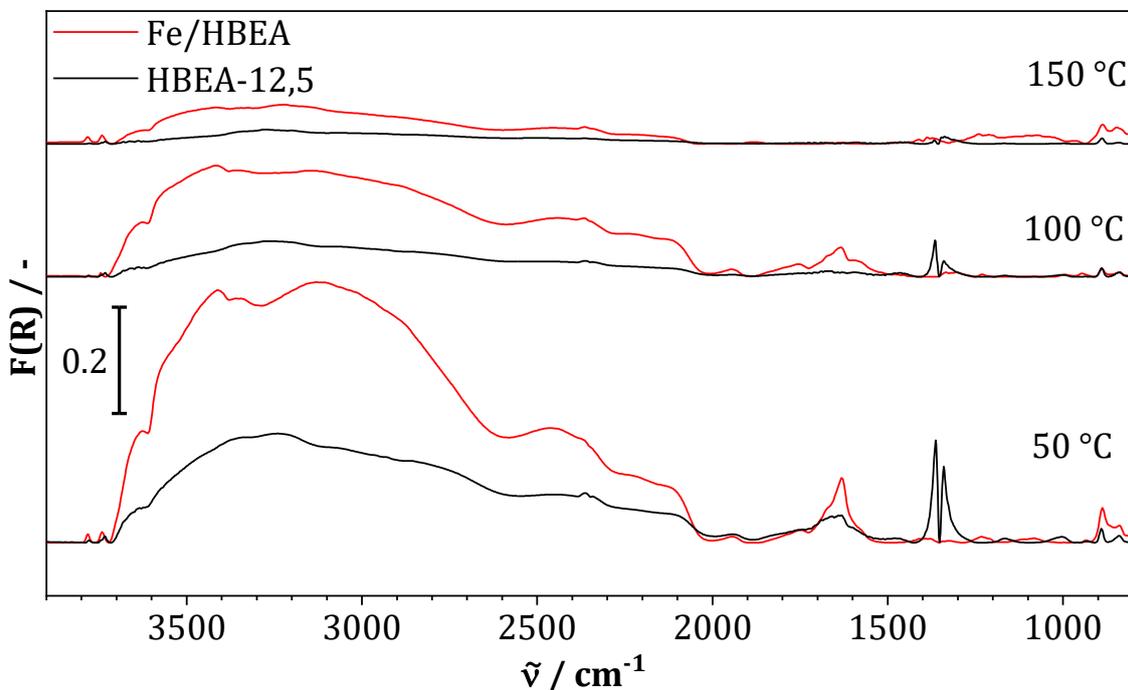


Abbildung 6-10: Vergleich der DRIFT-Spektren des Fe/HBEA-Katalysators und dem Trägermaterial (HBEA-12,5-Zeolith) nach Sättigung mit 2,7 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  (Rest  $\text{N}_2$ ) bei 50 °C und anschließende schrittweise Erhöhung der Temperatur. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.)  $\text{N}_2$ -Fluss aufgenommen.

In Hinblick auf die in den Abschnitten 5.3 und 5.4 dargestellten und diskutierten Ergebnisse ist davon auszugehen, dass die Resultate geringe Beladung an Fe sich auch nur äußerst geringfügig auf die Ergebnisse der Charakterisierung des HBEA-12,5-Zeoliths – bezogen auf die Säurewirkung, die NH<sub>3</sub>-Adsorption/Desorption sowie die Wassersorption, welche im nachfolgenden Abschnitt gesondert diskutiert wird – auswirkt und die Erkenntnisse somit auf den Fe/HBEA-Katalysator übertragbar sind. Auch können die bei den DSC-Messungen ermittelten NH<sub>3</sub>-Adsorptionseenthalpien als unabhängig von der Fe-Beladung betrachtet werden.

## 6.5 Wasseradsorption und -desorption an Fe/HBEA

Auch bei der Wasseradsorption und -desorption dominieren die Eigenschaften des HBEA-12,5-Trägermaterials. Im H<sub>2</sub>O-TPD-Profil des Fe/HBEA-Katalysators, welches nach H<sub>2</sub>O-Behandlung bei 50 °C aufgezeichnet wurde (siehe Abbildung 5-23), zeigen sich, ähnlich wie im NH<sub>3</sub>-TPD-Spektrum, insgesamt drei Desorptionssignale, konkret zwischen 70 und 200 °C, im Bereich von etwa 160 bis 400 °C sowie ab 400 °C. Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erwähnt und vor allem in den DRIFTS-Ergebnissen (vergleiche Abbildung 5-44 und Abbildung 5-45) zu sehen ist, stammt das Desorptionssignal, welches ab 400 °C aufgezeichnet wird, dabei von der thermischen Zersetzung von Oberflächenhydroxylgruppen, welche schematisch in Gleichung 6-4 dargestellt ist und, wie in den TPD-Spektren der Versuche ohne vorherige Sättigung (siehe Abbildung 5-25) erkennbar, erst bei Temperaturen ab etwa 400 °C beginnt. Die im Rahmen der TPD-Versuche ohne vorangegangene H<sub>2</sub>O-Sättigung (Abbildung 5-24 und Abbildung 5-25) ermittelte Stoffmenge von 273 μmol/g, die im zwischen 400 und 630 °C freigesetzt wird, repräsentiert nicht die komplette Stoffmenge an vorhandenen OH-Gruppen, welche an der Zeolithoberfläche vorliegen, da der Dehydroxyliervorgang im untersuchten Temperaturbereich bis etwa 630 °C noch nicht komplett abgeschlossen ist, wie in den TPD-Profilen der Versuche ohne vorherige H<sub>2</sub>O-Behandlung am detektierten H<sub>2</sub>O-Anteil gut erkennbar ist, welcher noch nicht auf null zurückgegangen ist.



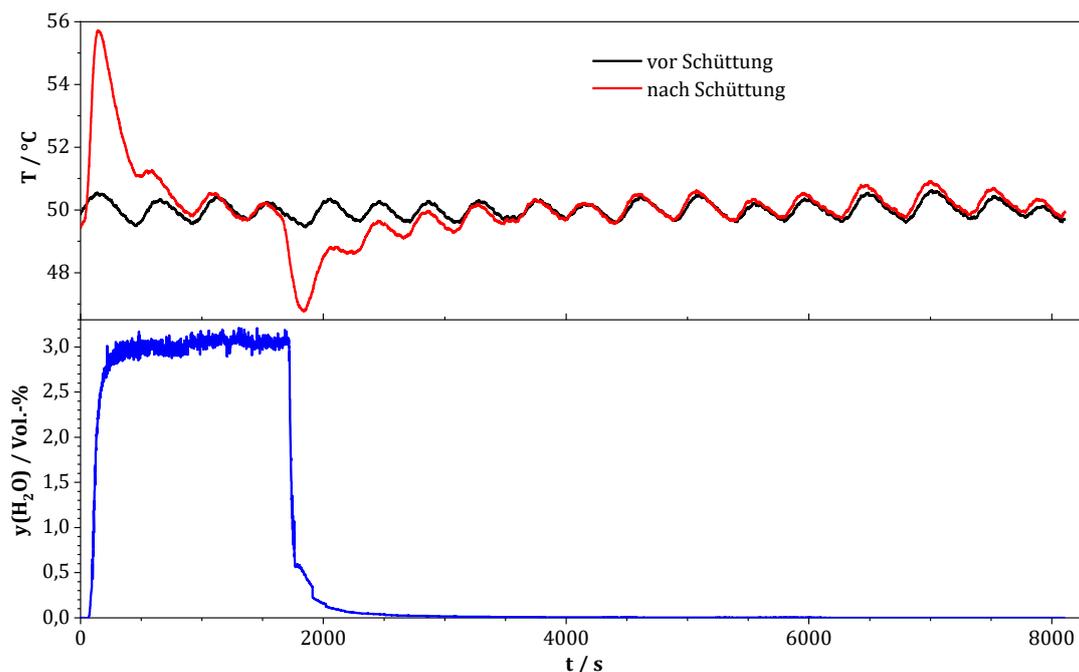
Die beiden Wassersignale, welche bei zwischen 80 und 400 °C im H<sub>2</sub>O-TPD-Profil auftreten, sind demzufolge das Resultat der Desorption von adsorbiertem Wasser, welches an den Oberflächengruppen des zeolithischen Trägermaterials koordiniert ist. Dies ist im Einklang mit der Literatur: Nach Parker et al. [134] erhöht sich die Desorptionstemperatur von Wasser bis auf 300 °C, wenn mehr als ein H<sub>2</sub>O-Molekül pro Al-Atom im Zeolithgitter adsorbiert, wovon in an Betracht des hohen Wasseranteils von 2,7 Vol.-% während der Sättigung ausgegangen werden kann. Wasser kann, ähnlich wie Ammoniak, über Wasserstoff an die Zeolithoberfläche koordinieren, wobei es zum Protonentransfer ( $\text{H}_2\text{O} + \text{Z} - \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Z} - \text{O}^-$ ) kommen kann [115, 135, 136] (vergleiche Abschnitt 5.4.3). Weiterhin kann der Sauerstoff im Wassermolekül an die Lewis-Säure-Zentren des Zeoliths adsorbieren [137]. In den DRIFT-Spektren (siehe Abbildung 5-44 und Abbildung 5-45) zeigt sich jedoch bei 50 °C nur die Bande der

asymmetrischen Deformationsschwingung ( $\delta_{as}$ ) bei etwa  $1620\text{ cm}^{-1}$ . Diese Bande verliert in den DRIFT-Spektren bereits bei  $100\text{ °C}$  deutlich an Intensität, bis sie dann bei  $150\text{ °C}$  infolge der  $\text{H}_2\text{O}$ -Desorption gänzlich verschwunden ist. Somit kann diese Spezies dem Desorptionssignal, welches zwischen  $50$  und etwa  $200\text{ °C}$  aufgezeichnet wird, zugeordnet werden, da dieses bei etwa  $150\text{ °C}$  ein Desorptionsmaximum aufweist. Konkret handelt es sich dabei um an den OH-Gruppen des Zeoliths adsorbierten Wasser. Für die Zuordnung des Desorptionssignals im Temperaturbereich zwischen  $180$  und  $400\text{ °C}$  müssen die sehr intensiven Streckschwingungsbanden der OH-Oberflächengruppen des DRIFT-Spektrums herangezogen werden, da sich sonst keine  $\text{H}_2\text{O}$ -spezifischen Banden bei höheren Temperaturen im Wellenzahlbereich unterhalb von  $2000\text{ cm}^{-1}$  in den DRIFT-Spektren zeigen. Allerdings ist davon auszugehen, dass die OH-Streckschwingungen in Folge der thermischen Anregung zum Teil auch von den Zeolithhydroxylgruppen stammen können. Jedoch legt die Tatsache, dass sich bei  $150\text{ °C}$  im Wesentlichen nur OH-Banden in den DRIFT-Spektren zeigen (siehe Abbildung 5-44), die Vermutung nahe, dass der Desorptionspeak, welcher in den  $\text{H}_2\text{O}$ -TPD-Profilen im Temperaturbereich von etwa  $200$  bis  $400\text{ °C}$  auftritt, ebenfalls von der thermischen Zersetzung von OH-Gruppen herrührt. Diese Hydroxylgruppen können bei der Behandlung mit  $\text{H}_2\text{O}$  entstehen, wenn Wasser über den Sauerstoff an die Lewis-Säure-Zentren koordiniert und es zu einer nachgelagerten Dissoziation kommt [138] und neue OH-Gruppen gebildet werden. Dabei wird ein Wasserstoff von einer benachbarten Oberflächenhydroxylgruppe abgespalten (vergleiche Gleichung 6-4), respektive die intramolekulare Bindung zwischen dem H- und O-Atom des Wassers gebrochen. In der Literatur finden sich in diesem Zusammenhang auch Hinweise, dass Wasser mehrere Bindungen des Aluminiums mit den benachbarten Gitterstellen im Zeolith hydrolisiert, wodurch neue SiOH und AlOH-Gruppen gebildet werden. Bei Erhöhung der Temperatur werden diese unter Freisetzung von Wasser bis zu  $300\text{ °C}$  an einen HY-Zeolithen zersetzt. Dadurch kann das Aluminium an andere Stellen im Gitter migrieren, was mit einem permanenten Verlust an Brønstedt-Säure-Zentren einhergehen kann [134]. Somit stammt das Desorptionssignal im Bereich von etwa  $180$  bis  $400\text{ °C}$  im TPD-Spektrum von der thermischen Zersetzung von an Lewis-Säure-Zentren koordinierten Wassers, welches in Form von OH-Gruppen vorliegt.

Darüber hinaus konnte während der  $\text{H}_2\text{O}$ -Adsorptionsphase bei  $50\text{ °C}$  im Rahmen der TPD-Versuche ein fluktuierender Temperaturanstieg von bis zu  $5\text{ K}$  im Reaktor hinter der Probenschüttung beobachtet werden (siehe Abbildung 6-11). Dieser ist umso größer, je mehr Wasser adsorbiert ist, und nimmt somit mit steigender Sättigungstemperatur ab

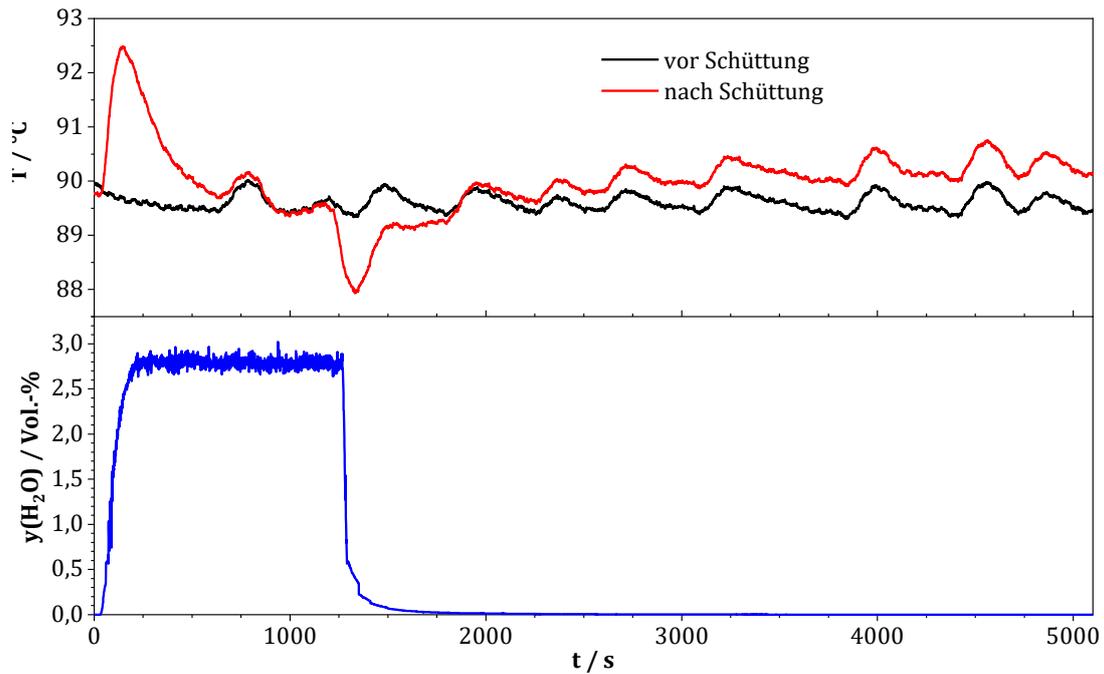
## 6. Diskussion der experimentellen Ergebnisse

(siehe Abbildung 6-12 und Abbildung 6-13). Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass die Adsorption von Wasser eine gewisse Adsorptionswärme freisetzt. Hinzu kommt, dass Wasser bei der Anlagerung an die Zeolithoberfläche mehrere Adsorbatschichten bildet, sodass das Wasser letztlich in den Poren kondensiert [138]. Die freiwerdende Adsorptions- und Kondensationswärme sorgt dann für einen messbaren Temperaturanstieg im Reaktor. Wenn die Zeolithoberfläche mit Wasser gesättigt ist, sinkt die Temperatur wieder auf die vor Beginn der Adsorptionsphase herrschenden Temperatur. Sobald die Wasserbehandlung beendet wird, kommt es allerdings zu einer Abkühlung des Gasstroms hinter der Probenschüttung (vergleiche siehe Abbildung 6-11 bis Abbildung 6-13). Dies lässt sich damit erklären, dass der Partialdruck des Wassers wieder unterhalb des Sättigungsdampfdrucks fällt und es daher wieder zur teilweisen Verdampfung des Wassers kommt. Somit verdampft das in den Poren kondensierte Wasser wieder zum Teil, wodurch dem Gasstrom Wärme entzogen wird und dessen Temperatur absinkt.

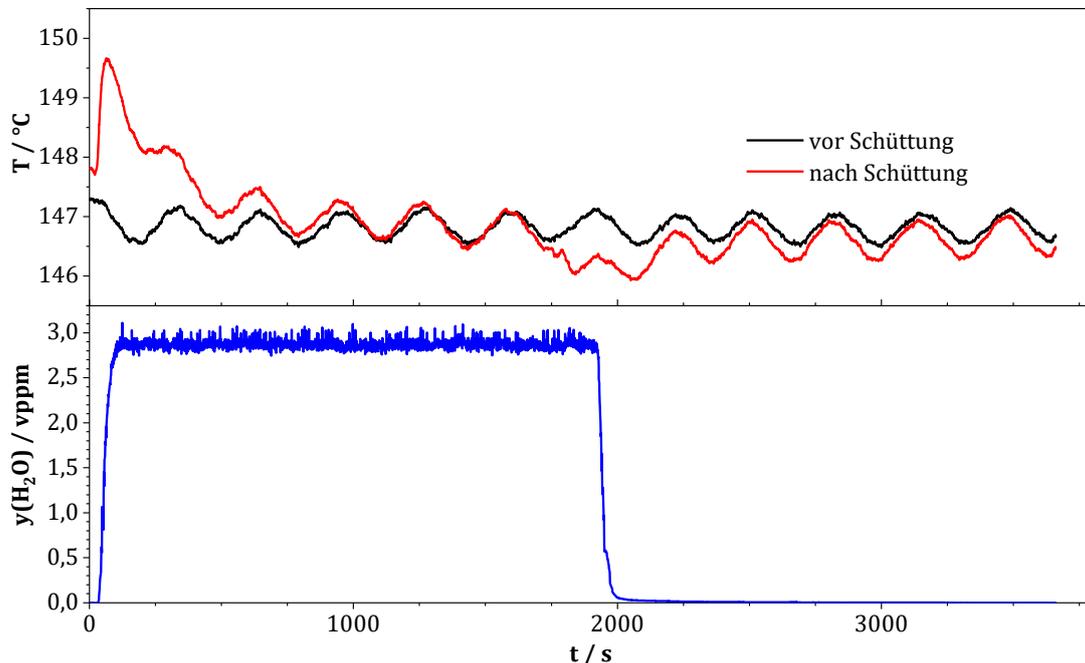


**Abbildung 6-11: Zeitlicher Verlauf der Temperatur und des H<sub>2</sub>O-Gehalts während der Wasseradsorption bei 50 °C am Fe/HBEA-Katalysator. Bedingungen: m = 200 mg,  $\dot{V}$  = 500 ml/min (i. N.),  $y(\text{H}_2\text{O})$  = 2,7 Vol.-%, N<sub>2</sub> Rest.**

## 6. Diskussion der experimentellen Ergebnisse



**Abbildung 6-12: Zeitlicher Verlauf der Temperatur und des  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalts während der Wasseradsorption bei  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  am Fe/HBEA-Katalysator. Bedingungen:  $m = 200\text{ mg}$ ,  $\dot{V} = 500\text{ ml/min}$  (i. N.),  $y(\text{H}_2\text{O}) = 2,7\text{ Vol.-%}$ ,  $\text{N}_2$  Rest.**



**Abbildung 6-13: Zeitlicher Verlauf der Temperatur und des  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalts während der Wasseradsorption bei  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  am Fe/HBEA-Katalysator. Bedingungen:  $m = 200\text{ mg}$ ,  $\dot{V} = 500\text{ ml/min}$  (i. N.),  $y(\text{H}_2\text{O}) = 2,7\text{ Vol.-%}$ ,  $\text{N}_2$  Rest.**

Um eine Abschätzung der spezifischen Stoffmenge an  $\text{H}_2\text{O}$ , welche während der beschriebenen Temperaturänderungen adsorbiert respektive desorbiert, vornehmen zu können, muss die Differenz aus dem zeitlichen Verlauf der Temperaturen vor und nach

## 6. Diskussion der experimentellen Ergebnisse

---

der Schüttung zunächst nach Gleichung 6-5, integriert werden. Dies geschieht unter der Annahme, dass der Reaktor adiabat betrieben wird. Da die Effekte der Temperaturänderung für die Sättigungstemperatur von 50 °C am deutlichsten sind, wird nachfolgend nur die Berechnung für diese Temperatur vorgestellt. Bei den anderen Temperaturen treten die Temperaturänderungen zwar prinzipiell auch auf, jedoch beeinflussen die durch die geregelte Reaktorheizung induzierten T-Schwankungen die Messgrößen zu stark, als das hinreichend genau quantifizieren werden könnte.

$$Q = \rho_i \cdot x_i \cdot \dot{V}_g \cdot c_{p,i} \cdot \int_{t_0}^{t_1} (T(t) - T_{\text{ein}}(t)) dt \quad \text{Gleichung 6-5}$$

Q	Wärmemenge
$\rho_i$	Dichte der Komponente i
$x_i$	Molanteil der Komponente i
$\dot{V}_g$	Gesamtvolumenstrom
$c_{p,i}$	Wärmekapazität der Komponente i
T	Temperatur
t	Zeit

Die erhaltene Wärmemenge muss dann mit Hilfe der Verdampfungsenthalpie, der molaren Masse von Wasser und der Probenmasse verrechnet werden (Gleichung 6-6).

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{Q}{\Delta h_V \cdot M(\text{H}_2\text{O}) \cdot m} \quad \text{Gleichung 6-6}$$

$n(\text{H}_2\text{O})$	Stoffmenge von Wasser
Q	Wärmemenge
$\Delta h_V$	Verdampfungsenthalpie
$M(\text{H}_2\text{O})$	Molare Masse von Wasser
m	Masse

## 6. Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Die benötigten temperaturabhängigen kalorischen Daten ( $c_{p,i}$  und  $\Delta h_v$ ) von  $N_2$  und  $H_2O$  werden dem VDI-Wärmeatlas entnommen [77] und sind in Tabelle 6-3 zusammengefasst. Für die Berechnung der entsprechenden  $c_{p,i}$ -Werte bei der jeweiligen im System gemessenen Temperatur während der Adsorptions- und Spülphase wird eine lineare Interpolation mit den in Tabelle 6-3 dargestellten Stützstellen durchgeführt, wohingegen die Kondensationsenthalpie von  $H_2O$  bei der jeweiligen Adsorptionstemperatur als konstant angenommen wird. Die Wärmekapazität des Zeoliths, welche mit etwa  $46,4 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$  bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  angegeben ist [139], wird aufgrund der geringen eingesetzten Zeolithmasse ( $m = 0,2 \text{ g}$ ) für die Abschätzung der  $H_2O$ -Menge vernachlässigt. Die spezifische adsorbierte Stoffmenge ergibt sich somit als Differenz zwischen den nach Gleichung 6-5 und Gleichung 6-6 abgeschätzten Stoffmengen während des Temperaturanstiegs und -abfalls.

**Tabelle 6-3: Verwendete spezifische Wärmekapazitäten von gasförmigem Wasser und Stickstoff bei den relevanten Temperaturen [77].**

$\Delta h_v / [\text{kJ}/\text{kg}]$	$T / \text{ }^\circ\text{C}$	$c_p(\text{H}_2\text{O}) / [\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$	$c_p(\text{N}_2) / [\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$
	40	1,932	1,041
	45	1,94	1,0415
2381,96	50	1,948	1,042
	55	1,957	1,042
	60	1,966	1,042

**Tabelle 6-4: Vergleich der berechneten und während der TPD-Phasen desorbierten spezifischen  $H_2O$ -Stoffmengen bei einer Adsorptionstemperatur von  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Bedingungen:  $m = 200 \text{ mg}$ ,  $\dot{V} = 500 \text{ ml}/\text{min}$  (i. N.),  $y(\text{H}_2\text{O}) = 2,7 \text{ Vol.}\%$ ,  $N_2$  Rest.**

$n(\text{H}_2\text{O}) / [\mu\text{mol}/\text{g}]$				
Aus Wärmebilanz (Gleichung 6-5 und Gleichung 6-6)	anschließende TPD-Phase <sup>a)</sup>	Gemäß Bilanz <sup>b)</sup>	während der TPD-Phase nach mehrtägiger Spülphase <sup>c)</sup>	$\Delta n$ <sup>d)</sup>
810,9	2031	2633,7	1049	982

a) nach drei Stunden Spüldauer

b) Differenz aus der dosierten und der detektierten  $H_2O$ -Stoffmenge vor TPD-Start

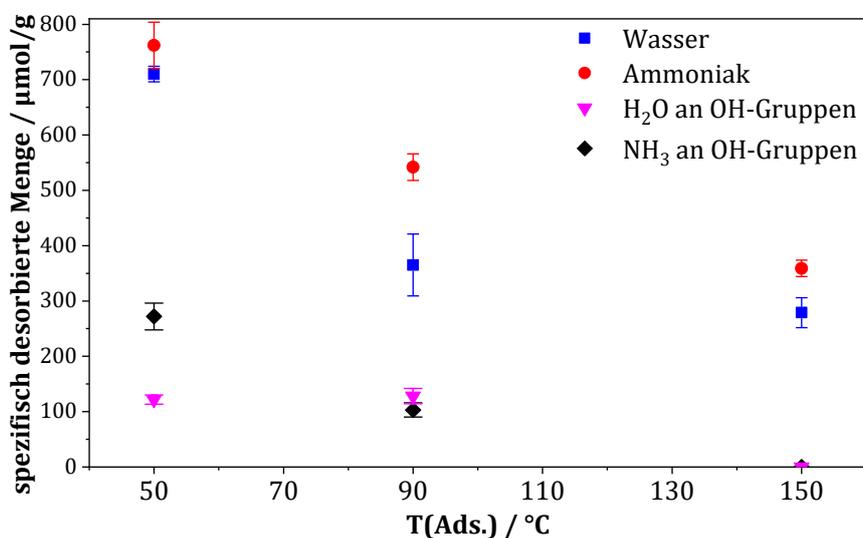
c) aus Tabelle 5-6

d) Differenz aus dritter und vierter Spalte von links

Die auf diesem Weg abgeschätzten  $H_2O$ -Mengen sind in Tabelle 6-4 zusammengefasst. Zusätzlich sind darin auch die Stoffmengen an desorbiertem  $H_2O$  während der TPD-Phase aus den Versuchen mit mehrtägiger und kurzer Spüldauer (Abbildung 5-22 und

Abbildung 5-23) sowie die daraus resultierenden Differenzen aufgeführt. Bei der Sättigungstemperatur von 50 °C ergibt sich mit der Berechnung durch Gleichung 6-5 und Gleichung 6-6 eine H<sub>2</sub>O-Stoffmenge von etwa 811 µmol/g. Die korreliert im Rahmen der Messungenauigkeiten relativ gut mit der Differenz von 982 µmol/g, die sich aus den desorbierten Stoffmengen nach mehrtägiger Spülphase (insgesamt circa 1049 µmol/g) und nach etwa drei Stunden Spüldauer (insgesamt etwa 2031 µmol/g) berechnet. Zum Vergleich der ins System gebrachten H<sub>2</sub>O-Menge mit der desorbierten Stoffmenge muss noch die infolge der Dehydroxylierung freigesetzte Wassermenge von 273 µmol/g berücksichtigt und von der Stoffmenge der direkt anschließenden TPD-Phase abgezogen werden. Daraus ergibt sich bei der Vorbehandlungstemperatur 50 °C eine spezifische Stoffmenge laut Stoffbilanz von 2633,7 µmol/g, die gut mit der Summe der spezifischen Wassermenge aus der Energiebilanz und der im Anschluss desorbierten Menge abzüglich der Stoffmenge aus dem Prozess der Dehydroxylierung an H<sub>2</sub>O von etwa 2569 µmol/g übereinstimmt. Selbige Tendenz lässt sich, wenn auch mit einer größeren Abweichung, bei den entsprechenden Stoffmengen bei der Vorbehandlungstemperatur von 150 °C (1811 und 1375 µmol/g) feststellen. Die vorgestellte Methodik zur Abschätzung der Wassermenge aus der Energiebilanz eignet sich daher vorwiegend dann, wenn die Temperaturänderung hinreichend groß ist. Diese tritt, wie sich anhand der entsprechenden nach nur kurzer Spüldauer aufgezeichneten TPD-Spektren (Abbildung 5-22) nachvollziehen lässt, wegen der Bildung mehrerer Schichten an adsorbiertem Wasser auf, was einer Kondensation von H<sub>2</sub>O und einer damit einhergehenden Wärmefreisetzung gleichkommt. Die eigentliche Anlagerung des Wassers an die Oberflächenplätze des Zeoliths führt zwar rein formal auch zu einer Wärmefreisetzung, allerdings reicht die freiwerdende Adsorptionswärmemenge nicht aus, um eine in diesem System messbare Temperaturänderung hervorzurufen. Dies lässt sich damit erklären, dass der Volumenstrom im Reaktor mit seiner Wärmekapazität, und damit die durchgesetzte Gasmenge sowie der Zeolith selbst diese eher geringe Wärmemenge kompensieren. Andernfalls müsste zum Beispiel auch bei der NH<sub>3</sub>-Sättigung eine Temperaturänderung zu beobachten sein. Um die eigentlichen Adsorptionswärmen zu messen, bedarf es daher eines Systems mit deutlich geringerem Gasdurchsatz, wie es im Falle der DSC-Messungen realisiert wird (vergleiche Abschnitt 4.7). Jedoch kommt es infolge der Mehrschichtadsorption von Wasser bei den DSC-Messungen im Rahmen dieser Arbeit zu nicht auswertbaren Signalen. Diese waren so breitgezogen, dass keine Basislinie zur Integration gefunden werden konnte. Die genannte Spüldauer von

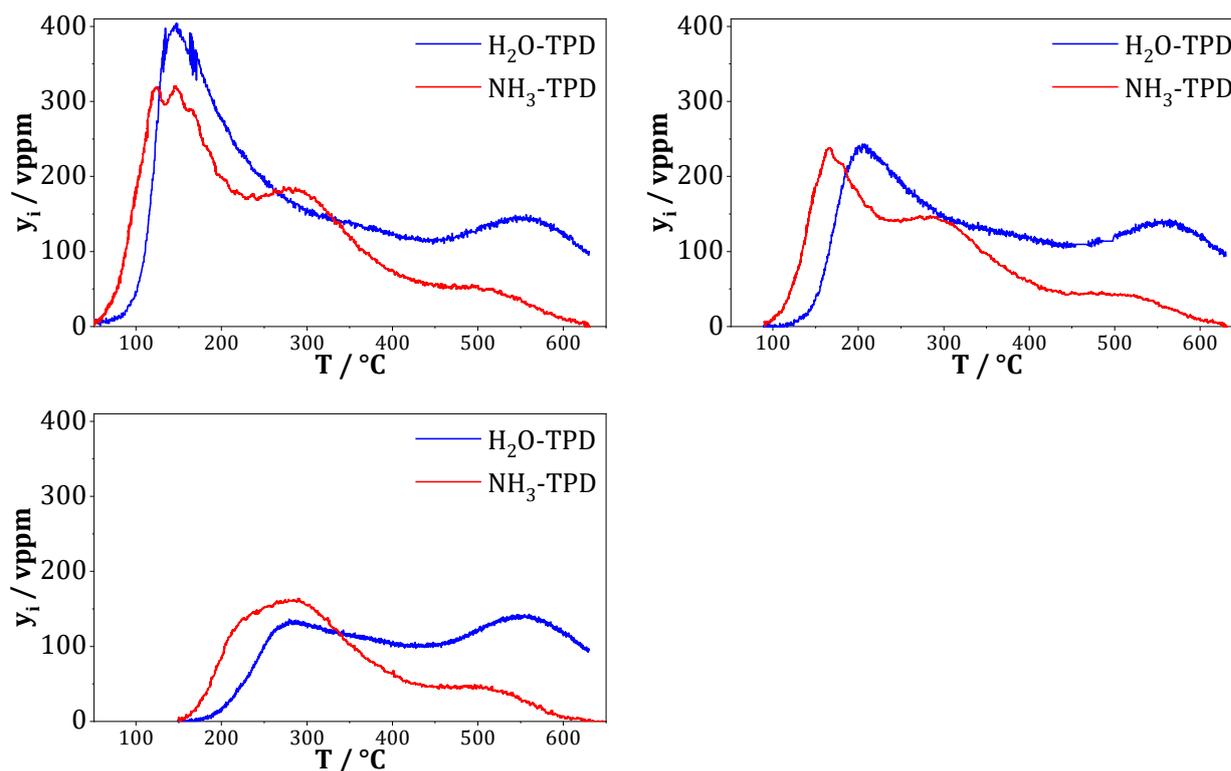
mehreren Tagen ist somit notwendig, um reproduzierbare TPD-Spektren zu erhalten, da die Mehrschichtenadsorption des Wassers sonst zu mehreren Desorptionssignalen infolge des Verdampfens des porenkondensierten Wassers im Temperaturbereich des ersten Desorptionssignal führt. Die benötigte Spüldauer, um letztlich nur das direkt an der Zeolithoberfläche gebundene Wasser bestimmen zu können, wurde empirisch bestimmt (Abbildung 5-22). Wie im laufenden Abschnitt und in Kapitel 6.3 ersichtlich wird, zeigen sowohl Ammoniak und Wasser ein sehr ähnliches Desorptionsverhalten insbesondere im Temperaturbereich zwischen 50 und 200 °C. In dem genannten Bereich koordinieren sowohl Ammoniak als auch Wasser an den Oberflächenhydroxylgruppen der Zeolithe.



**Abbildung 6-14: Vergleich der desorbierten Mengen an Wasser und Ammoniak sowie der entsprechenden Stoffmengen von an Hydroxylgruppen adsorbiertem H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> inklusive der Fehlerbalken am Fe/HBEA-Katalysator. H<sub>2</sub>O-TPD-Bedingungen: siehe Beschreibung Abbildung 5-23. NH<sub>3</sub>-TPD-Bedingungen: siehe Beschreibung Abbildung 5-10.**

Die desorbierte Wasser- und NH<sub>3</sub>-Menge in Abhängigkeit der Sättigungstemperatur vom Fe/HBEA-Katalysator, welche im Rahmen der entsprechenden TPD-Versuche ermittelt wurden (vergleiche Abschnitt 5.3.1 und 5.3.2 ist in Abbildung 6-14 dargestellt. Die Stoffmengen von Wasser sowie einfach und zweifach gebundenes Ammoniak und Ammonium, die an den Hydroxylgruppen koordiniert vorliegen, sind ebenfalls dort abgebildet. Diese wurden mit Hilfe der Gaußkurven, deren Erwartungswerte  $x_c$  im Bereich zwischen 50 und 200 °C liegen und somit rein phänomenologisch die Zersetzung der genannten Wasser- und Ammoniak-Spezies beschreiben, aus der Dekonvolution (siehe Abbildung 5-10 und Abbildung 5-23) abgeschätzt. Darin zeigt sich, dass die Gesamtstoffmengen der beiden Sondenmoleküle nach jeweiliger Sättigung bei 50 °C mit

762  $\mu\text{mol/g}$  für Ammoniak und 710  $\mu\text{mol/g}$  für Wasser vergleichbare spezifische Stoffmengen ergeben. Bei höheren Adsorptionstemperaturen weichen die beiden Werte mit 542  $\mu\text{mol/g}$  an freigesetzten  $\text{NH}_3$  und 365  $\mu\text{mol/g}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) nach Sättigung bei 150 °C beziehungsweise 359  $\mu\text{mol/g}$  für Ammoniak sowie 279  $\mu\text{mol/g}$  für Wasser bei einer Adsorptionstemperatur von 150 °C stärker voneinander ab. Bei einem Vergleich der Stoffmengen, die nach Exposition bei 50 °C nur an den schwach sauren Hydroxylgruppen adsorbiert sind und somit zwischen 50 und 200 °C desorbiert, fällt auf, dass die entsprechende Menge an  $\text{NH}_3$  mit 272  $\mu\text{mol/g}$  etwa doppelt so groß ist wie die von Wasser mit etwa 122  $\mu\text{mol/g}$ . Bei 90 °C sind die Werte nahezu identisch, allerdings liegt dies an den erhaltenen Gaußkurven aus der Dekonvolution, welche diese formale Zuordnung auf Grund der entsprechenden Erwartungswerte  $x_c$  im Bereich zwischen 90 und 200 °C nahelegen. Basierend auf den DRIFTS-Ergebnissen (siehe Abbildung 5-29, Abbildung 5-30 für  $\text{NH}_3$  und Abbildung 5-49 Abbildung 5-52 für  $\text{H}_2\text{O}$ ) müsste die Stoffmenge eigentlich ebenfalls deutlich abnehmen, wie sich auch schon in den entsprechenden TPD-Spektren am Desorptionssignal im Bereich von 50 bis 200 °C erkennen lässt. Die Oberflächenhydroxylgruppen zeigen somit ein ähnliches Verhalten hinsichtlich der Temperaturstabilität bei beiden Proben-molekülen, das heißt die resultierenden Oberflächenspezies sind ähnlich stark an die OH-Gruppen koordiniert. Dies liegt möglicherweise daran, dass sowohl Wasser als auch Ammoniak jeweils über den Wasserstoff die Wechselwirkung mit den Hydroxylgruppen an der Oberfläche eingeht. Allerdings zeigen die Wassermoleküle, die an den OH-Gruppen adsorbiert vorliegen, eine etwas höhere thermische Stabilität als die entsprechenden  $\text{NH}_3$ -Spezies, da das Wasser generell bei etwas höheren Temperaturen ( $\Delta T$  etwa 30 K) beginnt zu desorbieren (siehe Abbildung 6-15). Die höhere thermische Stabilität der Wasserspezies erscheint allerdings ob der höheren Polarität (in Form der Differenz der Elektronegativitäten zwischen dem Wasserstoff und dem Sauerstoff respektive Stickstoff) des Wassermoleküls ( $\Delta EN = 1,3$ ) gegenüber der von Ammoniak ( $\Delta EN = 0,9$ ) sinnvoll. Gemäß der Literatur kann an jeder schwach sauren terminalen SiOH-Gruppe jeweils ein Sondenmolekül adsorbieren [59, 115]. Wird davon ausgegangen, dass  $\text{NH}_3$  an allen verfügbaren OH-Gruppen adsorbieren kann, entspricht die ermittelte spezifisch desorbierte Stoffmenge an Ammoniak von 272  $\mu\text{mol/g}$  somit der Menge an vorhanden terminalen SiOH-Gruppen.



**Abbildung 6-15: Vergleich der TPD-Spektren von  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  nach verschiedenen Sättigungstemperaturen am Fe/HBEA-Katalysator.  $\text{H}_2\text{O}$ -TPD-Bedingungen: siehe Beschreibung Abbildung 5-23.  $\text{NH}_3$ -TPD-Bedingungen: siehe Beschreibung Abbildung 5-10.**

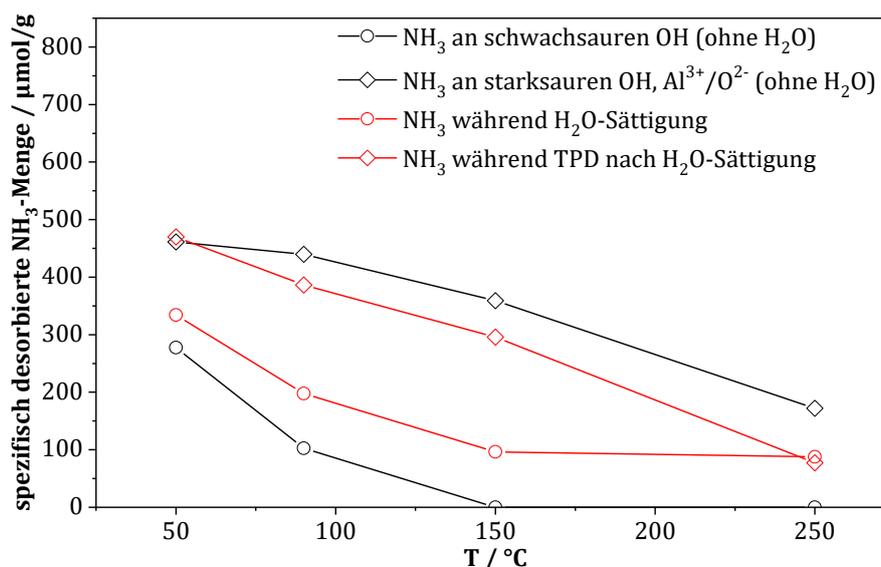
Allerdings sind die von diesen Hydroxylgruppen desorbierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Stoffmengen ( $122 \mu\text{mol/g}$ ) geringer als die entsprechende Menge von Ammoniak. Möglicherweise ist dies auf eine etwas zu langen Spüldauer im Rahmen der  $\text{H}_2\text{O}$ -TPD-Versuche zurückzuführen. Wird das entsprechende TPD-Spektrum mit einer Spüldauer von zwei Tagen (siehe Abbildung 5-22) ausgewertet, so ergibt sich eine  $\text{H}_2\text{O}$ -Stoffmenge von etwa  $214 \mu\text{mol/g}$ , welche von den schwach sauren Hydroxylgruppen desorbiert. was schon deutlich besser mit der spezifische  $\text{NH}_3$ -Stoffmenge von  $272 \mu\text{mol/g}$  übereinstimmt und somit näher an der zu erwartenden 1:1 Stöchiometrie (Verhältnis desorbierte spezifische Stoffmenge von Wasser zur spezifischen Menge an zugänglichen schwach sauren SiOH-Gruppen) liegt. Da der kinetische Durchmesser von Wasser mit  $2,65 \text{ \AA}$  geringfügig größer ist, als der von Ammoniak ( $2,60 \text{ \AA}$ ) [140], kann  $\text{H}_2\text{O}$  nicht alle für  $\text{NH}_3$  zugängliche OH-Gruppen erreichen, wodurch eine geringfügige Abweichung bei den entsprechenden Stoffmengen sich ohnehin nicht vermeiden lässt. Hinzu kommen die Messfehler der Spektrometer (siehe Anhang B) sowie die rein phänomenologische Auswertung und Zuordnung der TPD-Profile an Hand von Gaußkurven.

## 6.6 Einfluss von Wasser auf die Adsorption von Ammoniak

Wird nach der Behandlung der Probe mit  $\text{NH}_3$  Wasser über den Fe/HBEA-Katalysator bei gleichbleibender Temperatur geleitet (Abbildung 5-27), so zeigt sich ein intensives Desorptionssignal von Ammoniak. In der nachfolgenden TPD-Phase zeigt sich dann, dass das Desorptionssignal zwischen 50 und 200 °C komplett fehlt. Von diesem Effekt unter anderem an einem ZSM-Zeolithen ( $\text{Si}/\text{Al} = 250$ ) sowie an einem Mordernitmaterial ( $\text{Si}/\text{Al} = 16$ ) wurde auch schon in der Literatur berichtet [7] und der Interaktion von  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mit Lewis-Säure-Zentren zugeordnet. Dies steht jedoch im Widerspruch zu den bisherigen Ergebnissen, die im Rahmen dieser Arbeit ermittelt wurden. Konkret haben die DRIFTS-Experimente mit  $\text{NH}_3$  (Abschnitt 5.4.2) gezeigt, dass es sich bei der von Wasser verdrängten Ammoniakspezies um an schwach saure OH-Gruppen koordiniertes Ammoniak und Ammonium handelt (siehe Abschnitte 6.3), was auch eine Bestätigung der Zuordnung des entsprechenden Desorptionssignal im Temperaturbereich von 80 – 200 °C im  $\text{H}_2\text{O}$ -TPD-Spektrum zu den OH-Gruppen ist. Gestützt wird dieses Erkenntnis durch den Vergleich der während der TPD-Versuche freiwerdenden  $\text{NH}_3$ -Stoffmengen inklusive der Stoffmengen, die von den schwach sauren OH-Gruppen sowie von den stark Brønstedt-sauren Hydroxylgruppen, den Lewis-Säure- und -Base-Zentren desorbieren (vergleiche Tabelle 5-4 und Tabelle 5-7), jeweils mit und ohne vorherige Wasserbehandlung, was in Abbildung 6-16 gezeigt ist. Dabei ist auf eine weitere Aufteilung der unterschiedlichen Stoffmengen bei Sättigungstemperaturen ab 150 °C verzichtet worden, da bei diesen Temperaturen kaum noch Ammoniak an den terminalen SiOH-Gruppen vorliegen (siehe Kapitel 6.3). Darin zeigt sich, dass die Ammoniakmenge von 334  $\mu\text{mol}/\text{g}$ , die während der Wasserbehandlung frei wird, größer als die entsprechende Stoffmenge ist (277  $\mu\text{mol}/\text{g}$ ), welche durch die thermische Zersetzung der einfach und zweifach an Hydroxylgruppen gebundenen  $\text{NH}_3$ -Spezies nach 50 °C Sättigung entsteht. Mit steigender Adsorptionstemperatur, verringert sich auch die  $\text{NH}_3$ -Menge, welche in Folge der Verdrängungsadsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  desorbiert. Darüber hinaus lässt sich noch in den TPD-Spektren (siehe Abbildung 5-27) beobachten, dass die Lage des Desorptionsmaximums der zweifach und dreifach an OH Gruppen gebundenen sowie der an Lewis-Säure und -Base-Zentren koordinierten Ammoniakspezies zu höheren Temperaturen ( $\Delta T = 20 \text{ K}$ ) verschoben wird.

Zudem erhöht sich auch die maximal desorbierte Stoffmenge an Ammoniak um etwa 40 vppm nach 50 °C  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ -Behandlung gegenüber den TPD-Versuchen ohne

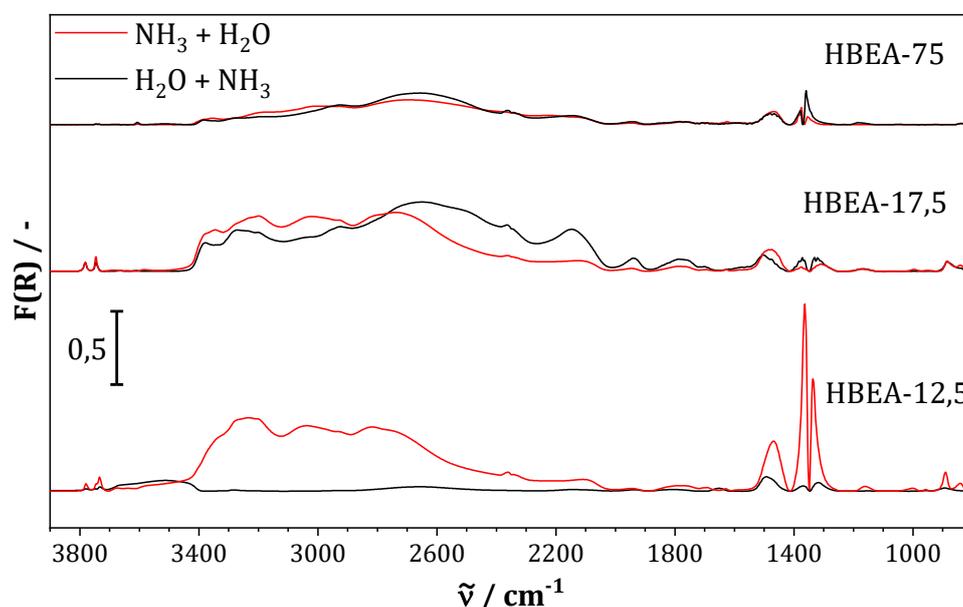
Wasser (vergleiche Abbildung 5-11). Dies könnte daran liegen, dass mehrfach koordinierte  $\text{NH}_4^+$ -Spezies oder aber auch an  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  koordiniertes Ammoniak von Wasser verdrängt wird. Letzteres erscheint zumindest in Hinblick auf die Literatur [7, 134] wahrscheinlicher, wenn auch die Verdrängung von mehrfach an OH-Gruppen koordinierten  $\text{NH}_4^+$ -Spezies nicht gänzlich auszuschließen ist. Mit der Verdrängung von  $\text{NH}_3$  von den  $\text{Al}^{3+}$ -Zentren geht die Bildung neuer stark saurer OH-Gruppen einher, wie in Abschnitt 6.5 dargelegt, an denen ein Teil des verdrängten  $\text{NH}_3$  wieder adsorbieren kann, wobei sich zwei- und dreifachgebundene Ammoniumgruppen mit einer entsprechend höheren Temperaturstabilität bilden. Die DRIFTS-Ergebnisse (siehe Abbildung 5-52) der Co-Adsorption von  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  lassen diese Vermutung insofern zu, dass bei höheren Temperaturen, wo Wasser von den schwach sauren OH-Gruppen bereits desorbiert ist, wieder die  $\text{NH}_4^+$ -Banden im Streckschwingungsbereich erscheinen. Von Bagnasco et al. [141] wurden ähnliche Beobachtungen an einem  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ -Katalysator gemacht, allerdings wurden dort die Ammoniumspezies der Brønstedt-Säure-Wirkung des adsorbierten Wassers zugeschrieben. Die  $\text{NH}_4^+$ -Spezies wird allerdings infolge der Temperaturerhöhung ebenfalls leicht zersetzt. Ein konkreter Einfluss von Wasser auf an Lewis-Säure- und -Base-Zentren gebundenes  $\text{NH}_3$  lässt sich nur anhand der TPD-Spektren indes nicht weiter feststellen. Im Hinblick auf die Tatsache, dass sich mehrere Schichten an adsorbiertem Wasser bilden (siehe Kapitel 6.5), lässt sich ebenfalls kein entsprechender Einfluss auf das molekular gebundene  $\text{NH}_3$  feststellen. Der Temperaturbereich der Desorption dieser Ammoniakspezies verändert sich nicht, was insofern etwas überraschend ist, da die Wassermoleküle einerseits auch mit den Lewis-Säure-Zentren in Wechselwirkung treten und andererseits, weil Ammoniak sich relativ gut in Wasser löst. Letzteres kann aber ausgeschlossen werden, weil in dem Temperaturbereich (80 – 150 °C), in dem Wasser desorbiert, auch  $\text{NH}_3$  detektiert werden würde. Daher ist es denkbar, dass sowohl Ammoniak als auch Wasser gleichzeitig an den Lewis-Säure-Zentren koordiniert sind, das heißt, an einer dieser Adsorptionsstellen zwei Moleküle koordiniert sein können. Allerdings ist dies nur eine Spekulation, da dies auf Grundlage der vorliegenden experimentellen Daten nicht explizit hervorgeht. Ebenso ist es denkbar, dass Wasser an molekular an Lewis-Säure und -Base-Zentren adsorbierten  $\text{NH}_3$  koordiniert.



**Abbildung 6-16: Vergleich der NH<sub>3</sub>-Stoffmengen während der TPD-Versuche mit und ohne Wasservoradsorption mit den NH<sub>3</sub>-Stoffmengen, welche während der H<sub>2</sub>O-Sättigung desorbieren. Die Proben des Fe/HBEA-Katalysators (200 mg) wurden einem Gasgemisch von 1000 vppm NH<sub>3</sub> in N<sub>2</sub> (Rest) ausgesetzt, gefolgt von H<sub>2</sub>O-Behandlung mit etwa 2,7 Vol.-% Wasser (N<sub>2</sub> Rest) sowie einer Spülung mit N<sub>2</sub>. TPD-Bedingungen:  $\dot{V} = 500$  ml/min (i. N.),  $\beta = 10$  K/min.**

An den HBEA-12,5-, HBEA-17,5- und HBEA-75-Zeolithmaterialien wurden die Auswirkungen auf die Verdrängungsadsorption von Wasser auf NH<sub>3</sub> bei 50 °C mittels der DRIFT-Spektroskopie untersucht. Dabei ist zunächst zu beobachten, dass die Banden von 3400 bis 2700 cm<sup>-1</sup> bei der HBEA-12,5-Probe und dem HBEA-17,5-Material nach der Exposition mit Wasser eine stärkere Intensität zeigen, obwohl Ammoniak desorbiert wird. Zudem zeigt sich dieses Verhalten nicht am HBEA-75-Zeolithen; bei diesem Material verringert sich die Bandenintensität im genannten Wellenzahlbereich. Eine mögliche Ursache für das beschriebene Verhalten der Intensitäten kann, neben der Tatsache, dass sich die Bandenintensitäten der OH- und NH-Streckschwingungen addieren, die Menge an adsorbiertem Wasser sein. Diese ist prinzipiell proportional zur NH<sub>3</sub>-Speicherkapazität und somit beim HBEA-12,5- und HBEA-17,5-Zeolithen mit 777 µmol/g respektive 788 µmol/g am höchsten. Aufgrund der Menge an adsorbiertem Wasser und Ammoniak kann es zu einer Änderung entweder der Reflexivität oder in Folge der H<sub>2</sub>O-Mehrschichtadsorption des molaren Extinktionskoeffizienten kommen, wodurch sich letztlich die Intensitäten verringern, wenn beide Stoffe gleichzeitig an der Oberfläche adsorbiert sind. Darüber hinaus können speziell im unterhalb von 2000 cm<sup>-1</sup> keine NH<sub>x</sub>-Bande gefunden werden, welche infolge der Wasserbehandlung selektiv verschwinden. Einzig bei den Wellenzahlen von 2150 und 2740 cm<sup>-1</sup> (siehe Abbildung 5-49 bis Abbildung 5-51) zeigen sich fehlende Banden. Während es sich bei der Bande bei 2150

$\text{cm}^{-1}$ , wie in Tabelle 5-8 aufgezeigt, um keine eigentliche Ammoniak-Oberflächengruppe handelt, sondern um ein Ammoniak, welches an einer Ammoniumspezies koordiniert ist, repräsentiert die Bande bei  $2740 \text{ cm}^{-1}$  zweifachkoordinierte Ammoniumspezies. Somit sind die resultierenden Wasseradsorbate an den OH-Gruppen thermisch stabiler (siehe Abbildung 6-15), beziehungsweise bevorzugt, da die Wassermoleküle die adsorbierten Ammoniakmoleküle verdrängen. Ammoniak wiederum kann das an den Hydroxylgruppen adsorbierte Wasser nicht verdrängen. Dies zeigt sich speziell in den DRIFT-Spektren, welche gemessen wurden, nachdem zuerst Wasser und im Anschluss  $\text{NH}_3$  dosiert wird (Abbildung 6-17). Beim HBEA-12,5-Zeolithen sind dabei die deutlichsten Effekte im DRIFT-Spektrum: So sind die ammoniakspezifischen Banden zwischen  $3400$  und  $2000 \text{ cm}^{-1}$  komplett verschwunden während im Bereich der OH-Streckschwingungen neue Banden zu beobachten sind. Beim HBEA-17,5-Zeolith beschränken sich diese Effekte auf den Wellenzahlbereich von  $2800$  bis  $2000 \text{ cm}^{-1}$  beschränkt. Bei dem HBEA-75-Material lassen sich indes abgesehen von verschiedenen Intensitäten keine Unterschiede feststellen.



**Abbildung 6-17: Vergleich der DRIFT-Spektren nach  $\text{NH}_3$ - und anschließender  $\text{H}_2\text{O}$ -Sättigung mit den DRIFT-Spektren, welche nach Exposition mit zuerst  $\text{H}_2\text{O}$  und dann  $\text{NH}_3$  bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  gemessen wurden. Bedingungen:  $y(\text{NH}_3) = 1000 \text{ vppm}$ ,  $y(\text{H}_2\text{O}) = 2,7 \text{ Vol.-%}$  (jeweils  $\text{N}_2$  Balance). DRIFT-Spektren sind in  $500 \text{ ml/min}$  (i. N.)  $\text{N}_2$ -Fluss und bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommen.**

Im Gegensatz zu der Sättigung mit Ammoniak und im Anschluss mit Wasser werden bei der Adsorption von zuerst  $\text{H}_2\text{O}$  und danach  $\text{NH}_3$  werden neue DRIFTS-Signale bei  $2140$  und  $2360 \text{ cm}^{-1}$  sowie eine sehr breite Bande zwischen  $2865$  und  $2425 \text{ cm}^{-1}$  gefunden.

Dabei handelt es sich nicht um typische Schwingungen von  $\text{NH}_x$ -Oberflächenspezies, welche in Tabelle 5-8 zugeordnet wurden. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, dass es sich bei diesen Banden um eine Kombination der beiden Streckschwingungsmodi von mehrfach an Hydroxylgruppen koordiniert Ammoniumspezies, molekular an Lewis-Säure und -Base-Zentren und Wasser in Form von OH-Gruppen an der Zeolithoberfläche handelt. Dies deutet daraufhin, dass  $\text{H}_2\text{O}$  die Adsorptionsplätze blockiert, wobei OH-Gruppen direkt von Wasser besetzt werden und die Bindungen von  $\text{Al}^{3+}$  mit benachbarten Gitterstellen aufgelöst werden [134]. Dies führt dazu, dass  $\text{NH}_3$  hauptsächlich an den adsorbierten Wassermolekülen koordinieren kann. Somit sind die beschriebenen Effekte für den HBEA-75-Zeolith am geringsten, da dieses Material auch die geringste  $\text{NH}_3$ -Speicherfähigkeit mit  $340 \mu\text{mol/g}$  bei  $50^\circ\text{C}$  aufweist.

## 7. Modellierung

### 7.1 Kinetik der Ammoniakadsorption und -desorption

Für die kinetische Modellierung der Adsorption und Desorption von  $\text{NH}_3$  an der Oberfläche des Fe/HBEA-Katalysators wird ein Mean-Field-Modell mit zwei verschiedenen Typen von Adsorptionszentren verwendet. Dieser Ansatz betrachtet alle Adsorptionsstellen eines Typs als energetisch äquivalent, was eine gut etablierte Annahme zur vereinfachten Beschreibung der Kinetik von Adsorptions- und Desorptionsprozessen an oxidischen Feststoffoberflächen ist [8, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 27]. Eine Alternative zu diesem Modell stellt zum Beispiel die Monte-Carlo-Simulation dar, welche statistische Vorgänge der Molekulardynamik bei der Berechnung berücksichtigt [142].

Im Einklang mit den Erkenntnissen der DRIFTS- und Pyridin-FTIR-Untersuchungen (vergleiche Abschnitte 6.3 und 6.4) wird die  $\text{NH}_3$ -Adsorption und Desorption am Fe/HBEA-Katalysator modellhaft an zwei unterschiedlichen Oberflächenzentren beschrieben, auch wenn die  $\text{NH}_3$ -TPD-Spektren des Fe/HBEA-Katalysators noch ein weiteres Desorptionssignal bei Temperaturen oberhalb  $400\text{ °C}$  aufweisen. Dies wird in erster Näherung vernachlässigt, da es sich wie in Kapitel 6.3 dargelegt, um die gleichen Zentren handelt wie die, von denen  $\text{NH}_3$  im Bereich zwischen  $150$  und  $450\text{ °C}$  desorbiert. Gleichung 7-1 repräsentiert die Adsorption sowie die thermische Zersetzung von an OH-Gruppen (in Gleichung 7-1 als Z-OH bezeichnet) koordiniertem  $\text{NH}_3$ , welche teilweise auch in Form von mehrfach an den stark sauren OH-Gruppen koordinierten  $\text{NH}_4^+$ -Spezies vorliegt (vergleiche Kapitel 6.3). Da die Desorption von Ammoniak bei Temperaturen ab etwa  $400\text{ °C}$  zu einem breiten TPD-Signal führt, wird die Bildung und Zersetzung dieser Adsorbate nur mit Gleichung 7-2 beschrieben. Sie repräsentiert die Adsorption und Desorption von  $\text{NH}_3$  an Lewis-Säure-Zentren, hauptsächlich  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , Brønstedt-Base-Zentren, zum Beispiel  $\text{O}^{2-}$ , und in geringem Umfang auch von  $\text{NH}_4^+$ -Adsorbaten (jeweils als S in Gleichung 7-2 bezeichnet).



Die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten werden durch elementarkinetische Arrheniusansätze, bei denen die Reaktionsordnung der Molekularität entspricht,

beschrieben (Gleichung 7-3 bis Gleichung 7-6) und sind auf die aktive Oberfläche des Katalysators bezogen (Gleichung 3-3). Für die Aktivierungsenergien der Desorptionen wird eine lineare Abhängigkeit vom jeweiligen Bedeckungsgrad der entsprechenden Oberflächenspezies implementiert (siehe Kapitel 3.2), wobei als Bezugspunkt eine komplett unbedeckte Oberfläche genutzt wird. Dies geschieht mittels des konstanten Faktors  $\alpha$  und berücksichtigt hinreichend genau die repulsiven Wechselwirkungen der Adsorbate des gleichen Typs [21, 27]. Als weitere Annahme wird in Übereinstimmung mit der Literatur die Temperaturabhängigkeit der Häufigkeitsfaktoren  $A_i$  vernachlässigt [8, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 27].

$$r_1 = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{R \cdot T}\right) \cdot c \cdot (1 - \theta_1) = k_1 \cdot c \cdot (1 - \theta_1) \quad \text{Gleichung 7-3}$$

$$r_2 = A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2(\theta_1 = 0) - \alpha_2 \cdot \theta_1}{R \cdot T}\right) \cdot \theta_1 = k_2 \cdot \theta_1 \quad \text{Gleichung 7-4}$$

$$r_3 = A_3 \cdot \exp\left(-\frac{E_3}{R \cdot T}\right) \cdot c \cdot (1 - \theta_2) = k_3 \cdot c \cdot (1 - \theta_2) \quad \text{Gleichung 7-5}$$

$$r_4 = A_4 \cdot \exp\left(-\frac{E_4(\theta_2 = 0) - \alpha_4 \cdot \theta_2}{R \cdot T}\right) \cdot \theta_2 = k_4 \cdot \theta_2 \quad \text{Gleichung 7-6}$$

In den kinetischen Ansätzen steht  $\theta_1$  für die  $\text{NH}_3$ -Spezies, welche durch die Interaktion von Ammoniak an schwach sauren Hydroxylgruppen entstehen, und  $\theta_2$  für die Adsorbate, welche sich gemäß Gleichung 7-2 an Lewis-Zentren und stark sauren Brønstedt-Säure-Zentren bilden. Die kinetischen Parameter der  $\text{NH}_3$ -Adsorption (Gleichung 7-3 und Gleichung 7-5) werden zur Verringerung der numerischen Freiheitsgrade der Literatur entnommen. Die Häufigkeitsfaktoren  $A_1$  und  $A_3$  werden für beide Oberflächenadsorptionsstellen mit jeweils 0,87 m/s [8, 21, 22] angesetzt, welche sich aus der kinetischen Gastheorie (Gleichung 3-8) ergeben. Die Aktivierungsenergien  $E_1$  und  $E_3$  jeweils mit null angenommen werden [8, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 27], da die Energiebarriere der Adsorption an Festkörperoberflächen sehr niedrig ist. So wurden für die  $\text{NH}_3$ -Adsorption an einen CHA-Zeolithen in einer DFT-Studie [143] Aktivierungsenergien von weniger als 10 kJ/mol bestimmt.

Um die Stoffbilanzen an der Katalysatoroberfläche (Gleichung 3-11) des Modells lösen zu können, werden die jeweiligen Oberflächenplatzdichten  $\Gamma_1$  und  $\Gamma_2$  benötigt. Dazu wird Gleichung 3-2 unter Zuhilfenahme der desorbierten  $\text{NH}_3$ -Mengen nach 50 °C Ammoniak sättigung (siehe Tabelle 5-4) und der mittels Dekonvolution (vergleiche Abbildung 5-11) den Desorptionssignalen im Temperaturbereich von 50 bis 200 °C respektive ab 150 °C jeweilig zugeordneten Stoffmengen sowie der Annahme nahezu

vollständiger Bedeckung ( $\theta = 1$ ) herangezogen. Die aktive Fläche wird nach Gleichung 3-3 mit der verwendeten Einwaage von 200 mg und der für den Fe/HBEA-Katalysator im Rahmen der N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessungen bestimmte spezifische BET-Oberfläche von 524 m<sup>2</sup>/g (siehe Abschnitt 5.1) berechnet. Die verwendeten Werte zur Abschätzung und die Ergebnisse der Oberflächenplatzdichten sind in Tabelle 7-1 zusammengefasst.

**Tabelle 7-1: Übersicht der Werte zur Ermittlung und Ergebnisse der Oberflächenplatzdichten**

Adsorptionszentrum	S <sub>akt</sub> <sup>a)</sup> / m <sup>2</sup>	$\theta$ <sup>b)</sup> / -	n <sub>des</sub> <sup>c)</sup> / mol	$\Gamma$ <sup>d)</sup> / [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ]
Schwach saure OH- Gruppen			5,73e-5	0,51
Fe <sup>3+</sup> /Al <sup>3+</sup> /O <sup>2-</sup> /stark saure OH-Gruppen	105	1	9,09e-5	0,91

a) nach Gleichung 3-3

b) Annahme vollständiger Bedeckung nach Adsorption und Spülphase bei 50 °C

c) nach NH<sub>3</sub>-Exposition bei 50 °C und durch Dekonvolution separierten TPD-Profilen

d) nach Gleichung 3-2

Wie bereits in Abschnitt 3.2.2 dargelegt, werden die TPD-Versuche mit Hilfe von CSTR-Bilanzen beschrieben. Die durchgeführten Verweilzeitmessungen in der verwendeten TPD-Anlage (siehe Anhang A) zeigen, dass dies eine gerechtfertigte Vereinfachung ist. Zur Ermittlung der unbekannt kinetischen Parameter der NH<sub>3</sub>-Desorptionsreaktionen des Fe/HBEA-Katalysators wird das TPD-Spektrum genutzt, welches nach Ammoniakexposition bei 50 °C aufgezeichnet wurde. Da die experimentellen Daten die NH<sub>3</sub>-Anteile des aus dem Reaktor abfließenden Gasstroms enthalten, wird die Bilanzgleichung der Gasphase (siehe Gleichung 3-9) so umgestellt, dass als Modellantwort die NH<sub>3</sub>-Anteile ausgegeben werden. Dies lässt sich mit der NH<sub>3</sub>-Konzentration realisieren, welche noch in den temperaturunabhängigen Gasphasenanteil unter der Annahme eines idealen Gases umgerechnet wird (Gleichung 7-7).

$$y = \frac{S_{\text{akt}} \cdot (r_2 + r_4)}{\dot{V} + S_{\text{akt}} \cdot (k_1 \cdot (1 - \theta_1) + k_3 \cdot (1 - \theta_2))} \cdot \frac{V_{\text{m,N}} \cdot T}{T_N} \quad \text{Gleichung 7-7}$$

Da auch die korrespondierende Entwicklung der beiden Arten von Oberflächenspezies simuliert werden soll, bedarf es ebenfalls der Umstellung der jeweiligen Stoffbilanzen der

Oberflächenspezies entsprechend nach der differentiellen Änderung des Bedeckungsgrads (Gleichung 7-8 für  $\theta_1$  und Gleichung 7-9 für  $\theta_2$ ).

$$\frac{d\theta_1}{dT} = \frac{r_1 - r_2}{\Gamma_1 \cdot \beta} \quad \text{Gleichung 7-8}$$

$$\frac{d\theta_2}{dT} = \frac{r_3 - r_4}{\Gamma_2 \cdot \beta} \quad \text{Gleichung 7-9}$$

Mit diesen Randbedingungen wird die Parameterschätzung durchgeführt. Zur Verstetigung der experimentellen Daten werden diese vorher mittels einer eigenen entwickelten Filterfunktion verarbeitet. Diese sortiert die Daten zunächst beginnend mit der niedrigsten Temperatur. Sollten mehrere Datenpunkte die gleiche Temperatur enthalten, wird der Mittelwert aus den zugehörigen  $\text{NH}_3$ -Anteilen gebildet und der entsprechenden Temperatur zugeordnet. Als Genauigkeit für die Anpassungsrechnung, beziehungsweise den Optimierungsalgorithmus, werden folgende Toleranzen genutzt:

- Abbruch-Toleranz für den Funktionswert:  $10^{-18}$
- Terminierungstoleranz für die Parameter:  $10^{-6}$
- minimaler Wert der Parametervariation:  $10^{-3}$

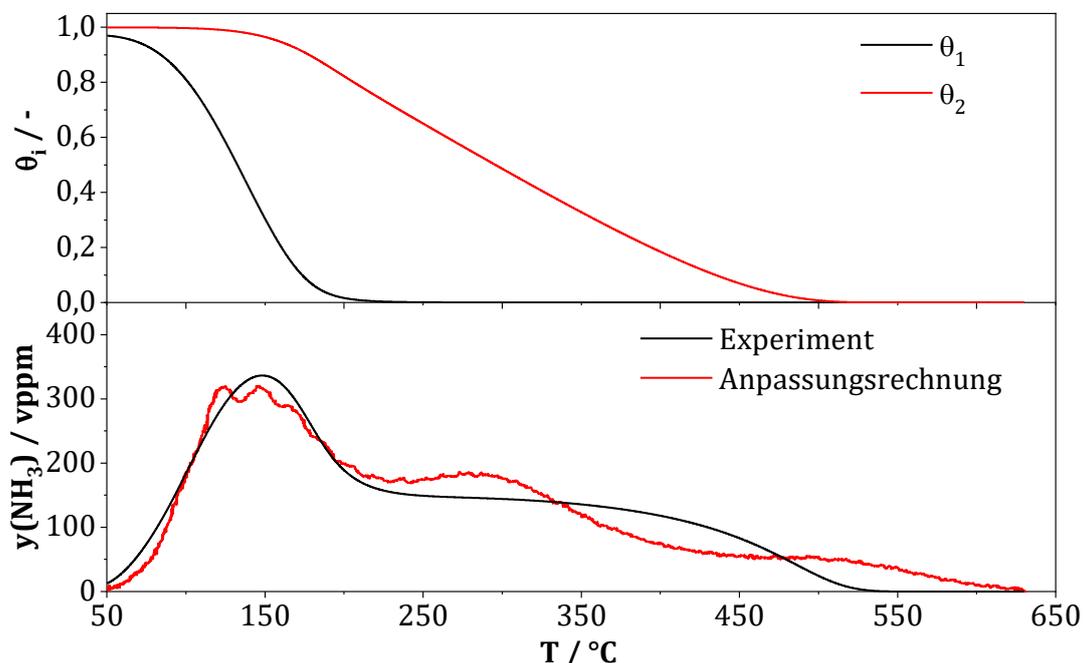
Als Startwerte für die unbekannt kinetischen Parameter der Desorptionsreaktionen werden Angaben von ähnlichen Stoffsystemen aus der Literatur verwendet [8, 21, 22]. Die Toleranzen des Löser für die differentiellen Stoffbilanzen betragen  $10^{-10}$  als relative Fehlertoleranz, beziehungsweise  $10^{-18}$  für die absolute Fehlertoleranz; darüber hinaus werden die Standardeinstellungen des verwendeten ODE-Löser (`ode15s`) genutzt. Die Simulationen werden auf einem Computer mit Intel Core i5-3320M CPU @ 2.60GHz mit zwei Kernen und vier logischen Prozessoren durchgeführt.

Die resultierende numerische Anpassungsrechnung kann Abbildung 7-1 entnommen werden. Die entsprechenden kinetischen Parameter des vorgestellten Modells zur  $\text{NH}_3$ -Adsorption und Desorption an dem Fe/HBEA-Katalysators sind in Tabelle 7-2 dargestellt. Die erhaltene Modellkurve zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem gemessenen TPD-Profil, was durch einen  $R^2$ -Wert von etwa 0,92 angezeigt wird. Auch die numerisch angepassten kinetischen Parameter weisen ein enges Konfidenzintervall auf, zum Beispiel im Fall der Aktivierungsenergien der Desorption von weniger als 2 kJ/mol. Die korrespondierenden Oberflächenbedeckungen sind darin ebenfalls abgebildet. Da ein konkreter Wert für die Anfangsbedeckungsgrade analog der Bestimmung der

Oberflächenplatzdichten zunächst nur mit Gleichung 7-10 abgeschätzt wird, ergeben sich bei diesen Werten zunächst Unstetigkeitsstellen, das heißt ein zu großer Gradient zwischen dem ersten und zweiten Wertepaar der jeweiligen Bedeckungsgrade.

$$\theta_i = \frac{n_{\text{des},i}}{S_{\text{akt}} \cdot \Gamma_i} \quad \text{Gleichung 7-10}$$

Durch das simultane Lösen der Oberflächenbilanz wird die entsprechende Menge an adsorbiertem  $\text{NH}_3$  der jeweiligen Oberflächenzentren zugeordnet, was beim zweiten Datenpunkt geschieht, wo die Bilanz das erste Mal vom Modell berechnet wird. Die entsprechenden Werte wurden dann wiederum als Anfangswerte genutzt, um die beschriebene Unstetigkeit zu vermeiden. Die nominellen Änderungen der Anfangsbedeckungsgrade und gemäß Gleichung 3-1 auch der Zentrendichte erfordern eine neue Anpassungsrechnung. Allerdings sind die beschriebenen Differenzen so minimal, dass die resultierenden Änderungen der betreffenden kinetischen Parameter nur marginal und geringer sind als die numerischen Unsicherheiten in Form des 95 %-Konfidenzintervalls der numerischen Optimierung.



**Abbildung 7-1: Vergleich von experimentellen und angepassten  $\text{NH}_3$ -Anteilen während der TPD-Phase vom Fe/HBEA-Katalysator. Sättigung der Probe ( $m = 200 \text{ mg}$ ) mit  $1000 \text{ vppm NH}_3$  und  $\text{N}_2$  (Rest) bei  $50 \text{ °C}$  (unten) und entsprechende Simulation der korrespondierenden Bedeckungsgrade. TPD-Bedingungen:  $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$  (i. N.),  $\beta = 10 \text{ K/min}$ .**

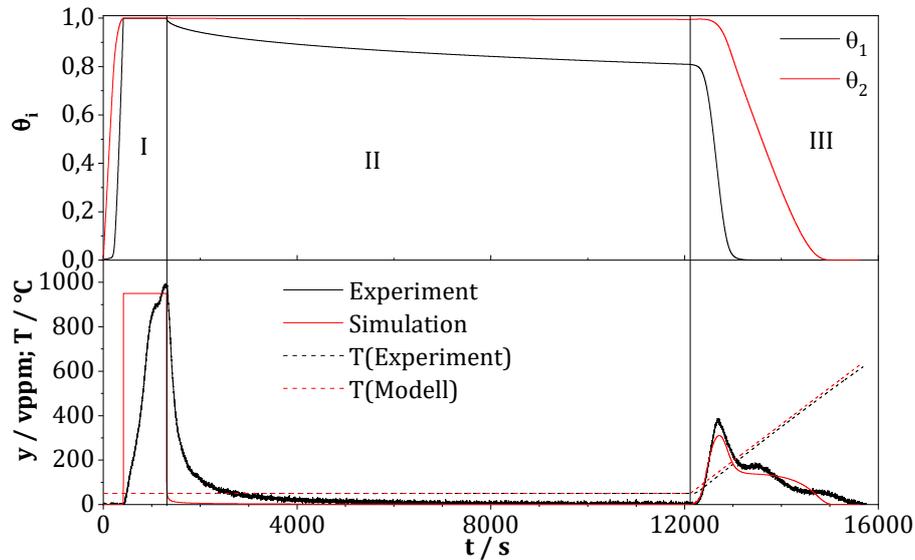
**Tabelle 7-2: Kinetische Parameter des Modells zur Beschreibung der Adsorption und Desorption von NH<sub>3</sub> am Fe/HBEA-Katalysator.**

Parameter	Wert ± Fehler*	Einheit	Referenz
A <sub>1</sub>	0,87	m/s	[8, 21, 22]
E <sub>1</sub>	0	kJ/mol	[8, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 27]
A <sub>2</sub>	(1,3 ± 0,6)·10 <sup>11</sup>	mol/m <sup>2</sup> /s	vorliegende Arbeit
E <sub>2</sub> (0)	106,3 ± 1,7	kJ/mol	vorliegende Arbeit
α <sub>2</sub>	7,4 ± 0,4	kJ/mol	vorliegende Arbeit
A <sub>3</sub>	0,87	m/s	[8, 21, 22]
E <sub>3</sub>	0	kJ/mol	[8, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 27]
A <sub>4</sub>	(4,0 ± 1,5)·10 <sup>7</sup>	mol/m <sup>2</sup> /s	vorliegende Arbeit
E <sub>4</sub> (0)	133,1 ± 1,9	kJ/mol	vorliegende Arbeit
α <sub>4</sub>	44,6 ± 0,7	kJ/mol	vorliegende Arbeit

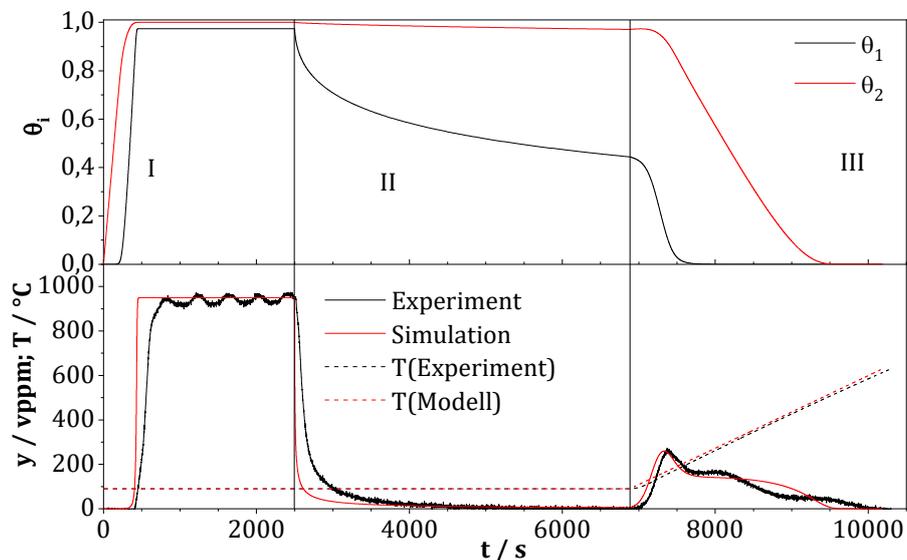
\* Fehler entsprechen dem 95 %-Konfidenzintervall

Zur Validierung des kinetischen Modells werden die NH<sub>3</sub>-Sättigung, die anschließende Spülphase und die nachgelagerte TPD-Phase bei jeweils 50, 90, 150 und 250 °C (bezogen auf die NH<sub>3</sub>-Expositionstemperatur) simuliert. Zur Simulation der Adsorption und Spülphase werden die instationären Stoffbilanzen für die Gasphase genutzt (Gleichung 3-9), für Oberflächenbilanzen hingegen die zeitliche Änderung der Oberflächenkonzentrationen beziehungsweise der Bedeckungsgrade betrachtet (Gleichung 3-11). In beiden Bilanzen werden die in Tabelle 7-2 dargestellten kinetischen Parameter eingesetzt. Als Anfangswerte für die NH<sub>3</sub>-Ausgangskonzentration und für die Oberflächenbedeckungsgrade der beiden Ammoniakspezies wird jeweils null angesetzt. Die Ergebnisse der Validierungsrechnungen sind zusammen mit der korrespondierenden Entwicklung der Oberflächenbedeckungen der beiden NH<sub>x</sub>-Spezies in Abbildung 7-2 für 50 °C, in Abbildung 7-3 für 90 °C, in Abbildung 7-4 für 150 °C und in Abbildung 7-5 für 250 °C dargestellt. Insbesondere für hohe Temperaturen stimmen die Modellkurven sehr gut mit den experimentell bestimmten NH<sub>3</sub>-Anteilen während der Adsorptions- und anschließenden Spülphase überein. So berechnet das Modell den NH<sub>3</sub>-Durchbruch bei einer Adsorptionstemperatur von 250 °C lediglich mit einer Verspätung von etwa 20 Sekunden gegenüber den experimentellen Daten sehr akkurat. Zu Beginn der Spülphase bei der gleichen Temperatur ist der Versatz zwischen den simulierten und gemessenen NH<sub>3</sub>-Anteilen ebenfalls mit rund 16 Sekunden sehr gering. Die simulierten TPD-Phasen

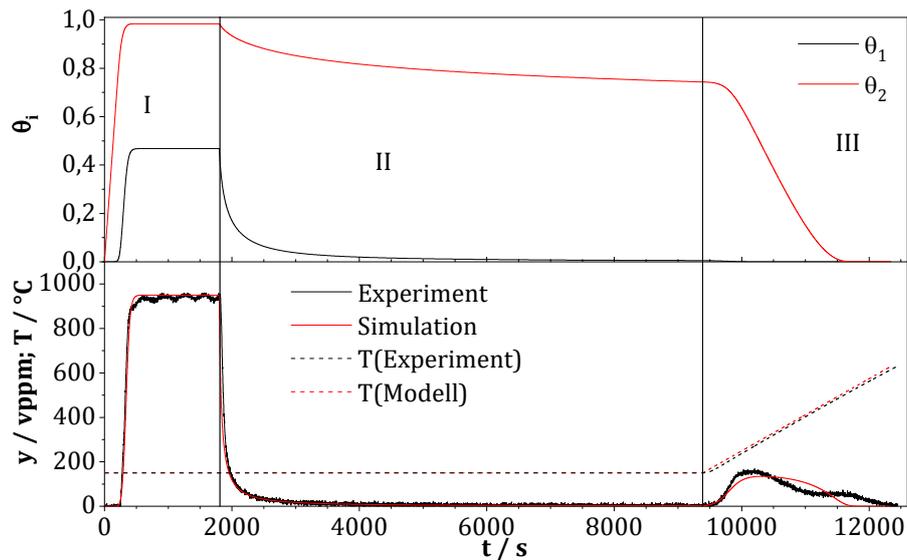
reproduzieren dahingegen unabhängig von der Starttemperatur die gemessenen Desorptionsprofilen sehr gut.



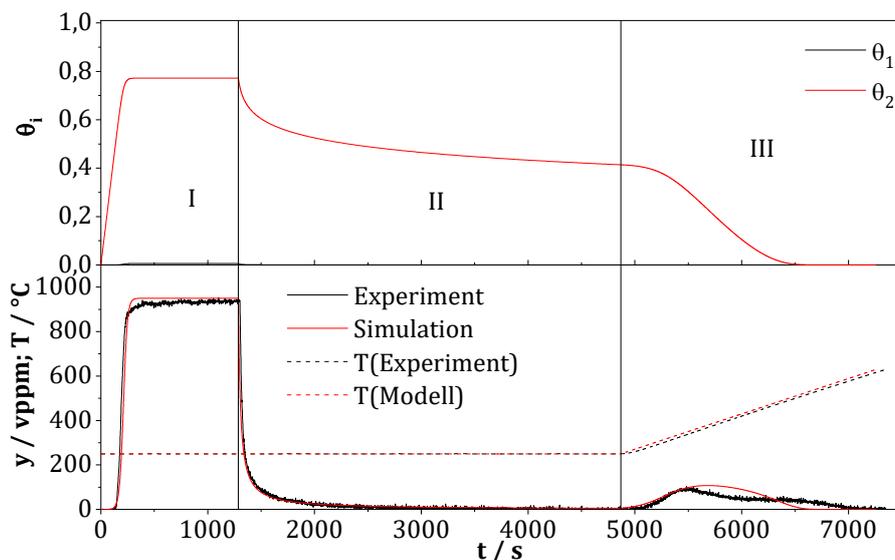
**Abbildung 7-2: Experimentelle und simulierte  $NH_3$ -Anteile (unten) und entsprechende Oberflächenbedeckungen der  $NH_x$ -Spezies (oben) am Fe/HBEA-Katalysator während der Adsorption (I), der Spülung (II) bei 50 °C und der TPD-Phase (III). Sättigung der Probe ( $m = 200$  mg) mit 1000 vppm  $NH_3$  und  $N_2$  (Rest) bei 50 °C mit anschließender  $N_2$ -Spülung. TPD-Bedingungen:  $\dot{V} = 500$  ml/min (i. N.),  $\beta = 10$  K/min.**



**Abbildung 7-3: Experimentelle und simulierte  $NH_3$ -Anteile (unten) und entsprechende Oberflächenbedeckungen der  $NH_x$ -Spezies (oben) am Fe/HBEA-Katalysator während der Adsorption (I), der Spülung (II) bei 90 °C und der TPD-Phase (III). Sättigung der Probe ( $m = 200$  mg) mit 1000 vppm  $NH_3$  und  $N_2$  (Rest) bei 90 °C mit anschließender  $N_2$ -Spülung. TPD-Bedingungen:  $\dot{V} = 500$  ml/min (i. N.),  $\beta = 10$  K/min.**



**Abbildung 7-4:** Experimentelle und simulierte NH<sub>3</sub>-Anteile (unten) und entsprechende Oberflächenbedeckungen der NH<sub>x</sub>-Spezies (oben) am Fe/HBEA-Katalysator während der Adsorption (I), der Spülung (II) bei 150 °C und der TPD-Phase (III). Sättigung der Probe ( $m = 200$  mg) mit 1000 vppm NH<sub>3</sub> und N<sub>2</sub> (Rest) bei 150 °C mit anschließender N<sub>2</sub>-Spülung. TPD-Bedingungen:  $\dot{V} = 500$  ml/min (i. N.),  $\beta = 10$  K/min.



**Abbildung 7-5:** Experimentelle und simulierte NH<sub>3</sub>-Anteile (unten) und entsprechende Oberflächenbedeckungen der NH<sub>x</sub>-Spezies (oben) am Fe/HBEA-Katalysator während der Adsorption (I), der Spülung (II) bei 250 °C und der TPD-Phase (III). Sättigung der Probe ( $m = 200$  mg) mit 1000 vppm NH<sub>3</sub> und N<sub>2</sub> (Rest) bei 250 °C mit anschließender N<sub>2</sub>-Spülung. TPD-Bedingungen:  $\dot{V} = 500$  ml/min (i. N.),  $\beta = 10$  K/min.

## 7.2 Kinetik der Wasseradsorption und -desorption

Die Bestimmung der Kinetik der H<sub>2</sub>O-Adsorption und -Desorption gestaltet sich analog zu der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Vorgehensweise. Basierend auf den Erkenntnissen aus den DRIFTS-Experimenten zur Wasseradsorption und -desorption am Fe/HBEA-Katalysator (siehe Abschnitte 5.4.3 und 6.5) wird ebenfalls ein Zwei-Zentren-Modell mit der elementarkinetischen Mean-Field-Annahme postuliert. Als Reaktionen werden die Koordination des Wassers an Oberflächenhydroxylgruppen (Gleichung 7-11) und an den Lewis-Säure-Zentren (Gleichung 7-12) genutzt. Erstere Reaktion soll das Desorptionssignal im Bereich von 80 bis 200 °C repräsentieren, während Gleichung 7-12 die Wasserfreisetzung im Bereich zwischen 180 und 400 °C beschreibt. Eine Adsorption des Wassers an O<sup>2-</sup> (Lewis-Base-Zentren) wird vom Modell nicht berücksichtigt, da die DRIFT-Spektren diesbezüglich keine Anhaltspunkte geliefert haben. Es ist aber prinzipiell denkbar, dass sich Wasser auch an den Lewis-Base-Zentren über H-Brückenbindungen anlagern kann. Die resultierenden Adsorbate wären wahrscheinlich in Hinblick auf die anlogenen NH<sub>3</sub>- und Pyridinspezies thermisch weniger stabil als die übrigen Wasserspezies (vergleiche Abschnitt 6.2.2 und Kapitel 6.3). Allerdings kann der Oberflächensauerstoff möglicherweise in Interaktion mit an Lewis-Säure-Zentren koordiniertem H<sub>2</sub>O treten, bei dem es zur Dissoziation von adsorbiertem Wasser kommen kann. Die Wasserfreisetzung infolge der Dehydroxylierung der Katalysatoroberfläche soll ebenfalls nicht berücksichtigt werden, da diese unabhängig von der Wasserbeladung der Zentren geschieht. Daher wird nur die reine Adsorption und Desorption des Wassers an zwei unterschiedlichen Zentren betrachtet, zumal es sich aus den experimentellen Daten nicht explizit ableiten lässt, ob H<sub>2</sub>O, welches an den Lewis-Säure-Zentren koordiniert ist, sofort dissoziiert und die durch das Ausheizen dehydroxylierte Oberfläche wieder regeneriert wird (vergleiche Diskussion im Abschnitt 6.5).



Die resultierenden Geschwindigkeitsansätze werden ebenfalls mit Arrhenius-Ansätzen (Gleichung 7-13 bis Gleichung 7-16) beschrieben, in denen analog zu den entsprechenden Geschwindigkeitsansätzen der NH<sub>3</sub>-Desorption (Gleichung 7-4 und Gleichung 7-6) eine lineare Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom jeweiligen Bedeckungsgrad

implementiert ist. Diese Abhängigkeit wird analog der Kinetik zur NH<sub>3</sub>-Adsorption und -Desorption eingefügt, da davon ausgegangen werden kann, dass die H<sub>2</sub>O-Adsorbate aufgrund der höheren Polarität im Wassermolekül eher miteinander in Wechselwirkung treten.

$$r_5 = A_5 \cdot \exp\left(-\frac{E_5}{R \cdot T}\right) \cdot c \cdot (1 - \theta_3) = k_5 \cdot c \cdot (1 - \theta_3) \quad \text{Gleichung 7-13}$$

$$r_6 = A_6 \cdot \exp\left(-\frac{E_6 - \alpha_6 \cdot \theta_3}{R \cdot T}\right) \cdot \theta_3 = k_6 \cdot \theta_3 \quad \text{Gleichung 7-14}$$

$$r_7 = A_7 \cdot \exp\left(-\frac{E_7}{R \cdot T}\right) \cdot c \cdot (1 - \theta_4) = k_7 \cdot c \cdot (1 - \theta_4) \quad \text{Gleichung 7-15}$$

$$r_8 = A_8 \cdot \exp\left(-\frac{E_8 - \alpha_8 \cdot \theta_4}{R \cdot T}\right) \cdot \theta_4 = k_8 \cdot \theta_4 \quad \text{Gleichung 7-16}$$

Der Bedeckungsgrad  $\theta_3$  repräsentiert dabei das Wasser, welches an den OH-Gruppen adsorbiert ist, wohingegen  $\theta_4$  für die Wasserspezies steht, die an den Lewis-Säure-Zentren gebunden ist. Zur Reduktion der numerischen Freiheitsgrade werden die Energiebarrieren der Wasseradsorption wieder vernachlässigt. Die Stoßfaktoren  $A_5$  und  $A_7$  werden mittels der kinetischen Gastheorie, speziell Gleichung 3-8, für den Temperaturbereich von 50 bis 150 °C abgeschätzt und jeweils der gemittelte Wert für das Modell genutzt (Tabelle 7-3). Dafür werden unter anderem die entsprechenden Oberflächenplatzdichten benötigt. Für die Oberflächenplatzdichte der schwach sauren Hydroxylgruppen an denen das Wasser adsorbiert und im Temperaturbereich zwischen 80 - 200 °C wieder desorbiert, wird dabei im Einklang mit den Ergebnissen der Verdrängungsadsorptionsexperimente von Wasser und NH<sub>3</sub>, wonach H<sub>2</sub>O an den gleichen OH-Gruppen wie NH<sub>3</sub> adsorbiert, der Wert von 0,51 μmol/m<sup>2</sup> genutzt (entspricht  $\Gamma_1$ ). Für die Oberflächenplatzdichte des zweiten Adsorptionszentrums für Wasser wird mit Hilfe der dekonvoluierten H<sub>2</sub>O-TPD-Spektren (Abbildung 5-26) ein eigener Wert abgeschätzt, da aus den experimentellen Daten der Ko-Adsorptionsversuche von H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> (Abschnitt 6.6) nicht explizit hervorgeht, dass dies die gleichen Zentren sind, an denen auch NH<sub>3</sub> hauptsächlich molekular adsorbiert. Als Wert für diese Oberflächenkonzentration ergibt sich anhand der entsprechenden TPD-Stoffmengen 1,4 μmol/m<sup>2</sup>. Weiterhin wird der initiale Haftkoeffizient  $S^0$  benötigt, um die präexponentiellen Faktoren aus der kinetischen Gastheorie (Gleichung 3-8) ableiten zu können. Dieser wird in Übereinstimmung mit der Literatur für die Wasseradsorption an SiO<sub>2</sub>-Oberflächen mit eins angesetzt [144]. Für den Oberflächenplatzbedarf  $a_m$  wird eine Kreisfläche basierend auf dem Moleküldurchmesser von H<sub>2</sub>O (2,9e-10 m [145]) herangezogen.

**Tabelle 7-3: Häufigkeitsfaktoren der Wasseradsorption am Fe/HBEA-Katalysator aus der kinetischen Gastheorie (Gleichung 3-8) in Abhängigkeit der Temperatur.**

T / °C	A <sub>5</sub> / m/s	A <sub>7</sub> / m/s
50	3,1	3,8
90	3,3	4,1
150	3,6	4,4
<b>Mittelwert</b>	<b>3,4</b>	<b>4,1</b>

Als Grundlage für die Anpassungsrechnung wird wieder das TPD-Spektrum genutzt, welches nach H<sub>2</sub>O-Sättigung bei 50 °C aufgezeichnet wurde (Abbildung 5-23). Als Stoffbilanzen werden die im Rahmen der Modellierung zur NH<sub>3</sub>-Adsorption und Desorption am Fe/HBEA-Katalysator aufgestellten Gleichungen (Gleichung 7-7 bis Gleichung 7-9) für das vorliegende Stoffsystem adaptiert. Demnach ergibt sich für den H<sub>2</sub>O-Gasphasenanteil Gleichung 7-17 und für die beiden Bedeckungsgrade durch die zwei betrachteten Wasseroberflächenspezies Gleichung 7-18 für  $\theta_3$  und Gleichung 7-19 für  $\theta_4$ .

$$y = \frac{S_{\text{akt}} \cdot (r_6 + r_8)}{\dot{V} + S_{\text{akt}} \cdot (k_5 \cdot (1 - \theta_3) + k_7 \cdot (1 - \theta_4))} \cdot \frac{V_{\text{m,N}} \cdot T}{T_{\text{N}}} \quad \text{Gleichung 7-17}$$

$$\frac{d\theta_3}{dT} = \frac{r_5 - r_6}{\Gamma_1 \cdot \beta} \quad \text{Gleichung 7-18}$$

$$\frac{d\theta_4}{dT} = \frac{r_7 - r_8}{\Gamma_3 \cdot \beta} \quad \text{Gleichung 7-19}$$

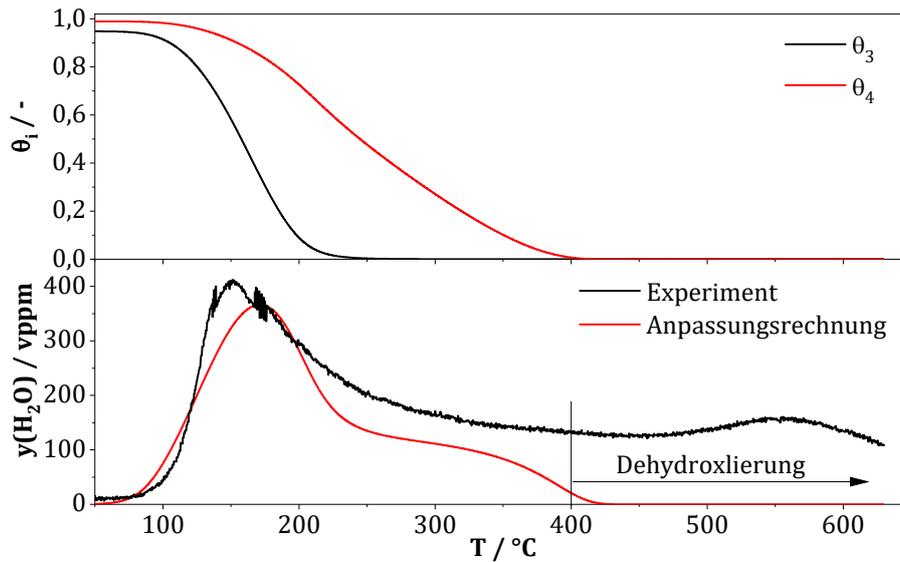
Die Anpassungsrechnungen werden mit denselben Rechner und numerischen Optionen, wie in Kapitel 7.1 beschrieben, durchgeführt. Bei den Startwerten werden die entsprechenden Werte der ermittelten Parameter der NH<sub>3</sub>-Adsorptions- und Desorptionskinetik an den Algorithmus übergeben. Die Anfangswerte für die Oberflächenbedeckungsgrade werden analog der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Vorgehensweise bestimmt. Die H<sub>2</sub>O-TPD-Kurve und die korrespondierenden Oberflächenbedeckungsgrade aus der Anpassungsrechnung sind in Abbildung 7-6 dargestellt, die entsprechenden kinetischen Parameter sind in Tabelle 7-4 zusammengefasst. Die vom Modell berechneten H<sub>2</sub>O-Anteile beschreiben den Trend des gemessenen H<sub>2</sub>O-TPD-Profiles hinreichend genau. Erwartungsgemäß gibt das Modell im Temperaturbereich ab 400 °C, in dem die Wasserfreisetzung infolge der Dehydroxylierung stattfindet, keine nennenswerten H<sub>2</sub>O-Anteile aus. Die numerisch angepassten kinetischen Parameter zeigen ein kleines Konfidenzintervall auf.

**Tabelle 7-4: Kinetische Parameter des Modells zur Beschreibung der Adsorption und Desorption von H<sub>2</sub>O am Fe/HBEA-Katalysator.**

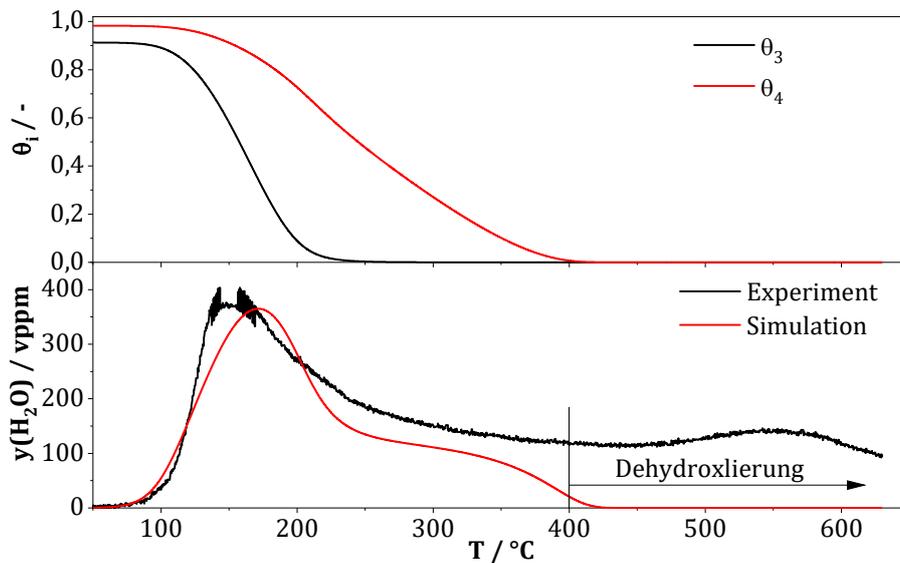
Parameter	Wert ± Fehler*	Einheit	Referenz
A <sub>5</sub>	3,4 (S <sup>0</sup> = 1)	m/s	[144]
E <sub>5</sub>	0	kJ/mol	[8, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 27]
A <sub>6</sub>	(3,1 ± 0,6)·10 <sup>11</sup>	mol/m <sup>2</sup> /s	vorliegende Arbeit
E <sub>6(0)</sub>	110,2 ± 0,6	kJ/mol	vorliegende Arbeit
α <sub>6</sub>	6,4 ± 0,2	kJ/mol	vorliegende Arbeit
A <sub>7</sub>	4,1 (S <sup>0</sup> = 1)	m/s	[144]
E <sub>7</sub>	0	kJ/mol	[8, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 27]
A <sub>8</sub>	(5,9 ± 1,4)·10 <sup>10</sup>	mol/m <sup>2</sup> /s	vorliegende Arbeit
E <sub>8(0)</sub>	147,7 ± 1,1	kJ/mol	vorliegende Arbeit
α <sub>8</sub>	44,6 ± 0,6	kJ/mol	vorliegende Arbeit

\* Fehler entsprechen dem 95 %-Konfidenzintervall

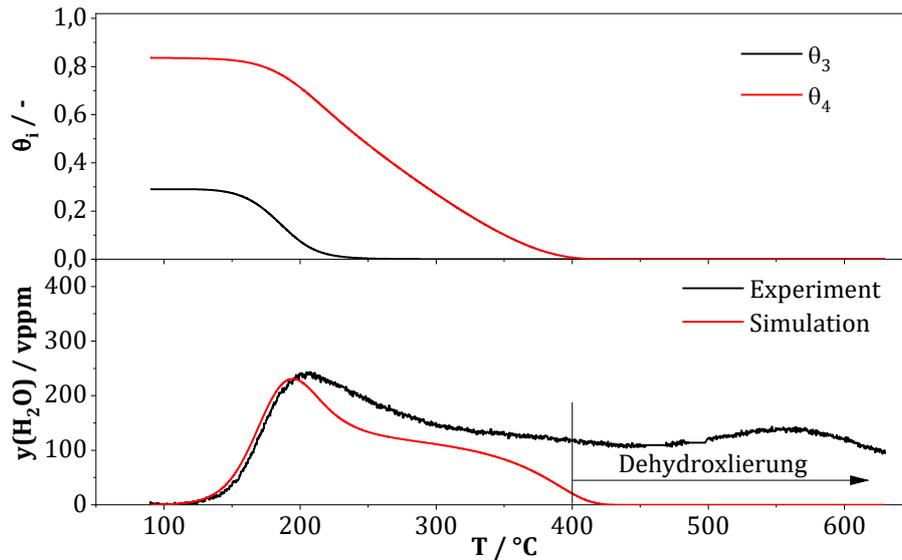
Zur Validierung des kinetischen Modells werden die TPD-Profile nach Sättigung des Katalysators bei 50 (anderes Experiment), 90 und 150 °C simuliert. Aufgrund der Mehrschichtadsorption kann die Adsorptions- und Spülphase für dieses Stoffsystem nicht zur Validierung herangezogen werden. Die simulierten Wasseranteile sowie die dazugehörigen Oberflächenbedeckungsgrade der drei genannten Adsorptionstemperaturen sind in Abbildung 7-7 für 50 °C, in Abbildung 7-8 für 90 °C und für 150 °C in Abbildung 7-9 dargestellt. Alle simulierten TPD-Kurven können die gemessenen Desorptionsprofile von Wasser relativ gut abbilden. So wird das Desorptionsmaximum des an schwach sauren OH-Gruppen gebundenen Wassers vom Modell um 30 K zu etwa 180 °C verschoben, während die Zersetzung dieser Spezies beim TPD-Profil nach 90 °C H<sub>2</sub>O-Sättigung sehr akkurat reproduziert wird. Im TPD-Spektrum, welches nach H<sub>2</sub>O-Sättigung bei 150 °C erhalten wurde, wird das Desorptionsmaximum ebenfalls mit einer Abweichung von rund 30 K bei 250 °C vom Modell berechnet (Experiment: 220 °C).



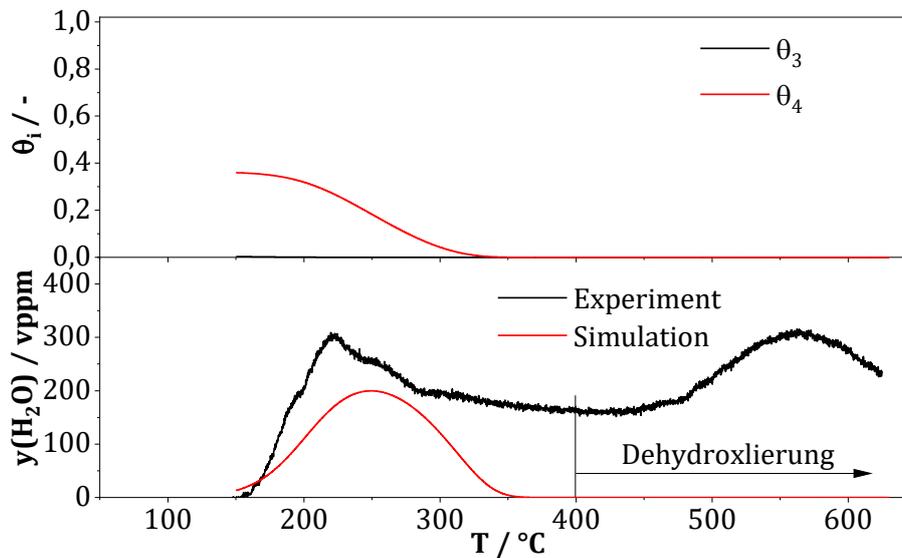
**Abbildung 7-6:** Vergleich von experimentellen und angepassten  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteilen während der TPD-Phase am Fe/HBEA-Katalysator (unten) und Simulation der korrespondierenden Bedeckungsgrade (oben). Sättigung der Probe ( $m = 200 \text{ mg}$ ) mit etwa 2,7 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$  (Rest) bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . TPD-Bedingungen:  $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$  (i. N.),  $\beta = 10 \text{ K/min}$ . Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Freisetzung in Folge der Dehydroxylierung der Zeolithoberfläche wird nicht im Modell berücksichtigt.



**Abbildung 7-7:** Vergleich von experimentellen und simulierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteilen während der TPD-Phase am Fe/HBEA-Katalysator (unten) und Simulation der korrespondierenden Bedeckungsgrade (oben). Sättigung der Probe ( $m = 200 \text{ mg}$ ) mit etwa 2,7 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$  (Rest) bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . TPD-Bedingungen:  $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$  (i. N.),  $\beta = 10 \text{ K/min}$ . Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Freisetzung in Folge der Dehydroxylierung der Zeolithoberfläche wird nicht im Modell berücksichtigt.



**Abbildung 7-8:** Vergleich von experimentellen und simulierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteilen während der TPD-Phase am Fe/HBEA-Katalysator (unten) und Simulation der korrespondierenden Bedeckungsgrade (oben). Sättigung der Probe ( $m = 200 \text{ mg}$ ) mit etwa 2,7 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$  (Rest) bei  $90^\circ\text{C}$ . TPD-Bedingungen:  $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$  (i. N.),  $\beta = 10 \text{ K/min}$ . Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Freisetzung in Folge der Dehydroxylierung der Zeolithoberfläche wird nicht im Modell berücksichtigt.



**Abbildung 7-9:** Vergleich von experimentellen und simulierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteilen während der TPD-Phase am Fe/HBEA-Katalysator (unten) und Simulation der korrespondierenden Bedeckungsgrade (oben). Sättigung der Probe ( $m = 200 \text{ mg}$ ) mit etwa 2,7 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$  (Rest) bei  $150^\circ\text{C}$ . TPD-Bedingungen:  $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$  (i. N.),  $\beta = 10 \text{ K/min}$ . Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Freisetzung in Folge der Dehydroxylierung der Zeolithoberfläche wird nicht im Modell berücksichtigt.

### 7.3 Modellierung der Konkurrenzadsorption von H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub>

Zur Simulation der Ko-Adsorption von Ammoniak und Wasser werden die in den beiden vorangegangenen Abschnitten ermittelten Kinetiken zur Adsorption und Desorption genutzt. Um die Wechselwirkung von an OH-Gruppen koordinierten Ammoniakspezies mit Wasser zu beschreiben, werden unter der Prämisse, dass Wasser an die gleichen Oberflächenzentren adsorbiert, die entsprechenden Geschwindigkeitsansätze der Adsorption (siehe Gleichung 7-3 und Gleichung 7-13) um jeweils den Bedeckungsgrad von an Hydroxylgruppen gebundenen Wasserspezies respektive NH<sub>3</sub>-Spezies erweitert (Gleichung 7-20 und Gleichung 7-21). Somit wird die Zahl der freien schwach sauren OH-Gruppen durch die entsprechend vorhandenen Wasser- und Ammoniakspezies reduziert. Die übrigen Geschwindigkeitsansätze r<sub>2</sub> bis r<sub>4</sub> (Gleichung 7-4 bis Gleichung 7-6) und r<sub>6</sub> bis r<sub>8</sub> (Gleichung 7-14 bis Gleichung 7-16) werden ohne Änderungen implementiert.

$$r_1 = k_1 \cdot c(\text{NH}_3) \cdot (1 - \theta_1 - \theta_3) \quad \text{Gleichung 7-20}$$

$$r_5 = k_5 \cdot c(\text{H}_2\text{O}) \cdot (1 - \theta_1 - \theta_3) \quad \text{Gleichung 7-21}$$

Zur Modellerstellung werden die Gasphasenbilanz für NH<sub>3</sub> und die Oberflächenbilanzen aller NH<sub>x</sub>- sowie H<sub>2</sub>O-Spezies jeweils in der instationären Form genutzt (Gleichung 7-22 bis Gleichung 7-25).

$$\frac{d\theta_1}{dt} = \frac{(r_1 - r_2)}{\Gamma_1} \quad \text{Gleichung 7-22}$$

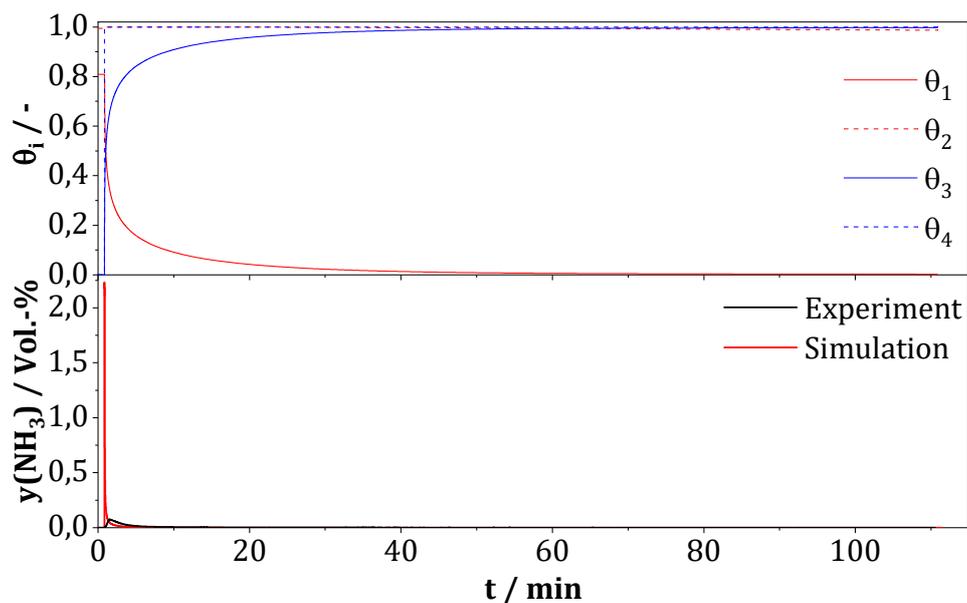
$$\frac{d\theta_2}{dt} = \frac{(r_3 - r_4)}{\Gamma_2} \quad \text{Gleichung 7-23}$$

$$\frac{d\theta_3}{dt} = \frac{(r_5 - r_6)}{\Gamma_1} \quad \text{Gleichung 7-24}$$

$$\frac{d\theta_4}{dt} = \frac{(r_7 - r_8)}{\Gamma_3} \quad \text{Gleichung 7-25}$$

Als Anfangswerte für die Simulation dienen die experimentellen Bedingungen, welche während der Wasserbehandlung der mit Ammoniak gesättigten Probe bei den Temperaturen von 50, 90, 150 und 250 °C vorlagen, das heißt, ohne gasförmiges NH<sub>3</sub>, aber mit 2,7 Vol.-% Wasser als Eingangsanteile. Als Anfangsbedeckungsgrade für die NH<sub>x</sub>-Spezies wird auf entsprechende Werte aus den Simulationsrechnungen des Adsorptions- und anschließenden Spülvorgangs zurückgegriffen. Die initialen Bedeckungsgrade der Wasserspezies werden jeweils mit null angesetzt. Die entsprechenden Experimente

berücksichtigen eine Totzeit zwischen dem Start der Datenaufzeichnung und der Umleitung des dosierten Stickstoffstroms über den Wassersättiger sowie dessen Volumen. Der nicht mit Wasser gefüllte Rauminhalt des Sättigers beträgt etwa 430 ml. Bei einem Volumenstrom von 500 ml/min (i. N.) ergibt sich somit eine einfache Verweilzeit von etwa 50 Sekunden bezogen auf den Normzustand, die den Modelldaten vorangestellt werden muss. Die entsprechenden Ergebnisse des beschriebenen Modells sind für alle Adsorptionstemperaturen (50, 90, 150, 250 °C) in Abbildung 7-10 bis Abbildung 7-13 dargestellt. Die simulierten  $\text{NH}_3$ -Anteile bei 50 und 90 °C beschreiben zwar den prinzipiellen Trend vor allem hinsichtlich des Zeitpunkts, wenn die Desorption des  $\text{NH}_3$  durch die Verdrängung stattfindet, allerdings wird  $\text{NH}_3$  im Modell infolge der  $\text{H}_2\text{O}$ -Adsorption innerhalb weniger Sekunden nahezu komplett freigesetzt, während dies im Experiment über einen längeren Zeitraum geschieht. Bei 150 und 250 °C ist dahingegen die Menge an desorbiertem Ammoniak im Experiment größer, als dies vom Modell simuliert wird.



**Abbildung 7-10: Experimentelle und simulierte  $\text{NH}_3$ -Anteile (unten) und entsprechende Oberflächenbedeckungen der  $\text{NH}_x$ -Spezies und  $\text{H}_2\text{O}$ -Spezies (oben) am Fe/HBEA-Katalysator während der Exposition mit Wasser einer zuvor mit 1000 ppm  $\text{NH}_3$  ( $\text{N}_2$  Rest) gesättigten Probe. Bedingungen:  $m = 200$  mg,  $T_{\text{Ads}} = 50$  °C,  $\dot{V} = 500$  ml/min (i. N.),  $y(\text{H}_2\text{O}) = 2,7$  Vol.-%.**

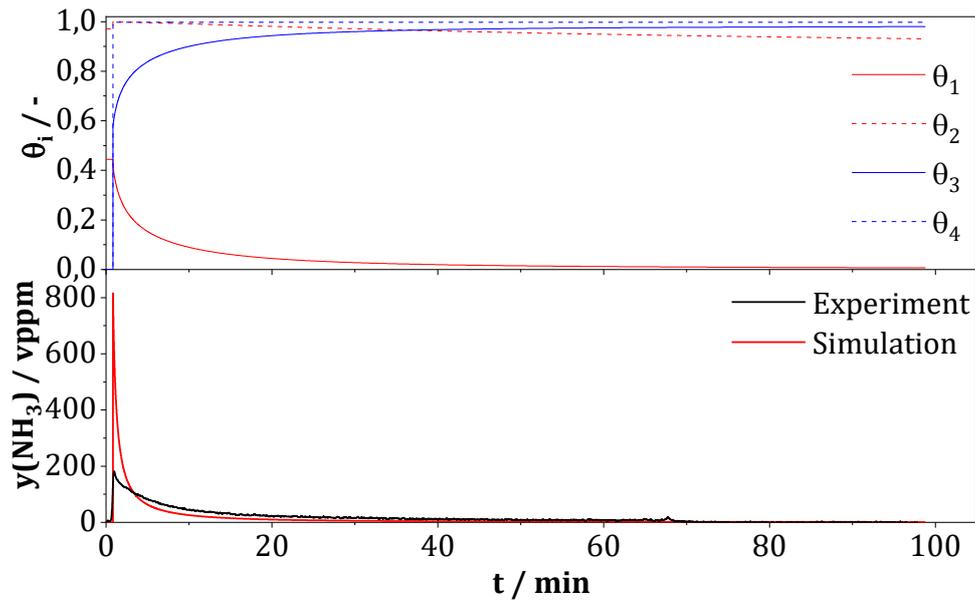


Abbildung 7-11: Experimentelle und simulierte  $\text{NH}_3$ -Anteile (unten) und entsprechende Oberflächenbedeckungen der  $\text{NH}_x$ -Spezies und  $\text{H}_2\text{O}$ -Spezies (oben) am Fe/HBEA-Katalysator während der Exposition mit Wasser einer zuvor mit 1000 ppm  $\text{NH}_3$  ( $\text{N}_2$  Rest) gesättigten Probe. Bedingungen:  $m = 200$  mg,  $T_{\text{Ads}} = 90$  °C,  $\dot{V} = 500$  ml/min (i. N.),  $y(\text{H}_2\text{O}) = 2,7$  Vol.-%.

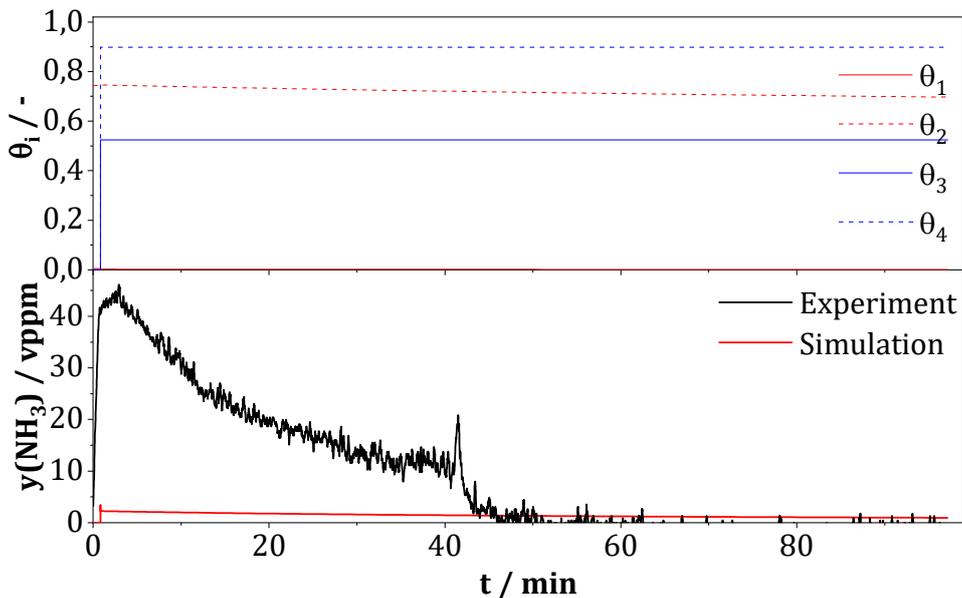
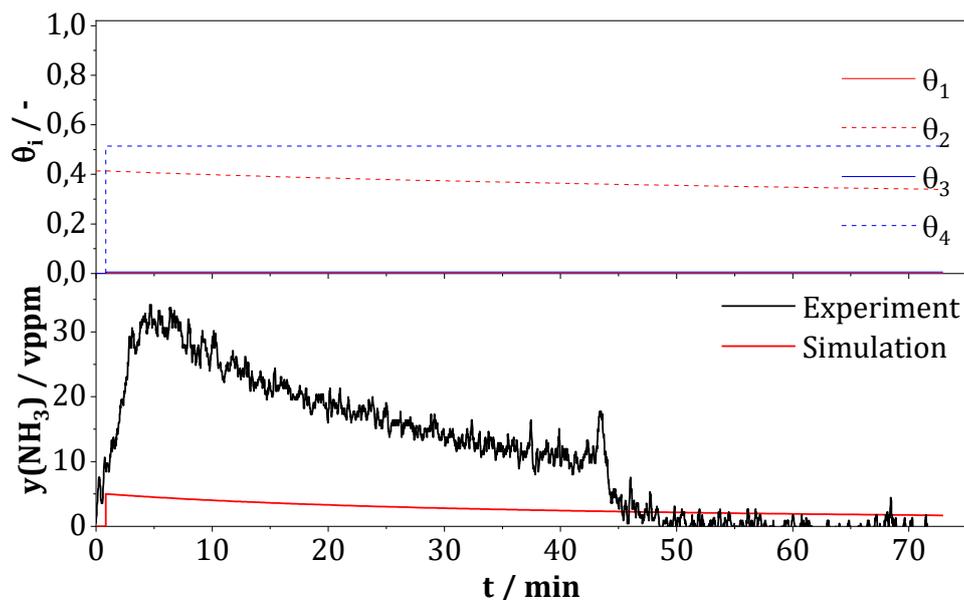


Abbildung 7-12: Experimentelle und simulierte  $\text{NH}_3$ -Anteile (unten) und entsprechende Oberflächenbedeckungen der  $\text{NH}_x$ -Spezies und  $\text{H}_2\text{O}$ -Spezies (oben) am Fe/HBEA-Katalysator während der Exposition mit Wasser einer zuvor mit 1000 ppm  $\text{NH}_3$  ( $\text{N}_2$  Rest) gesättigten Probe. Bedingungen:  $m = 200$  mg,  $T_{\text{Ads}} = 150$  °C,  $\dot{V} = 500$  ml/min (i. N.),  $y(\text{H}_2\text{O}) = 2,7$  Vol.-%.



**Abbildung 7-13: Experimentelle und simulierte  $\text{NH}_3$ -Anteile (unten) und entsprechende Oberflächenbedeckungen der  $\text{NH}_x$ -Spezies und  $\text{H}_2\text{O}$ -Spezies (oben) am Fe/HBEA-Katalysator während der Exposition mit Wasser einer zuvor mit 1000 ppm  $\text{NH}_3$  ( $\text{N}_2$  Rest) gesättigten Probe. Bedingungen:  $m = 200$  mg,  $T_{\text{Ads}} = 250$  °C,  $\dot{V} = 500$  ml/min (i. N.),  $y(\text{H}_2\text{O}) = 2,7$  Vol.-%.**

Obwohl infolge der Wasseradsorption insbesondere bei Temperaturen unterhalb von 100 °C eine Wärmetönung auftritt, wird auf eine Implementierung der Energiebilanz verzichtet, da der genannte Effekt, wie in Abschnitt 6.5 dargelegt, auf die Porenkondensation von Wasser zurückzuführen ist. Dies wäre daher ein Ansatz für weiterführende Verbesserung des Modells, auch wenn die desorbierte Menge an  $\text{NH}_3$  infolge der resultierenden Temperaturerhöhung von maximal 5 K bei 50 °C Sättigung mit  $\text{H}_2\text{O}$  mit etwa  $0,3 \mu\text{mol/g}$  (entspricht der spezifisch desorbierten  $\text{NH}_3$ -Stoffmenge im Bereich von 50 – 55 °C während den TPD-Versuchen nach  $\text{NH}_3$ -Adsorption bei 50 °C; vergleiche Abbildung 5-11) eher marginal ausfällt im Vergleich der desorbierten  $\text{NH}_3$ -Menge von  $334 \mu\text{mol/g}$ , die in Folge der Wasserbehandlung freigesetzt wird (siehe Abschnitt 6.6). Somit kann davon ausgegangen werden, dass die gemessenen  $\text{NH}_3$ -Anteile während der  $\text{H}_2\text{O}$ -Behandlung primär eine Folge der Verdrängungsadsorption durch Wasser sind und die thermische Zersetzung der  $\text{NH}_x$ -Spezies nicht mehr stattfinden kann, da die Adsorptionskinetik von  $\text{H}_2\text{O}$  und die damit einhergehende  $\text{NH}_3$ -Verdrängung deutlich schneller ist.

## 8. Diskussion der Ergebnisse der Modellierung

### 8.1 Kinetisches Modell zur Beschreibung der NH<sub>3</sub>-Sorption

Die berechneten NH<sub>3</sub>-Gehalte im Rahmen der Anpassungsrechnung für die kinetischen Parameter in Abbildung 7-1 zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, welche auch durch den resultierenden R<sup>2</sup>-Wert von circa 0,91 und einen  $\bar{\chi}^2$ -Wert von etwa 10,1 bestätigt werden. Es wird deutlich, dass die kinetischen Parameter des Modells auch die temperaturabhängigen NH<sub>3</sub>-Anteile der anderen TPD-Experimente mit einer hohen Genauigkeit abbilden können, was von einer hohen Modellqualität zeugt. Weiterhin wird die Entwicklung der korrespondierenden Oberflächenbedeckungsgrade simuliert. Dabei zeigt sich, dass das schwach an Hydroxylgruppen gebundene Ammoniak bei einer Temperatur von etwa 200 °C bereits vollständig desorbiert ist, wohingegen die thermisch stabileren NH<sub>x</sub>-Oberflächengruppen bei dieser Temperatur erst beginnen, zu desorbieren. Die am stärksten gebundenen Ammoniakspezies, welche an den Lewis-Säure- und -Base-Zentren koordiniert sind, desorbieren erst bei circa 500 °C von der Oberfläche. Die aus der Anpassungsrechnung erhaltenen Aktivierungsenergien für die Desorptionsreaktionen, insbesondere für die weniger temperaturstabilen Adsorbate (E<sub>2</sub>(0)) von 106 kJ/mol, zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit einem analog konzipierten kinetischen Modell für die Ammoniakadsorption und -desorption an einem nanoskaligen Fe/BEA-Zeolith-Katalysator [22] und an einem Fe/HBEA-SCR-Katalysator [8], bei denen sich jeweils eine entsprechende Aktivierungsenergie von etwa 110 kJ/mol ergibt.

Dies zeigt sich zum Beispiel auch bei den Werten für die abgeschätzten Oberflächenplatzdichten, welche für einen nanoskaligen Fe/BEA-Zeolithen bei einer um etwa 130 m<sup>2</sup>/g größeren BET Oberfläche mit 0,65 μmol/m<sup>2</sup> für Γ<sub>1</sub> und 1,52 μmol/m<sup>2</sup> für Γ<sub>2</sub> bestimmt wurden [22] und somit relativ ähnlich mit den in Rahmen dieser Arbeit ermittelten Oberflächenkonzentrationen (Γ<sub>1</sub> = 0,51 μmol/m<sup>2</sup> und Γ<sub>2</sub> = 0,91 μmol/m<sup>2</sup>) sind. Allerdings wurden vergleichbare Studien auch an anderen Stoffsystemen durchgeführt, insbesondere ZrO<sub>2</sub> [21] und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [27]. Da sich entsprechende Aktivierungsenergien von etwa 110 kJ/mol für Zirkonia [21] respektive circa 105 kJ/mol bei verschiedenen Eisenoxiden [27] ergaben. Dies deutet darauf hin, dass das verwendete Modell eine hohe Robustheit gegenüber verschiedenen Materialien ist. Hinzu kommt, dass die Geschwindigkeitsansätze der Adsorptionsreaktionen mit 0,87 m/s ebenfalls identisch

sind; eine Ausnahme bildet die Arbeit von Waglöhner [27], wo sich ein Häufigkeitsfaktor von 0,3 m/s auf Grundlage der kinetischen Gastheorie (Gleichung 3-8) ergibt.

Allerdings zeigen auch andere Modellierungsarbeiten mit teils anderen Adsorbentien vergleichbare Werte für die Aktivierungsenergie der Spezies, welche ebenfalls im Bereich von 50 bis etwa 200 °C desorbiert. Für einen H-BEA-Zeolithen und Fe/HBEA-Katalysator basierend auf einer ermittelten Aktivierungsenergie, welche mittels thermogravimetrischen NH<sub>3</sub>-TPD-Versuchen bestimmt wurde, von entweder rund 98 kJ/mol für NH<sub>3</sub>, welches an nicht näher spezifizierte schwache azide Zentren koordiniert, oder circa 119,5 kJ/mol für an Brønstedt-Säure-Zentren mit mittlerer Säurestärke adsorbiertes Ammoniak – ein valides kinetisches Modell zur NH<sub>3</sub>-Adsorption/Desorption aufgestellt [97, 116]. Selbige Herangehensweise wurde ebenfalls für einen Fe-ZSM5-Katalysator erfolgreich angewendet [133]. Eine vergleichbare Aktivierungsenergie (rund 118 kJ/mol) für schwach an nicht näher spezifizierten Oberflächenzentren gebundenes NH<sub>3</sub> wird auch für ein entsprechendes kinetisches Modell an einem kupferhaltigen ZSM-5 SCR-Katalysator von Sjövall et al. [146] ermittelt. Auch im Rahmen von DFT-Rechnungen lassen sich entsprechende Werte für die Desorption der Ammoniumspezies von einer HBEA-Oberfläche in Abhängigkeit der verwendeten Methode zwischen 98 und 141 kJ/mol abschätzen [59]. Dies deutet darauf hin, dass die Wechselwirkungen der Oberflächenhydroxylgruppen mit NH<sub>3</sub> aufgrund der relativ schwachen Bindungsstärke von Ammoniak an den Wasserstoff der Hydroxylgruppe unabhängig vom Substrat sind. Hinzu kommt, dass der Sauerstoff der OH-Gruppe aufgrund seiner Elektronenkonfiguration (vollbesetztes  $\pi$ -Orbital des O<sup>2-</sup>-Ion in der OH-Gruppe) als elektronischer Kompensator fungieren kann. Wird die Elektronendichte der Hydroxylgruppe durch die Interaktion mit dem Stickstoff des Ammoniakmoleküls verringert, kann dies durch die beiden zusätzlichen Elektronen des Sauerstoffs in der OH-Gruppe ausgeglichen werden. Somit werden die Wechselwirkungen zwischen den Trägermaterial und den adsorbierten NH<sub>3</sub> verhindert.

Demgegenüber sind für die hochtemperaturstabilen NH<sub>x</sub>-Spezies deutlichere Unterschiede zwischen den verschiedenen Materialien für den zugehörigen Parameter E<sub>4</sub>(0) festzustellen, woraus sich ableiten lässt, dass sich die Beschaffenheit des Substrats deutlich stärker auswirkt. Die betreffenden Aktivierungsenergien variieren zwischen 125 kJ/mol [8] respektive 140 kJ/mol [8, 22] für Fe/BEA-Zeolithe, was noch relativ ähnlich zu dem in dieser Arbeit ermittelten Wert von 133 kJ/mol ist, und 164 kJ/mol für ZrO<sub>2</sub> [21]. Für verschiedene Eisenoxide liegen die Aktivierungsenergien des an Lewis-

Säure-Zentren koordinierten Ammoniaks zwischen 116 und 133 kJ/mol [27]. Bei anderen kinetischen Modellen werden Werte für die temperaturstabilen Ammoniakspezies an einem BEA-Zeolithen und einem damit hergestellten Eisenkatalysator von 149 kJ/mol angegeben [97, 116]. Für Fe/ZSM und Cu/ZSM ergeben sich entsprechende Aktivierungsenergien von 163 kJ/mol für den genannten Cu-Katalysator [146], respektive 165 kJ/mol für den Fe-haltigen Katalysator [133]. Auch die Werte der  $\alpha$ -Parameter des Ammoniaks, welches an schwach sauren OH-Gruppen ( $\alpha_2$ ) sowie an stark sauren Brønstedt-Säure-, Lewis-Säure- und -Base-Zentren ( $\alpha_4$ ) gebunden ist, zeigen ähnliche Tendenzen wie die zugehörigen Aktivierungsenergien. Das bedeutet, dass sich in der Literatur weitgehend unabhängig vom untersuchten Material relativ schmale Wertebereiche für die Bedeckungsgradabhängigkeit der Aktivierungsenergien der schwach an OH-Gruppen gebundenen Ammoniakspezies zeigen. So ergeben sich für den  $\alpha_2$ -Parameter zwischen 5 und 16 kJ/mol. Demgegenüber stehen die  $\alpha_4$ -Parameter, welche in den zitierten Quellen einen deutlich größeren Wertebereich von 3 bis 55 kJ/mol abdecken. Als Einflussfaktor für diesen Parameter sind die höheren Oberflächenplatzdichten zu benennen, wodurch sich die Adsorbate näher zueinander befinden und somit eher miteinander wechselwirken können.

Ein Vergleich der Häufigkeitsfaktoren mit Literaturdaten ist indes nur eingeschränkt möglich. Für die entsprechenden Parameter der Adsorptionsreaktionen spielt die materialabhängige Zentrendichte eine entscheidende Rolle (vergleiche Gleichung 3-8). Bei den Desorptionsreaktionen ist zudem auch entscheidend, auf welche Systemgröße (zum Beispiel aktive Fläche, Katalysatorvolumen oder Katalysatormasse) die Geschwindigkeitskonstanten bezogen werden den jeweiligen kinetischen Modellen für die Reaktionsgeschwindigkeiten genutzt wird, was aufgrund von numerischen Effekten auch den Wert an sich beeinflussen kann. Daher wird der Vergleich der entsprechenden Parameter auf die Referenzen beschränkt, bei denen dasselbe Bezugssystem, in diesem Falle die aktive Katalysatoroberfläche, genutzt wird – vergleiche die Veröffentlichungen von Finke [21], Waglöhner [27] und Klukowski [8] sowie von Hahn et al. [22], wo das in dieser Arbeit verwendeten Mean-Field Modell ebenfalls adaptiert wurde. Hier zeigt sich auch bei dem Häufigkeitsfaktor der thermischen Zersetzung der schwach koordinierten Ammoniakspezies an terminalen SiOH-Gruppen eine Abhängigkeit vom Substrat. So beläuft sich die Größenordnung des betreffenden Stoßfaktors bei ZrO<sub>2</sub> auf 10<sup>13</sup> [21] und bei Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf 10<sup>10</sup> [27]. Für Fe/BEA-Zeolithe werden ebenfalls Stoßfaktoren der NH<sub>3</sub>-Adsorption an schwach sauren OH-Gruppen von 10<sup>11</sup> mol/m<sup>2</sup>/g berichtet [8, 22], was

eine sehr gute Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit bestimmten Wert von  $1,3 \cdot 10^{11}$  mol/m<sup>2</sup>/s ist. Für den Häufigkeitsfaktor der Desorptionsreaktion der mehrfach an stark sauren Brønstedt-Säure-Zentren gebundenen Ammoniumspezies sowie der molekular an Lewis-Säure- und -Base-Zentren koordinierten Ammoniak werden in den genannten Quellen Größenordnungen von  $10^9$  bis  $10^{10}$  (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und  $10^{13}$  für Zirkonia-Materialien genannt. Die Schwankungen der Größenordnung bei den Fe/BEA-Katalysatoren sind hier deutlich größer als bei den Stoßfaktoren der Desorption von NH<sub>x</sub>-Spezies mit geringerer Temperaturstabilität. So wird von Klukowski et al. [8] eine Größenordnung von  $10^{10}$  bestimmt, wohingegen von Hahn et al. [22] mit  $10^7$  die gleiche Größenordnung wie in der vorliegenden Arbeit ermittelt wurde.

Die abgeleiteten kinetischen Parameter führen zu einer relativ schnellen Adsorptions- und Desorptionsreaktion und sind damit um mehr als eine Größenordnung somit deutlich schneller als die SCR-Reaktion, wie in Abbildung 8-1 ersichtlich ist. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit der Standard-SCR-Reaktion wurde dabei unter der vereinfachenden Annahme eines stationär arbeitenden kontinuierlichen Rührkessels mit den experimentell ermittelten NH<sub>3</sub>-Umsätzen (siehe Abbildung 5-9) abgeschätzt (Gleichung 8-1). Darin ist  $X(\text{NH}_3)$  der Ammoniakumsatz, welche im Rahmen der Standard-SCR-Reaktion am Fe/HBEA-Katalysator bestimmt wurde (siehe Kapitel 5.2), der Volumenstrom  $\dot{V}$  beträgt 1 L/min (i. N.), das molare Normvolumen beläuft sich auf 22,4 l/mol, die aktive Fläche ergibt sich aus Gleichung 3-3 unter Verwendung der Einwaage an Katalysatormasse von 470 mg und der spezifischen BET-Oberfläche des Fe/HBEA-Katalysators von 524 m<sup>2</sup>/g zu 246,3 m<sup>2</sup>, der gemessene Anfangsanteil von NH<sub>3</sub> beträgt 530 vppm und die Normtemperatur ( $T_N$ ) 273 K. Die NH<sub>3</sub>-Adsorptionsgeschwindigkeit wird anhand simulierter stationärer Bedeckungsgrade unter konstanter NH<sub>3</sub>-Dosierung für die jeweiligen Temperaturen nach Gleichung 8-2 bestimmt und mit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit der Standard-SCR-Reaktion am Fe/HBEA-Katalysator ins Verhältnis gesetzt. Die für die Berechnung benutzten Werte sind in Tabelle 8-1 zusammengefasst.

$$r(\text{eff, SCR}) = \frac{X(\text{NH}_3) \cdot \dot{V} \cdot T \cdot V_{m,N}}{S_{\text{akt}} \cdot y_0(\text{NH}_3) \cdot T_N} \quad \text{Gleichung 8-1}$$

$$r(\text{NH}_3 - \text{Ads}) = r_1 + r_3 - r_2 - r_4 \quad \text{Gleichung 8-2}$$

Zudem zeigt sich, dass das Verhältnis aus den effektiven SCR-Reaktions- und Adsorptionsgeschwindigkeiten bei Temperaturen oberhalb 300 °C nahezu konstant bleibt, obwohl die

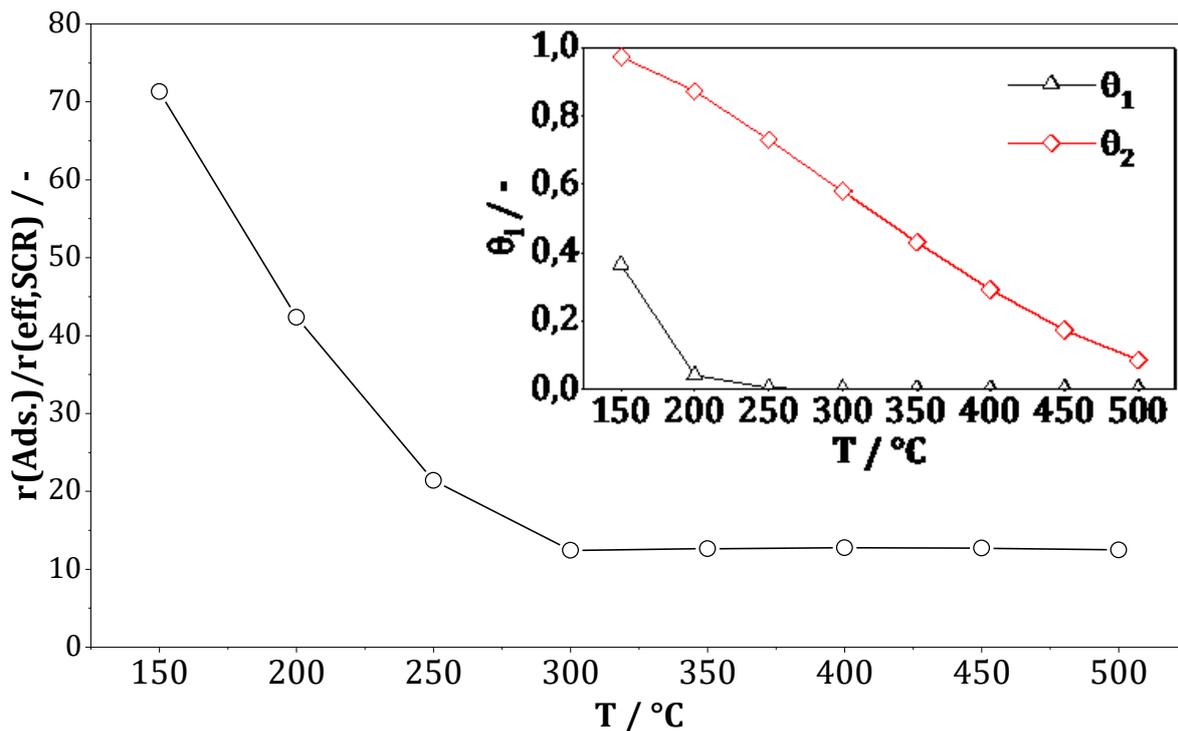
Bedeckungsgrade mit zunehmender Temperatur stetig abnehmen (siehe Inset in Abbildung 8-1). Dies lässt sich damit erklären, dass bei den genannten Temperaturen der  $\text{NH}_3$ -Umsatz nahezu 100% (vergleiche Abbildung 5-9) beträgt und sich somit keine Reaktionsgeschwindigkeiten mehr angeben lässt. Ab dieser Temperatur finden sich unter konstanter  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre nur noch Ammoniakspezies an Lewis-Säure- und -Base-Zentren sowie dreifach koordiniertes Ammonium an der Oberfläche des Katalysators. Dies zeigt, dass die Adsorption von  $\text{NH}_3$  schneller abläuft, als der Verbrauch von aktiven  $\text{NH}_3$ -Spezies in Folge der Reaktion mit den  $\text{NO}_x$ -Spezies an den Eisen- und Zeolithzentren verbraucht wird. Die Schlussfolgerung wurde ebenfalls von Balle et al. [6] mittels  $^{15}\text{NH}_3$ -Experimente gefunden, wo gezeigt wurde, dass das entstehende  $\text{N}_2$  in gleichen Maße gebildet wird, wie  $\text{NO}_x$  verbraucht wird und somit ausgeschlossen werden kann, dass der  $\text{N}_2$  in Folge der Rekombination von aus  $\text{NH}_3$  stammenden N-Atomen entsteht.

**Tabelle 8-1: Übersicht der resultierenden Reaktionsgeschwindigkeiten und verwendeten Oberflächenbedeckungsgrade zur Berechnung der Verhältnisse aus effektiver SCR- und Adsorptionsreaktionsgeschwindigkeiten.**

T / °C	r (eff,SCR) <sup>a)</sup>	$\theta_1$	$\theta_2$	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	r <sub>3</sub>	r <sub>4</sub>	r(Ads) <sup>b)</sup>
	mol/m <sup>2</sup> /s							
500	1,5E-09	7,8E-07	8,5E-02	6,9E-03	6,9E-03	6,3E-03	6,3E-03	1,9E-08
450	1,5E-09	2,6E-06	1,7E-01	7,3E-03	7,3E-03	6,1E-03	6,1E-03	1,9E-08
400	1,5E-09	1,0E-05	2,9E-01	7,9E-03	7,9E-03	5,6E-03	5,6E-03	1,9E-08
350	1,5E-09	5,2E-05	4,3E-01	8,5E-03	8,5E-03	4,9E-03	4,9E-03	1,9E-08
300	1,5E-09	3,4E-04	5,8E-01	9,2E-03	9,2E-03	3,9E-03	3,9E-03	1,9E-08
250	8,6E-10	3,1E-03	7,3E-01	1,0E-02	1,0E-02	2,7E-03	2,7E-03	1,8E-08
200	4,1E-10	4,0E-02	8,7E-01	1,1E-02	1,1E-02	1,4E-03	1,4E-03	1,7E-08
150	1,7E-10	3,7E-01	9,7E-01	8,0E-03	8,0E-03	3,3E-04	3,3E-04	1,2E-08

a) Nach Gleichung 8-1

b) Nach Gleichung 8-2



**Abbildung 8-1: Verhältnis der effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten von NH<sub>3</sub>-Adsorption und der Standard-SCR-Reaktion. Inset: Simulierte Bedeckungsgrade unter konstanten 500 ppm NH<sub>3</sub> (Rest N<sub>2</sub>) und einem Fluss von 1 L/min (i. N.).**

Die Simulationen der Adsorptions-, Spül- und TPD-Phasen (siehe Abbildung 7-2 bis Abbildung 7-5) bei höheren Temperaturen stimmen mit den experimentellen Daten sehr gut überein. Zudem zeigen die experimentell bestimmten NH<sub>3</sub>-Durchbruchkurven bei 90, 150, 250 °C keinen unerwarteten Verlauf, das heißt sie weist dieselbe Form auf wie die vom Modell berechnete. Somit können Transportlimitierungen ausgeschlossen werden. Allerdings zeigen sich insbesondere bei den berechneten Ammoniakanteilen mit den instationären Bilanzgleichungen bei 50 °C deutliche Abweichungen von der gemessenen und simulierten Durchbruchkurve und Spülphase. Da Einflüsse von Stofftransportlimitierungen in Folge zu schneller chemischer bei dieser Temperatur ausgeschlossen werden können, ist dies möglicherweise ein Effekt der hohen Oberflächenbedeckungen durch die NH<sub>x</sub>-Spezies und deren repulsiven Einfluss in Form des  $\alpha$ -Parameters auf die Aktivierungsenergien der Desorptionsreaktionen.

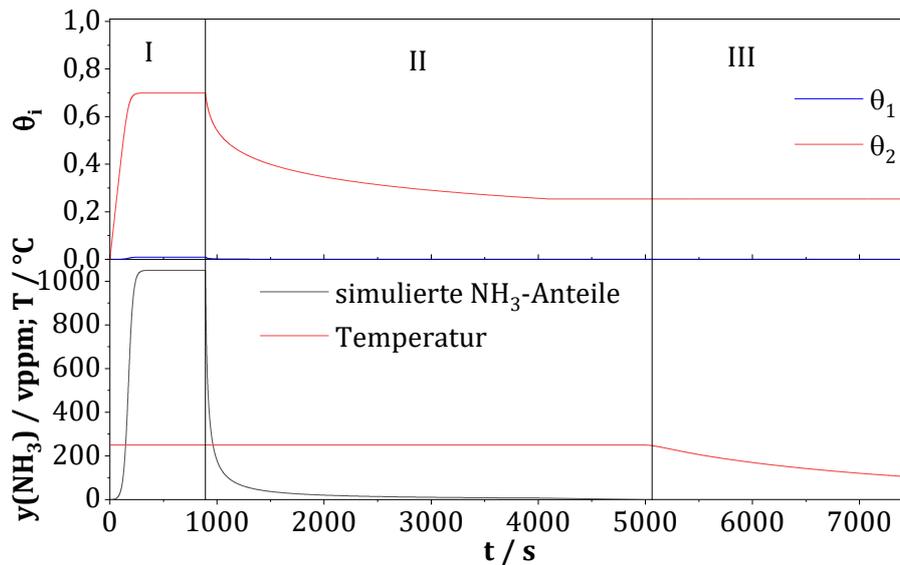
Weiterhin werden die Stoßfaktoren  $A_i$  als unabhängig von der Temperatur betrachtet. So sagt das Modell den NH<sub>3</sub>-Durchbruch bei 250 °C (vergleiche Abbildung 7-5) mit nur wenigen Sekunden (etwa 20 Sekunden) Versatz exakt voraus. Der Versatz der simulierten und gemessenen TPD-Profile geht auf die thermische Trägheit auf Grund der hohen Wärmekapazität des Ofens im TPD-Teststandes zurück. Davon abgesehen, wird das

Ammoniakdesorptionsprofil sehr gut reproduziert, was sich in Form und Lage der vom Modell simulierten Desorptionssignale deutlich zeigt. Die Menge an simulierten desorbierenden  $\text{NH}_3$  hängt von der Abnahme der korrespondierenden Oberflächenbedeckungsgrade der beiden  $\text{NH}_x$ -Spezies ab, welche ebenfalls von dem erstellten Modell berechnet werden. Die Simulation der Oberflächenbedeckungen zeigt, dass die Adsorptionszentren (schwach saure OH-Gruppen, stark saure Brønstedt-Säure-Zentren, Lewis-Säure und -Base-Zentren), die die thermisch weniger stabilen  $\text{NH}_x$ -Spezies bilden, erst nach der Adsorption von Ammoniak an den Lewis-Säure und -Base-Zentren und stark sauren Brønstedt-Säure-Zentren belegt werden. Bei Temperaturen unterhalb von  $100\text{ °C}$  sind unter konstanter  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre die OH-Gruppen und die Lewis-Säure/Base-Zentren nahezu komplett mit Ammoniak belegt, während bei  $150\text{ °C}$  die Oberflächenbedeckung durch die Spezies, die schwach an Hydroxylgruppen koordiniertes Ammoniak darstellen, drastisch abnimmt. Selbst während der  $\text{NH}_3$ -Dosierung belegt  $\text{NH}_3$  nicht einmal mehr die Hälfte der zugänglichen schwach sauren OH-Gruppen. Sobald die Ammoniakzufuhr bei  $150\text{ °C}$  im Reaktor abgeschaltet wird, beginnen die schwach an OH-Gruppen koordinierten  $\text{NH}_x$ -Spezies fast vollständig wieder von den Hydroxylgruppen zu desorbieren, so dass in der anschließenden TPD-Phase nur noch geringe Mengen von weniger als 1% dieser Adsorbate vorhanden sind und thermisch zersetzt werden können. Bei  $\text{NH}_3$ -Exposition bei  $250\text{ °C}$  durchgeführt, so koordiniert Ammoniak auch während des Adsorptionsschrittes nur in vernachlässigbaren Mengen ( $\theta_1 = 0,006$ ) an den OH-Gruppen der Fe/HBEA-Oberfläche. Dagegen zeigen die Adsorptionsstellen, die das hochtemperaturstabile  $\text{NH}_x$ -Adsorbat bilden, auf Grund der größeren Bindungsstärke und der damit einhergehenden höheren Aktivierungsenergie der Desorption selbst bei  $250\text{ °C}$  eine fast 80%ige Bedeckung durch Ammoniak.

Wie bereits erwähnt, beginnt während der Spülphase das Ammoniak unabhängig von der Temperatur zu desorbieren (vergleiche Abbildung 7-2 bis Abbildung 7-4), sobald die  $\text{NH}_3$ -Zufuhr abgeschaltet wird. Aus kinetischer Sicht lässt sich das damit erklären, dass die auf Grund des nicht mehr in der Gasphase vorhandenen  $\text{NH}_3$  die Adsorptionsgeschwindigkeit null respektive sehr klein wird und somit effektiv nur noch die Desorption stattfindet. Aus thermodynamischer Sicht wird der gleichgewichtsähnliche Zustand (vergleiche Kapitel 8.4) gestört, welcher sich einstellt, wenn sich weder Gasphasenanteile noch die Anteile der belegten Oberflächenplätze ändern. Es stellt sich ein neues Gleichgewicht entsprechend des vorhandenen  $\text{NH}_3$  in der Gasphase ein. Wird kein Ammoniak mehr dosiert, so desorbiert das sich noch an der Oberfläche befindende  $\text{NH}_3$  bei hinreichend

langer Zeit komplett wieder. Da dies insbesondere für das mehrfach und stark an  $\text{AlOH}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  sowie  $\text{O}^{2-}$  koordinierte Ammoniak in Abhängigkeit der Temperatur schätzungsweise einige Tage ( $250\text{ °C}$ ) oder Wochen ( $50\text{ °C}$ ) dauern würde, erklärt sich auch warum zum Ende der Spülphase nach etwa ein (bei  $250\text{ °C}$ ) bis rund vier (bei  $50\text{ °C}$ ) Stunden noch immer geringe Spuren an  $\text{NH}_3$  detektiert werden. Die Desorptionsrate der thermisch weniger stabilen  $\text{NH}_x$ -Spezies ist um ein bis zwei Größenordnungen schneller als die des molekular koordinierten  $\text{NH}_3$  und der dreifach koordinierten Ammoniumspezies. In Bezug auf die SCR-Reaktion bedeutet dies, dass hauptsächlich letztgenannte Oberflächenspezies an der  $\text{NO}_x$ -Reduktion beteiligt sind, da die Temperatur, bei der SCR-Katalysatoren aktiv sind, über  $150\text{ °C}$  liegt und relevante  $\text{NO}_x$ -Umsätze erst oberhalb von  $200\text{ °C}$  erreicht werden. Dies deckt sich auch mit den ermittelten  $\text{NO}_x$ -Umsätzen, welche im Rahmen der SCR-Experimente bestimmt wurden (siehe Abbildung 5-9). Die Bedeckung durch die einfach an schwach saure OH-Gruppen koordinierte  $\text{NH}_3$ -Spezies bildet sich zwar unter Anwesenheit von Ammoniak in der Gasphase zwar ebenfalls aus, jedoch in nur geringen Mengen, was durch den vom Modell simulierten Bedeckungsgrad von  $\theta_1 \ll 1\%$  bei  $150$  und  $250\text{ °C}$  angezeigt wird. Somit kann die Spezies zwar an der SCR-Reaktion teilnehmen, jedoch ist nicht zu erwarten das dadurch relevante Umsätze erreicht werden im Vergleich zu dem Ammoniak welches an stark-sauren Brønstedt-Säurezentren und den Lewis-Säure- und Base-Zentren adsorbiert ist und in viel größeren Mengen an der Oberfläche vorliegt (vergleiche Inset in Abbildung 8-1). Die letztgenannten  $\text{NH}_3$ -Spezies sind demnach dann auch die aktive Oberflächengruppe für die  $\text{NH}_3$ -Oxidation (vergleiche Gleichung 3-25 bis Gleichung 3-28). Weiterhin lässt sich für die Simulationen bei  $50\text{ °C}$  (Abbildung 7-2) und  $90\text{ °C}$  (Abbildung 7-3) beobachten, dass das Ammoniak, das aufgrund der thermischen Zersetzung der an OH-Gruppen schwach koordinierten  $\text{NH}_x$ -Spezies desorbiert, wieder an den Lewis-Zentren adsorbiert, sobald die TPD-Phase beginnt. Ein Re-Adsorption an den schwach-sauren OH-Gruppen kann zwar ebenfalls stattfinden, jedoch Zersetzen sich die entstehenden Ammoniakspezies auf Grund der schnelleren Desorptionskinetik gleich wieder, während die  $\text{NH}_3$ -Spezies an der anderen Zentrenart wegen des höher aktivierten Desorptionsvorgang länger bestehen bleiben können. Die beschriebene Re-Adsorption tritt jedoch nicht auf, wenn  $\text{NH}_3$  im Vorfeld der TPD-Phase zunächst bei höheren Temperaturen ( $150$  und  $250\text{ °C}$ ) adsorbiert und die Temperatur nach der Spülphase auf  $50\text{ °C}$  verringert wurde (vergleiche zum Beispiel die in Abbildung 5-17 gezeigten Experimente). Die entsprechende Simulation der beschriebenen Vorbehandlung bei  $250\text{ °C}$  ist exemplarisch

in Abbildung 8-2 dargestellt. Die Grundlage für den Temperaturverlauf während der Abkühlungsphase, der für die Simulation genutzt wurde, entspricht den aufgezeichneten Temperaturen während der Experimente. Da Ammoniak zunächst an den Zentren adsorbiert, welche stabilere Oberflächenspezies bilden, das heißt die langsamere Desorptionskinetik haben, formen sich keine Ammoniakspezies, die an schwach sauren OH-Gruppen adsorbiert vorliegen, dauerhaft an der Oberfläche.



**Abbildung 8-2: Simulation der  $\text{NH}_3$ -Anteile in der Gasphase während Adsorptions- (I) und Spülphase (II) bei 250 °C sowie der anschließenden Abkühlung (III) des Reaktors auf 50 °C (unten) mit der korrespondierenden Entwicklung der  $\text{NH}_x$ -Spezies an schwach sauren OH-Gruppen ( $\theta_1$ ) und an den stark sauren OH-Gruppen,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$  ( $\theta_2$ ) an der Oberfläche (oben). Randbedingungen:  $m = 200$  mg,  $\dot{V} = 500$  ml/min (i. N.).**

In Hinblick auf die Erkenntnisse, dass die Fe-Einheiten an der Oberfläche des Trägermaterials keine messbaren Auswirkungen auf die  $\text{NH}_3$ -adsorption und -desorption sowie der  $\text{NH}_3$ -Speicherfähigkeit haben (siehe Kapitel 6.4), kann davon ausgegangen werden, dass die ermittelte Kinetik der  $\text{NH}_3$ -Adsorption und Desorption auch auf den HBEA-12,5-Zeolithen übertragbar ist. Somit ergibt sich, dass die  $\text{NH}_3$ -Adsorption sowie der Spülvorgang bei einer ausreichend hohen Temperatur von 150, 250 und 450 °C und anschließender Verringerung der Temperatur auf 50 °C prinzipiell geeignet ist, effektiv nur die  $\text{NH}_3$ -Spezies an der Probenoberfläche zu erzeugen, welche in Form von  $\text{NH}_4^+$  mehrfach an stark sauren OH-Gruppen sowie molekular an  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{O}^{2-}$  gebunden ist und spektroskopisch ( $\text{NH}_3$ -TPD-Versuche siehe Abbildung 5-16 bis Abbildung 5-18 und DRIFTS-Experimenten vergleiche Abbildung 5-37 bis Abbildung 5-43) zu untersuchen.

### 8.2 Kinetisches Modell zur Beschreibung der H<sub>2</sub>O-Sorption

Die simulierten H<sub>2</sub>O-Anteile zeigen insgesamt eine zufriedenstellende Übereinstimmung hinsichtlich der simulierten Lage der Desorptionsmaxima mit den experimentellen Werten. Das TPD-Profil nach H<sub>2</sub>O-Sättigung bei 90 °C wird von dem Modell insbesondere im Temperaturbereich von 90 bis etwa 200 °C relativ akkurat reproduziert, das heißt die vom Modell berechnete Menge an desorbierten Wasser stimmt sehr gut mit den im Experiment gemessenen Wasseranteilen, wohingegen die Qualität der Modelldaten für die entsprechenden TPD-Kurven nach Wasserexposition bei 50 und 150 °C (Abbildung 7-7 und Abbildung 7-9) diese Güte nicht aufweisen können. Ein Grund dafür könnte sein, dass die Modellgleichungen die Vorgänge bei der Wasseradsorption und Desorption nicht akkurat genug beschreiben. Dies betrifft insbesondere Hydroxylgruppen, welche in Folge der Wasserbehandlung an der Oberfläche entstehen und sich erst ab Temperaturen von 180 °C wieder thermisch zersetzen, während die physikalische Mehrschichtadsorption des Wassers durch eine ausreichend lange Spüldauer vor der eigentlichen TPD-Phase wieder entfernt werden kann und somit keinen Einfluss mehr auf das resultierende TPD-Spektrum hat. Bezüglich der OH-Gruppen, welche in Folge der Wasseradsorption entstehen und erst wieder ab Temperaturen von 180 °C in Form von H<sub>2</sub>O desorbieren, ist festzustellen, dass die basierend auf den 50 °C-TPD-Daten ermittelte Oberflächenplatzdichte, welche die maximal mögliche Stoffmenge an adsorbierbarem Wasser auf der Oberfläche repräsentiert, nicht ausreicht, um die zugehörigen Stoffmengen an desorbierendem Wasser nach höheren Sättigungstemperaturen wiederzugeben. Dies deutet darauf hin, dass mehrere Wassermoleküle an einem Lewis-Zentrum koordiniert sein können, wodurch einerseits Gleichung 7-12 diesen Vorgang nicht mehr abbildet und sich andererseits die Stoffbilanzen bezüglich dieser Spezies anders aufstellen, in Form von stöchiometrischen Koeffizienten, die in den Bilanzen und gegebenenfalls auch in den Geschwindigkeitsansätzen der Adsorptions- und Desorptionsreaktion an diesen Oberflächenplatz (Gleichung 7-12) berücksichtigt werden müssen. Weiterhin wird der postulierte Effekt, dass die an den Lewis-Zentren koordinierten Wassermoleküle dissoziieren und somit aus einem adsorbierten Wassermolekül zwei Oberflächenhydroxylgruppen gebildet werden, in dem kinetischen Modell vernachlässigt. Die Menge des dissoziierten Wassers ist über die Differenz aus experimentell bestimmter Menge des desorbierten Wassers im Temperaturbereich von 180 bis 400 °C (rund 425 µmol/g) und der vom Modell simulierten H<sub>2</sub>O-Menge, die von  $\theta_2$  freigesetzt wird (etwa 325 µmol/g),

abschätzbar und beläuft sich auf 100  $\mu\text{mol/g}$ . Wenn die Genese von neuen Hydroxylgruppen nach Gleichung 6-4, so würde dies zu 200  $\mu\text{mol/g}$  neuen OH-Gruppen an der Oberfläche führen. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass diese der Adsorption nachgelagerte beziehungsweise der Desorption vorgelagerte Genese des Wassers aus diesen OH-Gruppen die effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten dieser beiden Prozesse maßgeblich beeinflusst, falls sie deutlich langsamer ablaufen würden. Eine quantitative Abschätzung auf Basis der vorliegenden Daten ist allerdings nicht möglich.

Analog zum kinetischen Modell der  $\text{NH}_3$ -Sorption (Abschnitt 7.1) werden die entsprechenden Oberflächenbedeckungsgrade der beiden Wasserspezies simuliert, welche an OH-Gruppen ( $\theta_3$ ) und an Lewis-Säure-Zentren dissoziativ ( $\theta_4$ ) adsorbieren. Hier zeigt sich, dass das an den OH-Zentren adsorbierte Wasser ebenfalls eine gewisse Temperaturstabilität aufweist. So liegt diese Spezies auch oberhalb des Siedepunktes von Wasser bei etwa 101 kPa noch in adsorbierter Form vor, das heißt, das Wasser wird analog zu den Sondenmolekülen  $\text{NH}_3$  und Pyridin durch die Protonierung im Vergleich zu den  $\text{H}_2\text{O}$ -Spezies, welche an OH-Gruppen koordiniert ist und bei denen kein Protonenübergang auftritt, thermisch stabilisiert. Darüber hinaus zeigt diese Spezies ein ähnliches thermisches Verhalten wie die korrespondierenden  $\text{NH}_x$ -Spezies an diesen OH-Gruppen, welche unter anderem durch  $E_2$  und  $\theta_1$  repräsentiert, was sich auch in den jeweiligen Aktivierungsenergien von  $E_2(\theta_1=0) = 106 \text{ kJ/mol}$  und  $E_6(\theta_3=0) = 110 \text{ kJ/mol}$  für die  $\text{H}_2\text{O}$ -Spezies zeigt. In Hinblick auf diese beiden Werte lässt sich vermuten, dass die Wechselwirkung der OH-Gruppen mit dem Wasser ebenfalls unabhängig vom Substrat sein können. Ähnliche Tendenzen sind auch für die OH-Gruppen, welche in Folge der Wasseradsorption entstehen und erst wieder ab Temperaturen von 180 °C in Form von  $\text{H}_2\text{O}$  desorbieren ( $E_8(\theta_4=0) = 148 \text{ kJ/mol}$ ) im Vergleich zu dem molekularadsorbierten Ammoniak respektive mehrfach koordiniertes Ammonium ( $E_4(\theta_2=0) = 133 \text{ kJ/mol}$ ) festzustellen. Allerdings erscheint hier eine detaillierte Diskussion aufgrund der oben beschriebenen Effekte, dass entweder mehrere Wassermoleküle an Lewis-Säure-Zentren adsorbieren oder der nachgelagerten Dissoziation von Wasser unter Entstehung neuer OH-Gruppen und den damit einhergehenden Unsicherheiten nicht sinnvoll.

Im Gegensatz zu der Sorptionskinetik von Ammoniak ist die entsprechende Datenlage in der Literatur bezüglich des kinetischen Modells zur Wasseradsorption und -desorption etwas geringer. Die meisten Modelle basieren entweder auf DFT-Rechnungen [138, 147] oder beziehen Stofftransporteffekte mit ein [148, 149]. Eine explizite Angabe einer

Aktivierungsenergie ist in den genannten Quellen nicht dokumentiert. Einzig von Sjövall et al. [146] wird neben der  $\text{NH}_3$ -Adsorption und Desorption auch die Sorption von Wasser an einen ZSM-5-Zeolithen und Cu/ZSM-5-Katalysator mittels eines Zwei-Zentren-Modells mikrokinetisch modelliert. Dort wird für die Wasserspezies, welche schwach an die Oberfläche gebunden ist, eine Aktivierungsenergie der Desorption von rund 119 kJ/mol ermittelt, was relativ gut mit dem in dieser Arbeit ermittelten Wert von 110 kJ/mol für die Freisetzung des Wassers, welches an den Hydroxylgruppen des Zeoliths adsorbiert ist, übereinstimmt. Demgegenüber steht die Aktivierungsenergie der Desorption von an Lewis-Säure-Zentrum in Form von OH-Gruppen koordinierte Wasser mit 148 kJ/mol, welche deutlicher von dem Wert von Sjövall et al. (181 kJ/mol) abweicht [146]. Hier muss neben den oben genannten Unsicherheiten bezüglich der mehrfach Adsorption und der Dissoziation von Wasser hinsichtlich der Wechselwirkungen zwischen Wasser und den Lewis-Säure-Zentren allerdings auch bedacht werden, dass sich die Aktivierungsenergien auf die  $\text{H}_2\text{O}$ -Desorption von einen ZSM-5 Zeolithen mit höherem Si-Gehalt ( $\text{Si}/\text{Al} = 27$ ) bezieht [146]. Die zitierten DFT-Studien berücksichtigen zum Teil auch die Adsorption der Wassermoleküle an bereits an der Oberfläche koordinierten Wasserspezies [138]. Die Mehrschichtadsorption wird von dem in dieser Arbeit aufgestellten kinetischen Modell nicht beschrieben. Um diesen Effekt im Modell zu implementieren, müsste auch die Energiebilanz gelöst werden, damit die auftretende Kondensationswärme mitberücksichtigt wird. Dadurch würde noch ein Quellterm für die  $\text{H}_2\text{O}$ -Stoffmenge enthalten sein, welcher mit der Kondensationswärme gekoppelt ist.

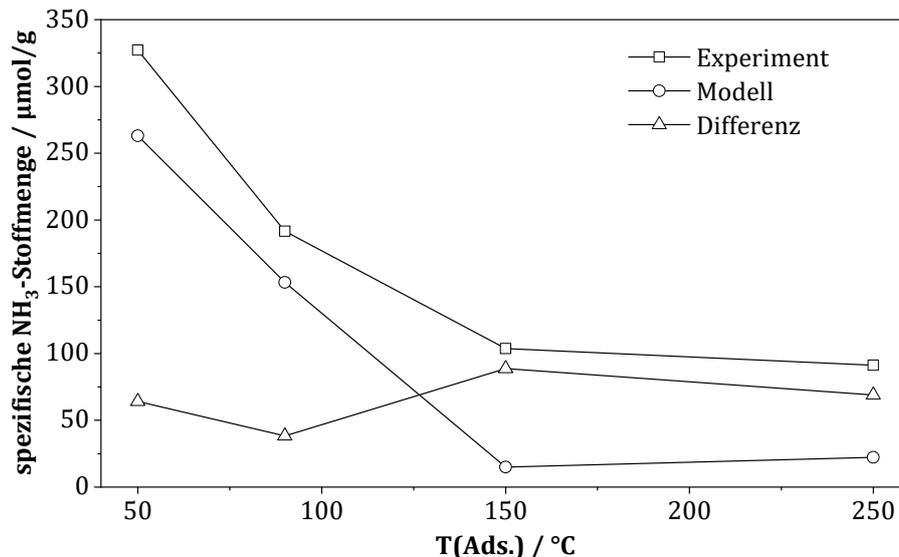
### 8.3 Modell zur Ko-Adsorption von H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub>

Das aufgestellte Modell (siehe Kapitel 7.3) mit den zugrunde liegenden kinetischen Parametern der Adsorption und Desorption von Wasser und Ammoniak an zwei unterschiedlichen Oberflächenplätzen ist prinzipiell in der Lage, die Verdrängungsadsorption von H<sub>2</sub>O an dem mit NH<sub>3</sub> vorgesättigten Fe/HBEA-Katalysator qualitativ zu beschreiben. Dies zeigt sich insbesondere beim Vergleich der experimentellen Daten bei 50 und 90 °C mit den Simulationen bei gleichen experimentellen Bedingungen (Abbildung 7-10 und Abbildung 7-11). Das Modell sagt bei den genannten Temperaturen einen intensiven NH<sub>3</sub>-Desorptionspeak vorher, welche zumindest im Falle der Verdrängungsadsorption bei 90 °C in der gleichen Größenordnung liegt und in beiden Fällen zum gleichen Zeitpunkt auftritt, zu dem das freigesetzte Ammoniak im Experiment detektiert wird. Allerdings sind die gemessenen NH<sub>3</sub>-Anteile zum Teil deutlich geringer sind, zum Beispiel bei 50 °C maximal 750 vppm, während das Modell einen Maximalwert für den NH<sub>3</sub>-Anteil von 2,2 Vol.-% berechnet. Zudem dauert der Verdrängungsprozess im Experiment mit 14 Minuten länger, als vom Modell simuliert wird, wo der Vorgang bereits nach ungefähr fünf Minuten abgeschlossen ist. Die genannte Diskrepanz ist auf die kinetischen Parameter der H<sub>2</sub>O-Sorption zurückzuführen, welche die TPD-Profile nicht so exakt reproduzieren kann (vergleiche Kapitel 7.2), wie die der NH<sub>3</sub>-Adsorption und -Desorption (siehe Abschnitt 7.1). Hinzu kommt der in Abschnitt 8.1 genannte Einfluss der verhältnismäßig stark bedeckten Oberflächen durch die NH<sub>x</sub>-Spezies auf die Desorptionsrate, welcher dazu führt, dass die simulierten NH<sub>3</sub>-Anteile in der Adsorptions- und der anschließenden Spülphase stark von den gemessenen NH<sub>3</sub>-Gehalten abweicht.

Bei den höheren Temperaturen von 150 und 250 °C zeigt sich, dass das Modell zwar ebenfalls den Zeitpunkt korrekt voraussagt, aber die Menge an freiwerdendem Ammoniak geringer berechnet als im Experiment gemessen (siehe Abbildung 8-3). Dies liegt daran, dass in den im Modell implementierten Geschwindigkeitsansätzen (Gleichung 7-20 und Gleichung 7-21) lediglich die Wechselwirkung von Wasser mit den an OH-Gruppen schwach koordinierten NH<sub>x</sub>-Spezies ( $\theta_1$ ) implementiert ist. Jedoch legen die experimentellen Daten der Wasserbehandlung des mit NH<sub>3</sub> gesättigten Fe/HBEA-Katalysator bei 150 und 250 °C (siehe Abbildung 5-27) nahe, dass die Wassermoleküle auch mit der NH<sub>3</sub>-Spezies, welche mehrfach an stark sauren OH-Gruppen und Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> sowie O<sup>2-</sup> adsorbiert sind ( $\theta_2$ ), in Wechselwirkung treten. Dies ist allerdings mit den in Abschnitt 6.3 gewonnenen Erkenntnissen konsistent, denn das NH<sub>3</sub>-Desorptionssignal,

welches während der NH<sub>3</sub>-TPD-Phase im Bereich zwischen 200 und 400 °C auftritt, stammt sowohl von mehrfach verbrückten Ammoniumspezies als auch von den Fe<sup>3+</sup>- sowie Al<sup>3+</sup>-Plätzen, was das frei werdende NH<sub>3</sub> während der Wasserbehandlung bei 150 und 250 °C erklären könnte. Voraussetzung dafür, wäre dass H<sub>2</sub>O auch die Bindungen des stark an den Brønstedt-Säure-Zentren gebunden Ammoniums auflöst. In Abbildung 8-3 sind auch die entsprechenden Stoffmengendifferenzen von Ammoniak dargestellt, welches im Experiment und in der Simulation infolge der isothermen Wasserbehandlung bei 50, 90, 150 und 250 °C desorbiert. Es ist zudem zu erkennen, dass die desorbierte Stoffmenge an NH<sub>3</sub> bei einer Temperatur von 250 °C wieder, wenn auch nur in geringen Maßen, wieder zunimmt. Dies ist der thermisch bedingten NH<sub>3</sub>-Desorption im Modell zuzuschreiben. Es lässt sich erkennen, dass die NH<sub>3</sub>-Stoffmenge, die laut Modell in Folge der Wasserbehandlung frei wird, bei jeder untersuchten Temperatur geringer ist als die experimentell bestimmte. Dies deutet daraufhin, dass auch ein Teil der Ammoniakspezies, welche an stark sauren OH-Gruppen sowie an Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> und O<sup>2-</sup> koordiniert sind, ebenfalls vom Wasser verdrängt werden. In Hinblick auf die Wechselwirkung von Wasser mit Lewis- Säure-Zentren (siehe Kapitel 6.5). Ausgehend von der Summenformel von H<sub>5</sub>[Al<sub>5</sub>Si<sub>59</sub>O<sub>128</sub>] für einen BEA-Zeolith mit einem molarem Si/Al-Verhältnis von 12,5 [51] ergibt sich unter Vernachlässigung der geringen Eisenbeladung von 0,25 Ma.-% eine molare Masse des Fe/HBEA-Katalysators von 3840 g/mol. Unter der Prämisse, dass jedes Aluminium im Zeolithgitter auch als Adsorptionsplatz für NH<sub>3</sub> fungiert, ergibt sich somit theoretisch eine spezifische Stoffmenge für Lewis-Säure-Zentren von 1,3 mmol/g. Analog dazu ergibt sich für die maximal mögliche Stoffmenge an OH-Gruppen 1,3 mmol/g und für Lewis-Base-Zentren abzüglich des Sauerstoffs, welcher in den Hydroxylgruppen gebunden ist, 33,2 mmol/g. Unter der Annahme das der größte Anteil an OH-Gruppen als schwach saures Brønstedt-Säure-Zentrum wirkt und die restlichen stark Brønstedt-sauer wirkenden OH-Gruppen wegen der Mehrfachbindung mit Ammoniak vernachlässigt werden können, ergibt sich somit ein relativer Al-Anteil von 3,8%. In den NH<sub>3</sub>-TPD-Versuchen (Abbildung 5-10) desorbierte nach NH<sub>3</sub>-Sättigung bei 50 °C im Temperaturbereich zwischen 200 und 630 °C etwa 613 µmol/g Ammoniak, was theoretisch einer Stoffmenge von 23,1 µmol/g entspricht, die von den Al<sup>3+</sup> stammt. Hinzu kommt die maximal mögliche spezifische Menge an ebenfalls als Lewis-Säure-Zentren wirkende Fe-Einheiten von 22,4 µmol/g (siehe Abschnitt 6.4). Somit ergibt sich eine Gesamtstoffmenge von 45,5 µmol/g. Dies könnte unter Berücksichtigung der analytischen Grenzen des NDIR-Spektrometers (siehe Anhang B) und der thermisch bedingten

Desorption im Modell, die Differenz zwischen den  $\text{NH}_3$ -Stoffmengen aus Experiment und Modell erklären, die im Bereich zwischen 38 und 89  $\mu\text{mol/g}$  liegt. Hinzu kommt die Verdrängung des  $\text{NH}_4^+$ , welches mehrfach an den stark sauren OH-Gruppen gebunden ist. Diese Spezies ist zwar thermisch stabiler als an terminalen SiOH-Gruppen koordiniertes  $\text{NH}_3$ , jedoch scheint die Zahl der Bindungen an die OH-Gruppen keinen Einfluss auf die Verdrängung durch die  $\text{H}_2\text{O}$ -Anlagerung an die stark sauren Hydroxylgruppen zu haben.



**Abbildung 8-3: Vergleich der desorbierten  $\text{NH}_3$ -Stoffmengen im Experiment und laut der Simulation (Abbildung 7-10 bis Abbildung 7-13) sowie der resultierenden Differenz während der  $\text{H}_2\text{O}$ -Exposition bei 50, 90, 150 und 250  $^\circ\text{C}$  einer zuvor mit 1000 ppm  $\text{NH}_3$  ( $\text{N}_2$  Rest) gesättigten Fe/HBEA-Probe. Bedingungen:  $m = 200$  mg,  $\dot{V} = 500$  ml/min (i. N.),  $y(\text{H}_2\text{O}) = 2,7$  Vol.-%.**

Somit kann mit Hilfe der in Abbildung 8-3 gezeigten  $\text{NH}_3$ -Stoffmengendifferenz auch eine Oberflächenkonzentration der Lewis-Säure-Zentren abgeschätzt werden. Dafür wird der Bedeckungsgrad  $\theta_2$  verwendet, welcher mittels des Modells zur  $\text{NH}_3$ -Adsorption und Desorption (Abschnitt 7.1) für die entsprechenden Bedingungen simuliert wird, der unter anderem die Bedeckung der Oberfläche mit molekular an  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  adsorbierten  $\text{NH}_3$  repräsentiert. Unter Verwendung der spezifischen BET-Oberfläche von  $524$   $\text{m}^2/\text{g}$  wird Gleichung 3-2 adaptiert um die Oberflächenplatzdichte der Lewis-Säure-Zentren abzuschätzen (Tabelle 8-2). Die erhaltenen  $\Gamma$ -Werte liegen allesamt in der gleichen Größenordnung, wodurch die Vorgehensweise prinzipiell sinnvoll erscheint. Auch die Übereinstimmung mit der theoretischen Oberflächenkonzentration der  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Al}^{3+}$ -Zentren, welche sich mit der oben berechneten spezifischen Stoffmenge von  $45,5$   $\mu\text{mol/g}$  berechnen lässt, bestätigt dies. Die erhaltenen Platzdichten könnten für eine Verfeinerung der in Kapitel 7 entwickelten Modelle genutzt werden. Weiterhin lässt sich feststellen,

dass ein Großteil des Ammoniaks, welches während den TPD-Versuchen im Bereich zwischen 200 und 630 °C freigesetzt wird, den molekular an O<sup>2-</sup> gebundenen NH<sub>3</sub> und den mehrfach an stark sauren Brønstedt-Säure-Zentren koordinierten Ammoniumspezies zuzuschreiben ist. Allerdings ist eine weitere Unterscheidung zwischen den molekular adsorbierten NH<sub>3</sub> und dem Ammonium auf Grundlage der vorhandenen Datenbasis nicht möglich.

**Tabelle 8-2: Verwendete Werte zur Abschätzung der Lewis-Säure-Zentren am Fe/HBEA-Katalysator.**

T / °C	n <sub>des</sub> / μmol/g <sup>a)</sup>	θ <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	Γ <sub>Lewis-Säure-Zentrum</sub> / mol/m <sup>2</sup> <sup>c)</sup>	Γ(Al <sup>3+</sup> /Fe <sup>3+</sup> ) / mol/m <sup>2</sup> <sup>d)</sup>
50	64,2	0,995	1,23·10 <sup>-7</sup>	0,87·10 <sup>-7</sup>
90	38,4	0,971	0,76·10 <sup>-7</sup>	0,90·10 <sup>-7</sup>
150	88,7	0,743	2,28·10 <sup>-7</sup>	1,17·10 <sup>-7</sup>
250	68,9	0,414	3,17·10 <sup>-7</sup>	2,10·10 <sup>-7</sup>

a) Entspricht Differenz der desorbierten NH<sub>3</sub>-Menge im Experiment (Abbildung 5-27) und vom Modell zur Co-Adsorption von H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> (Kapitel 7.3)

b) Mittels des Modells zur NH<sub>3</sub>-Adsorption und Desorption (Abschnitt 7.1) simuliert

c) Nach Gleichung 3-2 mit S<sub>BET</sub> = 524 m<sup>2</sup>/g

d) Nach Gleichung 3-2 mit S<sub>BET</sub> = 524 m<sup>2</sup>/g und n<sub>des</sub> = 45,5 μmol/g

Die Verdrängung des Ammoniaks durch Wasser ist aus kinetischer Sicht auf die schnellere H<sub>2</sub>O-Adsorption zurückzuführen. Dies liegt einerseits an der sehr hohen Gasphasenkonzentration des Wassers, andererseits ist die Geschwindigkeitskonstante k<sub>5</sub> der Adsorption bei 50 °C für Wasser mit 3,4 m/s deutlich größer als die Geschwindigkeitskonstante k<sub>1</sub> für NH<sub>3</sub> mit 0,87 m/s. Demgegenüber steht die im Vergleich zur schwach an OH-Gruppen gebundenen NH<sub>x</sub>-Spezies langsamere Desorption des Wassers von den Brønstedt-Säure-Zentren. So ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante k<sub>6</sub> der H<sub>2</sub>O-Desorption (ohne Beachtung der Bedeckungsgradabhängigkeit der Aktivierungsenergie) ein Wert von 4,8·10<sup>-7</sup> mol/m<sup>2</sup>/s. Das ist nur etwa halb so viel wie die entsprechende Geschwindigkeitskonstante k<sub>2</sub> der NH<sub>3</sub>-Desorption von den Hydroxylgruppen, deren Wert sich auf 8,8·10<sup>-7</sup> mol/m<sup>2</sup>/s beläuft. Wasser adsorbiert somit sehr schnell an den freien schwach wirkenden Brønstedt-Säure-Zentren, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit der Adsorption von NH<sub>3</sub> an diesen Oberflächenplätzen null wird. Folglich läuft effektiv nur noch die Desorptionsreaktion ab, wodurch der

entsprechende Bedeckungsgrad ( $\theta_1$ ) abnimmt und gasförmiges Ammoniak entsteht. Somit würde wieder die Adsorptionsreaktion ablaufen können. Da aber Wasser die freiwerdenden Adsorptionsplätze viel schneller wieder okkupiert, kann die erneute Bildung der Ammoniakspezies, die an schwach sauren OH-Gruppen adsorbieren, nicht stattfinden. Dies lässt sich auch sehr gut an der Entwicklung der zugehörigen Oberflächenbedeckungsgrade nachvollziehen, welche das Modell simuliert.

Die Energiebarriere der  $\text{NH}_3$ -Desorption von den terminalen SiOH-Gruppen (vergleiche Tabelle 6-1) ist um etwa 4 kJ/mol niedriger als die der Wasserdesorption (siehe  $E_2$  in Tabelle 7-2 und  $E_6$  in Tabelle 7-4, das heißt, aus rein thermodynamischer Sicht befinden sich die  $\text{H}_2\text{O}$ -Oberflächenspezies, die an den OH-Gruppen koordiniert sind, auf einem niedrigeren Energieniveau als die korrespondierenden  $\text{NH}_x$ -Gruppen. Dies äußert sich auch darin, dass die Adsorption von Wasser insbesondere bei 50 °C  $\text{H}_2\text{O}$ -Sättigung mit einer messbaren Temperaturänderung in Folge der Wärmefreisetzung bei der Anlagerung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle an der Oberfläche einhergeht. Nähere Betrachtungen zur Thermodynamik werden im nachfolgenden Abschnitt gemacht.

Im Rahmen von SCR-Messungen am Fe/HBEA-Katalysator, bei denen der Wasseranteil zwischen 0 und 10 Vol.-% variiert wurde [39], zeigte sich, dass der  $\text{NO}_x$ -Umsatz unterhalb von 300 °C mit steigendem Wassergehalt im Feed sinkt. Dies deckt sich auch mit den experimentellen Ergebnissen und den Erkenntnissen aus den Simulationen, die im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden, wonach das Wasser auch die temperaturstabileren  $\text{NH}_3$ -Spezies, die molekular an  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  adsorbiert sind (siehe Abbildung 8-3) verdrängt. Dadurch wird die SCR-Aktivität auch unterhalb von 300 °C verringert, was sich auch in den Standard-SCR-Messung unter Anwesenheit von Wasser in dieser Arbeit (Abbildung 5-9) prinzipiell gezeigt hat.

#### 8.4 Thermodynamische Konsistenz der Sorptionsmodelle

Neben der Kopplung der Adsorptions- und Desorptionskinetik von  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (Abschnitt 7.3) ist eine weitere Methode, um die ermittelten Sorptionskinetiken von Wasser und Ammoniak (Kapitel 7.1 und 7.2) am Fe/HBEA-Katalysator zu validieren, die Überprüfung der kinetischen Parameter auf thermodynamische Konsistenz. Um eine Adsorptionseenthalpie von Ammoniak am Fe/HBEA-Katalysator anhand der Modelldaten zu berechnen, wird die bedeckungsgradabhängige Differenz der Aktivierungsenergie für die an terminalen SiOH-Gruppen koordinierte  $\text{NH}_3$ -Spezies (Gleichung 8-3) und für an stark sauren OH-Gruppen,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{O}^{2-}$  gebundenes Ammoniak (Gleichung 8-4) bestimmt [150].

$$\Delta H_{\text{Ads},1} = E_1 - E_2(\theta(T_{\text{ads}})) \quad \text{Gleichung 8-3}$$

$$\Delta H_{\text{Ads},2} = E_3 - E_4(\theta(T_{\text{ads}})) \quad \text{Gleichung 8-4}$$

Dabei werden für die Bedeckungsgrade die Werte verwendet, welche am Ende der Adsorptionsphase vom Modell der  $\text{NH}_3$ -Adsorption und Desorption in Kapitel 7.1 simuliert wurden (Abbildung 7-2 bis Abbildung 7-5) und sind in Tabelle 8-3 mit aufgelistet. Ein Gleichgewicht liegt dann vor, wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion gleich groß sind und somit das Verhältnis aus Hin- und Rückreaktion eins ist. Die genannten Bedeckungsgrade in Verbindung mit den jeweiligen  $\text{NH}_3$ -Gasphasenanteilen, welche während der Sättigungsphase vorlagen, führen bei jeder untersuchten Temperatur zu einem Verhältnis aus den Reaktionsgeschwindigkeiten der Adsorption und Desorption von etwa eins (siehe Tabelle 8-3).

**Tabelle 8-3: Überprüfung der Gleichgewichtsannahme im Modell zur NH<sub>3</sub>-Adsorption und Desorption am Ende der simulierten Adsorptionsphase bei den untersuchten NH<sub>3</sub>-Expositionstemperaturen. Sättigung der Probe (m = 200 mg) mit 1000 vppm NH<sub>3</sub> und N<sub>2</sub> (Rest).**

	50 °C	90 °C	150 °C	250 °C
<b>θ<sub>1</sub> (am Ende der Adsorptionsphase) / -</b>	0,9991	0,9738	0,4679	0,0058
<b>r<sub>1</sub> (Gleichung 7-3) / [mol/m<sup>2</sup>/s]</b>	1,376E-5	7,268E-4	1,267E-02	1,914E-02
<b>r<sub>2</sub> (Gleichung 7-4) / [mol/m<sup>2</sup>/s]</b>	1,374E-5	7,256E-4	1,265E-02	1,912E-02
<b>r<sub>1</sub>/r<sub>2</sub> / -</b>	1,002	1,002	1,002	1,001
<b>θ<sub>2</sub> (am Ende der Adsorptionsphase) / -</b>	0,9998	0,9997	0,9838	0,7720
<b>r<sub>3</sub> (Gleichung 7-5) / [mol/m<sup>2</sup>/s]</b>	2,017e-7	7,547e-6	3,865E-04	4,390E-03
<b>r<sub>4</sub> (Gleichung 7-6) / [mol/m<sup>2</sup>/s]</b>	2,014e-7	7,536e-6	3,860E-04	4,385E-03
<b>r<sub>3</sub>/r<sub>4</sub> / -</b>	1,002	1,002	1,001	1,001

Die in Abschnitt 5.5 mittels der DSC-Methode gemessenen Enthalpiewerte bei 50 °C beinhalten jedoch eine Überlagerung der Adsorption und Desorption von NH<sub>3</sub> an den verschiedenen Oberflächenzentren, an denen sich Adsorbate mit ihrer spezifischen Adsorptionseenthalpie bilden. Um den Enthalpiebeitrag der zwei unterschiedlichen NH<sub>3</sub>-Spezies des kinetischen Modells zu ermitteln und den beschriebenen gekoppelten Prozess abzubilden, wird Gleichung 8-5 verwendet.

$$\Delta H_{\text{Ads,g}} = \frac{\theta_1 \cdot \Gamma_1 \cdot \Delta H_{\text{Ads,1}} + \theta_2 \cdot \Gamma_2 \cdot \Delta H_{\text{Ads,2}}}{\theta_1 \cdot \Gamma_1 + \theta_2 \cdot \Gamma_2} \quad \text{Gleichung 8-5}$$

Hinsichtlich der Simulationsergebnisse für die Entwicklung der Oberflächenbedeckungen bei der NH<sub>3</sub>-Expositionstemperatur von 250 °C wird nur Gleichung 8-4 zur Abschätzung der theoretischen Adsorptionseenthalpie bei dieser Temperatur verwendet, da die Oberflächenbedeckungsgrade der schwach an OH-Gruppen gebundenen Ammoniakspezies (θ<sub>1</sub>) vom Modell mit etwa null berechnet werden (siehe Tabelle 8-3). Die aus dem kinetischen Modell zur NH<sub>3</sub>-Adsorption und Desorption mit Gleichung 8-3 respektive Gleichung 8-4 und Gleichung 8-5 abgeleiteten kombinierten Adsorptionseenthalpien sind in Tabelle 8-4 zusammengefasst und zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den DSC-Ergebnissen, insbesondere bei 50 °C wo die berechnete Enthalpie nur etwa 10 kJ/mol von der experimentell bestimmten Adsorptionswärme abweicht. Bei 250 °C NH<sub>3</sub>-Sättigung ist die Abweichung mit rund 19 kJ/mol zwar etwas

größer aber immer noch im Rahmen der analytischen Grenzen. Dies weist auf die thermodynamische Konsistenz des kinetischen Modells und der implementierten kinetischen Parameter zur  $\text{NH}_3$ -Adsorption und Desorption hin.

**Tabelle 8-4: Vergleich der aus dem kinetischen Modell und den DSC-Messungen abgeleiteten  $\text{NH}_3$ -Adsorptionseenthalpien.**

$T / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{Ads}} / [\text{kJ/mol}]$ (DSC-Messungen)	$\Delta H_{\text{Ads}} / [\text{kJ/mol}]$ (kinetisches Modell)*
50	$-102,0 \pm 3.0$	-92
250	$-117,5 \pm 3.5$	-99

\*gemäß Gleichung 8-3 bis Gleichung 8-5

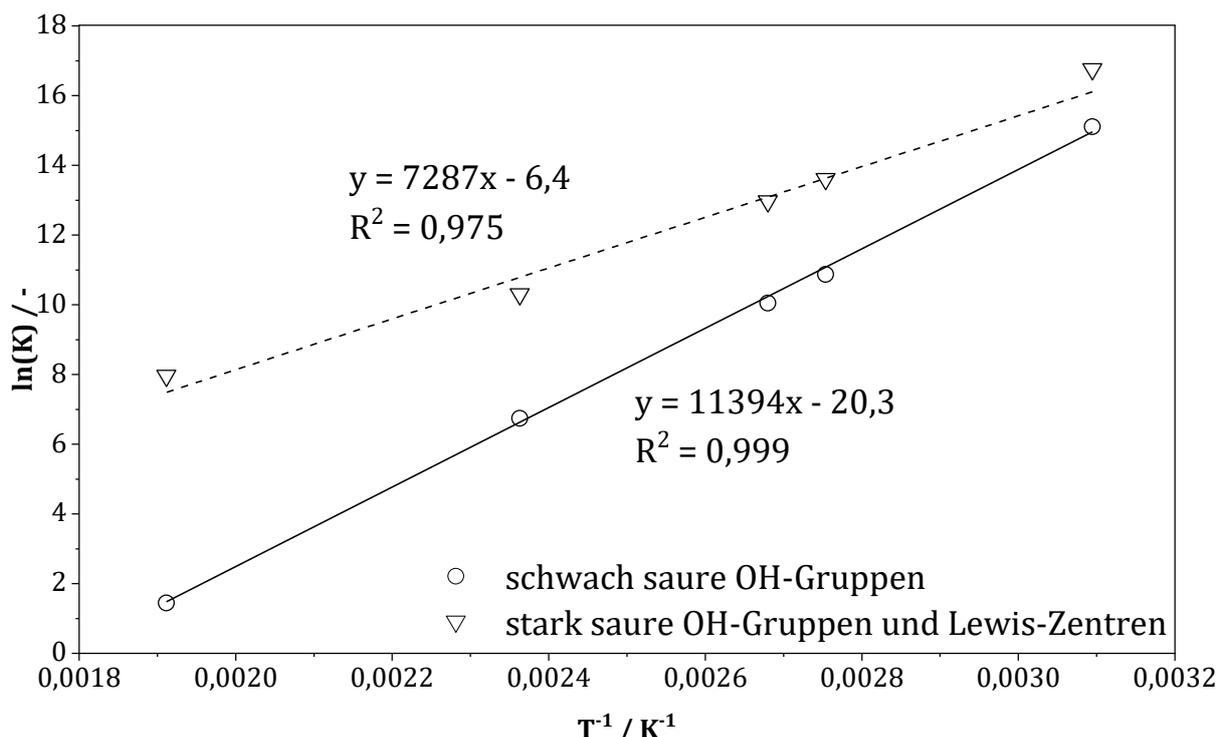
In der Literatur werden zudem Adsorptionseenthalpien für verschiedene Zeolithmaterialien wie Beta-, MFI-, US-Y- und ZSM-5-Zeolithe dokumentiert. Von Teunissen et al. [59] werden Adsorptionseenthalpien zwischen -100 und -141 kJ/mol mittels DFT-Rechnungen für BEA-Zeolithe berechnet. Andere DFT-Studien, die an MFI-Zeolithstrukturen durchgeführt wurden, ergaben entsprechende Werte von etwa -112 kJ/mol [151]. Wie in Abschnitt 5.5 unter anderem gezeigt, sind Adsorptionswärmen von Ammoniak messtechnisch relativ gut zugänglich, weswegen es auch eine Fülle an entsprechenden Studien in der Literatur gibt, welche prinzipiell eine (sehr) gute Übereinstimmung mit den in Tabelle 8-4 dokumentierten Werten aufweisen. So werden beispielsweise für die Ammoniakadsorption bei 100 °C an Brønstedt-Säure-Zentren und Lewis-Zentren Enthalpien von -128 kJ/mol respektive -160 kJ/mol an MFI-Zeolithen gemessen [152]. Adsorptionseenthalpien von -110 kJ/mol für die  $\text{NH}_4^+$ -Oberflächenspezies und -140 kJ/mol für molekular adsorbiertes Ammoniak werden aus den kinetischen Parametern für einen nanoskaligen Fe/BEA-Zeolithen bestimmt [22]. Allerdings werden in den meisten Studien nur Gesamtadsorptionseenthalpien im Bereich von -118 bis -138 kJ/mol berichtet [153, 154, 155, 156, 157, 158], während das Si/Al-Verhältnis im Bereich von 10 bis 50 nur einen geringen Einfluss auf die  $\text{NH}_3$ -Adsorptionswärme an BEA-Zeolithen hat, welche im Bereich von 124 bis 127 kJ/mol bestimmt wurde [159]. Auch die Ammoniakadsorption an Cu-BEA-Zeolithen bei 150 °C ergibt eine Adsorptionswärme von etwa -100 kJ/mol [160]. Einen konkreten Effekt der Cu- und Fe-Beladung der Zeolithkatalysatoren in den vorgestellten Studien lässt sich nicht feststellen, da die Adsorptionseenthalpien aller Materialien im Bereich zwischen 100 und 160 kJ/mol liegen.

Eine weitere Methode, um eine Adsorptionsenthalpie zu bestimmen, stellt der Van't-Hoff-Ansatz in Gleichung 8-6 dar. Die dafür benötigte Gleichgewichtskonstante  $K$  wird mittels der vom Modell der  $\text{NH}_3$ -Adsorption und Desorption simulierten Bedeckungsgrade (siehe Tabelle 8-3), welche sich beim Erreichen des stationären Zustandes in der Sättigungsphase mit den Gasphasenanteilen an  $\text{NH}_3$  (1000 vppm) einstellen anhand Gleichung 8-7 abgeschätzt. Diese ergibt sich, wenn das Massenwirkungsgesetz auf Gleichung 7-1 beziehungsweise Gleichung 7-2 angewandt wird, wobei die jeweilige  $\text{NH}_3$ -Oberflächenspezies durch die Bedeckungsgrade  $\theta_1$  respektive  $\theta_2$  repräsentiert wird. Um eine einheitenlose Gleichgewichtskonstante für Gleichung 8-6 zu erhalten, wird der  $\text{NH}_3$ -Gasphasenanteil ( $x(\text{NH}_3) = 0,001$ ) während der Sättigungsphase anstelle der Konzentration genutzt.

$$\ln(K_i(T)) = -\frac{\Delta H_{i,\text{ads}}}{R \cdot T} + \frac{\Delta S_{i,\text{ads}}}{R} \quad \text{Gleichung 8-6}$$

$$K_i(T) = \frac{\theta_{i,\text{ads}}(T)}{x(\text{NH}_3) - \theta_{i,\text{ads}}(T) \cdot x(\text{NH}_3)} \quad \text{Gleichung 8-7}$$

Adsorptionsenthalpien aber auch ein entsprechender Wert für die Entropie lassen sich mit den genannten Formeln über das Van't-Hoff-Diagramm abschätzen, bei dem die  $\ln(K)$ -Werte über die reziproken Temperaturen aufgetragen werden. Die resultierende Van't-Hoff-Auftragung für die schwach an OH-Gruppen gebundenen  $\text{NH}_3$ -Spezies sowie des an stark sauren Brønstedt-Säure-Zentren und Lewis-Zentren ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{O}^{2-}$ ) gebundenen Ammoniaks am Fe/HBEA-Katalysator inklusive der sich ergebenden Regressionsgeraden sind in Abbildung 8-4 dargestellt.



**Abbildung 8-4: Van't-Hoff-Auftragung mit der Regressionslinie für die NH<sub>3</sub>-Adsorption und Desorption an den schwach sauren OH-Gruppen und den stark sauren OH-Gruppen sowie Lewis-Zentren.**

Die entsprechende Enthalpie und Entropie lassen sich ausgehend von Gleichung 8-6 aus dem Anstieg  $m$  und dem Achsenabschnitt  $n$  der Regressionsgeraden nach Gleichung 8-8 und Gleichung 8-9 berechnen

$$\Delta H_{i,ads} = -m \cdot R \quad \text{Gleichung 8-8}$$

$$\Delta S_{i,ads} = n \cdot R \quad \text{Gleichung 8-9}$$

Die sich ergebenden Enthalpie- und Entropiewerte für beide Zentren sind in Tabelle 8-5 zusammengefasst.

**Tabelle 8-5: Übersicht der Enthalpie- und Entropiewerte aus dem Van't-Hoff-Ansatz der NH<sub>3</sub>-Sorptionen an Fe/HBEA-Katalysator.**

	$\Delta H_{ads}$ [kJ/mol]	$\Delta S_{i,ads}$ [J/mol·K]
<b>NH<sub>3</sub> an terminalen SiOH-Gruppen</b>	-95	-169
<b>NH<sub>3</sub> an stark saure OH-Gruppen und Lewis-Zentren</b>	-61	-54

Die resultierende Adsorptionsenthalpie an den schwach sauren Hydroxylplätzen zeigt mit -95 kJ/mol eine gute Übereinstimmung zum einen mit den abgeschätzten Werten aus dem kinetischen Modell und zum anderen mit den gemessenen Enthalpien im Rahmen

der DSC-Experimente. Allerdings führt der Van't-Hoff-Ansatz für die NH<sub>3</sub>-Oberflächenspezies, die an den stark sauren OH-Gruppen, Lewis-Säure- und -Base-Zentren adsorbiert vorliegen, zu einer Adsorptionswärme, welche in Hinblick auf deren Temperaturstabilität sowie der ermittelten und gemessenen Enthalpien als nicht sinnvoll erscheint, da sie mit -61 kJ/mol einen geringeren Wert aufweist als die der schwach an OH-Gruppen gebundenes NH<sub>3</sub>-Spezies mit -95 kJ/mol. Möglicherweise lässt sich dies mit den deutlich stärkeren repulsiven Wechselwirkungen erklären, die durch den Wert des  $\alpha_4$ -Parameters von 44 kJ/mol repräsentiert wird, wohingegen die Interaktionen der schwach an SiOH-Gruppen koordinierten NH<sub>3</sub>-Spezies untereinander lediglich zu einem  $\alpha_2$ -Wert von 7 kJ/mol führen. Diese Wechselwirkung wird noch durch die Temperaturstabilität des molekular an Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> und O<sup>2-</sup> koordinierte NH<sub>3</sub> sowie des mehrfach an OH-Gruppen gebundene Ammoniums verstärkt, da die Bedeckung nur langsam mit steigender Temperatur abnimmt und somit der Einfluss auf die Aktivierungsenergie der Desorption und somit auf die nach dem Van't Hoff Ansatz resultierende Adsorptionsenthalpie über einen entsprechend großen Temperaturbereich erhalten bleibt. Von Hahn et al. [22] wird eine NH<sub>3</sub>-Adsorptionsenthalpie an einem Fe/BEA-Zeolithen von -105 kJ/mol berichtet, die ebenfalls mit der Van't-Hoff-Gleichung berechnet wurde. Zur Evaluierung der mit dem Van't-Hoff-Ansatz ermittelten NH<sub>3</sub>-Adsorptionsentropie wird Gleichung 8-10 und Gleichung 8-11 genutzt, um anhand der kinetischen Parameter eine zentrenspezifische Entropie zu ermitteln [150].

$$\Delta S_{1,ads} = R \cdot \ln \left( \frac{A_1}{A_2} \right) \quad \text{Gleichung 8-10}$$

$$\Delta S_{2,ads} = R \cdot \ln \left( \frac{A_3}{A_4} \right) \quad \text{Gleichung 8-11}$$

Mit diesem Ansatz ergibt sich eine Entropie von -183 J/(mol·K) für die NH<sub>3</sub>-Adsorption an den schwach sauren Hydroxylgruppen; für die Adsorption von Ammoniak an den stark sauren OH-Gruppen und Lewis-Zentren hingegen eine Entropie von -115 J/(mol·K). Auch hier zeigen die Entropien für die Chemisorption von NH<sub>3</sub> an den terminalen SiOH-Gruppen eine gute Übereinstimmung mit der über die Van't-Hoff-Gleichung abgeleiteten Entropie (-168,7 J/(mol·K)).

Von Hahn et al. [22] leitet aus dem kinetischen Modell eine Adsorptionsentropie von -194 J/(mol·K) für die NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Spezies ab, während der Satz an kinetischen Parametern für an Lewis-Zentren koordiniertes NH<sub>3</sub> eine Adsorptionsentropie von -117 J/(mol·K)

ergibt. Diese liegt nahe dem in dieser Arbeit mit Gleichung 8-11 abgeleiteten Wert von  $-115 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ . In der genannten Referenz [22] ergab der Van't-Hoff-Ansatz  $-227 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$  für die  $\text{NH}_4^+$ -Oberflächenspezies, während dieses Verfahren für die hochtemperaturstabilen Spezies ebenfalls zu nicht sinnvollen Ergebnissen führte. Auch der ermittelte Entropiewert für die molekulare  $\text{NH}_3$ -Adsorption sowie der Entstehung von mehrfach verbrückten Ammoniumspezies an dem hier untersuchten Fe/HBEA-Katalysator führt zu einer deutlich geringeren Entropie, als die Abschätzung an Hand der kinetischen Parameter mittels Gleichung 8-11 ergibt. So kann geschlussfolgert werden, dass der Van't-Hoff-Ansatz für die besagte  $\text{NH}_x$ -Oberflächengruppe, nur bedingt geeignet ist um die Adsorptionenthalpie und -Entropie für die Adsorption von Ammoniak an stark sauren OH-Gruppen und der Koordination in molekularer Form an  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{O}^{2-}$ , was in Einklang mit der Literatur steht [22]. Ein Grund dafür könnte die Tatsache sein, dass keine nähere Unterscheidung zwischen den verschiedenen  $\text{NH}_x$ -Spezies stattfindet, welche nur durch einen Satz an kinetischen Parametern repräsentiert werden. Dies hat zur Folge, dass die effektive Desorptionsaktivierungsenergie aufgrund der formal aus dem beschriebenen Sachverhalt resultierenden hohen Bedeckungsgradabhängigkeit zu niedrig ist und damit eine vermeintlich niedrigere thermische Stabilität der  $\text{NH}_x$ -Spezies impliziert.

Aufgrund der Tatsache, dass die Adsorptionentropie experimentell schwer zu untersuchen ist, liegen in der Literatur keine entsprechenden Daten zur  $\text{NH}_3$ -Adsorption vor. Eine Methode, diese Größe auf anderen Wegen zu ermitteln, stellt die Theorie des Übergangszustandes (TST, aus dem Englischen für Transition State Theory) dar. Die von Sjövall et al. [146] mit diesem Ansatz berechnete Entropie von an einem Cu-ZSM-5-Katalysator adsorbierenden  $\text{NH}_3$  beträgt  $-167 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$  bei 600 K und kommt den in dieser Arbeit bestimmten Werten von  $-168,7$  (kinetisches Modell) sowie  $-183 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$  (Van't-Hoff-Ansatz) für die Anlagerung des Ammoniaks an schwach saure Hydroxylgruppen recht nahe.

Auch aus den kinetischen Parametern der  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionskinetik lassen sich mittels Gleichung 8-3 und Gleichung 8-4 Enthalpien für die  $\text{H}_2\text{O}$ -Adsorption sowie mit Hilfe von Gleichung 8-10 und Gleichung 8-11 entsprechende Entropien für diesen Prozess berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8-6 zusammengefasst.

**Tabelle 8-6: Enthalpie- und Entropiewerte aus der H<sub>2</sub>O-Sorptionskinetik am Fe/HBEA-Katalysator.**

	$\Delta H_{\text{Ads}} / [\text{kJ/mol}]$	$\Delta S_{\text{Ads}} / [\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$
H <sub>2</sub> O an OH-Gruppen	-110,2	-178,2
H <sub>2</sub> O an Lewis-Zentren	-147,7	-162,9

Aufgrund der Mehrschichtadsorption von Wasser (siehe Kapitel 6.5) und der damit einhergehenden Tatsache, dass das kinetische Modell mit der H<sub>2</sub>O-Adsorptions- und der Spülphase nicht validiert werden kann und daher die Bedeckungsgrade durch die H<sub>2</sub>O-Spezies während der stationären Phase der Adsorption nicht vorliegen, lässt sich der Van't-Hoff-Ansatz für die zugehörigen kinetischen Parameter an dieser Stelle nicht nutzen. In der Literatur finden sich dafür eine Reihe an berechneten Adsorptionsenergien, aber auch gemessene Wärmen für die Wasseranlagerung an oxidischen Oberflächen und zeolithischen Materialien. DFT-Simulationen an Mn-MOF-74-Materialien ergeben Adsorptionsenthalpien von Wasser zwischen -53 bis -106 kJ/mol [137]. Andere DFT-Studien zur Wasseradsorption an Zeolithen mit ZSM-5-Struktur berichten von Desorptionsenergien abhängig von der gewählten Simulationsmethode sowie der Clustergröße im Bereich 61,5 kJ/mol bis 145,8 kJ/mol [161]. Weiterhin werden Bindungsenergien von Wasser an Zeolithmaterialien mittels DFT-Rechnungen zwischen -33,4 bis -186,5 kJ/mol dokumentiert, was unter der Prämisse einer nicht aktivierten Adsorption auch der Adsorptionsenthalpie entspricht (vergleiche Gleichung 8-3 und Gleichung 8-4) [162]. Eine weitere DFT-Studie berichtet von H<sub>2</sub>O-Adsorptionsenergien an Brønstedt-Säure-Zentren zwischen -48 und -82,5 kJ/mol [115]. Bei DSC-Studien zur Wasseradsorption an ZSM-5-Zeolithen mit molaren Si/Al-Verhältnissen von 1 bis 685 wurde mit zunehmender Menge an adsorbierten Wasserschichten Adsorptionswärmen von -50 bis -150 kJ/mol gemessen [163]. Die zitierten Enthalpien stimmen mit den aus den kinetischen Parametern berechneten  $\Delta H_{\text{Ads}}$ -Werten relativ gut überein. Auch für die Adsorptionsentropien von Wasser an Zeolithmaterialien lassen sich vereinzelt Angaben in der Literatur finden. Von Tsutsumi et al. [163] wird aus den DSC-Messdaten ebenfalls eine Entropie für die Wasseradsorption abgeschätzt, welche ebenfalls abhängig von den entstehenden H<sub>2</sub>O-Schichten ist und sich auf etwa -160 bis -170 J/(mol·K) beläuft. Mit Hilfe von TST-Berechnungen konnte von Sjövall et al. [146] darüber hinaus eine Adsorptionsentropie von Wasser an einen Cu/ZSM-5-Katalysator von  $\Delta S_{\text{Ads}} = -166,8 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$  bei einer Temperatur von 600 K abgeschätzt werden. Im Gegensatz zu den in der Literatur gefundenen Enthalpiewerten

## 8. Diskussion der Ergebnisse der Modellierung

---

zeigen die Adsorptionsentropien eine sehr gute Übereinstimmung mit den aus der Kinetik bestimmten Entropien von -163 beziehungsweise -178 J/(mol·K).

Die vorgestellten Ergebnisse bezüglich der Adsorptionsenthalpien und -entropien legen nahe, dass die konstruierten kinetischen Modelle mitsamt den beinhaltenden Arrhenius-Parametern zur Ammoniak- aber auch zur Wasserversorption am Fe/HBEA-Katalysator nicht nur die experimentellen Daten zufriedenstellend beziehungsweise sehr gut reproduzieren können, sondern auch aus thermodynamischer Sicht gültig sind.

## 9. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Adsorption und Desorption von  $\text{NH}_3$  an HBEA-Zeolithen mit unterschiedlichem Si/Al-Verhältnis von 12,5, 17,5 und 75 sowie an einem Fe/HBEA-Material. Die BET-Oberflächen der HBEA-Proben liegen zwischen 521 und 612  $\text{m}^2/\text{g}$ . Das Fe/HBEA-Material hat mit 524  $\text{m}^2/\text{g}$  die gleiche BET-Oberfläche wie die Zeolithvorstufe (HBEA-12,5).

Das UV/Vis-Spektrums deutet auf das überwiegende Vorhandensein isolierter und oligomerer Fe-Oxo-Einheiten hin. Die Ergebnisse der  $^{57}\text{Fe}$ -Moessbauer-Spektroskopie des Fe/HBEA-Katalysator lassen jedoch keine magnetische Aufspaltung erkennen, was auf kleine Eisenpartikel unter 13 nm und damit auf oligomere Fe-Spezies auf der Zeolithoberfläche in Form von superparamagnetischem  $\text{Fe}^{3+}$ , das an  $\text{O}^{2-}$  koordiniert ist, hinweist. REM-Aufnahmen belegen, dass die Kristallite des HBEA-75-Zeoliths und HBEA-17,5-Zeoliths deutlich kleiner sind als die des HBEA-12,5-Materials, während der Fe/HBEA-Katalysator durch die zusätzliche Kalzinierung keine Sintereffekte gegenüber dem Ausgangsmaterial aufweist. Die Standard-SCR-Messungen am Fe/HBEA-Katalysator zeigen eine vergleichbare Aktivität wie in der Literatur [39] bei selben Bedingungen berichtet wird.

Die Analyse der Oberflächenhydroxylgruppen durch in situ DIRFT-Spektroskopie ergab, dass OH-Oberflächengruppen aller drei Zeolithe an inneren Gerüstdefekten an Si-Ionen koordiniert sind, was zu schwachen sauren Stellen führt. Verbrückte Hydroxylgruppen konnten nur für den HBEA-75-Zeolithen gefunden werden, während an Al-Ionen gebundene OH-Gruppen nur in den DRIFT-Spektren der HBEA-17,5-Probe erkennbar waren. Jedoch sind diese Ergebnisse möglicherweise auf den Einfluss der kleineren Partikel der HBEA-17,5- und HBEA-75-Zeolithe zurückzuführen. Die  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektroskopie, die auch schwach saure SiOH-Gruppen an Extragerüst- und Defektstellen erkennen ließ, steht in einem Zusammenhang mit dem Si-Gehalt der Zeolithe. Signale von SiOHAl-Gruppen, die als Brønstedt-Säure-Zentren wirken, wurden für alle drei Zeolithe gefunden.  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR ergab, dass Al hauptsächlich in Form von Al(IV)-Koordination und als Al(VI) und zu kleinen Teilen auch in der fünffachen Koordination vorliegt.

Pyridin-Adsorptionsexperimente implizieren auch die Anwesenheit von sauren OH-Oberflächengruppen sowie Lewis-Säure-Zentren auf der Zeolithoberfläche. Pyridin neigt dazu, an der letztgenannten Oberflächengruppe thermisch stabilere Adsorbate zu bilden, während Pyridin auf Oberflächen-Hydroxylgruppen, die als schwache Brønsted-Säure-

Zentren wirken, aufgrund der H-Brückenbindung eher schwache Oberflächenspezies bildet. Gleichwohl kann Protonentransfer an stark sauren Brønstedt-Zentren auftreten, die die Pyridin-Adsorbate thermisch stabilisieren.

Die Ammoniak-Speicherkapazität wurde durch NH<sub>3</sub>-TPD-Experimente bestimmt. Das HBEA-12,5-Material setzt während der TPD nach Sättigung bei 50 °C die höchste Menge an Ammoniak frei (820 μmol/g). Für den HBEA-17,5-Zeolith wurde fast die gleiche Menge an desorbiertem NH<sub>3</sub> bestimmt (790 μmol/g), während das HBEA-75-Material mit 190 μmol/g die geringste Speicherkapazität aufweist. Die TPD-Spektren vom HBEA-12,5- und HBEA-17,5-Zeolith weisen drei ausgeprägte Desorptionssignale auf, während für den HBEA-75-Zeolithen nur zwei NH<sub>3</sub>-Desorptionssignale beobachtet werden können. Die Zuordnung dieser Desorptionsspeaks erfolgt mittels der DRIFT-Spektroskopie. Alle drei Zeolithe zeigen sowohl Banden von molekular adsorbiertem Ammoniak als auch ammoniumspezifische Signale. Die Intensitäten der Banden, die die Oberflächenkonzentration der Hydroxylgruppen repräsentieren, korrelieren auch mit dem Al-Gehalt der Zeolithe. Die NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-bezogenen Banden zeigten eine etwas geringere thermische Stabilität als die molekular adsorbierten NH<sub>3</sub>-Banden an Al<sup>3+</sup>, die als Lewis-Säure-Zentren bzw. an O<sup>2-</sup> als Lewis-Basen-Zentren wirken, obwohl die entsprechenden NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-bezogenen Banden bei 250 °C in den Spektren aller drei Zeolithe noch immer beobachtbar sind. Somit wird das Ammoniak, das einfach und zweifach koordiniert an Oberflächen-Hydroxylgruppen koordiniert ist und als Ammonium vorliegt, bei TPD-Experimenten zuerst freigesetzt. Das zweite Desorptionssignal während der TPD-Versuche wird sowohl den dreifach verbrückten NH<sub>4</sub><sup>+</sup>- als auch den molekular koordinierten NH<sub>3</sub>-Adsorbaten zugeordnet. Selbige Studien zur NH<sub>3</sub>-Adsorption und -Desorption wurden auch am Fe/HBEA-Katalysator durchgeführt. Ein qualitativer sowie quantitativer Unterschied der NH<sub>3</sub>-Sorption zum Ausgangsmaterial HBEA-12,5-Zeolith hat sich aufgrund der geringen Fe-Beladung nicht gezeigt, weswegen die Ergebnisse hinsichtlich der Charakterisierung der Säureeigenschaften auf den Katalysator übertragbar sind.

Weiterhin wurde auch die Adsorption und Desorption von Wasser am Fe/HBEA-Katalysator untersucht. Das H<sub>2</sub>O-TPD-Spektrum dieses Materials zeigt drei Desorptionssignale, wobei der Desorptionsspeak, welcher sich ab etwa 400 °C während der TPD-Phase zeigt, auf die Dehydroxylierung der Zeolithoberfläche zurückzuführen ist. DRIFTS-Experimente zeigten nur eine H<sub>2</sub>O-Bande, welche bereits bei 150 °C im IR-Spektrum komplett verschwindet. Folglich ist das Desorptionssignal, welches zuerst während der TPD-Phase detektiert wird, auf Wasser zurückzuführen, welches laut

Literatur an den OH-Gruppen der Zeolithoberfläche koordiniert ist. Das zweite Desorptionssignal ist auf die thermische Zersetzung von OH-Gruppen zurückzuführen, die sich infolge der H<sub>2</sub>O-Adsorption an Lewis-Säure-Zentren bilden. Die spezifische Stoffmenge des von den OH-Gruppen desorbierenden Wassers ist nahe den entsprechenden Werten für NH<sub>3</sub>, welches infolge der thermischen Zersetzung des an terminalen SiOH adsorbierten Ammoniaks frei wird. Indessen kann keine Übereinstimmung zwischen der Menge an H<sub>2</sub>O und der NH<sub>3</sub>-Stoffmenge, welche jeweils von den Lewis-Zentren und der Desorption der dreifachgebundenen NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Spezies desorbieren, gefunden werden.

Wird Wasser am bereits mit Ammoniak gesättigten Fe/HBEA-Katalysator adsorbiert, lässt sich beobachten, dass Ammoniak desorbiert wird. Das resultierende NH<sub>3</sub>-TPD-Spektrum zeigt dann kein Desorptionssignal der einfach und zweifach verbrückten NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Spezies sowie eine leichte Verschiebung des Desorptionssignals, welches in Folge der NH<sub>3</sub>-Desorption von stark sauren OH-Gruppen und Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> und O<sup>2-</sup> freigesetzt wird. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass das Wasser selektiv die an OH-Gruppen und an Lewis-Säurezentren koordinierten Ammonium- und NH<sub>3</sub>-Spezies von der Oberfläche verdrängt.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde ein kinetisches Mean-Field Modell auf Grundlage von CSTR-Bilanzen mit Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen nach Arrhenius für den Fe/HBEA-Katalysator entwickelt, das die NH<sub>3</sub>-Adsorption und Desorption an zwei verschiedenen Adsorptionszentren impliziert. Für die nicht aktivierten Adsorptionsreaktionen sind Werte aus der Literatur adaptiert, während die kinetischen Parameter der beiden Desorptionsschritte mit den Daten des NH<sub>3</sub>-TPD-Spektrums, das aus der Ammoniak sättigung nach 50 °C gemessen wurde, numerisch angepasst wurden. Die angepassten Parameter, insbesondere die der Aktivierungsenergien, zeigen jeweils ohne Berücksichtigung der implementierten Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad der jeweiligen Spezies mit 106 kJ/mol für schwach an OH-Gruppen gebundene NH<sub>x</sub>-Spezies sowie etwa 133 kJ/mol für das hauptsächlich molekular koordinierte NH<sub>3</sub> eine sehr gute Übereinstimmung mit anderen in der Literatur angegebenen Werten. Zum Zweck der Validierung wurde das Modell erweitert, um die Sättigung und die anschließende Spülphase vor der eigentlichen TPD-Messung zu simulieren. Das kinetische Modell kann die am Reaktorausgang detektierten Ammoniakgehalte in diesen Phasen prinzipiell gut reproduzieren. Die resultierenden TPD-Spektren konnten darüber hinaus für jede untersuchte Sättigungstemperatur stets sehr gut reproduziert werden. Zusätzlich

simuliert das Modell auch die Entwicklung der jeweiligen Oberflächenbedeckungen und weist darauf hin, dass an schwach sauren OH-Gruppen koordiniertes Ammoniak bei 250 °C nicht in signifikanter Menge an der Oberfläche gebildet wird.

Analog zum Modell zur Beschreibung der Ammoniakadsorption und -desorption wurde ein kinetisches Mean-Field-Modell für die H<sub>2</sub>O-Adsorption und -Desorption am Fe/HBEA-Katalysator aufgestellt, wobei nur die reine Anlagerung der Wassermoleküle an zwei unterschiedlichen Oberflächenzentren betrachtet wurde. Die kinetischen Parameter der nicht aktivierten Adsorptionsschritte wurden mit Hilfe der kinetischen Gastheorie abgeschätzt und die Arrhenius-Parameter der Desorption über eine numerische Anpassungsrechnung ermittelt. Das resultierende kinetische Modell kann die H<sub>2</sub>O-TPD-Spektren weitestgehend gut reproduzieren. Literaturdaten weisen zumindest mit der Aktivierungsenergie der Wasserdesorption von den OH-Gruppen (110 kJ/mol für eine komplett unbedeckte Oberfläche) eine gute Übereinstimmung auf. Anders sieht es mit der anderen Wasserspezies aus, wo sich eine Aktivierungsenergie der Desorption von etwa 148 kJ/mol ergibt. Hier findet sich nur wenig Übereinstimmung in der Literatur. Zudem sind die simulierten Wassergehalte beziehungsweise die entsprechenden spezifischen H<sub>2</sub>O-Stoffmengen im Bereich von 180 bis 400 °C nicht suffizient, was darauf hindeutet, dass die implementierte Modellreaktion an diesem Oberflächenzentrum nicht ausreichend genau ist und eventuell noch weitere Prozesse, wie die Bildung der OH-Gruppen im direkten Zusammenhang mit der Wechselwirkung des Wassers mit diesen Adsorptionszentren steht. Die ebenfalls von dem Modell simulierten Oberflächenbedeckungsgrade der Wasserspezies an den OH-Gruppen deutet analog zu Pyridin und NH<sub>3</sub> auf eine thermische Stabilisierung infolge der Protonierung der resultierenden Oberflächengruppe hin, da auch oberhalb des Siedepunktes von Wasser bei Umgebungsdruck noch Wasser an der Katalysatoroberfläche verbleibt.

Die beiden Sorptionskinetiken wurden in einem weiteren Modell zusammengeführt, welches die Ko-Adsorption von Wasser und Ammoniak beschreibt. Die genannte Interaktion wird dabei über die Geschwindigkeitsansätze für die jeweiligen Adsorptionsreaktionen an den OH-Gruppen des Fe/HBEA-Katalysators beschrieben, in welchen die Bedeckungsgrade von schwach an OH-Gruppen gebundenem NH<sub>3</sub> beziehungsweise H<sub>2</sub>O die Anzahl der zur Verfügung stehenden freien Adsorptionsplätze reduzieren. Das resultierende ebenfalls auf CSTR-Bilanzen fußende Modell kann die NH<sub>3</sub>-Verdrängung durch das Wasser prinzipiell abbilden, allerdings stimmen die freiwerdenden Ammoniakmengen nicht mit den experimentellen Daten überein, was

darauf hinweist, dass das Wasser auch zum Teil die thermisch stabileren  $\text{NH}_x$ -Spezies von der Oberfläche verdrängt.

Zur weiteren Validierung wurden die kinetischen Modelle auch auf thermodynamische Konsistenz überprüft. Dazu wurden DSC-Messungen durchgeführt, um die Adsorptionsenthalpie von Ammoniak am Fe/HBEA-Katalysator zu bestimmen. Diese betrug bei 50 °C Adsorptionstemperatur etwa -105 kJ/mol. Für die  $\text{NH}_3$ -Sättigung bei 250 °C wurde eine Enthalpie von etwa -121 kJ/mol bestimmt. Der Van't-Hoff-Ansatz führte nur für die einfach und zweifach gebundenen Ammonium-Oberflächenspezies zu sinnvollen Werten: so ergab sich eine Adsorptionsenthalpie von -95 kJ/mol und eine Entropie von -168 J/(K·mol). Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit den kalorischen Daten der  $\text{NH}_3$ -Adsorption überein, welche aus dem kinetischen Modell ableitbar sind. So ergeben sich anhand der kinetischen Parameter eine Adsorptionsenthalpie von -92 kJ/mol für die  $\text{NH}_3$ -Sättigung bei 50 °C und -99 kJ/mol für die Ammoniak-Adsorption bei 250 °C sowie Adsorptionsentropien von -183 J/(mol·K) für die schwach an terminalen SiOH-Gruppen gebundenen  $\text{NH}_x$ -Spezies und -115 J/(mol·K) für die an stark sauren Brønstedt-Säure-, Lewis-Säure- und -Base-Zentren koordinierten  $\text{NH}_3$ -Spezies. Darüber hinaus deuten die Literaturdaten von gemessenen Adsorptionsenthalpien und berechneten Entropien auch auf die thermodynamische Konsistenz des kinetischen Modells zur  $\text{NH}_3$ -Adsorption und Desorption am Fe/HBEA-Katalysator hin.

Bei der Überprüfung der thermodynamischen Konsistenz der ermittelten  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionskinetik am Fe/HBEA-Katalysator ergibt sich dahingegen kein sehr eindeutiges Bild, da einerseits in der Literatur verschiedene Werte über einen großen Wertebereich für Adsorptionsenthalpien von Wasser angegeben sind (zwischen -33 bis -186 kJ/mol), und andererseits eine Messung der Adsorptionswärme mittels DSC-Experimenten zu keinen akkuraten Ergebnissen führte. Lediglich bei der aus der Kinetik resultierenden Adsorptionsentropie von -163 J/(mol·K) beziehungsweise -171 J/(mol·K) lassen sich übereinstimmende Literaturangaben finden, weswegen auch dieses Modell als weitestgehend konsistent zur Thermodynamik angesehen werden kann.

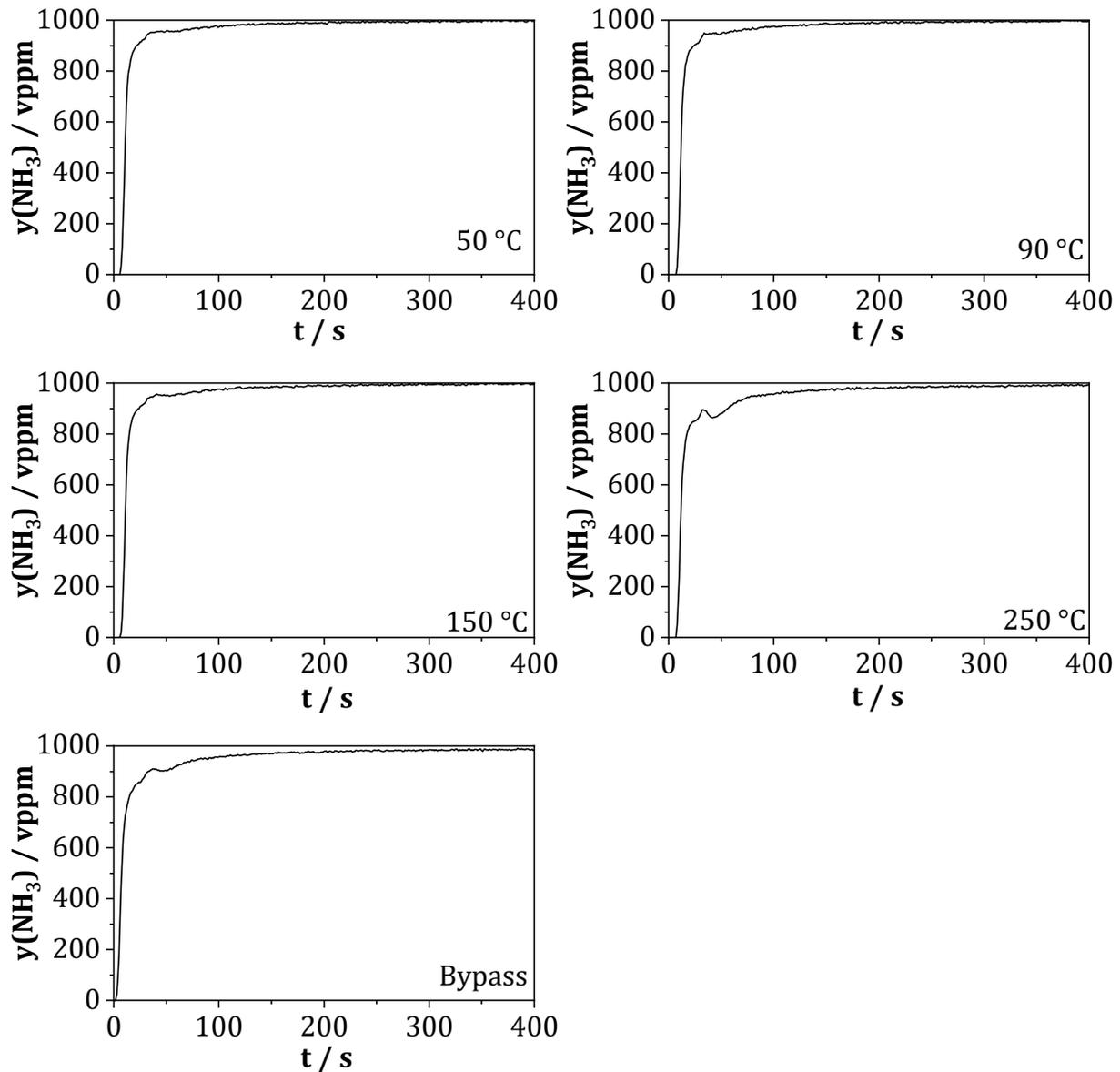
In weiterführende Studien sollten an den in dieser Arbeit verwendeten Materialien weitere Untersuchungen zur Charakterisierung der Säurezentren durchgeführt werden, da nicht vollständig aufgeklärt werden konnte, welche Ammoniakspezies während der TPD-Phase im Temperaturbereich ab 200 °C desorbiert. Auch sollten weitere Versuche zur  $\text{H}_2\text{O}$ -Adsorption und -Desorption realisiert werden, um insbesondere die zweite Spezies im Modell näher zu spezifizieren. Dies ist nötig, um die  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionskinetik am

Fe/HBEA-Katalysator noch weiter zu verbessern, beziehungsweise die Interaktion des Wassers mit der temperaturstabileren  $\text{NH}_x$ -Spezies besser zu verstehen. In diesem Zusammenhang wäre ebenfalls eine Standard-SCR-Studie mit einer Variation des Wassergehalts hilfreich. Das erhöhte Verständnis kann dazu beitragen, die aktive  $\text{NH}_3$ -Spezies in der SCR-Reaktion zu finden beziehungsweise den ablaufenden Mechanismus näher aufzuklären. Damit können dann wiederum optimierte Trägermaterialien hinsichtlich der  $\text{NH}_3$ -Speicherfähigkeit für die SCR-Katalysatoren entwickelt werden.

## **Anhang**

### **A. Charakterisierung des Verweilzeitverhaltens der TPD-Anlage**

Um die der Modellierung zugrunde liegende Annahme, dass sich der betrachtete Prozess mit Hilfe von CSTR-Bilanzen beschreiben lässt, abzusichern, wurde die Verweilzeit (VWZ)-Verteilung der verwendeten TPD-Anlage bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Dafür wurde das verwendete  $\text{NH}_3$ -Prüfgas ( $y(\text{NH}_3) = 1000 \text{ vppm}$ ) als Tracer benutzt und als Sprungmarkierung in das System gegeben. Da eine Adsorption oder anderweitige Reaktion des Tracers im Festbett des Reaktors ausgeschlossen werden kann, werden inerte SiC-Partikel in der Größenklasse von  $125 - 250 \mu\text{m}$  eingesetzt. Die resultierende Schüttung hat mit etwa  $1 \text{ cm}$  die gleiche Länge wie die Zeolithfestbetten in den TPD-Versuchen. Das VWZ-Verhalten des Reaktors wurde bei  $50, 90, 150$  und  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  und Prüfgasvolumenstrom von  $500 \text{ ml/min}$  (i. N.) aufgenommen. Zusätzlich wurde auch die VWZ-Verteilung des eingesetzten NDIR-Spektrometers ermittelt, indem die Sprungmarkierung über den Anlagenbypass geleitet wurde, um so einen etwaigen Einfluss des Messgeräts auf das VWZ-Verhalten aufklären zu können. Die gemessenen Traceranteile sind in Abb. A dargestellt.

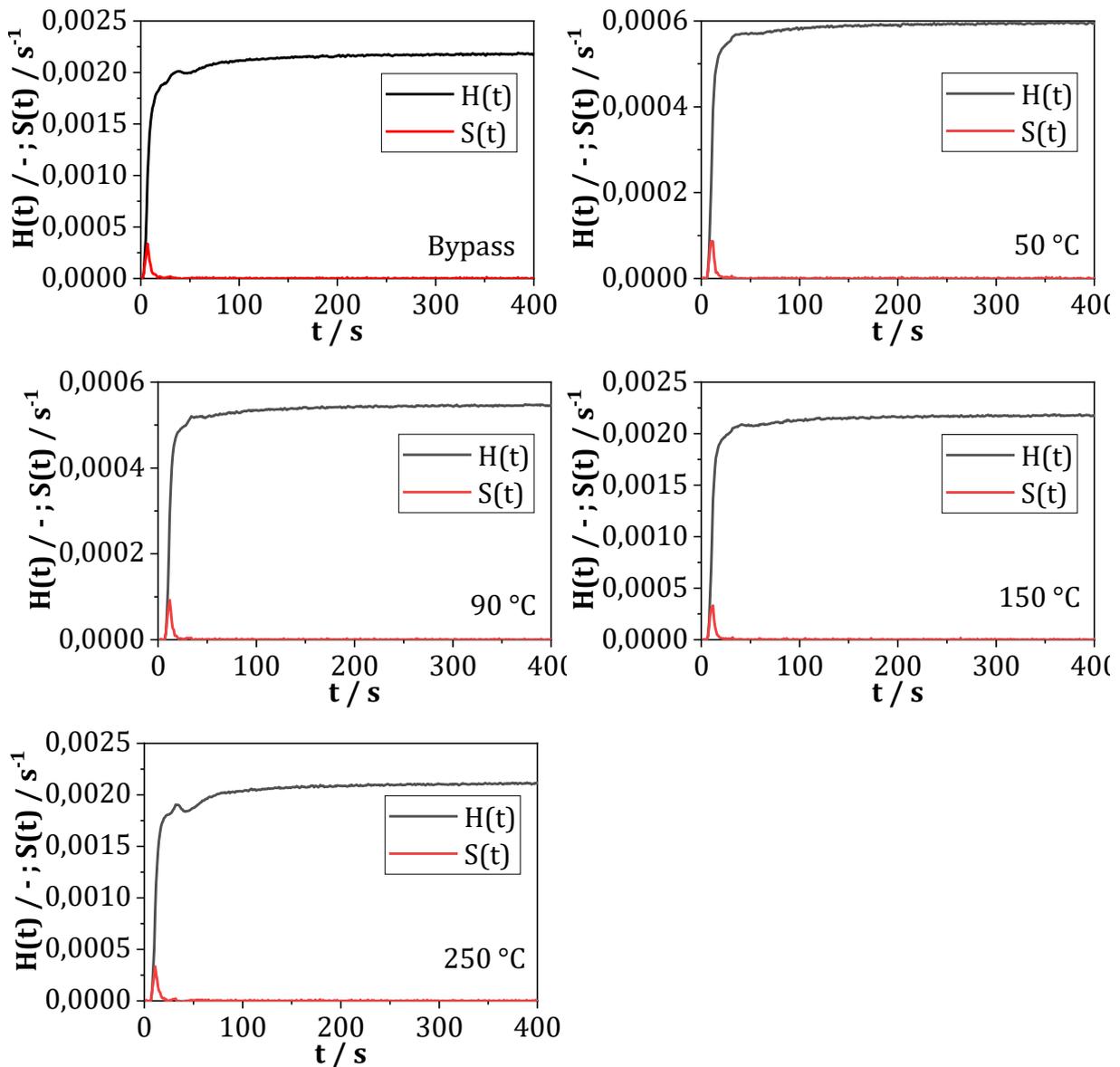


**Abb. A: Aufgezeichneten Traceranteile während der VWZ-Messungen in der TPD-Anlage bei verschiedenen Temperaturen über eine SiC-Schüttung bei einem Fluss von 500 ml/min (i. N.).**

Aus den Messdaten wird mit Gl. A die Häufigkeitsfunktion  $H(t)$  und mit Gl. B die jeweilige Summenfunktion  $S(t)$  bestimmt. Die Integrale werden mit Hilfe der Simpson-Regel ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Abb. B zusammengefasst.

$$H(t) = \frac{y_i(t)}{\int y(t) \cdot dt} \quad \text{Gl. A}$$

$$S(t) = \frac{\Delta H(t)}{\Delta t} \quad \text{Gl. B}$$



**Abb. B: Häufigkeits- und Summenfunktionen in der TPD-Anlage bei verschiedenen Temperaturen über eine SiC-Schüttung bei einem Fluss von 500 ml/min (i. N.).**

Aus den ermittelten Häufigkeitsfunktionen wird die mittlere hydrodynamische Verweilzeit  $\bar{t}$  nach Gl. C bestimmt. Die Varianz  $\sigma^2$  der bestimmten Verteilungen ergibt sich nach Gl. D mit Hilfe der zuvor bestimmten mittleren hydrodynamischen Verweilzeit.

$$\bar{t} = \int t \cdot H(t) dt \quad \text{Gl. C}$$

$$\sigma^2 = \int (t - \bar{t})^2 \cdot H(t) dt \quad \text{Gl. D}$$

Mit den auf diese Weise bestimmten Kenngrößen kann anhand des Zellenmodells nach Gl. E eine äquivalente Stufenzahl bestimmt werden, welche die Anzahl an jeweils gleichgroßen CSTR-Einheiten repräsentiert, die in Reihe geschaltet das gleiche VWZ-Verhalten wie das untersuchte System aufweisen.

$$N = \frac{\bar{t}^2}{\sigma^2} \quad \text{Gl. E}$$

Die ermittelten mittleren hydrodynamischen Verweilzeiten, die Varianz und die sich ergebenden äquivalenten Stufenzahlen sind in Tab. A für die in Abb. A dargestellten VWZ-Versuche zusammengefasst.

**Tab. A: Berechnete mittlere hydrodynamische Verweilzeit, Varianz und äquivalente Stufenzahl nach dem Zellenmodell der verwendeten TPD-Anlage bei verschiedenen Temperaturen über eine SiC-Schüttung bei einem Fluss von 500 ml/min (i. N.).**

Versuchspunkt	$\bar{t} / \text{s}$ <sup>a)</sup>	$\sigma^2 / \text{s}^2$ <sup>b)</sup>	N <sup>c)</sup>
Bypass	245,3	17974,5	3,4
50 °C	296,2	26428,1	3,3
90 °C	322,6	31327,8	3,3
150 °C	246,2	17869,0	3,4
250 °C	257,9	19184,9	3,5

a) Nach Gl. C

b) Nach Gl. D

c) Nach Gl. E

Das VWZ-Verhalten der TPD-Anlage kann somit in guter Näherung mit dem eines idealen Rührkessels beschrieben werden. Weiterhin lässt sich kein signifikanter Einfluss der Temperatur auf die VWZ-Verteilung in der Anlage feststellen. Zudem zeigt sich, dass das VWZ-Verhalten bei der untersuchten Schüttungslänge hauptsächlich von der Messküvette des NDIR-Spektrometers bestimmt wird.

## B. Fehlerbetrachtung zur Gasanalytik

Eine Messgröße ist prinzipiell fehlerbehaftet und wird von systematischen sowie zufälligen Fehlern beeinflusst. Als Quellen für zufällige Fehler muss die Messgenauigkeit des NDIR-Spektrometers mit  $\Delta y_{\text{Analytik}} = 1 \text{ vppm}$  (FTIR-Spektrometer:  $\Delta y_{\text{Analytik}} = 1,8 \text{ vppm}$ ) und die Regelgenauigkeit des eingesetzten Massendurchflussreglers genannt werden. Bei Letzteren kann davon ausgegangen werden, dass sich in Folge der stationären Dosierung während einer Messung die Abweichungen vom Sollwert im Mittel aufheben. Der zufällige Fehler entspricht demnach nur der Messgenauigkeit des verwendeten Spektrometers.

Systematische Fehlerquellen entstehen durch die Linearitätsabweichung des NDIR-Spektrometers ( $\Delta y_{\text{Linearität}} = 5 \text{ ppmv}$ ) und die Unsicherheit der Volumenanteile  $\Delta y_{\text{Gas}}$  des eingesetzten  $\text{NH}_3$ -Kalibriergases, welche mit  $18 \text{ ppmv}$  angegeben wird. Im Falle der quantitativen Messung von Gasen mittels FRTIR-Spektroskopie, wird  $\Delta y_{\text{Gas}}$  vernachlässigt, da die Kalibrierung des FTIR-Spektrometers intern über Spektren-Bibliotheken erfolgt. Somit verbleibt nur der Fehler der Linearität, welcher ebenfalls  $5 \text{ vppm}$  beträgt. Zur Bestimmung des systematischen Fehlers wird unter der Annahme, dass sich beide Fehler zum Teil gegenseitig aufheben, die euklidische Norm (Gl. F) aus beiden Fehlerbeiträgen gebildet [164].

$$\Delta y_{\text{systematisch}} = \sqrt{\Delta y_{\text{Gas}}^2 + \Delta y_{\text{Linearität}}^2} \quad \text{Gl. F}$$

Der Gesamtfehler der Messgröße setzt sich aus dem zufälligen und systematischen Fehler zusammen. Auch hier ist davon auszugehen, dass sich beide Anteile teilweise auslöschen. Daher wird der Gesamtfehler auf analoge Weise (Gl. G) wie der systematische Fehler berechnet [164].

$$\Delta y_{\text{Gesamt}} = \sqrt{\Delta y_{\text{zufällig}}^2 + \Delta y_{\text{systematisch}}^2} \quad \text{Gl. G}$$

Ein relativer Fehler kann in Abhängigkeit des jeweiligen Volumenanteils nach Gl. H berechnet werden.

$$\Delta y_{\text{rel}} = \frac{\Delta y_{\text{Gesamt}}}{y} \cdot 100 \% \quad \text{Gl. H}$$

Die resultierenden Werte der einzelnen Fehler sind für die verwendeten NDIR- und FTIR-Spektrometer in Tab. B zusammengefasst.

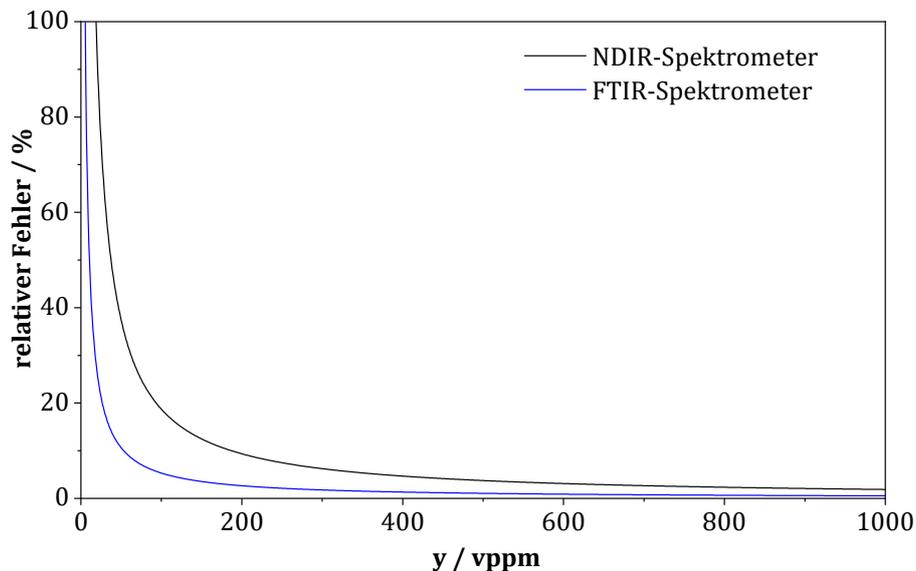
**Tab. B: Übersicht der einzelnen Fehler für die eingesetzten IR-Spektrometer.**

Fehler	NDIR-Spektrometer	FTIR-Spektrometer
$\Delta y_{\text{Analytik}} = \Delta y_{\text{zufällig}}$	1 vppm	1,8 vppm
$\Delta y_{\text{Linearität}}$		5 vppm
$\Delta y_{\text{Gas}}$	18 vppm	0 vppm
$\Delta y_{\text{systematisch}}^*$	18,7 vppm	5 vppm
$\Delta y_{\text{gesamt}}^{**}$	18,7 vppm	5,3 vppm

\* nach Gl. F

\*\* nach Gl. G

In Abb. C ist der Verlauf für den relativen Fehler für die beiden betrachteten Spektrometer dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist dabei nur der Wertebereich von 0 bis 100 % gezeigt.



**Abb. C: relative Fehler der verwendeten IR-Spektrometer in Abhängigkeit des gemessenen Gasanteils.**

Abbildungen

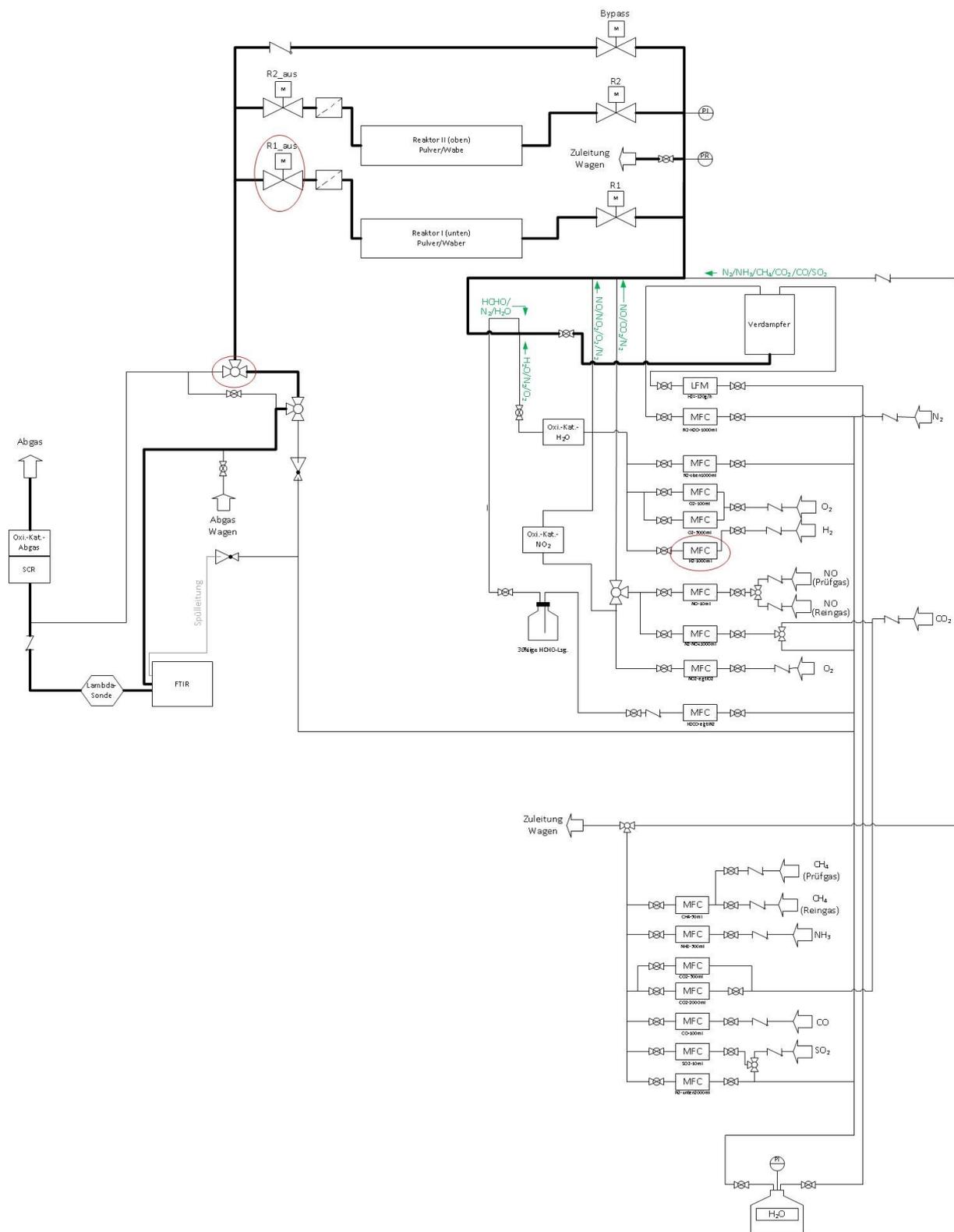
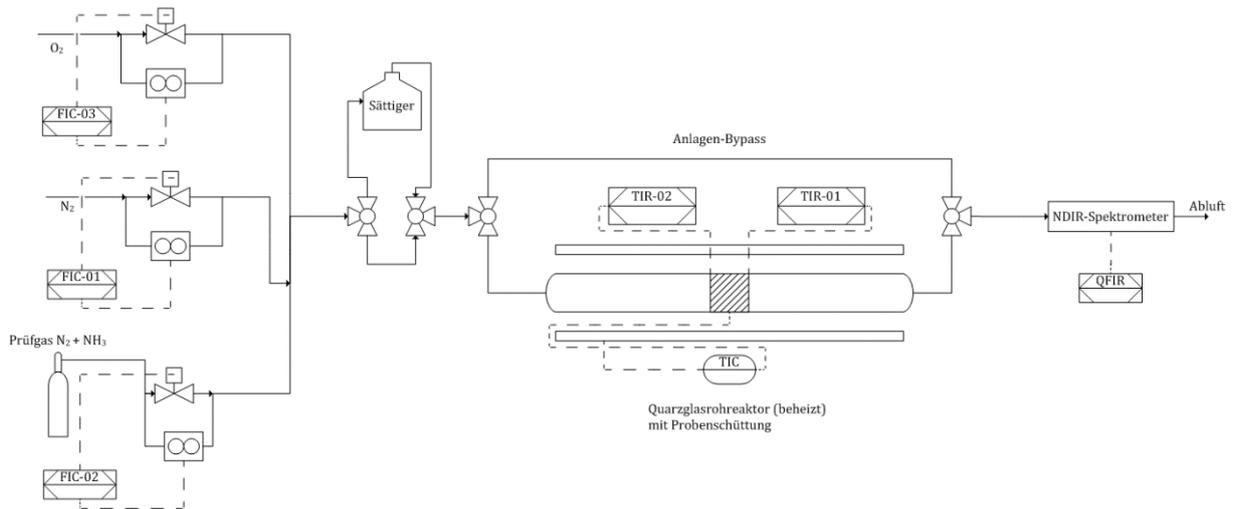
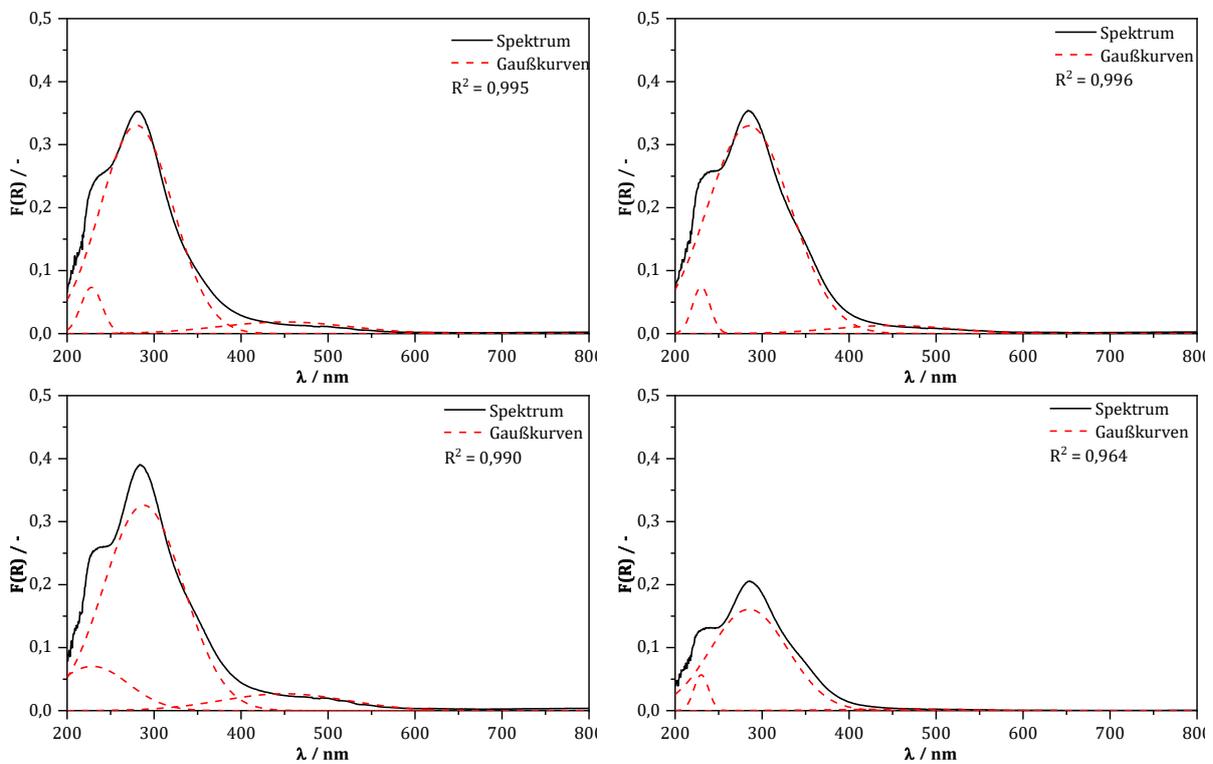


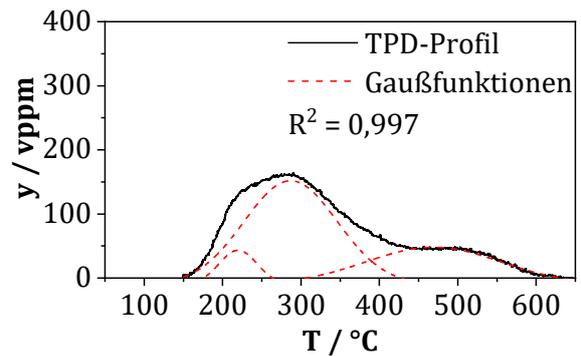
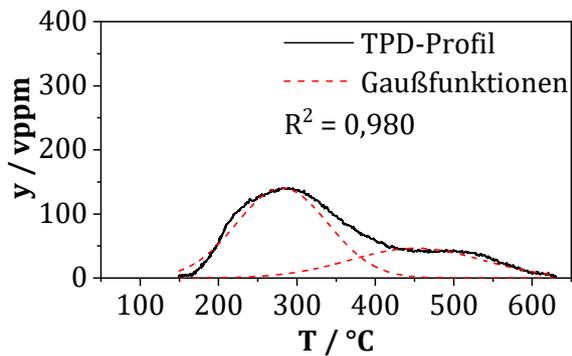
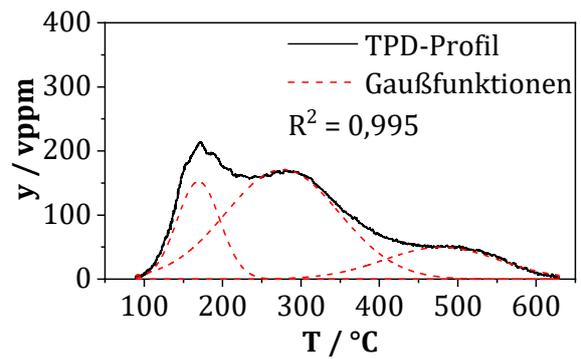
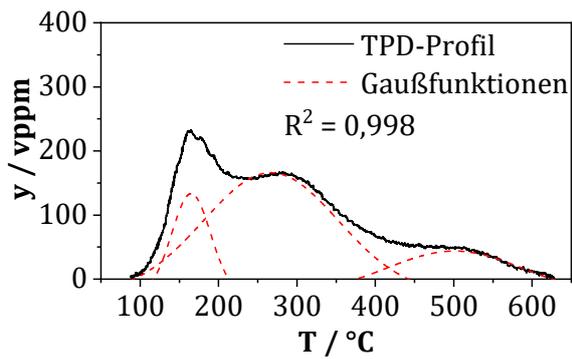
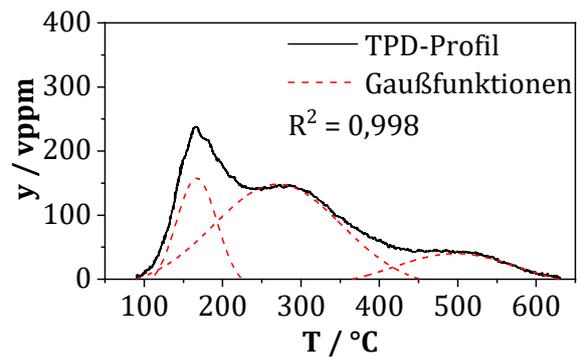
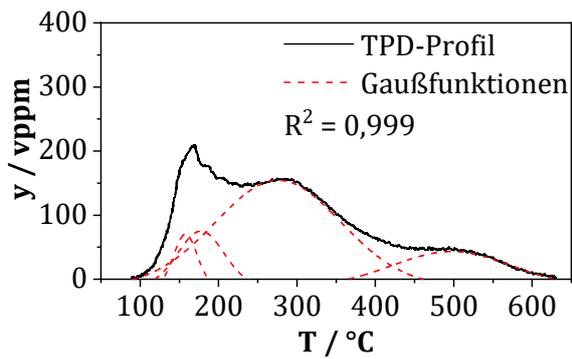
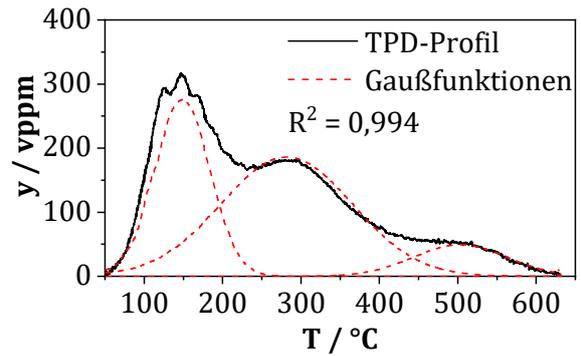
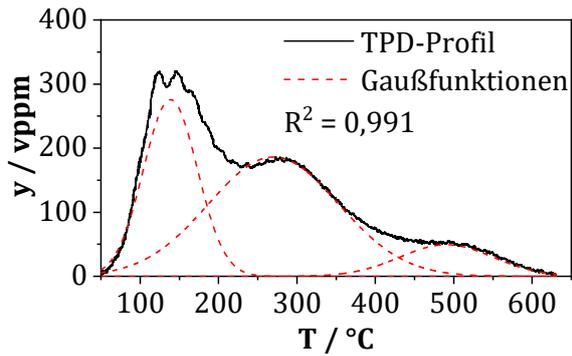
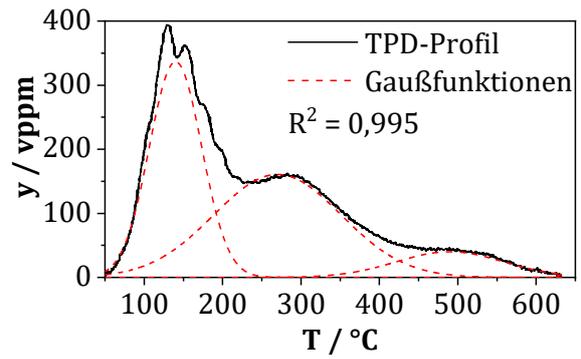
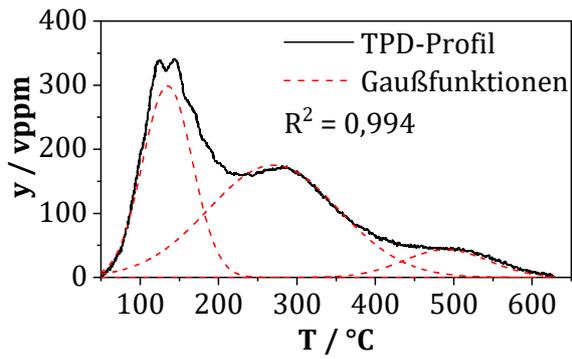
Abb. D: Fließbild des verwendeten SCR-Teststands.

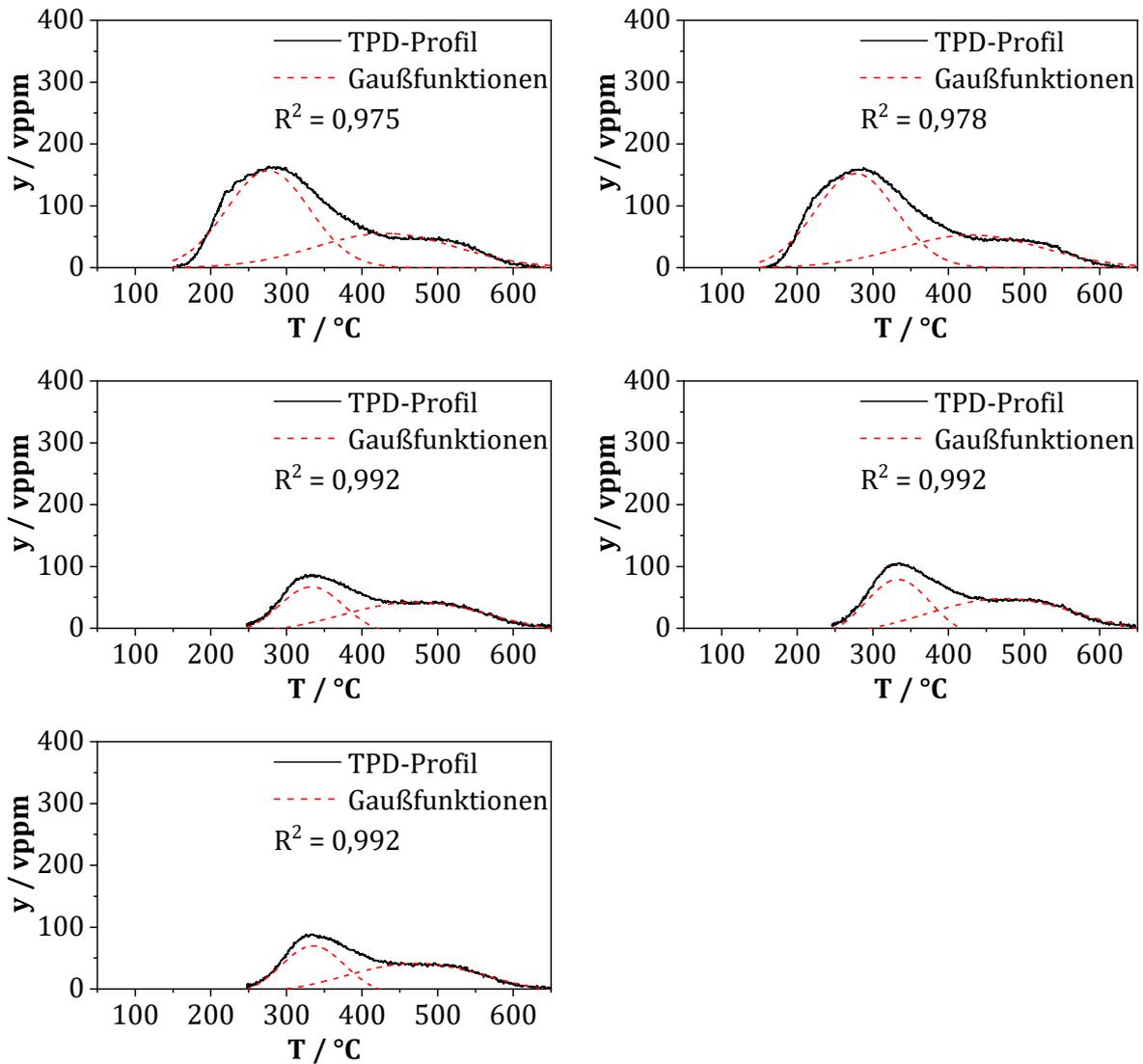


**Abb. E: Fließbild der verwendeten NH<sub>3</sub>-TPD-Laboranlage mit eingezeichneten Messstellen.**

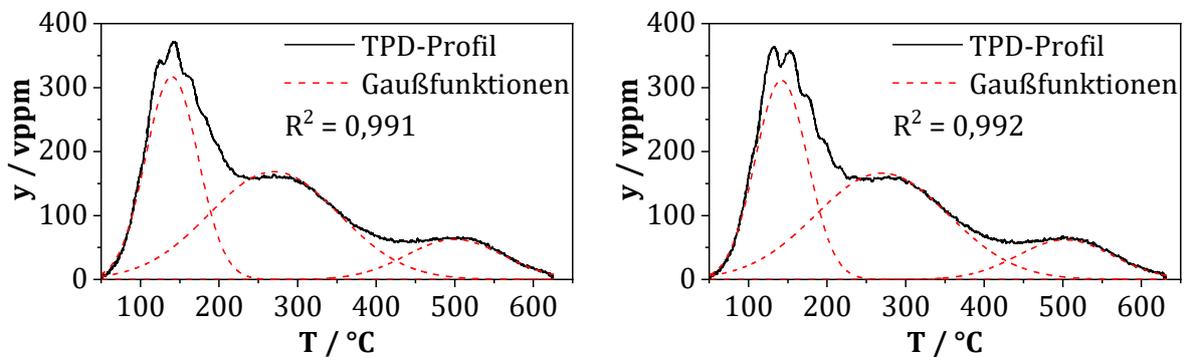


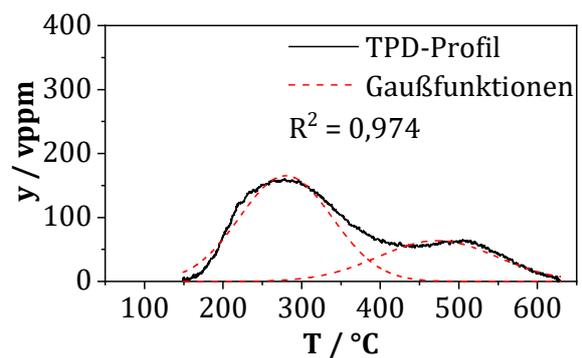
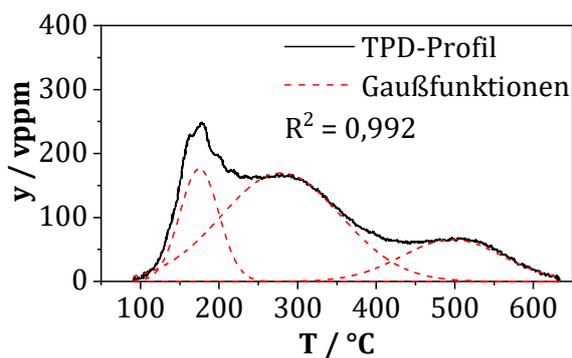
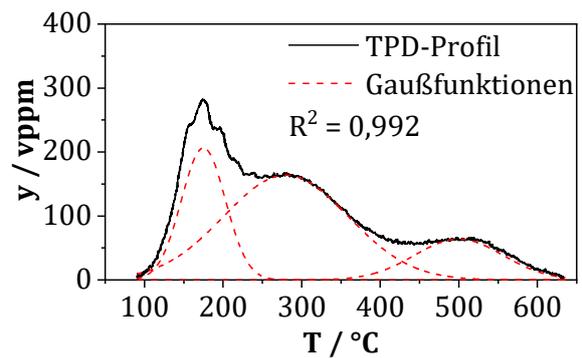
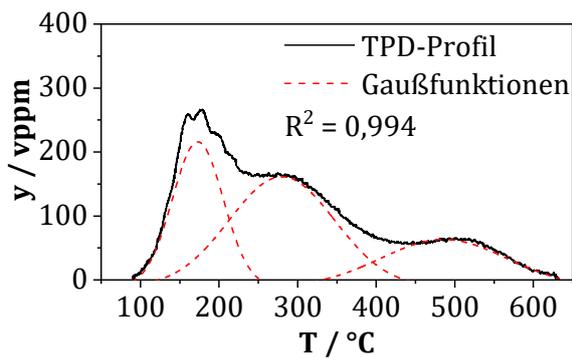
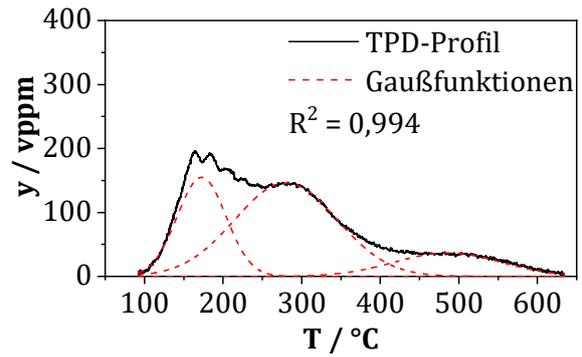
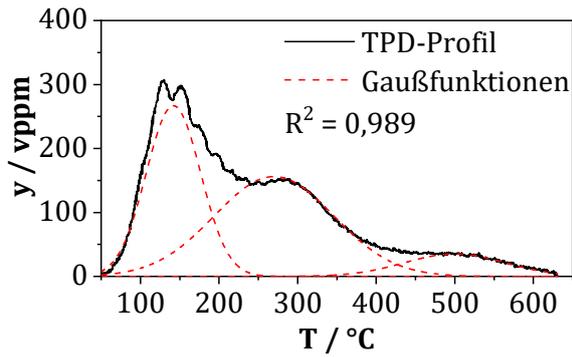
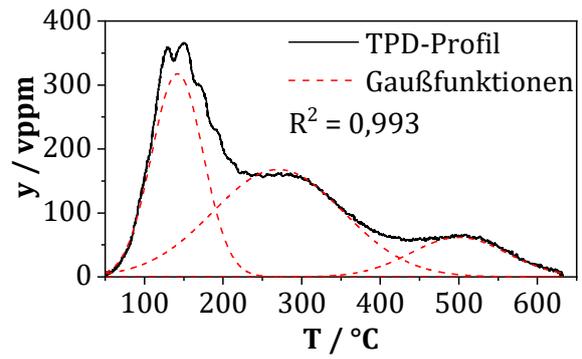
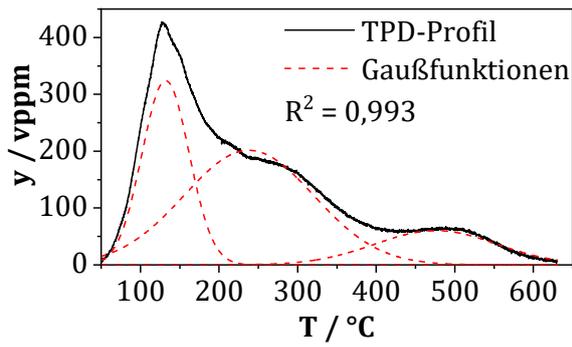
**Abb. F: DRUV/Vis-Spektren der restlichen Chargen von Fe/HBEA unter Ex-situ-Bedingungen mit angepassten Gaußkurven und dem DRUV/Vis-Spektrum des HBEA-12,5-Zeoliths als Referenzspektrum.**

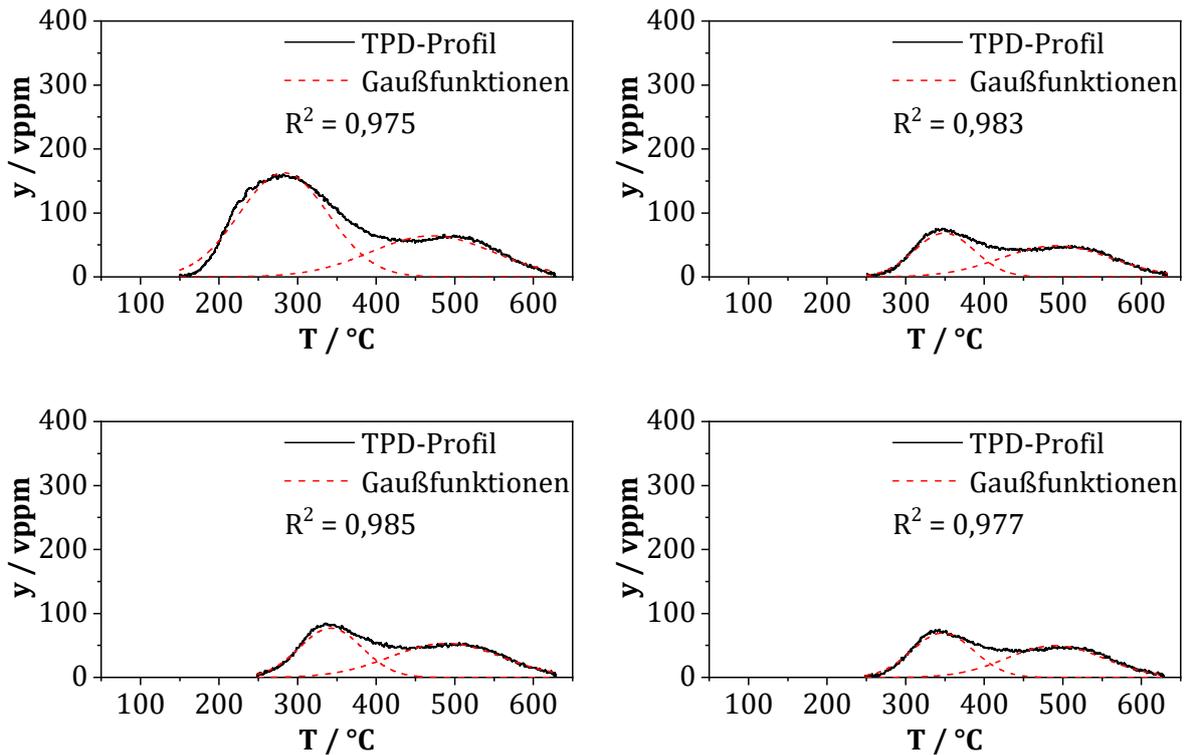




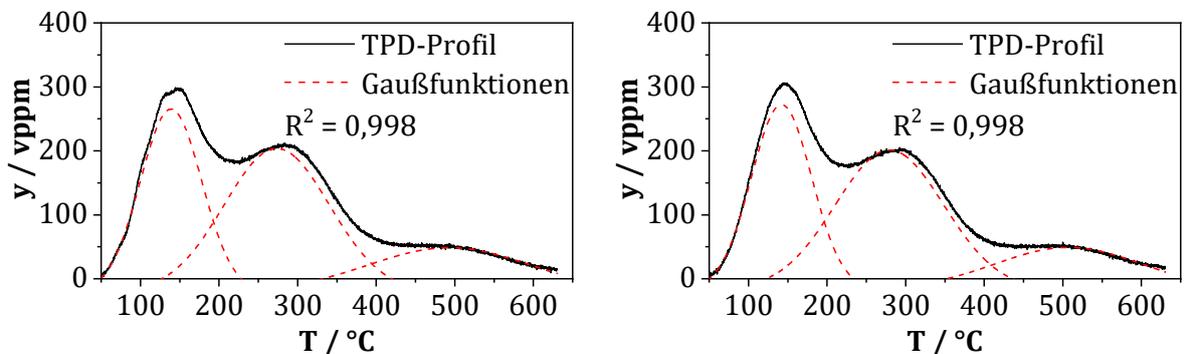
**Abb. G: NH<sub>3</sub>-TPD-Spektren des Fe/HBEA-Katalysators und mittels Dekonvolution erhaltene Gaußfunktionen nach NH<sub>3</sub>-Sättigung bei verschiedenen Temperaturen. Die Proben (200 mg) wurden einem Gasgemisch von 1000 vppm NH<sub>3</sub> und N<sub>2</sub> (Rest) ausgesetzt, gefolgt von einer Spülung mit N<sub>2</sub>. TPD-Bedingungen:  $\dot{V}$  = 500 ml/min (i. N.),  $\beta$  = 10 K/min.**



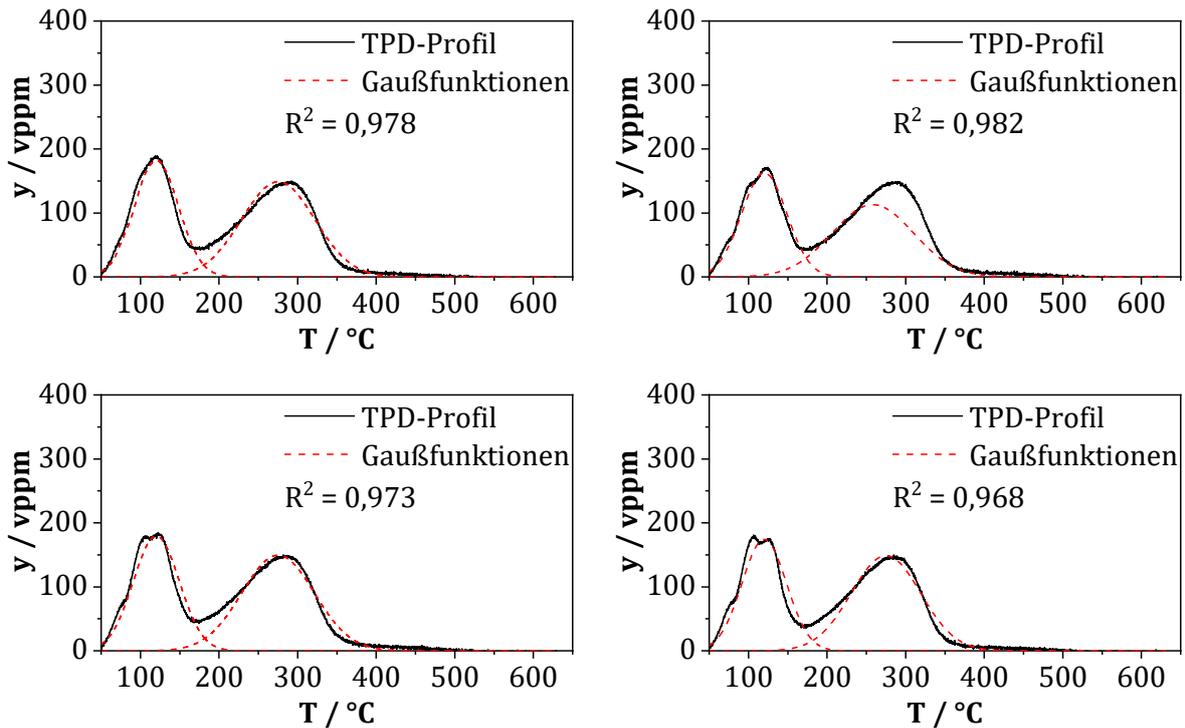




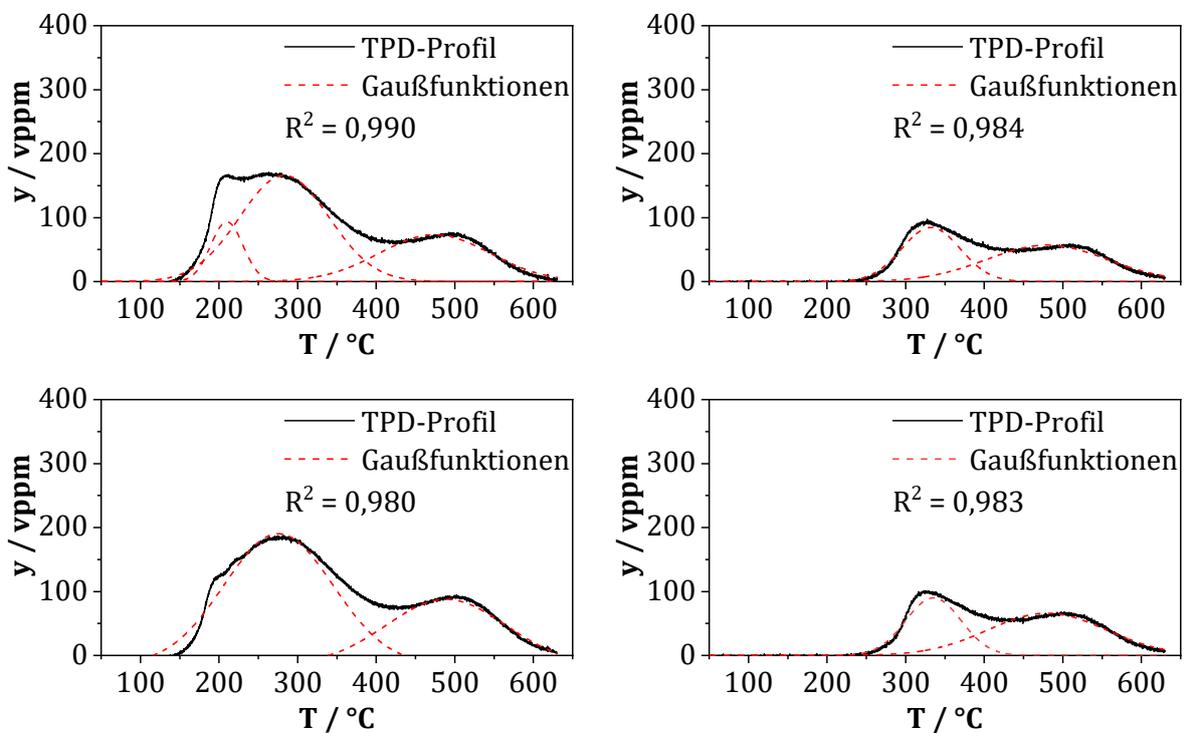
**Abb. H:** NH<sub>3</sub>-TPD-Spektren des HBEA-12,5-Zeoliths und mittels Dekonvolution erhaltene Gaußfunktionen nach NH<sub>3</sub>-Sättigung bei verschiedenen Temperaturen. Die Proben (200 mg) wurden einem Gasmisch von 1000 vppm NH<sub>3</sub> und N<sub>2</sub> (Rest) ausgesetzt, gefolgt von einer Spülung mit N<sub>2</sub>. TPD-Bedingungen:  $\dot{V} = 500$  ml/min (i. N.),  $\beta = 10$  K/min.

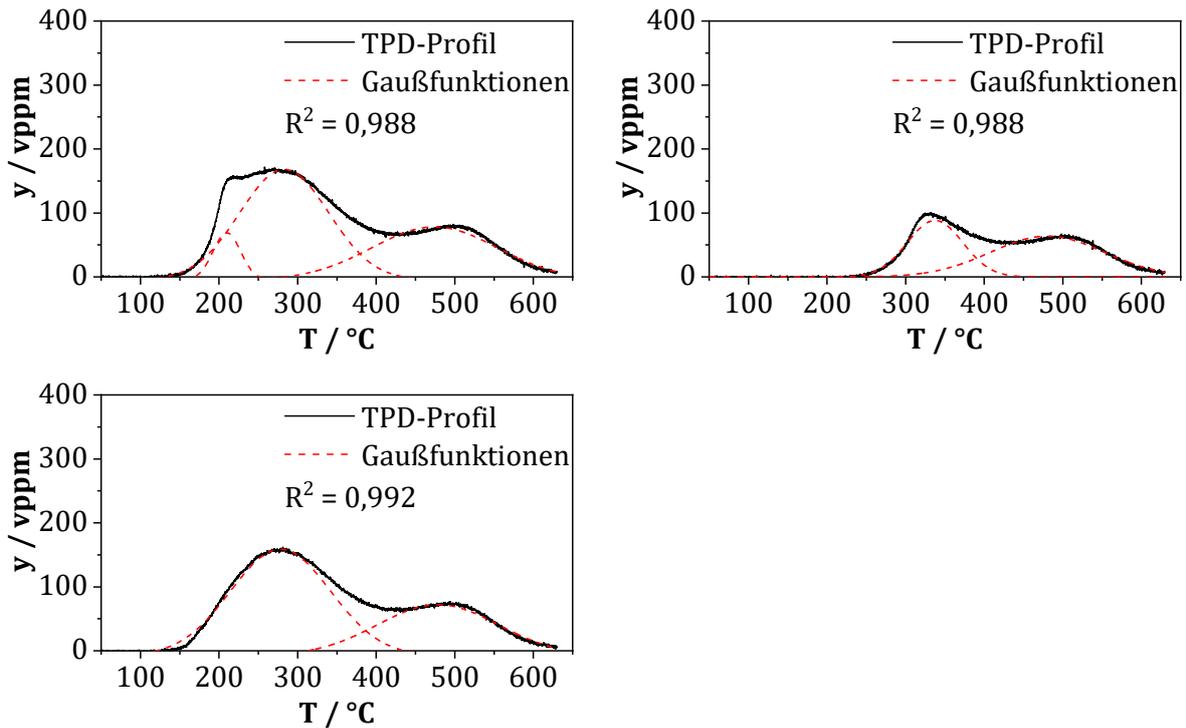


**Abb. I:** NH<sub>3</sub>-TPD-Spektren des HBEA-17,5-Zeoliths und mittels Dekonvolution erhaltene Gaußfunktionen nach NH<sub>3</sub>-Sättigung bei verschiedenen Temperaturen. Die Proben (200 mg) wurden einem Gasmisch von 1000 vppm NH<sub>3</sub> und N<sub>2</sub> (Rest) ausgesetzt, gefolgt von einer Spülung mit N<sub>2</sub>. TPD-Bedingungen:  $\dot{V} = 500$  ml/min (i. N.),  $\beta = 10$  K/min.

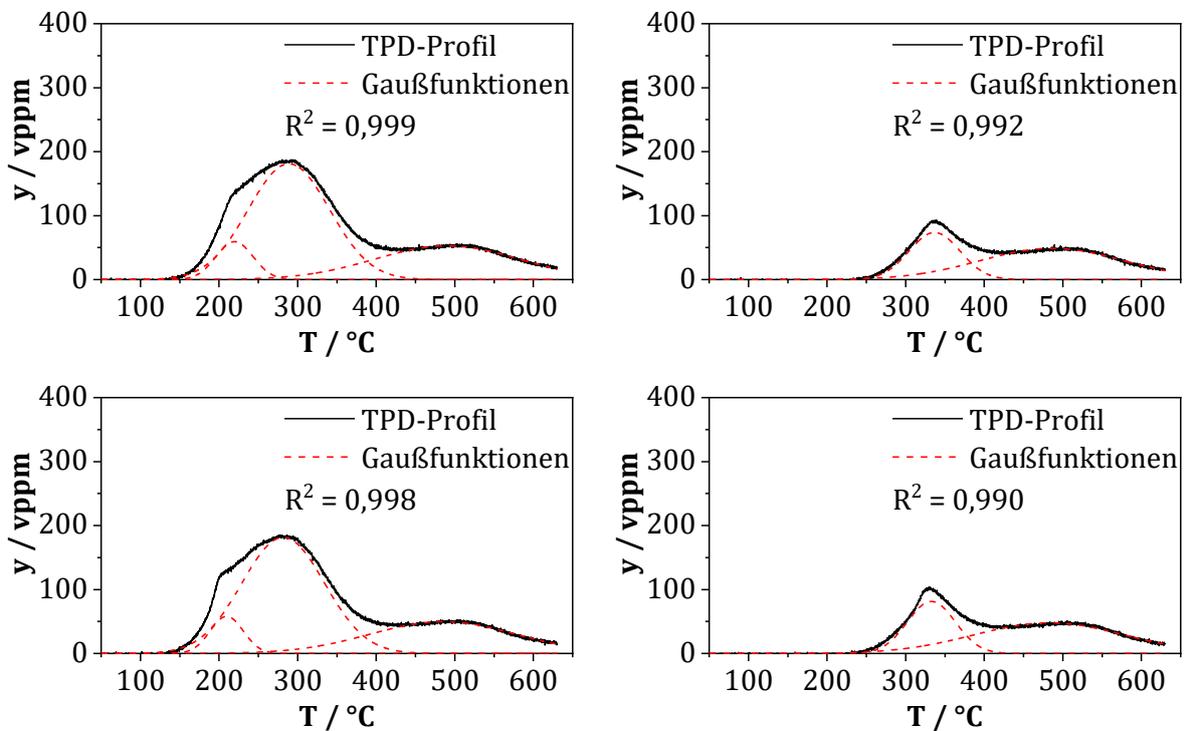


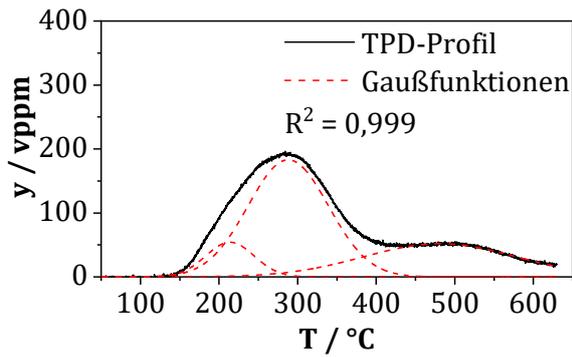
**Abb. J:** NH<sub>3</sub>-TPD-Spektren des HBEA-75-Zeoliths und mittels Dekonvolution erhaltene Gaußfunktionen nach NH<sub>3</sub>-Sättigung bei verschiedenen Temperaturen. Die Proben (200 mg) wurden einem Gasmisch von 1000 vppm NH<sub>3</sub> und N<sub>2</sub> (Rest) ausgesetzt, gefolgt von einer Spülung mit N<sub>2</sub>. TPD-Bedingungen:  $\dot{V} = 500$  ml/min (i. N.),  $\beta = 10$  K/min.



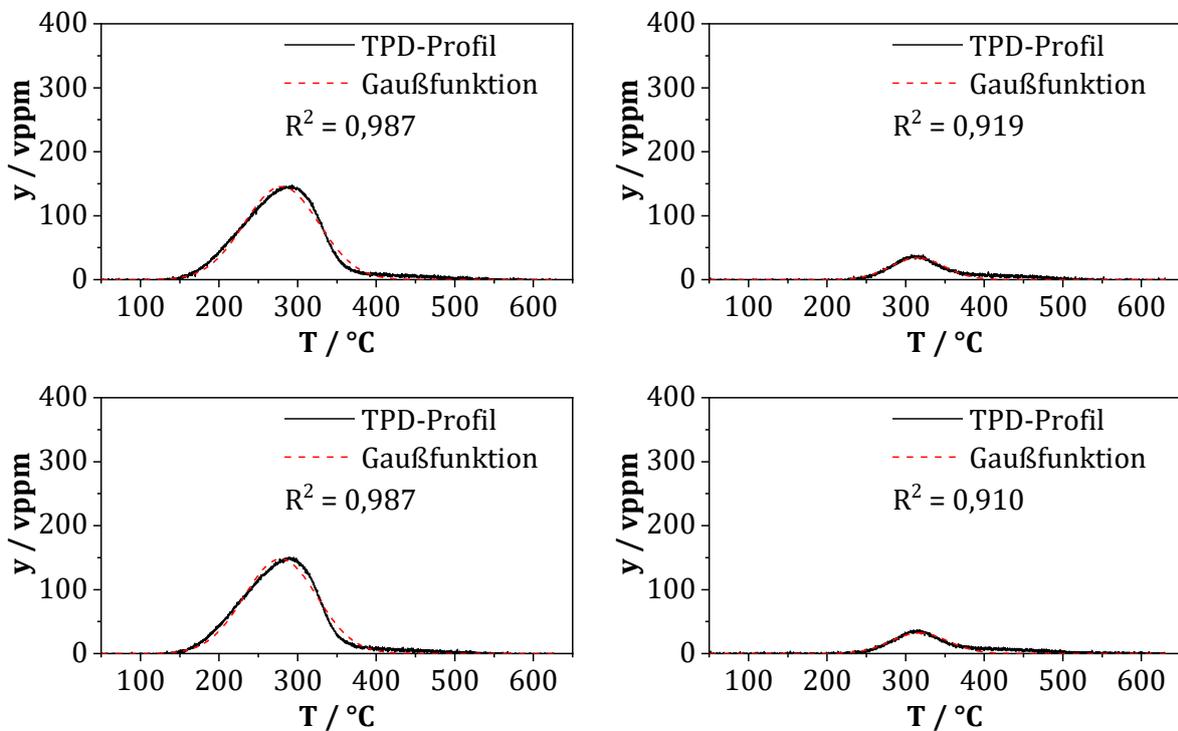


**Abb. K: NH<sub>3</sub>-TPD-Profile und mittels Dekonvolution erhaltene Gaußfunktionen des HBEA-12,5-Zeoliths nach NH<sub>3</sub>-Behandlung mit 1000 vppm NH<sub>3</sub> und N<sub>2</sub> (Rest) bei 150 °C (links) und 250 °C (rechts), gefolgt von einer Spülung mit N<sub>2</sub> und anschließender Abkühlung auf 50 °C. TPD-Bedingungen: m = 200 mg,  $\dot{V}$  = 500 ml/min (i. N.),  $\beta$  = 10 K/min.**





**Abb. L:**  $\text{NH}_3$ -TPD-Profile und mittels Dekonvolution erhaltene Gaußfunktionen des HBEA-17,5-Zeoliths nach  $\text{NH}_3$ -Behandlung mit 1000 vppm  $\text{NH}_3$  und  $\text{N}_2$  (Rest) bei 150 °C (links) und 250 °C (rechts), gefolgt von einer Spülung mit  $\text{N}_2$  und anschließender Abkühlung auf 50 °C. TPD-Bedingungen:  $m = 200 \text{ mg}$ ,  $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$  (i. N.),  $\beta = 10 \text{ K/min}$ .



**Abb. M:**  $\text{NH}_3$ -TPD-Profile und mittels Dekonvolution erhaltene Gaußfunktionen des HBEA-75-Zeoliths nach  $\text{NH}_3$ -Behandlung mit 1000 vppm  $\text{NH}_3$  und  $\text{N}_2$  (Rest) bei 150 °C (links) und 250 °C (rechts), gefolgt von einer Spülung mit  $\text{N}_2$  und anschließender Abkühlung auf 50 °C. TPD-Bedingungen:  $m = 200 \text{ mg}$ ,  $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$  (i. N.),  $\beta = 10 \text{ K/min}$ .

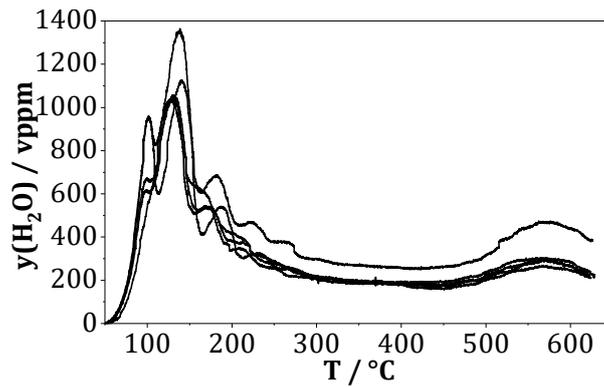


Abb. N:  $\text{H}_2\text{O}$ -TPD-Spektren von Fe/HBEA nach zwei bis drei Stunden Spülphase. Die Proben wurden bei 50 °C mit etwa 2,7 Vol.-% Wasser ( $\text{N}_2$  Rest) behandelt. TPD-Bedingungen:  $m = 200 \text{ mg}$ ,  $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$  (i. N.),  $\beta = 10 \text{ K/min}$ .

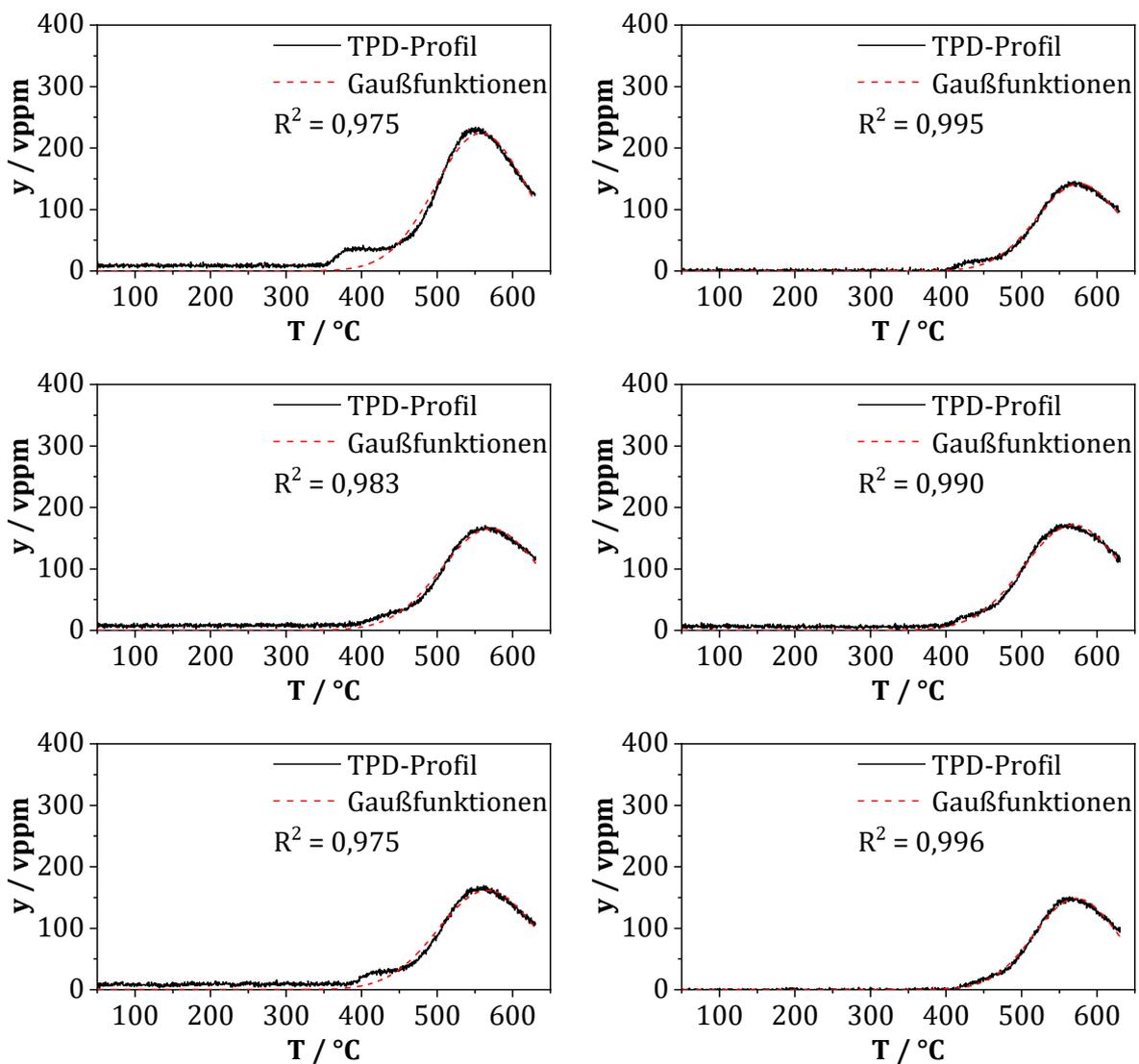
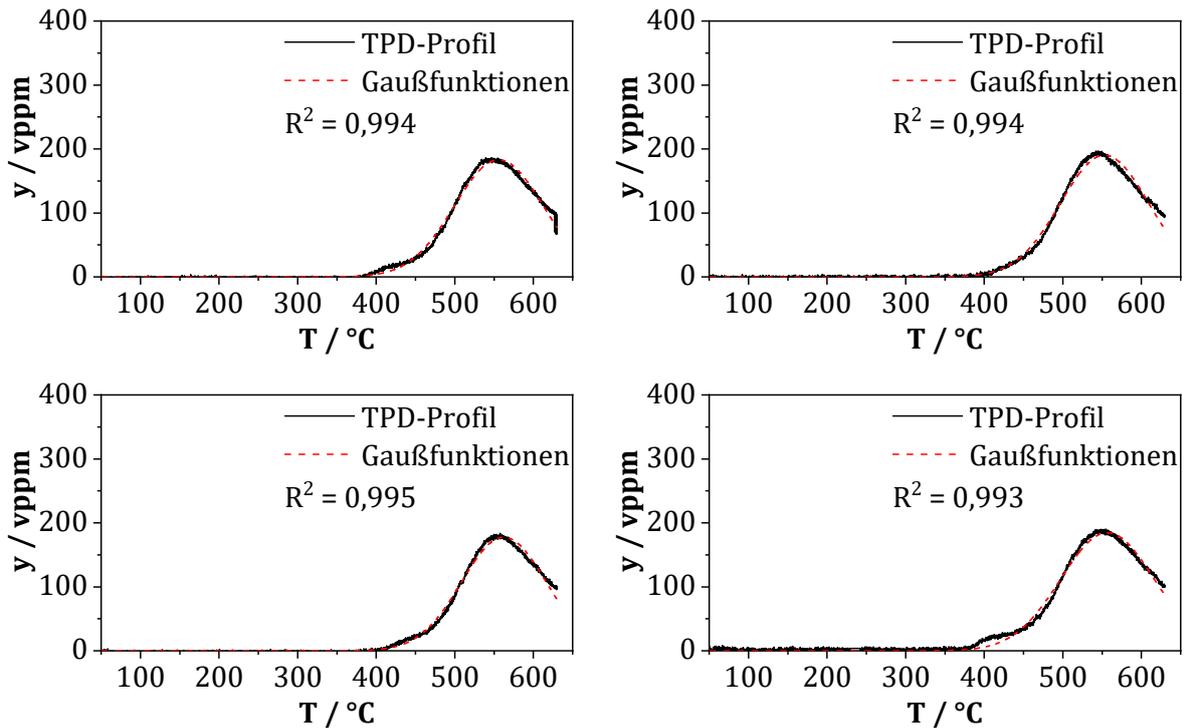
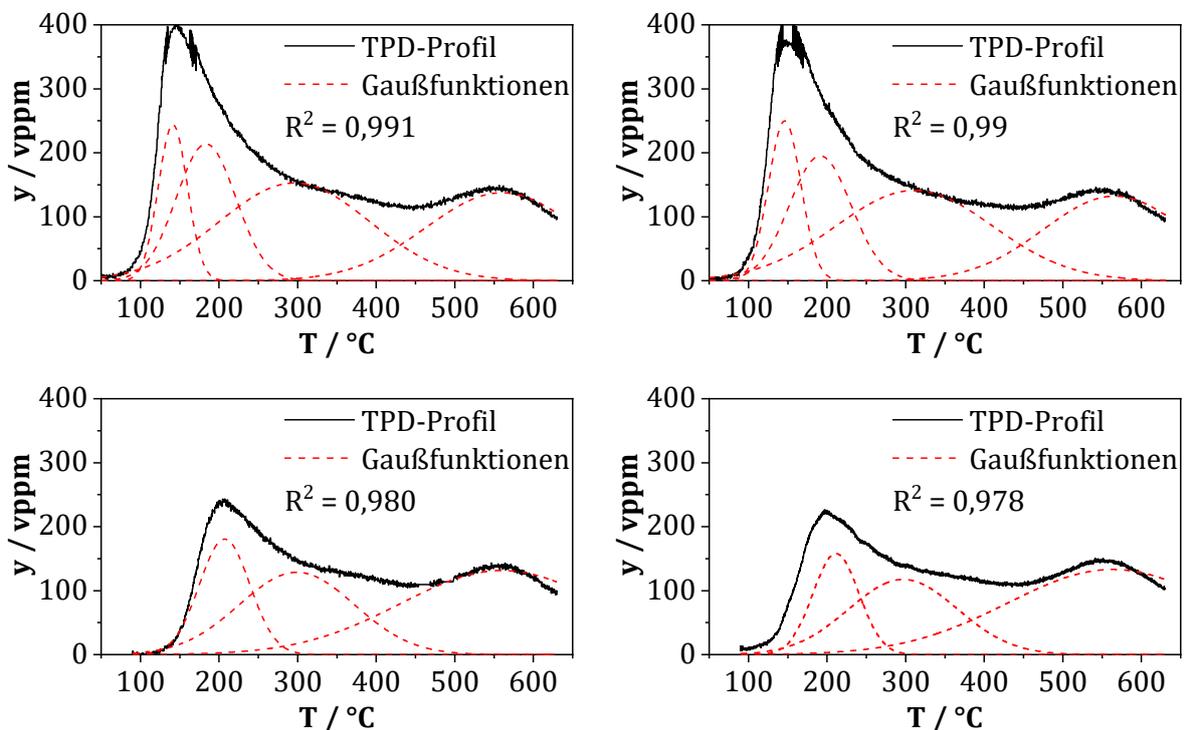
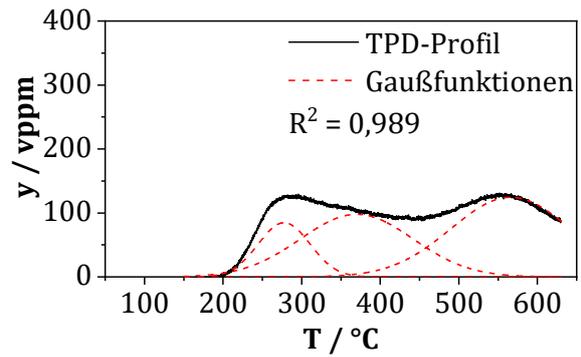
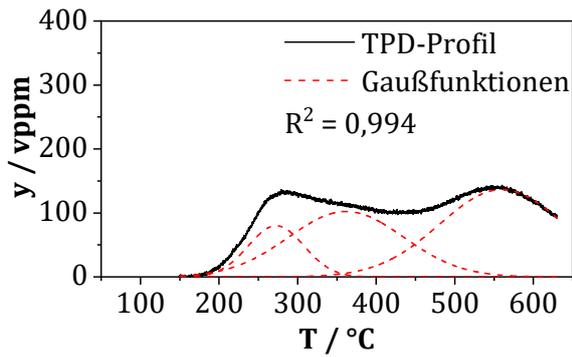


Abb. O: TPD-Versuche ohne vorherige Sättigung mit einem Sondenmolekül mit den aus der Dekonvolution erhaltenen Gaußkurven des Fe/HBEA-Katalysators. TPD-Bedingungen:  $m = 200 \text{ mg}$ ,  $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$  (i. N.),  $\beta = 10 \text{ K/min}$ .

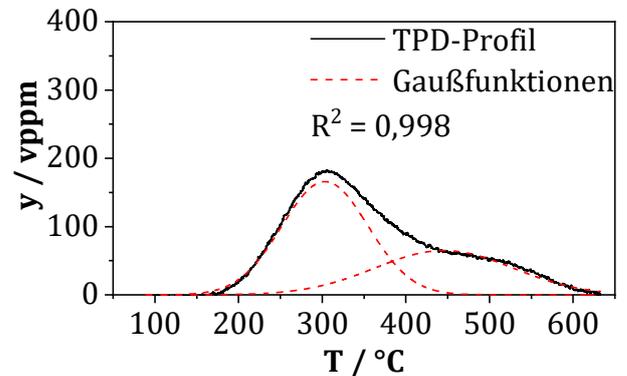
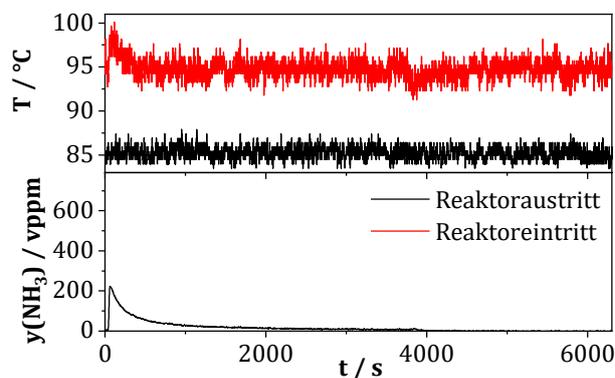
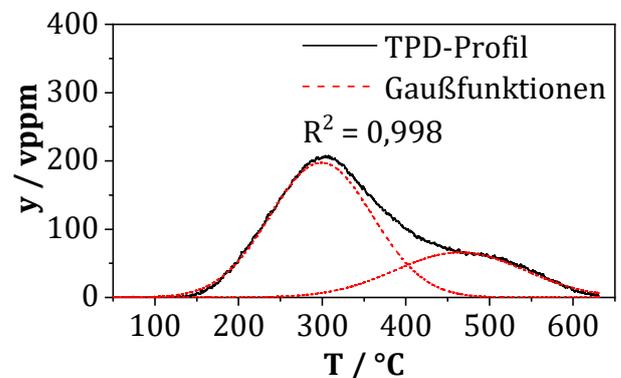
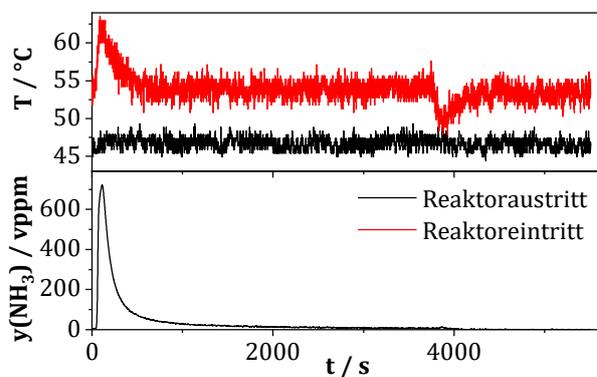
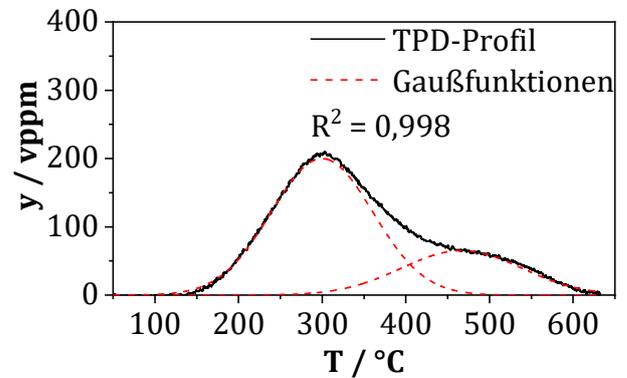
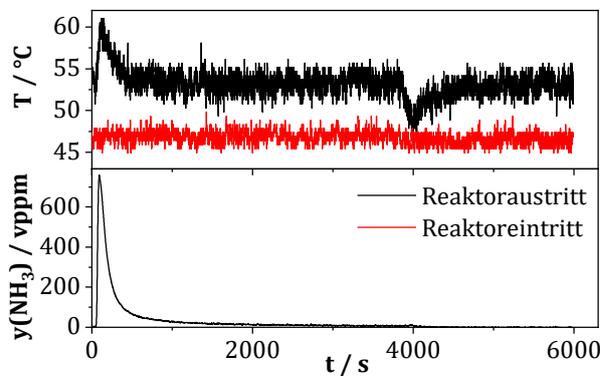


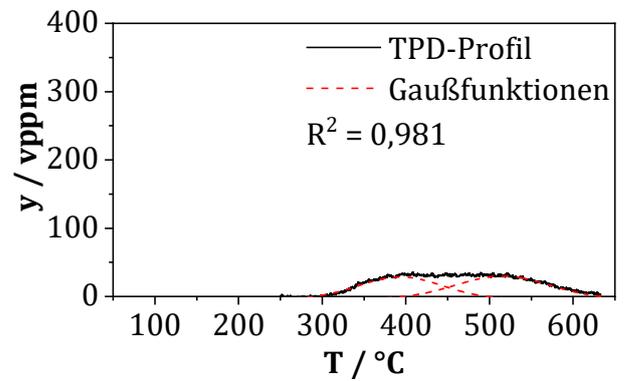
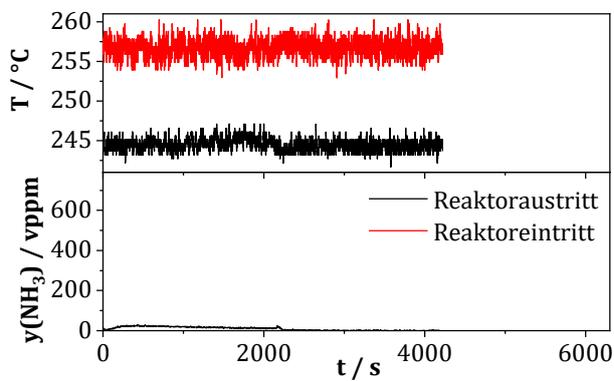
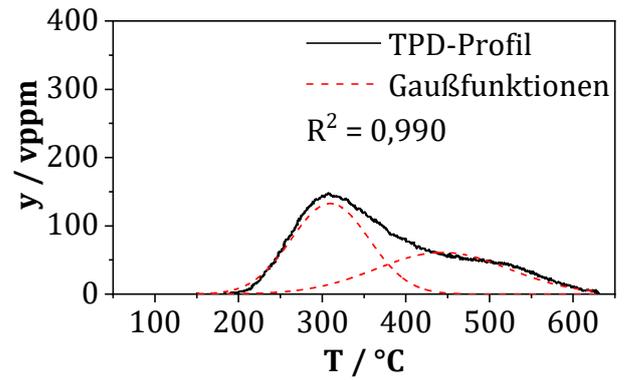
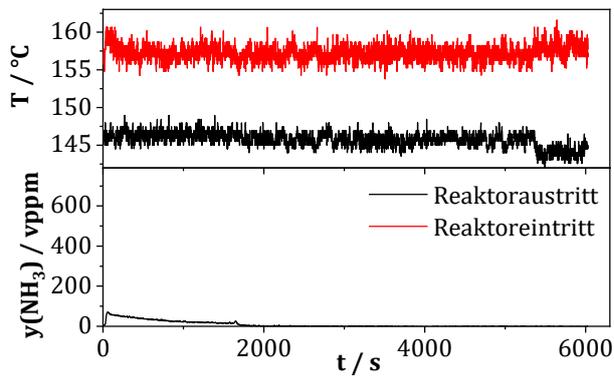
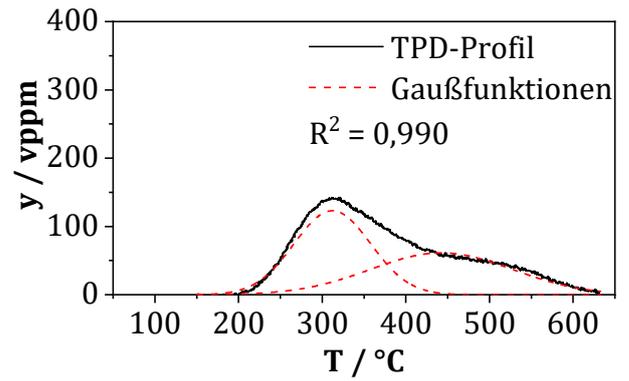
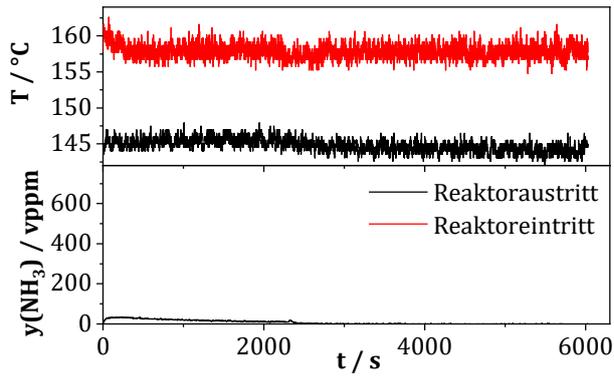
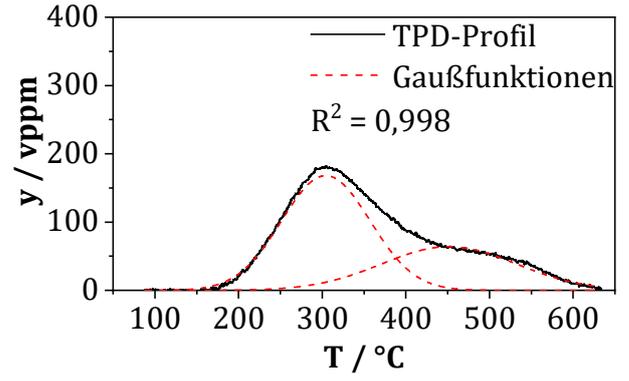
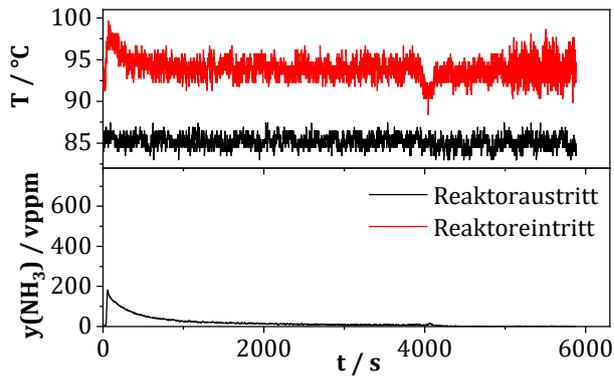
**Abb. P:** TPD-Versuche ohne vorherige Sättigung mit einem Sondenmolekül mit den aus der Dekonvolution erhaltenen Gaußkurven des HBEA-12,5-Zeoliths. TPD-Bedingungen:  $m = 200$  mg,  $\dot{V} = 500$  ml/min (i. N.),  $\beta = 10$  K/min.

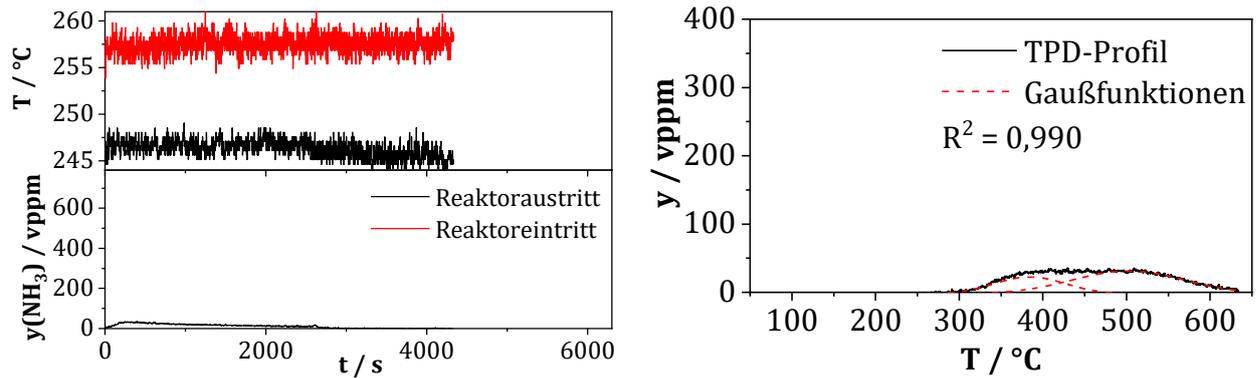




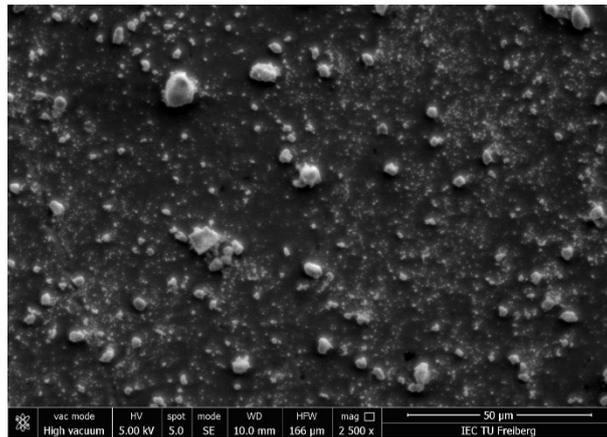
**Abb. Q:** Ergebnisse der  $\text{H}_2\text{O}$ -TPD-Profile mit den aus der Dekonvolution erhaltenen Gaußfunktionen des Fe/HBEA-Katalysators nach Wasserbehandlung bei 50 °C (oben), 90 °C (mitte) und 150 °C (unten) mit etwa 2,7 Vol.-% Wasser ( $\text{N}_2$  Rest), gefolgt von einer Spülung mit  $\text{N}_2$  für etwa drei bis vier Tage. TPD-Bedingungen:  $m = 200 \text{ mg}$ ,  $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$  (i. N.),  $\beta = 10 \text{ K/min}$ .



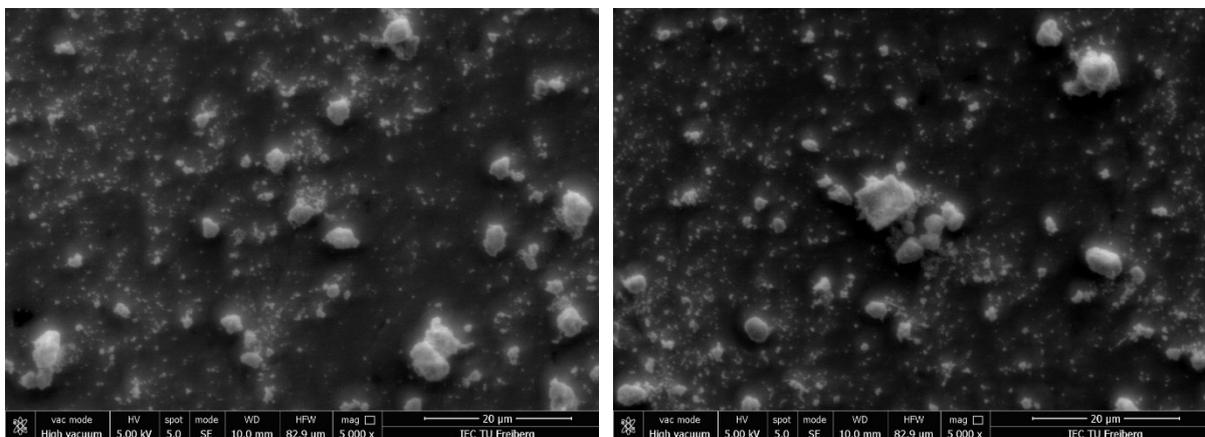




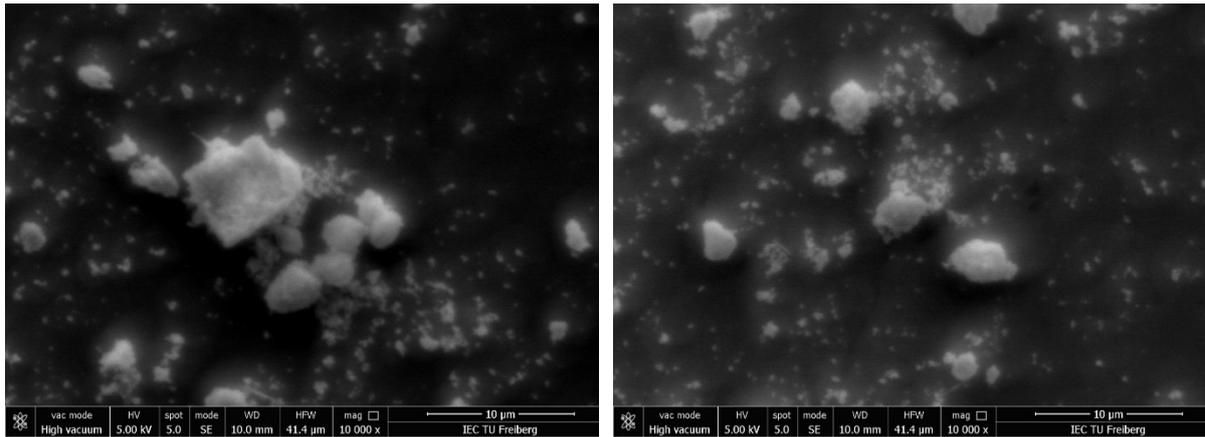
**Abb. R:** Ergebnisse nach  $\text{H}_2\text{O}$ -Sättigung des mit  $\text{NH}_3$  gesättigten Fe/HBEA-Katalysators bei verschiedenen Temperaturen mit anschließender Spülung (linke Seite) und TPD-Phase (rechte Seite) mit den aus der Dekonvolution erhaltenen Gaußkurven. Die Proben (200 mg) wurden einem Gasgemisch von 1000 vppm  $\text{NH}_3$  in  $\text{N}_2$  (Rest) ausgesetzt, gefolgt von  $\text{H}_2\text{O}$ -Behandlung mit etwa 2,7 Vol.-% Wasser ( $\text{N}_2$  Rest) sowie einer Spülung mit  $\text{N}_2$ . TPD-Bedingungen:  $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$  (i. N.),  $\beta = 10 \text{ K/min}$ .



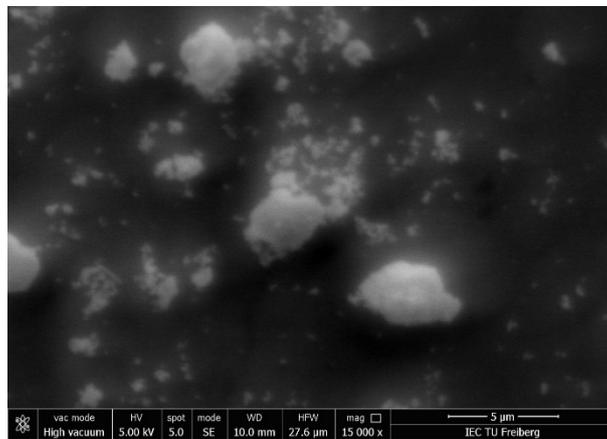
**Abb. S:** REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-12,5-Zeoliths in 2500-facher Vergrößerung.



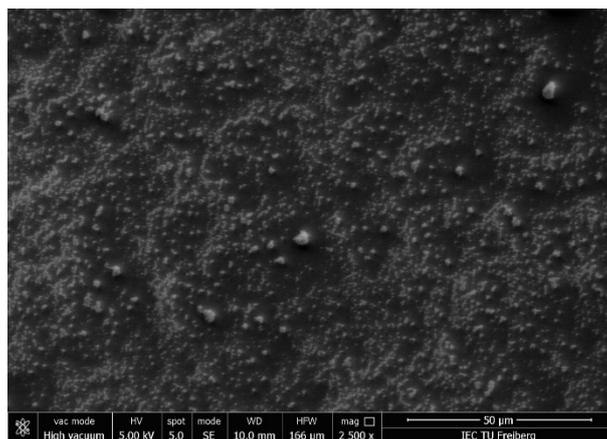
**Abb. T:** REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-12,5-Zeoliths in 5000-facher Vergrößerung.



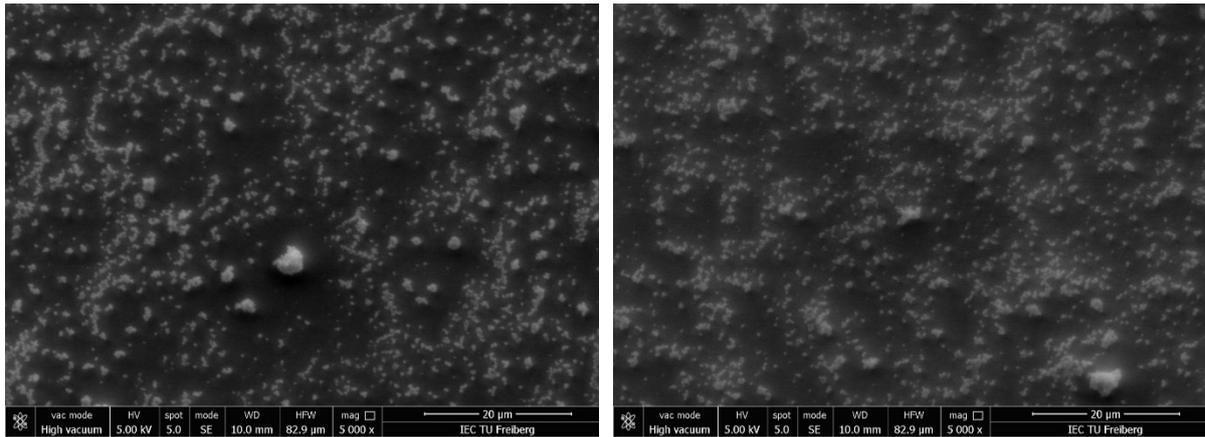
**Abb. U:** REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-12,5-Zeoliths in 10.000-facher Vergrößerung.



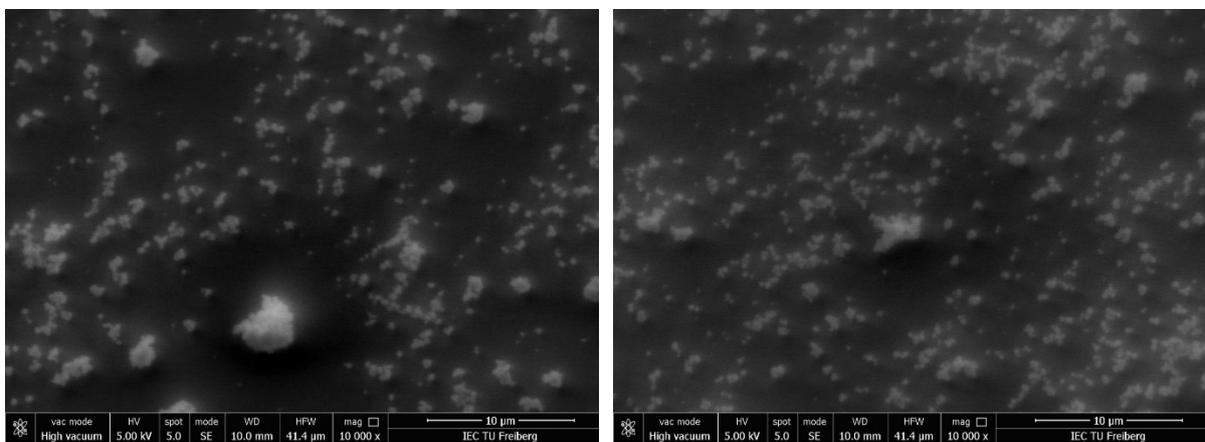
**Abb. V:** REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-12,5-Zeoliths in 15.000-facher Vergrößerung.



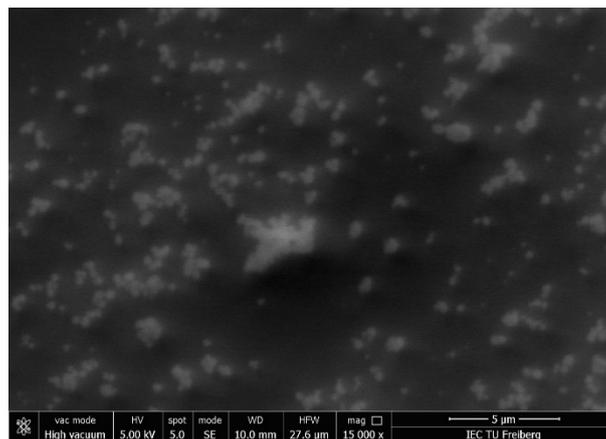
**Abb. W:** REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-17,5-Zeoliths in 2500-facher Vergrößerung.



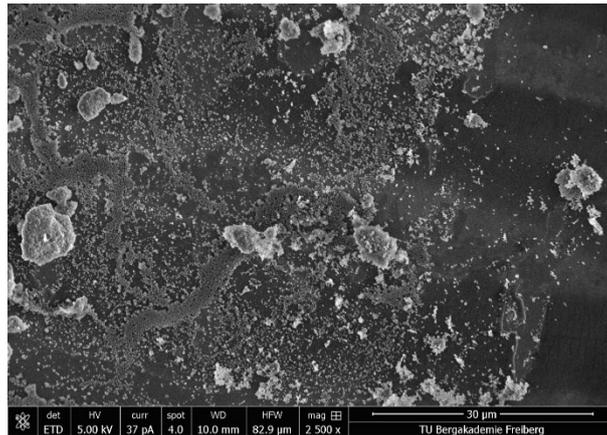
**Abb. X: REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-17,5-Zeoliths in 5000-facher Vergrößerung.**



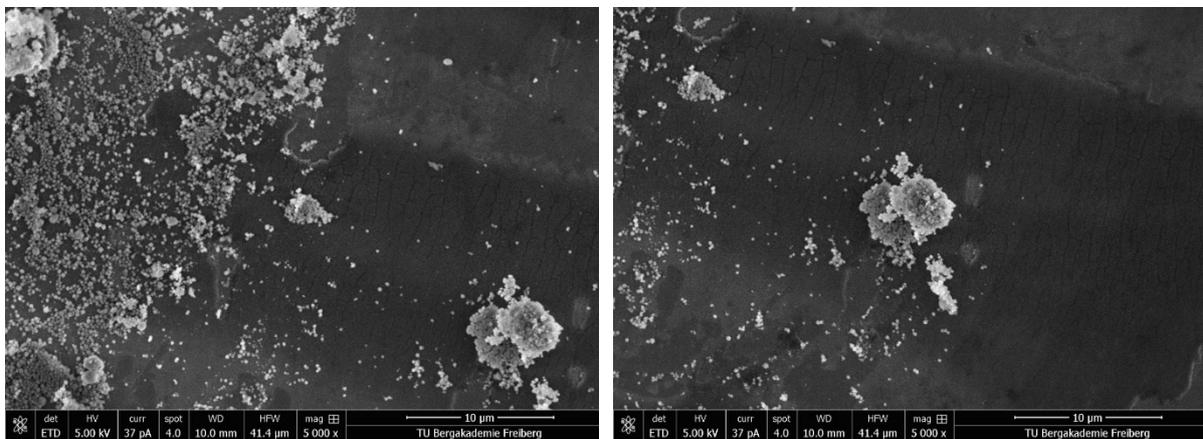
**Abb. Y: REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-17,5-Zeoliths in 10.000-facher Vergrößerung.**



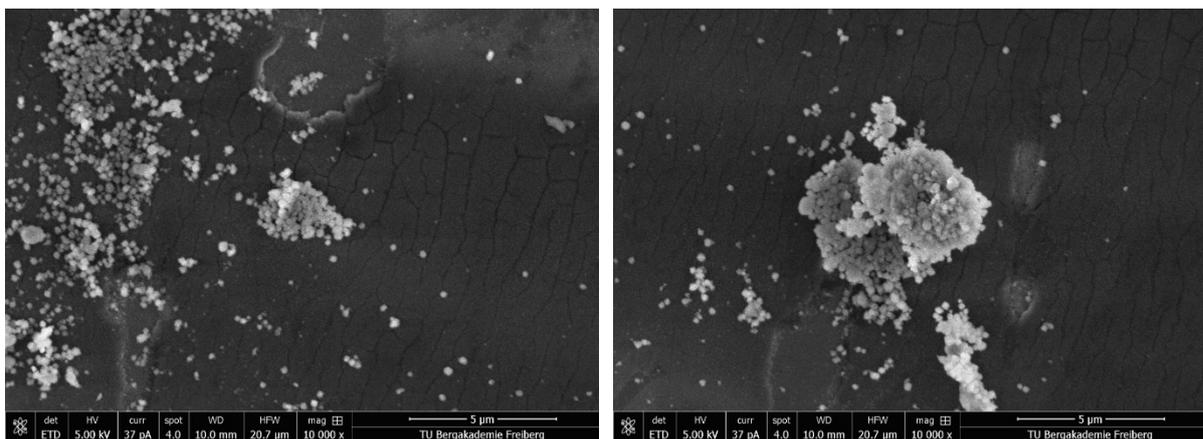
**Abb. Z: REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-17,5-Zeoliths in 15.000-facher Vergrößerung.**



**Abb. AA:** REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-75-Zeoliths in 2500-facher Vergrößerung.



**Abb. BB:** REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-75-Zeoliths in 5000-facher Vergrößerung.



**Abb. CC:** REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-75-Zeoliths in 10.000-facher Vergrößerung.

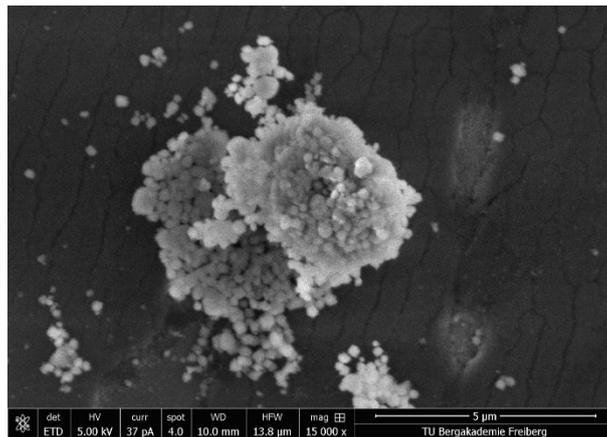


Abb. DD: REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-75-Zeoliths in 15.000-facher Vergrößerung.

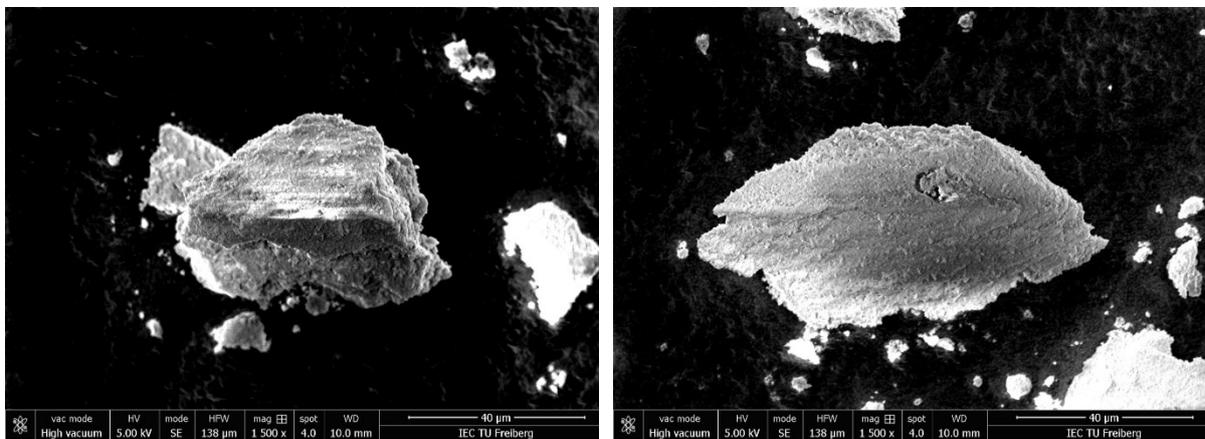
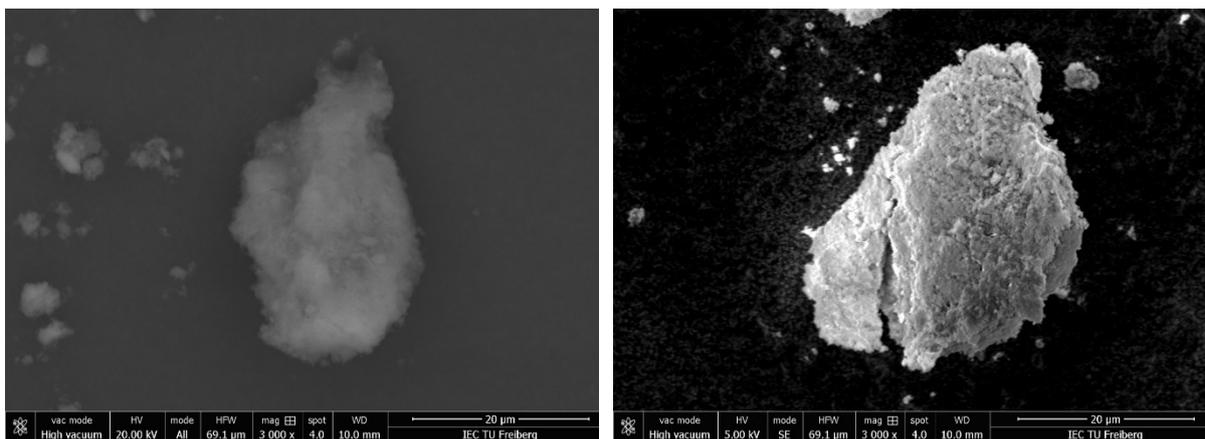
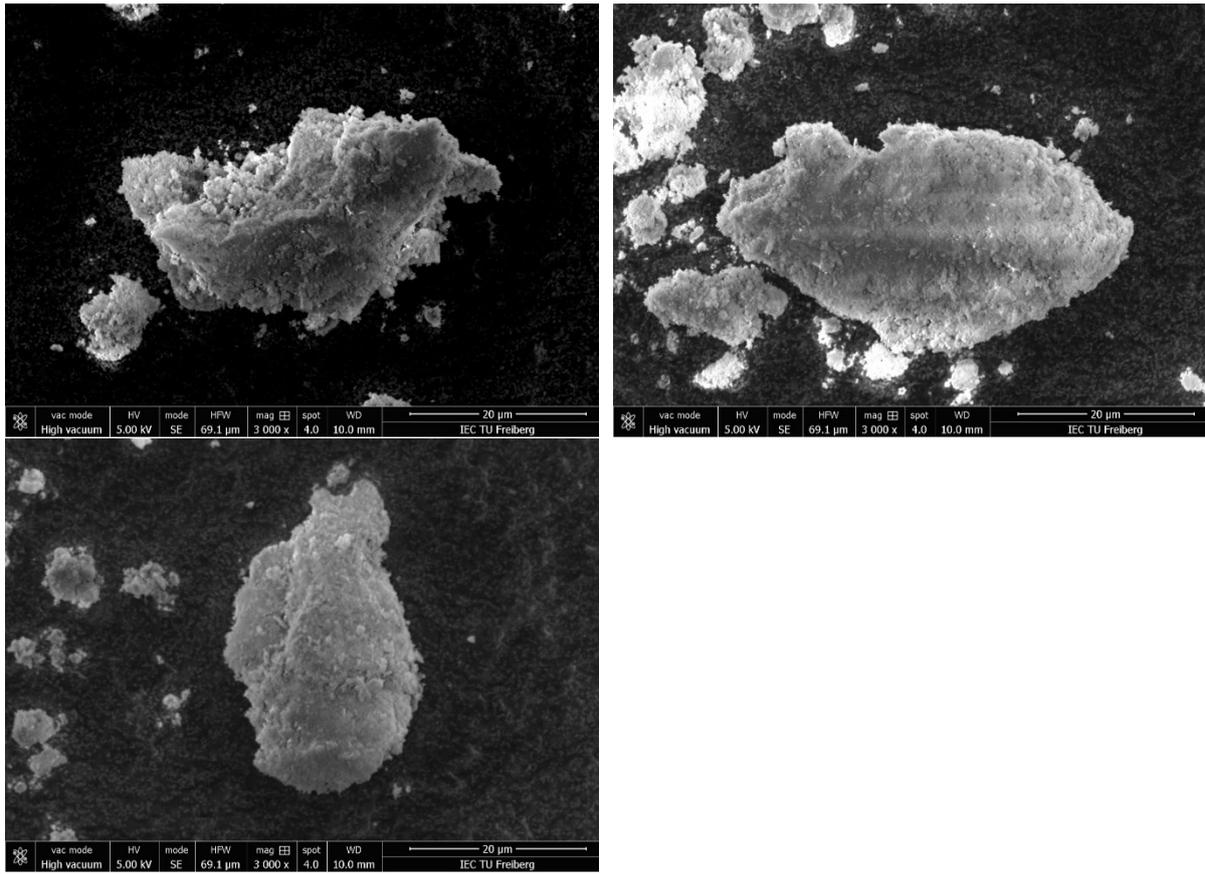
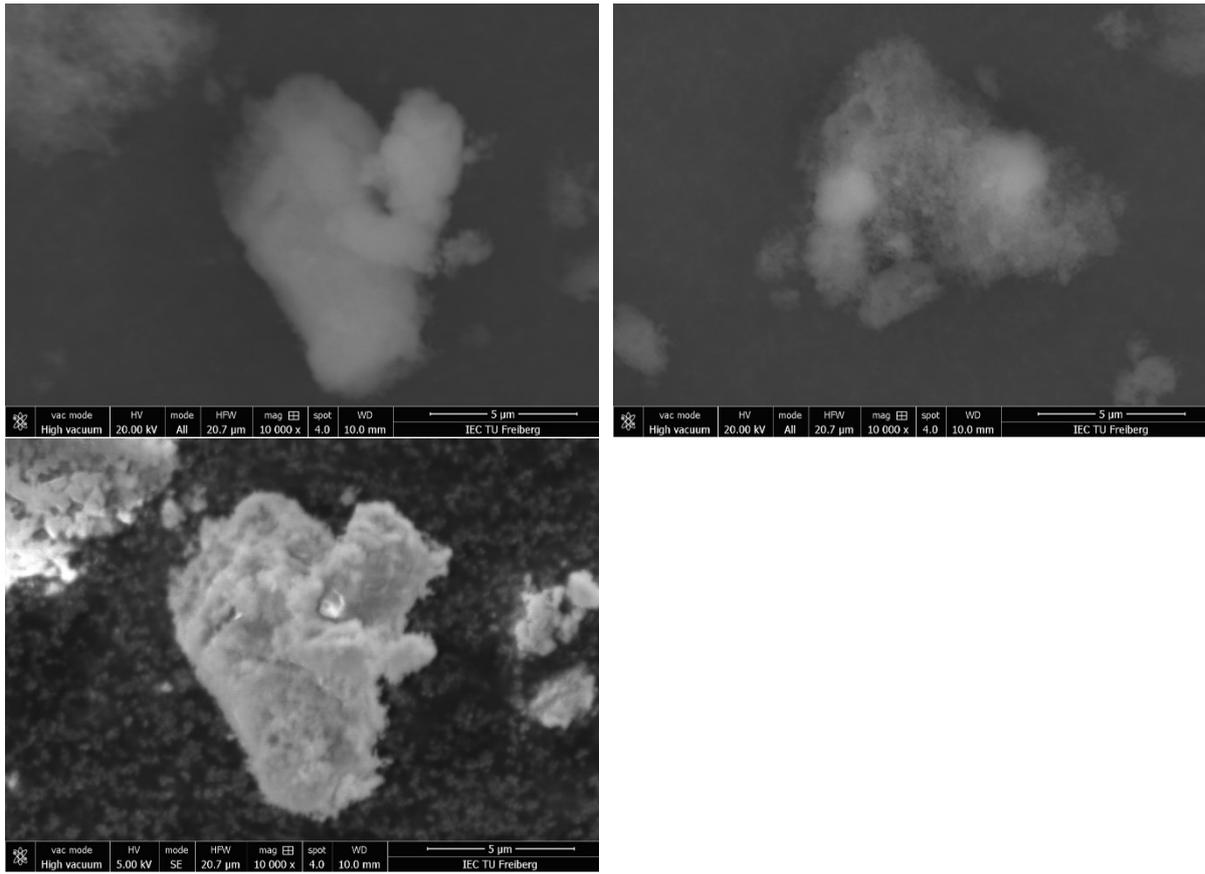


Abb. EE: REM-Aufnahme im SE-Modus des Fe/HBEA-Katalysators in 1500-facher Vergrößerung.





**Abb. FF: REM-Aufnahme im SE-Modus des Fe/HBEA-Katalysators in 3000-facher Vergrößerung.**



**Abb. GG: REM-Aufnahme im SE-Modus des Fe/HBEA-Katalysators in 10.000-facher Vergrößerung.**

**Symbolverzeichnis**

<b>Symbol</b>	<b>Bedeutung</b>	<b>Einheit</b>
$a_m$	Oberflächenplatzbedarf eines Moleküls	[m <sup>2</sup> ]
$A_i$	Prä-exponentieller Faktor	[m/s];
$C$	Frequenzkonstante	[mol/m <sup>2</sup> /s]
$c_g$	Gasphasenkonzentration	[mol/m <sup>3</sup> ]
$c_i$	Konzentration der Komponente i	[mol/m <sup>3</sup> ]
$c_{p,i}$	Wärmekapazität der Komponente i	[J/(kg·K)]
$d$	Schichtdicke	[m]
$d_p$	Porendurchmesser	[m]
$E_A$	Aktivierungsenergie	[J/mol]
$F(R)$	Werte der Kubelka-Munk-Funktion	[-]
$\Delta h_v$	Spezifische Verdampfungsenthalpie	[kJ/kg]
$\Delta H_{Ads}$	Molare Adsorptionenthalpie	[kJ/mol]
$I$	Intensität	[-]
$K$	Gleichgewichtskonstante	[-]
$k_i$	Geschwindigkeitskonstante	[m/s]; [mol/m <sup>2</sup> /s]
$m$	Masse	[kg]
$m_i$	Teilreaktionsordnung bezogen auf Komponente i	[-]
$M_i$	Molare Masse der Komponente i	[g/mol]
$N_A$	Avogadro-Konstante	[1/mol]
$n_i$	Stoffmenge der Komponente i	[mol]
$n_{des}$	Desorbierte Stoffmenge	[mol]
$\dot{n}_i$	Molstrom der Komponente i	[mol/s]
$p$	Druck	[Pa]
$p_0$	Umgebungsdruck	[Pa]
$Q$	Wärmemenge	[J]
$r_i$	Reaktionsgeschwindigkeiten	[mol/m <sup>2</sup> /s]
$r_{eff}$	Effektive Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/m <sup>2</sup> /s]
$R$	Universelle Gaskonstante	[J/(mol·K)]
$R^2$	Regressionsparameter	[-]
$r_i$	Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente i	[mol/m <sup>2</sup> /s]

$S^0$	Anfangshaftwahrscheinlichkeit	[-]
$S_{\text{akt}}$	Aktive Oberfläche	[m <sup>2</sup> ]
$S_{\text{BET}}$	Spezifische BET-Oberfläche	[m <sup>2</sup> /g]
$\Delta S_{\text{Ads}}$	Molare Adsorptionsentropie	[J/(mol·K)]
$T$	Temperatur	[K]
$t$	Zeit	[t]
$V_{\text{R}}$	Reaktionsvolumen	[m <sup>3</sup> ]
$V_{\text{m}}$	Molares Volumen	[m <sup>3</sup> /mol]
$\dot{V}$	Volumenstrom	[m <sup>3</sup> /s]
$\dot{V}_{\text{g}}$	Gesamtvolumenstrom	
$X_i$	Umsatz der Komponente i	[-]
$x_i$	Molanteil der Komponente i	[-]
$y_i$	Volumenanteil der Komponente i	[-]
$\alpha_i$	Konstanter Faktor	[J/mol]
$\beta$	(konstante) Aufheizgeschwindigkeit	[K/s]
$\gamma$	Konstante zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit	[-]
$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient	[m <sup>2</sup> /mol]
$\theta$	Bedeckungsgrad	[-]
$\theta_i$	Bedeckungsgrad der Komponente i	[-]
$\Gamma$	Oberflächenplatzdichte	[mol/m <sup>2</sup> ]
$\pi$	Kreiszahl	[-]
$\rho_i$	Dichte der Komponente i	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\nu_i$	Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i	[-]
$\bar{\chi}^2$	Quadrierte Chi-Norm	[-]

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3-1: Schematischer Programmablauf während der Parameterschätzung.....	17
Abbildung 3-2: Schematischer Programmablauf bei Aufruf eines ODE-Solvers in MATLAB®.....	19
Abbildung 3-3: Schema der verbrückten OH-Gruppen in Zeolithen .....	30
Abbildung 3-4: Bindungsarten von adsorbierten Ammoniak an oxidischen Feststoffoberflächen.....	34
Abbildung 3-5: Adsorptionsmodi von Pyridin an Lewis- und Brønstedt-Säure-Zentren an zeolithischen Feststoffoxidoberflächen.....	35
Abbildung 5-1: DRUV/Vis-Spektrum von Fe/HBEA-Katalysator. ....	51
Abbildung 5-2: Mößbauerspektrum vom <sup>57</sup> Fe/HBEA-Material. ....	53
Abbildung 5-3: <sup>27</sup> Al- und <sup>1</sup> H-MAS-NMR-Spektren der drei untersuchten Zeolithe. ....	54
Abbildung 5-4: REM-Aufnahme HBEA-12,5-Zeoliths in 15.000-facher Vergrößerung. ...	55
Abbildung 5-5: REM-Aufnahme HBEA-17,5-Zeoliths in 15.000-facher Vergrößerung. ...	55
Abbildung 5-6: REM-Aufnahme HBEA-75-Zeoliths in 15.000-facher Vergrößerung. ....	56
Abbildung 5-7: REM-Aufnahme des Fe/HBEA-Katalysators.....	56
Abbildung 5-8: XRD-Spektren vom HBEA-12,5-, HBEA-17,5- und HBEA-75-Zeolith.....	56
Abbildung 5-9: NO <sub>x</sub> und NH <sub>3</sub> -Umsätze in der Standard-SCR-Reaktion am Fe/HBEA- Katalysator mit und ohne Wasser im Feed.....	57
Abbildung 5-10: NH <sub>3</sub> -TPD-Profile des Fe/HBEA-Katalysators und des HBEA-12,5- Zeoliths nach verschiedenen Ammoniakexpositionstemperaturen.....	58
Abbildung 5-11: Dekonvoluierte NH <sub>3</sub> -TPD-Spektren des Fe/HBEA-Katalysators. ....	60
Abbildung 5-12: Dekonvoluierte NH <sub>3</sub> -TPD-Spektren des HBEA-12,5-Zeoliths.....	60
Abbildung 5-13: NH <sub>3</sub> -TPD-Profile des HBEA-17,5-Zeoliths. ....	61
Abbildung 5-14: NH <sub>3</sub> -TPD-Profile des HBEA-75-Zeoliths. ....	61
Abbildung 5-15: Dekonvoluierte NH <sub>3</sub> -TPD-Spektren des HBEA-17,5-Zeoliths und des HBEA-75-Zeoliths.....	62
Abbildung 5-16: NH <sub>3</sub> -TPD-Profile des HBEA-12,5-Zeoliths nach NH <sub>3</sub> -Behandlung bei 150 °C und 250 °C.....	63
Abbildung 5-17: NH <sub>3</sub> -TPD-Profile des HBEA-17,5-Zeoliths nach NH <sub>3</sub> -Behandlung bei 150 °C und 250 °C.....	63
Abbildung 5-18: NH <sub>3</sub> -TPD-Profile des HBEA-75-Zeoliths nach NH <sub>3</sub> -Behandlung bei 150 °C und 250 °C.....	63
Abbildung 5-19: NH <sub>3</sub> -TPD-Profile und mittels Dekonvolution erhaltene Gaußfunktionen des HBEA-12,5-Zeoliths nach NH <sub>3</sub> -Behandlung bei 150 °C und 250 °C.....	64
Abbildung 5-20: NH <sub>3</sub> -TPD-Profile und mittels Dekonvolution erhaltene Gaußfunktionen des HBEA-17,5-Zeoliths nach NH <sub>3</sub> -Behandlung bei 150 °C und 250 °C.....	64
Abbildung 5-21: NH <sub>3</sub> -TPD-Profile und mittels Dekonvolution erhaltene Gaußfunktionen des HBEA-75-Zeoliths nach NH <sub>3</sub> -Behandlung bei 150 °C und 250 °C. ....	65
Abbildung 5-22: H <sub>2</sub> O-TPD-Spektren des Fe/HBEA-Katalysators in Abhängigkeit der Spüldauer.....	66
Abbildung 5-23: H <sub>2</sub> O-TPD-Profile des Fe/HBEA-Katalysators nach Wasserbehandlung bei verschiedenen Temperaturen.....	66
Abbildung 5-24: TPD-Versuche ohne vorherige Sättigung mit einem Sondenmolekül des HBEA-12,5-Zeoliths und des Fe/HBEA-Katalysators.....	67

Abbildung 5-25: TPD-Versuche ohne Sättigung mit einem Sondenmolekül mit den aus der Dekonvolution erhaltenen Gaußkurven des Fe/HBEA-Katalysators und des HBEA-12,5-Zeoliths.....	68
Abbildung 5-26: Ergebnisse der H <sub>2</sub> O-TPD-Profile mit den aus der Dekonvolution erhaltenen Gaußfunktionen des Fe/HBEA-Katalysators nach H <sub>2</sub> O-Behandlung bei 50 °C, 90 °C und 150 °C.....	69
Abbildung 5-27: Co-Adsorption von NH <sub>3</sub> und H <sub>2</sub> O am Fe/HBEA-Katalysator bei NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O-Expositionstemperaturen von 50, 90, 150 und 250 °C .....	71
Abbildung 5-28: In-situ DRIFT-Spektren ohne Vorbehandlung im OH-Bandenbereich der mit KBr verdünnten Zeolithproben.....	73
Abbildung 5-29: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich < 2000 cm <sup>-1</sup> des mit NH <sub>3</sub> gesättigten Fe/HBEA-Katalysators bei 50 °C und anschließender schrittweiser Erhöhung der Temperatur.....	75
Abbildung 5-30: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich zwischen 4000 und 2000 cm <sup>-1</sup> des mit NH <sub>3</sub> gesättigten Fe/HBEA-Katalysators bei 50 °C und anschließender schrittweiser Erhöhung der Temperatur.....	76
Abbildung 5-31: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich < 2000 cm <sup>-1</sup> des mit NH <sub>3</sub> gesättigten HBEA-12,5-Zeoliths bei 50 °C und anschließender schrittweiser Erhöhung der Temperatur.....	77
Abbildung 5-32: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich zwischen 4000 und 2000 cm <sup>-1</sup> des mit NH <sub>3</sub> gesättigten HBEA-12,5-Zeoliths bei 50 °C und anschließender schrittweiser Erhöhung der Temperatur.....	78
Abbildung 5-33: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich < 2000 cm <sup>-1</sup> des mit NH <sub>3</sub> gesättigten HBEA-17,5-Zeoliths bei 50 °C und anschließender schrittweiser Erhöhung der Temperatur.....	78
Abbildung 5-34: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich zwischen 4000 und 2000 cm <sup>-1</sup> des mit NH <sub>3</sub> gesättigten HBEA-17,5-Zeoliths bei 50 °C und anschließender schrittweiser Erhöhung der Temperatur.....	79
Abbildung 5-35: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich < 2000 cm <sup>-1</sup> des mit NH <sub>3</sub> gesättigten HBEA-75-Zeoliths bei 50 °C und anschließender schrittweiser Erhöhung der Temperatur.....	79
Abbildung 5-36: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich zwischen 4000 und 2000 cm <sup>-1</sup> des mit NH <sub>3</sub> gesättigten HBEA-75-Zeoliths bei 50 °C und anschließender schrittweiser Erhöhung der Temperatur.....	80
Abbildung 5-37: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich < 2000 cm <sup>-1</sup> des HBEA-12,5-Zeoliths bei 50 °C nach NH <sub>3</sub> -Exposition bei 150 und 250 °C.....	84
Abbildung 5-38: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich von 4000 bis 2000 cm <sup>-1</sup> des HBEA-12,5-Zeoliths bei 50 °C nach NH <sub>3</sub> -Exposition bei 150 und 250 °C. DRIFT-Spektren sind in 500 ml/min (i. N.) N <sub>2</sub> -Fluss aufgenommen.....	85
Abbildung 5-39: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich < 2000 cm <sup>-1</sup> des HBEA-17,5-Zeoliths bei 50 °C nach NH <sub>3</sub> -Exposition bei 150 und 250 °C.....	85
Abbildung 5-40: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich von 4000 bis 2000 cm <sup>-1</sup> des HBEA-17,5-Zeoliths bei 50 °C nach NH <sub>3</sub> -Exposition bei 150 und 250 °C.....	86
Abbildung 5-41: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich < 2000 cm <sup>-1</sup> des HBEA-75-Zeoliths bei 50 °C nach NH <sub>3</sub> -Exposition bei 150 und 250 °C.....	86
Abbildung 5-42: DRIFT-Spektrum im Wellenzahlbereich von 4000 bis 2000 cm <sup>-1</sup> des HBEA-75-Zeoliths bei 50 °C nach NH <sub>3</sub> -Exposition bei 150 und 250 °C.....	87

Abbildung 5-43: DRIFT-Spektren der drei untersuchten Zeolithe nach Sättigung mit NH <sub>3</sub> bei 450 °C.....	89
Abbildung 5-44: DRIFT-Spektrum des Fe/HBEA-Katalysators nach Sättigung mit Wasser bei 50 °C und anschließender Erhöhung der Temperatur auf 100 und 150 °C. ....	90
Abbildung 5-45: DRIFT-Spektrum des HBEA-12,5-Zeoliths nach Sättigung mit Wasser bei 50 °C und anschließender Erhöhung der Temperatur auf 100 und 150 °C. ....	91
Abbildung 5-46: DRIFT-Spektrum des HBEA-17,5-Zeoliths nach Sättigung mit Wasser bei 50 °C und anschließender Erhöhung der Temperatur auf 100 und 150 °C. ....	91
Abbildung 5-47: DRIFT-Spektrum des HBEA-75-Zeoliths nach Sättigung mit Wasser bei 50 °C und anschließender Erhöhung der Temperatur auf 100 und 150 °C.....	92
Abbildung 5-48: Neutraler (ohne Protonenübergang auf das adsorbierende H <sub>2</sub> O-Molekül) Oberflächenkomplex und Ionenpaarkomplex von an einer Zeolithoberfläche adsorbiertem Wasser.....	94
Abbildung 5-49: DRIFT-Spektren des HBEA-12,5-Zeoliths nach Sättigung NH <sub>3</sub> und anschließender H <sub>2</sub> O-Sättigung sowie der anschließenden schrittweisen Erhöhung der Temperatur.....	97
Abbildung 5-50: DRIFT-Spektren des HBEA-17,5-Zeoliths nach Sättigung mit NH <sub>3</sub> und anschließender H <sub>2</sub> O-Sättigung sowie der anschließenden schrittweisen Erhöhung der Temperatur.....	97
Abbildung 5-51: DRIFT-Spektren des HBEA-75-Zeoliths nach Sättigung mit NH <sub>3</sub> und anschließender H <sub>2</sub> O-Sättigung sowie der anschließenden schrittweisen Erhöhung der Temperatur.....	98
Abbildung 5-52: DRIFT-Spektren des Fe/HBEA-Katalysators nach Sättigung mit NH <sub>3</sub> und anschließender H <sub>2</sub> O-Sättigung sowie der anschließenden schrittweisen Erhöhung der Temperatur.....	98
Abbildung 5-53: DRIFT-Spektren des HBEA-12,5-Zeoliths nach der Sättigung mit H <sub>2</sub> O und anschließender Behandlung mit NH <sub>3</sub> sowie der anschließenden schrittweisen Erhöhung der Temperatur.....	100
Abbildung 5-54: DRIFT-Spektren des HBEA-17,5-Zeoliths nach der Sättigung mit H <sub>2</sub> O und anschließender Behandlung mit NH <sub>3</sub> sowie der anschließenden schrittweisen Erhöhung der Temperatur.....	100
Abbildung 5-55: DRIFT-Spektren des HBEA-75-Zeoliths nach der Sättigung mit H <sub>2</sub> O und anschließender Behandlung mit NH <sub>3</sub> sowie der anschließenden schrittweisen Erhöhung der Temperatur.....	101
Abbildung 5-56: Transmissions-IR-Spektren der drei verschiedenen HBEA-Zeolithmaterialien nach Pyridinsättigung bei Raumtemperatur. ....	102
Abbildung 5-57: Gemessene DSC-Signale während der Adsorption von NH <sub>3</sub> am Fe/HBEA-Katalysator. ....	104
Abbildung 5-58: Gemessene DSC-Signale während der Adsorption von NH <sub>3</sub> am HBEA-12,5-Zeolith.....	104
Abbildung 6-1: Partikelgrößenverteilungen und die gekennzeichneten d <sub>50,0</sub> -Durchmesser des HBEA-12,5-, HBEA-17,5- und HBEA-75-Zeoliths.....	107
Abbildung 6-2: Relative Flächenanteile der beiden detektierten Al-Spezies in den <sup>27</sup> Al-MAS-NMR-Spektren der untersuchten HBEA-Zeolithe. ....	111
Abbildung 6-3: Flächenanteile der OH-Banden für den HBEA-12,5-, HBEA-17,5- und HBEA-75-Zeolithen.....	113

Abbildung 6-4: Bandenflächen der $\text{PyH}^+$ -Spezies und Bandenflächen der L-Py-Adsorbate. ....	116
Abbildung 6-5: Entwicklung der relativen Bandenflächen bezogen auf 50 °C der spezifischen $\text{NH}_x$ - Banden der drei untersuchten Zeolithe. ....	120
Abbildung 6-6: Vergleich der desorbierten $\text{NH}_3$ -Stoffmengen von den einzelnen Desorptionssignalen in den jeweiligen TPD-Spektren der untersuchten Zeolithe. ....	123
Abbildung 6-7: Desorbierte $\text{NH}_3$ -Stoffmengen nach verschiedenen Expositionstemperaturen; beispielhafter Vergleich der aufgezeichneten TPD-Spektren am HBEA-12,5-Zeolith nach $\text{NH}_3$ -Sättigung bei 150 °C und verschiedene TPD-Starttemperaturen. ....	125
Abbildung 6-8: Vergleich der desorbierten $\text{NH}_3$ -Mengen vom HBEA-12,5-Zeolith und dem Fe/HBEA-Katalysator nach verschiedenen Sättigungstemperaturen. ....	129
Abbildung 6-9: Vergleich der DRIFT-Spektren des Fe/HBEA-Katalysators und dem Trägermaterial (HBEA-12,5-Zeolith) nach Sättigung mit $\text{NH}_3$ bei 50 °C und anschließende schrittweise Erhöhung der Temperatur. ....	131
Abbildung 6-10: Vergleich der DRIFT-Spektren des Fe/HBEA-Katalysators und dem Trägermaterial (HBEA-12,5-Zeolith) nach Sättigung mit $\text{H}_2\text{O}$ bei 50 °C und anschließende schrittweise Erhöhung der Temperatur. ....	131
Abbildung 6-11: Zeitlicher Verlauf der Temperatur und des $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalts während der Wasseradsorption bei 50 °C am Fe/HBEA-Katalysator. ....	135
Abbildung 6-12: Zeitlicher Verlauf der Temperatur und des $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalts während der Wasseradsorption bei 90 °C am Fe/HBEA-Katalysator. ....	136
Abbildung 6-13: Zeitlicher Verlauf der Temperatur und des $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalts während der Wasseradsorption bei 150 °C am Fe/HBEA-Katalysator. ....	136
Abbildung 6-14: Vergleich der desorbierten Mengen an Wasser und Ammoniak sowie der entsprechenden Stoffmengen von an Hydroxylgruppen adsorbiertem $\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_3$ am Fe/HBEA-Katalysator. ....	140
Abbildung 6-15: Vergleich der TPD-Spektren von $\text{NH}_3$ und $\text{H}_2\text{O}$ nach verschiedenen Sättigungstemperaturen am Fe/HBEA-Katalysator. ....	142
Abbildung 6-16: Vergleich der $\text{NH}_3$ -Stoffmengen während der TPD-Versuche mit und ohne Wasservoradsorption mit den $\text{NH}_3$ -Stoffmengen, welche während der $\text{H}_2\text{O}$ -Sättigung vom Fe/HBEA-Katalysator desorbieren. ....	145
Abbildung 6-17: Vergleich der DRIFT-Spektren nach $\text{NH}_3$ - und anschließender $\text{H}_2\text{O}$ -Sättigung mit den DRIFT-Spektren, welche nach Exposition mit zuerst $\text{H}_2\text{O}$ und dann $\text{NH}_3$ bei 50 °C gemessen wurden. ....	146
Abbildung 7-1: Vergleich von experimentellen und angepassten $\text{NH}_3$ -Anteilen während der TPD-Phase vom Fe/HBEA-Katalysator. ....	152
Abbildung 7-2: Experimentelle und simulierte $\text{NH}_3$ -Anteile und entsprechende Oberflächenbedeckungen der $\text{NH}_x$ -Spezies am Fe/HBEA-Katalysator während der Adsorption, der Spülung bei 50 °C und der TPD-Phase. ....	154
Abbildung 7-3: Experimentelle und simulierte $\text{NH}_3$ -Anteile und entsprechende Oberflächenbedeckungen der $\text{NH}_x$ -Spezies am Fe/HBEA-Katalysator während der Adsorption, der Spülung bei 90 °C und der TPD-Phase. ....	154
Abbildung 7-4: Experimentelle und simulierte $\text{NH}_3$ -Anteile und entsprechende Oberflächenbedeckungen der $\text{NH}_x$ -Spezies am Fe/HBEA-Katalysator während der Adsorption, der Spülung bei 150 °C und der TPD-Phase. ....	155

Abbildung 7-5: Experimentelle und simulierte NH <sub>3</sub> -Anteile und entsprechende Oberflächenbedeckungen der NH <sub>x</sub> -Spezies am Fe/HBEA-Katalysator während der Adsorption, der Spülung bei 250 °C und der TPD-Phase.....	155
Abbildung 7-6: Vergleich von experimentellen und angepassten H <sub>2</sub> O-Anteilen während der TPD-Phase am Fe/HBEA-Katalysator und Simulation der korrespondierenden Bedeckungsgrade. ....	160
Abbildung 7-7: Vergleich von experimentellen und simulierten H <sub>2</sub> O-Anteilen während der TPD-Phase am Fe/HBEA-Katalysator und Simulation der korrespondierenden Bedeckungsgrade. ....	160
Abbildung 7-8: Vergleich von experimentellen und simulierten H <sub>2</sub> O-Anteilen während der TPD-Phase am Fe/HBEA-Katalysator und Simulation der korrespondierenden Bedeckungsgrade. ....	161
Abbildung 7-9: Vergleich von experimentellen und simulierten H <sub>2</sub> O-Anteilen während der TPD-Phase am Fe/HBEA-Katalysator und Simulation der korrespondierenden Bedeckungsgrade. ....	161
Abbildung 7-10: Experimentelle und simulierte NH <sub>3</sub> -Anteile und entsprechende Oberflächenbedeckungen der NH <sub>x</sub> -Spezies und H <sub>2</sub> O-Spezies am Fe/HBEA-Katalysator während der Exposition mit Wasser einer zuvor mit NH <sub>3</sub> gesättigten Probe.....	163
Abbildung 7-11: Experimentelle und simulierte NH <sub>3</sub> -Anteile und entsprechende Oberflächenbedeckungen der NH <sub>x</sub> -Spezies und H <sub>2</sub> O-Spezies am Fe/HBEA-Katalysator während der Exposition mit Wasser einer zuvor mit NH <sub>3</sub> gesättigten Probe.....	164
Abbildung 7-12: Experimentelle und simulierte NH <sub>3</sub> -Anteile und entsprechende Oberflächenbedeckungen der NH <sub>x</sub> -Spezies und H <sub>2</sub> O-Spezies am Fe/HBEA-Katalysator während der Exposition mit Wasser einer zuvor mit NH <sub>3</sub> gesättigten Probe.....	164
Abbildung 7-13: Experimentelle und simulierte NH <sub>3</sub> -Anteile und entsprechende Oberflächenbedeckungen der NH <sub>x</sub> -Spezies und H <sub>2</sub> O-Spezies am Fe/HBEA-Katalysator während der Exposition mit Wasser einer zuvor mit NH <sub>3</sub> gesättigten Probe.....	165
Abbildung 8-1: Verhältnis der effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten von NH <sub>3</sub> -Adsorption und der Standard-SCR-Reaktion.....	171
Abbildung 8-2: Simulation der NH <sub>3</sub> -Anteile in der Gasphase während Adsorptions- und Spülphase bei 250 °C sowie der anschließenden Abkühlung des Reaktors auf 50 °C mit der korrespondierenden Entwicklung der NH <sub>x</sub> -Spezies.....	174
Abbildung 8-3: Vergleich der desorbierten NH <sub>3</sub> -Stoffmengen im Experiment und laut der Simulation sowie der resultierenden Differenz während der H <sub>2</sub> O-Exposition bei 50, 90, 150 und 250 °C einer zuvor mit NH <sub>3</sub> gesättigten Fe/HBEA-Probe.....	180
Abbildung 8-4: Van't-Hoff-Auftragung mit der Regressionslinie für die NH <sub>3</sub> -Adsorption und Desorption an den schwach sauren OH-Gruppen und den stark sauren OH-Gruppen sowie Lewis-Zentren.....	187
Abb. A: Aufgezeichneten Traceranteile während der VWZ-Messungen in der TPD-Anlage bei verschiedenen Temperaturen.....	199
Abb. B: Häufigkeits- und Summenfunktionen in der TPD-Anlage bei verschiedenen Temperaturen.....	200
Abb. C: relative Fehler der verwendeten IR-Spektrometer in Abhängigkeit des gemessenen Gasanteils.....	203
Abb. D: Fließbild des verwendeten SCR-Teststands.....	204

Abb. E: Fließbild der verwendeten NH <sub>3</sub> -TPD-Laboranlage mit eingezeichneten Messstellen.....	205
Abb. F: DRUV/Vis-Spektren der restlichen Chargen von Fe/HBEA.....	205
Abb. G: NH <sub>3</sub> -TPD-Spektren des Fe/HBEA-Katalysators nach NH <sub>3</sub> -Sättigung bei verschiedenen Temperaturen. ....	207
Abb. H: NH <sub>3</sub> -TPD-Spektren des HBEA-12,5-Zeoliths nach NH <sub>3</sub> -Sättigung bei verschiedenen Temperaturen. ....	209
Abb. I: NH <sub>3</sub> -TPD-Spektren des HBEA-17,5-Zeoliths nach NH <sub>3</sub> -Sättigung bei verschiedenen Temperaturen. ....	209
Abb. J: NH <sub>3</sub> -TPD-Spektren des HBEA-75-Zeoliths nach NH <sub>3</sub> -Sättigung bei verschiedenen Temperaturen.....	210
Abb. K: NH <sub>3</sub> -TPD-Profile des HBEA-12,5-Zeoliths nach NH <sub>3</sub> -Behandlung bei 150 °C und 250 °C und anschließender Abkühlung auf 50 °C.....	211
Abb. L: NH <sub>3</sub> -TPD-Profile des HBEA-17,5-Zeoliths nach NH <sub>3</sub> -Behandlung bei 150 °C und 250 °C und anschließender Abkühlung auf 50 °C.....	212
Abb. M: NH <sub>3</sub> -TPD-Profile des HBEA-75-Zeoliths nach NH <sub>3</sub> -Behandlung bei 150 °C und 250 °C und anschließender Abkühlung auf 50 °C.....	212
Abb. N: H <sub>2</sub> O-TPD-Spektren von Fe/HBEA nach zwei bis drei Stunden Spülphase.....	213
Abb. O: TPD-Versuche ohne vorherige Sättigung mit einem Sondenmolekül des Fe/HBEA-Katalysators. ....	213
Abb. P: TPD-Versuche ohne vorherige Sättigung mit einem Sondenmolekül des HBEA-12,5-Zeoliths.....	214
Abb. Q: Ergebnisse der H <sub>2</sub> O-TPD-Profile des Fe/HBEA-Katalysators nach Wasserbehandlung bei 50 °C, 90 °C und 150 °C.....	215
Abb. R: Ergebnisse nach H <sub>2</sub> O-Sättigung des mit NH <sub>3</sub> gesättigten Fe/HBEA-Katalysators bei verschiedenen Temperaturen mit anschließender Spülung und TPD-Phase. ....	217
Abb. S: REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-12,5-Zeoliths in 2500-facher Vergrößerung. ....	217
Abb. T: REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-12,5-Zeoliths in 5000-facher Vergrößerung. ....	217
Abb. U: REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-12,5-Zeoliths in 10.000-facher Vergrößerung.....	218
Abb. V: REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-12,5-Zeoliths in 15.000-facher Vergrößerung.....	218
Abb. W: REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-17,5-Zeoliths in 2500-facher Vergrößerung. ....	218
Abb. X: REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-17,5-Zeoliths in 5000-facher Vergrößerung. ....	219
Abb. Y: REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-17,5-Zeoliths in 10.000-facher Vergrößerung.....	219
Abb. Z: REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-17,5-Zeoliths in 15.000-facher Vergrößerung.....	219
Abb. AA: REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-75-Zeoliths in 2500-facher Vergrößerung. ....	220
Abb. BB: REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-75-Zeoliths in 5000-facher Vergrößerung. ....	220

Abb. CC: REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-75-Zeoliths in 10.000-facher Vergrößerung.....	220
Abb. DD: REM-Aufnahme im SE-Modus des in Iso-Propanol dispergierten HBEA-75-Zeoliths in 15.000-facher Vergrößerung.....	221
Abb. EE: REM-Aufnahme im SE-Modus des Fe/HBEA-Katalysators in 1500-facher Vergrößerung.....	221
Abb. FF: REM-Aufnahme im SE-Modus des Fe/HBEA-Katalysators in 3000-facher Vergrößerung.....	222
Abb. GG: REM-Aufnahme im SE-Modus des Fe/HBEA-Katalysators in 10.000-facher Vergrößerung.....	223

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Übersicht des Einflusses des molaren Si/Al-Verhältnis auf ausgewählte Parameter von Zeolithen.....	31
Tabelle 3-2: Zeolithklassen und eine Auswahl an zugehörigen Materialien.....	32
Tabelle 4-1: Übersicht zu den durchgeführten Vorbehandlungen im Vorfeld der TPD-Phase. ....	47
Tabelle 5-1: BET-Oberflächen der untersuchten Zeolithmaterialien. ....	51
Tabelle 5-2: Übersicht zu den unterschiedlichen Größenklassen der Fe-Spezies, den dazugehörigen UV/Vis-Absorptionsbereichen und den gemittelten Anteile beim Fe/HBEA-Katalysator. ....	52
Tabelle 5-3: Al-Koordination bei den untersuchten HBEA-Zeolithen und die entsprechenden chemischen Verschiebungen in der <sup>27</sup> Al-MAS-NMR-Spektroskopie. ....	54
Tabelle 5-4: Desorbierte NH <sub>3</sub> -Stoffmengen nach verschiedenen Expositionstemperaturen. ....	59
Tabelle 5-5: Desorbierte NH <sub>3</sub> -Stoffmengen der untersuchten Temperaturen nach verschiedenen Expositionstemperaturen.....	64
Tabelle 5-6: Übersicht der desorbierten spezifischen Stoffmengen an Wasser des Fe/HBEA-Katalysators nach H <sub>2</sub> O-Behandlung bei 50, 90 und 150 °C.....	69
Tabelle 5-7: Desorbierte NH <sub>3</sub> -Stoffmengen vom Fe/HBEA-Katalysator während der Co-Adsorptionsversuche mit Wasser.....	72
Tabelle 5-8: Zugeordnete Schwingungsmodi der NH <sub>3</sub> - und NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -Spezies an den untersuchten Zeolithoberflächen.....	83
Tabelle 5-9: Zuordnung der DRIFTS-Banden zu OH-Gruppen. ....	93
Tabelle 5-10: Ergebnisse der DSC-Messungen während der Adsorption von NH <sub>3</sub> am Fe/HBEA-Katalysators und dem HBEA-12,5-Zeolith. ....	105
Tabelle 6-1: Charakteristische Signale der OH-Gruppen an den untersuchten Zeolithen in der in situ-DRIFTS und der <sup>1</sup> H-MAS-NMR-Spektroskopie. ....	114
Tabelle 6-2: Zuordnung der NH <sub>3</sub> -Desorptionssignale zu den Oberflächenspezies der untersuchten HBEA-Zeolithe. ....	128
Tabelle 6-3: Verwendete spezifische Wärmekapazitäten von gasförmigem Wasser und Stickstoff bei den relevanten Temperaturen.....	138
Tabelle 6-4: Vergleich der berechneten und während der TPD-Phasen desorbierten spezifischen H <sub>2</sub> O-Stoffmengen bei einer Adsorptionstemperatur von 50 °C.....	138
Tabelle 7-1: Übersicht der Werte zur Ermittlung und Ergebnisse der Oberflächenplatzdichten .....	150
Tabelle 7-2: Kinetische Parameter des Modells zur Beschreibung der Adsorption und Desorption von NH <sub>3</sub> am Fe/HBEA-Katalysator. ....	153
Tabelle 7-3: Häufigkeitsfaktoren der Wasseradsorption am Fe/HBEA-Katalysator aus der kinetischen Gastheorie in Abhängigkeit der Temperatur. ....	158
Tabelle 7-4: Kinetische Parameter des Modells zur Beschreibung der Adsorption und Desorption von H <sub>2</sub> O am Fe/HBEA-Katalysator. ....	159
Tabelle 8-1: Übersicht der resultierenden Reaktionsgeschwindigkeiten und verwendeten Oberflächenbedeckungsgrade zur Berechnung der Verhältnisse aus effektiver SCR- und Adsorptionsreaktionsgeschwindigkeiten.....	170
Tabelle 8-2: Verwendete Werte zur Abschätzung der Lewis-Säure-Zentren am Fe/HBEA-Katalysator.....	181

Tabelle 8-3: Überprüfung der Gleichgewichtsannahme im Modell zur NH <sub>3</sub> -Adsorption und Desorption am Ende der simulierten Adsorptionsphase bei den untersuchten NH <sub>3</sub> -Expositionstemperaturen. ....	184
Tabelle 8-4: Vergleich der aus dem kinetischen Modell und den DSC-Messungen abgeleiteten NH <sub>3</sub> -Adsorptionseenthalpien.....	185
Tabelle 8-5: Übersicht der Enthalpie- und Entropiewerte aus dem Van't-Hoff-Ansatz der NH <sub>3</sub> -Sorptionsskinetik am Fe/HBEA-Katalysator. ....	187
Tabelle 8-6: Enthalpie- und Entropiewerte aus der H <sub>2</sub> O-Sorptionsskinetik am Fe/HBEA-Katalysator. ....	190
Tab. A: Berechnete mittlere hydrodynamische Verweilzeit, Varianz und äquivalente Stufenzahl nach dem Zellenmodell der verwendeten TPD-Anlage bei verschiedenen Temperaturen.....	201
Tab. B: Übersicht der einzelnen Fehler für die eingesetzten IR-Spektrometer. ....	203

## Literaturverzeichnis

- [1] Umweltbundesamt, Auswertungstabellen zur Energiebilanz für, 2017.
- [2] H. Tschoke, K. Mollenhauer, Handbuch Dieselmotoren, Berlin: Springer-Verlag, 2007.
- [3] Umweltbundesamt, Grenzwerte für Schadstoffemissionen von Fahrzeugen, 2012.
- [4] O. Deutschmann und J.-D. Grunwaldt, Chemie Ingenieur Technik, Bd. 85, Nr. 5, S. 595-617, 2013.
- [5] F. Schott, P. Balle, J. Adler und S. Kureti, Applied Catalysis B: Environmental, Bd. 87, Nr. 1-2, S. 18-29, 2009.
- [6] P. Balle, B. Geiger und S. Kureti, Applied Catalysis B: Environmental, Bd. 85, Nr. 3-4, S. 109-119, 2009.
- [7] G. Bagnasco, Journal of Catalysis, Bd. 159, Nr. 1, S. 249–252, 1996.
- [8] D. Klukowski, P. Balle, B. Geiger, S. Wagloehner, S. Kureti, B. Kimmerle, A. Baiker und J.-D. Grunwaldt, Applied Catalysis B: Environmental, Bd. 93, Nr. 1-2, S. 185-193, 2009.
- [9] Federal Energy Technology Center, Morgantown, Pittsburgh: U.S. Department of Energy - Office of Fossil Energy, 1998, S. 10.
- [10] K. Müller-Haas, R. Müller, A. Scheeder und O. Holz, „Applikation und Optimierung von SCR-Systemen mit innovativer Substrat-Technologie,“ 2009.
- [11] E. Jacob, „Perspektiven der mobilen SCR-Technik,“ 2006.
- [12] G. Ertl, H. Knözinger und J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, 5 Volume Set, Wiley-VCH, 1997.
- [13] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, Chemische Reaktionstechnik, Georg Thieme Verlag, 1992.
- [14] P. W. Atkins und J. de Paula, Physikalische Chemie: Auflage v. 4 (German Edition), Wiley-VCH Verlag GmbH, 2006.
- [15] G. Ertl, Angewandte Chemie, Bd. 102, Nr. 11, S. 1258-1266, 1990.
- [16] K. K. Kolasinski, Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience, Wiley, 2012.
- [17] P. Mars und D. van Krevelen, Chemical Engineering Science, Bd. 3, S. 41-59, 1954.

- [18] M. Crocoll, S. Kureti und W. Weisweiler, *Journal of Catalysis*, Bd. 229, S 480–489, 2005.
- [19] D. Chatterjee, T. Burkhardt, M. Weibel, E. Tronconi, I. Nova und C. Ciardelli, *Numerical Simulation of NO/NO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> Reactions on SCR-Catalytic Converters: Model Development and Applications*, 2006.
- [20] M. Colombo, I. Nova und E. Tronconi, *Catalysis Today*, Bd. 151, S. 223–230, 2010.
- [21] T. Finke, M. Gernsbeck, U. Eisele, C. Vincent, M. Hartmann, S. Kureti und H. Bockhorn, *Thermochimica Acta*, Bd. 473, S. 32-39, 2008.
- [22] C. Hahn, S. Füger, M. Endisch, A. Pacher und S. Kureti, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Bd. 229, Nr. 5, 2015.
- [23] C. Hahn, M. Endisch, F. J. Schott und S. Kureti, *Applied Catalysis B: Environmental*, Bd. 168-169, S. 429-440, 2015.
- [24] L. Olsson, H. Sjövall und R. J. Blint, *Applied Catalysis B: Environmental*, Bd. 81, S. 203-217, 2008.
- [25] H. Sjövall, R. J. Blint, A. Gopinath und L. Olsson, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Bd. 49, S. 39-52, 2010.
- [26] O. Deutschmann, R. Schmidt, F. Behrendt und J. Warnat, *International Symposium on Combustion*, Bd. 26, S. 1747–1754, 1996.
- [27] S. Wagloehner, J. N. Baer und S. Kureti, *Applied Catalysis B: Environmental*, Bd. 147, S. 1000–1008, 2014.
- [28] A. D. McNaught und A. Wilkinson, „modified Arrhenius equation,“ in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, 1996.
- [29] O. Hinrichsen, A. Hornung und M. Muhler, *Chemical Engineering & Technology*, Bd. 22, S. 1039-1042, 1999.
- [30] G. Buzzi-Ferraris und F. Manenti, *Chemical Engineering Science*, Bd. 64, S. 1061-1074, 2009.
- [31] G. A. Lavoie, J. B. Heywood und J. C. Keck, *Combustion science and technology*, Bd. 1, S. 313–326, 1970.
- [32] F. Baum, *Luftreinhaltung in der Praxis*, München: R. Oldenbourg, 1988.
- [33] Y. Zel'dovich, *Acta Physicochimica U.S.S.R.*, Bd.21, S. 577–628, 1946.
- [34] J. Kern, M. Banzhaf, eE. Pantow, *Society of Automotive Engineers*, S. 1716, 2001.
- [35] M. Klimczak, „Entwicklung und Anwendung einer Technologie zur Untersuchung der chemischen Desaktivierung von SCR-Katalysatoren durch anorganische Gifte

- (Dissertation),“ Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, TU Darmstadt, 2010.
- [36] J. Breen, R. Burch, C. Hardacre, C. Hill und C. Rioche, *Journal of Catalysis*, Bd. 246, Nr. 1, S. 1-9, 2007.
- [37] E. Jacob, R. Müller, A. Scheeder, T. Cartus, R. Dreisbach, H.-P. Mai, M. Paulus und J. Spengler, „Hochleistungs-SCR-Katalysatorsystem: Garant für niedrigste NO<sub>x</sub>-Emission,“ 2006.
- [38] W. Held, G. Emmerling, A. Döring, K. Richter, E. Jacob, A. Scheeder, R. Müller und R. Brück, „Katalysator Technologien für schwere Nutzfahrzeuge im EU VI und US2010 Zeitalter; Die Herausforderung der Stickoxid- und Partikelminderung für zukünftige Motoren,“ 2007.
- [39] P. Balle, "Selektive katalysierte Reduktion von NO<sub>x</sub> mittels NH<sub>3</sub> an Fe-modifizierten BEA-Zeolithen (German Edition)", KIT Scientific Publishing, 2011.
- [40] N. Topsøe, *Journal of Catalysis*, Bd. 151, Nr. 1, S. 226–240, 1995.
- [41] T. Jiang und R. F. Lobo in *Structure and Bonding*, Springer International Publishing, S. 155–178, 2018.
- [42] E. T. Isabella Nova, *Urea-SCR Technology for deNO<sub>x</sub> After Treatment of Diesel Exhausts Fundamental and Applied Catalysis*, Springer Science & Business Media, 2014.
- [43] C. Liu, H. Kubota, T. Toyao, Z. Maeno und K.-i. Shimizu, *Catalysis Science & Technology*, Bd. 10, S. 3586–3593, 2020.
- [44] P. Boroń, M. Rutkowska, B. Gil, B. Marszałek, L. Chmielarz und S. Dzwigaj, *ChemSusChem*, Bd. 12, S. 692–705, 2018.
- [45] K. Leistner, O. Mihai, K. Wijayanti, A. Kumar, K. Kamasamudram, N. W. Currier, A. Yezerets und L. Olsson, *Catalysis Today*, Bd. 258, S. 49–55, 2015.
- [46] I.-S. Nam, Y. G. Kim und E.-Y Choi, *Journal of Catalysis*, Bd. 161, S. 597-604, 1996.
- [47] C. H. Bartholome und J. Eng, *Journal of Catalysis*, Bd. 171, S. 27-44, 1997.
- [48] N. M. Washton, Y. Wang, M. Kollár, J. Szanyi, C. H. Peden und F. Gao, *Journal of Catalysis*, Bd. 331, S. 25-38, 2015.
- [49] G. Ramis, *Journal of Catalysis*, Bd. 157, Nr. 2, S. 523-535, 1995.
- [50] T. Vazhnova, D. B. Lukyano, P. Millington, J. Collier, R. Rajaram, S. Golunski und R. Foo, *Applied Catalysis B: Environmental*, Bd. 162, S. 174-179, 2015.
- [51] W. M. Meier, D. H. Olson und C. Baerlocher, *ATLAS OF ZEOLITE FRAMEWORK TYPES*, Elsevier, 2001.

- [52] W. Löwenstein, *Am. Mineral.*, Bd. 39, S. 92–96, 1954.
- [53] N. Y. Chen, T. F. Degnan Jr., C. M. Smith, *Molecular Transport and Reaction in Zeolites: Design and Application of Shape Selective Catalysis*, Wiley VCH, 1994.
- [54] A.A. Davydov, *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*, Wiley, 2003.
- [55] D. N. Singh, B. Jha, *Fly Ash Zeolites - Innovations, Applications, and Directions*, Springer Singapore, 2016.
- [56] D. N. Singh, B. Jha, *J. Mater. Edu.*, Bd. 33, S. 65-132, 2011.
- [57] M. Baerns, A. Behr, J. Gmehling, U. Onken, H. Hofmann und A. Brehm, *Technische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2013.
- [58] L. Qiu, V. Murashov und M. White, *Solid State Sci.*, Bd. 2, S. 841–846, 2000.
- [59] E. H. Teunissen, R. A. Van Santen, A. P. J. Jansen und F. B. V. Duijneveldt, *The Journal of Physical Chemistry*, Bd. 97, S. 203-210, 1993.
- [60] G. Busca, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Bd. 1, S. 723-736, 1999.
- [61] R. Buzzoni, S. Bordiga, G. Ricchiardi, C. Lamberti, A. Zecchina und G. Bellussi, *Langmuir*, Bd. 12, S. 930-940, 1996.
- [62] B. Bleaney, *Electricity and Magnetism, Volume 2*, OUP Oxford, 2013.
- [63] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*, Taylor & Francis, 2004.
- [64] S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, Bd. 60, S. 309-319, 1938.
- [65] F. Ambroz, T. J. Macdonald, V. Martis und I. P. Parkin, *Small Methods*, Bd. 2, S. 1800173, 2018.
- [66] J. Seifert und G. Emig, *Chemie Ingenieur Technik*, Bd. 59, S. 475–484, 1987.
- [67] J. Perez-Ramrez, J. Groen, A. Bruckner, M. Kumar, U. Bentrup, M. Debragh und L. Villaecusa, *Journal of Catalysis*, Bd. 232, Nr. 2, S. 318-334, 2005.
- [68] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, Hrsg., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, 2005.
- [69] L. Sooväli, E.-I. Rõõm, A. Kütt, I. Kaljurand und I. Leito, *Accreditation and quality assurance*, Bd. 11, S. 246–255, 2006.
- [70] R. L. Mössbauer, *Zeitschrift für Physik*, Bd. 151, S. 124-143, 1958.
- [71] P. Gütllich, *Chemie in unserer Zeit*, Bd. 4, S. 133-144, 1970.

- [72] E. Kuzmann, S. Nagy und A. Vértés, *Pure Appl. Chem.*, Bd. 75, S. 801-858, 2003.
- [73] S. M. Maier, A. Jentys, J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. C*, Bd. 115, S. 8005–8013, 2011.
- [74] S. L. Flegler, J. W. Heckmann und K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie: Grundlagen. Methoden. Anwendungen (German Edition)*, Spektrum Akademischer Verlag, 1995.
- [75] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker (German Edition)*, Vieweg+Teubner Verlag, 2009.
- [76] H. Günzler und H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie (German Edition)*, Wiley-VCH, 2012.
- [77] *VDI-Wärmeatlas (VDI-Buch) (German Edition)*, Springer Vieweg, 2013.
- [78] G. W. H. Höhne, W. Hemminger und H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer Berlin Heidelberg, 1996.
- [79] J. Pérez-Pariante, J. Sanz, V. Fornés und A. Corma, *Journal of Catalysis*, Bd. 124, S. 217-223, 1990.
- [80] A. A. Gabrienko, I. G. Danilova, S. S. Arzumanov, A. V. Toktarev, D. Freude und A. G. Stepanov, *Microporous and Mesoporous Materials*, Bd. 131, S. 210-216, 2010.
- [81] L. W. Beck und J. F. Haw, *The Journal of Physical Chemistry*, Bd. 99, S. 1076-1079, 1995.
- [82] F. Deng, Y. Yue und C. Ye, *The Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 102, S. 5252-5256, 1998.
- [83] M. Hunger, S. Ernst, S. Steuernagel und J. Weitkamp, *Microporous Materials*, Bd. 6, S. 349-353, 1996.
- [84] M. Müller, G. Harvey und R. Prins, *Microporous and Mesoporous Materials*, Bd. 34, S. 135-147, 2000.
- [85] A. Simon-Masseron, J. P. Marques, J. M. Lopes, F. R. Ribeiro, I. Gener und M. Guisnet, *Applied Catalysis A: General*, Bd. 316, S. 75–82, 2007.
- [86] J. Liu, L. Cui, L. Wang, X. Ni, S. Zhang und Y. Jin, *Materials Letters*, Bd. 132, S. 78–81, 2014.
- [87] D. Zhao, J. Wang und J. Zhang, *Catalysis Letters*, Bd. 126, S. 188–192, 2008.
- [88] C. Paze, S. Bordiga, C. Lamberti, M. Salvalaggio, A. Zecchina und G. Bellussi, *The Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 101, S. 4740-4751, 1997.
- [89] C. Paze, A. Zecchina, S. Spera, A. Cosma, E. Merlo, G. Spano und G. Girotti, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Bd. 1, S. 2627-2629, 1999.

- [90] I. Kiricsi, C. Flego, G. Pazzuconi, W. O. J. Parker, R. Millini, C. Perego und G. Bellussi, *The Journal of Physical Chemistry*, Bd. 98, S. 4627-4634, 1994.
- [91] A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan und C. O. Arean, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, Bd. 88, S. 2959-2969, 1992.
- [92] C. Jia, P. Massiani und D. Barthomeuf, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, Bd. 89, S. 3659-3665, 1993.
- [93] A. A. Tsyganenko, D. V. Pozdnyakov und V. N. Filimonov, *Journal of Molecular Structure*, Bd. 29, S. 299-318, 1975.
- [94] M. C. Kung und H. H. Kung, *Catalysis Reviews*, Bd. 27, S. 425-460, 1985.
- [95] L. Wang, W. Li, G. Qi und D. Weng, *Journal of Catalysis*, Bd. 289, S. 21-29, 2012.
- [96] H. Sjövall, E. Fridell, R. J. Blint und L. Olsson, *Topics in Catalysis*, Bd. 42, S. 113-117, 2007.
- [97] S. A. Skarlis, D. Berthout, A. Nicolle, C. Dujardin und P. Granger, *The Journal of Physical Chemistry C*, Bd. 117, S. 7154-7169, 2013.
- [98] B. Onida, Z. Gabelica, J. Lourenço und E. Garrone, *The Journal of Physical Chemistry*, Bd. 100, S. 11072-11079, 1996.
- [99] C. Bisio, G. Martra, S. Coluccia und P. Massiani, *The Journal of Physical Chemistry C*, Bd. 112, S. 10520-10530, 2008.
- [100] A. A. Davydov und T. A. Gordymova, *Journal of Applied Spectroscopy*, Bd. 56, S. 356-359, 1992.
- [101] R. L. Frost, J. T. Klopogge, S. C. Russell und J. L. Szetu, *Applied Spectroscopy*, Bd. 53, S. 423-434, 1999.
- [102] R. L. Frost, J. Kristóf, E. Horváth und J. T. Klopogge, *Journal of Colloid and Interface Science*, Bd. 239, S. 126-133, 2001.
- [103] J. D. Russell, *Transactions of the Faraday Society*, Bd. 61, S. 2284-2294, 1965.
- [104] Q. Sun, Z.-X. Gao, B. Wen und W. M. H. Sachtler, *Catalysis Letters*, Bd. 78, S. 1-5, 2002.
- [105] D. L. Bish, *Clays and Clay Minerals*, Bd. 41, S. 738-744, 1993.
- [106] S. Petit, *Clays and Clay Minerals*, Bd. 47, S. 103-108, 1999.
- [107] P. Zemenová, A. Kloužková, M. Kohoutková und R. Král, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Bd. 116, S. 633-639, 2014.
- [108] E. Balan, M. Blanchard, J.-F. Hocheplied und M. Lazzeri, *Physics and Chemistry of Minerals*, Bd. 35, S. 279-285, 2008.

- [109] A. Jentys, G. Warecka, M. Derewinski und J. A. Lercher, *The Journal of Physical Chemistry*, Bd. 93, S. 4837-4843, 1989.
- [110] N. R. Osornio-Rubio, J. A. Torres-Ochoa, M. L. Palma-Tirado, H. Jiménez-Islas, R. Rosas-Cedillo, J. C. Fierro-Gonzalez und G. M. Martínez-González, *Clay Minerals*, Bd. 51, S. 55-68, 2016.
- [111] Y. I. Tarasevich und I. A. Gribina, *Theoretical and Experimental Chemistry*, Bd. 21, S. 69-76, 1985.
- [112] R. L. Frost und D. Wain, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Bd. 91, S. 267-274, 2007.
- [113] M. Toumi und A. Tlili, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Bd. 53, S. 1845-1853, 2008.
- [114] M. Zema, A. M. Callegari, S. C. Tarantino, E. Gasparini und P. Ghigna, *Mineralogical Magazine*, Bd. 76, S. 613-623, 2012.
- [115] M. Krossner und J. Sauer, *The Journal of Physical Chemistry*, Bd. 100, S. 6199-6211, 1996.
- [116] R. R. Pinto, P. Borges, M. A. N. D. A. Lemos, F. Lemos, J. C. Védrine, E. G. Derouane und F. R. Ribeiro, *Applied Catalysis A: General*, Bd. 284, S. 39-46, 2005.
- [117] M. Schwidder, M. S. Kumar, K. Klementiev, M. M. Pohl, A. Brückner und W. Grünert, *Journal of Catalysis*, Bd. 231, S. 314-330, 2005.
- [118] R. Nedyalkova, S. Shwan, M. Skoglundh und L. Olsson, *Applied Catalysis B: Environmental*, Bd. 138, S. 373-380, 2013.
- [119] A.-Z. Ma und W. Grünert, *Chemical Communications*, p. 71-72, 1999.
- [120] K. Wijayanti, K. Leistner, S. Chand, A. Kumar, K. Kamasamudram, N. W. Currier, A. Yezerets und L. Olsson, *Catalysis Science & Technology*, Bd. 6, S. 2565-2579, 2016.
- [121] C. Hahn, S. Füger, M. Endisch, A. Pacher und S. Kureti, *Catalysis Communications*, Bd. 58, S. 108-111, 2015.
- [122] P. Balle, B. Geiger, D. Klukowski, M. Pignatelli, S. Wohnrau, M. Menzel, I. Zirkwa, G. Brunklaus und S. Kureti, *Applied Catalysis B: Environmental*, Bd. 91, S. 587-595, 2009.
- [123] L. Giordano, J. Goniakowski und J. Suzanne, *Physical Review Letters*, Bd. 81, S. 1271-1273, 1998.
- [124] C. Arrouvel, M. Digne, M. Breyse, H. Toulhoat und P. Raybaud, *Journal of Catalysis*, Bd. 222, S. 152-166, 2004.

- [125] P. Bräuer, P. L. Ng, O. Situmorang, I. Hitchcock und C. DAgostino, RSC Advances, Bd. 7, S. 52604-52613, 2017.
- [126] Y. Iwai, N. Oka und T. Yamanishi, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Bd. 70, S. 881-888, 2009.
- [127] B. Pilarski, K. Ośmiałowski und R. Kaliszan, International Journal of Quantum Chemistry, Bd. 28, S. 233-237, 1985.
- [128] R. F. W. Bader und G. A. Jones, The Journal of Chemical Physics, Bd. 38, S. 2791-2802, 1963.
- [129] J. Yu, Z. Si, X. Li, L. Chen, X. Wu und D. Weng, Catalysis Today, Bd. 267, S. 47-55, 2016.
- [130] L. Ström und H. H. P.-A. Carlsson, Catalysts, Bd. 8, S. 38-52, 2018.
- [131] J. G. Amores, V. S. Escribano, G. Ramis und G. Busca, Applied Catalysis B: Environmental, Bd. 13, S. 45-58, 1997.
- [132] T. K. Phung und G. Busca, Applied Catalysis A: General, Bd. 504, S. 151-157, 2015.
- [133] S. A. Skarlis, D. Berthout, A. Nicolle, C. Dujardin und P. Granger, The Journal of Physical Chemistry C, Bd. 116, S. 8437-8448, 2012.
- [134] L. M. Parker, D. M. Bibby und G. R. Burns, Zeolites, Bd. 11, S. 293-297, 1991.
- [135] F. Deng, Y. Du, C. Ye, J. Wang, T. Ding und H. Li, The Journal of Physical Chemistry, Bd. 99, S. 15208-15214, 1995.
- [136] B. A. Morrow und I. A. Cody, The Journal of Physical Chemistry, Bd. 80, S. 1995-1998, 1976.
- [137] M. Zhang, X. Huang und Y. Chen, Physical Chemistry Chemical Physics, Bd. 18, S. 28854-28863, 2016.
- [138] A. Roldan und N. H. Leeuw, Physical Chemistry Chemical Physics, Bd. 19, S. 12045-12055, 2017.
- [139] J. Boerio-Goates, R. Stevens, B. K. Hom, B. F. Woodfield, P. M. Piccione, M. E. Davis und A. Navrotsky, The Journal of Chemical Thermodynamics, Bd. 34, S. 205-227, 2002.
- [140] A. F. Ismail, K. C. Khulbe und T. Matsuura, in Gas Separation Membranes, Springer International Publishing, S. 11-35; 2015.
- [141] G. Bagnasco, G. Peluso, G. Russo, M. Turco, G. Busca und G. Ramis in Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, S. 643-652, 1997.
- [142] D. P. Landau und K. Binder, Monte Carlo Simulations in Statistical Physics, Cambridge University Press, 2009.

- [143] M. Brändle, J. Sauer, R. Dovesi und N. M. Harrison, *The Journal of Chemical Physics*, Bd. 109, S. 10379–10389, 1998.
- [144] O. Sneh, M. A. Cameron und S. M. George, *Surface Science*, Bd. 364, S. 61-78, 1996.
- [145] J. S. D'Arrigo, *American Journal of Physiology-Cell Physiology*, Bd. 235, S. C109–C117, 1978.
- [146] H. Sjövall, R. J. Blint und L. Olsson, *The Journal of Physical Chemistry C*, Bd. 113, S. 1393-1405, 2009.
- [147] E. P. Hessou, W. G. Kanhounon, D. Rocca, H. Monnier, C. Vallières, S. Lebègue und M. Badawi, *Theoretical Chemistry Accounts*, Bd. 137, 2018.
- [148] K. Coenen, F. Gallucci, E. Hensen und M. Sint Annaland, *Chemical Engineering Journal*, Bd. 355, S. 520-531, 2019.
- [149] M. Gaulke, V. Guschin, S. Knapp, S. Pappert und W. Eckl, *Microporous and Mesoporous Materials*, Bd. 233, S. 39-43, 2016.
- [150] A. B. Mhadeshwar, H. Wang und D. G. Vlachos, *The Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 107, S. 12721-12733, 2003.
- [151] C.-M. Wang, R. Y. Brogaard, B. M. Weckhuysen, J. K. Nørskov und F. Studt, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Bd. 5, S. 1516-1521, 2014.
- [152] K. Suzuki, T. Noda, N. Katada und M. Niwa, *Journal of Catalysis*, Bd. 250, S. 151-160, 2007.
- [153] F. Collignon, *Journal of Catalysis*, Bd. 202, S. 68-77, 2001.
- [154] F. Collignon, *Journal of Catalysis*, Bd. 182, S. 302-312, 1999.
- [155] N. Katada, K. Suzuki, T. Noda, W. Miyatani, F. Taniguchi und M. Niwa, *Applied Catalysis A: General*, Bd. 373, S. 208-213, 2010.
- [156] N. Katada, H. Tamagawa und M. Niwa, „Quantitative analysis of acidic OH groups in zeolite by ammonia IRMS-TPD and DFT: Application to BEA,“ *Catalysis Today*, 2013.
- [157] M. Niwa und N. Katada, *Catalysis Surveys from Japan*, Bd. 1, S. 215-226, 1997.
- [158] M. Niwa, N. Katada, M. Sawa und Y. Murakami, *The Journal of Physical Chemistry*, Bd. 99, S. 8812-8816, 1995.
- [159] Y. Miyamoto, N. Katada und M. Niwa, *Microporous and Mesoporous Materials*, Bd. 40, S. 271-281, 2000.
- [160] N. Wilken, K. Kamasamudram, N. W. Currier, J. Li, A. Yezerets und L. Olsson, *Catalysis Today*, Bd. 151, S. 237-243, 2010.

- [161] S. A. Zygmunt, L. A. Curtiss, L. E. Iton und M. K. Erhardt, *The Journal of Physical Chemistry*, Bd. 100, S. 6663-6671, 1996.
- [162] S. P. Greatbanks, I. H. Hillier, N. A. Burton und P. Sherwood, *The Journal of Chemical Physics*, Bd. 105, S. 3770-3776, 1996.
- [163] K. Tsutsumi und K. Mizoe, " *Colloids and Surfaces*, Bd. 37, S. 29-38, 1989.
- [164] D. Reichert, Dissertation, *Karlsruher Institut für Technologie: Institut für Technische Chemie und Polymerchemie*, 2007.