
Mechanistische Untersuchungen der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von Stickoxiden mit Methan an Co-ZSM-5- Katalysatoren

DISSERTATION

Zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio



Vorgelegt von: Andrea Bellmann

Geb. am 20.03.1989 in Karl-Marx-Stadt, jetzt Chemnitz

Aus Rostock

Rostock, 15.08.2017

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von September 2013 bis August 2017 am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock im Forschungsbereich „Katalytische in situ-Studien“ unter der Betreuung von Prof. Dr. Angelika Brückner angefertigt.

Gutachter:

1. Gutachterin:

Prof. Dr. Angelika Brückner

Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock e.V.

2. Gutachter:

Prof. Dr. Wolfgang Grünert

Ruhr-Universität Bochum

Datum der Einreichung: 15.08.2017

Datum der Verteidigung: 28.11.2017

Für Maik, Mama, Papa, Kathrin, Sabine, Friederike und Rebecca

Kannst du lesen, so sollst du verstehen; kannst du schreiben, so musst du etwas wissen.

Johann Wolfgang von Goethe

Danksagung

Ohne die Hilfe einiger Personen und Institutionen wäre die Entstehung dieser Arbeit nicht möglich gewesen. Entweder hätte ich es gar nicht bis nach Rostock geschafft, nicht den Mut gehabt mich am LIKAT zu bewerben oder die Arbeit nicht so vollenden können, wie ich es wollte. Darum geht mein Dank an:

Prof. Angelika Brückner für die Vergabe des interessanten Themas der Aktivierung von Methan, die Aufnahme in ihre tolle Arbeitsgruppe, das Vertrauen, das in mich gesetzt wurde, die interessanten Gespräche und die Möglichkeit, Konferenzen zu besuchen.

Dr. Ursula Bentrup für ihre Betreuung, ihr ausnehmend großes Interesse am Thema und ihren detaillierten und kritischen Blick. Diese Zusammenarbeit trug sehr zu meiner persönlichen und wissenschaftlichen Entwicklung bei.

Die Leibniz-Gemeinschaft für die Finanzierung des Projektes „Pakt für Forschung und Innovation“ und allen Kooperationspartnern am LIKAT für die fruchtbaren Diskussionen. Im Besonderen gilt mein Dank Dr. Sebastian Wohlrab und Dominik Seeburg für die schöne gemeinsame Arbeit und die Herstellung des AI-SBA-15.

Christine Rautenberg und Dr. Kathleen Grabow für ihre wissenschaftliche und persönliche Hilfe, dass sie einen Bastler aus mir gemacht haben, ihre Geduld, ihren Humor, ihre Unterstützung und Freundschaft.

Alle Bewohner des Büros 1.317, besonders Dr. Nils Rockstroh und Sonja Keller für den Erholungsort, den wir uns geschaffen haben. Ihre konstante Unterstützung und das Talent mich zum Lachen zu bringen schätze ich ungemein. Nils danke ich insbesondere für die Auffüllung meines Zuckerspiegels und für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Reni Grauke, Denise Heyl und Sven Adomeit für die tägliche Zerstreuung, den Rückhalt und die Freundschaft innerhalb der Arbeitsgruppe und außerhalb des Chemie-Lebens. Sie haben in vielen Dingen meinen Blick geweitet und mein Interesse für überraschende, neue Dinge geweckt.

Reni danke ich für die grandiose Zeit in Oslo und den ganzen Schabernack, den wir in dieser kurzen Zeit, die wir uns kennen, getrieben haben und für die Aufnahme bei den Lucky Strikers. May the Force be with you.

Dr. Jana Engeldinger, Dr. Dirk Hollmann, Dr. Roxana Pérèz-Velez und Dr. Huyen Thang Vuong für die ständige Hilfe, die schönen Kaffeerunden und die lustigen Stunden im Labor. Dirk danke ich für

die Durchführung und die Geduld bei den EPR-Messungen und die Motivation. Dr. Jabor Rabeah danke ich für die Simulation der EPR-Spektren.

Die Mitglieder der Arbeitsgruppe „Katalytische in situ-Studien“ für die schöne Zeit.

Die Analytik des LIKATs für alle Messungen, besonders die „geht das nochmal schnell?“-Experimente: Anja Simmula für die Anfertigung der ICP-Messungen und die Freundschaft, Dr. Margareta Pohl und Dr. Carsten Kreyenschulte für die TEM-Experimente, Dr. Matthias Schneider und Dr. Henrik Lund für die XRD-Messungen sowie Dr. Jörg Radnik und Dr. Giovanni Agostini für die XPS-Messungen.

Dr. Hanan Atia für die Anfertigung der TPR-Messungen und Dr. Udo Armbruster und Reinhard Eckelt für die Möglichkeit, die Aktivitätstests durchzuführen und für jegliche Hilfe.

Die Werkstatt des LIKATs, besonders Gerd Ackermann, Thomas Rall und Andreas Hutter, für die schnelle Hilfe, die zu Höchstzeiten fast jeden Tag benötigt wurde.

Meine fantastische LIKAT-Familie: Dr. Marie-Luis Schirmer, Saskia Möller, Irina Profir, Katharina Vlach, Johannes Steinbauer und Christoph Wulf für ihre tolle Freundschaft, die durchgezechten Nächte, die Gespräche, ihre Unterstützung und Ehrlichkeit.

Luis und Irina für die Freundschaften, die nun schon so lange halten. Ich bin froh, dass ich sie habe.

Christoph danke ich für seine andauernde Hilfe zu jeglicher Tageszeit und die wunderschönen Festivals.

Johannes danke ich für seinen Humor und seine entwaffnende Ehrlichkeit.

Saskia danke ich für das offene Ohr und das motivierende Lächeln in jeder Situation und für den Sarkasmus, der alles besser macht.

Dr. Christoph Bornschein, Dr. Willi Desens und Mark Jurrat für die bestehende Freundschaft und die zynische Ehrlichkeit, die Dinge häufig in das rechte Licht rückt. Lars Longwitz und Dr. Alastair Lennox für die witzigen Stunden und Christoph Prichatz für die schöne Zeit in Sevilla und die ständige HipHop-Inspiration.

Friederike Lindner und Rebecca Buschold für alles, für die Liebe und Freundschaft über diese unfassbar lange Zeit.

Meine großartige Jenaer Familie: Dominique Gampe, Dörthe Jakobi, Felix Pröhl, Stefan Härling und Christian Achtel für die famose Studienzeit, die schönen Urlaube jedes Jahr, die Praktika, die Seminare, das Braten,... Jena, das war die beste Zeit und ist dank ihnen immer Heimat und Rückzugsort.

Dr. Sven Krieck danke ich dabei für das Vertrauen, das ich in ihn legen durfte und die Idee, mich am LIKAT zu bewerben.

Elisabeth Klee, Mara Franke, Georg Rothe und den Lucky Strikers dafür, mir zu zeigen, dass es auch ein Leben außerhalb der Wissenschaft gibt, ein Leben aus Musik, mit viel HipHop, Sonne, Reisen, Zerstreuung und Abenteuern.

Kathrin und Sabine dafür, die besten Schwestern zu sein, die man sich vorstellen kann und für die vier Engel, die sie in mein Leben gebracht haben. Marcel und Carsten für den tollen Beistand.

Mama und Papa für ihre Liebe, ihre Geduld, ihre unmittelbare, nichts hinterfragende Unterstützung, das Leben und die Heimat, die sie mir geschenkt haben.

Maik für Deine bedingungslose Liebe, Dein Verständnis und für unser gemeinsames Leben.

Zusammenfassung

Die Reinigung der Abgase von Stickoxiden NO_x ist eine der großen Herausforderungen unserer industrialisierten, auf fossilen Rohstoffen basierten Gesellschaft. Die hauptsächlich verwendete Technik ist dabei die selektive katalytische Reduktion (selective catalytic reduction SCR) zu Stickstoff, die auf Ammoniak als Reduktionsmittel basiert (NH_3 -SCR). Allerdings ist auch Methan ein interessantes Reduktionsmittel, da es bei Erdgasautomobilen und -anlagen schon im Abgasstrom vorliegt (CH_4 -SCR). Durch den technisch bedingten Überschuss an Sauerstoff ist aber die Totaloxidation des Methans die bevorzugte Reaktion. Mittels Co-ZSM-5-Katalysatoren ist es gelungen, NO_x selektiv zu Stickstoff mit Methan auch in Sauerstoffanwesenheit zu reduzieren. Allerdings werden die Struktur-Wirkungsbeziehungen, die aktive Cobalt-Spezies und die mechanistischen Details dieser Reaktion kontrovers diskutiert.

Innerhalb der vorliegenden Dissertation wurden verschieden beladene Co-ZSM-5 und Co-Na-ZSM-5-Katalysatoren durch wässrigen Ionenaustausch hergestellt, einer katalytischen Prüfung unterzogen und durch vielfältige Methoden charakterisiert. Eine *operando*-DRIFTS/UV-vis-DRS/MS-Kopplung ermöglichte die Postulierung eines Mechanismus durch die simultane Beobachtung der Adsorbat- und Intermediatbildung auf der Oberfläche (DRIFTS), der Koordinationssphäre und der Oxidationsstufe des Cobalts (UV-vis-DRS) und der Produktbildung (MS) am selben Katalysatorsystem unter Reaktionsbedingungen.

Die katalytische Ausprüfung zeigte, dass Katalysatoren mit einer Beladung von 2,44-2,84 Gew% Cobalt die aktivsten sind. Aus den Ergebnissen der Charakterisierungsmethoden konnte geschlossen werden, dass sich bei diesen Proben Cobalt in Form von Co-Oxid-Clustern in den inneren Kanälen des ZSM-5 akkumuliert und nicht, wie erwartet, nur auf Austauschplätzen vorliegt. Die Co-Oxid-Cluster entstehen dabei aus der Reaktion des $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplexes mit den Brønsted-aziden Zentren und anschließender Hydrolyse über $[\text{Co-OH-Co}]^{3+}$ -Spezies (Olation) bzw. $[\text{Co-O-Co}]^{2+}$ -Spezies (Oxolation). Da Co-Oxid-Cluster einfacher oxidierbar als Co^{2+} auf Austauschplätzen sind, ist es durch eine oxidative Vorbehandlung möglich in den Co-Oxid-Clustern Co^{3+} zu erzeugen, welches im nächsten Schritt NO wahrscheinlich über einen Mars-van-Krevelen-Mechanismus zu NO_2 oxidiert und selbst zu Co^{2+} reduziert wird. Aus NO_2 entstehen adsorbierte Nitrito- und Nitrato-Spezies (NO_y -Spezies), die durch Methan höchstwahrscheinlich zu Nitromethan reduziert werden. Nitromethan zerfällt zu Nitril- und Isocyanat-Spezies, wobei durch Isotopenaustauschexperimente bewiesen werden konnte, dass Al^{3+} -NCO das aktive C-N-haltige Intermediat ist. Dieses reagiert mit adsorbierten NO_y -Spezies zu Stickstoff und Kohlenstoffdioxid. Durch eine sauerstoffbedingte Reoxidation von Co^{2+} zu Co^{3+} wird der Katalysezyklus geschlossen.

Abstract

The cleaning of flue gases from nitric oxides NO_x is a major challenge our industry and fossil fuels based society is facing. In general, selective catalytic reduction with ammonia to nitrogen (NH_3 -SCR) is applied. As methane is used in natural gas vehicles and plants, it is an attractive reductant for SCR as well (CH_4 -SCR). However, due to excess oxygen in the flue gas stream methane combustion is the major reaction. Co-ZSM-5 catalysts were proven to be active in the SCR of NO_x to nitrogen with methane in the presence of oxygen. Nevertheless, the structure-reactivity relationships, the active cobalt species and the mechanistic details of this reaction are discussed controversially in literature.

For the present thesis different Co-ZSM-5 and Co-Na-ZSM-5 catalysts were prepared via wet ion exchange, tested catalytically and characterized by various methods. It was possible to propose a mechanism by a coupled *operando* DRIFTS/UV-vis-DRS/MS method. Thus, adsorbate and intermediate formation on the surface (DRIFTS), coordination and redox state of cobalt (UV-vis-DRS) and product formation (MS) could be observed at the same catalyst system under reaction conditions.

Catalytic tests revealed, that catalysts with 2.44-2.84 w% cobalt are most active. From characterization studies it was concluded that cobalt is accumulated as Co-oxide-clusters in the inner channels of the ZSM-5 in these samples and not only in ion exchanged positions, as it was expected. These Co-oxide-clusters are formed via a reaction of the Brønsted-acid sites and the $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ complex followed by hydrolysis via $[\text{Co-OH-Co}]^{3+}$ complexes (olation) or $[\text{Co-O-Co}]^{2+}$ complexes (oxolation). As oxidation of Co-oxide-clusters is easier than Co^{2+} in ion exchange positions, they can be oxidized to Co^{3+} species by an oxidative pretreatment. The Co^{3+} species oxidize NO probably via a Mars-van-Krevelen mechanism to NO_2 and are reduced to Co^{2+} . NO_2 is converted to adsorbed nitrito and nitrate species (NO_y species). These are reduced by methane most probably to nitromethane which decomposes to nitrile and isocyanate species. From isotopic exchange experiments it was proven that Al^{3+} -NCO is the active C-N intermediate. This reacts with adsorbed NO_y species zu nitrogen and carbon dioxide. The catalytic cycle is closed by a reoxidation of Co^{2+} to Co^{3+} by oxygen.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	vii
Zusammenfassung	xi
Abstract	xii
Abbildungsverzeichnis	xvi
Tabellenverzeichnis	xviii
Abkürzungsverzeichnis	xix
I. Einleitung	1
1. Motivation und Zielsetzung	1
2. Stand der Forschung	4
2.1 Entstehung von NO _x	4
2.2 Arten der selektiven katalytischen Reduktion	4
2.3 Selektive katalytische Reduktion mit Kohlenwasserstoffen HC-SCR	5
2.4 Struktur-Wirkungsbeziehungen bei der HC-SCR an Co-ZSM-5	13
2.4.1 Charakterisierung von Co-ZSM-5	13
2.4.2 Mechanistische Betrachtungen bei der CH ₄ -SCR an Co-ZSM-5	20
2.5 Zusammenfassung und Fragestellung	24
II. Methodischer Teil	26
1. Katalysatorherstellung	26
1.1 ZSM-5 Proben	26
1.2 Vergleichsproben	26
2. Charakterisierung	28
2.1 BET-Methode zur Bestimmung der inneren Oberfläche	28
2.2 Simultane thermische Analyse STA	28
2.3 Temperaturprogrammierte Reduktion TPR	29

2.4	Optische Emissionsspektroskopie durch ein induktiv-gekoppeltes Plasma ICP-OES	29
2.5	Röntgenphotoelektronenspektroskopie XPS	30
2.6	Pulverröntgendiffraktometrie XRD	31
2.7	Elektronen-Paramagnetische-Resonanz (EPR)-Spektroskopie	32
2.8	Transmissionselektronenmikroskopie TEM	33
2.9	Infrarot-Spektroskopie und die Verwendung von Sondenmolekülen	34
2.10	Spektroskopie im UV- und sichtbaren Bereich	38
3.	<i>Operando</i> -Kopplung DRIFTS/UV-vis/MS	39
4.	Katalytische Ausprüfung	42
III.	Ergebnisse und Diskussion	44
1.	Katalysatorherstellung und Charakterisierung	44
1.1	Katalysatorherstellung	44
1.2	Katalysatorcharakterisierung	46
1.2.1	Zeolith-Struktur	46
1.2.2	Innere Oberfläche	47
1.2.3	Azidität	47
1.2.4	Reduzierbare Spezies	50
1.2.5	Unterscheidung von Co^{3+} - und Co^{2+} -Spezies	53
1.2.6	Mikroskopie	66
1.2.7	Oberflächenspezies	67
1.3	Zusammenfassung	68
2.	Katalytische Ausprüfung	69
2.1	Katalysator-Screening	69
2.2	Langzeit-Test	72
2.3	Versuche zur Beschleunigung der CH_4 -SCR durch NO_2	73

2.4	Zusammenfassung	74
3.	Mechanistische Studien	75
3.1	Aktivierung des Cobalts	75
3.2	Wechselwirkung des Katalysators mit den Edukten	76
3.2.1	Wechselwirkung mit NO, NO/O ₂ und NO ₂	76
3.2.2	Wechselwirkung mit Methan	85
3.3	Stickstoff-Bildung	92
3.4	Schließung des Katalysezyklus	94
3.5	Zusammenfassung	97
IV.	Schlussfolgerung und Ausblick	98
Literatur		I
Anhang		VIII

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: NO ₂ -Jahresmittelgrenzwerte für Deutschland im Jahr 2016; b) NO _x -Emission in Deutschland nach Quellkategorien von 1990-2014.	1
Abbildung 2: Verschiedene Verteilungsmöglichkeiten für Aluminium in siliziumreichen Zeolithen.	14
Abbildung 3: a) Beispiel-UV/vis-Spektren von Co-MOR; b) Austauschplätze im MOR.	18
Abbildung 4: Mögliche Strukturen von Oberflächen-NO _y -Spezies.	22
Abbildung 5: Schematische Energieaufspaltung bei Co ²⁺ .	32
Abbildung 6: Wirkungsweise TEM.	33
Abbildung 7: Prinzip der Vibrationsspektroskopie.	35
Abbildung 8: Transmissionszellen.	36
Abbildung 9: Adsorptionsmöglichkeiten von Pyridin an ein saures Zentrum M.	37
Abbildung 10: Schematische Darstellung der Ligandenfeldaufspaltung und der Energieübergänge für Co ²⁺ .	39
Abbildung 11: Ziel der <i>operando</i> -DRIFTS/UV-vis/MS Kopplung.	40
Abbildung 12: a) Aufbau und Strahlenführung in der Praying Mantis [®] (Harrick); b) Einbau der UV-vis-Sonde; c) schematischer Aufbau der <i>operando</i> -DRIFTS/UV-vis/MS-Kopplung.	41
Abbildung 13: Pulverdiffraktogramme ausgewählter Proben.	46
Abbildung 14: IR-Pyridin-Adsorbatspektren bei 200 C.	48
Abbildung 15: TPR-Profile von ausgewählten Proben.	51
Abbildung 16: NO-Adsorbatspektren.	54
Abbildung 17: Zeitliche Entwicklung der Bandenhöhe Co ³⁺ -NO-Bande und der Co ²⁺ -NO-Bande während der NO-Adsorption an 2,44Co _N und 2,81Co _N bei RT.	54
Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf des Verhältnissen von Co ²⁺ zu Co ³⁺ .	55
Abbildung 19: EPR-Spektren bei -173 °C.	56
Abbildung 20: IR-Spektren der temperaturprogrammierten Desorption von CO an 2,44Co _N .	57
Abbildung 21: IR-Adsorbatspektren aus CO-Adsorption.	58
Abbildung 22: Probe 2,44Co _N in Probenhalter der Reaktionszelle.	59
Abbildung 23: UV-vis-Spektren von 2,44Co _N .	59
Abbildung 24: Positionen von Co ²⁺ -Ionen im ZSM-5-Gitter, durch UV-vis zuordenbar.	61
Abbildung 25: Entfaltete UV-vis-Spektren für ausgewählte ZSM-5 Proben.	62
Abbildung 26: a) UV-vis Spektren aus nicht-ZSM-5-haltigen Proben; b) IR-Spektren nach CO-Adsorption; c) TPR-Profile.	64
Abbildung 27: TEM-EDX-Analyse von 4,89Co _A .	66
Abbildung 28: X/T-Diagramme für ausgewählte Katalysatoren.	69

Abbildung 29: Umsätze an NO und CH ₄ und elementspezifische Selektivitäten an N ₂ , CO ₂ , NO ₂ und CO bei 500 °C.	71
Abbildung 30: Langzeittest mit 2,81Co _N .	72
Abbildung 31: X/T-Diagramm für 2,81Co _N bei der „schnellen CH ₄ -SCR“.	74
Abbildung 32: XP-Spektrum von 2,84Co _N .	75
Abbildung 33: UV-vis-Spektren für ausgewählte Katalysatoren bei RT nach Ausheizen in 2 Vol% O ₂	76
Abbildung 34: Zeitliche Veränderungen während NO/O ₂ -Adsorption an 2,81Co _N .	77
Abbildung 35: UV-vis-Spektren vor und nach NO/O ₂ Adsorption an 2,81Co _N .	78
Abbildung 36: Zeitliche Veränderungen während NO-Adsorption an 2,84Co _N .	79
Abbildung 37: Transmission-FTIR Messungen der NO/O ₂ Adsorption an 2,81Co _N .	80
Abbildung 38: Möglicher Mars-van-Krevelen-Mechanismus bei der NO _y -Bildung.	81
Abbildung 39: Zeitliche Veränderung während NO ₂ Adsorption an 2,81Co _N b.	82
Abbildung 40: DRIFT-Spektren ausgewählter Katalysatoren nach 30 min NO/O ₂ Adsorption.	83
Abbildung 41: Transmission-IR-Spektren ausgewählter Katalysatoren nach 30 min NO/O ₂ Adsorption.	84
Abbildung 42: Reduzierbarkeit von 2,81Co _N durch Methan.	86
Abbildung 43: Zeitliche Veränderungen während CH ₄ -Adsorption an 2,81Co _N .	87
Abbildung 44: DRIFT-Spektren der zeitlichen Veränderung von 2,84Co _N bei Einleitung des gesamten Feeds.	89
Abbildung 45: Isotopenaustausch-Experiment mit 2,84Co _N .	90
Abbildung 46: DRIFT-Spektren nach Einleitung von CH ₄ bei ausgewählten Katalysatoren.	92
Abbildung 47: TG-DSC-MS-Profile von mit Na ¹⁵ NO ₃ und NaOCN imprägnierten Katalysatoren.	94
Abbildung 48: Bandenhöhen aus UV-vis-Spektren von 2,81Co _N von Co ³⁺ -Bande und Co ²⁺ -Bande über Zyklus-Experiment.	95
Abbildung 49: DRIFT-Spektren von 2,81Co _N nach zwei Zyklen.	96
Abbildung 50: Vorgeschlagener Katalysezyklus.	99
Abbildung A. 1: UV-vis Spektren von 4,89Co _A und 1,5Co _N -1Na _C	VIII
Abbildung A. 2: TEM-Bilder ausgewählter Katalysatoren.	IX
Abbildung A. 3: EDX-Spektrum der TEM-Messung von 4,89Co _N .	X
Abbildung A. 4: XP-Spektren.	XI
Abbildung A. 5: Massenspuren zugehörig zu Experiment in Abbildung 48 und Abbildung 49.	XII

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Katalysatorsysteme für aktivierte Kohlenwasserstoffe. _____	6
Tabelle 2: Katalysatorsysteme, bei denen der Kohlenwasserstoff die Katalysatoroberfläche reduziert. __	6
Tabelle 3: Katalysatorsysteme, bei denen NO durch Sauerstoff oxidiert wird und die entstandenen Spezies durch Kohlenwasserstoffe reduziert werden. _____	7
Tabelle 4: Hergestellte ZSM-5-Katalysatoren. _____	45
Tabelle 5: Daten aus den BET Messungen für ausgewählte Proben. _____	47
Tabelle 6: Integrale Bandenintensität bestimmt aus der Pyridin-Adsorption. _____	48
Tabelle 7: Wellenlängen der drei Maxima im d-d-Bereich für ausgewählte ZSM-5 Proben und Fläche der entfalteten Banden. _____	62
Tabelle 8: Wellenlängen der drei Maxima im d-d-Bereich für ausgewählte nicht auf ZSM-5 basierende Proben und Fläche der entfalteten Banden. _____	64
Tabelle 9: Silizium- und Cobalt-Gehalte in atom% aus _____	66
Tabelle 10: Bindungsenergien von Co_{2p} aus XPS für ausgewählte Proben. _____	67

Abkürzungsverzeichnis

as	asymmetrisch
ads.	adsorbiert
Ads.	Adsorbate
atom%	Atomprozent
BEA	β-Zeolith
CAFE	Clean Air for Europe
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CH₄-SCR	Methane Selective Catalytic Reduction
CO_x	Kohlenstoffoxide
CT	Charge-Transfer
DeNO_x	Entfernung von Stickoxiden
DRIFTS	Diffuse-Reflektion-Infrarot-Fourier-Transformation Spektroskopie
DRS	Diffuse-Reflektion-Spektroskopie
DSC	Differential Scanning Calometry
EDX	Energy Dispersive X-ray spectroscopy
EPR	Elektronenparamagnetische Resonanz Spektroskopie
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure Spetroscopy
FER	Ferrierit-Zeolith
(FT)IR	(Fourier-Transformierte) Infrarot-Spektroskopie
Gew%	Gewichtsprozent
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
HC-SCR	Hydrocarcon Selective Catalytic Reduction
ICP-OES	Inductive Coupled Plasma – Optische Emissionspektroskopie
ISO	International Organization for Standardization
LIKAT	Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock e.V.
LMCT	Ligand-Metal-Charge-Transfer
MFI	Zeolite Sonic <i>Mobile Five</i>
MOR	Mordenit-Zeolith
MS	Massenspektrometrie
NH₃-SCR	Ammonia Selective Catalytic Reduction
NO_x	Stickoxide
ppm	parts per million

RT	Raumtemperatur
s	symmetrisch
SBA-15	Santa Barbara No. 15
SCR	Selective catalytic reduction
SSITKA	Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis
STA	Simultane Thermische Analyse
T	Temperatur
TAP	Temporal Analysis of Products
TCD	Thermal conductivity detector
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TG	Thermische Gravimetrie
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
UV-vis	Ultraviolet visible
Vol%	Volumenprozent
XAS	X-ray absorption spectroscopy
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	X-ray Diffraction
Y	Faujasit-Zeolith
ZSM-5	Zeolite Sonic Mobile Five

I. Einleitung

1. Motivation und Zielsetzung

Clean Air for Europe (CAFE) – Saubere Luft für Europa heißt das Programm der Europäischen Union, das bis 2020 unsere Luft von gesundheits- und umweltschädlichen Konzentrationen an luftverschmutzenden Stoffen befreien soll.¹ Zu diesen zählen Feinstaub, Schwefeldioxid, Ozon, Kohlenmonoxid und Stickoxide (NO_x). NO_x setzen sich aus Stickstoffmon- und -dioxid (NO und NO₂) zusammen, wobei NO₂ mit einem Jahresgrenzwert von 40 µg/m³ der eigentliche Analyt ist und sich schnell aus der Oxidation von NO bildet.² NO₂ ist ein Reizgas für die Atemwege, welches zu Entzündungserscheinungen führen kann. Zusätzlich handelt es sich um ein Umweltgift, das bei Pflanzen Blattkrankheiten hervorruft und mitverantwortlich für sauren Regen ist. Abbildung 1a zeigt, dass der Jahresgrenzwert in Deutschland vor allem in den Ballungsräumen deutlich überschritten wird. Jedoch verdeutlicht Abbildung 1b, dass die Belastung seit der Wiedervereinigung 1990 stark abnimmt.

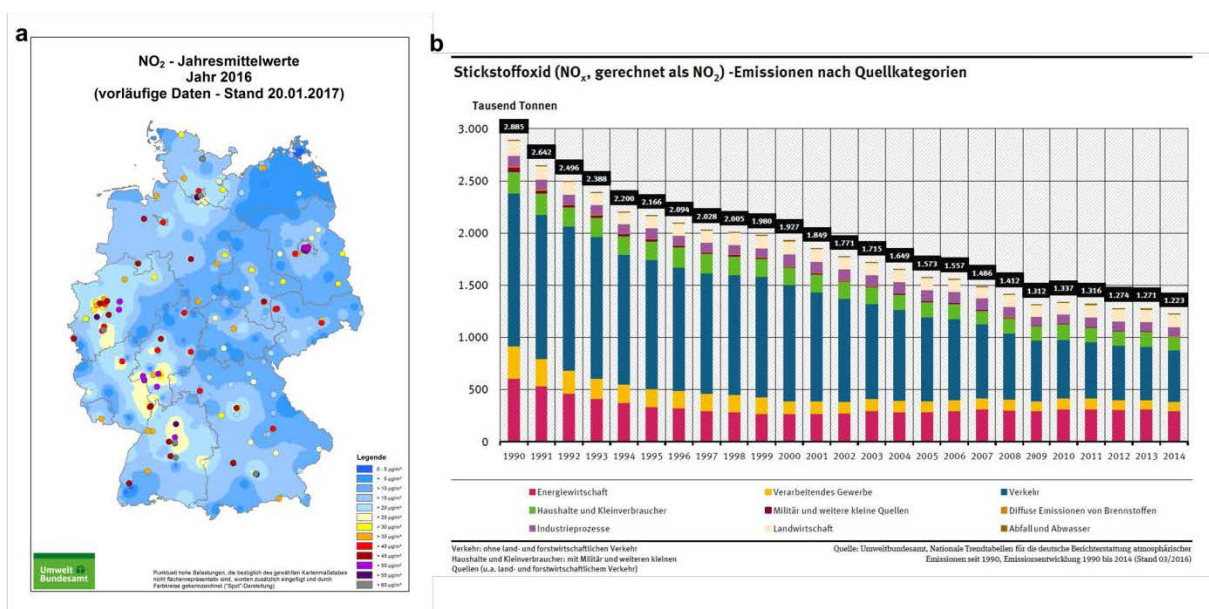


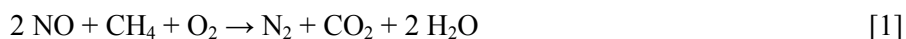
Abbildung 1: a) NO₂-Jahresmittelgrenzwerte für Deutschland im Jahr 2016, entnommen aus²; b) NO_x-Emission in Deutschland nach Quellkategorien von 1990-2014: Energiewirtschaft (pink), verarbeitendes Gewerbe (gelb), Verkehr (blau), Haushalte und Kleinverbraucher (grün), Militär und weitere kleine Quellen (violett), Landwirtschaft (beige), Abfall und Abwasser (braun), entnommen aus³.

Anthropogene Quellen der NO_x-Emission sind im Besonderen der Verkehr und die Energiewirtschaft. Dabei entstehen NO_x während des Verbrennungsvorganges von fossilen Brennstoffen zur Energiegewinnung aus der Stickstoffoxidation oder der Verbrennung von organischen stickstoffhaltigen Verunreinigungen.^{4,5} Während bei mobilen Quellen der Ausstoß bemerkenswert

verringert werden konnte (Abbildung 1b, blauer Balken), hat sich der Wert für Kraftanlagen kaum geändert (Abbildung 1b, pinker Balken). Dabei sind die Methoden zur NO_x-Reduzierung im Abgasstrom für beide Emittenten ähnlich. Es wird zwischen drei Arten unterschieden:⁶

- Reinigung des Kraftstoffes vor der Verbrennung
- Modifikationen des Verbrennungsvorganges oder
- Behandlung des Abgasstromes nach Verbrennung.

Im letzten Fall werden beispielsweise NO und NO₂ durch ein Reduktionsmittel an einem heterogenen Katalysator zu Stickstoff reduziert. Diese Prozesse werden als selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden (DeNO_x-selective catalytic reduction SCR) bezeichnet. Die ersten Patente zur Ammoniak-SCR (NH₃-SCR) wurden bereits 1974 durch Saito et al.^{7,8} eingereicht. Da Erdgas der einzige in naher Zukunft garantierte verfügbare fossile Brennstoff ist⁹, wird seine Verwendung sowohl in Erdgasanlagen¹⁰ als auch in Erdgasfahrzeugen¹¹ steigen. Erdgas besteht zu über 90 % aus Methan (CH₄)¹², welches das Kohlenstoffanalogon zu NH₃ bildet. Eine Verwendung von Methan als Reduktionsmittel für NO_x wäre deshalb interessant, weil es nicht wie NH₃ in zusätzlichen Tanks gelagert oder aus Harnstoff generiert werden müsste, sondern im Abgasstrom schon vorliegt. Die Umsetzung ist in Reaktion [1] dargestellt:



Allerdings ist Methan auch der limitierende Faktor dieser Reaktion. Angesichts seines tetraedrischen Aufbaus und der hohen Bindungsenergie der C–H-Bindung von 440 kJ/mol¹³ ist es sehr schwer zu aktivieren und reagiert bei hohen Temperaturen mit Sauerstoff (O₂) zu Kohlenstoffdioxid (CO₂) (Totaloxidation, Reaktion [2]):



Mittels eines Katalysators kann die SCR-Selektivität gesteigert werden. Iwamoto et al. erforschten die SCR an Cu-ZSM-5-Zeolith. So wiesen sie eine Reaktivität gegenüber dem direkten Zerfall von NO zu N₂ und O₂^{14,15} aber auch gegenüber der Reduktion durch Kohlenwasserstoffe¹⁶ nach. Während beispielsweise für Propen (C₃H₆) Stickstoffselektivitäten bis zu 100 % erreicht werden konnten, verlief die Reduktion mit CH₄ unselektiv. Li und Armor^{17,18} konnten 1992 eine selektive Reduktion mit NO-Umsätzen von bis zu 100 % bei Methan-Überschuss in Gegenwart von Sauerstoff an Co-ZSM-5-Katalysatoren nachweisen. Damit wurde mit Kohlenwasserstoffen (Hydro Carbon (HC)-SCR) eine neue Klasse an Reduktionsmitteln für den DeNO_x-SCR-Prozess geschaffen, die in den darauffolgenden Jahren

intensiv erforscht wurde.^{6,19,20} Co-ZSM-5 ist dabei auch heute einer der aktivsten Katalysatoren für die CH₄-SCR.²¹

Die Reaktion wird aber von einigen Faktoren limitiert: Zum einen sind für die Aktivierung des Methans hohe Temperaturen von 400-600 °C nötig, zum anderen ist die bereits erwähnte Totaloxidation eine bedeutende Nebenreaktion. Außerdem können Kohlenmonoxid (CO), Stickstoffdioxid (NO₂) und Distickstoffmonoxid (Lachgas, N₂O) als Nebenprodukte und Katalysatorgifte auftreten.²² Darum ist es interessant, welche Zentren des Co-ZSM-5 aktiv in die Reaktion eingreifen, um diese im Nachhinein durch gesteuertes Katalysatordesign gezielt einzubauen.

Über die aktiven Zentren und den Mechanismus der Reaktion wird in der Literatur widersprüchlich diskutiert. Während man sich einig ist, dass NO zu NO₂ oxidiert und in Form von Nitrat-, Nitrit- und Nitrospezies adsorbiert wird, wird über die Rolle des Methans diskutiert. Als C-N-Intermediate werden Nitrile und Isocyanate vermutet, aber es ist bisher nicht gelungen, diese unter Reaktionsbedingungen nachzuweisen. Die Stickstoffbildung wurde bisher kaum beleuchtet. Auch ist unklar, ob und wie Cobalt in einen Redoxzyklus eingebunden ist und welche Bedeutung seine Koordination im Zeolith-Gerüst hat. Mögliche Faktoren, die eine Deaktivierung begünstigen, sollten auch näher untersucht werden. Um diese Diskrepanzen zu klären, sind detaillierte spektroskopische Untersuchungen nötig. Eine *ex situ*-Charakterisierung reicht nicht aus, um Zentren am arbeitenden Katalysator zu identifizieren. Ein einheitliches und vollständiges Bild kann nur über detaillierte, mechanistische *in situ*-, aber auch *operando*-spektroskopische Studien an verschiedenen Co-ZSM-5-Katalysatoren erhalten werden.

Ziel dieser Dissertation ist es, durch intensive mechanistische Studien die Struktur-Wirkungsbeziehungen der CH₄-SCR an Co-ZSM-5-Katalysatoren zu untersuchen und die katalytisch aktiven Zentren zu identifizieren. Dabei wurde eine am LIKAT entwickelte *operando*-Kopplung von diffuser Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS), UV-vis-Diffuse-Reflexions-Spektroskopie (UV-vis-DRS) und Massenspektrometrie (MS) genutzt. Dadurch konnten zeitgleich am selben Katalysator unter Reaktionsbedingungen vergleichbar mit einem katalytischen Reaktor Informationen über die Adsorbat- und Intermediatbildung an der Katalysatoroberfläche (DRIFTS), das Redoxverhalten und die Koordination des Cobalts (UV-vis-DRS) und die Produktbildung (MS) erhalten werden. Außerdem wurden verschiedene Charakterisierungsmethoden, wie die *in situ*-IR-Untersuchungen der CO,- NO bzw. Pyridin-Adsorption und die temperaturprogrammierte Reduktion TPR mit Wasserstoff, genutzt und eine katalytische Ausprüfung durchgeführt.

2. Stand der Forschung

2.1 Entstehung von NO_x

NO_x entstehen sowohl durch die Oxidation von Stickstoff als auch von (organischen) Aminverbindungen²³ und machen ca. 2000 ppm eines Auto-Rohabgases aus.²⁴



Reaktion [3] ist thermodynamisch sehr ungünstig, produziert aber ab Temperaturen über 1500 °C einen Beitrag von einigen hundert ppm NO_x. Auf der anderen Seite ist Reaktion [4] thermodynamisch bevorzugt und trägt somit den Hauptteil der NO_x-Emission.²³ Wie bereits erwähnt, sind aber die Folgeprodukte aus NO die gefährlicheren Stoffe. So tritt neben NO₂ vor allem bei tieferen Temperaturen auch Lachgas N₂O auf, das einen 298fach stärkeren Treibhauseffekt wie CO₂ hat²⁵ und auch als Nebenprodukt bei der NH₃-Oxidation und damit der Salpetersäureherstellung entsteht.²³



Die Entstehung von NO_x ist demnach eine direkte Folge sowohl aus dem reinen Verbrennungsvorgang der Kraftstoffe mit Luft, hängt aber auch von der Stickstoffverunreinigung des Kraftstoffs ab. Eine Reinigung des Abgasstromes beispielsweise durch die SCR (selective catalytic reduction) ist sowohl aus gesundheitlichen als auch ökologischen Gründen von großer Bedeutung.

2.2 Arten der selektiven katalytischen Reduktion

In der DeNO_x-SCR sind verschiedene Reduktionsmittel bekannt: NH₃, Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Wasserstoff.²³



Die Triebkraft aller Reaktionen ist sowohl die Bildung der stabilen $N\equiv N$ -Dreifachbindung als auch die Oxidation des Reduktionsmittels. Die NH_3 -SCR (Reaktion [9]) läuft unter den dargestellten Reaktionen thermodynamisch am günstigsten und somit bei den niedrigsten Temperaturen ab und ist die industriell genutzte Methode in Diesel-Motoren²⁶ und stationären Quellen.²⁷ Dabei werden TiO_2 -geträgerte Vanadium- und Wolframoxid-Katalysatoren verwendet, die bei 300-500 °C am aktivsten sind.²⁸ Aber auch hier sind zeolithische Systeme wie Fe-ZSM-5^{29,30} und Cu-SSZ-13³¹ bekannt. Durch die Kombination beider Elemente wurde von Zhu et al. mit Fe-CuO_x-ZSM-5 ein Katalysator gefunden, der auch bei 180 °C aktiv ist.³² Vanadiummodifiziertes Ce-Oxid ist auf Grund seiner Sauerstoffleitfähigkeit ein vielversprechender Kandidat für die Tieftemperatur- NH_3 -SCR.^{33,34} NH_3 kann bei mobilen Quellen aus Harnstoff (AdBlue-Technologie, ISO 22241³⁵) generiert werden, während bei stationären Quellen NH_3 -Anlagen- oder Tanks involviert sind. Bei Otto-Motoren ist CO das Reduktionsmittel des Dreivegekatalysators, der aus Edelmetallen wie Pt, Pd und Rh auf Al_2O_3 aufgebaut ist (Reaktion [11]).^{23,36,37} Auch für Wasserstoff wurde eine Aktivität an Pd auf Al_2O_3 nachgewiesen³⁸, was vor allem für dessen zukünftige Nutzung als Kraftstoff interessant sein könnte (Reaktion [12]). Macleod et al. konnten mittels Synthesegas (H_2/CO) NO-Umsätze bis zu 60 % bei 130 °C ebenfalls mit Pd auf Al_2O_3 erreichen.³⁶ Außerdem sind Pt-Rh/ Al_2O_3 ³⁹- und Pt/BaO/ Al_2O_3 ⁴⁰-Systeme bekannt, bei denen NO_x zunächst als Adsorbate gespeichert werden, um dann durch einen Synthesegasüberschuss reduziert zu werden. Nachteil dieser Reaktionen ist, dass das Reduktionsmittel entweder aus einer externen Quelle stammen muss oder sehr giftig ist. Durch die Verwendung von Kohlenwasserstoffen, allen voran Methan (Reaktion [10]), könnte sowohl der eigentliche Abgasstrom direkt zur Reduktion genutzt, als auch die Verwendung von CO umgangen werden.

2.3 Selektive katalytische Reduktion mit Kohlenwasserstoffen HC-SCR

1990 publizierten Iwamoto et al. und Held et al. die erste selektiv-katalytische Reduktion von NO_x durch Propan an Cu-ZSM-5-Katalysatoren.¹⁶ Kurze Zeit später zeigten Li und Armor, dass es durch Co-ZSM-5 möglich ist, Methan als Reduktionsmittel sogar im Überschuss an Sauerstoff zu verwenden.^{17,18,41} Eine Stabilität gegenüber Wasserdampf und Schwefeldioxid, die beide als Katalysatorgifte wirken, konnte nachgewiesen werden.⁴²⁻⁴⁴ Seitdem wurde die HC-SCR intensiv untersucht, wobei man die Katalysatoren nach drei Gruppen unterscheiden kann:⁴⁵

- Gruppe 1: Es werden aktivierte Kohlenwasserstoffe (zum Beispiel Alkohole) verwendet (Tabelle 1).
- Gruppe 2: Der Katalysator fördert den direkten Zerfall von NO. Der Kohlenwasserstoff dient dann zur Reduktion der Katalysatoroberfläche, wobei CO_x entstehen (Tabelle 2).

- Gruppe 3: NO wird durch Sauerstoff oxidiert. Entstandenes NO₂ bzw. adsorbierte NO_y-Spezies werden durch den Kohlenwasserstoff reduziert (Tabelle 3).

Gruppe 2 entspricht der Wirkungsweise des Dreiwegekatalysators und wird vor allem mit Edelmetallkatalysatoren auf oxidischen Trägern durchgeführt. Bei der dritten Gruppe werden vornehmlich zeolithische Systeme mit Cobalt, Kupfer, Eisen und Indium genutzt. Diese Katalysatoren sind darüber hinaus in der Lage, den Zerfall von N₂O zu bewirken. Die Katalysatoren dieser Promotionsarbeit zählen zu Gruppe 3.

Tabelle 1: Katalysatorsysteme für aktivierte Kohlenwasserstoffe.

Katalysator	NO _x -Quelle	O ₂ -Gehalt (%)	Reduktionsmittel	Aktivität	Temperatur (°C)	GHSV (h ⁻¹)	Referenz
Ag/Al ₂ O ₃	NO	10	C ₂ H ₅ OH	X(NO _x)=26 %	450	-	46
Ag/Al-SBA-15	NO	10	C ₂ H ₅ OH	X(NO)=35 % Y(N ₂)=35 %	350	21766	47
Cu-Si-BEA	NO	2	C ₂ H ₅ OH	X(NO)=40 % S(N ₂)=70-90 %	380	-	48
H-Al-BEA	NO	2	C ₂ H ₅ OH	X(NO)=62 % S(N ₂)=98 %	450	10000	48
Co-Si-BEA	NO	2	C ₂ H ₅ OH	X(NO)=72 % S(N ₂)=95 %	350	10000	49

Die Effizienz der Systeme, die einen aktivierten Kohlenwasserstoff voraussetzen, ist vergleichsweise gering. Trotzdem handelt es sich um interessante Prozesse, da der Anteil an Bio-Ethanol in den Kraftstoffen weiter steigen soll.

Tabelle 2: Katalysatorsysteme, bei denen der Kohlenwasserstoff die Katalysatoroberfläche reduziert.

Katalysator	NO _x -Quelle	O ₂ -Gehalt (%)	Reduktionsmittel	Aktivität	Temperatur (°C)	GHSV (h ⁻¹)	Referenz
γ-Al ₂ O ₃	NO	2,5	C ₃ H ₆	Y(N ₂)=55 %	550	50000	37,50
1,2%Ag/γ-Al ₂ O ₃				Y(N ₂)=55 %	400		
10%Ag/Al ₂ O ₃				Y(N ₂)=10 %	375		
Pt/SiO ₂	NO	10	C ₃ H ₆	X(NO)=65 %	275	-	51
Pt/Al ₂ O ₃	NO	10	C ₃ H ₆	X(NO)=60 %	300	-	51
Rh/γ-Al ₂ O ₃	NO	5	C ₃ H ₆	X(NO)=45 %	300	-	20
Au/Al ₂ O ₃	NO	10	C ₃ H ₆	X(NO)=80,7 %	400	-	52
			CO	X(NO→N ₂)=92,3 %	200		

Edelmetalle wurden wegen ihrer guten Persistenz gegenüber einem hohen Anteil an Sauerstoff und Wasser und ihrer Aktivität bei tiefen Temperaturen untersucht.⁵¹ Allerdings zeigen sie sich als ineffizient für die HC-SCR. So waren Platin-Systeme eher selektiv für N₂O und arbeiteten nur in einem engen Temperaturfenster.^{51,53} Gegenüber Methan wurde gar keine Reaktivität nachgewiesen. Besonders ist der Fall bei Ag/ γ -Al₂O₃. Bei einer hohen Beladung von 10 % Ag sank die N₂-Selektivität auf unter 10 %, wobei N₂O das Hauptprodukt war. Während bei einer geringen Beladung Silberoxid und Silber-Ionen mit einer starken Bindung zum Al₂O₃ vorlagen, fand man bei 10%Ag/Al₂O₃ metallisches Silber.^{37,50}

Tabelle 3: Katalysatorsysteme, bei denen NO durch Sauerstoff oxidiert wird und die entstandenen Spezies durch Kohlenwasserstoffe reduziert werden.

Katalysator	NO _x -Quelle	O ₂ -Gehalt (%)	Reduktionsmittel	Aktivität	Temperatur (°C)	GHSV (h ⁻¹)	Referenz
H-ZSM-5	NO ₂	10	C ₃ H ₈	X(NO→N ₂)=40-55 %	450	50000	54
	NO	2,4	C ₃ H ₈	S(N ₂)=70 %	350	-	55
H-MOR	NO	10	CH ₄	S(SCR)=90 %	350-550	15000	56
H-BEA	NO	2,4	C ₃ H ₈	S(N ₂)=75 %	350	-	55
Cu-ZSM-5	NO	-	CH ₄	X(NO)=55 %	400	30000	41
		2,5	CH ₄	X(NO)=9 %			
		2,5	C ₃ H ₆	X(NO)=52 %			
CuO/γ-Al₂O₃	NO		C ₂ H ₄	X(NO→N ₂)=60 %	500	-	57
			C ₃ H ₆	X(NO→N ₂)=50 %			
Cu-FER	NO	4	C ₂ H ₄	X(NO)=70 %	450	10000	58
Cu-Chabazit	NO	8	NH ₃ /C ₃ H ₈	X(NO)=25 %	350	30000	59
Fe-FER	NO	2,5	C ₂ H ₂	X(NO)=29 %	200-300	-	60
	NO ₂			X(NO ₂)=34 %			
	NO/NO ₂			X(NO/NO ₂)=36 %			
Fe-MOR	N ₂ O	2	CH ₄	X(N ₂ O)=100 %	400	10000	61
Ni-MOR	N ₂ O	2	CH ₄	X(N ₂ O)=100 %	450	10000	61
In-ZSM-5	NO	2	CH ₄	X(NO→N ₂)= 32%	450	30000	62
In-MOR	NO	2	CH ₄	X(NO→N ₂)=20 %	350	30000	62
In-BEA	NO/NO ₂		CH ₄	X(NO)=97 %	500	18400	63
			CH ₄ /C ₃ H ₈ = 2:1	X(NO)=90 %			

In-Pd-MOR	NO	2	CH ₄	X(NO→N ₂)=32 %	450	30000	62
Ir/In-ZSM-5	NO	10	CH ₄	X(NO→N ₂)=100 %	275	-	64
Ce-H-ZSM-5	NO	10	C ₂ H ₂	X(NO)=83 %	300	8000	65
PdCe-MOR	NO	7	CH ₄	X(NO)=72 %	500	40000	66
Pd-MOR	NO	2	CH ₄	X(NO→N ₂)=27 %	500	30000	62
Pd-SBA	NO	7	CH ₄	X(NO)=98 %	300	22100	67
Pt-MFI	NO	2	C ₂ H ₄	S(N ₂)=19,8 %	212	72000	53
Pt-MCM-41	NO	14	C ₃ H ₆	X(NO)=94 %	200	-	68
Pt/B-MBS	NO	14	C ₃ H ₆	X(NO)=94 % S(N ₂)=100 %	160	-	68
Co-ZSM-5	NO	-	CH ₄	X(NO)=9 %			
	NO	2,5	CH ₄	X(NO)=26 %	400	30000	41
		2,5	C ₃ H ₆	X(NO)=48 %			
	NO	3	iso-C ₄ H ₁₀	Y(N ₂) > 90 %	400	42000	69
	NO	10	C ₂ H ₄	X(NO)=93 %	300	12000	70
	N ₂ O	-		X(N ₂ O)=100 %	450	15000	
	NO	-	CH ₄	X(NO)=80 %	550	3000	71
	NO	5		X(NO)=100 %	450	3000	
	NO	2	CH ₄	X(NO→N ₂)=35 %	500	30000	21
	NO	5	CH ₄	X(NO)=60 % S(N ₂)=100 %	500	16000	44
	NO	2,5	CH ₄	X(NO)=32 % S(N ₂)=50 %	400	60000	72,73
Co/Ca-ZSM-5	NO	2	C ₃ H ₈	X(NO)=54 %	500	30000	74
Co/Ba-ZSM-5	NO	2	C ₃ H ₈	X(NO)=75 %	500	30000	74
Co-In-ZSM-5	NO	4	CH ₄	X(NO→N ₂)=85 %	450	10000	58
Pd/Co-	NO	10	CH ₄	X(NO→N ₂)=95 %	400	-	64

ZSM-5							
Co-Pd-MFI	NO	5	CH ₄	X(NO)=90 %	450	10000	⁷⁵
Co-MOR	NO	2	CH ₄	X(NO→N ₂)=55 %	500	30000	²¹
	NO	10	CH ₄	S(SCR)=90 %	350-500	15000	⁵⁶
	N ₂ O	2	CH ₄	X(N ₂ O)=95 %	500	10000	⁶¹
	N ₂ O/NO	2	CH ₄	X(N ₂ O)=80 % X(NO)=40 %	450	15000	⁷⁶
Co-FER	NO	2,5	C ₂ H ₂	X(NO)=16 %	>300	-	⁶⁰
	NO ₂			X(NO ₂)=46 %	300		
	NO	4	CH ₄	X(NO→N ₂)=45 %	450	10000	⁵⁸
	NO	4	CH ₄	X(NO)=83,6 % S(N ₂)=96 %	450	10000	⁷⁷
Co-In-FER	NO	2,5	CH ₄	X(NO)=20 % S(N ₂)=62 %	400 500	60000	⁷³
	NO	4	CH ₄	X(NO)=95,5 % S(N ₂)=63 %	475	10000	⁷⁸
	NO	4	CH ₄	X(NO→N ₂)=98 %	450	10000	^{58,79}
Co-Bea	NO	4	CH ₄	X(NO)=97,5 % S(N ₂)=91,2 %	450	10000	⁷⁷
	NO	2,5	CH ₄	X(NO)=30 %	450	90000	⁸⁰
Co-ITQ27	NO	3	C ₃ H ₈	X(NO)=80 %	500	-	⁸¹
Ga₂O₃-ZrO₃	NO	9	C ₁₀ H ₂₂	X(NO)=71 %	300	-	⁸²
	NO			S(N ₂)=89 %			
Al₂O₃-ZrO₂	NO	9	C ₁₀ H ₂₂	X(NO)=60 % S(N ₂)=91 %	300	-	⁸²

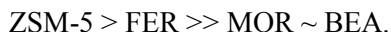
Tabelle 3 verdeutlicht, wie intensiv das Gebiet der HC-SCR, das die CH₄-SCR einschließt, untersucht wurde. Generell wurde gezeigt, dass höhere Kohlenwasserstoffe (C₃-C₁₀) bessere Reduktionsmittel als Methan sind. Dies ist auf die einfachere Aktivierung zurückzuführen. Trotzdem wurden Temperaturen über 400 °C benötigt, um maximale Umsätze bis zu 100 % bezogen auf NO zu erreichen. Ein 2:1-Gemisch aus CH₄ und Propan (C₃H₈) wurde genutzt, um das Temperaturfenster zu erweitern (300-600 °C), wobei der höchste Umsatz trotzdem erst bei 500 °C erreicht wurde.⁶³ Dagegen zeigte aber Acetylen (C₂H₂) bei Co- und Fe-FER einen geringeren Umsatz,⁶⁰ während Ce sich als aktives

Metall herausstellte.⁶⁵ Dies könnte damit zusammenhängen, dass Ce Kohlenwasserstoffe gut adsorbieren kann, wie für Toluol und Butan gezeigt werden konnte.⁸³

An den Beispielen von Co-FER und Fe-FER bei der C₂H₂-SCR wird deutlich, dass reines NO₂ besser umgesetzt wird.⁶⁰ Dies unterstreicht die allgemeine Annahme, dass NO zunächst zu NO₂ oxidiert werden muss. Dafür sprechen auch Ergebnisse von Campa et al., welche bei der Zumischung von NO₂ zum NO/CH₄/O₂-Strom keine Verbesserung bei hohen Temperaturen detektieren konnten, da NO trotzdem zunächst zu NO₂ umgesetzt werden musste.⁵⁶ Wang et al. fanden bei einer mechanischen Mischung von Co- und Fe-FER eine Erhöhung der Butan-SCR-Aktivität (C₄H₁₀-SCR), da Fe-FER ein besserer Katalysator für die NO-Oxidation ist.⁶⁹

Einfluss des zeolithischen Trägermaterials

Zeolithe eignen sich insgesamt besser für die HC-SCR. So konnte nur mit Decan (C₁₀H₂₂) eine Reaktivität an basischen Oxiden gezeigt werden.⁸² Für die Zeolithe ergibt sich folgende Aktivitäts-Reihe:



Bei den gezeigten Materialien handelt es sich um siliziumreiche Zeolithe mit einem hohem Si/Al-Verhältnis, wobei ZSM-5-basierte Katalysatoren die besten Ergebnisse zeigen. Iwamoto et al. verglichen auch Cu-Y-Zeolith mit einem niedrigeren Si/Al-Verhältnis für die Ethan-SCR (C₂H₄-SCR) und stellten die geringste Aktivität fest.¹⁶ Sazama et al. ist aber auch mittels eines desilizierten Co-BEA-Zeolithen gelungen, NO mit CH₄ umzusetzen.⁸⁰ Dagegen konnten Dzwigaj et al. zeigen, dass auch ein dealuminierter Co-BEA für die Ethanol-SCR und die Propan-SCR (C₃H₈-SCR) aktiv war.⁴⁸ Zeolithe haben den Nachteil, dass ihre hydrothermale Stabilität bei sehr hohen Temperaturen abnimmt. Palomares et al. entwickelten den Zeolithen Co-ITQ-27 (Si/Al=20), der sich durch eine sehr lange Laufzeit bei gleichbleibender Aktivität bei 500 °C auszeichnete.⁸¹

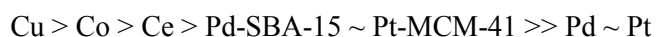
Einfluss des Aktivmetalls

Beim Vergleich der Metalle kann man folgende Reihen aufstellen, die abhängig vom verwendeten Kohlenwasserstoff und vom Trägermaterial sind.

Aktivität gegenüber CH₄:



Aktivität gegenüber anderen Kohlenwasserstoffen:



Die H-Formen der Zeolithe zeigten generell die geringsten Umsätze, sind aber sehr selektiv für die HC-SCR. Jedoch wurden hohe Umsätze erst bei der Verwendung von NO_2 erreicht, was zeigt, dass das Aktivmetall vor allem die Oxidation von NO katalysiert.⁵⁴ Darum war Fe-FER, welcher die NO-Oxidation besser katalysiert, aktiver als Co-FER bei der C_2H_2 -SCR mit NO_2 .⁶⁰ Interessant ist, dass Cu-ZSM-5, welcher bei einer sauerstofffreien Atmosphäre ein guter Katalysator für die CH_4 -SCR war, bei Anwesenheit von Sauerstoff nur die Totaloxidation des Methans katalysierte. Mit Propen (C_3H_6 -SCR) wiederum wirkte Cu-ZSM-5 selektiv. Dagegen war Co-ZSM-5 fähig, sowohl mit Methan als auch Propen gute NO_x -Umsätze in Sauerstoffanwesenheit zu liefern. Edelmetalle zeigten sich zumindest allein als nicht selektiv für die Reaktion.¹⁶

Durch die Doppelbeladung mit verschiedenen Metallen konnten teils hohe Ausbeuten erreicht werden. Beispielsweise verdeutlichen Arbeiten von Gil et al.⁷⁷ und Kubacka et al.^{58,79}, dass sich der Einbau von Indium in Co-FER vorteilhaft auf den Umsatz auswirkte, sodass In-Co-FER-Zeolithe aktiver waren als In-Co-ZSM-5. Ogura et al. zeigten, dass sich Palladium in Pd-Co-ZSM-5 sich auf der äußeren Oberfläche anreicherte und darum zu einer Reinigung der Oberfläche beitrug.⁶⁴ Dadurch konnte auch bei Anwesenheit von Wasser im Eduktstrom 95 % des NO zu N_2 umgesetzt werden. Interessant ist auch der Vergleichskatalysator dieser Arbeit Ir/In-H-ZSM-5, der bereits bei 275 °C 100 % NO-Umsatz zu N_2 zeigte. Leider wurden keine weiteren Angaben zu diesem System gemacht.⁶⁴ Lonyi et al. erreichten durch einen In-Pd-MOR eine Leistungssteigerung von 31 % ($X(\text{NO} \rightarrow \text{N}_2)$) im Vergleich zu Pd-MOR. Dabei konnte auch die Temperatur des maximalen Umsatzes von 500 auf 400 °C gesenkt werden.⁶² Ulla et al.⁸⁵ und Lonyi et al.⁸⁶ erklärten für Pt-Co-MOR, dass Platin zu einer besseren Reduzierbarkeit von Cobalt während der NO-Oxidation beiträgt. Es wurden aber keine katalytischen Daten angegeben.

Einfluss der Präparationsmethode

Die Präparationsmethode hat ebenfalls einen Einfluss auf die Effizienz der Katalysatoren. So konnten Wang et al. zeigen, dass mit einem durch Sublimation von CoBr_2 auf MFI-Zeolith hergestellten Katalysator eine Stickstoff-Selektivität von 90 % bei 400 °C erreicht werden konnte. Andere Präparationsmethoden (Ionenaustausch, Incipient Wetness Impregnation) ergaben Katalysatoren, die erst bei 450 °C ähnliche Ergebnisse zeigten.^{69,84} Lonyi et al. verglichen die Umsätze von NO zu N_2 an Co-ZSM-5-Katalysatoren, die aus wässrigem Ionenaustausch, Feststoff-Ionenaustausch und einer Kombination beider Methoden erhalten wurden, und stellten fest, dass die Methodenkombination zu den höchsten Ausbeuten führte.²¹

Einfluss der Verweilzeit

Die Verweilzeit der Edukte, charakterisiert durch die Raumgeschwindigkeit GHSV (gas hourly space velocity), ist ein bedeutender Faktor bei der SCR. So sanken die NO-Umsätze bei Co-ZSM-5 von 100 % bei 3000 h⁻¹⁷¹ auf 32 % bei 60.000 h⁻¹^{72,73}, bei Co-FER von 83,6 % bei 10.000 h⁻¹⁷⁷ auf 20 % bei 60.000 h⁻¹⁷³. Lukyanov et al. zeigten, dass bei höheren GHSV die „light-off“-Temperatur (für 50 % Umsatz benötigte Temperatur) stieg.⁸⁷ Resini et al.⁷³ und Lonyi et al.²¹ stellten ähnliche Ergebnisse vor. Da die realen GHSV eines Abgasmotors bei 100.000 h⁻¹ liegen, bedarf es hier einer Optimierung.⁸⁸

Einfluss von Sauerstoff

Li und Armor verdeutlichten, dass Sauerstoff nötig ist, um die CH₄-SCR durchzuführen.⁴¹ Zu ähnlichen Ergebnissen kamen Wang et al.⁶⁹ Smeets et al. publizierten aber einen Co-ZSM-5-Katalysator, der NO zu 80 % in Abwesenheit von O₂ umsetzen konnte. Dabei wurde aber keine Selektivität und keine Daten für eine Langzeitstudie angegeben.⁷¹

Einfluss von Wasser

Der Langzeiteinfluss von Wasser wurde bei der C₃H₈-SCR an Co-ZSM-5 und Co-MOR von Hernandez et al. untersucht. Wenn dem Strom Wasser zugesetzt wurde, sank der Umsatz an NO, nahm aber später wieder zu. Dies wurde durch die Neuformierung der Cobalt-Spezies erklärt. Trotz der migrationsbedingten Bildung von Co₃O₄-Partikel, die eher die Totaloxidation von CH₄ katalysieren, brach die Umsetzung von NO nicht ein.^{89,90} Wang et al. stellten bei der Verwendung von iso-C₄H₁₀ keine Veränderung zwischen wasserfreiem und wasserhaltigem Eduktstrom fest.⁶⁹ Dies kann laut Boix et al. durch die Reinigung der Oberfläche von Koks mittels des Wassers erklärt werden.⁹¹

Zersetzung von N₂O

Viele der Katalysatoren fördern auch die Zersetzung von N₂O.^{71,92} Das heißt, selbst wenn N₂O als Nebenprodukt auftritt, sind die Katalysatoren fähig, dies zu kompensieren. So konnten Campa et al. eine simultane Reduktion von N₂O und NO über Co-ZSM-5 zeigen.⁹³

2.4 Struktur-Wirkungsbeziehungen bei der HC-SCR an Co-ZSM-5

2.4.1 Charakterisierung von Co-ZSM-5

Cobalt-Spezies

Cobalt kann in Cobalt-Zeolithen in drei Formen vorkommen:⁴⁴

- isoliertes Co^{2+} auf Austauschplätzen mit den Sauerstoffatomen des Zeolithen als Liganden⁹⁴
- Co-Oxid-Cluster im Inneren der Kanäle, bei denen Co^{2+} und Co^{3+} vorliegen können⁷³
- Co-Oxid in Form von CoO und Co_3O_4 auf der äußeren Oberfläche.

Die erste Form wird am besten durch einen Ionenaustausch erreicht, welcher die Implementierung katalytisch aktiver Metall-Zentren in das Mikroporensystem von aluminiumhaltigen Zeolithen ermöglicht.⁹⁵ Wenn Siliziumatome im Gitter durch Aluminium ersetzt werden, entstehen negativ geladene $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder, deren Ladung durch Protonen oder Kationen, die sich ionisch gebunden in den Kanälen befinden, ausgeglichen werden. So ist es möglich, diese relativ einfach durch Rühren in Salzlösungen auszutauschen. Da Cobalt-Ionen im stabilsten Zustand als Co^{2+} -Ionen vorliegen⁹⁶, sind zwei Aluminium-Zentren für den Ladungsausgleich nötig. Diese müssen dabei aber in räumlicher Nähe vorliegen. Nach der Loewenstein-Regel ist es im Zeolithen unmöglich, dass sich zwei Al-Atome dasselbe O-Atom teilen können.⁹⁷ Daraus folgen $\text{Al-O-(Si-O)}_n\text{-Al}$ -Einheiten, wodurch sich verschiedene Verteilungen der Aluminium-Zentren in den Ringen und Kanälen ergeben.^{98,99} Neben seltenen Ausnahmen, bei denen $n = 1$ ist (Abbildung 2a-c), ist für siliziumreiche Pentasil-Zeolithe (Zeolithe, die aus Fünfringeinheiten aufgebaut sind, zum Beispiel ZSM-5) mit einem Si/Al-Verhältnis von über 8 $n > 1$. Daraus ergeben sich nur wenige Anordnungen, die es ermöglichen divalente Kationen wie Co^{2+} zu komplexieren¹⁰⁰:

- $\text{Al-O-(Si-O)}_2\text{-Al}$ -Einheiten, wobei die Al-Atome (i) im selben Ring (Abbildung 2d), (ii) in benachbarten Ringen (Abbildung 2e) oder (iii) in verschiedenen Kanälen, aber am selben oder benachbarten Ring vorliegen (Abbildung 2f) und
- $\text{Al-O-(Si-O)}_{n>2}\text{-Al}$ -Einheiten, bei denen die Al-Atome sich in verschiedenen Ringen, aber gegenüberliegend am selben Kanal (Abbildung 2g) befinden.

Eine Komplexierung ist aber nicht möglich, wenn sich zwischen den Aluminium-Zentren eine Zeolith-Wand befindet, auch wenn es sich um eine $\text{Al-O-(Si-O)}_{n>2}\text{-Al}$ -Einheit handelt (Abbildung 2h), oder die Al-Zentren so weit voneinander entfernt sind, dass sie als isolierte Zentren vorliegen (Abbildung 2i). Bei ZSM-5 liegen alle diese Formen vor, aber die $\text{Al-O-(Si-O)}_2\text{-Al}$ -Einheit am häufigsten, weshalb

ein Ionenaustausch mit Co^{2+} -Ionen erfolgreich durchgeführt werden kann. Im Umkehrschluss heißt dies aber auch, dass ein Co/Al-Verhältnis von 0,5, was einem vollständigen Austausch entsprechen würde, nicht durch den Ionenaustausch erreicht werden kann. Wenn das Co/Al-Verhältnis größer als 0,5 ist, müssen sich Co-Oxid-Cluster und Co-Oxide gebildet haben. Die Besetzung der Austauschplätze und damit die sich bildenden Cobalt-Spezies sind also von der Anzahl der Al-Atome, und damit vom Si/Al-Verhältnis des Zeolithen, und von der gewünschten Beladung, also von der Anzahl der Co-Atome, abhängig.

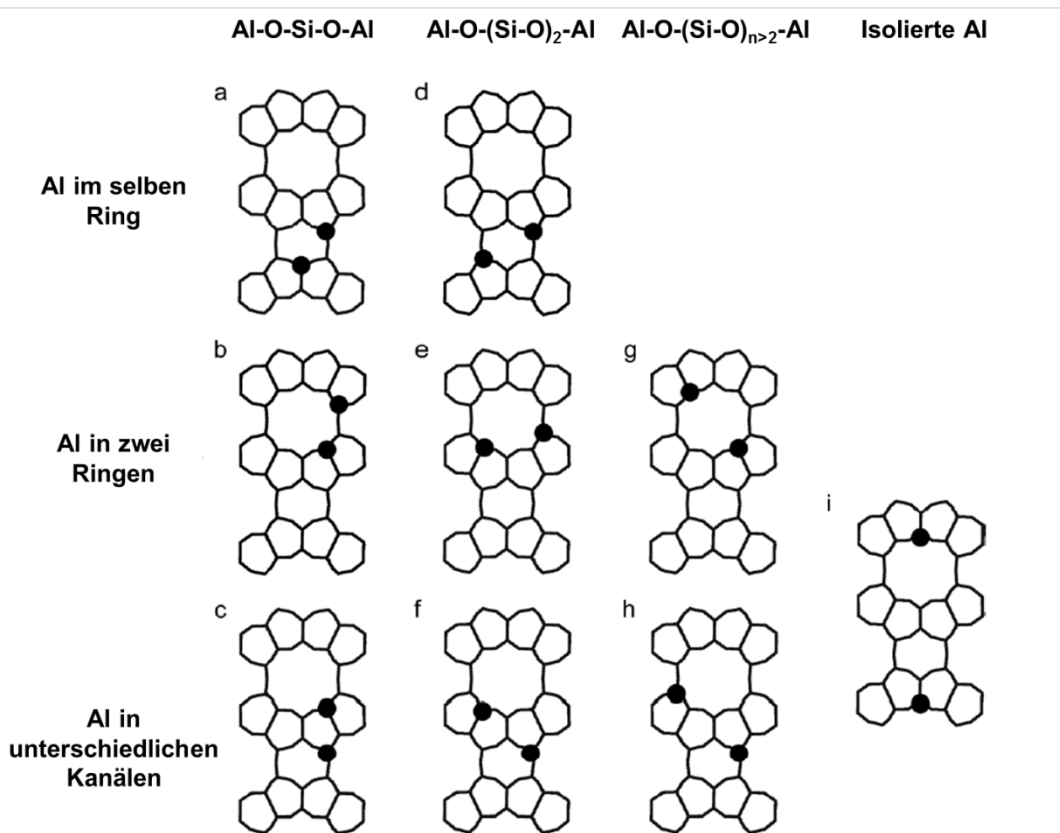


Abbildung 2: Verschiedene Verteilungsmöglichkeiten für Aluminium in siliziumreichen Zeolithen, entnommen aus¹⁰⁰.

Campa et al.⁵⁶ und Gil et al.⁷⁷ erklärten, dass die Bildung von Co-Oxid-Clustern durch wässrigen Ionenaustausch auch bei Co/Al kleiner 0,5 sehr wahrscheinlich ist. Dies ist auf die Hydrolyse des $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - bzw. $[\text{Co}(\text{OH})]^{+}$ -Komplexes über $[\text{Co}-\text{OH}-\text{Co}]^{3+}$ (Olation) bzw. $[\text{Co}-\text{O}-\text{Co}]^{2+}$ (Oxolation) zurückzuführen.^{56,101,102} Dabei ist $[\text{Co}(\text{OH})]^{+}$ im IR-Spektrum durch eine Schwingung bei 3670 cm^{-1} charakterisiert.^{21,56,69,84} Chupin et al.⁴⁴ und Busca und Mitarbeiter^{72,73,103,104} fanden, dass selbst bei geringen Cobalt-Beladungen Co-Oxid-Cluster vorliegen. Aus EXAFS-Messungen wurden Agglomerate mit bis zu 15 Atomen festgestellt.¹⁰⁵ Bell und Mitarbeiter zeigten durch theoretische und DRIFTS-Studien der H_2 -Adsorption, dass sowohl $[\text{Co}-\text{O}-\text{Co}]^{2+}$ als auch isolierte Co^{2+} -Spezies vorliegen.^{106,107} Wichterlová

und Mitarbeiter¹⁰⁸⁻¹¹¹ und Góra-Marek¹⁰² berichteten dagegen von siliziumreichen Zeolithen (ZSM-5, MOR, FER, BEA), die ausschließlich Cobalt auf Austauschplätzen beinhalten. Wichterlová und Mitarbeiter begründeten diese Aussage durch das Verschwinden der Kombinationsbande der OH-Gruppen bei 7300 cm^{-1} . Die Bildung von $[\text{Co}(\text{OH})]^+$ wurde wegen des Fehlens neuer OH-Banden ausgeschlossen. Weiterhin wurde behauptet, dass sich keine Co-Oxid-Cluster bildeten, weil ihre Ladung nur von einem $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder ausgeglichen werden, was zu einem Co/Al-Verhältnis größer als 0,5 führen würde. Dies stimmte aber nicht mit dem maximal gefundenen Co/Al-Verhältnis von 0,35 ihrer Proben überein.¹¹⁰

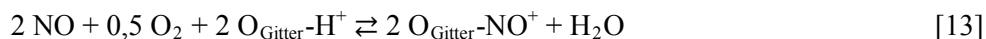
Co^{3+} muss dagegen als oxidische Form vorliegen, da es sehr unwahrscheinlich ist, dass sich drei $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder in solch einer räumlichen Nähe zum Ausgleich von isoliertem Co^{3+} befinden.¹¹² So beschrieben Sazama et al. eine $[\text{Co}^{3+}\text{O}]^+$ -Spezies in Al-reichem Co-BEA.⁸⁰ Wahrscheinlich befinden sich bei den siliziumreichen Zeolithen aber eher gemischte $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ -Oxid-Cluster in den Kanälen.^{44,72,103,112}

Charakterisierung durch H_2 -TPR

Während Co_3O_4 auf der Oberfläche über zwei spezifische Peaks im H_2 -TPR bei $200\text{--}400\text{ °C}$ für die Reduktion von Co^{3+} und Co^{2+} zu Co^0 relativ einfach zu identifizieren ist^{69,73,113}, gestaltet sich die Zuordnung der Peaks resultierend aus Co^{2+} und Co^{3+} innerhalb des Zeolithen als schwieriger. Erste Hinweise kann auch hier die TPR geben, nach der die Reduktion isolierter Co^{2+} -Spezies auf Austauschplätzen auf Grund ihrer hohen Stabilität erst durch einen Peak bei sehr hohen Temperaturen über 700 °C angezeigt wird. Alle Autoren gehen von einer Reduktion zu Co^0 aus, dessen Bildung aus isoliertem Co^{2+} auf Grund der Co-Co-Bindungsbildung schwer fällt und darum die hohen Temperaturen erfordert. Mhamdi et al. konnten aber durch TEM,- XAS- und XPS- Untersuchungen zeigen, dass bei der Verwendung von Cobalt(II)-Acetat-Precursor-Salzen in dem Bereich von rund 700 °C ein breiter Peak entstand, der Co^{2+} in Phyllosilikaten zugeordnet werden konnte.¹¹³⁻¹¹⁶ Resini et al.⁷³ und Lonyi et al.²¹ ordneten Peaks bei $350\text{--}600\text{ °C}$ Co-Oxid-Clustern im Inneren des Zeolithen zu.

Charakterisierung durch Sondenmoleküle

Durch die Adsorption von NO an Co-ZSM-5 können Co^{3+} und Co^{2+} mittels IR-Spektroskopie unterschieden werden.^{102,104,117,118} Co^{2+} bildet dabei geminale Dinitrosyle mit charakteristischen Banden bei 1812 (symmetrisch) und 1895 cm^{-1} (asymmetrisch) aus.^{86,117-120} Neben diesen treten während der NO-Adsorption auch Banden bei 2133 cm^{-1} und 1940 cm^{-1} auf. Die Bande bei 2133 cm^{-1} wurde dem Nitrosonium-Ion NO^+ zugeordnet. Hadjiivanov et al. konnten durch Isotopenaustausch-Experimente zeigen, dass NO^+ durch die Reaktion von Brønsted-aziden Zentren mit NO in Anwesenheit von Sauerstoff unter Wasserbildung (Bande bei 1630 cm^{-1}) nach Reaktion [13] entsteht.¹²¹



Die Bande bei 1940 cm^{-1} wird in der Literatur diskutiert, vor allem, weil sie nach längerer NO-Dosierung abnimmt. Li et al.¹²⁰, Gutierrez et al.¹²² und Lonyi et al.^{21,86} ordneten sie Co^{2+} -Mononitrosylen zu. Campa et al. vermuteten, dass sich aus den Co^{n+} -Mononitrosylen dieser Bande die Dinitrosyle der Banden bei 1812 und 1895 cm^{-1} bilden.¹²³ Hadjiivanov et al. konnten jedoch verdeutlichen, dass die Bande bei 1940 cm^{-1} Co^{3+} -Mononitrosylen zuzuordnen ist. Sie begründeten dies damit, dass sie intensiver wurde, wenn mit Sauerstoff vorbehandelt wurde und dass die Banden bei 1812 und 1895 cm^{-1} sich unabhängig von jener bei 1940 cm^{-1} entwickelte. Außerdem sollten Co^{2+} -Mononitrosyl-Banden zwischen den beiden Dinitrosyl-Banden liegen. So fanden sie durch längeres Evakuieren der Zelle eine Bande bei 1857 cm^{-1} , die sie Co^{2+} -Mononitrosyl zuschrieben. Die zeitliche Abnahme der Bande bei 1940 cm^{-1} begründeten die Autoren durch die Reduktion von Co^{3+} zu Co^{2+} mittels NO unter Bildung von NO^+ .¹¹⁸

Góra-Mareks Arbeiten beschreiben, dass es durch Tieftemperatur-CO-Adsorption möglich ist, verschiedene Co^{2+} -Spezies im Co-ZSM-5 zu unterscheiden: isoliertes Co^{2+} auf Austauschpositionen durch eine Carbonyl-Bande bei 2204 cm^{-1} und Co^{2+} in Oxid-Clustern durch eine Carbonyl-Banden 2194 cm^{-1} . Außerdem wurde eine Bande bei 2175 cm^{-1} CO an Brønsted-aziden Zentren zugeordnet. Dieser Zusammenhang wurde aus Vergleichsmessungen auf H-ZSM-5 und bulk CoO gezogen.^{102,112,124} Mittels der Extinktionskoeffizienten ist es so durch sequentielle NO- und CO-Adsorption möglich, Co^{2+} und Co^{3+} in Co-ZSM-5 zu quantifizieren.¹²⁵ Campa et al. gaben an, dass die Banden bei 2205 und 2194 cm^{-1} Co-Carbonylen der α - und β -Zentren in Co-MOR zuzuordnen sind, ohne dabei auf die Art der Cobalt-Spezies einzugehen.⁵⁶ Nach längerem Evakuieren im Anschluss an die CO-Adsorption auf Co-ZSM-5 gelang es Hadjiivanov et al., Polycarbonyle von Co^+ mit Banden bei 2024 und 2112 cm^{-1} ($\text{Co}^+(\text{CO})_2$) bzw. 2137 , 2089 , 2079 cm^{-1} ($\text{Co}^+(\text{CO})_3$) nachzuweisen. Gleichzeitig ordneten sie die Bande bei 2207 cm^{-1} Co^{2+} -Carbonyl zu und fanden eine zweite Co^{2+} -Spezies mit einer Carbonyl-Bande bei 2217 cm^{-1} .¹²⁶ Indovina et al. zeigten, basierend auf den Ergebnissen von Hadjiivanov, dass CO Co^{2+} -Spezies in $[\text{Co-O-Co}]^{2+}$ zu Co^0 -Spezies in $[(\text{CO})_n\text{Co}^+-\square-\text{Co}^+(\text{CO})_n]$ reduzierte.¹²⁷ Montanari et al. wiesen die Zuordnung zu Co^{2+} -Carbonylen zurück, da die Bande bei 2194 cm^{-1} auch bei einer CO-Adsorption auf Co_3O_4 beobachtet wurde, welches aus Co^{3+} und Co^{2+} besteht, und bei CoAl_2O_4 , das nur Co^{2+} beinhaltet, eine Bande bei 2170 cm^{-1} auftritt. Eine Bestimmung der Oxidationszahl des Cobalts war somit nicht möglich.¹⁰⁴

Es wird allgemein akzeptiert, dass Co_3O_4 -Partikel sich auf der äußeren Oberfläche anreichern, da sie zu groß für die Kanäle und Poren des Zeolithen sind. $[\text{Co}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplexe, die nach der Präparation auf der äußeren Oberfläche zurückbleiben, werden schnell durch Luft oxidiert und akkumulieren während der Kalzinierung.⁴⁴ Eine Unterscheidung des Ortes der anderen Cobalt-Spezies kann durch die Voradsorption von großen organischen Nitrilen wie Pivalonitril^{72,73,102},

Trimethylbenzonnitril⁹² oder *o*-Toluolnitril^{103,128} erfolgen. Diese Moleküle können nicht in das Innere des Zeoliths eindringen und adsorbieren damit an Cobalt auf der äußeren Oberfläche. Durch anschließende CO- und NO-Adsorption kann dann gezeigt werden, ob und wieviel Cobalt sich im Inneren des Zeolithen befindet. So fanden Pietrogiaconi et al.⁹² und Góra-Marek¹⁰², dass sich alle Cobalt-Spezies, sowohl solche auf Austauschplätzen als auch in Co-Oxid-Clustern, im Inneren des Zeolithen befinden. Busca und Mitarbeiter zeigten dagegen durch einen Vergleich mit Acetonitril-Adsorption, welches in den Zeolithen eindringen kann, dass sich Cobalt im Inneren und der äußeren Oberfläche befindet und ein großer Teil der Protonen im Inneren des Zeolithen nicht ausgetauscht ist.^{72,73,103,104,128}

Charakterisierung durch EPR-Spektroskopie

Durch NO-Adsorption ist es außerdem möglich, Co²⁺-Spezies EPR-spektroskopisch zu identifizieren. Co²⁺ hat als d⁷-Ion im high-spin-Zustand drei freie Elektronen und ist darum EPR-aktiv. Durch eine schnelle Spin-Gitter-Relaxation gerade beim oktaedrisch umgebenen Co²⁺ sind aber nur Messungen bei 4 K (flüssiges Helium) sinnvoll.⁹⁴ Bei (verzerrt) tetraedrischen Co²⁺ wurden g-Werte bei 5,5 (g_⊥) und 2,0 (g_∥) beobachtet.^{94,129,130} Pietrzyk et al. konnten für Co-BEA ein komplexes EPR-Signal durch die Adsorption von NO bereits bei 77 K aufnehmen, dass sie in Verbindung mit DRIFTS-Untersuchungen Co²⁺-Dinitrosylen zuordnen. Es entsteht, da NO Elektronendichte in die freien Orbitale des Cobalts schiebt.¹¹² El-Malki et al. beobachteten dagegen eine Abnahme des Co-EPR-Signals bei 24 K, wenn Sauerstoff dosiert wurde und vermuteten darum eine Co³⁺-O₂⁻-Superoxid-Spezies.¹³¹

Charakterisierung durch UV-vis-Spektroskopie

Co²⁺ und Co³⁺ können außerdem durch UV-vis-Spektroskopie unterschieden werden. Co-Zeolithe sehen nach einem wässrigen Ionenaustausch rosa aus. UV-vis-DRS Spektren dieser hydratisierten Proben haben ein Maximum bei rund 500 nm, welches oktaedrisch umgebenem Co²⁺ zugeordnet wird. Während der Kalzinierung gehen die Wasserliganden verloren, die Probe färbt sich blau und das UV-vis-Spektrum zeigt ein breites Triplett von 450-650 nm mit Maxima bei etwa 490, 585 und 650 nm.^{44,94,129} Zusätzlich kann eine schwache Bande bei 380 nm entstehen, welche einem Ligand-Metal-Charge-Transfer von high spin Co³⁺ in pseudo-tetraedrischer Umgebung zugeordnet wird.^{43,94,132} Durch Bandenentfaltung ordneten Wichterlová und Mitarbeiter die Banden bei 490, 585 und 650 nm drei verschiedenen Co²⁺-Spezies auf verschiedenen Austauschplätzen in Co-MOR¹⁰⁸, Co-ZSM-5¹⁰⁹, Co-FER¹¹⁰ und Co-BEA¹¹¹ zu. Diese Zuordnung erfolgte auf Grund

- bekannter, bevorzugter Koordinationsstellen innerhalb der Zeolithe, die von Mortier¹³³ postuliert wurden,

- unterschiedlicher Bandenentwicklungen bei steigendem Cobalt-Gehalt, wobei sich zunächst die Bande bei rund 585 nm, dann bei 650 und nur bei den höchsten Gehalten die bei 490 nm entwickelt und
- der T–O–T-Streckschwingung der TO_4 -Tetraeder (T = Si, Al), welche IR-Banden in einem Bereich von $1350\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ zeigt und sich beim Einbau von Cobalt verschiebt.¹³⁴

Dies soll am Beispiel von dehydratisiertem Co-MOR erläutert werden (Beispielspektrum in Abbildung 3a)¹⁰⁸: Bei einem Co/Al-Verhältnis von bis zu 0,07 bildeten sich Banden bei 606 und 476 nm aus. Die Bande bei 606 nm verschob sich zu 666 nm bei einem Co/Al-Verhältnis zwischen 0,07 und 0,3. Durch noch höhere Gehalte entstand eine zusätzliche Bande bei 500 nm. OH- und H_2O -Banden im NIR bei 7300 bzw. 5240 cm^{-1} verringerten sich, wodurch der Ionenaustausch und die komplette Dehydratisierung verfolgt wurden. Damit wurde ausgeschlossen, dass sich Co-Oxid-Cluster gebildet hatten, was eine spätere EXAFS-Studie unterstützte, bei der keine Co–Co-Bindung gefunden werden konnte.¹³⁵ Außerdem ist in vorhergehenden Untersuchungen die Bildung einer Bande im T–O–T-Streckschwingungsbereich bei 917 cm^{-1} mit einer schwachen Schulter bei 943 cm^{-1} während des Einbaus von Cobalt in FER nachgewiesen worden. Da die Schulter verschwand, wenn NH_3 adsorbiert wurde, wird angenommen, dass Cobalt isoliert vorliegt.¹³⁴ Zusätzlich wurde für Co-FER und Co-BEA gezeigt, dass sich bei höheren Beladungen mit Cobalt die Bande bei 917 cm^{-1} zu 901 cm^{-1} verschiebt, was mit der Besetzung verschiedener Zentren erklärt wurde.^{110,111} Mortier beschrieb anhand von Alkali- und Erdalkali-Ionen die bevorzugte Besetzung von Austauschpositionen in Zeolithen.¹³³ Durch die „Titration“ mit Co^{2+} konnte somit für Co-MOR die in Abbildung 3b dargestellte Besetzung der Austauschpositionen zugeordnet werden.¹⁰⁸

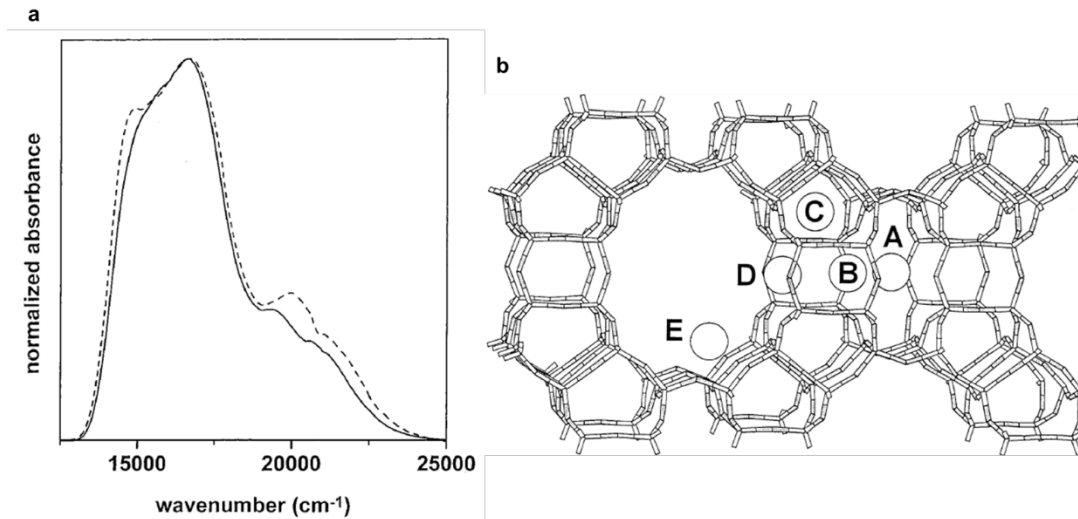


Abbildung 3: a) Beispiel-UV/vis-Spektren von Co-MOR, gestrichelt: Co/Al = 0,35, durchgezogen: Co/Al = 0,07); b) Austauschplätze im MOR; beides entnommen aus ¹⁰⁸.

Die Besetzung erfolgt in der Reihenfolge A, E, C, D, B.¹³³ Das Triplett des UV-vis-Spektrums wurde einer Bandenentfaltung unterzogen, bei der sieben Gauß-Peaks eine befriedigende Übereinstimmung gaben.¹⁰⁸ Daraus wurden folgende Zentren im MOR-Gitter zugeordnet:

- Die α -Position im Hauptkanal des MOR, bei der Co^{2+} von vier Sauerstoffatomen, die rechteckig angeordnet sind, umgeben ist (Position E nach Mortier). Im UV-vis-Spektrum wird diese Position durch eine Bande bei 675 nm und im IR durch eine Bande bei 901 cm^{-1} charakterisiert.^{110,111}
- Die β -Position, bei der Co^{2+} von sechs Sauerstoffatomen umgeben ist und die sich in einem Achtring im MOR befindet (Position A nach Mortier). Das UV-vis-Spektrum zeigt für dieses Zentrum ein Quartett bei 628, 571, 520 und 474 nm und das IR-Spektrum eine Bande bei 917 cm^{-1} .^{110,111} Es handelt sich um die häufigste Spezies, die schon bei sehr niedrigen Beladungen auftritt.
- Die γ -Position, bei der Co^{2+} sich in einem bootförmigen Zentrum in der Wand des MOR befindet (Position C nach Mortier). Sie wird durch ein Dublett bei 496 und 453 nm charakterisiert und wird nur bei den höchsten Beladungen besetzt.

Co-FER, Co-ZSM-5 und Co-BEA zeigten ähnliche Spektren.¹⁰⁹⁻¹¹¹ Es handelt sich bei allen Zeolithen um Pentasil-Zeolithe mit einer ähnlichen Geometrie. Mit der Studie zu Co-MOR¹⁰⁸ konnte gezeigt werden, wie empfindlich der d-d-Bereich der UV-vis-Spektren die Umgebung des Cobalts reflektiert, weshalb auch für die anderen Zeolithe eine solche Zuordnung für ähnliche Umgebungen getroffen wurde (für Strukturen siehe Referenz 136).^{109,136} Unterstützend für die erklärte Theorie ist eine theoretische Studie von Pierloot et al., die zeigt, dass der Einbau von Cobalt das Zeolithgitter von CoA- und CoY-Zeolithen verformt.¹³⁷ El-Malki et al. gaben an, dass sich die T–O–T-Schwingungsbanden bei 1400 und 600 cm^{-1} durch den Einbau von Cobalt verschieben.¹³¹ Aufbauend auf den Ergebnissen wurde ein Verfahren entwickelt, um über „Cobalt-Titration“ die Aluminium-Verteilung in Zeolithen zu bestimmen (vergleiche Anfang des Kapitels „Cobalt-Spezies“).¹³⁶

Busca und Mitarbeiter wiesen diese Zuordnungen zurück, da sie ein in Form und Bandenlage ähnliches UV-vis-Spektrum bei Cobalt auf $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ erhielten. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ hat eine „offene“ Oberfläche ohne Porensystem, weshalb eine Zuordnung zu einer bestimmten, festgelegten Position nicht möglich ist.^{72,103,104,128} Verberckmoes et al.⁹⁴ und Heilbron et al.¹²⁹ fanden ähnliche Spektren bei Co-Y und Co-X-Zeolithen, die nicht der Pentasil-Familie zugeordnet werden können. Auch für Co-APO-5, welches kein Silizium besitzt, wurden solche Spektren aufgezeichnet.^{94,138,139} Prailaud und Coudurier beobachteten eine Blauverschiebung der T–O–T-Streckschwingung beim Einbau von Cobalt¹⁴⁰, was im Gegensatz zur Beobachtung von Wichterlová und Mitarbeitern steht.^{110,111} Barrett et al. konnten durch XAS-Studien eine tetraedrische Umgebung des Cobalts in high-spin Zustand feststellen¹⁴¹. Verberckmoes et al.

schlussfolgerten, dass das beschriebene Triplet zu ein- und derselben Co^{2+} -Spezies gehört, welche drei elektronische Übergänge hat: $\nu_1 \equiv {}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{F})$; $\nu_2 \equiv {}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$; $\nu_3 \equiv {}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$. ν_1 und ν_2 liegen im nahen Infrarot, während sich ν_3 im sichtbaren Bereich wiederfindet und dem gefundenen Triplet entspricht.¹³⁹ Das Triplet entsteht aus einer Aufspaltung auf Grund:

- geringer Symmetrie, weshalb die Entartung aufgehoben wird,
- eines dynamischen Jahn-Teller-Effektes oder
- wegen Spin-Bahn-Kopplungen.^{94,140}

2.4.2 Mechanistische Betrachtungen bei der CH_4 -SCR an Co-ZSM-5

Oxidation von NO

Es wird allgemein akzeptiert, dass NO durch Sauerstoff zu gasförmigen NO_2 oder adsorbierten Nitrat,- Nitrit,- oder Nitro-Spezies (NO_y -Spezies) oxidiert wird. Dieser Schritt findet an Cobalt-Zentren statt, aber auch ein Beitrag der Brønsted-aziden Zentren wird auf Grund der guten Adsorptionseigenschaften für NO nicht ausgeschlossen.⁷³ Li und Armor vermuteten Co^{2+} -Spezies als aktive Spezies, da diese Mono- und Dinitrosyle bilden, welche zu adsorbiertem NO_2 oxidiert werden.¹²⁰ Campa et al.^{56,142} und Kaucky et al.¹⁴³ postulierten isolierte Co^{2+} -Spezies als aktive Zentren. Kaucky et al. zeigten in diesem Zusammenhang durch *in situ*-UV-vis-Untersuchungen, dass im Fall von Co-MOR und Co-FER Cobalt in α -Position am aktivsten war, während bei Co-ZSM-5 die β -Position, die sich bei ZSM-5 im Zwischenraum der Kanäle befindet, die aktivste war (siehe Kapitel 2.4.1, Charakterisierung durch UV-vis-Spektroskopie).¹⁴³ Hadjivanov et al. gaben an, dass Co^{2+} -Dinitrosyle sowohl stabil gegenüber höheren Temperaturen von über 300 °C als auch gegenüber Wasser sind, und vermuteten, dass dies der Grund für die Wasserbeständigkeit der CH_4 -SCR an Co-Zeolithen ist.¹¹⁷ Sachtler und Mitarbeiter^{69,84,144,145}, Chupin et al.⁴⁴ und Lonyi et al.²¹ erklärten, dass Co-Oxid-Cluster in Form von Mikroagglomeraten die aktive Spezies sind. Sie verglichen dafür Co-Zeolithe mit einem hohen Anteil an isoliertem Cobalt und solche mit einem Anteil an oxidischen Clustern (Unterscheidung durch H_2 -TPR) in ihrer Aktivität. Diese Studien verdeutlichten, dass Co-Oxid-Cluster die Reaktion von NO zu NO_2 besser katalysieren. Co^{3+} -Zentren in Co-Oxid-Clustern werden dann durch NO_2 zu Co^{2+} -Zentren reduziert, an denen die folgenden Mechanismusschritte stattfinden.²¹ Co^{2+} kann dann als NO-Speicher durch die Bildung von Mono- und Dinitrosylen fungieren.⁴⁴ Bagnasco et al.⁷² und Resini et al.⁷³ konnten durch Adsorption von Pivalonitril zeigen, dass Cobalt an der äußeren Oberfläche für die Oxidation von NO zu adsorbierten NO_y -Spezies unter Reduktion zu Co^{2+} verantwortlich ist. Montanari et al. bemerkten, dass Co^{2+} -Dinitrosyle im Gegensatz zu Co^{3+} -Mononitrosylen bei den Reaktionstemperaturen von 400 °C nicht

mehr stabil sind, weshalb sie die NO-Aktivierung über Co^{3+} postulieren. Bei der NO-Oxidation zu Nitraten wird dann Co^{2+} zu Co^{3+} oxidiert, sodass eine $[\text{Co}^{3+}\text{-NO}_3\text{-Co}^{3+}]^{5+}$ -Spezies entsteht.¹²⁸

Die Entstehung der NO_y -Spezies und von NO_2 aus NO und O_2 wurde über IR-Spektroskopie nachgewiesen.^{45,117,119} Da diese bei der Komplexierung von Metall-Ionen verschiedene Strukturen annehmen können (siehe Abbildung 4), ist es wegen verschiedener Bandenlagen möglich sie zu unterscheiden. Sachtler und Mitarbeiter fanden durch $^{14}\text{NO}/^{15}\text{NO}$ -Austausch, dass Co-ZSM-5 vor allem Nitrito-Spezies mit einer charakteristischen Bande bei 1526 cm^{-1} ausbilden.^{144,145} Hadjivanov et al.¹¹⁷ und Ivanova et al.¹⁴⁶ beschrieben auch ein- und zweizählige sowie verbrückte Nitrato-Spezies bei 1536 , 1600 - 1577 bzw. 1645 cm^{-1} .

Die Nitrato-Spezies bestätigten SSITKA-Experimente von Sadvskaya et al. Sie zeigten außerdem, dass neben gasförmigem NO_2 adsorbierte NO_2 -Spezies aus adsorbiertem NO und aus adsorbiertem Sauerstoff, der sich an entweder Co-Oxid-Clustern oder im Zeolith-Gitter befindet.¹⁴⁷ SSITKA-Experimente von Pinaeva et al. wiesen auf eine schnellere Adsorption von NO ohne Sauerstoff als die NO/O_2 -Koadsorption hin, was der Bildung von NO_y -Spezies zuzuordnen ist.¹⁴⁸ TPD-Ergebnisse von Sadykov et al. bewiesen die Stabilität von NO_y -Spezies auf der Oberfläche, wonach erst bei 420 °C die maximale NO-Konzentration erreicht wurde und freigesetztes NO aus der Zersetzung von zweizählige und verbrückten Nitraten stammte. Monodentate Nitrate zerfielen bei 380 °C zu NO_2 .⁴⁵ Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen Lonyi et al. durch *operando*-DRIFT-Spektroskopie. Aus der großen Stabilität schlussfolgerten sie, dass gasförmiges NO_2 (im MS nachgewiesen) ein Intermediat der CH_4 -SCR ist. Außerdem beobachteten sie keine Bildung von Nitraten an Co-Oxid-Clustern sondern nur an isolierten Co^{2+} .²¹ Resini et al. schlossen dagegen eine besondere Rolle von NO_2 aus, da der Umsatz von NO zu NO_2 bei Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts abnimmt. Sie schlugen eine direkte Umsetzung zu adsorbierten NO_y -Spezies vor.⁷³

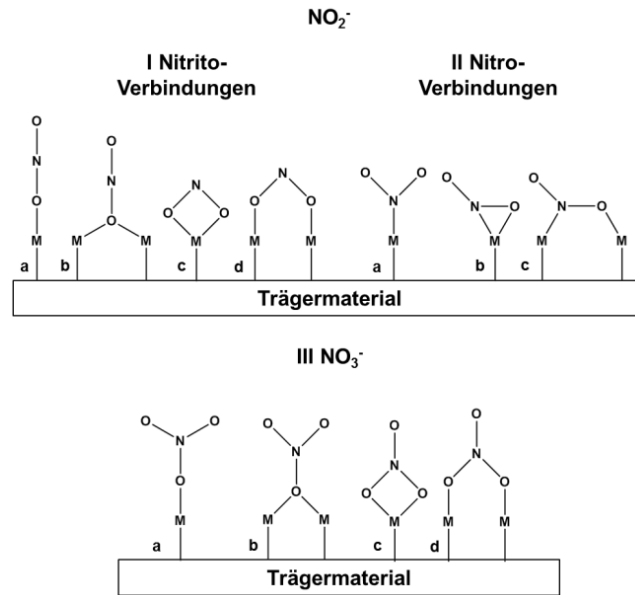


Abbildung 4: Mögliche Strukturen von Oberflächen- NO_x -Spezies; I Nitrito-Verbindungen: a) einzähnig, b) verbrückt einzähnig, c) chelat-zweizähnig, d) verbrückt zweizähnig; II Nitro-Verbindungen: a) Nitro, b) chelat-Nitro-Nitrito, c) verbrückt Nitro-Nitrito; III Nitrato-Spezies: a) einzähnig, b) verbrückt einzähnig, c) chelat-zweizähnig, d) verbrückt-zweizähnig; Abbildung adaptiert von¹¹⁹.

Aktivierung des Methans

Da NO_x -Banden während der Dosierung von CH_4 abnehmen, wurde geschlossen, dass Methan durch NO_x -Spezies aktiviert werden kann.²¹ Pinaeva et al. stellten bei TAP-Experimenten fest, dass N_2 und CO_2 entstand, wenn Methan auf einen mit NO/O_2 vorbehandelten Katalysator gepulst wurde, was zeigt, dass die Produkte aus derselben Spezies stammen müssen.¹⁴⁸ Beim $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{CD}_4$ -Austausch während eines CH_4 -SCR-Feeds stellten Cowan et al. einen großen kinetischen Isotopeneffekt fest (Reaktion mit CD_4 zweimal langsamer), wodurch nachgewiesen wurde, dass der C–H-Bindungsbruch unter der Bildung von Methylradikalen CH_3^\bullet der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der CH_4 -SCR ist.¹⁴⁹ Lukyanov et al. machten NO_2 für die Radikalbildung verantwortlich und vermuteten eine homogene Gasphasenreaktion zwischen NO_2 und CH_3^\bullet -Radikalen.^{87,150} Auch Li und Armor vermuteten einen Mechanismus über Radikale.⁴¹

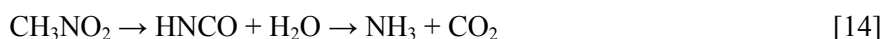
C,N,O-Intermediat- und Stickstoffbildung

Lonyi et al. beobachteten eine Abnahme von NO^+ (entsteht bei NO -Dosierung, siehe Abschnitt 2.4.1) und der Nitrato-Spezies bei der Zudosierung von CH_4 durch *operando*-DRIFTS. Gleichzeitig wurden H_2O , N_2 und CO_2 gebildet. In Abwesenheit von Sauerstoff detektierten sie Banden bei 2314, 2280 und 2394 cm^{-1} und zwischen 2300-2160 cm^{-1} , die sie aliphatischen Nitrilen bzw. Isocyanaten zuordneten. Außerdem fanden sie NH_3 -Banden bei 1619 und 1440 cm^{-1} . Diese Banden nahmen bei der Zudosierung

von Sauerstoff schnell ab.^{21,86} Montanari et al. detektierten in den ersten Minuten mit SCR-Feed auch eine Spezies bei 2270 cm^{-1} , die sie Cobalt-Isocyanat-Spezies zuordneten.¹⁰⁴ Bei der Dosierung von NO und CH₄ in Abwesenheit von Sauerstoff konnten Lobree et al. Banden bei 2173 und 2270 cm^{-1} mittels IR-Spektroskopie beobachten. Aus Isotopenaustausch-Experimenten an Co-ZSM-5, bei dem von einer NO/¹²CH₄-Dosierung zu NO/¹³CH₄ gewechselt wurde, konnte die Bande bei 2173 cm^{-1} Co²⁺-CN zugeordnet werden. Zusätzlich wurde Cu-ZSM-5 HNCO ausgesetzt, wobei sich die Bande bei 2270 cm^{-1} bildete. Damit konnte die Zuordnung zu Co-NCO ausgeschlossen werden, weshalb dieser Bande Al³⁺-NCO zugewiesen wurde.¹⁵¹

Da ein Intermediat aus C, N und O für die CH₄-SCR angenommen wird, liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um Cyanid oder Isocyanat-Spezies handelt. So fanden Lobree et al. in Isotopenaustauschexperimenten, dass Co²⁺-CN das aktive Intermediat ist.¹⁵¹

Ferner wird vermutet, dass Cyanide oder Isocyanate aus molekularem Nitromethan oder ähnlichen Verbindungen entstehen. Nitromethan kann sich durch die Reaktion von CH₄ mit NO₂ bzw. NO_y-Adsorbaten bilden. In weiteren Schritten reagieren die Nitrile bzw. Isocyanate dann mit einer zweiten Stickstoffquelle zu molekularem Stickstoff. Um dies zu überprüfen, wurden IR-Zersetzungsstudien von Nitromethan an Co-ZSM-5 durchgeführt.¹⁵²⁻¹⁵⁵ So detektieren Park et al. bei der Adsorption von Nitromethan an Co-ZSM-5 neben IR-Banden bei 1391 und 1560 cm^{-1} auch Banden bei 2265 , 2228 und 2202 cm^{-1} , die sie Al³⁺-NCO, Si-NCO und Co²⁺-NCO zuordnen.¹⁵² Beloshapkin et al. fanden bei ähnlichen Studien Banden bei 1665 , 1722 , 1580 , 2196 und 2265 cm^{-1} . Die letzten drei ordneten sie, wie Park et al., adsorbiertem Nitromethan, Co²⁺-NCO und adsorbierten Isocyanaten am Zeolith-Gitter zu. Die Banden bei 1665 und 1722 cm^{-1} stammten von Melamin und Cyanursäure, die durch die Ansammlung von HNCO entstehen.¹⁵³ Cant et al. verfolgten die Zersetzung von Nitromethan an Co-ZSM-5 mittels GC und konnten einen vollständigen Umsatz von Nitromethan bei 300 °C zeigen.^{154,156} In Abwesenheit von Sauerstoff waren NH₃ und CO₂ aus dem direkten Zerfall die Hauptprodukte. In Anwesenheit von Sauerstoff wurde dagegen kein Ammoniak detektiert, dafür aber N₂, NO und CO₂, wobei NH₃ mit Sauerstoff zu Stickstoff und Wasser reagiert. Durch Dosierung von NO konnte der Anteil an Stickstoff gesteigert werden. In Abwesenheit von Sauerstoff fielen die Ausbeuten von CO₂ und NH₃ nach 280 min stark ab, während nun HNCO detektiert wurde. Als Wasser zudosiert wurde, konnten wieder NH₃ und CO₂ nachgewiesen werden (Reaktion [[14]). NH₃ reagierte dann mit gasförmigen NO, O₂ oder NO₂ zu Stickstoff (NH₃-SCR).



Damit konnte gezeigt werden, dass aus Nitromethan mit gasförmigem NO, O₂ und Wasser Stickstoff entstehen kann.¹⁵⁶ Ebenfalls wurden kleine Mengen an Cyanwasserstoff detektiert, welches nur aus Umlagerung von Nitromethan über *aci*-Nitromethan entweder nach Cowan et al. über eine

Formhydroxamidsäure¹⁵⁴ oder nach Lombardo et al. über Carbamatsäure¹⁵⁵ stammen konnte. Sadykov et al. erklärten, dass die Stickstoffbildung aber auch in Abwesenheit von gasförmigem NO und darum nur an adsorbierten Spezies stattfand. Vielmehr ist die Anwesenheit von Sauerstoff wichtig, um entstandenes NH₃ umzusetzen.⁴⁵ Dass Lonyi et al. NH₃-Banden in Sauerstoff-Abwesenheit fanden, unterstützt die Theorie, dass NH₃ ein Intermediat ist.⁸⁶

Sodovskaya et al. konnten durch SSITKA-Experimente zeigen, dass Co-Oxid-Cluster im Inneren des Zeolithen die aktive Spezies für die Bildung von Stickstoff sind.¹⁵⁷ Lonyi et al. behaupteten in einer späteren Arbeit, das NO⁺, welches mit der Adsorption von NO/O₂ entstand, mit dem Produkt aus der Reaktion von Methan und Nitrate-Spezies zu Stickstoff reagierte.²¹ Montanari et al. konnten die Stickstoffbildung nur bei vollem SCR-Feed aus NO, CH₄ und O₂ nachweisen, weshalb sie schlossen, dass Stickstoff aus der Reaktion von Isocyanaten und gasförmigem NO entstand. Dabei wird Co³⁺ zu Co²⁺ reduziert, sodass es dann wieder für die Bildung von [Co³⁺NO₃⁻Co³⁺]-Spezies zur Verfügung steht (siehe oben).¹⁰⁴

Limitierungen der CH₄-SCR

Der Umsatz von NO hat bei den meisten Katalysatorsystemen bei etwa 450-500 °C ein Maximum.^{21,41,58,73,104,110} Dies geschieht aus zwei Gründen:

- das thermodynamische Gleichgewicht zwischen NO und NO₂ stellt sich ein (Reaktion [3])^{21,44,73,143} und
- die Totaloxidation von Methan wird die schnellere und damit die dominierende Reaktion.^{44,45,148,157}

Durch die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts bei der Oxidation von NO zu NO₂ reagiert gebildetes NO₂ zurück zu NO, weshalb der Gesamtumsatz sinkt. Da diese Reaktion eine Gasphasenreaktion ist und bei Temperaturen über 500 °C auch ohne Katalysator stattfindet, bildet sie eine unbeeinflussbare Limitierung der CH₄-SCR. Allerdings steigt hierbei die Selektivität zu Stickstoff.^{21,73} Co₃O₄-Katalysatoren, als Vollkörperkatalysator¹⁵⁸ und auf anderen Oxiden geträgert¹⁵⁹, sind bekannt dafür, dass sie die Totaloxidation von Methan bei rund 450 °C katalysieren. Sadovskaya et al. fanden durch SSITKA-Experimente, dass die CH₄-SCR an Co₃O₄-Partikeln langsamer läuft, weil die Totaloxidation überwiegt.¹⁵⁷

2.5 Zusammenfassung und Fragestellung

Über den Mechanismus der CH₄-SCR bzw. der HC-SCR herrschen unterschiedliche Meinungen. Aus den Arbeiten von Li und Armor^{120,160}, Cant und Mitarbeiter^{149,154,156,161}, Pietrzyk et al.¹¹², Mirodatos

und Mitarbeiter^{44,147,148,162}, Lombardo et al.^{87,150}, Lonyi et al.^{21,86}, Campa et al.^{56,123,142,163} und Sachtler und Mitarbeitern^{69,84,131,144,145} lassen sich folgende allgemeinen Aussagen ableiten:

- NO wird durch Sauerstoff zu gasförmigen NO₂ oder adsorbierten Nitrato,- Nitrito,- oder Nitro-Spezies (NO_y-Spezies) oxidiert
- Methan wird durch die NO_y-Spezies aktiviert.
- Ein reaktives Intermediat aus C, N und/oder O entsteht aus der Reaktion von Methan mit NO_y-Spezies. Stickstoff entsteht durch eine konsekutive Reaktion des Intermediats.
- Der C–H-Bindungsbruch ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Dabei wird aber kontrovers über die Cobalt-Spezies im ZSM-5 diskutiert. Es ist unklar, welche Spezies durch die Präparation entstehen (Co²⁺ auf Austauschplätzen, Co^{2+/3+}-Oxid-Cluster, Co₃O₄-Partikel auf der äußeren Oberfläche) und welche katalytisch aktiv wirken. Besonders fraglich ist, ob es anhand von UV-vis-Spektren von Co-ZSM-5 möglich ist, Positionen im Zeolithgitter zu unterscheiden. Außerdem besteht eine Diskrepanz in Bezug auf die aktiven NO_y-Spezies oder ob NO₂ eine Rolle in der CH₄-SCR spielt. Die reaktiven C-N-O-Intermediate konnten nicht unter Reaktionsbedingungen, also in Sauerstoffanwesenheit, eindeutig identifiziert werden. Dass die Stickstoffbildung über eine NH₃-SCR läuft, muss ebenfalls diskutiert werden, da spektroskopische Ergebnisse nur in Abwesenheit von Sauerstoff geliefert werden konnten. Daraus ergeben sich folgende Fragestellungen, die innerhalb der vorliegenden Dissertation näher beleuchtet werden sollen:

- Welche Cobalt-Spezies werden durch Ionenaustausch generiert? Wie werden sie generiert?
- Welche Cobalt-Spezies sind aktiv für die CH₄-SCR?
- Welche NO_y-Spezies sind aktiv für die CH₄-SCR und welche Rolle spielt NO₂?
- Welche C–N–O-Spezies ist reaktiv?
- Wie wird Stickstoff gebildet?

Dazu wurden verschiedene Co-ZSM-5 und Co-Na-ZSM-5 hergestellt, mittels vielfältigen Methoden charakterisiert und einer katalytischen Testung für die CH₄-SCR unterzogen. Um die gebildeten Cobalt-Spezies zu charakterisieren, wurde die IR-Spektroskopie mit Sondenmolekülen (NO und CO), UV-vis-Spektroskopie, EPR-Spektroskopie und H₂-TPR genutzt. Die Azidität der Katalysatoren wurde durch Pyridin-Adsorption untersucht. Die mechanistischen Studien wurden mittels einer am LIKAT entwickelten *operando*-Kopplung aus DRIFT-Spektroskopie, UV-vis-Spektroskopie und Massenspektrometrie durchgeführt.

II. Methodischer Teil

1. Katalysatorherstellung

In dieser Arbeit wurde ein NH_4 -ZSM-5 von Zeolyst (CBV 2314, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23$) und ein Na-ZSM-5 von Clariant ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 27$) für den Ionenaustausch verwendet. Prinzipiell wurde dem Protokoll von Beznis et al.¹⁶⁴ gefolgt. Außerdem wurden verschiedene Proben mit anderen Trägermaterialien dargestellt.

1.1 ZSM-5 Proben

Eine $5 \cdot 10^{-4}$ M, eine $5 \cdot 10^{-3}$ M, eine $2 \cdot 10^{-2}$ M bzw. eine $5 \cdot 10^{-2}$ M wässrige Lösung von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) bzw. $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Carl Roth) wurde unter Rühren auf 60°C erwärmt und der pH-Wert auf 6,9 eingestellt. NH_4 -ZSM-5 wurde in dieser Lösung suspendiert und für 24 Stunden gerührt. Das Masse/Volumen-Verhältnis wurde immer konstant bei $0,01 \frac{\text{g}_{\text{Zeolith}}}{\text{ml}_{\text{Salzlösung}}}$ gehalten. Nach Abfiltrieren der Lösung wurde der Rückstand mit $400 \frac{\text{ml}}{\text{g}_{\text{Feststoff}}}$ vollentsalztem Wasser gewaschen. Für einige Katalysatoren wurde dieses Protokoll zweimal wiederholt. Nach Trocknung bei 90°C über Nacht wurde der Feststoff bei 500°C für sechs Stunden in synthetischer Luft kalziniert (Heizrate 5 K/min).

Für die selbst hergestellten Na-ZSM-5-Materialien wurde 30 g des NH_4 -ZSM-5 in 1,5 l einer 0,1 M wässrigen NaNO_3 -Lösung (Sigma Aldrich) suspendiert und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, abfiltriert und mit 4 l vollentsalztem Wasser gewaschen. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt. Am Ende wurde der Feststoff 24 Stunden bei 100°C getrocknet und bei 500°C für sechs Stunden in synthetischer Luft kalziniert (Heizrate 3 K/min).

Zusätzlich wurde eine Cobalt-Probe aus Na-ZSM-5 von Clariant hergestellt. Für den Ionenaustausch wurden 0,05 M einer wässrigen $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ Lösung nach dem gleichen Protokoll wie für die NH_4 -ZSM-5 Proben beschrieben vorgegangen.

1.2 Vergleichsproben

Co-MOR

1g NH_4 -MOR von Südchemie ($\text{Si}/\text{Al} = 10$) wurde in 100 ml einer 0,05 M wässrigen $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ Lösung für 24 Stunden bei 60°C gerührt, über Nacht bei 90°C getrocknet und in synthetischer Luft bei 500°C für sechs Stunden kalziniert (Heizrate 5 K/min).

Co-Y

1g NH₄-Y von Zeolyst (CBV 300, SiO₂/Al₂O₃ = 5,1) wurde in 100 ml einer 0,05 M wässrigen Co(NO₃)₂ · 6 H₂O Lösung für 24 Stunden bei 60 °C gerührt, über Nacht bei 90 °C getrocknet und in synthetischer Luft bei 500 °C für sechs Stunden kalziniert (Heizrate 5 K/min).

Co-Siralox

Ein SiO₂/Al₂O₃-Gemisch der Firma Sasol (Siralox, Labormuster, 49,2 % SiO₂, 50,8 % Al₂O₃) wurde mit einer Co(CH₃COO)₂-Lösung durch die Trockenimprägnierungsmethode („Incipient Wettness impregnation“) behandelt. Nachdem das Siralox über Nacht bei 120 °C getrocknet wurde, wurde das innere Volumen durch „Titration“ vollentsalzten Wasser auf 2,5 ml/g bestimmt. Daraufhin wurden 423 mg Co(CH₃COO)₂ · 4 H₂O (Carl Roth) in 12,5 ml vollentsalztem H₂O gelöst und tropfenweise auf 5 g ständig gerührtes Siralox gegeben. Nach zwei Stunden weiterem Rühren wurde die Suspension bei 90 °C über Nacht getrocknet und für sechs Stunden bei 500 °C in synthetischer Luft kalziniert (Heizrate 5 K/min).

Co-Al-SBA-15

Ein Al-SBA-15, bei dem Aluminium in das SiO₂-Gitter eingebaut ist, wurde einem Ionenaustausch mit Cobalt unterzogen. Al-SBA-15 wurde nach der Vorschrift von F.-S. Xiao et al.¹⁶⁵ dargestellt. Für die Synthese wurden 3,2 g Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀, Sigma-Aldrich) in 100 ml 2 M HCl bei 40 °C unter Rühren gelöst. Nach vollständiger Auflösung des Polymers erfolgte die Zugabe von 6,8 g TEOS und die Lösung wurde weitere 4 h bei 40 °C gerührt. Dann erfolgte die Zugabe von 0,544 g Aluminiumsulfathydrat (Al₂(SO₄)₃ · 18 H₂O). Die Lösung wurde anschließend 20 h bei 40 °C gerührt. Nachfolgend wurde die Lösung in einem Teflonautoklav 48 h bei 100 °C hydrothermal behandelt. Danach wurde der pH-Wert der Lösung durch tropfenweise Zugabe von konzentriertem NH₃ auf 7,5 eingestellt und erneut im Teflonautoklav 48 h bei 100 °C temperiert. Der erhaltene Niederschlag wurde filtriert und bis zur pH-Neutralität des Filtrats mit vollentsalztem Wasser gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde 12 h bei 70 °C getrocknet und 16 h bei 650 °C (1 K/min Heiz- und Abkühlrate) unter Luft kalziniert. Es ergab sich ein Si/Al-Verhältnis von 20. Um Cobalt einzubringen, wurden 150 ml einer 0,02 M wässrigen Co(CH₃COO)₂ · 4 H₂O (Carl Roth) auf 60 °C erwärmt und 1,5 g Al-SBA-15 darin suspendiert. Nach 24 Stunden rühren bei 60 °C wurde die Probe filtriert, mit 2 l Wasser gewaschen und bei 90 °C getrocknet. Anschließend wurde sie in synthetischer Luft bei 500 °C für sechs Stunden kalziniert (Heizrate 5 K/min).

2. Charakterisierung

2.1 BET-Methode zur Bestimmung der inneren Oberfläche

Um die innere Oberfläche eines Feststoffes zu ermitteln und gleichzeitig eine Aussage über Porenvolumen und die Porenradienverteilung zu treffen, kann die Brunauer-Emmett-Teller-Methode (BET-Methode) verwendet werden. Stickstoff wird an der ausgeheizten Probe isotherm bei 77 K adsorbiert. Aus einer gleichzeitigen Druckmessung, der Kenntnis über den Platzbedarf eines N₂-Moleküls und anderen Faktoren kann auf eine Adsorptionsisotherme geschlossen werden. Diese lautet in ihrer linearisierten Form:

$$\frac{p}{\gamma(p_0 - p)} = \frac{1}{C \cdot \gamma_{\text{mono}}} + \frac{C - 1}{C \cdot \gamma_{\text{mono}}} \cdot \frac{p}{p_0} \quad [15]$$

wobei p der Gasphasendruck, p_0 der Sättigungsdruck, γ die Adsorptionsmolalität, γ_{mono} die Adsorptionsmolalität einer Monoschicht und C die BET-Konstante ist.

Aus dieser Geradengleichung ist γ_{mono} ermittelbar, welche proportional zur spezifischen Oberfläche ist.

Es muss betont werden, dass die BET-Methode für mikroporöse Strukturen wie Zeolithe nicht uneingeschränkt geeignet ist, da Pore und Adsorbat im selben Größenbereich liegen und somit eine ungehinderte Mehrschichtenadsorption nicht möglich ist. Darum muss bei einem niedrigen Relativdruck (Quotient aus Gasphasendruck p und dem Sättigungsdruck p_0) gearbeitet werden.

Experimentelle Vorgehensweise: Ein Micrometrics, ASAP 2010 Gerät (Micrometrics GmbH, Aachen) wurde für die Stickstoffadsorption bei 77 K genutzt. Vor der Messung wurden die Proben bei 200 °C für drei Stunden im Vakuum ausgeheizt. Über den BET Plot wurde die Oberfläche bestimmt.

2.2 Simultane thermische Analyse STA

Bei STA handelt es sich um eine Kombination aus Thermogravimetrie (TG) und dynamischer Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry DSC). Bei diesem Verfahren wird die Gewichtsänderung einer Probe (TG) und die aufgenommene oder abgegebene Wärme (DSC) temperaturabhängig oder im Fall eines isothermen Prozesses zeitabhängig gemessen, wodurch Aussagen zu thermisch bedingten Prozessen wie Zersetzung, Reaktionen, Phasenumwandlung und Kristallisationsprozesse abgeleitet werden können. Dazu wird ein mit Probe gefüllter Tiegel zusammen mit einem leeren Referenz-Tiegel der gleichen Umgebung ausgesetzt. Durch Veränderung der Temperatur kommt es durch die obengenannten Prozesse zu Temperaturunterschieden zwischen Probe und Referenz.

Aus der Temperaturdifferenz wird auf den Wärmestrom als eigentliches Messsignal geschlossen. Eine Kopplung mit weiteren Analysemethoden wie beispielsweise der Emissionsgasanalyse durch Massenspektrometrie erlaubt eine genauere Interpretation der Messkurven.

Experimentelle Vorgehensweise: TG-DSC-MS-Profile wurden mit einer Sensys TG-DSC (Setaram) in Kopplung mit dem Massenspektrometer OmniStar™ (Pfeiffer Vacuum) erhalten. 30 – 50 mg einer Probe wurden in einem 100 µl Al₂O₃-Tiegel eingewogen und einer definierten Heizrate und einem Spülgas ausgesetzt.

2.3 Temperaturprogrammierte Reduktion TPR

TPR ist eine Methode zur Bestimmung der Reduzierbarkeit von Feststoffen, wobei verschiedene Spezies bzw. Oxidationsstufen der meist interessierenden Metalle in der Probe unterschieden werden können. Eine Probe wird nach oxidativer Vorbehandlung in einem verdünnten Wasserstoffgasfluss mit einer definierten Heizrate erhitzt. Bei einer bestimmten, für die Reduktion der Spezies spezifischen Temperatur wird der Wasserstoff zu Wasser durch Reduktion der Probe oxidiert. Durch Massenspektrometrie oder Wäremeleitfähigkeitsdetektoren wird die verbliebene Wasserstoffkonzentration gemessen, sodass durch den Verbrauch der Anteil der Metallspezies in der entsprechenden Oxidationsstufe in der Probe ermittelt werden kann.

Experimentelle Vorgehensweise: Für die TPR-Messungen wurde ein Micrometrics Autochem II 2920 Instrument genutzt. 30-200 mg Probe (abhängig von der Beladung) wurde in ein U-Rohr platziert und mit 20 K/min von Raumtemperatur auf 500 °C in 5 Vol% O₂/He (50 ml/min) erhitzt. Die Temperatur wurde 60 min gehalten. Anschließend wurde unter Ar auf Raumtemperatur abgekühlt. Die TPR wurde dann in einem 5 Vol% H₂ in He-Strom (50 ml/min) mit einer Heizrate von 10 K/min bis 1000 °C durchgeführt. Die Wasserstoffkonzentration am Reaktorausgang wurde durch einen TCD-Detektor aufgezeichnet. Anhand der Peakflächen konnte der Verbrauch an Wasserstoff berechnet werden.

2.4 Optische Emissionsspektroskopie durch ein induktiv-gekoppeltes Plasma ICP-OES

Durch ICP-OES ist es möglich, sehr geringe Metallgehalte zu bestimmen.¹⁶⁶ Bei der starken Erhitzung von Argon-Gas auf rund 10.000 K bildet sich ein Plasma, das durch Induktion in Form einer hohlen Fackel gehalten wird. Ionen, die sich in einem durch die Mitte der Fackel geleiteten Probenaerosol befinden, werden durch eine effektive Temperatur von 6000 K zur Emission angeregt. Jede Emissionslinie ist spezifisch für das gesuchte Element und ihre Emissionsintensität proportional zur Konzentration.

Experimentelle Vorgehensweise: 10 mg einer Probe wurden in 8 ml Königswasser und 2 ml HF gelöst. Dabei wurde das mikrowellenunterstützte Probenvorbereitungsverfahren „MULTI WAVE Pro“ (Anton Paar) bei ca. 200 °C und 60 bar genutzt. Die Lösung wurde im Maßkolben mit vollentsalztem Wasser auf 100 ml aufgefüllt und mittels eines 710-ES ICP-Emissionsspektrometers und der ICP Expert Software (beides Varian) vermessen.

2.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie XPS

Bei der auf dem äußeren photoelektrischen Effekt basierenden, oberflächenempfindlichen Analysenmethode XPS werden Elemente in ihrer Oxidationsstufe bestimmt. Dabei wird die Probe mit Röntgenphotonen bestrahlt. Diese sind in der Lage innere Elektronen von Atomen aus ihrer Schale zu schlagen. Das entstandene Loch wird durch äußere Elektronen aufgefüllt. Aus der frei werdenden kinetischen Energie E_{kin} kann die Bindungsenergie E_{bin} berechnet werden, die spezifisch für das Element und das Orbital, aus dem das Elektron austritt, ist:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{bin}} - \phi_s \quad [16]$$

h ist dabei das Plancksche Wirkungsquantum $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js, ν die Frequenz des einfallenden Strahls und ϕ_s die Austrittsarbeit des Spektrometers. Da bei verschiedenen Oxidationsstufen unterschiedliche Bindungsenergien vorliegen, ist es möglich, auf die Oxidationsstufen der Elemente zu schließen.

Durch die Anregung mehrerer Rumpfelektronen bilden sich Satelliten-Peaks aus, die ebenfalls charakteristisch für das Element sind.

Da die Anzahl der emittierten Elektronen mit einer Zählrate detektiert wird, kann auch auf die Konzentration der Elemente geschlossen werden. Der Röntgenstrahl dringt nur 1-10 nm in die Probe ein, sodass XPS eine der wenigen oberflächenspezifischen Analysemethoden ist.¹⁶⁷

Im Fall von Co^{2+} -Ionen wird ein Elektron aus dem 2p-Orbital herausgeschlagen, wodurch sich aus der Spin-Bahn-Kopplung (j-j-Kopplung) eine Peakaufspaltung ergibt, da das Elektron einen Spin von $s = \pm 1/2$ hat und sich somit mit dem Bahndrehimpuls $l = 1$ für den Gesamt-Bahndrehimpuls $j = l + s$ entweder $j = 1/2$ oder $j = 3/2$ ergibt. Aus dem Spinnultiplizität $2j + 1$ folgen die Intensitätsverhältnisse der Peaks; für das 2p-Orbital: $p_{1/2}/p_{3/2} = 2:4$. Durch die Anregung mehrerer Elektronen kann es zu Satelliten im XP-Spektrum kommen. Wenn ein Photoelektron austritt und einen Teil der Energie an ein niederenergetisches Elektron abgibt, das aber im gebundenen Zustand bleibt, so wird dabei eine Energie frei, die durch einen sogenannten shake-up Peak detektiert wird.¹⁶⁸ Für Co^{2+} -Ionen gilt dieser Peak als charakteristisch. Bei CoO tritt eine zusätzliche Schulter am $\text{Co}_{p_{3/2}}$ Peak auf.^{169,170}

Experimentelle Vorgehensweise: XP Spektren wurden durch ein Thermo ESCALAB 220 IXL Spektrometer (ThermoFisher Scientific) bei Raumtemperatur im Ultrahochvakuum von 10^{-7} Pa mit Al K_{α} als Strahlungsquelle (1486,6 eV) erhalten. Zur Korrektur wurde die Bindungsenergie von C 1s $E_{\text{bin}} = 284,8$ eV benutzt. Die quantitative Auswertung erfolgte über die Bestimmung der absoluten Peakflächen nach Satelliten- und Hintergrundsubtraktion sowie Angleichung mit der Gauss-Lorentz-Kurve. Mit Hilfe der absoluten Flächen wurden die relativen Elementkonzentrationen und die Zusammensetzung der Oberfläche durch Division mit dem elementspezifischen Scofield-Faktor berechnet.

2.6 Pulverröntgendiffraktometrie XRD

Mittels dieser Analysenmethode können kristalline Phasen von Feststoffen untersucht und unterschieden werden. Dabei werden Röntgenstrahlen, deren Wellenlänge die dieselbe Größenordnung hat wie die Atomabstände, an Atomen gestreut. Ein Interferenzmuster tritt nur bei bestimmten Einfallswinkeln des Röntgenstrahls in eine Netzebenenschar auf. Diese Winkel sind spezifisch für die jeweilige Phase, also auch für einzelne Modifikationen eines Stoffes. Zu ermitteln ist dies aus der Bragg-Gleichung für die Interferenzbedingung

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad [17]$$

mit n für die Ordnung des Reflexes, λ für die Wellenlänge, d für den Abstand zwischen zwei Netzebenen und θ für den Einfallswinkel. Die Gleichung erklärt, dass eine konstruktive Interferenz nur stattfinden kann, wenn der Gangunterschied zweier Röntgenstrahlen einem Vielfachen der Wellenlänge entspricht. Zusätzlich können daraus die Millerschen Indizes¹⁷¹ und die Kristallit-Größe aus der Scherrer-Gleichung¹⁷² berechnet werden.

Experimentelle Vorgehensweise: Pulver-Diffraktogramme wurden auf dem Theta/Theta Diffraktometer X'Pert Pro (Panalytical, Almelo, Niederlande) mit einer Cu K_{α} Strahlungsquelle ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 40 kV, 40 mA) und einem X'Celerator Detektor aufgenommen. Die Daten wurden in einem 2θ -Bereich von $5 - 80^{\circ}$ gemessen. Die Reflexe wurden anhand der Software WinXPOW von STOE&CIE mit der Datenbank Powder Diffraction File PDF2 der ICDD (International Centre of Diffraction Data) ausgewertet.

2.7 Elektronen-Paramagnetische-Resonanz (EPR)-Spektroskopie

Die hohe Empfindlichkeit der EPR-Spektroskopie gegenüber paramagnetischen Stoffen, zum Beispiel Übergangsmetallionen in Oxidationsstufen, die ungepaarte Elektronen haben und vieler reaktiver Radikale machen sie zu einer attraktiven Methode bei der Charakterisierung von heterogenen Katalysatoren. Wenn paramagnetische Stoffe in ein Magnetfeld eingebracht werden, so wird die Entartung der Spinniveaus aufgehoben (Zeemann-Effekt).¹⁷³ Bei Einwirkung eines Mikrowellenfeldes ist es im Resonanzfall möglich, das Elektron von einem niedrigeren Energieniveau auf ein höheres anzuregen:

$$\Delta E = h\nu = g_e \mu_B B_0 \quad [18]$$

wobei ΔE für die Energiedifferenz, h für das Plancksche Wirkungsquantum $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js, ν für die Frequenz der Mikrowellenstrahlung, g_e für den g-Faktor eines freien Elektrons, μ_B für das Bohrsche Magneton $9,274 \cdot 10^{-24}$ J T⁻¹ und B_0 für die Stärke des äußeren magnetischen Feldes stehen. Zusätzlich ist es möglich, dass ein Elektron mit dem Kernspin wechselwirken kann. Im Fall von ⁵¹Cobalt (100 % natürliches Vorkommen) ist dieser $I = 7/2$. Dies führt zu einer Aufspaltung der Elektronenspinneaus in $2I + 1 = 8$ Hyperfeinniveaus (Abbildung 5).

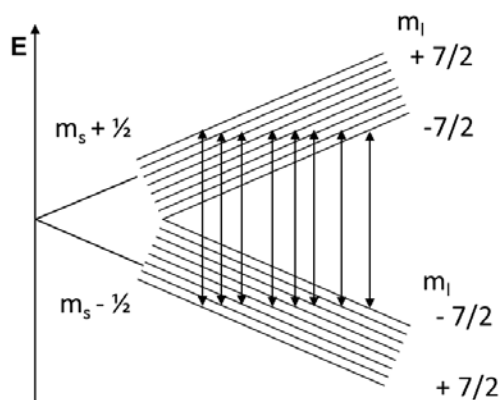


Abbildung 5: Schematische Energieaufspaltung bei Co²⁺.

Experimentelle Vorgehensweise: In-situ-EPR-Spektren im X-Band wurden mit einem EMX-CW-Mikrospektrometer (Bruker) und einem ER-4119HS-WI-High-Sensitivity-Resonator mit einem Frontgitter bei 100 K gemessen. Die Probe befand sich in einem speziellen Probenröhrchen, das als Reaktor fungiert und die Behandlung der Probe mit Reaktivgas ermöglicht. Die Proben wurden in 2 Vol% O₂ in He (30 ml/min) bei 400 °C mit 5 K/min Heizrate vorbehandelt. Danach wurden sie bei 350 °C mit 2000 ppm

NO in He behandelt. Um Spektren aufzunehmen, wurde die Probe nach jedem Schritt auf -173 °C abgekühlt.

2.8 Transmissionselektronenmikroskopie TEM

Um eine genaue Größenverteilung der Kristallite oder die Beschaffenheit der Oberfläche zu untersuchen, sind bildgebende mikroskopische Verfahren eine sehr elegante und anschauliche Methode. Die TEM bietet dabei eine verglichen mit anderen Methoden unerreichte Hochauflösung von bis zu $0,045\text{ nm}$.¹⁷⁴ Aus einer hochenergetischen Elektronenquelle von bis zu 400 kV , gewöhnlich aber 200 kV , werden Elektronen durch ein Kondensorensystem im Hochvakuum auf die sehr dünne Probe geleitet. Die transmittierten Elektronen werden durch ein Vergrößerungssystem aus elektromagnetischen Feldern geleitet und generieren die Hellfeldaufnahme. Aus gestreuten Elektronen wird die Dunkelaufnahme ein wenig versetzt vom Elektronenprimärstrahl gewonnen. Durch die hohe Energie der Elektronen werden von der Probe nach dem Prinzip der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) elementspezifische Röntgenphotonen emittiert, sodass es möglich ist, eine orts aufgelöste chemische Analytik durchzuführen (Abbildung 6).¹⁷⁵

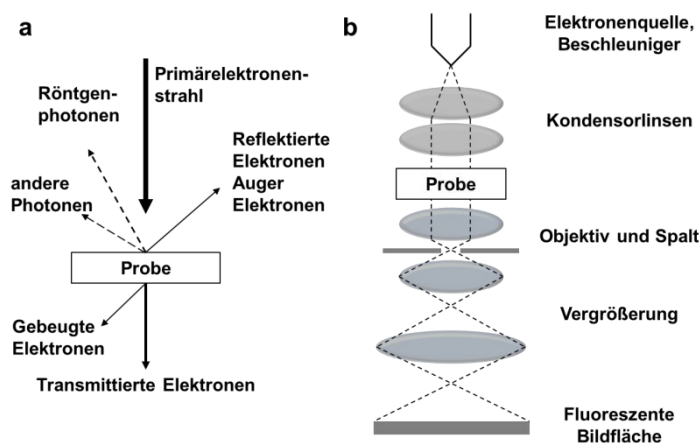


Abbildung 6: Wirkungsweise TEM; a) Wechselwirkung vom Primärelektronenstrahl mit der Probe und darausfolgende Messgrößen; b) Prinzipieller Aufbau TEM; adaptiert von ¹⁷⁵.

Experimentelle Vorgehensweise: TEM Untersuchungen bei 200 kV wurden an einem JEM-ARM200F (JEOL) Gerät durchgeführt. Das Mikroskop ist mit einem JED-2300 (JEOL) energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDXS) für chemische Analysen ausgestattet. Die Proben wurden vor den Messungen auf einem kohlenunterstützten Kupfer-Netz von 300 mesh aufgebracht.

2.9 Infrarot-Spektroskopie und die Verwendung von Sondenmolekülen

Die Schwingungen innerhalb von Molekülen lassen sich durch Photonen des infraroten Bereichs ($\tilde{\nu} = 12500 - 10 \text{ cm}^{-1}$) anregen. Dadurch sind eine Identifizierung und eine Strukturaufklärung chemischer Verbindungen möglich. Es gibt verschiedene Arten von Schwingungen, wobei ein lineares Molekül $3N-5$ und ein gewinkeltes $3N-6$ Schwingungsmoden ($N \dots$ Anzahl der Atome) hat. Die anderen Freiheitsgrade entfallen auf Rotations- und Translationsbewegungen.

Es wird angenommen, dass sich die Schwingungen zwischen zwei Atomen wie ein Oszillator verhalten. Im einfachsten Fall wird ein harmonischer Oszillator angenommen, bei dem es unendlich viele Schwingungszustände gibt. Erweiternd wird das Morse-Potenzial für den anharmonischen Oszillator verwendet, bei dem die Bindung unter hoher Energieeinwirkung dissoziiert (Abbildung 7a). Die potentielle Energie E_{pot} ist abhängig vom Atomabstand r :

$$E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} k \Delta r^2 \quad [19]$$

wobei k die Federkonstante der Schwingung ist.

Die Übergänge zwischen verschiedenen Rotationstermen sind diskret. Dabei ist die Energie, die das Photon für die Anregung benötigt, charakteristisch für die Schwingung:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad [20]$$

mit

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad [21]$$

mit

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad [22]$$

wobei E_n die Energie der Vibrationszustände ist, n die Schwingungsquantenzahl, h das Plancksche Wirkungsquantum $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$, ν die Schwingungsfrequenz und μ die reduzierte Masse, die sich aus den Massen m_i der schwingenden Atome berechnet. Wenn ein Übergang von $\nu = 0$ zu $\nu > 1$ stattfindet, so braucht der Übergang ein ganzzahliges Vielfaches an Energie und die Signale erscheinen bei dementsprechend höheren Wellenzahlen im Spektrum. Dieses Phänomen wird als Oberschwingung bezeichnet. Aus Formel [21] ist ersichtlich, dass die Schwingungsfrequenz von der reduzierten Masse abhängig ist. Wenn ein Atom durch sein schwereres Isotop ausgetauscht wird, so steigt die reduzierte

Masse und die Energie, die zur Anregung benötigt wird, sinkt. Die Isotopenbanden sind dann zu niederen Wellenzahlen verschoben. Dies wird in Isotopenaustausch- und Transientenexperimenten genutzt.¹⁷⁶

Die Auswahlregel der IR-Spektroskopie ist, dass sich das Dipolmoment bei der Schwingung ändern muss. Darum sind nicht alle Schwingungen IR-aktiv. Dies ist in Abbildung 7b anhand von CO₂ veranschaulicht.

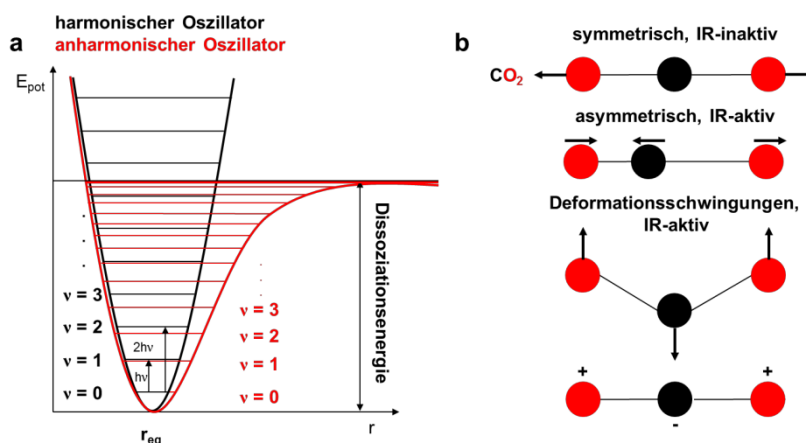


Abbildung 7: Prinzip der Vibrationspektroskopien; a) Energieübergänge in einem harmonischen (schwarz) und anharmonischen (rot) Oszillator; b) Schwingungsmoden für CO₂ und ihre Zuordnung zu Raman- bzw. IR-Spektroskopie.

In der IR-Spektroskopie gibt es verschiedene Techniken. Neben der Messung in diffuser Reflexion (DRIFTS, siehe Abschnitt 3) und in abgeschwächter Totalreflexion (ATR-IR, attenuated total reflection-IR) wird vor allem die Messung in Transmission verwendet, bei der der IR-Strahl durch einen freitragenden Pressling der Katalysatorprobe geleitet wird. Der Pressling wurde in spezielle beheiz- und evakuierbare *in situ*-Zellen eingebracht, die die Behandlung der Probe in verschiedenen Gasatmosphären und Temperaturen ermöglicht. In der Praxis wird im mittleren IR, also von 400 – 4000 cm⁻¹, gemessen.

Bei der Einleitung von Gasen dienen Mass Flow Controller (Bronkhorst) zur Einstellung des Flusses. Durch verschiedene apparative Aufbauten ergaben sich Temperaturunterschiede zwischen der Probe und des Thermoelementes. Darum wird im Folgenden immer die Temperatur angegeben, die eingestellt wurde. Bei der Verwendung der Applikationen für die diffuse Reflexion wurden ähnliche Unterschiede auch schon in anderen Arbeitsgruppen festgestellt.¹⁷⁷

Generelle Experimentelle Vorgehensweise für Transmission-IR: 20 bzw. 50 mg Probe wurden zu einem freitragenden Pressling von 1 bzw. 2 cm Durchmesser verpresst und in einer Quarzhalterung in eine selbstgebaute Hochtemperaturmetall (20 mg),- Quarz- oder Tieftemperaturmetallzelle (50 mg) (Abbildung 8) eingebracht. An den Seiten sind wassergekühlte CaF₂-Fenster angebracht. Die Beheizung erfolgt durch ein Heizband (Horst, bei Quarzzone, in Abbildung 8b nicht zu sehen) oder Heizpatronen (Horst,

Metallzelle) unter Kontrolle eines NiCr-Thermoelements (Horst) an einem Thermocontroller (PR5N, Detlef Gestigkeit, Elektrotechnik, Düsseldorf). Durch die Gaszu- und ableitungen lassen sich Gase dosieren und die Zellen evakuieren. Vor jeder Messung wurde der Probenraum ohne Zelle als Hintergrundspektrum gemessen. Zur Auswertung wurde die Software OMNIC (ThermoFisher Scientific) genutzt. Das Spektrum der ausgeheizten Probe nach der Vorbehandlung wurde vom Adsorbatspektrum abgezogen.



Abbildung 8: Transmissionszellen; a) Hochtemperaturmetallzelle im Nicolet 6700; b) Quarz- zelle ohne Wasser- kühl- und Heiz- einheit; c) Tief- temperaturmetallzelle und Dewar.

Pyridin-Adsorption

Durch Adsorption von basischen Sondenmolekülen erhält man Aussagen über die Oberflächenazidität. Pyridin kann als Brønsted-Base und Lewis-Base wirken. Durch seine Adsorption an der Oberfläche der Probe bilden sich sowohl Brønsted- als auch Lewis-Säure-Base-Paare aus, die nach Busca^{178,179} anhand charakteristischer IR-Banden bestimmt werden können. In Abbildung 9 sind die Adsorptionsmöglichkeiten mit den Bandenlagen dargestellt. Zur Auswertung wird für die Brønsted-aziden Zentren die Bande bei 1540 cm^{-1} und für Lewis-azide Zentren die Bande bei $1455\text{-}1438\text{ cm}^{-1}$ genutzt. Es muss dabei beachtet werden, dass nur chemisorbiertes Pyridin betrachtet werden darf. Da sich aber auch Spezies bilden, die locker über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden (H-Bond, Abbildung 9IIa und IIb) und im IR-Spektrum im Lewis-Bereich zu erwarten sind, wird eine temperaturprogrammierte Desorption unter Vakuum durchgeführt. Aufgrund ihrer geringen Stabilität lassen sich diese dann leicht ausschließen.

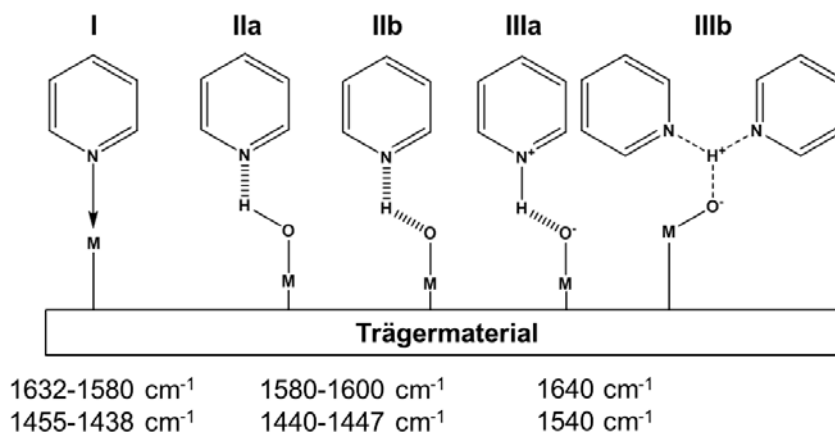


Abbildung 9: Adsorptionsmöglichkeiten von Pyridin an ein saures Zentrum M; I: Lewis-Zentrum; II: H-Bond; III: Brønsted-Zentren; adaptiert von ¹⁷⁹.

Experimentelle Vorgehensweise: Die Azidität eines Katalysators wurde mit dem IR-Spektrometer Tensor 27 (Bruker) bestimmt. Ein 50 mg selbsttragender Pressling (Durchmesser 20 mm) wurde in der oben beschriebenen Quarzzelle in das Spektrometer eingebracht. Nach einer Vorbehandlung in synthetischer Luft (50 ml/min) bei 400 °C, wurde im Vakuum auf 150 °C abgekühlt und ein mit Pyridin gesättigter He-Fluss (50 ml/min) eingeleitet. Wenn das Adsorptionsgleichgewicht erreicht wurde, wurde temperaturprogrammiert im Vakuum desorbiert und bei 150 °C, 200 °C, 300 °C und 400 °C ein Spektrum genommen.

NO- und NO/O₂- Adsorption

Experimentelle Vorgehensweise: Die Adsorption von NO wurde an freitragenden Presslingen (50 mg, 20 mm Durchmesser) in einem Nicolet 6700 (ThermoFisher Scientific) in der Quarzzelle untersucht. Nach der Vorbehandlung in He (30 ml/min) bei 400 °C über 60 min wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und ein Gasstrom mit 200 ppm NO in He (30 ml/min) 30 min eingeleitet, wobei alle 2,5 min Spektren aufgenommen wurden. Anschließend wurde 30 min mit He gespült und zeitabhängig alle 2,5 min Spektren aufgezeichnet. Die Adsorption von NO und O₂ wurde in der HTM-Zelle untersucht. Nach der Vorbehandlung in 2 Vol% O₂ in He (30 ml/min) bei 500 °C über 90 min wurde auf 350 °C abgekühlt und ein Gasstrom mit 2000 ppm NO/ 2 Vol% O₂ in He eingeleitet und über 30 min wurden zu definierten Zeiten Spektren genommen. Anschließend wurde 10 min mit He gespült und ein Spektrum aufgenommen.

CO-Adsorption

Experimentelle Vorgehensweise: 50 mg der Probe wurden zu freitragenden Presslingen mit 20 mm Durchmesser verpresst und in der Quarzzelle in synthetischer Luft (50 ml/min) bei 400 °C vorbehandelt. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und der Pressling in die Tieftemperaturmetallzelle überführt. Die Messungen fanden in einem Nicolet IS10 (ThermoFisher Scientific) statt. Zunächst wurde die Probe nochmals 60 min bei 200 °C in synthetischer Luft (20 ml/min) aufgeheizt. Anschließend wurde auf 50 °C abgekühlt und der Mantel der Zelle evakuiert um Wasserkondensation auszuschließen. Danach wurde mit flüssigem Stickstoff auf -120 °C abgekühlt. Nachdem die Probe einem fünfmaligen Puls mit 5 Vol% CO in He ausgesetzt wurde, wurde unter Vakuum die CO-Desorption temperaturprogrammiert in 10 K-Schritten verfolgt.

2.10 Spektroskopie im UV- und sichtbaren Bereich

Übergänge von Valenzelektronen in Übergangsmetallionen, die sich in den d-Orbitalen befinden, können durch UV-vis-Licht angeregt werden. Durch die Messung der Absorption können Aussagen über den Oxidationszustand und die Koordinationssphäre der Metall-Ionen getroffen werden. Dabei gehen Elektronen vom t_{2g} zum e_g -Orbital im oktaedrischen bzw. vom e_g zum t_{2g} im tetraedrischen Ligandenfeld über. Die Energie, die dazu benötigt wird, ist charakteristisch für den Übergang nach

$$\Delta E = h\nu \quad [23]$$

mit E, der Energie, die zur Anregung benötigt wird, h dem Planckschen Wirkungsquantum $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js und ν der Frequenz des Lichts.

Abbildung 10 zeigt die Aufspaltung der d-Orbitale für das d^7 -System Co^{2+} für das oktaedrische und tetraedrische Ligandenfeld. Die Sauerstoff-Atome des Zeolithgitters werden als schwache Liganden angesehen, sodass Co^{2+} als high-spin-Komplex vorliegt.⁹⁴

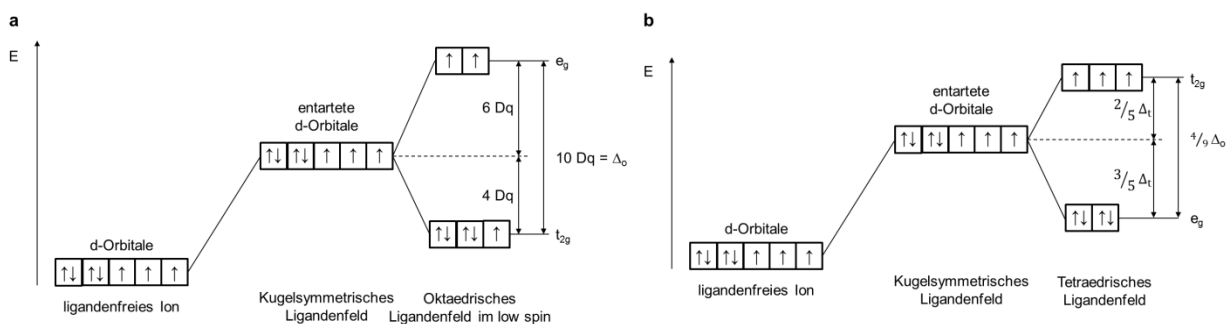


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Ligandenfeldaufspaltung und der Energieübergänge für Co^{2+} ; a) Aufspaltung im oktaedrischen Ligandenfeld im low spin; b) Aufspaltung im tetraedrischen Ligandenfeld.

Durch die Methode der diffusen Reflexion (UV-vis-DRS) ist es möglich, Feststoffe in Form von Pulvern und Partikeln zu untersuchen. Dabei wird Licht über ein spezielles Spiegelsystem auf eine möglichst glatte Pulveroberfläche geführt, absorbiert und reflektiert, um dann über ein symmetrisches Spiegelsystem zum Detektor geleitet zu werden (genaue Beschreibung siehe Kapitel 3 bei DRIFTS). Um adsorbiertes Wasser zu entfernen, sollten Proben vor der Messung ausgeheizt werden.

Zur Auswertung kann die Kubelka-Munk-Theorie angewendet werden. Da diese aber in dieser Arbeit nicht zum Tragen kam, soll hier nur auf die Literatur verwiesen werden.¹⁸⁰

Experimentelle Vorgehensweise: UV-vis-DRS-Spektren für die Charakterisierung wurden in einem Cary 5000 Spektrometer (Agilent) mit einem Spiegelsystem für die diffuse Reflexion und einer beheizbaren Proben-Zelle (Praying Mantis[®], Harrick, Heizung Eurotherm) aufgenommen. Wenn nicht anders angegeben, diente BaSO_4 als Weißstandard und wurde zu Beginn jeder Messung vermessen. Für *in situ*-Messungen wurden Partikel des Katalysators (710 – 350 μm) in den Probenhalter gefüllt. Der Dom wurde geschlossen und das System mit He (30 ml/min) gespült. Anschließend wurde in He auf 600 °C aufgeheizt, 30 min gehalten und wieder auf RT abgekühlt. Der Vorgang wurde mit 2 Vol% O_2 in He (30 ml/min) wiederholt.

3. Operando-Kopplung DRIFTS/UV-vis/MS

Mechanistische Untersuchungen wurden innerhalb dieser Arbeit mit einer *operando*-Methodenkopplung durchgeführt, deren Ziel es ist mit DRIFTS (Diffuse-Reflexion-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie) die Adsorbat- und Intermediatbildung, mit UV-vis das Redoxverhalten und die Koordinationssphäre von Cobalt im ZSM-5 und mittels Massenspektrometrie MS die Produktbildung gleichzeitig an ein- und demselben arbeitenden Katalysatorsystem unter Realbedingungen zu untersuchen (Abbildung 11).^{181,182}

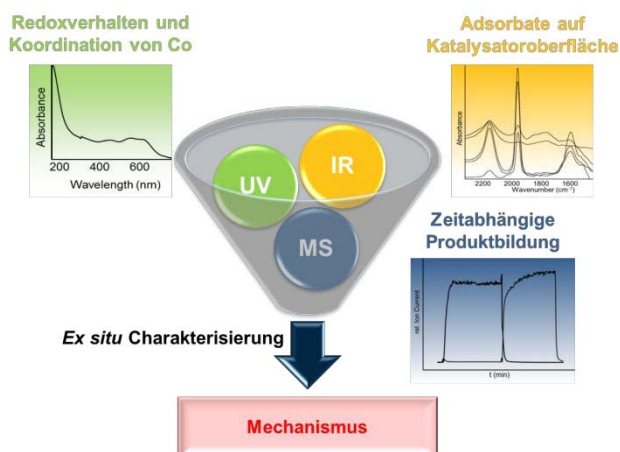


Abbildung 11: Ziel der operando-DRIFTS/UV-vis/MS Kopplung.

In Abschnitt 2.9 wurde das physikalische Prinzip der IR-Spektroskopie erklärt. Um Feststoffe zu untersuchen, bietet sich die Methode der diffusen Reflexion DRIFTS an. Dabei wird der IR-Strahl auf eine möglichst glatte Oberfläche eines Pulvers (oder von Partikeln) geleitet. Ein Teil der Strahlung dringt in den oberen Teil der Probe ein, wird absorbiert, dringt gestreut aus der Oberfläche wieder aus, wird gebündelt und zum Detektor geführt. In dieser Arbeit wurde die Praying Mantis von Harrick genutzt. Diese hat den Vorteil, dass die Probe in einer beheizbaren Zelle als Schüttung wie in einem katalytischen Reaktor vorliegt und von Reaktivgas durchströmt werden kann. Transportlimitierungen oder Modifikationen durch die Pressung wie bei der Transmissions-IR-Spektroskopie entfallen dabei.¹⁸³ Auf der anderen Seite ist die Eindringtiefe mit 100-200 μm im Vergleich zu einem rund 3 mm tiefen Katalysatorbett bei der DRIFTS geringer, sodass es sich eher um eine oberflächenempfindliche Methode handelt.^{184,185} In Abbildung 12a ist der Aufbau und der Strahlengang dargestellt. Es werden empfindliche, stickstoffgekühlte MCT-Detektoren (Quecksilber-Cadmium-Tellur) genutzt.

Die gleichzeitige Messung von UV-vis-Spektren wurde durch den Einbau einer Sonde realisiert. Neben dem beschriebenen Spiegel-System ist es auch möglich, Sonden zu verwenden. Durch Lichtleiterkabel, deren Prinzip auf der internen totalen Reflexion beruht, ist es möglich, sowohl Lichtquelle als auch Detektoreinheit in einem Sondenkopf zu implementieren. Als Detektor wird ein CCD-Detektor genutzt, der eine schnelle Datenerzeugung ermöglicht.

Für die Kopplung wurde das Beobachtungsfenster der DRIFTS-Zelle durch eine hochtemperaturbeständige, extradünne UV-vis-Sonde (FCR-7UV200-1,5x100-HTX, Avantes) ersetzt (Montierung über Swagelock-Verschraubung, Abbildung 12b). Diese ist eine Spezialanfertigung von Avantes mit einem Durchmesser von 1,5 mm.

Der Abgasstrom wurde in das Massenspektrometer OmniStar mit Prisma PlusTM (Pfeiffer Vacuum GmbH) geleitet. Hier werden die Moleküle in einer Ionenquelle ionisiert, nach ihrem

Masse/Ladungsverhältnis m/z aufgetrennt und zu einem Ionendetektor geführt.^{186,187} Das verwendete Gerät verfügt über ein Filament aus Y_2O_3/Ir als Ionenquelle. Dadurch kommt es zur Elektronenstoßionisation. Das Filament wird auf 1300 °C erhitzt, wodurch hochenergetische Elektronen austreten, sodass neben anderen Phänomenen ein Elektron aus dem Analyten entfernt wird und ein Radikalkation M^+ , das Molekül-Ion, entsteht. Die Ionen der verschiedenen Analyten werden durch einen Quadrupol getrennt. Dies sind vier Edelstahlstäbe, wobei sich zwei parallel gegenüberstehen und positiv bzw. negativ geladen sind. Es wird ein Wechselstromfeld überlagert, dessen Spannung veränderbar ist und darum die Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis trennen kann. Als Detektor dient ein Sekundärelektronenvervielfacher SEM (Secondary Electron Multiplier). Die Daten wurden durch das Programm QUADERA (Pfeiffer Vacuum GmbH) online als Ionenstrom in Abhängigkeit der Zeit aufgezeichnet. Bei der Analyse von verschiedenen Verbindungen ist es für die Vergleichbarkeit sinnvoll, einen internen Standard einzusetzen (in dieser Arbeit: 0,1 Vol% Ne in He, Argon führt zu Ionensuppression¹⁸⁸), zu welchem alle Ionenströme in Relation gesetzt werden, da die absoluten Intensitäten technisch bedingt schwanken. Abbildung 12c verdeutlicht schematisch den Aufbau.

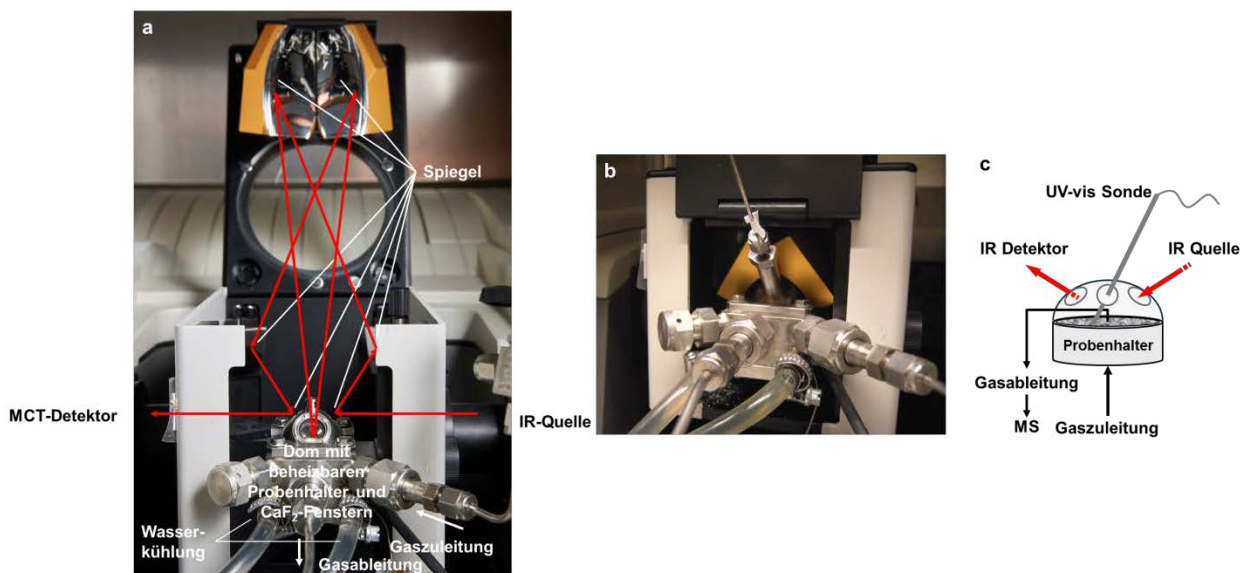


Abbildung 12: a) Aufbau und Strahlenführung (rote Pfeile) in der Praying Mantis[®] (Harrick), implementiert in ein ThermoFisher Scientific Nicolet 6700 IR Spektrometer; Deckel mit gewölbtem Spiegel ist bei Messung geschlossen; b) Einbau der UV-vis-Sonde (Avantes); c) schematischer Aufbau der *operando*-DRIFTS/UV-vis/MS-Kopplung.

Experimentelle Vorgehensweise: Für die Messung der DRIFT-Spektren wurde ein ThermoFisher Scientific Nicolet 6700 IR-Spektrometer genutzt. In dem Probenraum wurde das Spiegelsystem Praying Mantis[®] (Harrick) für die diffuse Reflexion mit einer beheizbaren Zelle (Harrick, Heizung Eurotherm) mit Probenhalter, CaF₂-Fenstern und Gasleitungssystem implementiert. Die UV-vis-Sonde FCR-7UV200-1,5x100-HTX (Avantes) wurde in die Zelle eingebaut und über die Software AvaSpec (Avantes) bedient.

Am Abgasstrom wurde das Massenspektrometer OmniStar mit Prisma PlusTM (Pfeiffer Vacuum GmbH) angeschlossen, wobei die Software QUADERA zur Auswertung diente.

Monatlich wurden Hintergrundspektren mit KBr bei den genutzten Temperaturen aufgenommen. Vor jedem Experiment wurde BaSO₄ als Weißstandard für die UV-vis-Spektroskopie vermessen. Für ein typisches Experiment wurden Partikel des Katalysators (710 – 350 µm) in den Probenhalter eingefüllt. Nachdem die Zelle verschlossen war, wurde die UV-vis-Sonde so in Position gebracht, dass eine maximale Intensität erreicht wurde. Mittels MS wurden die Ionenströme der Molekül-Ionen von He (m/z = 4), O₂ (m/z = 32), H₂O (m/z = 18), Ne als interner Standard (m/z = 20), CO₂ bzw. N₂O (m/z = 44), N₂ bzw. CO (m/z = 28), CH₄ (m/z = 15), NO (m/z = 30), NO₂ (m/z = 46) und NH₃ (m/z = 17) zeitabhängig beobachtet. Die Probe wurde in 2 Vol% O₂ in He (Gesamtvolumenstrom 32 ml/min) auf 600 °C mit 8 K/min aufgeheizt. Die Temperatur wurde gehalten, bis im MS kein Wasser mehr nachgewiesen werden konnte, mindestens aber 90 min. Soweit nicht anders angegeben, wurde auf 350 °C mit 10 K/min abgekühlt, die Probe verschiedenen Reaktivgasmischungen ausgesetzt und Spektren gemessen. Jeweils nach den Adsorptionsschritten und abschließend wurde für 10 min mit He gespült. Als Basisspektrum für die Subtraktion wurde das Spektrum des ausgeheizten Zeolithen bei 350 °C genutzt.

4. Katalytische Ausprüfung

CH₄-SCR-katalytische Testungen wurden in einem kontinuierlich betriebenen Festbett-Quarzreaktor (Länge 200 mm, Innendurchmesser 6 mm) durchgeführt. Auf 1 g Al₂O₃-Split (1 mm) wurden 100 mg Katalysatorpartikel (710 – 350 µm) eingefüllt. Diese wurden in 2 Vol% O₂ in He (100 ml/min) bei 500 °C vorbehandelt. Dann wurde auf 200 °C abgekühlt und der Katalysator einem Feed aus 2000 ppm NO/2000 ppm CH₄/ 2 Vol% O₂ in He ausgesetzt. Nach einer Stunde wurde die nächste Temperatur eingestellt. So wurde die Reaktion von 200 – 600 °C in 100 K-Schritten nachvollzogen. Die Gaszusammensetzung wurde am Ende des Reaktors mit Hilfe des on-line Gaschromatographen HO6890 (Agilent) mit einer 5 Å-Säule für N₂, CH₄, O₂ und CO und einer PoraPlot Q-Säule für CO₂ und N₂O und TCD-Detektoren analysiert. Gleichzeitig wurde der Gasstrom mit dem UV-vis-Multigas Sensor Limas 11HW (ABB) untersucht, der die Gaskonzentrationen für NO und NO₂ lieferte.

Zusätzlich wurde ein Langzeittest über neun Tage bei 500 °C und analoge Tests, bei denen 1000 ppm NO durch NO₂ ersetzt wurden, durchgeführt.

NO_x und CH₄ Umsatz (X) sowie die elementspezifischen N₂ und CO₂ Selektivitäten (S) wurden nach den folgenden Gleichungen erhalten. Die Konzentration an N₂ wurde aus den Abgaskonzentrationen von NO und NO₂ bestimmt.

$$X_{\text{NO}_x} = \frac{[\text{NO}]_{\text{ein}} - [\text{NO}]_{\text{aus}}}{[\text{NO}]_{\text{ein}}} \cdot 100 \% \quad [24]$$

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{[\text{CH}_4]_{\text{ein}} - [\text{CH}_4]_{\text{aus}}}{[\text{CH}_4]_{\text{ein}}} \cdot 100 \% \quad [25]$$

$$S_{\text{N}_2} = \frac{[\text{N}_2]}{[\text{N}_2] + [\text{NO}_2]_{\text{out}} + [\text{N}_2\text{O}]} \cdot 100 \% \quad [26]$$

mit

$$[\text{N}_2] = \frac{2000 - ([\text{NO}]_{\text{out}} + [\text{NO}_2]_{\text{out}})}{2} \quad [27]$$

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}_2] + [\text{CO}]} \cdot 100 \% \quad [28]$$

Die elementspezifischen Selektivitäten dürfen angegeben werden, da keine C–N-Produkte nachgewiesen werden konnten. N₂O wurde nie als Nebenprodukt nachgewiesen.

III. Ergebnisse und Diskussion

1. Katalysatorherstellung und Charakterisierung

1.1 Katalysatorherstellung

Die Katalysatoren wurden durch wässrigen Ionenaustausch hergestellt. Die durch den Einbau von $[\text{AlO}_4]$ -Tetraeder in das Zeolithgitter erhaltenen negativen Ladungen werden durch Kationen ausgeglichen⁹⁶, die relativ einfach durch Rühren in einer wässrigen Metallsalzlösung ausgetauscht werden. Da Cobalt-Ionen im stabilsten Zustand als Co^{2+} -Ionen vorliegen, können diese zwei negative Ladungen kompensieren, sodass eine ideal ausgetauschte Probe zu einem Co/Al-Verhältnis von 0,5 führt. ZSM-5 als erster synthetisch hergestellter Zeolith^{189,190} wurde gewählt, da er ein breites Anwendungsfeld aufweist¹⁹¹ und eine hohe thermische Stabilität¹⁹² besitzt. Er zählt zur Familie der siliziumreichen Pentasil-Zeolithe (aus Fünfringen aufgebaut). Wegen des hohen Si/Al-Verhältnisses ($\text{Si}/\text{Al} > 8$) nur $\text{Al}-\text{O}-(\text{Si}-\text{O})_2-\text{Al}$ - und manche $\text{Al}-\text{O}-(\text{Si}-\text{O})_{n>2}-\text{Al}$ -Einheiten genug Platz für Co^{2+} -Ionen bieten, wird das Co/Al-Verhältnis von 0,5 bei einem reinen Austauschprozess, bei dem Co^{2+} nur in Austauschpositionen und nicht als Co-Oxid-Cluster vorliegt, nicht erreicht (siehe Einleitung).¹⁰⁰

Die Beladung des NH_4^- bzw. Na-ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 11,5$ bzw. $13,5$) wird durch folgende Parameter bestimmt:

- ein intrinsischer Einflussfaktor ist das Si/Al-Verhältnis des Zeolithen. Je mehr Al-Zentren im Gitter verbaut sind, umso mehr Ionen können ausgetauscht werden.
- das Kation und damit die Acidität des Ausgangszeolithen sind von Bedeutung.
- den größten Einfluss haben die Cobaltkonzentration der Lösung, die Temperatur, die Zeit des Ionenaustauschs und dessen Anzahl an Wiederholungen.⁹⁵
- die Art der entstehenden Cobalt-Spezies wird durch den pH-Wert gesteuert. So wird bei einem hohen pH-Wert Cobalhydroxid gebildet, das sich eher auf der äußeren Oberfläche abscheidet als dass eine tatsächlicher Ionenaustausch mit NH_4^+ - bzw. Na^+ -Ionen stattfindet. Darum wurde ein pH-Wert von 6,9 nahe am point of zero charge von 6,8^{193,194} eingestellt.
- das bei der Kalzinierung verwendete Gas beeinflusst den Redoxzustand des Katalysators. Hier wurde synthetische Luft verwendet, um die Bildung von Co^0 auszuschließen.

In Tabelle 4 sind die hergestellten ZSM-5-Katalysatoren zusammengefasst. Der Code in $x\text{Co}_B-y\text{Na}_C$ stellt sich folgendermaßen zusammen: x entspricht dem Masseanteil an Co, y dem an Na

(nur angegeben, wenn Na-ZSM-5-Precursor verwendet wurden), B dem Cobalt-Salz-Precursor (N für Nitrat, A für Acetat) und C für einen aus Na-ZSM-5 von Clariant hergestellten Katalysator.

Tabelle 4: Hergestellte ZSM-5-Katalysatoren mit ihren Ausgangszeolithen und -salzen, dem Restnatriumgehalt, Cobalt-Gehalt und dem Co/Al-Verhältnis; Bedingungen: 24 h rühren bei 60 °C, 24 h trocknen bei 90 °C, Kalzinierung: 5K/min, 500 °C, 6 h, synthetische Luft; CoN = Cobalt(II)-nitrat, CoA= Cobalt(II)-acetat; ° dreifache Wiederholung des Ionenaustauschs; * Na/Al-Verhältnis.

Probe	Ausgangszeolith		c(Co-Salz) [mol/l]	Na- Gehalt [Gew%]	Co-Gehalt [Gew%]	Co/Al
	Kation	Si/Al				
2,84Co_N	NH ₄	11,5	c(CoN) = 5 · 10 ⁻²	0	2,84	0,40
2,81Co_N	NH ₄	11,5	c(CoN) = 5 · 10 ⁻²	0	2,81	0,40
0,32Co_N	NH ₄	11,5	c(CoN) = 5 · 10 ⁻⁴	0	0,32	0,04
3,2Co_N[°]	NH ₄	11,5	c(CoN) = 5 · 10 ⁻²	0	3,2	0,46
2,93Co_A	NH ₄	11,5	c(CoA) = 2 · 10 ⁻²	0	2,93	0,40
3,19Co_A	NH ₄	11,5	c(CoA) = 5 · 10 ⁻²	0	3,19	0,46
4,89Co_A[°]	NH ₄	11,5	c(CoA) = 5 · 10 ⁻²	0	4,89	0,68
2,44Co_N	NH ₄	11,5	c(CoN) = 5 · 10 ⁻³	0	2,44	0,30
0Co-0,8Na	NH ₄	11,5	0	2,37	0	0,80*
0,34Co_N-1,94Na	0,8Na	11,5	c(CoN) = 5 · 10 ⁻⁴	1,94	0,34	0,05
0,35Co_A-1,98Na	0,8Na	11,5	c(CoA) = 5 · 10 ⁻⁴	1,98	0,35	0,05
2,51Co_N-0,28Na	0,8Na	11,5	c(CoN) = 2 · 10 ⁻²	0,28	2,51	0,35
2,6Co_N-0,26Na	0,8Na	11,5	c(CoN) = 5 · 10 ⁻²	0,26	2,6	0,40
2,91Co_N-0Na[°]	0,8Na	11,5	c(CoN) = 5 · 10 ⁻²	0	2,91	0,43
2,75Co_A-0,34Na	0,8 Na	11,5	c(CoA) = 2 · 10 ⁻²	0,34	2,75	0,40
0Co	NH ₄	11,5	0	0	0	0,00
0Co-2,26Na_C	Na (Clariant)	13,5	0	2,26	0	1,00*
1,5Co_N-1Na_C	Na (Clariant)	13,5	c(CoN) = 5 · 10 ⁻²	1	1,5	0,19

Aus diesen Daten ist zunächst ersichtlich, dass nur sehr niedrige oder sehr hohe Salzkonzentrationen einen Einfluss auf den schließlich erreichten Cobalt-Gehalt haben. Selbst bei einem dreifachen Austausch unterscheidet sich das Co/Al-Verhältnis von 0,46 nur wenig im Vergleich zum einfachen Austausch mit einem Co/Al-Verhältnis von 0,4 (mit Ausnahme von 4,89Co_A). Es scheint wichtiger sein, welches Anion gewählt wird. So führt die Verwendung von Cobalt(II)-Acetat generell zu höheren Beladungen. Dies ist vor allem in der Probe 4,89Co_A ersichtlich, bei der ein dreifacher

Ionenaustausch eine Überbeladung ($\text{Co}/\text{Al} = 0,68$) zur Folge hatte. Es macht außerdem einen Unterschied, ob ein NH_4^+ - oder ein Na-ZSM-5 verwendet wurde. So scheint es generell einfacher zu sein, Co^{2+} - mit NH_4^+ -Ionen auszutauschen. Selbst bei einem dreifachen Austausch mit Na-ZSM-5 konnte nur eine Beladung von 2,91 Gew% erreicht werden.

1.2 Katalysatorcharakterisierung

Ausgewählte Katalysatoren wurden mittels XRD, BET, Pyridin-, CO- und NO-Adsorption mit *in situ*-FTIR, TPR, TEM, XPS und UV-vis-Spektroskopie näher charakterisiert.

1.2.1 Zeolith-Struktur

Ziel der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen war zu überprüfen, ob die MFI-Struktur des ZSM-5 durch den Ionenaustausch und die Kalzinierung erhalten bleibt und ob sich kristalline Co-Oxid-Phasen gebildet haben. Diese sind in der Pulver-XRD ab einer Kristallitgröße von 100 – 200 nm als eine neue Phase im Pulverdiffraktogramm zu detektieren.¹⁹⁵ In Abbildung 13 sind dazu die Diffraktogramme im Vergleich zum kommerziell bezogenen NH_4 -ZSM-5 dargestellt.

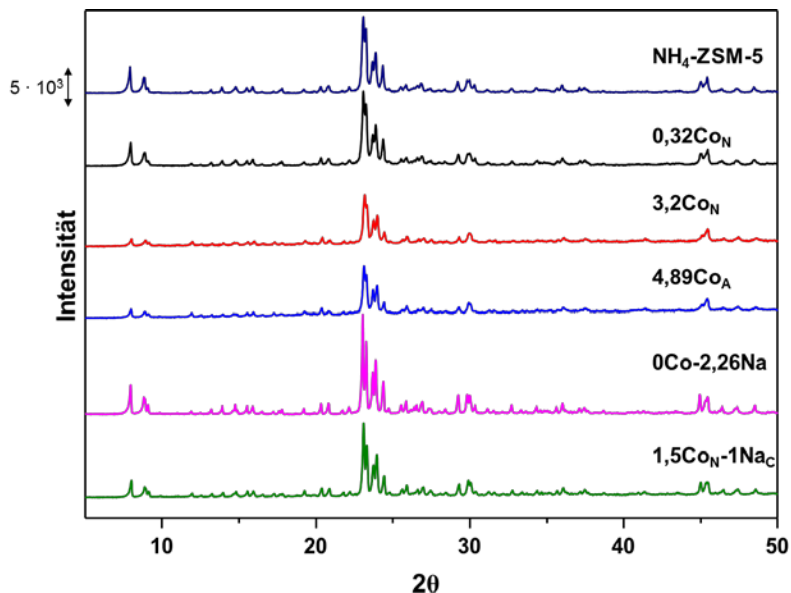


Abbildung 13: Pulverdiffraktogramme ausgewählter Proben im Vergleich zum kommerziellen NH_4 -ZSM-5.

Es ist deutlich zu erkennen, dass alle ausgewählten Proben eine MFI-Struktur gleich der von kommerziellem NH_4 -ZSM-5 aufweisen und es höchstwahrscheinlich keine größeren Co-Oxid-Kristallite gibt, da keine weiteren Reflexe detektiert werden konnten. Allerdings sinkt die Kristallinität mit steigendem Cobalt-Gehalt.

1.2.2 Innere Oberfläche

Zeolithe weisen eine hohe innere Oberfläche auf. Durch ihre definierte Porenstruktur ist die Porenverteilung sehr eng. In Tabelle 5 sind die BET-Daten zur Oberflächencharakterisierung zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass die Beladung mit Cobalt bei $\text{Co/Al} < 0,5$ zu einer Vergrößerung der Oberfläche durch die Bildung kleinerer Kristallite führt (vergleiche Abschnitt 1.2.1). Bei $4,89\text{Co}_\text{N}$ sinkt die Oberfläche dagegen. In den folgenden Abschnitten wird gezeigt, dass sich durch den dreifachen Ionenaustausch mit Cobalt(II)-Acetat als Cobaltprecursor Co_3O_4 -Spezies und Phyllosilikate gebildet haben¹¹³, die die Poren verstopfen.

Tabelle 5: Daten aus den BET-Messungen für ausgewählte Proben.

Probe	Oberfläche [m ² /g]	Porendurchmesser [nm]	Gesamtporenvolumen [cm ³ /g]
NH₄-ZSM-5	260	-	0,1559
0Co	275	-	2,36
0,32Co_N	302	-	0,178
2,81Co_N	262	-	0,1543
4,89Co_N	254	2,35	-
0Co-2,26Na	265	2,18	-
1,5Co_N-1Na_C	280	2,14	-

1.2.3 Azidität

Einen maßgeblichen Hinweis, ob alle Protonen durch Cobalt ausgetauscht wurden und sich somit sämtliches Cobalt auf Austauschplätzen befindet, bietet die *in situ*-IR-spektroskopische Untersuchung der Adsorption von Pyridin. Da Pyridin sowohl als Lewis- als auch als Brønsted-Base fungiert, ist es möglich, Brønsted- und Lewis-azide Zentren anhand charakteristischer Bandenlagen und deren Flächen zu identifizieren. Ein Ionenaustausch von Protonen gegen Metallkationen kann durch eine Abnahme der Bande für die Brønsted-aziden Zentren nachvollzogen werden. Abbildung 14 zeigt die IR Spektren für ausgewählte Co-NH₄- und Co-Na-ZSM-5 Proben. Die ermittelten integralen Bandenintensitäten sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

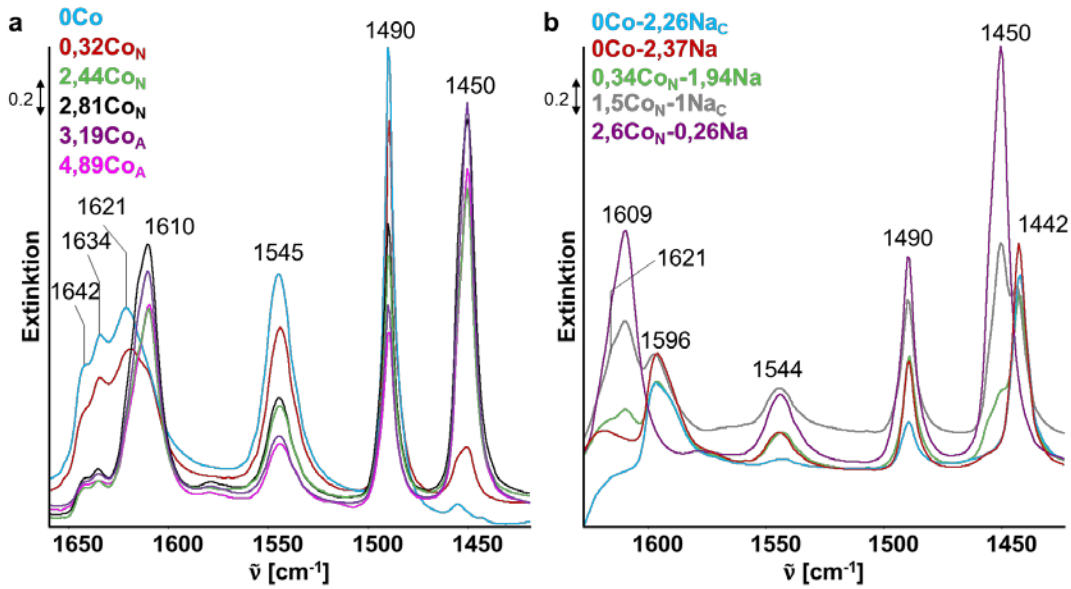


Abbildung 14: IR-Pyridin-Adsorbatspektren bei 200 °C; a) Proben basierend auf NH₄-ZSM-5; b) Proben basierend auf Na-ZSM-5.

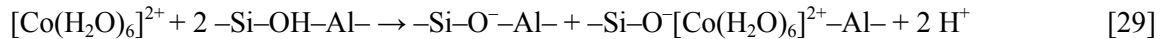
Tabelle 6: Integrale Bandenintensität bestimmt aus der Pyridin-Adsorption; Brønsted-Zentren: Bande bei 1544 cm⁻¹, Lewis-Zentren: Bande bei 1450 cm⁻¹; °Bande bei 1442 cm⁻¹ für Lewis-Zentren.

Probe	Brønsted-azides Zentrum	Lewis-azides Zentrum
	Fläche [a.u.]	Fläche [a.u.]
0Co	14,25	0,75
0,32Co _N	9,94	2,77
2,44Co _N	5,51	16,05
2,81Co _N	5,86	21,69
3,19Co _A	3,72	19,82
4,89Co _A	3,58	16,78
0Co-2,26Na _C	0,56	7,33°
0Co-2,37Na	1,79	7,92°
0,34Co _N -1,94Na	1,79	9,68°
1,5Co _N -1Na _C	2,20	12,96
2,6Co _N -0,26Na	3,42	19,42

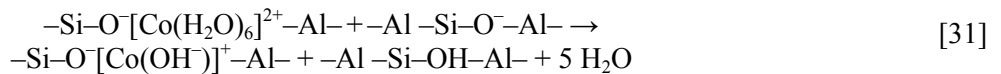
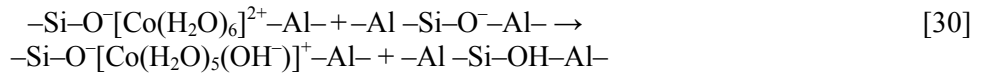
Die Bande bei 1621 cm⁻¹ steht für Lewis-azide Al³⁺-Zentren.¹⁹⁶ Die Banden bei 1642 und 1634 cm⁻¹ sind auf adsorbiertes Pyridin zurückzuführen.¹⁷⁹ Lewis-Cobalt-Zentren werden durch Banden bei

1609 cm⁻¹ (Abbildung 14a) bzw. 1610 cm⁻¹ (Abbildung 14b)¹⁹⁷ und 1450 cm⁻¹ charakterisiert, während die Banden bei 1596 cm⁻¹ und 1442 cm⁻¹ (Abbildung 14b) durch Na-Zentren entstehen.

0Co zeigt erwartungsgemäß die stärkste Brønsted-Azidität, da hier keine Protonen ausgetauscht wurden. Während mit steigendem Cobalt-Gehalt die Brønsted-Azidität sinkt, steigt die Cobalt-Lewis-Azidität bis zu einem Cobalt-Gehalt von 2,81 Gew% und sinkt dann wieder. Ab einem Co/Al-Verhältnis von 0,45 ändert sich die Bande bei 1544 cm⁻¹ (Brønsted-azide Zentren) nur marginal. Selbst 4,89Co_N als überbeladene Probe (Co/Al: 0,68), bei der durch den Ionenaustausch alle Austauschplätze durch Cobalt besetzt sein sollten, zeigt noch Brønsted-Azidität. Zusätzlich nimmt bei 3,19Co_A und 4,89Co_A die Lewis-Azidität ab. Während ersteres zeigt, dass Cobalt noch in anderen Formen als Co²⁺ auf Austauschplätzen vorkommen muss, da sonst keine Brønsted-Azidität nachgewiesen werden könnte, lässt die geringere Lewis-Azidität darauf schließen, dass hier Cobalt-Agglomerate vorliegen, die schwerer für Pyridin erreichbar sind. Um die Brønsted-Azidität zu prüfen, wurden auch Na-ZSM-5 Proben untersucht (Abbildung 14b). Da es nicht gelungen ist, einen eigenen 0Co-Na-ZSM-5 herzustellen, der frei von Brønsted-aziden Zentren ist (0Co-2,37Na), wurde von Clariant eine vergleichbare, komplett mit Natrium ausgetauschte Probe bezogen (0Co-2,26Na_C). Bei der geringen Beladung von 0,34Co_N-1,94Na ist im Vergleich zu 0Co-2,37Na kein Unterschied festzustellen, bei höheren Beladungen nimmt die Brønsted-Azidität aber maßgeblich zu. Das bedeutet, dass auch durch die Einführung von Cobalt nicht nur Lewis- sondern auch Brønsted-azide Zentren generiert werden. Campa et al. fanden, dass dies auch bei Co-MOR auftritt und durch die Hydrolyse des [Co(H₂O)₆]²⁺-Komplexes entweder durch Protolyse oder während der Kalzinierung bewirkt wird. Zunächst wird [Co(H₂O)₆]²⁺ mit H⁺- bzw. Na⁺-Ionen ausgetauscht (Reaktion [29]).⁵⁶ Der Einfachheit halber ist nur die Reaktion mit Protonen dargestellt.



Diese --Si--O[Co(H₂O)₆]²⁺--Al-Einheiten können nun Protonen an verbliebene --Si--O--Al-Zentren abgeben (Reaktion [30]) oder durch den Wasserverlust während der Kalzinierung eine Hydrolyse (Reaktion [31]) eingehen.



Durch Olation und Oxolation können sich aus $[\text{Co}(\text{OH})]^+$ dann $[\text{Co-OH-Co}]^{3+}$ - bzw. $[\text{Co-O-Co}]^{2+}$ -Spezies und höhere Co-Oxid-Cluster bilden.¹⁰¹ Durch Kalzinierung können diese zur äußeren Oberfläche migrieren und zu Co_3O_4 agglomerieren.⁴⁴

1.2.4 Reduzierbare Spezies

Mittels temperaturprogrammierter Reduktion (H_2 -TPR) können die reduzierbaren Spezies im Volumen einer Probe festgestellt werden. Es wird davon ausgegangen, dass ein Mol Co^{2+} -Ionen von einem Mol H_2 reduziert wird (Reaktion [32]). Auch Co_3O_4 wird komplett zu Co^0 reduziert (Reaktion [33]).⁶⁹



Im Fall von Co-ZSM-5 sind diese Spezies:

- Co_3O_4 , das sich vor allem an der äußeren Oberfläche ansammelt und bei einer Temperatur unter 400 °C reduziert wird,^{69,84}
- Co-Oxid-Cluster, die sich im Inneren des Zeolithen befinden und bei einer Temperatur von $400\text{--}700\text{ °C}$ mit Wasserstoff reagieren⁷³,
- Co-Phyllosilikate, die aus einer Dealuminierung während des Ionenaustauschs mit Cobalt(II)-Acetat-Precursoren entstehen, aber durch XRD nicht detektiert werden können und einen Peak um 700 °C zeigen^{113,115} und
- Co^{2+} -Ionen in ausgetauschten Positionen, die nur sehr schwer selbst bei über 800 °C reduzierbar sind.^{73,84}

Abbildung 15 stellt die erhaltenen TPR-Profile dar.

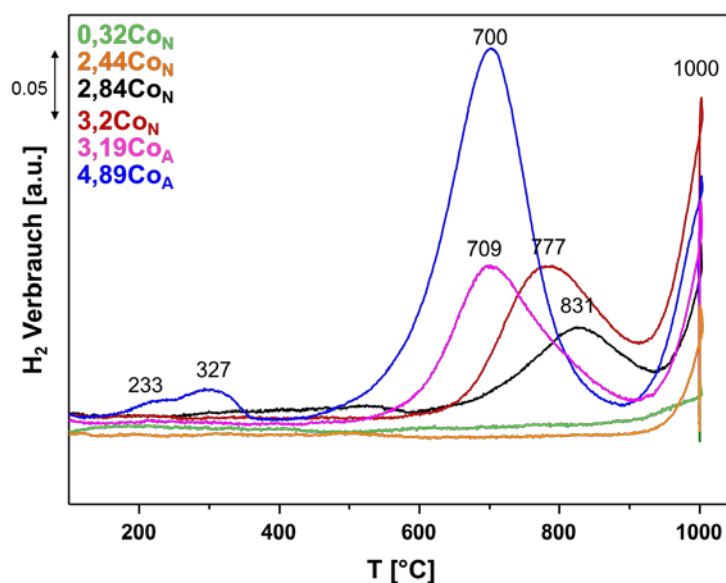


Abbildung 15: TPR-Profile von ausgewählten Proben.

Zunächst ist zu erkennen, dass alle Proben schwer reduzierbare Co^{2+} -Ionen auf Austauschplätzen aufweisen (Peakabschnitt über 1000 °C), was für einen erfolgreichen Ionenaustausch spricht. $0,32\text{Co}_\text{N}$ erweist sich als am wenigsten reduzierbar. Durch die geringe Konzentration an Cobalt(II)-Nitrat ($5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$) bei der Herstellung ist der Austauschgrad klein. Bei einem weiteren Vergleich der Profile fällt auf, dass $2,84\text{Co}_\text{N}$ und $3,2\text{Co}_\text{N}$ einen Peak bei rund 800 °C vorweisen. Dieser wird ebenfalls Co^{2+} in Austauschplätzen zugeordnet.⁸⁴ Beim Vergleich mit Katalysator $2,44\text{Co}_\text{N}$, der sich ob seiner Beladung ähnlich verhalten sollte, fällt auf, dass dieser nur einen Peak über 1000 °C aufweist und damit Co^{2+} nur auf Austauschplätzen vorliegt. Somit charakterisiert der Peak von $2,84\text{Co}_\text{N}$ und $3,2\text{Co}_\text{N}$ bei rund 800 °C eine andere Cobalt-Spezies. Aus den Ergebnissen der Pyridin-Adsorption (Abschnitt 1.2.3) kann geschlossen werden, dass dieser Peak von Co-Oxid-Clustern in den Kanälen des Zeolithen stammt. In der Literatur wird beschrieben, dass Co-oxidische Spezies bereits bei niederen Temperaturen von $400\text{--}700\text{ °C}$ reduziert werden.^{21,73} Aber diese Ergebnisse hier zeigen, dass die Spezies weitergehend differenziert werden müssen. Darum werden in dieser Arbeit zwei neue TPR-Bereiche postuliert:

- größere $\text{Co}^{2+/3+}$ -Oxid-Partikel, die zwischen 400 und 700 °C mit Wasserstoff reagieren und
- kleinere Co^{2+} -Oxid-Cluster, die sich in den Kanälen des Zeolithen befinden und zwischen 730 und 900 °C reduziert werden.

Die letzteren sind leichter zu oxidieren als die Co^{2+} -Ionen auf Austauschplätzen. Sie können während des wässrigen Ionenaustauschs aus den $[\text{Co}^{2+}\text{-OH}]$ -Austauschspezies durch weitere Olation ($[\text{Co}^{2+}\text{-OH-Co}^{2+}]^{3+}$) und Oxolation ($[\text{Co-O-Co}]^{2+}$) unter Wasserabgabe entstanden sein¹⁰¹ und als Vorstufe

für Co^{3+} -Spezies dienen. Co^{3+} sollte vornehmlich in Form von Oxid-Clustern vorkommen, da es sehr unwahrscheinlich ist, dass drei $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder in räumlicher Nähe sind, um isoliertes Co^{3+} zu stabilisieren.^{44,69,84,104} Auch in den Arbeiten von Gora-Marek et al.^{102,124}, Pierella et al.^{197,198}, Resini et al.⁷³ und im speziellen Montanari et al.¹²⁸ wird berichtet, dass der Ionenaustausch bei Co-ZSM-5 komplexer verläuft und Co-Oxid-Cluster entstehen. Sazama et al. beschreiben einen $[\text{Co}^{3+}\text{O}]^+$ -Komplex auf Austauschplätzen in aluminiumreichen Co-BEA.⁸⁰ Auch wenn nicht ausgeschlossen werden kann, dass sich auch diese Spezies in den im Rahmen dieser Arbeit behandelten Katalysatoren gebildet haben, so wird davon ausgegangen, dass der Großteil des Cobalts als Co-Oxid-Cluster vorliegt. So beschreiben die Autoren, dass eine hohe Dichte an Al–O–(Si–O)–Al-Einheiten zur Bildung des $[\text{Co}^{3+}\text{O}]^+$ -Komplexes vorliegen muss, was bei siliziumreichen Zeolithen wie ZSM-5 nicht der Fall ist (vergleiche Einleitung, Abschnitt 2.4.1).⁸⁰

3,19Co_A und 4,89Co_A zeigen intensive Peaks bei 709 und 700 °C, was heißt, dass sie einen hohen Anteil an Phyllosilikaten besitzen. Mhamdi et al. stellten durch TPR und EXAFS-Messungen fest, dass bei Festphasen-Ionenaustausch durch die Verwendung von Cobalt(II)-Acetat als Precursor eine Dealuminierung auf der äußeren Oberfläche stattfand, wobei aber die Gesamtstruktur des Zeolithen erhalten blieb.^{113,115} Durch das verwendete Acetat bildete sich bei der Kalzinierung Essigsäure, die eine Dealuminierung hervorrief, sodass sich verbliebenes Silikat in Schichten neu organisierte. Somit waren die Silikate aufgrund ihrer dünnen Schichtdicke auch nicht im XRD nachweisbar. Da dieses Phänomen nur mit Acetat-Precursoren stattfinden kann, kann hier auch ausgeschlossen werden, dass der neudefinierte Peak von 2,84Co_N bei 831 °C aus solchen Phyllosilikaten stammt, da diese Probe auf Cobalt(II)-Nitrat basiert. Mhamdi et al. berichten weiterhin, dass Cobalt in diesen Phyllosilikaten in oxidischen Formen, darunter auch als Co_3O_4 , angereichert war.¹¹³ Co_3O_4 konnte durch Temperatur-Maxima bei 233 und 327 °C bei 4,89Co_A nachgewiesen werden. Jedoch ist sein Anteil nicht so groß wie der von Co^{2+} -Ionen in Phyllosilikaten.

Interessant ist auch der Vergleich zwischen 3,19Co_A und 3,2Co_N, da sich ihre TPR-Peaks ebenfalls in der Lage unterscheiden. So ist der Peak bei 709 °C von 3,19Co_A, welches aus Cobalt(II)-Acetat dargestellt wurde, Phyllosilikaten zuzuordnen. Dagegen zeigt 3,2Co_N einen Peak bei 777 °C, welcher höher ist als der publizierte Wert für Co-Phyllosilikate, aber auch niedriger als für Co^{2+} -Ionen in Austauschpositionen. Außerdem können sich bei 3,2Co_N auf Grund des Cobalt(II)-Nitrat-Precursors keine Phyllosilikate gebildet haben. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei Peak bei dem 777 °C (3,2Co_N) um die Reduktion der oben beschriebenen Co-Oxid-Cluster in den Kanälen des Zeolithen handelt. Da der Cobalt-Gehalt höher ist als bei 2,84Co_N, ist auch der Anteil an Co-Oxid-Clustern größer, weshalb sich das Temperaturmaximum leicht von 831 zu 777 °C verschiebt.

1.2.5 Unterscheidung von Co^{3+} - und Co^{2+} -Spezies

NO-Adsorption

IR-Spektroskopische Untersuchungen

Co^{3+} - und Co^{2+} -Spezies können durch die Verwendung von NO als Sondenmoleküle IR-spektroskopisch unterschieden werden.¹²⁵ In Abbildung 16 sind die IR-Subtraktionsspektren ausgewählter Katalysatoren nach 17,5 min NO-Einleitung bei Raumtemperatur dargestellt. Es bildet sich zunächst eine Bande bei 1940 cm^{-1} , die nach Hadjiivanov et al. Co^{3+} -Mononitrosylen zugeordnet wird.^{117,118} Die Intensität dieser Bande nimmt analog zu den Ergebnissen von Hadjiivanov et al. schnell wieder ab, da NO Co^{3+} reduziert.¹¹⁸ Dafür nehmen die Banden bei 1895 cm^{-1} und 1805 cm^{-1} zu, die charakteristisch für Co^{2+} -Dinitrosyle sind (Abbildung 17). Zum einen korreliert die Intensität aller Banden mit dem Gehalt an Cobalt. Allerdings wird NO schlechter adsorbiert, wenn mehr Co-Oxid-Cluster in den Kanälen vorliegen, wie im Fall von $2,81\text{Co}_N$ verglichen mit $2,44\text{Co}_N$. Abbildung 17 verdeutlicht, dass die Nitrosylbanden von $2,44\text{Co}_N$ über die gesamte Zeit intensiver sind als die von $2,81\text{Co}_N$. Wie aus den TPR-Untersuchungen bekannt ist, hat $4,89\text{Co}_A$ Co_3O_4 -Spezies auch an der äußeren Oberfläche (vergleiche Abschnitt 1.2.4). Diese sind einfacher erreichbar für NO, weshalb die Co^{3+} -Bande intensiver ist (Abbildung 16). Ein ähnlicher Fall liegt bei $1,5\text{Co}_N-1\text{Na}_C$ vor. Die Banden um 1638 cm^{-1} werden ads. NO_2 zugeordnet und zeigen, dass NO zu NO_2 oxidiert wird.^{117,119} Eine SSITKA-Studie von Sadvovskaya et al. zeigt, dass der Sauerstoff für die NO-Oxidation aus Co-Oxid-Clustern stammen kann.¹⁴⁷ Bei $0,32\text{Co}_N$ entwickelt sich zusätzlich eine Bande bei 2140 cm^{-1} , welche NO^+ in Austauschpositionen zugeordnet wird. Hadjiivanov et al. konnten zeigen, dass es aus NO durch Reaktion mit den Brønsted-aziden-Zentren entsteht.¹²¹ 0Co und $0,32\text{Co}_N$ zeigen eine Bande bei 1883 cm^{-1} , die Eisennitrosylen zugeordnet werden kann.^{199,200} Eisen könnte aus Verunreinigungen im Precursor-Zeolith NH_4 -ZSM-5 stammen.

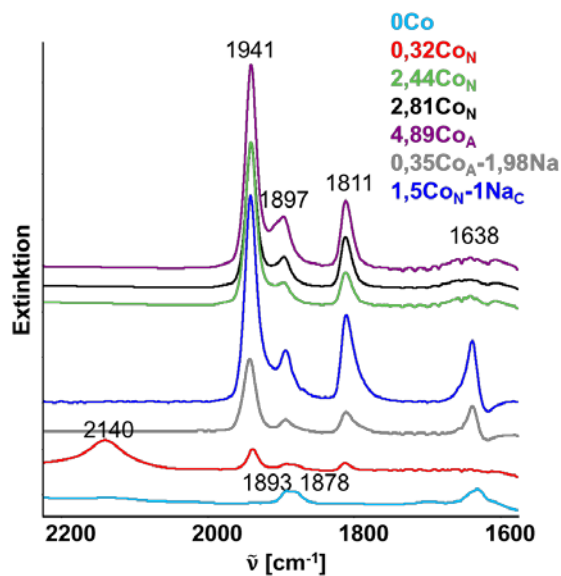


Abbildung 16: NO-Adsorbatspektren aufgenommen nach 17,5 min bei RT; 200 ppm NO in He, 30 ml/min.

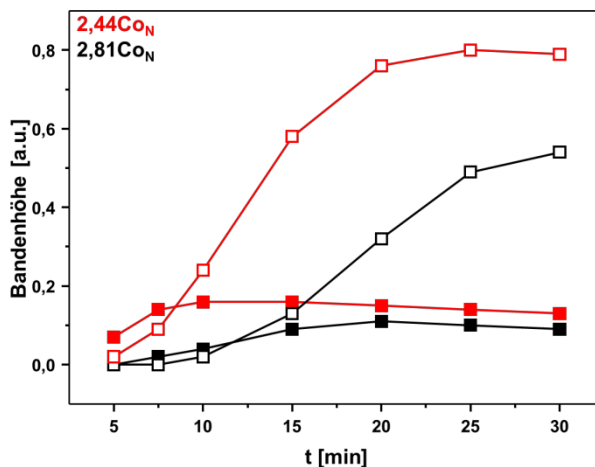


Abbildung 17: Zeitliche Entwicklung der Bandenhöhe Co^{3+} -NO-Bande (1940 cm^{-1} , gefüllte Symbole) und der Co^{2+} -NO-Bande (1812 cm^{-1} , offene Symbole) während der NO-Adsorption an $2,44\text{Co}_\text{N}$ und $2,81\text{Co}_\text{N}$ bei RT; 200 ppm NO in He, 30 ml/min.

Wie bereits erwähnt, reduziert NO Co^{3+} zu Co^{2+} .¹¹⁸ Da NO auch eine Komponente der betrachteten CH_4 -SCR darstellt, ist die Betrachtung des zeitlichen Verlaufs dieser Reduktion durch einen Vergleich der Intensitäten der Co^{3+} -Nitrosylbande (1940 cm^{-1}) und der Co^{2+} -Dinitrosylbande ($\nu_{as} = 1812 \text{ cm}^{-1}$, da intensiver als ν_s) sinnvoll, weil daraus eine Aussage über die Reduzierbarkeit des Katalysators durch NO getroffen werden kann. In Abbildung 18 ist das Verhältnis von Co^{2+} zu Co^{3+} im zeitlichen Verlauf für verschiedene Katalysatoren dargestellt. Der Reduktionsprozess beginnt ab 17,5 min (Abnahme der Bande bei 1940 cm^{-1} , Abbildung 17). Da sich das Verhältnis als linear herausgestellt hat, wurde eine lineare Regression nach $y = mx + n$ durchgeführt, aus deren Anstieg m der Katalysator mit der besten

Reduzierbarkeit festgestellt werden kann. Aus der Regression ist zu erkennen, dass $1,5\text{Co}_\text{N}-1\text{Na}_\text{C}$ und $4,89\text{Co}_\text{A}$, die auch die intensivsten Co^{3+} -NO-Banden zeigten, den stärksten Anstieg haben und somit, wie aus der TPR zu erwarten, leichter reduzierbar sind. Dies beruht wiederum auf dem Vorhandensein der Co-Oxide an der äußeren Oberfläche. Nach der Oxidation von NO zu NO_2 kann eine schnellere Desorption in den Gasstrom erfolgen^{201,202} als bei Co-Oxid-Clustern, die sich in den Kanälen befinden. Im Fall der niedrigbeladenen Proben wird fast eine Gleichgewichtslage erreicht, da sich das Verhältnis von Co^{2+} zu Co^{3+} kaum noch ändert. $2,44\text{Co}_\text{N}$ und $2,81\text{Co}_\text{N}$ (nicht dargestellt) befinden sich in einem mittleren Bereich der Reduzierbarkeit.

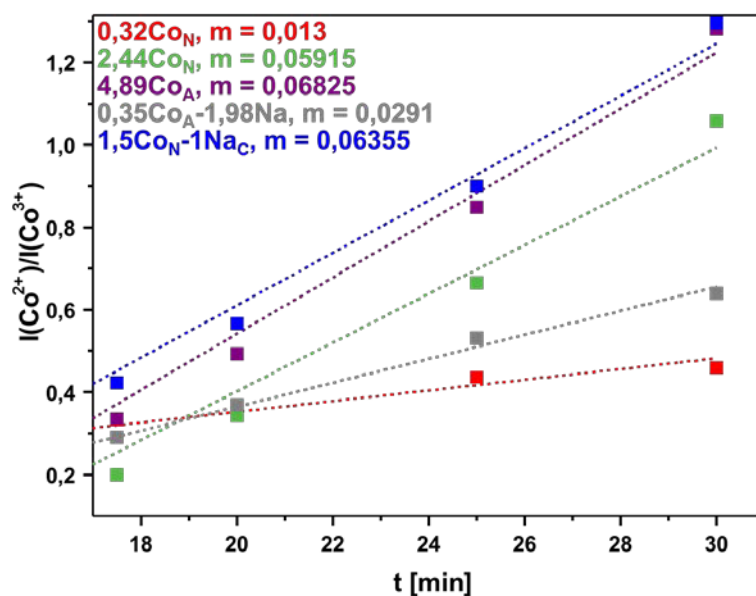


Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf des Verhältnissen von Co^{2+} zu Co^{3+} aus FTIR-Banden 1812 cm^{-1} bzw. 1940 cm^{-1} ; gestrichelt: lineare Regression, Methode der kleinsten Quadrate, m...Anstieg.

EPR-spektroskopische Untersuchungen

Aufbauend auf den Studien von Pietrzyk et al. wurde die Adsorption von NO an $2,81\text{Co}_\text{N}$ EPR-spektroskopisch untersucht. In den Arbeiten wird ein komplexes EPR-Signal gezeigt, das durch Co^{2+} -Dinitrosyle an Co-BEA entstand.^{112,130} Abbildung 19a zeigt die EPR-Spektren, die bei der NO/O₂-Adsorption an $2,81\text{Co}_\text{N}$ bei 100 K erhalten wurden. Durch die Adsorption von NO/O₂ bildet sich ein neues Signal. Da nur Co^{2+} im EPR gut zu detektieren ist⁹⁴, wird in Analogie zu den Ergebnissen der IR-Spektroskopie davon ausgegangen, dass es sich dabei um Co^{2+} -Dinitrosyle handelt. Cobalt hat einen Kernspin von $7/2$, sodass eine Hyperfeinkopplung zu acht Linien führt, die hier auch beobachtet werden. Dabei wird Elektroenendichte vom NO-Liganden zum Cobalt geschoben, wodurch eine schnelle

Relaxation, wie sie bei der unbehandelten und in Sauerstoff vorbehandelten Probe durch kein oder ein sehr breites Signal zu beobachten ist, unterdrückt wird.

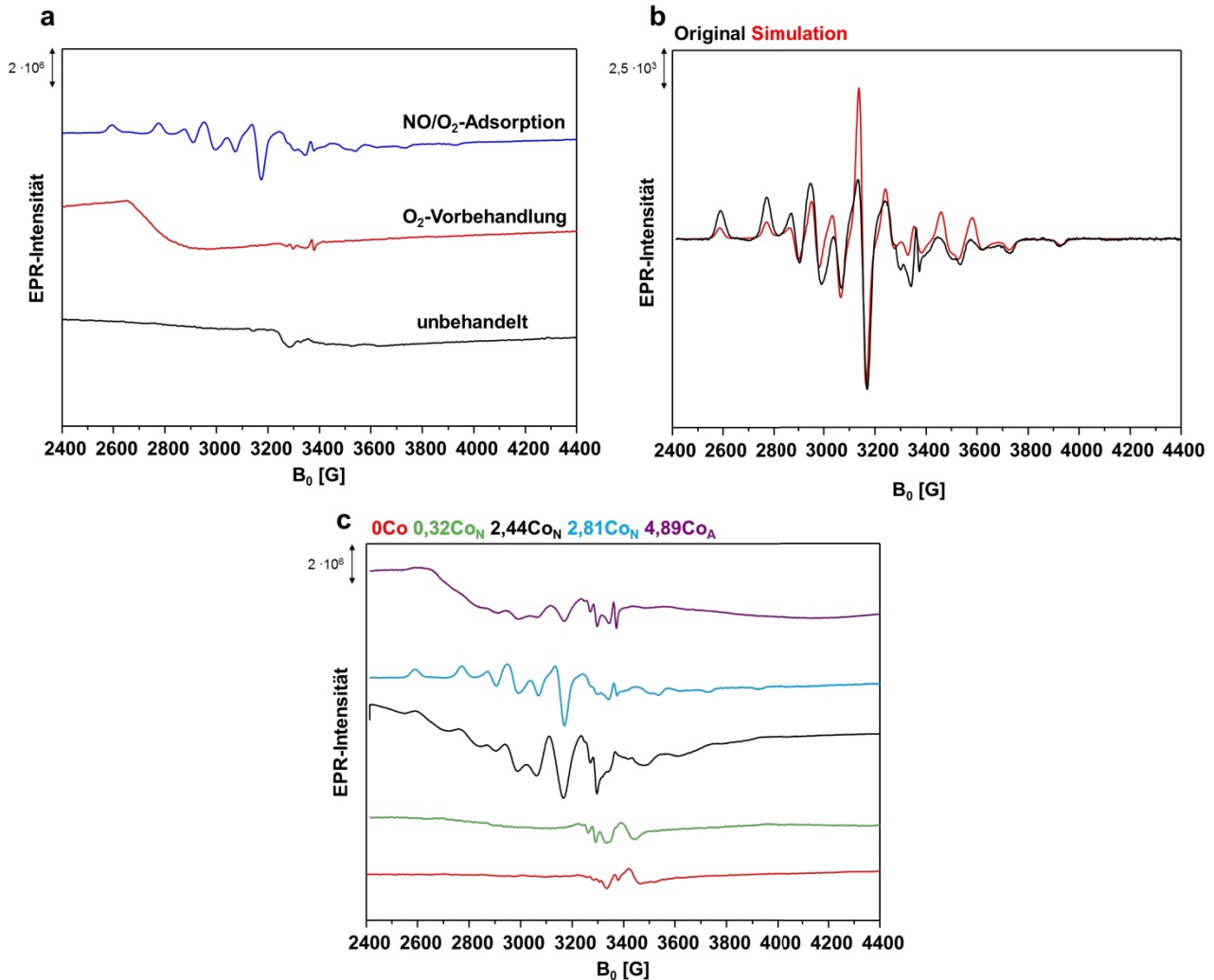


Abbildung 19: EPR-Spektren bei $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$; a) Experimenteller Verlauf; b) Spektrum nach NO/O_2 -Adsorption, basislinienkorrigiert und Simulation mit Sim32; c) Vergleich ausgewählter Proben nach NO/O_2 -Adsorption; NO/O_2 -Adsorption bei $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach O_2 -Vorbehandlung bei $350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Um zu bestimmen, ob es sich bei den Co^{2+} -Dinitrosylen um verschiedene Spezies handelt und wie diese umgeben sind, wurde das Spektrum simuliert (Abbildung 19b), sodass die Tensorhauptwerte g und die Kopplungskonstanten A ermittelt werden können: $g_{\parallel}=2,076$, $A_{\parallel} = 100\text{ G}$, $g_{\perp}=2,07$, $A_{\perp} = 192\text{ G}$. Aus den erhaltenen Werten kann abgeleitet werden, dass es sich um eine axiale Verzerrung nur einer Spezies handelt. Pietrzyk et al. gaben für Co-BEA simulierte Parameter für eine rhombische Verzerrung an^{112,130}, die aber mit dem hier gemessenen Spektrum nicht übereinstimmen. Dies kann durch die verschiedenartige Struktur von BEA- und ZSM-5-Zeolithen erklärt werden. Abbildung 19c zeigt den Vergleich der

verschiedenen Proben nach der NO/O₂-Adsorption. Das Signal wird in allen cobalthaltigen Proben außer der sehr gering beladenen 0,32Co_N detektiert. Da mit steigendem Gehalt der Agglomerationsgrad der Co-Oxid-Cluster steigt, wird es breiter.

CO-Adsorption

Die Adsorption von CO erfolgt nach Góra-Marek et al. spezifisch an Co²⁺-Spezies.¹⁰² Da die gebildeten Carbonyle bei Raumtemperatur instabil sind, muss eine Adsorption bei -120 °C durchgeführt werden. Góra-Marek et al. zeigten, dass CO unterschiedlich stark an Co²⁺ auf Austauschplätzen und an Co-Oxid-Clustern adsorbiert, was zu entsprechenden Banden bei 2205 bzw. 2194 cm⁻¹ führt. Außerdem tritt eine Bande bei 2173 cm⁻¹ durch Wechselwirkungen von CO mit OH-Gruppen auf.¹⁰² Wie Abbildung 20 darstellt, sind die Wechselwirkungen mit OH-Gruppen schwächer als die mit Co²⁺-Spezies (Bande bei 2173 cm⁻¹ bei -60 °C fast vollständig verschwunden), weshalb für die Charakterisierung Spektren nach einer Desorption bei -60 °C verglichen werden.

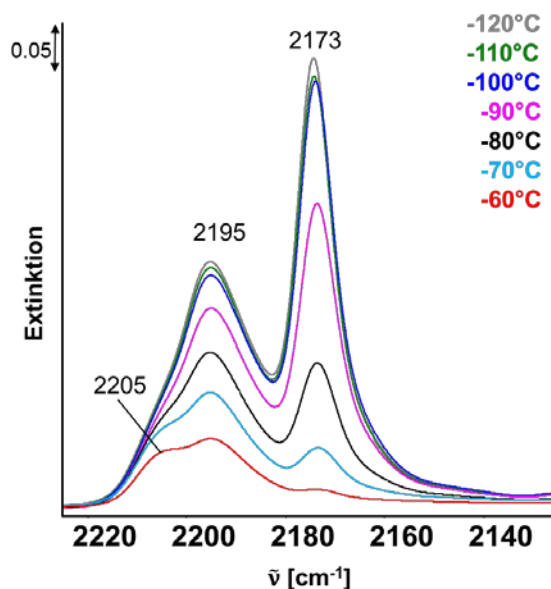


Abbildung 20: IR-Spektren der temperaturprogrammierten Desorption von CO an 2,44Co_N nach Adsorption bei -120 °C.

In Abbildung 21 sind die IR-Spektren nach der CO-Adsorption für ausgewählte Proben dargestellt. Neben den oben genannten Banden bei 2205, 2194 und 2173 cm⁻¹ bei allen Katalysatoren werden bei 0,35Co_A-1,98Na auch Banden bei 2178 und 2112 cm⁻¹ beobachtet. Die Bande bei 2178 cm⁻¹ wurde durch Zecchina et al. Na⁺-CO zugeordnet²⁰³ und wird auch hier nur in natriumhaltigen Proben detektiert. Die Bande bei 2112 kann aus Na⁺-OC-Spezies entstehen.^{204,205}

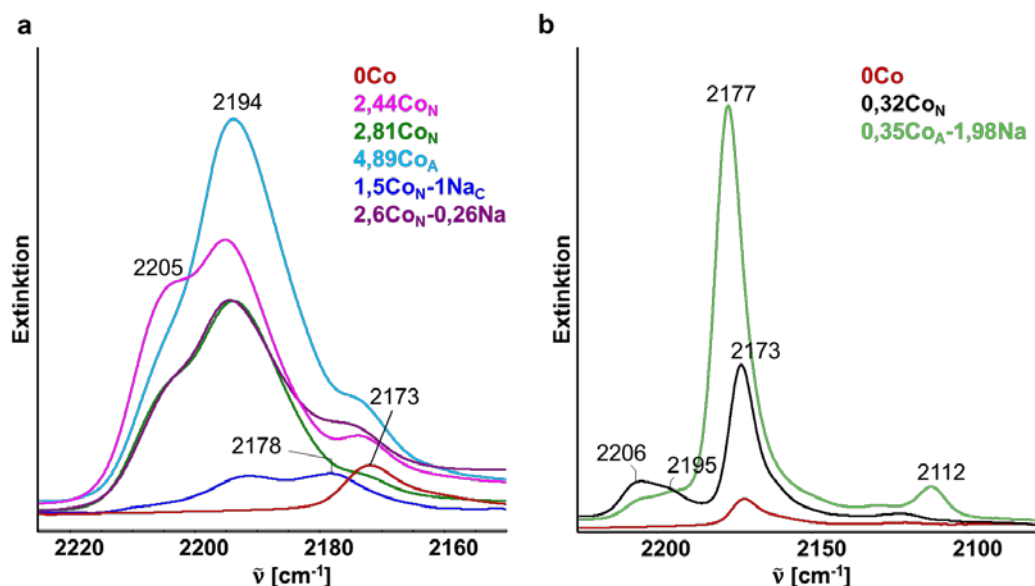


Abbildung 21: IR-Adsorbatspektren aus CO-Adsorption; a) Proben mit Cobalt-Gehalt $\geq 1,5$ Gew% im Vergleich zu 0Co b) Proben mit Cobalt-Gehalt $< 2,44$ Gew%; CO-Adsorption bei 120 °C; Desorption bei -60 °C, 5 Pulse.

Gemäß der Bandeninterpretation von Góra-Marek et al.¹⁰² ist aus der CO-Adsorption zu erkennen, dass bei allen Proben unabhängig von ihrem Cobalt-Gehalt oder ihrer Herstellungsmethode sowohl Co^{2+} auf Austauschplätzen (Bande bei 2205 cm^{-1}) als auch in Co-Oxid-Clustern (Bande bei 2194 cm^{-1}) vorliegt. Mit Ausnahme von $0,32\text{Co}_\text{N}$ ist der Anteil an Co-Oxid-Clustern immer höher, obwohl bei einem Co/Al-Verhältnis $\leq 0,45$ anzunehmen ist, dass sich sämtliches Cobalt auf Austauschplätzen befindet, was aber schon durch die Pyridin-Adsorption widerlegt werden konnte (vergleiche Abschnitt 1.2.3). Beim Vergleich der Spektren von $2,44\text{Co}_\text{N}$ und $2,81\text{Co}_\text{N}$ fällt auf, dass der Anteil an Co-Oxid-Clustern bei $2,81\text{Co}_\text{N}$ viel höher ist, als der Unterschied im Cobalt-Gehalt es erwarten ließe. Unter Berücksichtigung der TPR-Daten (siehe Abschnitt 1.2.4) wird deutlich, dass es sich hierbei um oxidische Spezies in den Kanälen handelt, die sich durch Oxo- und Olation von $[\text{Co-OH}]^+$ aus dem wässrigen Ionenaustausch bilden (vergleiche Abschnitt 1.2.3).^{56,101} Zu ähnlichen Ergebnissen kamen Chupin et al.⁴⁴ und Busca und Mitarbeiter^{72,73,103,104,128}, die selbst bei geringen Cobalt-Beladungen Co-Oxid-Cluster fanden. Allerdings zeigt $2,44\text{Co}_\text{N}$ im TPR-Profil gar keinen Peak für oxidische Spezies, im IR-Spektrum nach CO-Adsorption ist aber eine deutliche Bande bei 2194 cm^{-1} zu erkennen. Dies kann damit erklärt werden, dass die TPR nur Zentren charakterisiert, die mit H_2 reagieren, während CO bei diesen tiefen Temperaturen an allen Zentren adsorbiert. Damit beschreibt die CO-Adsorption ein vollständigeres Bild der Cobalt-Spezies. Beide Methoden beweisen aber eindeutig, wie bereits aus der Aziditätsbestimmung vermutet, dass Co^{2+} nicht nur auf Austauschplätzen sondern in beträchtlichem Maße auch als Co-Oxid-Cluster vorliegt. Da diese leichter reduzierbar sind^{21,44,69,73}, spielen sie eventuell eine bedeutende Rolle in der CH_4 -SCR.

UV-vis-Spektroskopie

Co-ZSM-5 ist bei einer Beladung von 2 - 3 Gew%, wie die meisten der bearbeiteten Katalysatoren, ein rosafarbener Feststoff und Co^{2+} ist oktaedrisch von Wasser und Sauerstoffatomen aus dem Zeolithgitter umgeben (Abbildung 22a). Im UV-vis-Spektrum ergibt sich eine Bande bei 500 nm.^{94,206} Nachdem die Proben ausgeheizt wurden, sehen sie blau aus (Abbildung 22b) und es entsteht ein breites Triplet bei 450-650 nm.^{44,94} Eine Bande für Co^{3+} wird bei 380 nm erwartet, welche einem Ligand-Metal-Charge-Transfer (LMCT) von Co^{3+} im high spin-Zustand in pseudo-tetraedrischer Umgebung zugeordnet wird.^{43,94,132}

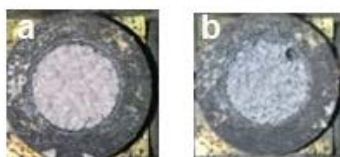


Abbildung 22: Probe $2,44\text{Co}_\text{N}$ in Probenhalter der Reaktionszelle; a) hydratisiert, b) ausgeheizt in 2 Vol% O_2 in He, 8 K/min, 600 °C, 90 min halten.

Eine *in situ* UV-vis-spektroskopische Untersuchung sollte somit unterschiedliche Spektren für den hydratisierten und den dehydratisierten Zustand liefern. Abbildung 23 zeigt die Spektren der Probe $2,44\text{Co}_\text{N}$.

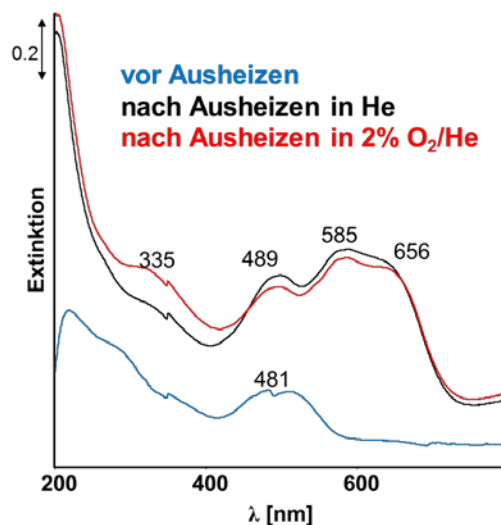


Abbildung 23: UV-vis-Spektren von $2,44\text{Co}_\text{N}$; blau: bei RT vor Ausheizen in He Fluss; schwarz: bei RT nach Ausheizen in He Fluss; rot: bei RT nach Ausheizen in 2 Vol% O_2 in He; Ausheizen: 8 K/min, 600 °C, 30 min halten; Sprünge in den Spektren sind auf Lampen- und Filterwechsel des Gerätes zurückzuführen.

Das blaue Spektrum ist das der gelagerten und damit hydratisierten Probe bei RT. Im UV-Bereich sind Charge Transfer (CT)-Banden aus den Wechselwirkungen der O^{2-} -Ionen des Zeolith-Gitters mit den Metallionen zu sehen. Die Bande bei 481 nm im d-d-Bereich wird Co^{2+} -Ionen in oktaedrischer Umgebung

zugeordnet.²⁰⁶ Wenn die Probe ausgeheizt wird, findet eine Dehydratisierung statt, wodurch Cobalt seine Koordination ändert. So entsteht ein breites Triplet im d-d-Bereich mit Maxima bei 489 nm, 585 nm und 656 nm, die Co^{2+} zuzuordnen sind. Zusätzlich bildet sich bei $2,44\text{Co}_\text{N}$ eine Bande bei 335 nm aus, deren Intensität von der Behandlungsmethode abhängt. Beim Ausheizen in Sauerstoff ist die Bande stärker ausgeprägt als bei der Verwendung von Helium. Diese Bande wird einem LMCT von Co^{3+} in oxidischen Verbindungen zugeordnet^{43,132} und wird intensiver, wenn der Cobalt- und Natrium-Gehalt steigt. Dadurch werden die Spektren insgesamt breiter und die Untergrundabsorption wird stärker, sodass eine sowohl qualitative als auch quantitative Auswertung schwierig ist. In Abbildung A. 1 sind dazu beispielhaft die Spektren von $4,89\text{Co}_\text{A}$ dargestellt, das eine dunkelgraue Farbe hat und für die hohe Untergrundabsorption steht, und $1,5\text{Co}_\text{N}-1\text{Na}_\text{C}$, das eine deutliche Co^{3+} -Bande bei 335 nm zeigt.

Wie in der Einleitung, Abschnitt 2.4.1 beschrieben, ordneten Wichterlová und Mitarbeiter die Banden bei 489, 585 und 656 nm bestimmten Austauschplätzen des Co^{2+} in Pentasilzeolith-Gittern (MOR, ZSM-5, FER, BEA) zu.¹³⁶ Dědeček et al. untersuchten das System für Co-ZSM-5 in einem breiten Bereich von Cobalt-Beladungen (Co/Al von 0,07 bis 0,46). Dabei fiel den Autoren beim Vergleich der UV-vis-Spektren auf, dass sich die drei Maxima unterschiedlich entwickeln: Bei sehr niedrigen Beladungen (Co/Al < 0,1) ist das Maximum bei 585 nm dominant, bei einem Co/Al-Verhältnis zwischen 0,1 und 0,4 entwickelt sich die Bande bei 648 nm und bei den höchsten Gehalten steigt das Maximum bei 486 nm signifikant an. Diese Entwicklung führten die Autoren auf die schrittweise Besetzung von unterschiedlichen Austauschplätzen zurück, wobei die Position bei 585 nm auch bei geringen Beladungen besetzt wird. Die Spektren wurden einer Bandenentfaltung unterzogen. Diese Zuordnung ist nur für isolierte Co^{2+} -Ionen in ausgetauschten Positionen gültig. Abbildung 24 stellt die Positionen im ZSM-5 dar.¹⁰⁹

- Die α -Position befindet sich im geraden Hauptkanal und Co^{2+} ist an vier Sauerstoffatome gebunden, die ein Rechteck bilden, und zeigt im UV-vis-Bereich eine Bande bei 662 nm.
- Die β -Position befindet sich in einem deformierten Sechsring am Knotenpunkt zwischen den sinusoidalen und geraden Kanälen, wobei Co^{2+} oktaedrisch umgeben ist und durch vier Banden bei 471, 583, 537 und 625 nm charakterisiert wird.
- Die γ -Position befindet sich im sinusoidalen Kanal mit „bootförmiger“ Struktur. Die Koordination bzw. die Anzahl der Nachbar-Sauerstoffatome von Co^{2+} ist hier nicht bekannt. Die zugehörigen UV-vis-Banden sind bei 497 und 454 nm.

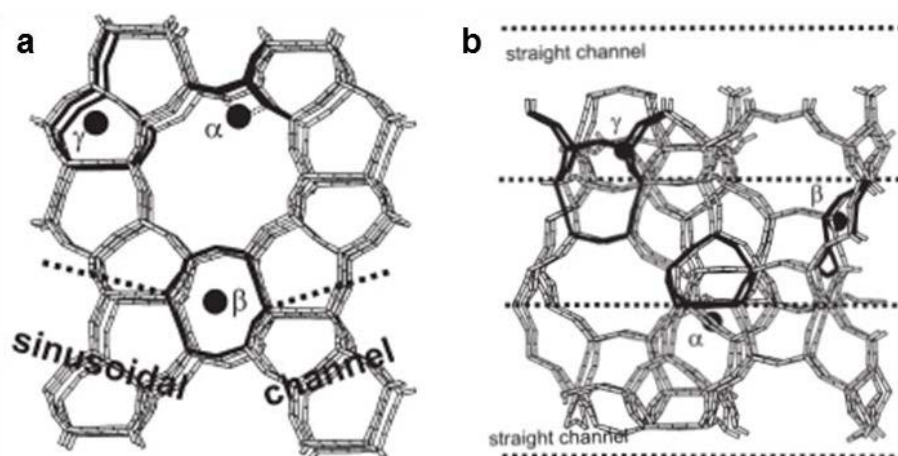


Abbildung 24: Positionen von Co^{2+} -Ionen im ZSM-5-Gitter, durch UV-vis zuordenbar (nach Bandenentfaltung α : 662 nm; β : 625 nm, 583 nm, 538 nm, 471 nm ; γ : 497 nm, 454 nm), a) Blick durch den sinusoidalen Kanal; b) Blick durch den geraden Kanal. Abbildung entnommen aus¹⁰⁹.

Die in Abbildung 23 gezeigten Maxima entsprechen ungefähr den Maxima aus der beschriebenen Bandenentfaltung von Dědeček et al.¹⁰⁹ Um festzustellen, ob die Besetzung mit dem Cobalt-Gehalt korreliert, wurden auch im Rahmen dieser Arbeit analoge *in situ* UV-vis-Experimente an Proben verschiedener Beladungen durchgeführt. In Abbildung 25 sind die UV-vis Spektren nach Ausheizen in He dargestellt. Die Spektren wurden anhand der drei Maxima entfaltet und die Flächen der Banden bestimmt (Tabelle 7). Schon auf den ersten Blick fällt auf, dass die Spektren sehr ähnlich sind. Nur das Spektrum der sehr gering beladenen Probe $0,35\text{Co}_A-1,98\text{Na}$ unterscheidet sich. Die Position der Absorptionsmaxima verändert sich kaum, dafür zeigen die Flächen (Tabelle 7) Unterschiede, sodass man zwischen Proben mit und ohne Natrium-Restgehalt unterscheiden muss: Während bei den Proben, die noch Na enthalten, die Gesamtfläche mit dem Cobalt-Gehalt korreliert, ist dies bei natriumfreien Proben nicht der Fall. Das zweite Maximum bei rund 582 nm, das für die β -Zentren steht, ist bei den Co-Na-ZSM-5-Proben nicht das intensivste, obwohl dies von Dědeček et al. berichtet wurde.¹⁰⁹ Nur für die geringste Beladung bei $0,35\text{Co}_A-1,98\text{Na}$ ($\text{Co}/\text{Al} = 0,05$) ist diese Bande am intensivsten. Die γ -Position (Bande bei 483 nm) ist bei den anderen Proben fast genauso intensiv, obwohl diese sich erst bei viel höheren Gehalten entwickeln sollte. Aus der TPR und der CO-Adsorption (siehe Abschnitte 1.2.4 und 1.2.5) ist bekannt, dass bei allen Proben auch Co-Oxid-Cluster neben Co^{2+} auf Austauschpositionen vorliegen, die durch ihre veränderte Struktur andere UV-vis-Spektren zeigen sollten. Aber auch die Spektren untereinander unterscheiden sich wenig, während bei Dědeček et al. teils komplett unterschiedliche Spektren gezeigt werden. Um einen Einfluss der Herstellung zu untersuchen, wurden auch Proben nach dem Protokoll von Dědeček et al.¹⁰⁹ ($\text{pH} = 5,5$) hergestellt und einer CO-Adsorption zur schnellen Unterscheidung von Co^{2+} auf Austauschplätzen und Co-Oxid-Clustern unterzogen. Diese Messungen ergaben, dass gar kein Co^{2+} in Austauschpositionen vorliegt (nicht dargestellt).

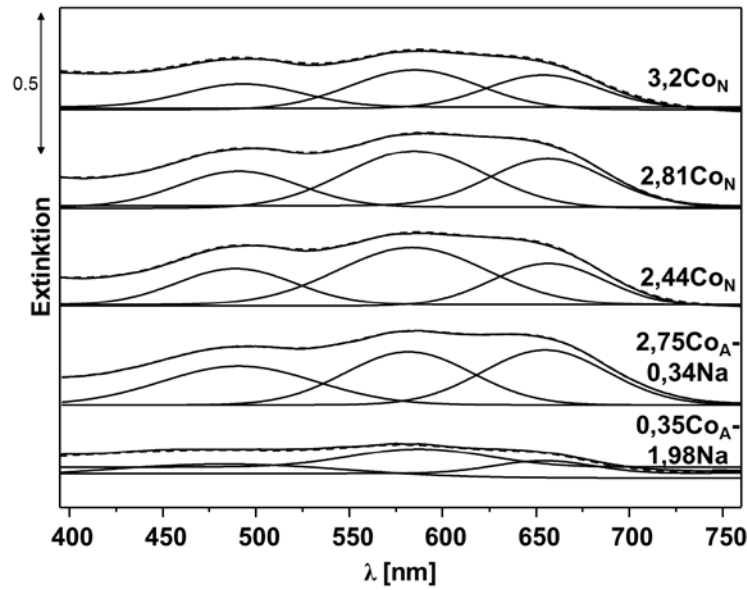


Abbildung 25: Entfaltete UV-vis-Spektren für ausgewählte ZSM-5 Proben, gestrichelt: Einhüllende.

Tabelle 7: Wellenlängen der drei Maxima im d-d-Bereich für ausgewählte ZSM-5 Proben und Fläche der entfalteten Banden; * Restgehalt an Na.

Probe	$\lambda_{\max,1}$	$\lambda_{\max,2}$	$\lambda_{\max,3}$	Gesamtfläche
	[nm]	[nm]	[nm]	
0,35Co_A-1,98Na	483	587	654	28,8
	11,2	11,7	5,9	
2,6Co_N-0,26Na	490	581	656	68,05
	17,8	28,25	22	
2,75Co-0,34Na	491	582	655	88,3
	25,1	31,5	31,7	
2,91Co-0Na	492	582	656	73,6
	20,8	26	26,8	
2,44Co_N	489	583	656	83
	19,7	40,4	22,9	
2,81Co_N	491	585	656	83
	20	38	25	
3,19Co_A	493	585	654	54
	12,6	23,7	17,7	

Busca und Mitarbeiter untersuchten ein mit Cobalt imprägniertes, amorphes $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gemisch und erhielten dieselbe Spektrenform wie bei einem Co-ZSM-5 und zweifelten darum die Zuordnung durch Wichterlová und Mitarbeitern an.^{72,103} Infolgedessen und aufgrund der Unterschiede zwischen den im Rahmen dieser Arbeit erlangten Ergebnissen und denen von Dědeček et al. wurden Vergleichsproben analogen *in situ*-UV-vis Untersuchungen unterzogen: 1,91Co-MOR, 2,03Co-Y, 1,79Co-Siralox und 1,6Co-Al-SBA-15 (Si/Al = 20). Mit den beiden erstgenannten wurden weitere zeolithische Proben gewählt, um eine Abhängigkeit vom MFI-Gerüst zu prüfen. Siralox ist ein amorphes $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gemisch mit Brønsted-aziden Zentren und damit vergleichbar mit dem von Busca und Mitarbeitern untersuchten System.^{72,103} SBA-15 ist ein mesoporöses SiO_2 mit einem regelmäßigen Porensystem, bei dem in diesem Fall Aluminium direkt bei der Synthese ins Gitter eingebaut wurde und somit Brønsted-azide Zentren generiert wurden (durch Pyridin-Adsorption kontrolliert), sodass auch hier ein Ionenaustausch durchgeführt werden konnte. Anhand dieser Probe konnte der Einfluss der definierten Porengröße untersucht werden. Abbildung 26a zeigt die Form der Spektren und in Tabelle 8 sind die Bandenlagen der nicht-ZSM-5-haltigen Proben im Vergleich zu 2,81Co_N zusammengefasst. Auch wenn sich die Bandenlagen unterscheiden, so ist doch immer die Bandenstruktur eines Triplets zu erkennen. Gerade das amorphe Co-Siralox sollte sich eigentlich maßgeblich von 2,44Co_N unterscheiden, da hier keine regelmäßige und voraussagbare Struktur wie in Zeolithen vorliegt. Zur Absicherung wurde die Porenverteilung per BET bestimmt, die in der Tat eine weite Porenverteilung ergab und keine definierten, kleinen Poren wie beim ZSM-5.

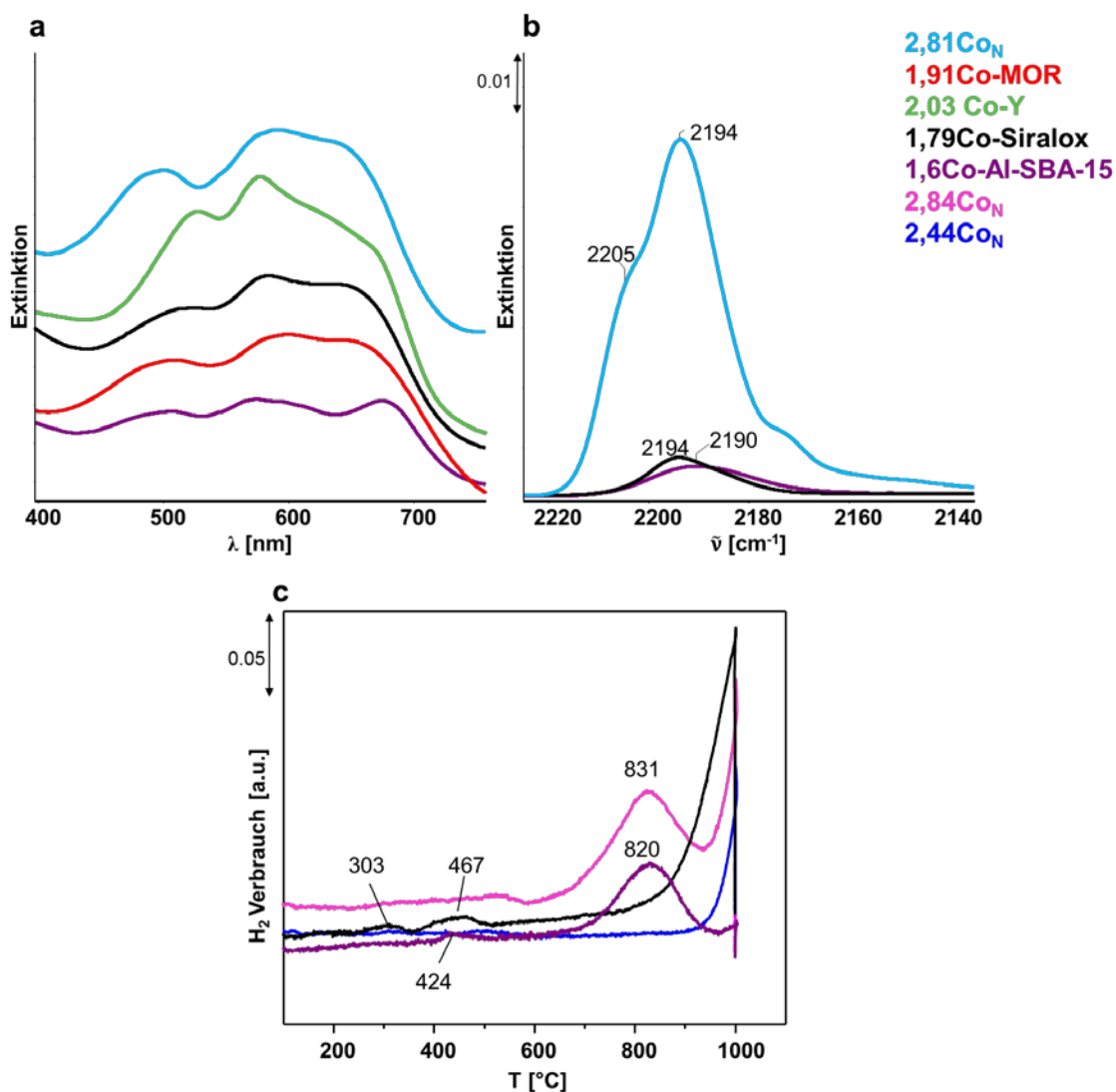


Abbildung 26: UV-vis-Spektren aus nicht-ZSM-5-haltigen Proben im Vergleich zu ZSM-5; a) UV-vis-Spektren, zugehörige Maxima in Tabelle 8; b) IR-Spektren nach CO-Adsorption bei -120 °C, Desorption bei -60 °C, c) TPR-Profile.

Tabelle 8: Wellenlängen der drei Maxima im d-d-Bereich für ausgewählte nicht auf ZSM-5 basierende Proben und Fläche der entfalteten Banden.

Probe	$\lambda_{\max,1}$ [nm]	$\lambda_{\max,2}$ [nm]	$\lambda_{\max,3}$ [nm]
2,81Co _N	491	585	656
1,91Co-MOR	504	595	671
2,03Co-Y	512	588	665
1,79Co-Siralox	507	588	660
1,6Co-Al-SBA-15	491	592	681

1,79Co-Siralox und 1,6Co-Al-SBA-15 wurden durch TPR und CO-Adsorption untersucht um die Natur der Co^{2+} -Spezies zu charakterisieren (Abbildung 26b und c). Eine Bande bei 2205 cm^{-1} (Co^{2+} auf Austauschplätzen) konnte bei beiden Proben nicht detektiert werden, dagegen sind Banden bei 2194 cm^{-1} (1,79Co-Siralox) und 2190 cm^{-1} (1,6Co-Al-SBA-15) zu beobachten. Basierend auf der Bandeninterpretation von Góra-Marek et al.¹⁰² heißt dies, dass bei den nichtzeolithischen Proben nur Co-Oxid-Cluster (Bande bei 2194 bzw. 2190 cm^{-1}) vorliegen. Die in den TPR-Profilen beobachteten schwachen Peaks bei 303 und 467 °C (1,79Co-Siralox) und 424 °C (1,6Co-Al-SBA-15) zeigen ebenfalls, dass Co-Oxid-Cluster auf der äußeren Oberfläche vorkommen. Der Peak bei 820 °C bei 1,6Co-Al-SBA-15 unterstützt in Verbindung mit den Ergebnissen aus der CO-Adsorption die These, dass Peaks in diesem Temperaturbereich auch Co-Oxid-Cluster repräsentieren (vergleiche Abschnitt 1.2.4). Damit ist die Bandenzuordnung von Dědeček et al.¹⁰⁹ nicht vollständig haltbar. Es ergibt zwar Sinn, dass die β -Position am stärksten besetzt ist, da sie mit ihrer Stellung im Knotenpunkt des sinusoidalen und geraden Kanals am besten erreichbar ist, aber eine eindeutige Zuordnung der UV-vis-Banden zu bestimmten Austauschpositionen im Zeolithgitter ist nicht möglich.

In der Literatur wurden auch andere Cobalt-Farbstoffe²⁰⁷⁻²¹⁰, unter anderen auf Olivin-Basis beschrieben²¹¹, welche ähnliche Spektrenformen wie Co-ZSM-5 zeigen. Daraus wurde geschlossen, dass es sich bei dem Triplett um Übergänge ein und desselben Cobalt- d^7 -Komplexes im verzerrt tetraedrischen Ligandenfeld handelt. Dabei finden drei Übergänge statt: $v_1 \equiv {}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$; $v_2 \equiv {}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$; $v_3 \equiv {}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$. v_1 und v_2 liegen im nahen Infrarot, während sich v_3 im sichtbaren Bereich wiederfindet und dem gefundenen Triplett entspricht.⁹⁴

Verberckmoes et al.⁹⁴ und Praliaud et al.¹⁴⁰ begründeten die Verzerrung mit:

- geringer Symmetrie, weshalb die Entartung aufgehoben wird,
- einem dynamischen Jahn-Teller-Effektes oder
- Spin-Bahn-Kopplungen.

Das erklärt auch die geringfügig abweichenden Spektrenformen der verschiedenen Trägermaterialien. Da sich die Anordnung der Liganden unterscheidet, ist das Ausmaß der Aufhebungen der Entartung unterschiedlich. Auch die in dieser Arbeit erlangten Ergebnisse aus der EPR-Messung (vergleiche Abschnitt 1.2.5) unterstreichen diesen Befund, da nur eine verzerrte Cobalt-Spezies gefunden wurde ohne ihre Position genau beschreiben zu können.

1.2.6 Mikroskopie

Um den Unterschied in der äußeren Struktur näher zu charakterisieren, wurden Transmissionselektronenmikroskopie-Untersuchungen mit zusätzlicher chemischer Analyse durch EDX durchgeführt. Es ist dabei darauf hinzuweisen, dass Messungen an zeolithischen Proben schwierig sind, da die Struktur durch die Energie des 200 eV-Elektronenstrahls schnell zerstört wird.⁴⁴ In Abbildung A. 2 sind die TEM-Bilder für die ausgewählten Proben zusammengefasst. Je nachdem, bei welchem Bild die ZSM-5-Struktur besser zu erkennen ist, wurde die Hell- oder Dunkelfeldaufnahme ausgewählt. An allen Proben außer 4,89Co_A ist zu sehen, dass neben klar abgegrenzten Kristallitformen auch unregelmäßige, verschwommene und zusammengepresste Strukturen vorliegen. Da diese aber schon im kommerziellen NH₄-ZSM-5 existieren, kann ausgeschlossen werden, dass sie durch die Katalysatorpräparation entstehen.

Auffällig ist das Bild von 4,89Co_A. An den äußeren Rändern der Probe sind schichtartige Strukturen zu erkennen, die sich von der ZSM-5 Struktur abheben. Hierbei handelt es um die Phyllosilikate, die schon in Abschnitt 1.2.4 Erwähnung fanden. Durch EDX-Analyse kann gezeigt werden, dass sich in diesen Schichten Cobalt akkumuliert hat (Abbildung 27, Abbildung A. 3). Die Co/Si-Verhältnisse sind in Tabelle 9 angegeben. Demnach ist Stelle 004, bei der sich Phyllosilikate ausgebildet haben, mit Cobalt angereichert. Stelle 006, die sich im Inneren des Zeolithen befindet, weist weniger Cobalt auf.

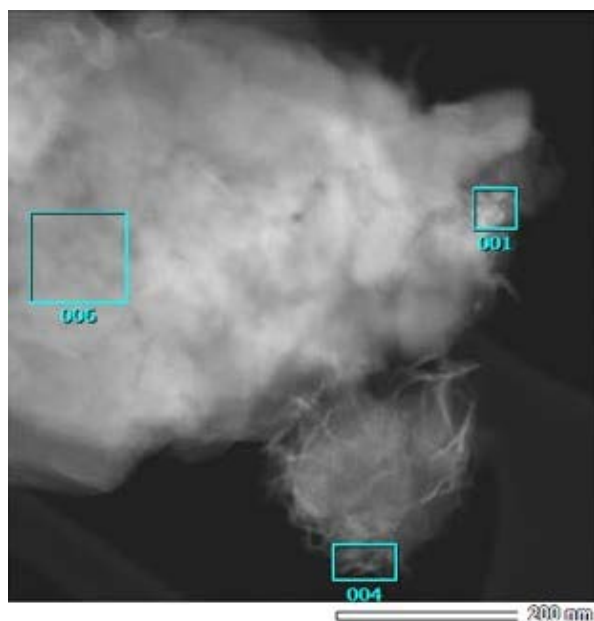


Abbildung 27: TEM-EDX-Analyse von 4,89Co_A.

Tabelle 9: Silizium- und Cobalt-Gehalte in atom% aus TEM-EDX-Analyse von 4,89Co_A, zugehörig zu Abbildung 26.

Stelle auf Probe	Si [atom%]	Co [atom%]	Co/Si
001	79,72	17,11	0,215
004	60,57	37,78	0,623
006	93,08	4,18	0,04

1.2.7 Oberflächenspezies

Durch XP-Spektroskopie sollte überprüft werden, ob sich Co-Oxid-Cluster auch an der Oberfläche befinden und die Dealuminierung der äußeren Schicht bei $4,89\text{Co}_A$, die zur Bildung von Phyllosilikaten führt, nachweisbar ist. Die Bindungsenergien für Co^{2+} liegen bei rund 782 eV für $\text{Co}_{p3/2}$. Des Weiteren ist Co^{2+} durch einen Satelliten bei ca. 787-788 eV charakterisiert.⁹⁴ Durch das Vorhandensein des Satelliten kann man Co^{2+} - von Co^{3+} -Spezies unterscheiden.²¹² In Tabelle 10 sind die Bindungsenergien für ausgewählte Proben zusammengefasst, die zugehörigen Spektren sind im Anhang, Abbildung A. 4 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Angabe des $\text{Co}_{p1/2}$ -Peaks verzichtet.

Tabelle 10: Bindungsenergien von Co_{2p} aus XPS für ausgewählte Proben.

Code	$E_B \text{Co}_{3/2, \text{Satellit}}$ [eV]	$E_B \text{Co}_{3/2}$ [eV]	$E_{B, \text{Schulter}}$ [eV]
0,32Co_N	-	-	-
2,44Co_N	792,2853	786,0255	-
2,84Co_N	787,936	782,6661	785,2003
3,19Co_A	788,1291	783,0752	-
3,2Co_N	788,5669	784,1427	-
4,89Co_A	790,8642	783,9343	786,4755
0,35Co_A-1,98Na	-	-	-
1,5Co_N-1Na_C	787,2311	781,9334	-
2,91Co_N-0Na	789,0609	784,9478	-

Zunächst ist ersichtlich, dass diese Methode für die Proben $0,32\text{Co}_N$ und $0,35\text{Co}_A-1,98\text{Na}$ keine Ergebnisse liefert. Damit liegen keine Cobalt-Spezies auf der äußeren Oberfläche vor. Da aber aus der CO-Adsorption (siehe Abschnitt 1.2.5) bekannt ist, dass sich Co-Oxid-Cluster in dieser Probe befinden, kann so verdeutlicht werden, dass die Cluster auch innerhalb der Kanäle vorliegen. Dagegen zeigen Proben mit einem höheren Cobaltgehalt einen deutlichen Co^{2+} -Anteil an der Oberfläche, da immer ein Satelliten-Peak vorhanden ist. Bei den Proben $2,84\text{Co}_N$ und $4,89\text{Co}_A$ ist zusätzlich eine Schulter zu sehen, sodass hier vom Vorhandensein von CoO ausgegangen werden kann.^{169,170} Geringe Unterschiede zwischen den Bindungsenergien sind auf unterschiedliche Umgebungen zurückzuführen. Außerdem ist bei $4,89\text{Co}_A$ aus der Struktur des Spektrums (Abbildung A. 4f) zu erkennen, dass auch Co_3O_4 vorliegt. Da bei dieser Probe kein Aluminium nachgewiesen werden konnte (Spektrum nicht dargestellt), hat durch den Ionenaustausch mit Cobalt(II)-Acetat die aus TEM- und TPR-Untersuchungen vermutete Dealuminierung

auf der äußeren Oberfläche stattgefunden, die zu einer Neuordnung des Siliziums in Form von Phyllosilikaten führte.¹¹³ Damit konnte durch XP-Spektroskopie gezeigt werden, dass Co-Oxid-Cluster in den Kanälen und bei höher beladenen Proben auch CoO und Co₃O₄ an der äußeren Oberfläche vorliegen.

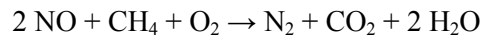
1.3 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der umfangreichen Charakterisierung der Co-ZSM-5-Katalysatoren, die für die CH₄-SCR von NO_x verwendet werden sollen, können wie folgt zusammengefasst werden:

- Durch Ionenaustausch mit Cobalt-Salzlösungen und anschließender Kalzinierung wird weder die MFI-Struktur des ZSM-5 zerstört noch bilden sich röntgenographisch nachweisbare kristalline Co-Oxide.
- Nach dem Ionenaustausch liegt neben Co²⁺ auf Austauschplätzen auch ein bedeutender Anteil an Co-Oxid-Clustern sowohl in den Kanälen als auch auf der äußeren Oberfläche vor. Dies konnte durch TPR, CO-Adsorption und XPS nachgewiesen werden.
- Die Pyridin-Adsorption zeigt, dass der Austausch von NH₄⁺- bzw. Na⁺-Ionen mit Co²⁺-Ionen mittels wässrigem Ionenaustausch nicht vollständig verläuft. Dies kann mit der Bildung von Co-Oxid-Clustern aus [CoOH]⁺-Spezies durch Oxa- und Oxolation erklärt werden. Zusätzlich entstehen aus [CoOH]⁺ durch Hydrolyse und Protonenaustauschreaktionen Brønsted-azide Zentren.
- Ein bisher nicht publizierter TPR-Peak zwischen 730 und 800 °C, der auf die Reduktion von Co²⁺-Oxid-Cluster in den inneren Kanälen des ZSM-5 zurückzuführen ist, wurde definiert.
- NO-Adsorption und UV-vis-Untersuchungen zeigen, dass auch Co³⁺-Spezies existieren. Diese liegen vermutlich eher in Co-Oxid-Clustern als isoliert vor, da es sehr unwahrscheinlich ist, dass drei [AlO₄]⁻-Tetraeder in der Nähe sind, um die Ladung auszugleichen. [Co³⁺O]⁺-Komplexe auf Austauschplätzen sind ebenfalls möglich, kommen aber wegen des hohen Si/Al-Verhältnisses von 11,5 bzw. 13,5 seltener vor. Co³⁺ adsorbiert NO schneller und wird durch NO zu Co²⁺ reduziert. Katalysatoren, die einen größeren Anteil an Co-Oxid-Clustern an der äußeren Oberfläche haben, sind leichter durch NO reduzierbar.
- Bei überbeladenen Proben aus dem Ionenaustausch mit Cobalt(II)-Acetat entstehen durch Dealuminierung Phyllosilikate auf der äußeren Oberfläche, in denen sich Cobalt-Oxid auch als Co₃O₄ anreichert. Dies konnte durch TEM, XPS und TPR gezeigt werden.
- UV-vis Untersuchungen zeigen, dass Co²⁺ im hydratisierten Zustand oktaedrisch und im dehydratisierten verzerrt tetraedrisch umgeben vorliegt. Ein Rückschluss auf die Position im ZSM-5-Gitter kann nicht zweifelsfrei aus den UV-vis-Spektren gezogen werden.

2. Katalytische Ausprüfung

Die im vorhergehenden Kapitel 1 vorgestellten Katalysatoren wurden in der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden zu Stickstoff mit Methan als Reduktionsmittel verwendet. Stickstoffmonoxid wurde als Modellgas verwendet:



34]

Um die Untersuchungen zu vervollständigen, wurde mit $2,81\text{Co}_\text{N}$ sowohl ein Langzeittest als auch der Versuch einer beschleunigten CH_4 -SCR mit NO_2 durchgeführt.

2.1 Katalysator-Screening

Da der Fokus dieser Arbeit auf der Untersuchung der Struktur-Wirkungsbeziehung und der Mechanismusaufklärung lag, wurden keine Optimierungsversuche hinsichtlich der katalytischen Aktivität unternommen sondern Testungen nach einem leicht modifizierten Protokoll aus Literaturdaten^{21,73,104} durchgeführt. Dieses sah vor, nach einer oxidativen Vorbehandlung in 2 Vol% O_2/He bei 500°C den Katalysator in 100 K Schritten von 200°C bis 600°C einem Feed von 2000 ppm $\text{NO}/2000$ ppm $\text{CH}_4/2$ Vol% O_2/He auszusetzen. Zum Vergleich wurde ebenfalls eine Vorbehandlung in He unternommen. Der Überschuss an CH_4 ist nötig, da ein großer Teil durch Totaloxidation verbraucht wird.

In Abbildung 28 sind die X/T-Diagramme für ausgewählte Co-NH₄-ZSM-5-Katalysatoren dargestellt.

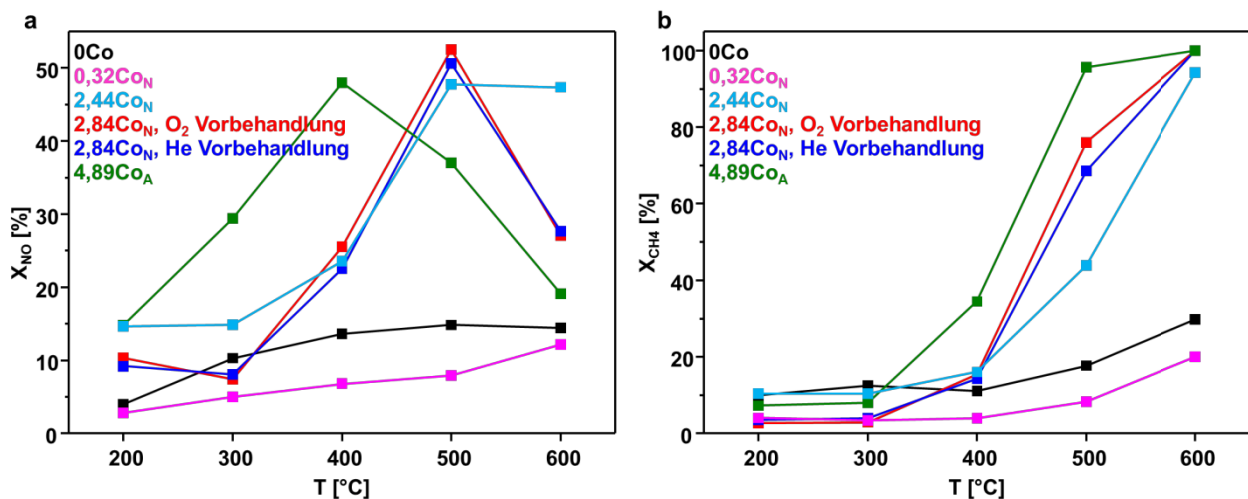


Abbildung 28: X/T-Diagramme für ausgewählte Katalysatoren; a) X(NO); b) X(CH₄); Feed: 2000 ppm NO/2000 ppm CH₄/2% O₂/He, GHSV: 70000 h⁻¹.

Der Umsatz von NO und CH₄ ist sowohl von der Temperatur als auch vom Cobalt-Gehalt abhängig. Interessanterweise sind beide Umsätze bei 0Co größer als 0,32Co_N. Hier wirken die Brønsted-aziden Zentren katalytisch. Campa et. al konnten ebenfalls eine Aktivität von H-ZSM-5 nachweisen.²¹³ Da diese mit der Säurestärke korreliert, wird angenommen, dass alle Brønsted-aziden Zentren katalytisch aktiv sind, da sie sowohl NO als auch Kohlenwasserstoffe gut adsorbieren können.⁷³ Da 0,32Co_N als einziger Katalysator mit mehr Co²⁺ auf Austauschplätzen der Katalysator mit der geringsten Aktivität ist, lässt sich schließen, dass offenbar eher Co-Oxid-Cluster die aktive Cobalt-Spezies der CH₄-SCR sind. Der NO-Umsatz zeigt für 2,84Co_N und 4,89Co_A ein Maximum von rund 50 % bei 500 °C bzw. 400 °C. Bei höheren Temperaturen ist zum einen die Totaloxidation des Methans die bestimmende Reaktion, zum anderen wird hier das thermodynamische Gleichgewicht zwischen NO und NO₂ erreicht, welches die Reaktion limitiert.^{21,143} Allerdings zeigt 2,44Co_N dieses Verhalten nicht. Die XPS-Ergebnisse ergaben, dass 2,84Co_N und 4,89Co_A im Gegensatz zu 2,44Co_N Co-Oxide auf der äußeren Oberfläche haben. Es ist bekannt, dass Co-Oxide sehr gute Katalysatoren für die Totaloxidation des Methans sind.²¹⁴⁻²¹⁷ Darum zeigt 4,89Co_A auch bereits bei 500 °C einen fast vollständigen Umsatz an Methan, da in Folge der Bildung von Phyllosilikaten auch Co₃O₄ an der äußeren Oberfläche vorliegt. Also katalysieren Co-Oxide auf der äußeren Oberfläche die Nebenreaktionen, während Co-Oxid-Cluster in den Kanälen die CH₄-SCR katalysieren. Aus dem Vergleich der Umsatzkurven für die verschiedenen Vorbehandlungen ist zu schließen, dass eine oxidative Vorbehandlung den NO-Umsatz geringfügig steigert.

Bei der SCR sind N₂O, NO₂ und CO unerwünschte Nebenprodukte. In Abbildung 29 sind die Umsätze und Selektivitäten ausgewählter Katalysatoren bei 500 °C dargestellt. Da keine C–N-Produkte festgestellt werden konnten, werden die Selektivitäten elementspezifisch, also die stickstoffhaltigen (N₂, NO₂) und kohlenstoffhaltigen Produkte (CO₂ und CO) separat voneinander betrachtet. Dadurch werden Unterschiede in der Selektivität von N₂ besser sichtbar, da sie sonst aufgrund des hohen Anteils an CO₂ im Produktstrom sehr gering wären. N₂O, das in der NH₃-SCR häufig als Nebenprodukt entsteht²¹⁸, wurde nie als Nebenprodukt detektiert.

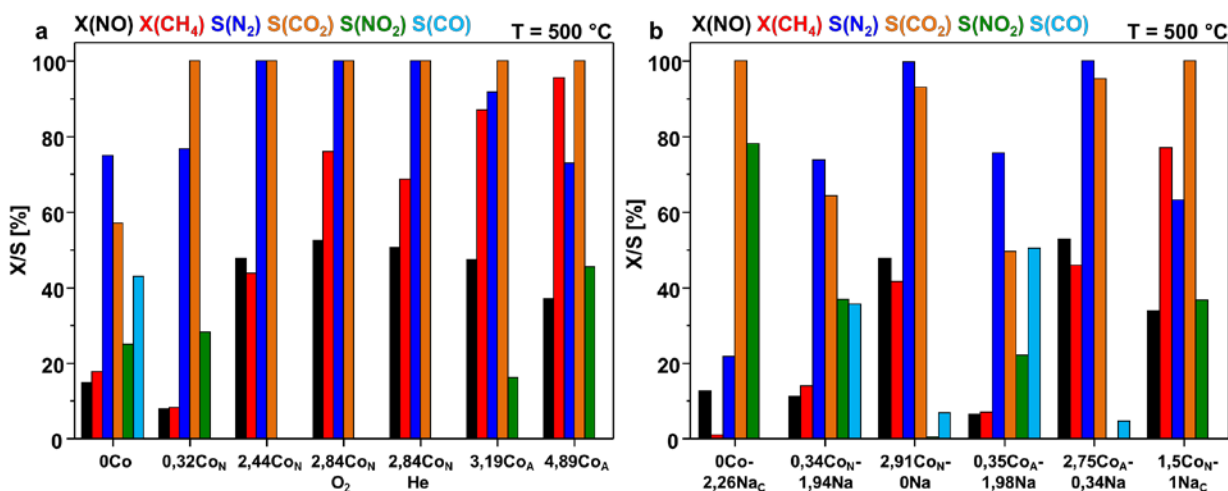
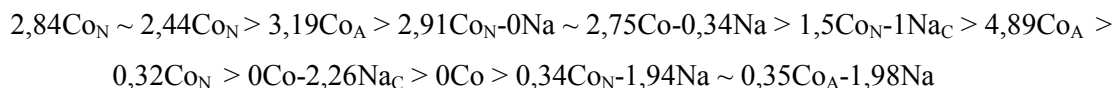


Abbildung 29: Umsätze an NO und CH₄ und elementspezifische Selektivitäten an N₂, CO₂, NO₂ und CO bei 500 °C; a) Proben basierend auf NH₄-ZSM-5; b) Proben basierend auf Na-ZSM-5; Feed: 2000 ppm NO/2000 ppm CH₄/2 Vol% O₂/ He, GHSV: 70000 h⁻¹.

Damit ergibt sich für die ausgewählten Proben bezüglich der Umsatzstärke und Selektivität die folgende Reihe:



Der Vergleich von 0Co zu 0,32Co_N zeigt nun, dass eine höhere Brønsted-Azidität die Bildung von CO begünstigt. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt man beim Vergleich der Na-ZSM-5 Proben (Abbildung 29b). Die Katalysatoren aus eigener Herstellung (0,34Co_N-1,94Na, 2,91Co_N-0Na, 0,35Co_A-1,98Na, 2,75Co_A-0,34Na), die eine höhere Brønsted-Azidität vorweisen, neigen vor allem bei niedriger Cobalt-Beladung zur CO-Bildung im Gegensatz zu denen aus dem Precursor von Clariant. Insgesamt sind die Katalysatoren auf Basis von Na-ZSM-5 aber nicht so umsatzstark und vor allem so selektiv wie die auf NH₄-ZSM-5 basierenden Proben. 2,91Co_N-0Na und 2,75Co_A-0,34Na zeigen aber wegen ihres geringen Na-Restgehalts ähnliche Aktivität wie die auf NH₄-ZSM-5 basierenden Katalysatoren. Dies bestätigt Ergebnisse von Campa et al., bei denen Co-Na-MOR die gleiche katalytische Aktivität zeigte wie die Co-H-MOR, weshalb eine Beteiligung der Brønsted-aziden Zentren ausgeschlossen wurde.^{56,142}

Die Ergebnisse dieser Dissertation zeigen aber, dass Co-Oxid-Cluster in den Kanälen die aktiven Zentren der CH₄-SCR sind, welche bei der Bildung neuer Brønsted-aziden Zentren entstehen. Dies beweist auch ein Vergleich der Katalysatoren 2,91Co_N-0Na und 2,75Co_A-0,34Na mit 1,5Co_N-1Na_C. Nach der Co-Beladung zu schließen, sollte 1,5Co_N-1Na_C nur einen geringeren NO-Umsatz bei gleichbleibender N₂-Selektivität zeigen. Tatsächlich ist aber der Umsatz von CH₄ viel höher und seine Selektivität zu N₂ geringer, sodass die Totaloxidation von CH₄ eher katalysiert wird. Um neue Brønsted-aziden Zentren zu

generieren, ist es nach den Reaktionen [29]-[31] nötig, dass Brønsted-azide Zentren im Precursor-Zeolith vorliegen, was bei $1,5\text{Co}_N\text{-}1\text{Na}_C$ nicht der Fall ist. $0\text{Co-}2,26\text{Na}_c$ (Precursor von $1,5\text{Co}_N\text{-}1\text{Na}_C$) mit einem $\text{Na}/\text{Al} = 1$ ist viel weniger Brønsted-azid als $0\text{Co-}0,8\text{Na}$ ($\text{Na}/\text{Al}=0,8$, Precursor von $2,91\text{Co}_N\text{-}0\text{Na}$ und $2,75\text{Co}_A\text{-}0,34\text{Na}$), weshalb weniger neue Brønsted-azide Zentren generiert werden, woraus folgt, dass durch Olation und Oxolation¹⁰¹ weniger Co-Oxid-Cluster in den Kanälen gebildet werden und damit die Rolle der Brønsted-aziden Zentren klärt.

2.2 Langzeit-Test

Der in 2 Vol% O_2/He aktivierte Katalysator $2,81\text{Co}_N$ wurde einem SCR-Strom bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ über neun Tage ausgesetzt. Um zu prüfen, ob der Ausgangszustand erreicht werden kann, wurde er nach 4,5 Tagen einer Reoxidation nach 4,5 Tagen ausgesetzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 30 dargestellt.

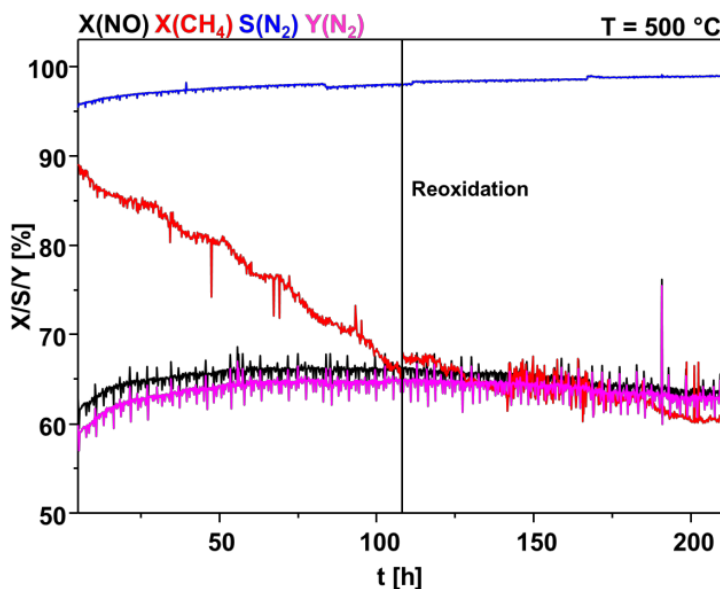


Abbildung 30: Langzeittest mit $2,81\text{Co}_N$ über neun Tag mit Reoxidation mit 2 % Sauerstoff in He nach 4,5 Tagen; Feed: 2000 ppm NO/2000 ppm CH_4 /2 Vol% O_2/He , GHSV: 70000 h^{-1} , $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$.

Der Methanumsatz sinkt kontinuierlich bis zur Reoxidation. Die Reaktion verläuft selektiv zu CO_2 (nicht dargestellt). Das heißt, dass die SCR-Selektivität steigt und weniger Methan verbrennt. Dabei steigt der NO-Umsatz und die N_2 -Selektivität zunächst an und bleibt dann konstant bei 64 % bzw. 100 %. Paredes et al. und Milt et al. berichteten, dass Co-Oxide, die zu Totaloxidation von CH_4 genutzt werden, schnell an Aktivität durch Erhöhung der Kristallinität verlieren.^{158,159} Die Co-Oxid-Cluster sind also sowohl für die Totaloxidation als auch die SCR verantwortlich, wobei große Co-Oxid-Agglomerate an der Oberfläche selektiver für Totaloxidation sind, während kleine Cluster in den Kanälen selektiver für die SCR sind. Nach der Reoxidation sinkt der Methanumsatz langsamer, entweder weil durch die Reoxidation

eine Agglomerierung der Co-Oxid-Cluster hervorgerufen wurde oder weil die Erhöhung der Kristallinität keinen Einfluss mehr hat. NO-Adsorptions-Studien zur Identifizierung der Cobalt-Spezies an den verbrauchten Katalysatoren erbrachten allerdings keine eindeutigen Ergebnisse.

2.3 Versuche zur Beschleunigung der CH₄-SCR durch NO₂

Aus der NH₃-SCR ist bekannt, dass der teilweise Ersatz von NO durch NO₂ einen positiven Einfluss auf die SCR nach der Reaktion [35] hat.²¹⁹ So läuft diese schneller und bei niedrigeren Temperaturen ab.



Nitrito-^{30,219} bzw. Nitrato-Spezies^{21,73} werden sowohl in der NH₃- als auch in der CH₄-SCR als Intermediate diskutiert. Da die Oxidation von NO zu NO₂ ein möglicher Schritt vor der Nitrito- bzw. Nitratobildung ist²¹, sollte bei der Verwendung von NO₂ die Bildung von Nitrito- und Nitratospezies schneller verlaufen, wodurch die benötigte Temperatur sinken sollte. Um die Analogie zur schnellen NH₃-SCR zu überprüfen, wurde der Katalysator 2,81Co_N einem Strom aus 1000 ppm NO/1000 ppm NO₂/2000 ppm CH₄/2 Vol% O₂ ausgesetzt. Es ergab sich das in Abbildung 31 dargestellte X/T-Diagramm. Der Gesamtumsatz an NO und NO₂ erreicht einen Wert von maximal 47 % bei 500 °C. NO₂ wird erst ab 400 °C umgesetzt, die Reaktion läuft also nicht wie bei der NH₃-SCR schon bei tieferen Temperaturen ab. Auch wenn 500 °C der Umsatz an NO₂ steigt, so sinkt der für NO auf 0 und wird bei 600 °C sogar negativ, was bedeutet, dass NO₂ nur zu NO reduziert wird, da das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird. Der Methanumsatz verhält sich wie in den Versuchen ohne NO₂. Dies bestätigt kinetische Untersuchungen von Cowan et al., nach denen die Aktivierung des Methan durch einen C–H-Bindungsbruch und nicht die Bildung der Nitrito- und Nitratoadsorbat der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der CH₄-SCR ist.¹⁴⁹ Im Endergebnis hat die Zugabe von NO₂ keinen positiven Einfluss auf die CH₄-SCR. Allerdings wird der Katalysator von NO₂ nicht deaktiviert. Dies ist besonders in Hinblick auf einen realen Abgasstrom von Relevanz, da dort immer auch NO₂ vorliegt.

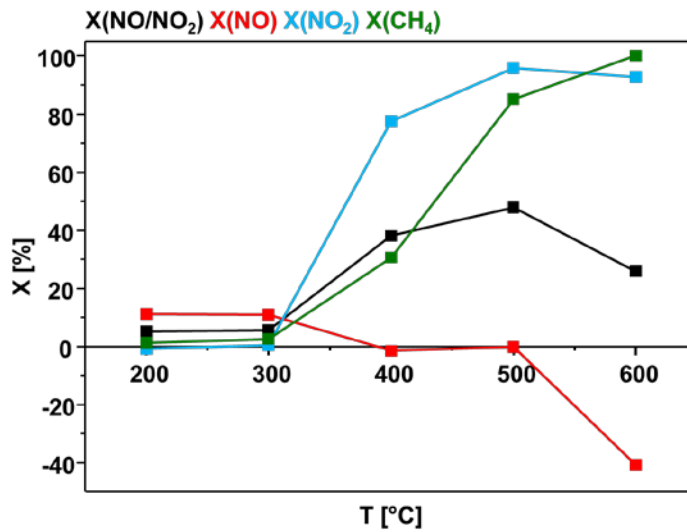


Abbildung 31: X/T-Diagramm für 2,81Co_N bei der „schnellen CH₄-SCR“; Feed: 1000 ppm NO/1000 ppm NO₂/2000 ppm CH₄/2 Vol% O₂/ He, GHSV: 70000 h⁻¹.

2.4 Zusammenfassung

Aus den Ergebnissen der Katalyse lassen sich in Verbindung mit den Charakterisierungsdaten folgende Faktoren ableiten, die die Aktivität beeinflussen:

- Co-ZSM-5-Katalysatoren eignen sich generell für die CH₄-SCR, wobei für relevante Ergebnisse ein Cobalt-Mindestgehalt von 1,5 Gew% notwendig ist.
- Für die Reaktion sind Co-Oxid-Cluster in den Kanälen von Bedeutung.
- Für die Bildung von Co-Oxid-Clustern in den Kanälen müssen im Precursor-Zeolith Brønsted-azide Zentren vorliegen.
- Co₃O₄ und Co-Oxid-Cluster auf der äußeren Oberfläche, vor allem angereichert in Phyllosilikaten, katalysieren die Totaloxidation von Methan.
- Die Katalysatoren sind über eine lange Zeit stabil. Dabei sinkt der Methan-Umsatz durch die Totaloxidation zu CO₂, sodass eine höhere SCR-Selektivität erreicht wird.
- Eine Zugabe von NO₂ (schnelle CH₄-SCR) führt nicht zu einer Verbesserung der katalytischen Leistung, da die Aktivierung des Methans der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

3. Mechanistische Studien

3.1 Aktivierung des Cobalts

Da aus den Aktivitätstests bekannt ist, dass eine oxidative Vorbehandlung einen leicht positiven Einfluss auf die Reaktion hat (siehe Abschnitt 2.1), liegt die Vermutung nahe, dass durch Oxidation der Co-Oxid-Cluster mit Sauerstoff Co^{3+} -Spezies gebildet wird. Die Bildung von Co^{3+} durch eine oxidative Vorbehandlung wurde bereits durch UV-vis-Spektroskopie nachgewiesen (siehe Abschnitt, 1.2.5 und Abbildung 23).

Um zusätzlich die Oxidierbarkeit der äußeren Cobalt-Spezies zu überprüfen, wurde eine in 2 Vol% O_2/He ausgeheizte Probe von $2,84\text{Co}_\text{N}$ mittels XPS untersucht. Abbildung 32a stellt das Spektrum der unbehandelten Probe dar und zeigt sowohl einen ausgeprägten Satellitenpeak bei 788 eV (grün) als auch eine Schulter bei 785 eV (gelb). Während ersterer für Co^{2+} -Spezies spricht^{94,212}, so verdeutlicht die Schulter, dass CoO vorliegt.^{169,170} Wie in Abbildung 32b erkannt werden kann, liegt nach der Vorbehandlung kein ausgeprägter Satelliten-Peak bei 788 eV mehr vor, was heißt, dass die Co^{2+} -Spezies zu Co^{3+} -Spezies oxidiert wurden. Die leichtere Oxidierbarkeit der Co-Oxid-Cluster entspricht den Ergebnissen von Lonyi et al.²²⁰, Resini et al.⁷³ und den TPR-Studien dieser Arbeit (siehe Abschnitt 1.2.4).

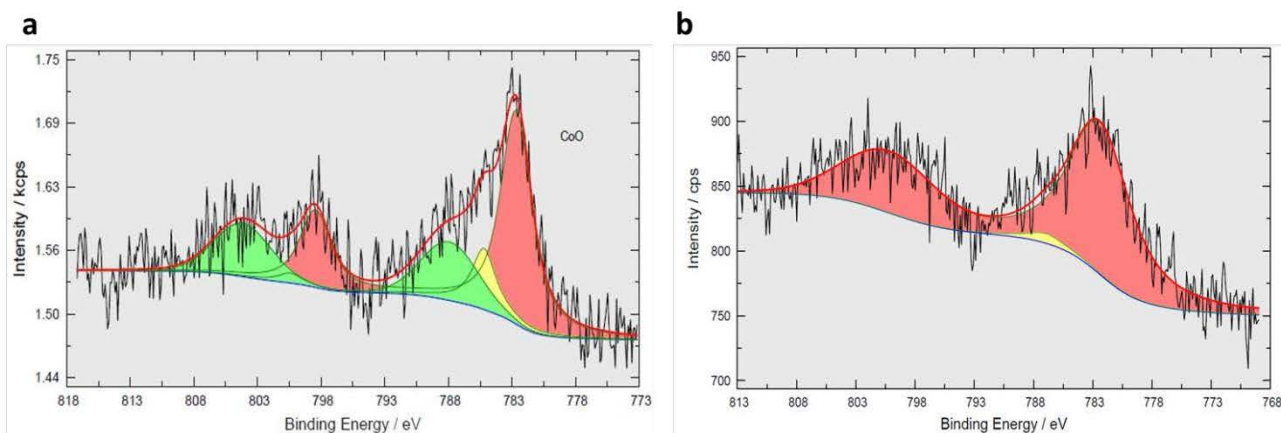


Abbildung 32: XP-Spektrum von $2,84\text{Co}_\text{N}$; a) unbehandelt; b) nach Ausheizen in 2 Vol% O_2 in He, 5 K/min, 400 °C, 90 min halten.

Da Co^{3+} sich beim umsatzstärksten und selektivsten Katalysatoren bildet, ist es interessant, einen Vergleich zu den anderen Katalysatoren zu ziehen. In Abbildung 33 sind die UV-vis-Spektren nach einer oxidativen Behandlung von verschiedenen Katalysatoren dargestellt.

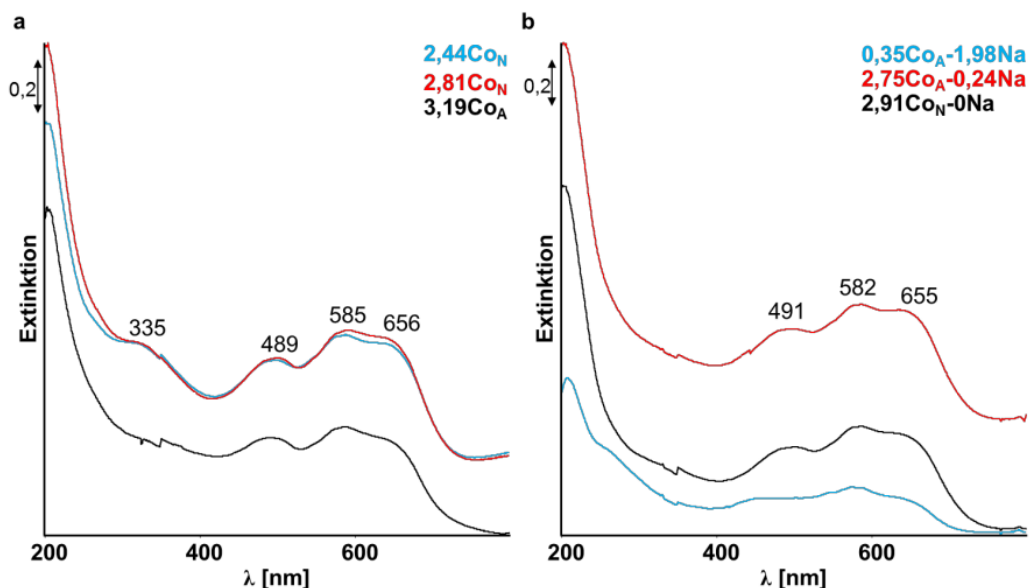


Abbildung 33: UV-vis-Spektren für ausgewählte Katalysatoren bei RT nach Ausheizen in 2 Vol% O₂; a) Proben basierend auf NH₄-ZSM-5; b) Proben basierend auf Na-ZSM-5; Ausheizen: 8 K/min, 600 °C, 30 min halten.

Nur 2,44Co_N und 2,81Co_N bilden Co³⁺-Spezies aus, die durch UV-vis-Spektroskopie anhand der charakteristischen Bande bei 335 nm detektiert werden können, aus. Bei Katalysator 3,19Co_A, welcher eine verminderte Stickstoff-Selektivität zeigt, ist die Bande bei 335 nm nur schwach ausgeprägt. Die ebenfalls unselektiver arbeitenden Co-Na-Katalysatoren, bei denen auch CO im Produktstrom detektiert wurde, bilden während der Sauerstoffbehandlung gar kein mittels UV-vis-Spektroskopie detektierbares Co³⁺ aus.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass Co³⁺ einen Einfluss auf die Selektivität der Reaktion hat und in einer oxidativen Vorbehandlung gebildet wird. Da NO Co³⁺ reduzieren kann¹¹⁸ (vergleiche Abschnitt 1.2.5) liegt die Vermutung nahe, dass NO auf diese Weise aktiviert wird. Da Co³⁺ vornehmlich in Co-Oxid-Clustern vorkommt,^{44,69,84} sind diese die aktiven Zentren der CH₄-SCR.

3.2 Wechselwirkung des Katalysators mit den Edukten

3.2.1 Wechselwirkung mit NO, NO/O₂ und NO₂

Ein in 2 Vol% O₂/He vorbehandelter Katalysator wurde bei 350 °C einem Strom von 2000 ppm NO und 2 Vol% O₂ in He ausgesetzt. Die zeitaufgelösten DRIFT-Spektren und MS-Profile für 2,81Co_N sind in Abbildung 34 zu sehen. Nach 30 min wurde mit Helium gespült um die Stabilität der Adsorbate zu prüfen.

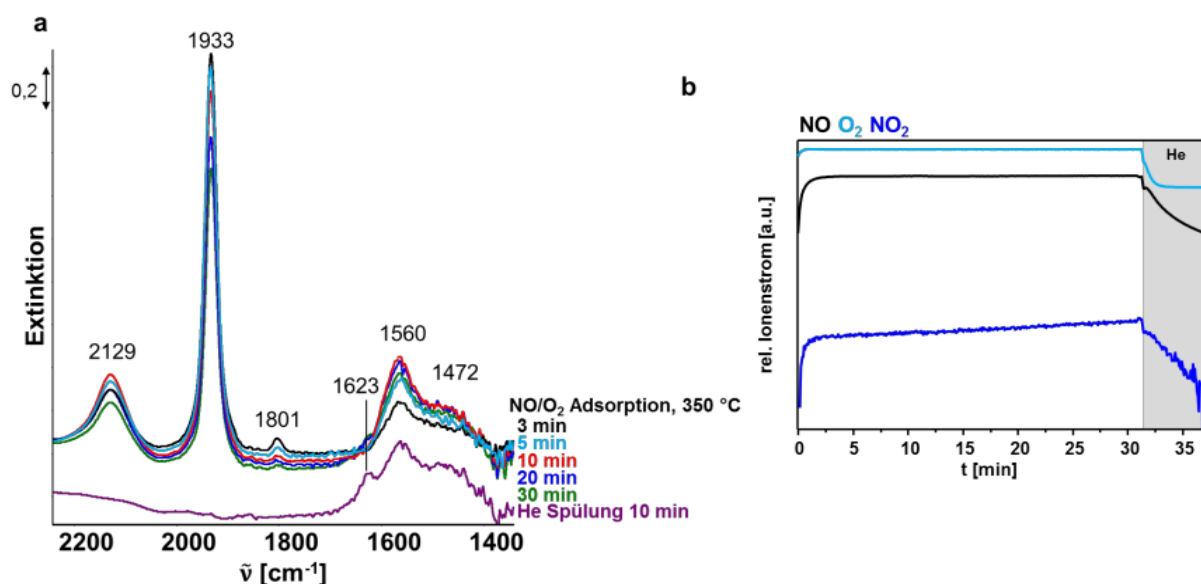


Abbildung 34: Zeitliche Veränderungen während NO/O₂-Adsorption an 2, 81Co_N bei 350 °C mit anschließender Helium-Spülung; a) DRIFT-Spektren; b) Massenspektren von NO ($m/z = 30$), O₂ ($m/z = 32$), NO₂ ($m/z = 46$) mit Ne als interner Standard; 2000 ppm NO/2 Vol% O₂/ He, 30 ml/min.

Es bilden sich bereits nach drei Minuten vier Banden aus: bei 2129 cm⁻¹, welche NO⁺-Ionen zugeordnet wird¹²¹, bei 1933 cm⁻¹, welche Co³⁺ – NO zugeordnet wird¹¹⁸, 1801 cm⁻¹ welches der ν_{sym} von Co²⁺-Dinitrosylen entspricht und eine breiten Bande von 1650 bis 1400 cm⁻¹ mit Maxima bei 1623 und 1560 cm⁻¹ und einer Schulter bei 1472 cm⁻¹. Die leichten Verschiebungen zu geringeren Wellenzahlen im Gegensatz zu den Messungen bei Raumtemperatur (vergleiche Abschnitt 1.2.5) sind thermisch bedingt. Die breite und asymmetrische Bande von 1650 bis 1400 cm⁻¹ wird adsorbiertem NO₂ und NO_y-Spezies zugeordnet. Die Maxima bei 1623 cm⁻¹ und 1560 cm⁻¹ entsprechen adsorbiertem NO₂ bzw. einzähnigen Nitrato-Spezies, die aus der Oxidation von NO mit O₂ entstehen.¹¹⁷ Eine Schulter zeigt eine weitere Spezies bei 1472 cm⁻¹ auf, welche einzähnigen Nitrito-Spezies zugewiesen werden.¹¹⁹ Wie zu erkennen ist, erreichen alle Banden ein Maximum: die Nitrosyl- und NO⁺-Spezies schon bei 3 min und die NO_y-Spezies bei 10 min. Sie verlieren wieder an Intensität und stabilisieren sich dann. Co³⁺-Spezies werden durch NO reduziert (vergleiche Abschnitt 1.2.5)¹¹⁸, wobei sich NO_y-Spezies bilden. Wenn nun angenommen wird, dass Co³⁺ vornehmlich in Co-Oxid-Clustern vorkommen kann (keine drei [AlO₄]-Tetraeder in räumlicher Nähe zum Ladungsausgleich isolierter Co³⁺-Spezies und nur kleiner Anteil [Co³⁺O]⁺-Spezies auf Austauschplätzen), und NO durch Co³⁺ oxidiert wird, ist es wahrscheinlich, dass die NO_y-Spezies an den Co-Oxid-Clustern gebildet werden. Co²⁺ auf Austauschplätzen dienen dann vermutlich nur als Speicher für die NO_y-Spezies.

Nach He-Spülung verschwinden außer den adsorbierten NO_y-Spezies und NO₂ alle restlichen Adsorbate, während NO₂ an Intensität gewinnt. Dass bei der NO/O₂-Adsorption eine Oxidation des NO zu

NO₂ stattfindet, kann auch aus den Massenspuren erkannt werden (Abbildung 34b). Die NO₂-Konzentration nimmt graduell über die Zeit zu, während NO und O₂ konstant bleiben. Wenn mit Helium gespült wird, so nimmt die Konzentration an NO₂ langsamer ab als die von NO und O₂. NO₂ kann auch durch den Zerfall von NO_y-Spezies entstehen, wie Sadykov et al. berichteten.⁴⁵

Wie im Methodischer Teil, Kapitel 3 beschrieben wurde, ist die Kopplung aus DRIFTS- und MS durch die Verwendung einer UV-vis-Sonde erweitert worden. In Abbildung 35 sind die zu den DRIFTS-MS-Spektren von 2,81Co_N in Abbildung 34 zugehörigen UV-vis-Spektren dargestellt. In blau ist das Spektrum nach oxidativer Vorbehandlung zu sehen, welches dem Spektrum von 2,44Co_N in Abbildung 23 entspricht. Eine deutliche Co³⁺-Bande bei 335 nm ist zu erkennen. Nachdem NO/O₂ für 30 min eingeleitet wurde, nimmt die Bande bei 335 nm ab, während der Anteil an Co²⁺, zu sehen am Triplett bei 494, 575 und 654 nm, steigt. Neben NO liegt das UV-vis-aktive, rotbraune gasförmige Reaktionsprodukt NO₂ vor, welches mit einem Maximum bei rund 400 nm zum UV-vis-Spektrum der NO/O₂-Adsorption beiträgt.²²¹ Dies führt zu einer Verbreiterung des Charge-Transfer-Bereiches und damit auch zu einer Erhöhung der Untergrundabsorption, weshalb eine Schulter bei rund 350 nm zu beobachten ist. Darum gibt erst ein Spektrum nach der Helium-Spülung (rot), wenn nur noch NO_y-Spezies auf der Oberfläche vorliegen, Aufschluss über den Oxidationszustand des Cobalts. Die Bande bei 335 nm nimmt sogar noch weiter ab, was aus der Entfernung von Gasphasen-NO₂ folgt, während das Triplett von Co²⁺ konstant bleibt. So verdeutlichen auch die UV-vis-spektroskopischen Untersuchungen, dass NO unter Bildung von NO_y-Spezies von Co³⁺ oxidiert wird. Co³⁺ wird dabei zu Co²⁺ reduziert (vergleiche Abschnitt 1.2.5)

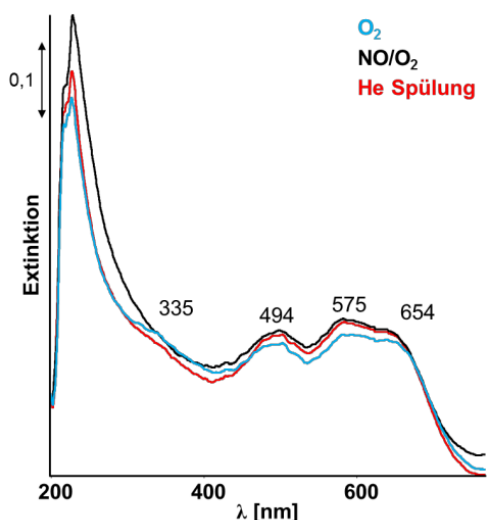


Abbildung 35: UV-vis-Spektren vor (blau, nach O₂ Vorbehandlung) und nach 30 min NO/O₂ Adsorption (schwarz) mit anschließender He-Spülung für 10 min (rot) an 2,81Co_N; 2000 ppm NO/2 Vol% O₂/ He, 30 ml/min; Spektren zugehörig zu DRIFTS-MS-Experiment in Abbildung 34.

Die Versuche aus der *operando*-DRIFT-UV/vis-MS-Kopplung liefern Hinweise, dass NO_y -Spezies aus der Reaktion von Gasphasensauerstoff mit Co^{2+} -Nitrosylen entstehen. Um dies zu prüfen wurden weitere IR-spektroskopische Untersuchungen unternommen. Zunächst wurde an $2,84\text{Co}_\text{N}$ nach oxidativer Vorbehandlung nur NO adsorbiert (DRIFTS-MS). Auf eine Spülung mit Helium wurde verzichtet (Abbildung 36).

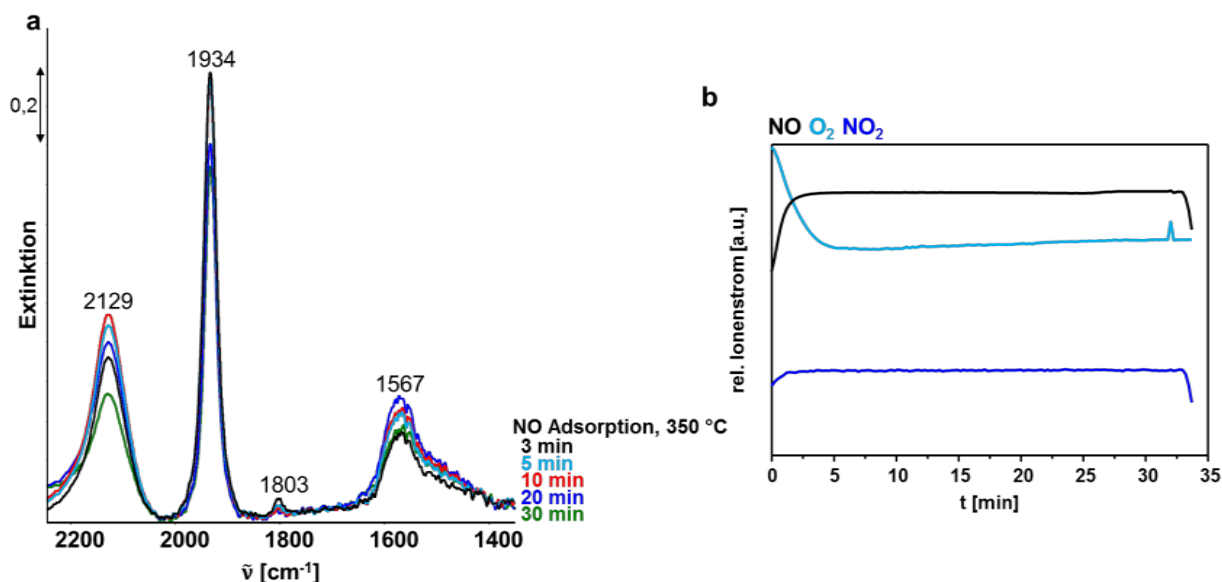


Abbildung 36: Zeitliche Veränderungen während NO-Adsorption an $2,84\text{Co}_\text{N}$ bei 350 °C mit anschließender Helium-Spülung; $2000\text{ ppm NO}/2\text{ Vol\% O}_2/\text{ He}$, 30 ml/min ; a) DRIFT-Spektren; b) Massenspektren von NO ($m/z = 30$), O_2 ($m/z = 32$), NO_2 ($m/z = 46$) mit Ne als interner Standard.

Es fällt auf, dass trotz der Abwesenheit von gasförmigem Sauerstoff Nitrate-Spezies (Bande bei 1567 cm^{-1}) und NO_2 (MS) gebildet werden. Nitrito-Spezies bilden sich dagegen nicht aus (fehlende Bande bei 1472 cm^{-1}). Sadovskaya et al. zeigten mittels SSITKA-Experimenten, dass Sauerstoff zum Beispiel in Form von Co-Oxid-Clustern oder adsorbiert im Zeolith-Gitter gespeichert werden kann.¹⁴⁷ Auf Grund der oxidativen Vorbehandlung liegt beim Experiment in Abbildung 36 adsorbierter Sauerstoff vor, welcher NO zu NO_2 bzw. NO_y -Spezies oxidieren kann. Basierend auf diesem Ergebnis wurden Transmission-IR-Versuche unternommen, deren Spektren in Abbildung 37 dargestellt sind. Ein Experiment verlief analog zu den DRIFTS-Experimenten in Abbildung 34 (Abbildung 37a). Bei einem zweiten wurde der Katalysator $2,81\text{Co}_\text{N}$ in He vorbehandelt, um adsorbierten Sauerstoff auszuschließen. Die Zelle wurde für 10 min mit NO beladen, geschlossen und die Adsorbatbildung kontrolliert. Anschließend wurden nacheinander O_2 , ein zweites Mal NO und dann NO/O_2 eingeleitet und die Zelle ebenfalls geschlossen (Abbildung 37b). So konnte auch nachgeprüft werden, ob die NO_y -Spezies aus den Nitrosylen entstehen.

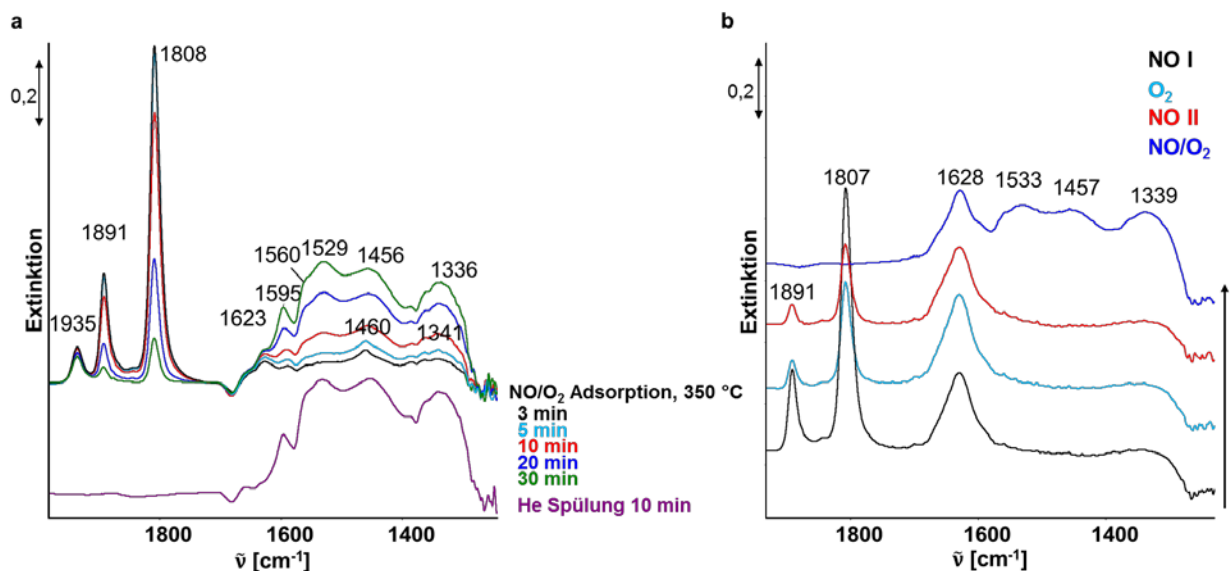


Abbildung 37: Transmission-FTIR Messungen der NO/O_2 Adsorption an $2,81\text{Co}_\text{N}$ bei 350 °C in Hochtemperaturmetallzelle; a) im Fluss: $2000\text{ ppm NO}_2/\text{Vol\% O}_2/\text{He}$, 30 ml/min , anschließende Helium-Spülung; b) geschlossene Zelle nach 30 min .

Zunächst ist bei Abbildung 37 zu klären, warum die Transmission-IR-Spektren andere Banden als die DRIFT-Spektren zeigen. Bei diesen ist eine viel breitere Bande im Bereich von 1680 - 1300 cm^{-1} zu finden. Außerdem sind die $\text{Co}^{2+}-(\text{NO})_2$ -Banden bei 1891 und 1808 cm^{-1} ausgeprägter. Es ist zwar normal, dass sich die Intensitäten zwischen DRIFTS und Transmission-IR unterscheiden¹⁸⁴, aber hier finden sich andere Banden wieder. Dies kann zwei Ursachen haben: Zum einen können schon kleine Temperaturunterschiede zu verschiedenen Spektren führen. Zum anderen ist die DRIFT-Spektroskopie eher eine oberflächenempfindlichere Methode im Gegensatz zur Transmission-IR-Spektroskopie.¹⁷⁷ Dass bei den DRIFT-Spektren die $\text{Co}^{3+}-\text{NO}$ -Bande bei 1940 cm^{-1} intensiver ist, zeigt, dass sich Co^{3+} an Co-Oxid-Clustern auf der äußeren Oberfläche befindet (vergleiche Ergebnisse aus XPS-Studie, Abschnitt 3.1). Die Transmission-IR-Spektroskopie detektiert aber das gesamte Volumen des Katalysators. So zeigt sie zum einen auf, dass auch bei 350 °C $\text{Co}^{2+}-(\text{NO})_2$ stabil sind und dass Co^{2+} sich eher im Inneren des Zeolithgitters befindet. $\text{Co}^{3+}-\text{NO}$ wird auch in den Transmissions-IR-Studien bei 350 °C durch die Bande bei 1935 cm^{-1} detektiert, aber es ist nur stabil, wenn NO durchgängig eingeleitet wird (Abbildung 37a). Auch beim Experiment in Abbildung 37b konnte in den ersten Minuten die Bande bei 1940 cm^{-1} beobachtet werden, welche aber schnell wegen der beschleunigten Reduktion von Co^{3+} durch NO bei 350 °C verschwindet (nicht dargestellt). Dies heißt im Umkehrschluss, dass Co^{3+} auch im Inneren des Zeolithen an den Co-Oxid-Clustern vorkommt.

Des Weiteren wird durch Transmission-IR-Spektroskopie deutlich, dass sich noch mehr als die durch DRIFTS detektierbaren NO_y -Spezies bilden. Es werden Banden bei 1623 und 1560 cm^{-1} beobachtet, die adsorbiertem NO_2 und den aus der DRIFTS bekannten einzähnigen Nitrate-Spezies zugeordnet werden

können. Zusätzlich sind Banden bei 1595, 1529, 1456 und 1336 cm^{-1} detektiert worden, wobei die letzten beiden aus einer Verbreiterung der Banden bei 1460 und 1341 cm^{-1} nach 10 min folgen. Die Bande bei 1529 cm^{-1} stammt aus einzähnigen Nitrato-Spezies, die bei 1595 cm^{-1} aus verbrückten Nitrato-Spezies.²²²

Aus Abbildung 37b ist ersichtlich, dass NO_y -Spezies nicht nur aus den Nitrosylen entstehen können. Wenn nur NO dosiert wird, entsteht zwar adsorbiertes NO_2 , aber dieses wird nicht weiter oxidiert. Gasphasensauerstoff reicht im nächsten Schritt auch nicht aus, um die Nitrosyle oder NO_2 zu oxidieren. Anscheinend wird der Sauerstoff bei 350°C auch nicht genügend aktiviert, um bei einer zweiten Einleitung von NO NO_y -Spezies aus Oberflächensauerstoff zu bilden. Erst wenn NO und O_2 zusammen adsorbiert werden, entstehen NO_y -Spezies an Co^{2+} -Spezies. Daraus kann auch geschlossen werden, dass Co-Oxid-Cluster als Sauerstoff-Transfermedium im Sinne eines Mars-van-Krevelen-Mechanismus‘ dienen.^{191,223} Dabei würde Sauerstoff aus der Vorbehandlung Co^{2+} in den Co-Oxid-Clustern zu Co^{3+} oxidieren, wobei der Sauerstoff fixiert wird. Wenn NO mit den Co-Oxid-Clustern reagiert, so wird der Sauerstoff unter Reduktion zu Co^{2+} und NO_y -Bildung transferiert (Abbildung 38). Dazu wurden aber keine näheren Untersuchungen durchgeführt.

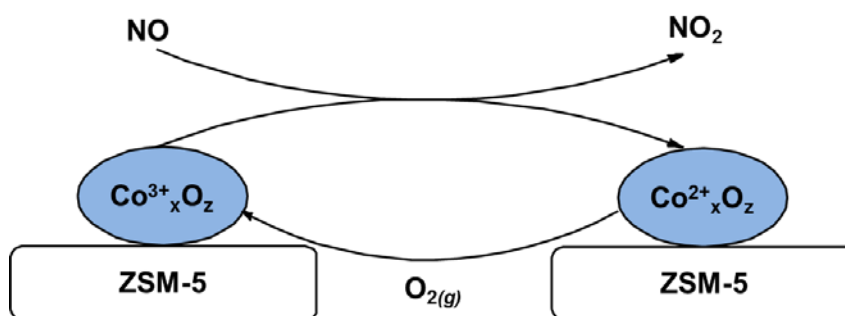


Abbildung 38: Möglicher Mars-van-Krevelen-Mechanismus bei der NO_y -Bildung aus NO durch Co^{3+} in Co-Oxid-Clustern.

Abbildung 37a zeigt, dass gebildetes NO_2 (Bande bei 1623 cm^{-1}) über die Zeit verschwindet. Dies führt zu der Vermutung, dass es zu NO_y -Spezies oxidiert wird. Dies und seine Bedeutung als Intermediat vor der NO_y -Bildung sollte durch die Adsorption von NO_2 an $2,81\text{Co}_N$ überprüft werden. Die zugehörigen DRIFT- und Transmission-IR-Spektren sind in Abbildung 39 im Vergleich zur Adsorption von NO/O_2 (gestrichelt, schwarz) dargestellt. Die Spektren beider Methoden zeigen, dass NO_2 in Form von NO_y -Spezies adsorbiert werden kann. Bei den DRIFT-Spektren bildet sich eine Bande bei 1580 cm^{-1} aus, die zu der Nitrato-Bande aus der NO/O_2 -Adsorption (Bande bei 1560 cm^{-1} , siehe Abbildung 34a) verschoben und intensiver ist und einzähnigen Nitrato-Spezies zugeordnet wird.¹¹⁹ Auch aus den Transmission-IR-Spektren kann entnommen werden, dass durch die Adsorption von NO_2 mehr NO_y -Spezies entstehen. Da jedoch die Bandenlagen im Vergleich zur NO/O_2 -Adsorption ähnlich sind, kann geschlossen werden, dass die NO_2 -Adsorption zu den gleichen NO_y -Spezies wie bei Dosierung von NO und O_2 führt, was bedeutet, dass die NO_2 -Bildung ein vorgelagerter Schritt vor der NO_y -Bildung ist.

Es konnte gezeigt werden, dass NO durch Co^{3+} -Spezies oxidiert wird, sodass zusammen mit Sauerstoff, der vermutlich über einen Mars-van-Krevelen-Mechanismus adsorbiert wird, NO_2 entsteht, welches in Form verschiedener NO_y -Spezies an Co-Oxid-Clustern adsorbiert. Damit bestätigen diese Ergebnisse sowohl die von Busca und Mitarbeitern^{72,73}, die von einer NO-Aktivierung über ein $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ -Redoxpaar ausgehen als auch die von Lonyi et al.²¹, wonach NO_2 ein wichtiges Intermediat der CH_4 -SCR ist.

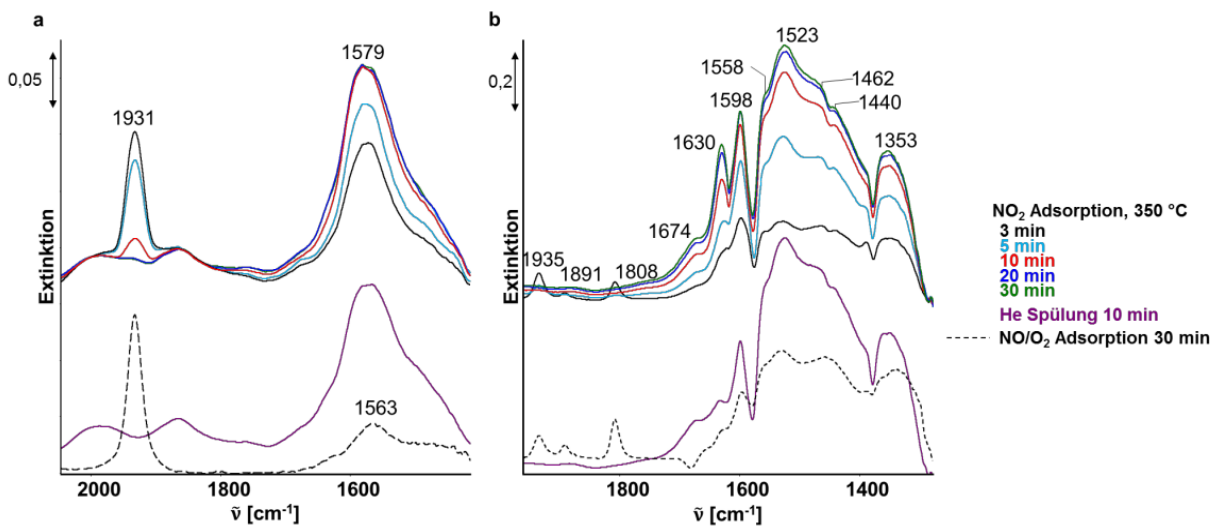


Abbildung 39: Zeitliche Veränderung während NO_2 Adsorption an $2,81\text{Co}_N$ bei 350 °C ; a) DRIFT-Spektren; b) Transmission-FTIR-Spektren in Hochtemperaturmetallzelle; 2000 ppm NO_2 in He, 30 ml/min; gestrichelt: Vergleichsspektrum NO/O_2 Adsorption an $2,81\text{Co}_N$ bei 350 °C , 2000 ppm $\text{NO}/2\text{ Vol}\% \text{O}_2/\text{He}$, 30 ml/min.

In Kapitel 1.2 konnte gezeigt werden, dass sich die Katalysatoren hinsichtlich der vorhandenen Cobalt-Spezies unterscheiden. Inwieweit dies einen Einfluss auf die katalytische Leistung hat, sollte anhand der Fähigkeit, NO_y -Adsorbate zu bilden geprüft werden. Dazu werden die DRIFT- und Transmission-IR-Spektren nach 30-minütiger Einleitung von NO/O_2 bei 350 °C ausgewählter oxidativ vorbehandelter Katalysatoren in Abbildung 40 bzw. Abbildung 41 miteinander verglichen.

Die Spektren zeigen, dass sich die Katalysatoren sowohl in der Art als auch in der Menge der NO_y -Adsorbate unterscheiden. Bei den umsatzstärksten und selektivsten Katalysatoren $2,44\text{Co}_N$ und $2,81\text{Co}_N$ liegen die schon weiter oben diskutierten Banden bei 1560 cm^{-1} für einzähnige Nitrato-Spezies und bei 1472 cm^{-1} für Nitrito-Spezies in den DRIFT-Spektren vor. Bei $2,44\text{Co}_N$ kommt eine Schulter bei 1592 cm^{-1} dazu, die ebenfalls einzähnigen Nitrato-Spezies zugeordnet wird.¹¹⁹ Die Transmission-IR-Spektren zeigen für diese beiden Katalysatoren auch gleiche Bandenlagen, wobei die Banden von $2,81\text{Co}_N$ intensiver sind was durch den höheren Cobalt-Gehalt begründet werden kann. Die Bande aus den DRIFT-Spektren bei 1560 cm^{-1} ist für die höherbeladenen Proben aus Cobalt(II)-Acetat-Precursoren $3,19\text{Co}_A$ und $4,89\text{Co}_A$ zu höheren Wellenzahlen 1569 bzw. 1580 cm^{-1} verschoben. Durch TEM- und TPR-Untersuchungen wurde für diese Proben festgestellt, dass sich durch Dealuminierung Phyllosilikate an der

äußeren Oberfläche gebildet haben (vergleiche Abschnitte 1.2.4 und 1.2.6),¹¹³ wo sich Co^{2+} auch in Form von Co_3O_4 angereichert hat. Es liegt somit nahe, dass es sich bei diesen Banden (1569 und 1580 cm^{-1}) um einzähnige Nitrato-Spezies an Co^{2+} -Zentren in Co_3O_4 adsorbiert handelt. In den Transmission-IR-Spektren zeigen diese beiden Proben einen deutlichen Anteil an adsorbierten NO_2 (Bande bei 1628 cm^{-1}). Dies steht im Zusammenhang mit ihrer vergleichsweise hohen Selektivität zu NO_2 (vergleiche Abschnitt 2.1). Das Verhältnis der Co^{3+} -NO-Banden bei 1933 cm^{-1} zu den Co^{2+} - $(\text{NO})_2$ -Banden bei 1892 bzw. 1805 cm^{-1} im Transmission-IR-Spektrum verdeutlicht wiederum, dass NO die Katalysatoren $3,19\text{Co}_A$ und $4,89\text{Co}_A$ besser reduziert (vergleiche Abschnitt 1.2.5). Im Gegensatz dazu sind die Co^{3+} -NO-Banden von $2,44\text{Co}_N$ und $2,84\text{Co}_N$ im DRIFT-Spektrum intensiver. Eine schnellere Oxidation des NO führt also zu einer vermehrten Bildung von NO_2 , das wegen der Bildung an der Oberfläche leicht desorbiert, weshalb eine weitergehende Reaktion zu NO_y -Spezies gehindert ist. Dies heißt auch im Umkehrschluss, dass bei den anderen Katalysatoren die NO_y -Spezies wahrscheinlich in den Kanälen des Zeolithen an Co^{2+} adsorbiert vorliegen.

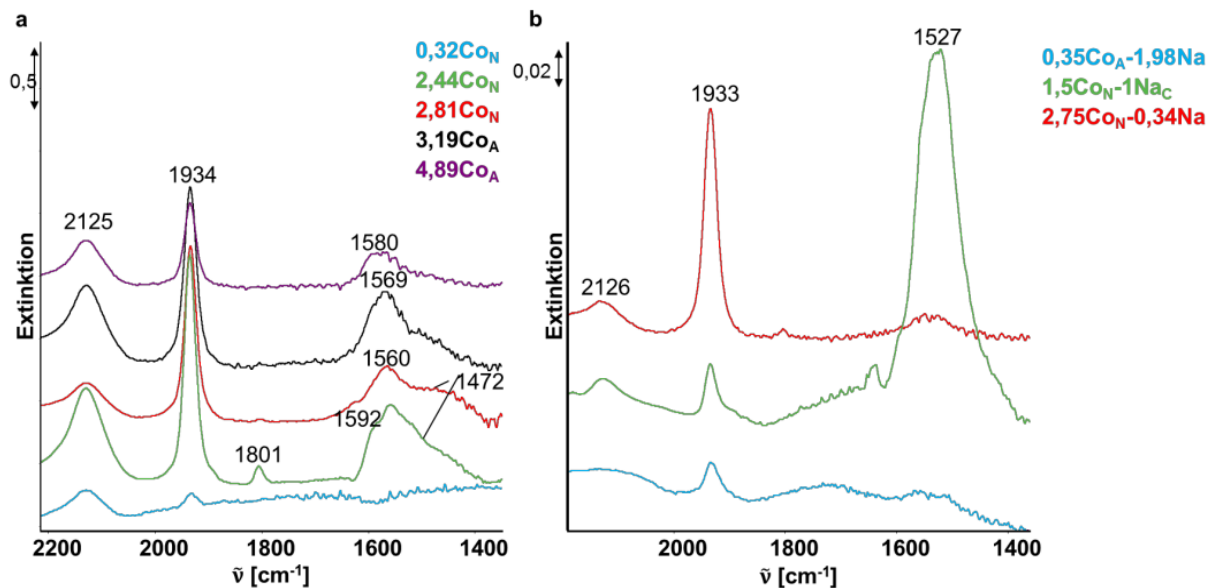


Abbildung 40: DRIFT-Spektren ausgewählter Katalysatoren nach 30 min NO/O_2 Adsorption bei 350 °C ; 2000 ppm $\text{NO}/2\text{ Vol}\%$ O_2/He , 30 ml/min; a) Proben basierend auf NH_4 -ZSM-5; b) Proben basierend auf Na -ZSM-5.

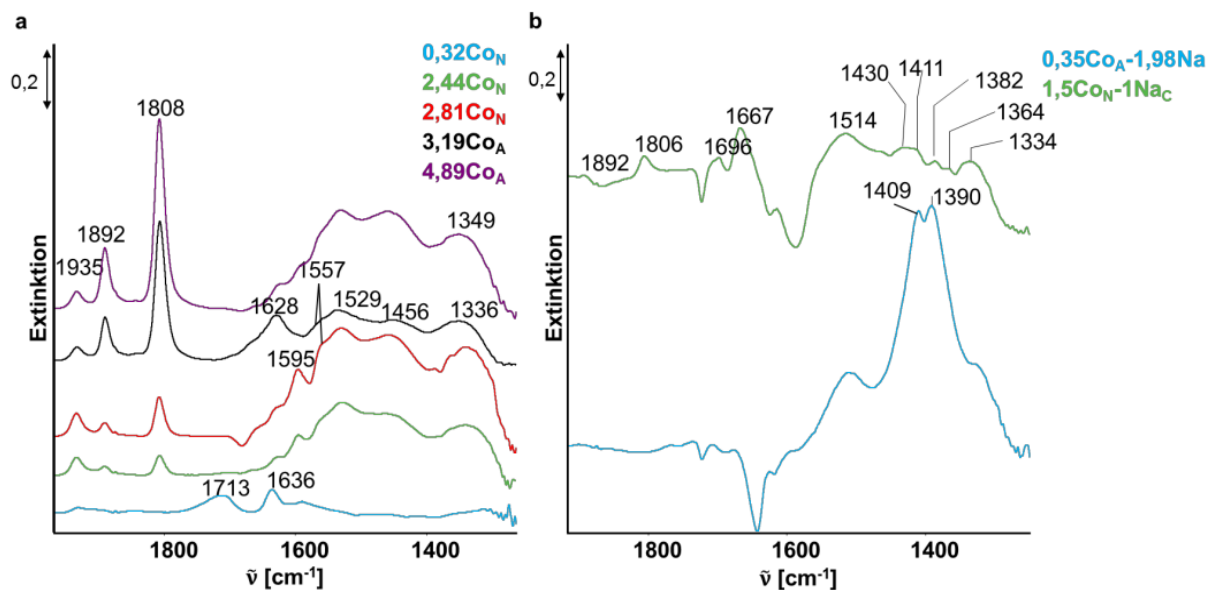


Abbildung 41: Transmission-IR-Spektren ausgewählter Katalysatoren nach 30 min NO/O₂ Adsorption bei 350 °C in Hochtemperaturmetallzelle; 2000 ppm NO/2 Vol% O₂/ He, 30 ml/min; a) Proben basierend auf NH₄-ZSM-5; b) Proben basierend auf Na-ZSM-5.

Für 0,32Co_N konnte nur adsorbiertes NO₂ (Bande bei 1636 cm⁻¹) und eine Bande bei 1713 cm⁻¹ gefunden werden, welche N₂O₄ zugeordnet wird.¹¹⁹ Das DRIFT-Spektrum zeigt eine intensive NO⁺-Bande bei 2125 cm⁻¹. Da das NO⁺ aus Brønsted-aziden-Zentren entsteht,¹²¹ korreliert die Intensität der Bande mit der Brønsted-Azidität.

Proben, die auf Na-ZSM-5 basieren, zeigen gar keine Co³⁺-NO-Banden im Transmission-FTIR-Spektrum, während sie im DRIFT-Spektrum verhältnismäßig schwach sind. Nur 2,75Co_N-0,34Na mit dem höchsten Cobalt-Gehalt zeigt eine ausgeprägte Bande, dafür aber kaum NO_y-Bildung mit einer schwachen Bande bei 1527 cm⁻¹. Bei 1,5Co_N-1Na_C bildet diese sich intensiv aus und wird einzähnigen Nitrito-Verbindungen zugeordnet.^{119,144} Diese müssen aber wegen des großen Unterschieds in den Wellenzahlen andere Adsorbate als jene von 2,44Co_N oder 2,81Co_N sein, zum Beispiel Na-Nitrito-Spezies oder, wie von Szanyi et al. vorgeschlagen, N₂O₃.²²⁴ Leider ergaben NO/O₂-Adsorptionen an 0Co, 0Co-2,37Na und 0Co-2,26Na_C keine aufschlussreichen Informationen (nicht dargestellt). Während das DRIFT-Spektrum von 0,35Co_A-1,98Na keine Adsorbate zeigt, werden durch Transmission-IR-Spektroskopie deutliche Banden bei 1409 und 1390 cm⁻¹ detektiert, welche ionischem NaNO₃ zugeordnet werden.¹¹⁹ Diese Banden lassen sich auch leicht verschoben im Spektrum von 1,5Co_N-1Na_C bei 1411 und 1382 cm⁻¹ finden. Alle Nitrate- und Nitrito-Spezies von 1,5Co_N-1Na_C unterscheiden sich von den Proben, die auf NH₄-ZSM-5 basieren.

Während sich bei allen Katalysatoren Cobalt-Nitrosyle in verschiedenem Maße ausbilden, verläuft die NO_y-Bildung sehr unterschiedlich. So konnte im vorangegangenen Abschnitt gezeigt werden, dass aktive Katalysatoren einzähnige Nitrate- und Nitrito-Spezies aus Co²⁺-Dinitrosylen an Co-Oxid-Clustern

ausbilden. Katalysatoren, die Phyllosilikate tragen, bilden dagegen vermehrt adsorbiertes NO_2 . An Co-Na-ZSM-5 werden andere NO_y -Spezies gebildet als an auf NH_4 -ZSM-5 basierenden Proben.

Viele Autoren vermuten hinter den NO_y -Spezies die aktive N-Spezies in der CH_4 -SCR.^{21,41,56,73,104,225} Wie Methan auf einen Katalysator mit NO_y -Spezies wirkt, soll im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

3.2.2 Wechselwirkung mit Methan

Zunächst sollte der Einfluss von Methan auf den frischen Co-ZSM-5-Katalysator untersucht werden. Dabei konnten im DRIFT-Spektrum keine Adsorbate (nur das CH_4 -Gasphasenspektrum mit Maximum bei 3015 cm^{-1}) und im UV-vis-Spektrum keine Veränderung der Co^{3+} -Bande bei 355 nm nachgewiesen werden (nicht dargestellt). Da Methan bei dieser geringen Temperatur von 350 °C schwer zu aktivieren ist¹³, liegt die Vermutung nahe, dass es auf den Redoxzustand der Cobalt-Zentren keinen Einfluss hat. Dies wird auch aus einem Versuch ersichtlich, bei dem die Intensität der Cobalt-Nitrosyl-Banden im DRIFT-Spektrum vor und nach CH_4 -Behandlung bei 350 °C nach 20-minütiger NO -Adsorption bei RT verglichen wurden (Abbildung 42a). Co^{3+} -Nitrosyle mit der Bande bei 1940 cm^{-1} nehmen nach der Behandlung mit Methan ab, wobei sich die Co^{2+} - $(\text{NO})_2$ -Banden (1896 und 1814 cm^{-1}) nicht verändern. Da eine Reduktion von Co^{3+} zu Co^0 durch Methan sehr unwahrscheinlich ist, und bei einer Reduktion zu Co^{2+} die Banden bei 1896 und 1814 cm^{-1} intensiver werden müssten, kann davon ausgegangen werden, dass Co^{3+} durch Methan nicht reduziert wird und die leichte Veränderung der Bande bei 1940 cm^{-1} experimentell bedingt ist. In einem weiteren Experiment wurde $2,81\text{Co}_N$ temperaturprogrammiert in Methan aufgeheizt (TG-DSC-MS) und der Emissionsgasstrom auf CH_4 und CO_2 untersucht (ähnlich der TPR, Abbildung 42b). Dadurch konnte beobachtet werden, dass Methan erst oberhalb von 700 °C oxidiert wird, was bedeutet, dass Methan im relevanten Temperaturbereich von 300 - 600 °C keinen Einfluss auf den Redoxzustand des Katalysators hat.

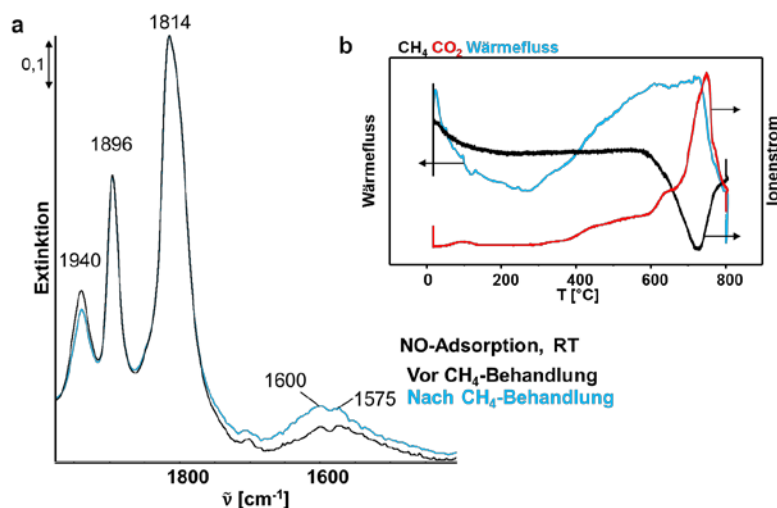


Abbildung 42: Reduzierbarkeit von $2,81\text{Co}_\text{N}$ durch Methan; a) DRIFT-Spektren nach 20 min NO -Adsorption bei RT vor (schwarz) und nach (blau) Behandlung mit CH_4 bei $350\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2000 ppm NO , He; 2000 ppm CH_4 , He; b) DSC-MS-Profile bei Behandlung mit CH_4 , mit CH_4 ($m/z=16$) und CO_2 ($m/z=44$).

Deshalb wurde die Wechselwirkung von Methan und einem mit NO_y -Spezies beladenen Katalysator (nach NO/O_2 -Voradsorption) untersucht. Nachdem durch He-Spülung die instabilen Adsorbate (Nitrosyle und NO^+) entfernt wurden, wurden 2000 ppm CH_4/He eingeleitet. Die zugehörigen Spektren und Massenspuren sind in Abbildung 43 dargestellt. Aus den Massenspuren ist ersichtlich, dass erst mit CH_4 N_2 und CO_2 entstehen. Also wirkt CH_4 in der Gesamtreaktion der CH_4 -SCR als Reduktionsmittel. N_2 entsteht auch ohne gasförmiges NO , was im Gegensatz zu den Ergebnissen von Montanari et al.¹⁰⁴ steht, die N_2 nur bei vollständigem SCR-Strom mit gasförmigem NO nachweisen konnten. Die stabilsten Spezies auf der Oberfläche nach der NO/O_2 -Adsorption sind ads. NO_2 und NO_y . Wenn Methan eingeleitet wird, ist eine deutliche Abnahme der NO_y -Banden zu beobachten. Gleichzeitig entsteht Stickstoff (MS), was darauf schließen lässt, dass Methan mit den NO_y -Spezies reagiert. Zuerst erfolgt dabei die Abnahme der einzähnigen Nitrito-Spezies (Bande bei 1472 cm^{-1}), dann die der einzähnigen Nitrato-Spezies (Bande bei 1560 cm^{-1}). Gleichzeitig entsteht eine Bande bei 1630 cm^{-1} , die der Deformationsschwingung von Wasser zuzuordnen ist. Zeolithe adsorbieren Wasser sehr stark. Bei den bei der gewählten Temperatur von $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ geringen Umsätzen wird sämtliches produziertes Wasser adsorbiert und ist darum nicht im Emissionsgasstrom mittels Massenspektrometrie zu detektieren. Nach 20-minütiger Methan-Dosierung bleibt neben der Wasser-Bande eine Schulter bei 1574 cm^{-1} übrig, welche zweizähnigen Nitrato-Spezies zugewiesen wird.¹¹⁹ TPD-Studien von Sadykov et al. zeigten ebenfalls, dass zweizählige Nitrato-Spezies am stabilsten sind,⁴⁵ sodass eine Reaktion von zweizähligen Nitrato-Spezies und Methan ausgeschlossen werden kann. Interessant ist die Entwicklung von NO_2 , die ebenfalls augenblicklich mit der CH_4 -

Einleitung wiedereinsetzt. Sie kann aus dem „Wegspülen“ von instabilen einzähnigen Nitrato-Spezies folgen, wie Sadykov et al. aus TPD-Studien schlussfolgern.⁴⁵

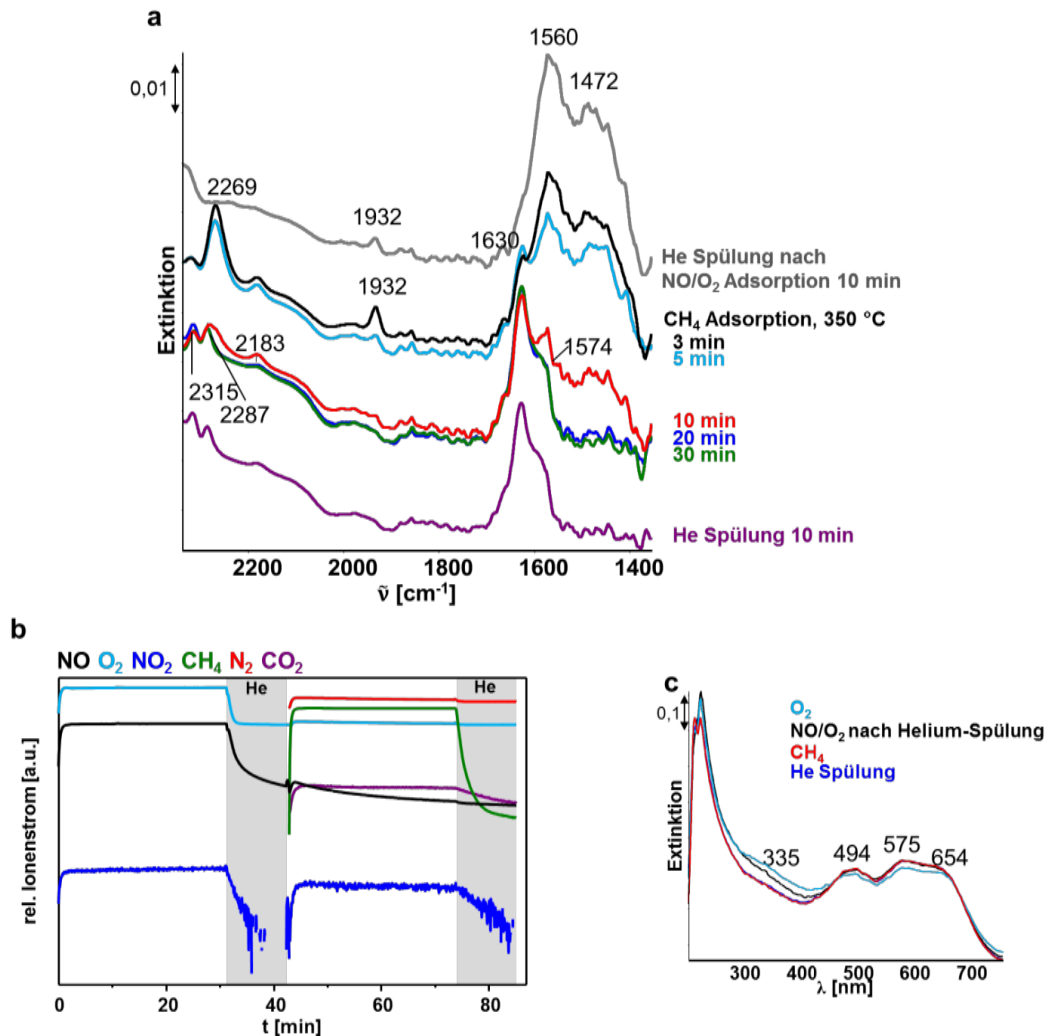


Abbildung 43: Zeitliche Veränderungen während CH_4 -Adsorption an $2,81\text{Co}_\text{N}$ bei 350 °C mit anschließender Helium-Spülung; a) DRIFT-Spektren mit Spektrum von He-Spülung nach NO/O_2 -Adsorption zum Vergleich; b) Massenspektren während NO/O_2 - und CH_4 -Adsorption mit NO ($m/z = 30$), O_2 ($m/z = 32$), NO_2 ($m/z = 46$), CH_4 ($m/z = 15$), N_2 ($m/z = 28$), CO_2 ($m/z = 44$) mit Ne als interner Standard; c) UV-vis-Spektren mit Spektren nach O_2 -Vorbehandlung und von He-Spülung nach NO/O_2 -Adsorption zum Vergleich; $2000\text{ ppm CH}_4/\text{He}$, 30 ml/min .

In den ersten fünf Minuten der CH_4 -Behandlung bildet sich eine deutliche Bande bei 2269 cm^{-1} aus. Isocyanate an Aluminium-Zentren des Zeolith-Gitters zeigen eine Bande bei 2260 cm^{-1} .^{119,153,86,152,226} Allerdings ist fraglich, ob Isocyanate direkt an Aluminium-Zentren koordinieren können, da diese als $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder mit Sauerstoff umgeben sind. Dass die Bande in Abbildung 43a bei leicht höheren Wellenzahlen von 2269 cm^{-1} auftritt, lässt darauf schließen, dass die Isocyanate sich nur in räumlicher

Nähe zum Aluminium befinden. Der Einfachheit halber soll aber auch diese Bande bei 2269 cm^{-1} im Folgenden als Al^{3+} -NCO beschrieben werden. Sie weicht schnell Banden bei 2287 und 2315 cm^{-1} , welche durch Lonyi et al. und Park et al. Silizium-Isocyanat (2287 cm^{-1}) bzw. Nitrilen (2315 cm^{-1})^{119,152} zugeordnet wurden. Eine weitere Bande bei 2935 cm^{-1} (nicht dargestellt), die erst nach Helium-Spülung sichtbar wird, zeigt, dass es sich dabei um aliphatische Nitrile handelt.⁸⁶ Zusätzlich entsteht eine Bande bei 2183 cm^{-1} , die für Co^{2+} -Nitrile steht.^{45,151} Es handelt sich dabei um sehr stabile Spezies, da die zugehörigen Banden selbst nach Helium-Spülung vorhanden sind.

Im UV-vis-Spektrum (Abbildung 43c) ist zu sehen, dass unter Methaneinwirkung die Bande bei 335 nm , welche Co^{3+} in oxidischen Verbindungen zugeordnet wird¹³², weiter abnimmt. Dagegen ändert sich das Co^{2+} -Triplet durch Methan nicht, weshalb eine Reduktion des Cobalts durch Methan ausgeschlossen werden kann. Der Unterschied der 335 nm -Bande zwischen dem NO/O_2 - und dem CH_4 -Spektrum stammt höchstwahrscheinlich eher aus den adsorbierten NO_y -Spezies. Die Adsorbate verändern das Spektrum im CT-Bereich, wodurch eine höhere Gesamtabsorption folgt. Dies wurde auch auf mit Cobalt imprägnierten Al_2O_3 -Proben von Ataloglou et al.²²⁷ und van de Water et al.²⁰⁶ beobachtet. Ionisches Nitrat hat demnach ein UV-vis-Maximum bei 300 nm . So zeigt auch das UV-vis-Spektrum, dass Methan die NO_y -Spezies reduziert, was zur Abnahme der Bande bei 335 nm führt.

Aus den Ergebnissen der DRIFTS kann geschlossen werden, dass nur bestimmte NO_y -Spezies, vornehmlich einzähnige Nitrito- und Nitrato-Spezies, mit Methan zu Stickstoff und Kohlenstoffdioxid reagieren. Die lediglich im Gasphasenspektrum auftretenden CH-Schwingungen während der Einleitung von CH_4 lassen darauf schließen, dass Methan nicht selbst adsorbiert wird und es sich um einen Eley-Rideal-Mechanismus¹⁹¹ handelt, demzufolge gasförmiges Methan die adsorbierten NO_y -Spezies höchstwahrscheinlich zu Nitromethan reduziert.

Die Adsorptionen und der Zerfall von CH_3NO_2 auf Co-ZSM-5 wurde von Beloshapkin et al. und Park et al.^{152,153} untersucht. Dabei wurden adsorbierte Isocyanate und Nitrile als Zerfallsprodukte durch *in situ*-IR-Spektroskopie gefunden, die auch im Rahmen dieser Arbeit detektiert wurden. Cant et al. wiesen durch GC-Experimente nach, dass HNCO das Intermediat der CH_4 -SCR ist.^{154,161} Aus Abbildung 43a ist ersichtlich, dass die Al^{3+} -NCO-Bande über die Zeit verschwindet. Lobree et al. geben aber an, dass Cobalt-Nitril (2183 cm^{-1}) die aktive Spezies ist. Allerdings wurde in sauerstofffreier Atmosphäre gearbeitet.¹⁵¹ Da die Banden bei 2183 , 2287 und 2315 cm^{-1} die Helium-Spülung überstehen, werden die zugehörigen Spezies (2183 cm^{-1} , 2315 cm^{-1} : Nitrile, 2287 cm^{-1} : Si-NCO) höchstwahrscheinlich unreaktive Adsorbate, sogenannte „Spectator“-Spezies, sein. So stellt sich die Frage nach der Rolle des Al^{3+} -NCO. Vielfach wurde diese Spezies als mögliches Intermediat diskutiert^{21,104}, es ist aber nach unserem Wissen noch nicht gelungen, dies unter Reaktionsbedingungen in Sauerstoffanwesenheit spektroskopisch nachzuweisen.

Um die Funktion von $\text{Al}^{3+}\text{-NCO}$ zu untersuchen, wurden *operando*-Isotopenaustausch-DRIFTS-MS-Experimente in Anwesenheit von Sauerstoff durchgeführt. Dabei wurde die Änderung der Bandenlage durch einen Isotopenaustausch genutzt. Da die reduzierte Masse zunimmt, muss weniger Energie aufgewendet werden, um die Bindung anzuregen, wodurch eine Bandenverschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen stattfindet. Durch Wechsel des Feeds auf das isotopenhaltige Gas kann ein reaktives Intermediat vom Spectator unterschieden werden. Im ersten Fall (reaktives Intermediat) entsteht im IR-Spektrum eine neue Bande bei niedrigeren Wellenzahlen unter Verschwinden der ursprünglichen Bande, während im zweiten Fall (Spectator) die ursprüngliche Bande signifikant langsamer durch Spüleffekte abnimmt. Ein weiteres Indiz wird durch die Kopplung zur Massenspektrometrie geschaffen.^{50,183} Wenn es sich um ein Intermediat handelt, sollte die erste Bande mindestens genauso schnell verschwinden, wie das Isotopenprodukt entsteht. Durch einen Vergleich zum internen Standard im Emissionsgas, welcher nicht an der Reaktion beteiligt ist, kann die stabile Bildung des Isotopenprodukts nachvollzogen werden. Bei solchen Experimenten ist es von Nöten, den Gesamtfeed (2000 ppm NO/2000 ppm $\text{CH}_4/2$ Vol% O_2 , He) zu untersuchen, um auszuschließen, dass Banden nur wegen fehlendem Edukt verschwinden und um einen stationären Zustand zu erreichen. In Abbildung 44 sind die DRIFT-Spektren bei der Einleitung des Gesamtfeeds dargestellt.

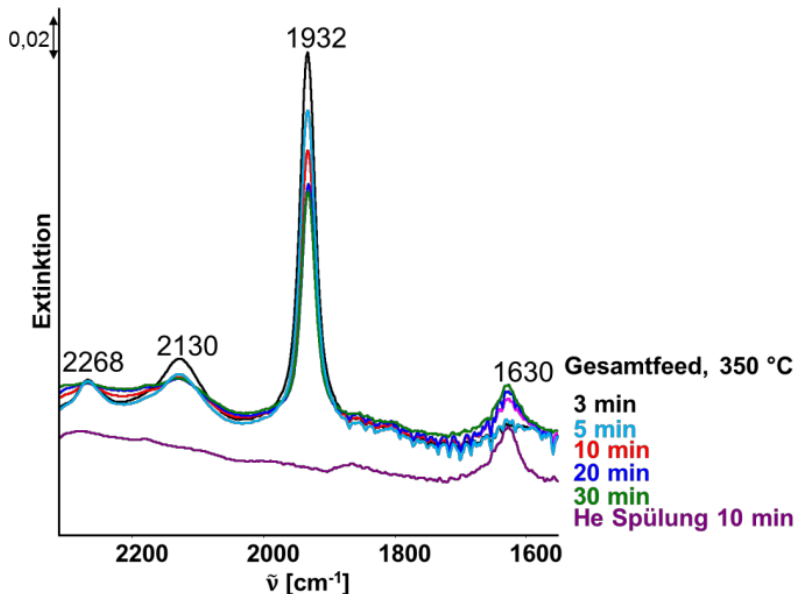


Abbildung 44: DRIFT-Spektren der zeitlichen Veränderung von $2,84\text{Co}_\text{N}$ bei Einleitung des gesamten Feeds bei 350 °C mit anschließender Helium-Spülung; Feed: 2000 ppm NO/2000 ppm $\text{CH}_4/2$ Vol% O_2 , He.

Bei dieser Durchführung ist es nicht möglich, NO_y -Spezies nachzuweisen, da diese zu schnell abreagieren. Aber man sieht den allmählichen Anstieg der Wasser-Bande bei 1630 cm^{-1} und das Verschwinden der $\text{Co}^{3+}\text{-NO}$ -Bande bei 1932 cm^{-1} . Die Bande bei 2130 cm^{-1} , die NO^+ zugewiesen wird,

erreicht nach 5 min einen stabilen Wert, was zeigt, dass NO^+ , welches aus der Reaktion von NO und Brønsted-aziden Zentren entsteht¹²¹, nicht Teil der Reaktion ist. Auch die Entstehung von Al^{3+} -NCO-Adsorbaten bei 2268 cm^{-1} konnte nachgewiesen werden. Die Bande verschwindet bereits nach 20 min vollständig, was ein Isotopenaustausch-Experiment schwierig macht. Um möglichst intensive Banden zu bilden, wurde bei einer höheren Gaskonzentration gearbeitet und bereits nach 15 min auf den $^{13}\text{CH}_4$ -haltigen Feed (1 Vol% $^{13}\text{CH}_4$ in He) umgeschaltet. In Abbildung 45 sind die zugehörigen DRIFT-Spektren und Massenspuren gezeigt.

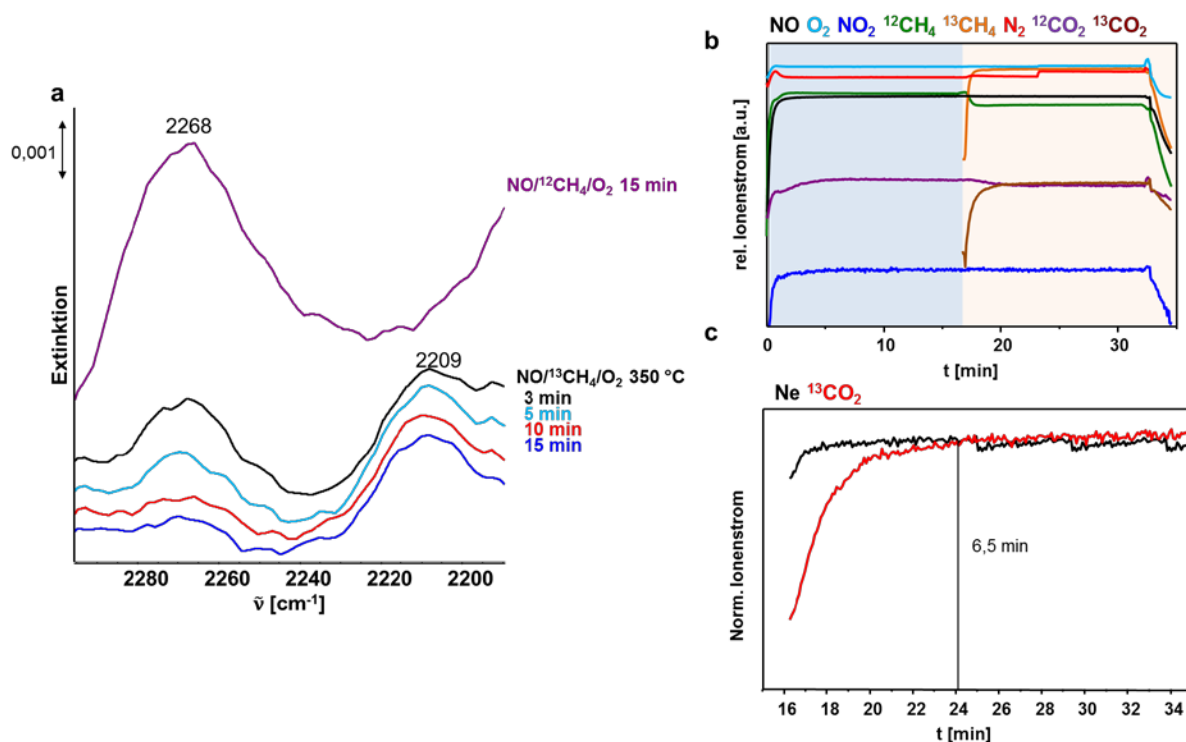


Abbildung 45: Isotopenaustausch-Experiment mit $2,84\text{Co}_\text{N}$ bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ mit Umschalten von $4000 \text{ ppm NO}/5000 \text{ ppm } ^{12}\text{CH}_4/ 2 \text{ Vol\% O}_2$, zu $4000 \text{ ppm NO}/1 \text{ Vol\% } ^{13}\text{CH}_4/ 2 \text{ Vol\% O}_2$, He nach 15 min; a) DRIFT-Spektren; b) Massenspuren NO ($m/z = 30$), O₂ ($m/z = 32$), NO₂ ($m/z = 46$), ¹²CH₄ ($m/z = 15$), N₂ ($m/z = 28$), ¹²CO₂ ($m/z = 44$), ¹³CH₄ ($m/z = 16$) und ¹³CO₂ ($m/z = 45$) mit Ne als interner Standard, blaufarbener Hintergrund: Feed mit ¹²CH₄, beigefarbener Hintergrund: Feed mit ¹³CH₄; c) Normierter Ionenstrom von Ne und ¹³CO₂ ab 16 min.

In den DRIFT-Spektren ist zu sehen, dass beim Umschalten auf den $^{13}\text{CH}_4$ -haltigen Strom die Al^{3+} -N¹²CO Bande bei 2268 cm^{-1} verschwindet und eine Bande bei 2209 cm^{-1} entsteht. In vorhergehenden Experimenten, bei denen $^{13}\text{CH}_4$ mit einem Katalysator nach NO/O₂-Voradsorption wechselwirkte, wurde bestätigt, dass diese Bande Al^{3+} -N¹³CO zuzuordnen ist (nicht dargestellt). Nach 5 min ist die Al^{3+} -N¹²CO Bande so gut wie verschwunden, während sich Al^{3+} -N¹³CO ausbildet. Die Massenspuren in Abbildung 45b verdeutlichen, dass beim Umschalten auf den $^{13}\text{CH}_4$ -haltigen Strom ¹³CO₂ gebildet wird. Beim Vergleich der Massenspur von ¹³CO₂ und dem Standard Neon zeigt sich, dass ¹³CO₂ erst nach 6,5 min

einen stabilen Wert zeigt (Abbildung 45c) und damit langsamer gebildet wird als die Bande von $\text{Al}^{3+}\text{-N}^{12}\text{CO}$ (2268 cm^{-1}) verschwindet. Somit konnte erfolgreich nachgewiesen werden, dass es sich bei $\text{Al}^{3+}\text{-NCO}$ um ein reaktives Intermediat handelt, das aus der Reduktion von NO_y -Spezies durch Methan folgt.

Da im letzten Abschnitt festgestellt wurde, dass Methan keinen Einfluss auf den Redoxzustand des Cobalts hat, sollte ein Vergleich unter den Katalysatoren zu einem ähnlichen Bild bei der Isocyanat-Bildung und der Reduktion der NO_y -Spezies führen. In Abbildung 46 sind die DRIFT-Spektren vergleichend dargestellt. Abbildung 46a beschreibt dabei die Bildung der $\text{Al}^{3+}\text{-NCO}$ -Bande bei 2269 cm^{-1} für ausgewählte Katalysatoren. Zur besseren Anschaulichkeit wurden normierte Spektren dargestellt, um die Bandenlage zu erkennen. Abbildung 46b stellt die Reduktion der NO_y -Spezies nach 20 Minuten dar.

Alle Katalysatoren außer $1,5\text{Co}_\text{N}\text{-1Na}_\text{C}$ bilden die Bande bei 2269 cm^{-1} nach 5 min aus. Die Katalysatoren auf $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ -Basis verhalten sich wie die $2,81\text{Co}_\text{N}$. Nach den dargestellten 20 min sind die Nitrito-Spezies (Bande bei 1472 cm^{-1}) nahezu aufgebraucht, wobei gleichzeitig die Bildung der Wasser-Bande bei 1630 cm^{-1} zu beobachten ist. Die Bande bei 1574 cm^{-1} , die stabilen zweizähligen Nitrate-Spezies zugewiesen wird¹¹⁹, bleibt auch hier bestehen. Bei $3,19\text{Co}_\text{A}$ und $4,89\text{Co}_\text{A}$ ist diese aber sehr schwach. Da Cobalt in den Phyllosilikate angereichert vorliegt, haben sich die NO_y -Spezies und ads. NO_2 vornehmlich an der äußeren Oberfläche gebildet und werden so vom CH_4 -Strom eher in Form von gasförmigen NO_2 weggespült als reduziert. Dies wird durch die erhöhte NO_2 -Selektivität dieser Katalysatoren widerspiegelt (vergleiche Kapitel 2.1). Aus den Wasserbanden kann eine direkte Korrelation zur Selektivität zu Stickstoff gezogen werden. So bildet sich bei $2,81\text{Co}_\text{N}$ die intensivste Bande, während $4,89\text{Co}_\text{A}$ kaum eine Wasserbildung zeigt. Der Katalysator $1,5\text{Co}_\text{N}\text{-1Na}_\text{C}$ zeichnet sich durch einen schlechteren NO -Umsatz und vor allem eine verminderte Stickstoff-Selektivität aus (vergleiche Kapitel 2.1). So entsteht bei diesem Katalysator auch kein $\text{Al}^{3+}\text{-NCO}$. Bei der Betrachtung seiner NO_y -Reduktion fällt auf, dass die Bande bei 1527 cm^{-1} , welche ionischem NaNO_3 zugeordnet wurde (vergleiche, Abschnitt 3.2.1 und Abbildung 40), zu 1510 cm^{-1} verschoben wird. Im Gegensatz dazu verschwindet bei $2,75\text{Co}_\text{N}\text{-0,34Na}$ die Bande bei 1530 cm^{-1} komplett unter Bildung der Wasser-Bande bei 1630 cm^{-1} . Darum wird vermutet, dass es sich bei der Bande bei 1510 cm^{-1} um eine andere Na-NO_y -Spezies handelt als ionisches NaNO_3 . Nichtsdestoweniger scheinen weder NaNO_3 noch Na-NO_y -Spezies aktiv für die Methan-Aktivierung zu sein, weshalb kein $\text{Al}^{3+}\text{-NCO}$ entsteht und $1,5\text{Co}_\text{N}\text{-1Na}_\text{C}$ weniger aktiv für die $\text{CH}_4\text{-SCR}$ ist.

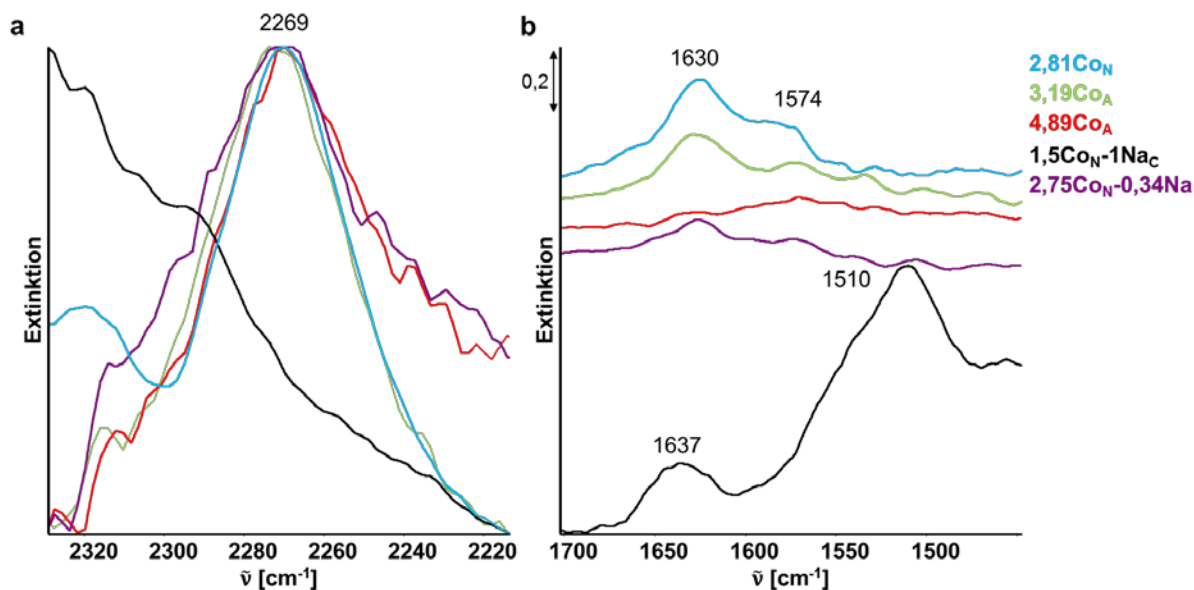


Abbildung 46: DRIFT-Spektren nach Einleitung von CH_4 bei ausgewählten Katalysatoren bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ nach 30 min NO/O_2 Adsorption mit anschließender 10 min He-Spülung; 2000 ppm CH_4 , He; a) normierte Spektren der Al^{3+} -NCO-Bande bei 2269 cm^{-1} nach 5 min CH_4 -Einleitung; b) Reduktion der NO_y -Spezies nach 20 min CH_4 -Einleitung.

Im letzten Kapitel 3.2.2 konnte gezeigt werden, dass Methan zwar benötigt wird, um Stickstoff zu produzieren, aber nicht den Redoxzustand des Katalysators beeinflusst. In einem Eley-Rideal-Mechanismus reagiert es mit einzähnigen adsorbierten Nitrito- und Nitrato-Spezies, die in den Kanälen an Co-Oxid-Clustern gebildet werden, vermutlich zu Nitromethan. Dieses zerfällt zu Isocyanaten und Nitrilen. Es konnte zum ersten Mal durch Isotopenaustausch-Experimente in sauerstoffhaltiger Atmosphäre gezeigt werden, dass Al^{3+} -NCO das reaktive C–N-Intermediat ist.

3.3 Stickstoff-Bildung

Die Literatur zur Stickstoffbildung in der HC-SCR ist widersprüchlich.²²⁸ Die Autoren sind sich einig, dass N_2 aus der Synproportionierung von zwei stickstoffhaltigen Verbindungen entsteht. Cant et al. wiesen eine NH_3 -Bildung aus Nitromethan über HNCO nach. NH_3 reagiert dann mit NO zu N_2 .^{156,161} Da keine NH-Banden im IR-Spektrum und kein NH_3 -Signal im Massenspektrum detektiert wurden, wurde im Rahmen dieser Arbeit abgeleitet, dass die Stickstoffbildung nicht über Ammoniak läuft. Da sie Stickstoff bei *operando*-IR-Messungen nur bei vollem SCR-Feed nachweisen konnten, schlossen auch Montanari et al., dass er aus einer Reaktion von gasförmigen NO und Isocyanat-Spezies entsteht.¹⁰⁴ In den *operando*-Studien dieser Arbeit war Stickstoff auch nachweisbar, wenn Methan nur mit NO_y -Spezies reagiert, weshalb ausgeschlossen wurde, dass gasförmiges NO für die Stickstoffbildung benötigt wird (vergleiche Abschnitt 3.2.2). Lonyi et al. vermuteten, dass NO^+ das Oxidationsmittel für das C–N-Intermediat ist.²¹

Dies wurde bereits während dieser Arbeit ausgeschlossen, da sich die NO^+ -Bande im IR-Spektrum nicht verändert (vergleiche Abschnitt 3.2.2).

Allerdings kann Stickstoff nicht nur aus den NO_y -Spezies (Oxidationsstufe +5 bzw. +3) entstehen, da keine Reduktion zur Oxidationsstufe 0 stattfinden kann. Mit den Isocyanaten (Oxidationsstufe -3), die in Abschnitt 3.2.2 als aktives Intermediat identifiziert wurden, sind aber stickstoffhaltige Adsorbate auf der Oberfläche vorhanden, mit denen die verbliebenen NO_y -Spezies reduziert werden können.^{229,230} Da dies nicht durch die *operando*-spektroskopischen Methoden überprüft werden konnte, wurde $2,81\text{Co}_\text{N}$ mit $\text{Na}^{15}\text{NO}_3$ und NaOCN imprägniert. So wurden die Adsorbate (NO_y -Spezies und Isocyanate) nach der CH_4 -Behandlung simuliert, um eine mögliche Reaktion zu Stickstoff nachvollziehen zu können. Die Probe wurde in Helium temperaturprogrammiert aufgeheizt und die Masseänderung, der Wärmefluss und die Massenspuren durch TG-DSC-MS verfolgt. Durch die Verwendung von isotopenmarkiertem Nitrat konnte eine eindeutige Unterscheidung des $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ ($m/z = 29$) von eventuell entstehendem CO ($m/z = 28$) aber auch von $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ -Verunreinigungen ($m/z = 28$) getroffen werden. Zum Vergleich wurde auch 0Co imprägniert. Die TG-DSC-MS-Profile sind in Abbildung 47 dargestellt. Die Bildung von $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ bzw. CO konnte nicht nachgewiesen werden. Aber dafür ist eine deutliche Zunahme der Massenspur $m/z = 29$ begleitet von einem exothermen Effekt und einer starken Abnahme der Masse bei $288\text{ }^\circ\text{C}$ zu beobachten. Dies zeigt, dass durch die Reaktion von adsorbierten NO_y -Spezies und Isocyanat Stickstoff gebildet wird. Bei 0Co entsteht ebenfalls $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$. Dabei scheint es sich um einen zweistufigen Mechanismus zu handeln, da zwei Maxima bei 440 und $448\text{ }^\circ\text{C}$ vorliegen. Da diese Temperaturen deutlich höher sind als die $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ -Bildungstemperatur von $2,81\text{Co}_\text{N}$, kann davon ausgegangen werden, dass es sich auch bei der Stickstoffbildung um einen katalytischen Prozess handelt. Aus den UV-vis-Untersuchungen ist bekannt, dass Cobalt bei der Stickstoffbildung in der Oxidationsstufe +2 bleibt. Dies unterstreicht nochmals, dass sich NO_y -Spezies an Cobalt-Spezies bilden, denn sonst würde 0Co genau wie $2,81\text{Co}_\text{N}$ reagieren.

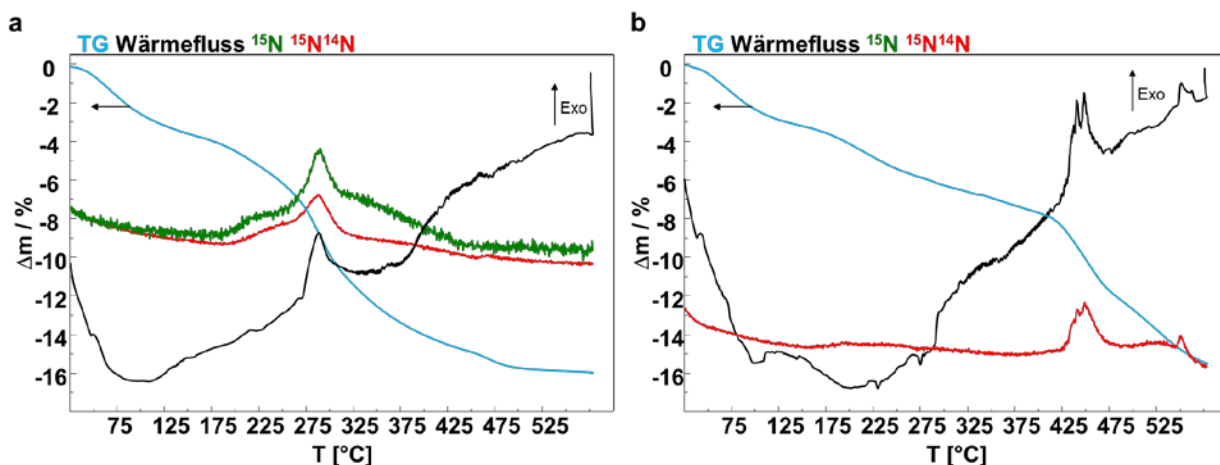
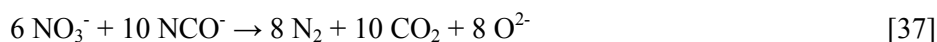
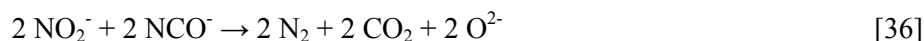


Abbildung 47: TG-DSC-MS-Profile von mit $\text{Na}^{15}\text{NO}_3$ und NaOCN imprägnierten Katalysatoren; a) $2,81\text{Co}_\text{N}$; b) 0Co_N ; Ausheizen in He 2 K/min (20 ml/min).

Aus derselben Redoxreaktion kann auch CO_2 entstehen (Reaktionen [36] und [37]), wobei die entstehenden O^{2-} -Spezies beispielsweise mit sauren Zentren wie Protonen unter Wasserbildung interagieren könnten.



3.4 Schließung des Katalysezyklus

Um NO zu NO_y -Spezies zu oxidieren, sind Co^{3+} -Zentren nötig, welche zu Co^{2+} reduziert werden. Zur Schließung des Katalysezyklus‘ muss also Co^{2+} zu Co^{3+} reoxidiert werden. Um dies zu überprüfen, wurden zyklische Experimente mittels gekoppelter *operando*-DRIFTS-UV-vis-MS durchgeführt: An eine Vorbehandlung mit 2 Vol% O_2/He schloss sich eine sequentielle Behandlung über jeweils 30 min mit NO/O_2 , gefolgt von CH_4 , dann nochmals NO/O_2 und nochmals CH_4 an. Dieser Zyklus wurde ein zweites Mal wiederholt. Daraus folgen die Bezeichnungen O_2I , NO/O_2 I.1, CH_4 I.1, NO/O_2 I.2, CH_4 I.2 für den ersten Zyklus I und O_2 II, NO/O_2 II.1, CH_4 II.1, NO/O_2 II.2, CH_4 II.2 für den zweiten Zyklus II. UV-vis-Experimente geben dabei den besten Aufschluss über Co^{3+} -Spezies. Abbildung 48 stellt die Entwicklung der Co^{3+} -Bande bei 335 nm und der Co^{2+} -Bande (Maximum bei 585 nm) von $2,81\text{Co}_\text{N}$ über die sequentielle Behandlung bei 350 °C dar.

Abbildung 48 zeigt, dass die Bande von Co^{3+} (335 nm) am intensivsten ist, wenn mit Sauerstoff vorbehandelt wurde. Dabei ist die Intensität der Co^{2+} -Bande (Maximum bei 585 nm) am geringsten. NO wird durch Co^{3+} oxidiert (Abnahme der Bande bei 335 nm, Zunahme der Bande bei 585 nm). Während die Co^{3+} -Bande bei CH_4 -Behandlung weiter abnimmt, so bleibt die Co^{2+} -Bande stabil. Sie ändert sich auch

dann nicht, wenn wieder NO und O₂ adsorbiert werden, obwohl die Co³⁺-Bande intensiver wird. Dies unterstreicht den Beitrag von NO_y-Spezies zum UV-vis-Spektrum (Maximum von ionischem Nitrat bei 300 nm, vergleiche Abschnitt 3.2).²⁰⁶ Dass die Bande bei 335 nm bei nochmaliger Sauerstoffbehandlung wieder erscheint, zeigt, dass es durch Sauerstoff möglich ist, Co²⁺ zu Co³⁺ zu reoxidieren. Die Bande des zweiten Zyklus ist sogar etwas intensiver. Der gesamte zweite Zyklus zeigt, dass der Prozess reproduzierbar ist und Co³⁺ der Ausgangspunkt des Katalysezyklus⁴ ist. Da Co³⁺ vornehmlich an Co-Oxid-Clustern gebildet werden, zeigt auch dieses Experiment, das Co-Oxid-Cluster die aktive Cobalt-Spezies der CH₄-SCR sind und die Reoxidation vermutlich der letzte Schritt eines Mars-van-Krevelen-Mechanismus ist (vergleiche Abschnitt 3.2.1, Abbildung 38). Die TPR-Ergebnisse verdeutlichen, dass diese einfacher zu reduzieren und zu oxidieren sind als Co²⁺ auf Austauschplätzen (vergleiche Abschnitt 1.2.4).

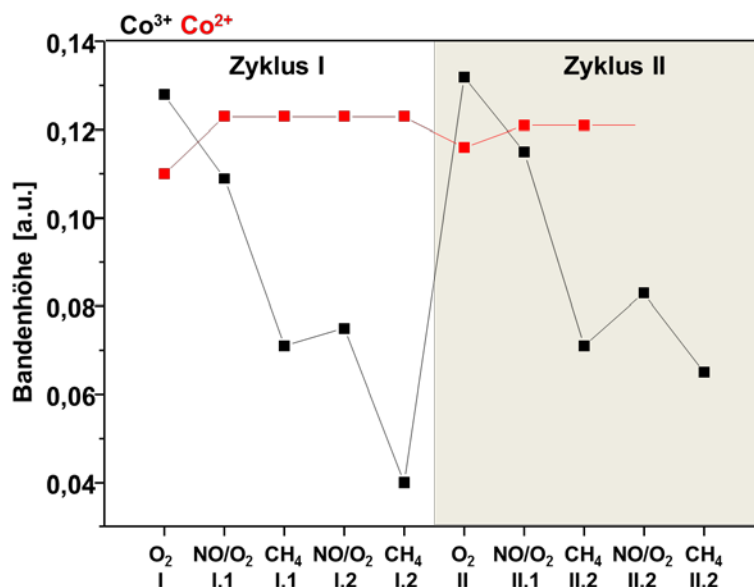


Abbildung 48: Bandenhöhen aus UV-vis-Spektren von ^{2,81}Co_N von Co³⁺-Bande (335 nm) und Co²⁺-Bande (585 nm) über Zyklus-Experiment jeweils nach He-Spülung.

Die zugehörigen DRIFT-Spektren sind in Abbildung 49 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Spektren nach der jeweiligen Sauerstoffvorbehandlung, also NO/O₂ I.1 und NO/O₂ II.1 bzw. CH₄ I.1 und CH₄ II.1 sehr ähnlich sind. Bei den NO/O₂-Behandlungen bilden sich adsorbiertes NO₂ (1624 cm⁻¹), einzähnige Nitrato-Spezies (1570 cm⁻¹) und einzähnige Nitrito-Spezies (1485 cm⁻¹) aus. Während die Nitrito-Spezies im zweiten Zyklus (NO/O₂ II.1 und II.2) weniger stark ausgeprägt sind, bilden die einzähnigen Nitrato-Spezies immer die intensivste Bande, was auf eine höhere Reaktivität der Nitrito-Spezies rückschließen lässt. Bei der ersten NO/O₂-Adsorption des zweiten Zyklus (NO/O₂ II.1) konnte kein adsorbiertes NO₂ mehr nachgewiesen werden.

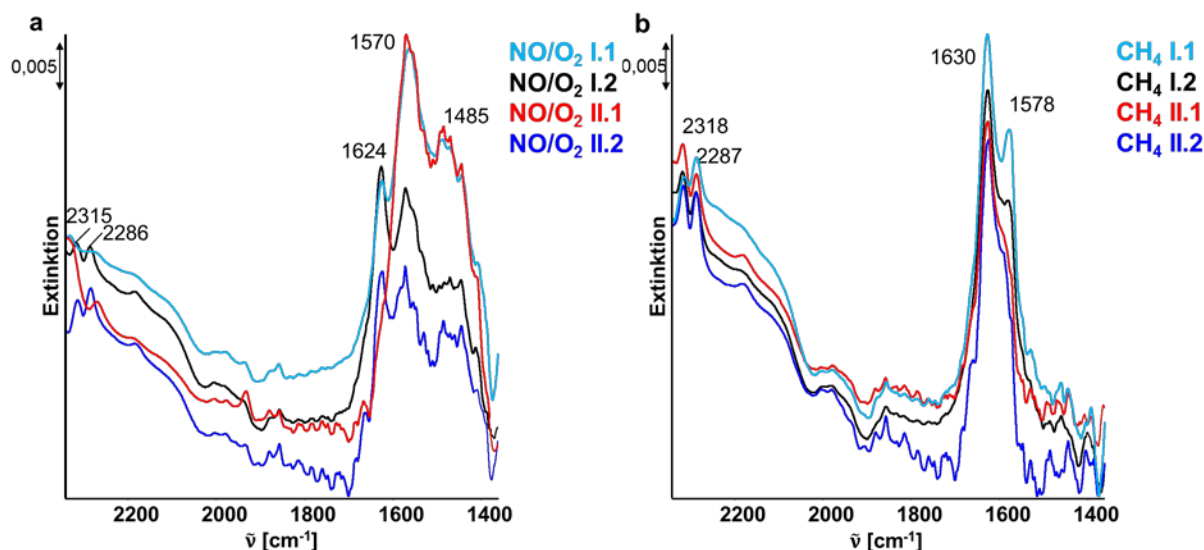


Abbildung 49: DRIFT-Spektren von $2,81\text{Co}_\text{N}$ bei 350 °C nach zwei Zyklen jeweils nach He-Spülung zugehörig zu Abbildung 48; Feeds: $2000\text{ ppm NO} / 2\text{ Vol\% O}_2, \text{ He}$, 2000 ppm CH_4 in He; a) nach 30 min NO/O_2 -Behandlung; c) nach 30 min CH_4 -Behandlung.

Die Spektren nach CH_4 -Behandlung zeigen zum einen den Verbrauch an einzähniger Nitrito- und Nitrito-Spezies und die Wasserbildung (1630 cm^{-1}), aber die Stabilität der zweizähnigen Nitrate-Spezies (1578 cm^{-1}). Selbst bei der zweiten CH_4 -Behandlung im zweiten Zyklus ($\text{CH}_4\text{ II.2}$) konnten diese noch detektiert werden. Somit verdeutlichen diese Spektren nochmals, dass einzähnige Nitrito- und Nitrate-Spezies die aktiven N-Adsorbate sind. Die DRIFT-Spektren zeigen aber auch, wie stabil die Isocyanat- und Nitril-Spezies bei den Banden 2315 und 2286 cm^{-1} sind, da sie selbst eine 30-minütige-Behandlung mit NO/O_2 überstehen und erst durch eine nochmalige Sauerstoff-Hochtemperatur-Behandlung verschwinden. Sie könnten demnach auch als deaktivierende Spezies agieren.

Die MS-Daten dieses Experimentes zeigen ebenfalls, dass die Stickstoff-Bildung auch nach mehreren Zyklen stattfindet (Abbildung A. 5). Auch hier wird deutlich, dass die Produktbildung zu Anfang der CH_4 -Behandlung immer mehr ausgeprägt ist, als gegen Ende, was anhand der Massenspur von CO_2 deutlich wird. Dies zeigt, dass die NO_y -Spezies über die Zeit verbraucht werden.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass durch Reoxidation von Co^{2+} zu Co^{3+} mit Sauerstoff der katalytische Zyklus wahrscheinlich im Sinne eines Mars-van-Krevelen-Mechanismus geschlossen werden kann. Da Cobalt vorwiegend als leichter oxidierbare Co-Oxid-Cluster und nicht auf Austauschpositionen vorliegt, läuft dieser Redoxprozess ungehindert ab. Die wiederholte Bildung von NO_y -Spezies und deren Reduktion durch Methan konnte durch zyklische Experimente gezeigt werden, wobei einzähnige Nitrito- und Nitrate-Spezies aktiv für die Reaktion sind.

3.5 Zusammenfassung

Im Kapitel 3 sollten durch umfassende *in situ*- und *operando*-spektroskopische Untersuchungen mechanistische Details der CH₄-SCR durch Co-ZSM-5-Katalysatoren aufgeklärt werden. Dazu wurde die NO/O₂-Adsorption von der Methan-Behandlung getrennt, um die Wechselwirkung der jeweiligen Gase mit der Katalysatoroberfläche und damit verbundene Intermediate zu untersuchen. Die Rolle der C–N-Intermediate wurde durch *operando*-Isotopenaustauschexperimente aufgeklärt. Ebenfalls konnte der Weg der Stickstoffbildung und die Reaktivierung des Katalysators gezeigt werden. In den folgenden Punkten sollen die Ergebnisse zusammengefasst werden.

- Durch eine oxidative Vorbehandlung wird Co³⁺ in den Co-Oxid-Clustern auf Grund ihrer einfacheren Oxidierbarkeit generiert.
- Co³⁺-Oxid-Cluster oxidieren NO wahrscheinlich über einen Mars-van-Krevelen-Mechanismus zu NO₂. NO₂ reagiert zu adsorbierten NO_y-Spezies, also Nitrato- und Nitrito-Spezies an Co²⁺-Zentren in Co-Oxid-Clustern. Co²⁺ auf Austauschplätzen hat vermutlich nur eine Speicherfunktion für die NO_y-Spezies.
- Die NO₂-Bildung ist ein Zwischenschritt der CH₄-SCR, da Transmission-FTIR-Untersuchungen zeigen, dass dieselben NO_y-Spezies wie bei der NO/O₂-Adsorption auch aus der NO₂-Adsorption entstehen.
- Bei der Reaktion von NO_y-Spezies und Methan entstehen Stickstoff, CO₂ und Wasser. Es konnte keine Adsorption von CH₄ am Zeolithen und kein Einfluss von CH₄ auf den Redoxzustand des Cobalts nachgewiesen werden. Allerdings werden die NO_y-Spezies in einem Eley-Rideal-Mechanismus, vor allem einzählige Nitrito- und Nitrato-Spezies, vermutlich unter Bildung von Nitromethan reduziert, welches zu Isocyanaten, unter anderem Al³⁺-NCO, und Nitrilen zerfällt.
- Durch *operando*-Isotopenaustausch-Experimente mit ¹²CH₄- und ¹³CH₄-haltigen SCR-Gasstrom ist es gelungen, Al³⁺-NCO als aktives C–N-Intermediat dieser Reaktion aufzuklären.
- Mittels TG-DSC-MS konnte die Stickstoffbildung aus einer Synproportionierung von adsorbierten NO_y-Spezies und Isocyanaten an Co-ZSM-5 bereits bei 200 °C nachgewiesen werden.
- Eine mehrfache Wiederholung des Zyklus mit einer zwischenzeitlichen Hochtemperatur-Sauerstoffbehandlung hat ergeben, dass durch die Reoxidation von Co²⁺ zu Co³⁺ an oxidischen Cobalt-Zentren der Katalysezyklus geschlossen werden kann. Dies entspricht wahrscheinlich dem letzten Schritt eines Mars-van-Krevelen-Mechanismus.

IV. Schlussfolgerung und Ausblick

Mit Hilfe von *in situ*- und *operando*-spektroskopischer Methoden ist es innerhalb dieser Dissertation gelungen, die wichtigsten Fragen zu den katalytisch aktiven Zentren und dem Mechanismus der CH₄-SCR an Co-ZSM-5-Katalysatoren zu klären. Diese betrafen (i) die Natur der durch Ionenaustausch generierten Cobalt-Spezies und welche davon aktiv für die CH₄-SCR sind, (ii) die aktiven NO_y-Spezies, (iii) die reaktiven C–N–O-Intermediate, (iv) die Stickstoffbildung und (v) die Schließung des Katalysezyklus‘.

Dazu wurden mittels wässrigen Ionenaustauschs verschiedene Co-ZSM-5 und Co-Na-ZSM-5-Katalysatoren hergestellt, die NO bis zu 52 % und Methan bis zu 100 % bei N₂- und CO₂-Selektivitäten von bis zu 100 % umsetzen konnten. Anhand einer Langzeitstudie wurde gezeigt, dass der Umsatz an NO über die Zeit gesteigert werden konnte, während der von CH₄ sinkt und damit die SCR-Selektivität erhöht wird. Die aktivsten Katalysatoren besitzen sowohl Co²⁺ auf Austauschplätzen als auch Co-Oxid-Clustern mit Co²⁺ und Co³⁺. Co²⁺-Oxid-Cluster sind dabei einfacher oxidierbar als Co²⁺ auf Austauschplätzen und werden in einem bisher nicht definierten H₂-TPR-Bereich von 730-800 °C reduziert. Durch den wässrigen Ionenaustausch entstehen [CoOH]⁺-Spezies aus den Brønsted-aziden Zentren. Diese werden durch Olation und Oxolation zu Co-Oxid-Clustern umgesetzt. Durch deren einfachere Oxidierbarkeit im Vergleich zu Co²⁺ auf Austauschplätzen können Co³⁺-Spezies durch eine oxidative Vorbehandlung generiert werden. Vermutlich tritt zu einem kleinen Teil Co³⁺ auch in Form von [Co³⁺O]⁺-Komplexen auf Austauschplätzen auf. Co²⁺- und Co³⁺-Spezies wurden durch UV-vis-Spektroskopie und der IR-spektroskopischen Verfolgung der NO- und CO-Adsorption charakterisiert. Dabei konnte durch den Vergleich von Cobalt-Proben, die nicht zeolithischer Natur sind, gezeigt werden, dass eine Zuordnung der Positionen von Cobalt innerhalb des Zeolithen durch Banden im UV-vis-Spektrum nicht zweifelsfrei möglich ist. Durch TEM-, TPR,- und XPS-Untersuchungen konnte verdeutlicht werden, dass ein Ionenaustausch mit Cobalt(II)-Acetat-Lösungen zu einer Dealuminierung führen kann. Dabei bilden sich Phyllosilikate an der äußeren Schicht des Zeolithkristallits aus, in denen Cobalt akkumuliert als Co₃O₄ vorliegt. Dadurch sind diese Katalysatoren effektiv in der Totaloxidation von CH₄ zu CO₂ und für die Oxidation von NO zu NO₂.

Durch die *operando*-Kopplung von DRIFTS (Beobachtung der Adsorbat- und Intermediatbildung auf der Katalysatoroberfläche), UV-vis-Spektroskopie (Beobachtung des Redoxzustandes und der Koordination von Cobalt) und Massenspektrometrie (Produktbildung) war es möglich, wichtige Struktur-Wirkungsbeziehungen zu ermitteln, die in einem Mechanismus-Vorschlag zusammengefasst wurden. Dabei wird Co³⁺ aus der Oxidation der Co-Oxid-Cluster gewonnen und oxidiert NO vermutlich durch einen Mars-van-Krevelen-Mechanismus zu NO₂, wobei es selbst zu Co²⁺ reduziert wird. Aus NO₂

entstehen adsorbierte NO_y -Spezies. Einzählige Nitrito- und Nitrato-Spezies werden durch CH_4 in einem Eley-Rideal-Mechanismus vermutlich zu Nitromethan als Intermediat reduziert, wobei sich der Redoxzustand von Co^{2+} nicht ändert. Nitromethan zerfällt zur Isocyanaten und Nitrilen. Es konnte durch Isotopenaustausch-Experimente bewiesen werden, dass $\text{Al}^{3+}\text{-NCO}$ das reaktive C-N-O-Intermediat ist, welches mit adsorbierten NO_y -Spezies zu Stickstoff reagiert. Co^{2+} wird durch Gasphasensauerstoff zu Co^{3+} reoxidiert. Abbildung 50 fasst dies in einem vorgeschlagenen Katalysezyklus zusammen.

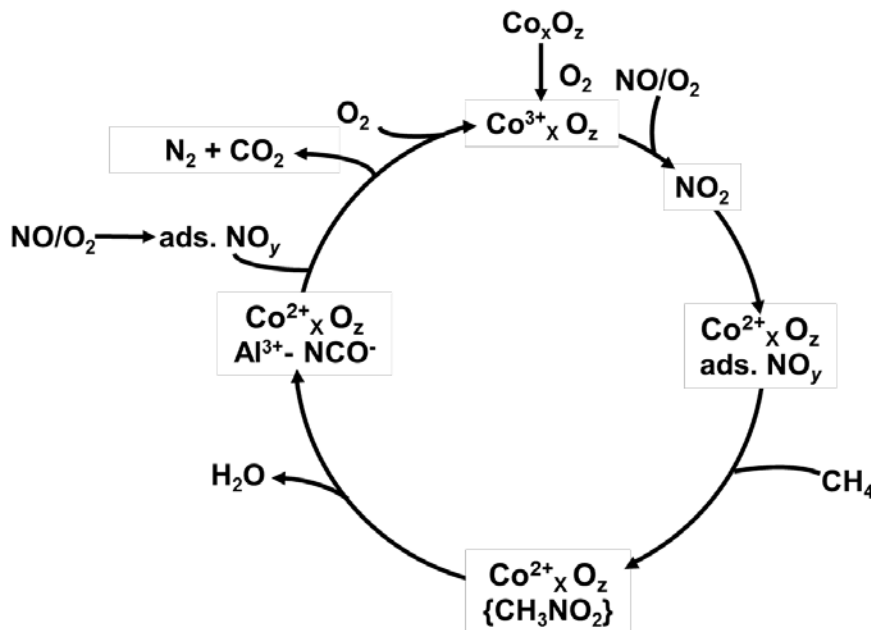


Abbildung 50: Vorgeschlagener Katalysezyklus.

Ein idealer Katalysator für diese Reaktion sollte also Co-Oxid-Cluster in den inneren Kanälen des Zeoliths haben, aber kein Co_3O_4 auf der äußeren Oberfläche. Trotzdem bleiben offene Fragestellungen, die in zukünftigen Arbeiten erklärt werden müssen:

- Handelt es sich bei der Reaktion von Co^{3+} und NO um einen Mars-van-Krevelen-Mechanismus?
- Kann ein Co-ZSM-5-Katalysator hergestellt werden, bei dem sich Co^{2+} nur auf Austauschplätzen befindet? Wie katalysiert dieser die CH_4 -SCR?
- Ist es möglich, einen Katalysator zu entwickeln, der 100 % NO zu N_2 umsetzt? Dazu müsste zum einen sämtliches NO als einzählige Nitrito- und Nitrato-Spezies adsorbiert werden und zum anderen die Aktivierung des Methans verbessert werden.
- Wie kann überschüssiges Methan so umgesetzt werden, dass es nicht emittiert wird?
- Wie lässt sich die CH_4 -SCR in die praktische Anwendung überführen? Wie wirken sich höhere GHSV auf den Umsatz und die Selektivität aus?

Literatur

- (1) Umweltbundesamt <https://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/regelungen-strategien/luftreinhaltung-in-der-eu#textpart-1>, 10.05.2017.
- (2) Umweltbundesamt <https://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/luftschadstoffe/stickstoffoxide>, 10.05.2017.
- (3) Umweltbundesamt <https://www.umweltbundesamt.de/daten/luftbelastung/luftschadstoff-emissionen-in-deutschland/stickstoffoxid-emissionen#textpart-1>, 10.05.2017.
- (4) Kolar, J. *Stickstoffoxide und Luftreinhaltung: Grundlagen, Emissionen, Transmission, Immissionen, Wirkungen*; Springer Berlin Heidelberg, **2013**.
- (5) Bosch, H. J., *Catal. Tod.* **1988**, 2, 369.
- (6) Skalska, K.; Miller, J. S.; Ledakowicz, S., *Sci. Total. Environ.* **2010**, 408, 3976.
- (7) Saito, M.; Tani, S.; Ito, T.; Kasaoka, S., *US3981971*, **1976**.
- (8) Saito, M.; Tani, S.; Matsui, S.; Kasaoka, S., *US4036785*, **1977**.
- (9) BGR *Energiestudie 2016. Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen* (20). Hannover, **2016**.
- (10) BDEW *Erdgas mit deutlichem Zuwachs - Stromerzeugung aus Kohle und Kernenergie sinkt*, <https://www.bdew.de/internet.nsf/id/20161220-pi-erdgas-mit-deutlichem-zuwachs--stromerzeugung-aus-kohle-und-kernenergie-sinkt-de>, 10.05.2017.
- (11) dena *Marktentwicklung seit der Unterzeichnung der Absichtserklärung*, <http://www.erdgasmobilitaet.info/umsetzungsstand/marktentwicklung-seit-der-unterzeichnung-der-absichtserklaerung.html>, 10.05.2017.
- (12) Kulke, H., *Geowiss.* **1994**, 12, 41.
- (13) Horn, R.; Schlögl, R. *Catal. Lett.* **2014**, 145, 23.
- (14) Iwamoto, M.; Furukawa, H.; Mine, Y.; Uemura, F.; Mikuriya, S.-i.; Kagawa, S. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1986**, 1272.
- (15) Iwamoto, M.; Yahiro, H.; Mine, Y.; Kagawa, S. *Chem. Lett.* **1989**, 213.
- (16) Iwamoto, M.; Yahiro, H. *Catal. Tod.* **1994**, 22, 5.
- (17) Li, Y.; Armor, J. N. *US5149512*, **1992**.
- (18) Li, Y.; Armor, J. N. *Appl. Catal., B* **1992**, 1, L31.
- (19) Shelef, M. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 209.
- (20) Mrad, R.; Aissat, A.; Cousin, R.; Courcot, D.; Siffert, S. *Appl. Catal., A* **2015**, 504, 542.
- (21) Lonyi, F.; Solt, H. E.; Paszti, Z.; Valyon, J. *Appl. Catal., B* **2014**, 150, 218.
- (22) Radtke, F. Köppel, A., Baiker, A. *Catal. Tod.* **1995**, 26, 159.
- (23) Busca, G.; Larrubia, M. A.; Arrighi, L.; Ramis, G. *Catal. Tod.* **2005**, 107-108, 139.
- (24) Hagenlücken, C. *Autoabgaskatalysatoren*; Expert Verlag, Renningen, 2001.
- (25) Umweltbundesamt <http://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/klimaschutz-energiepolitik-in-deutschland/treibhausgas-emissionen/die-treibhausgase>, 13.06.2017.
- (26) Guan, B.; Zhan, R.; Lin, H.; Huang, Z. *Appl. Therm. Eng.* **2014**, 66, 395.
- (27) Heck, R. M. *Catal. Tod.* **1999**, 53, 519.
- (28) Nova, I.; Lietti, L.; Tronconi, E.; Forzatti, P. *Catal. Tod.* **2000**, 60, 73.
- (29) Ellmers, I.; Pérez Vélez, R.; Bentrup, U.; Brückner, A.; Grünert, W. *J. Catal.* **2014**, 311, 199.
- (30) Pérez Vélez, R.; Ellmers, I.; Huang, H.; Bentrup, U.; Schünemann, V.; Grünert, W.; Brückner, A. *J. Catal.* **2014**, 316, 103.
- (31) Günter, T.; Pesek, J.; Schäfer, K.; Bertótiné Abai, A.; Casapu, M.; Deutschmann, O.; Grunwaldt, J.-D. *Appl. Catal., B* **2016**, 198, 548.
- (32) Zhu, L.; Zhang, L.; Qu, H.; Zhong, Q. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2015**, 409, 207.
- (33) Vuong, T. H.; Radnik, J.; Kondratenko, E.; Schneider, M.; Armbruster, U.; Brückner, A. *Appl. Catal., B* **2016**, 197, 159.

- (34) Vuong, T. H.; Radnik, J.; Schneider, M.; Atia, H.; Armbruster, U.; Brückner, A. *Catal. Commun.* **2016**, *84*, 171.
- (35) ISO; <https://www.iso.org/standard/40793.html>, Ed. 2006, 12.06.2017.
- (36) Macleod, N.; Lambert, R. M. *Appl. Catal., B* **2003**, *46*, 483.
- (37) Burch, R.; Breen, J. P.; Meunier, F. C. *Appl. Catal., B* **2002**, *39*, 283.
- (38) Peng, Z.; Li, Z.; Liu, Y. Q.; Yan, S.; Tong, J.; Wang, D.; Ye, Y.; Li, S. *Chem. Comm.* **2017**, *53*, 5958.
- (39) Lesage, T.; Verrier, C.; Bazin, P.; Saussey, J.; Daturi, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4435.
- (40) Szailer, T.; Kwak, J.; Kim, D.; Hanson, J.; Peden, C.; Szanyi, J. *J. Catal.* **2006**, *239*, 51.
- (41) Armor, J. N. *Catal. Tod.* **1995**, *26*, 147.
- (42) Li, Y. J.; Armor, J. N. *Appl. Catal., B* **1995**, *5*, L257.
- (43) Kagawa, K.; Ichikawa, Y.; Iwamoto, S.; Inui, T. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *25*, 15.
- (44) Chupin, C.; Vanveen, A.; Konduru, M.; Despres, J.; Mirodatos, C. *J. Catal.* **2006**, *241*, 103.
- (45) Sadykov, V. A.; Lunin, V. V.; Matyshak, V. A.; Paukshtis, E. A.; Rozovskii, A. Y.; Bulgakov, N. N.; Ross, J. R. H. *Kinet. and Catal.* **2003**, *44*, 379.
- (46) Bion, N.; Saussey, J.; Haneda, M.; Daturi, M. *J. Catal.* **2003**, *217*, 47.
- (47) Boutros, M.; Trichard, J.-M.; Da Costa, P. *Appl. Catal., B* **2009**, *91*, 640.
- (48) Dzwigaj, S.; Janas, J.; Gurgul, J.; Socha, R. P.; Shishido, T.; Che, M. *Appl. Catal., B* **2009**, *85*, 131.
- (49) Janas, J.; Shishido, T.; Che, M.; Dzwigaj, S. *Appl. Catal., B* **2009**, *89*, 196.
- (50) Meunier, F. C. *Catalysis* **2010**, *22*, 94.
- (51) Captain, D. K.; Amiridis, M. D. *J. Catal.* **1999**, *184*, 377.
- (52) Ueda, A.; Haruta, M. *Gold Bull.* **1999**, *32*, 3.
- (53) Shin, H. K.; Hirabayashi, H.; Yahiro, H.; Watanabe, M.; Iwamoto, M. *Catal. Tod.* **1995**, *26*, 13.
- (54) Ingelsten, H.; Zhao, D.; Palmqvist, A.; Skoglundh, M. *J. Catal.* **2005**, *232*, 68.
- (55) Corma, A.; Fornes, V.; Palomares, E. *Appl. Catal., B* **1997**, *11*, 233.
- (56) Campa, M. C.; Luisetto, I.; Pietrogiamomi, D.; Indovina, V. *Appl. Catal., B* **2003**, *46*, 511.
- (57) Radtke, F.; Koepfel, R. A.; Minardi, E. G.; Baiker, A. *J. Catal.* **1997**, *167*, 127.
- (58) Kubacka, A.; Janas, J.; Włoch, E.; Sulikowski, B. *Catal. Tod.* **2005**, *101*, 139.
- (59) Kim, M.-Y.; Choi, J.-S.; Crocker, M. *Catal. Tod.* **2014**, *231*, 90.
- (60) Castellanos, I.; Marie, O. *Catal. Tod.* **2017**, *283*, 54.
- (61) Pietrogiamomi, D.; Campa, M. C.; Occhiuzzi, M. *Catal. Tod.* **2014**, *227*, 116.
- (62) Lónyi, F.; Solt, H. E.; Valyon, J.; Decolatti, H.; Gutierrez, L. B.; Miró, E. *Appl. Catal., B* **2010**, *100*, 133.
- (63) Pan, H.; Jian, Y.; Yu, Y.; Chen, N.; He, C.; He, C. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *390*, 608.
- (64) Ogura, M.; Sugiura, Y.; Hayashi, M.; Kikuchi, E. *Catal. Lett.* **1996**, *42*, 185.
- (65) Wang, X.; Xu, Y.; Yu, S.; Wang, C. *Catal. Lett.* **2005**, *103*, 101.
- (66) Mendes, A. N.; Lauga, V.; Capela, S.; Ribeiro, M. F.; Da Costa, P.; Henriques, C. *Top. in Catal.* **2016**, *59*, 982.
- (67) Boutros, M.; Onfroy, T.; Da Costa, P. *Catal. Lett.* **2010**, *139*, 50.
- (68) Komatsu, T.; Tomokuni, K.; Yamada, I. *Catal. Tod.* **2006**, *116*, 244.
- (69) Wang, X.; Chen, H. Y.; Sachtler, W. M. H. *Appl. Catal., B* **2000**, *26*, L227.
- (70) Chen, X.; Zhu, A.; Au, C. T.; Yang, X.; Shi, C. *Catal. Lett.* **2010**, *135*, 182.
- (71) Smeets, P. J.; Meng, Q.; Corthals, S.; Leeman, H.; Schoonheydt, R. A. *Appl. Catal., B* **2008**, *84*, 505.

- (72) Bagnasco, G., Turco, M., Resini, C., Montanari, T., Bevilacqua, M. and Busca, G. *J. Catal.* **2004**, 225, 536.
- (73) Resini, C.; Montanari, T.; Nappi, L.; Bagnasco, G.; Turco, M.; Busca, B.; Bregani, F.; Notaro, M., Rocchini, G. *J. Catal.* **2003**, 214, 179.
- (74) Stakheev, A. Y.; Lee, C. W.; Park, S. J.; Chong, P. J. *Appl. Catal., B* **1996**, 9, 65.
- (75) Pieterse, J. A. Z.; van den Brink, R. W.; Booneveld, S.; de Bruijn, F. A. *Appl. Catal., B* **2003**, 46, 239.
- (76) Campa, M. C.; Indovina, V.; Lauri, R.; Pietrogiaconi, D. *Catal. Tod.* **2012**, 191, 87.
- (77) Gil, B.; Janas, J.; Włoch, E.; Olejniczak, Z.; Datka, J.; Sulikowski, B. *Catal. Tod.* **2008**, 137, 174.
- (78) Sulikowski, B.; Janas, J.; Haber, J.; Kubacka, A.; Wloch, E.; Olejniczak, Z. *Chem. Comm.* **1998**, 2755.
- (79) Kubacka, A.; Janas, J.; Sulikowski, B. *Appl. Catal., B* **2006**, 69, 43.
- (80) Sazama, P.; Mokrzycki, L.; Wichterlova, B.; Vondrova, A.; Pilar, R.; Dědeček, J.; Sklenak, S.; Tabor, E. *J. Catal.* **2015**, 332, 201.
- (81) Palomares, A. E.; Franch, C.; Corma, A. *Catal. Tod.* **2011**, 176, 239.
- (82) Kourieh, R.; Retailleau, L.; Bennici, S.; Giroir-Fendler, A.; Auroux, A. *Catal. Lett.* **2012**, 143, 74.
- (83) Serra, R. M.; Aspromonte, S. G.; Miró, E. E.; Boix, A. V. *Appl. Catal., B* **2015**, 166-167, 592.
- (84) Wang, X.; Chen, H.-Y.; Sachtler, W. M. H. *J. Catal.* **2001**, 197, 281.
- (85) Ulla, M. A.; Gutierrez, L.; Lombardo, E. A.; Lónyi, F.; Valyon, J. *Appl. Catal., A* **2004**, 277, 227.
- (86) Lónyi, F.; Valyon, J.; Gutierrez, L.; Ulla, M. A.; Lombardo, E. A. *Appl. Catal., B* **2007**, 73, 1.
- (87) Lukyanov, D. B.; Lombardo, E. A.; Sill, G. A.; dltri, J. L.; Hall, W. K. *J. Catal.* **1996**, 163, 447.
- (88) VDI 3476 Blatt 2:2010-01 *Abgasreinigung; Verfahren der katalytischen Abgasreinigung; Oxidative Verfahren (Waste gas cleaning; Catalytic waste gas cleaning methods; Oxidative processes)*. Berlin, **2010**.
- (89) Martínez-Hernández, A.; Fuentes, G. A. *Appl. Catal., B* **2005**, 57, 167.
- (90) Martínez-Hernández, A.; Fuentes, G. A.; Gómez, S. A. *Appl. Catal., B* **2015**, 166-167, 465.
- (91) Boix, A. V.; Aspromonte, S. G.; Miró, E. E. *Appl. Catal., A* **2008**, 341, 26.
- (92) Pietrogiaconi, D.; Campa, M. C.; Indovina, V. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 17812.
- (93) Campa, M. C.; Pietrogiaconi, D.; Occhiuzzi, M. *Appl. Catal., B* **2015**, 168-169, 293.
- (94) Verberckmoes, A. A.; Weckhuysen, B. M.; Schoonheydt, R. A. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 22, 165.
- (95) Cejka, J. *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects: The 1st FEZA School on Zeolites, Prague*, Elsevier Science, **2005**.
- (96) Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- (97) Loewenstein, W. *Am. Mineral.* **1954**, 39, 92.
- (98) Gonzales, N. O.; Chakraborty, A. K.; Bell, A. T. *Catal. Lett.* **1998**, 50, 135.
- (99) Dědeček, J.; Kaucký, D.; Wichterlová, B. *Chem. Commun.* **2001**, 970.
- (100) Dědeček, J.; Sobalik, Z.; Wichterlova, B. *Catal. Rev.* **2012**, 54, 135.
- (101) Gil, B.; Pietrzyk, P.; Datka, J.; Kozyra, P.; Sojka, Z. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2005**, 158, Part A, 893.
- (102) Gora-Marek, K.; Gil, B.; Sliwa, M.; Datka, J. *Appl. Catal., A* **2007**, 330, 33.
- (103) Montanari, T.; Bevilacqua, M.; Resini, C.; Busca, G. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 2120.

- (104) Montanari, T.; Marie, O.; Daturi, M.; Busca, G. *Appl. Catal., B* **2007**, *71*, 216.
- (105) Budi, P.; Howe, R. F. *Catalysis Today* **1997**, *38*, 175.
- (106) Kazansky, V. B.; Serykh, A. I.; Bell, A. T. *Catal. Lett.* **2002**, *83*, 191.
- (107) Rice, M. J.; Chakraborty, A. K.; Bell, A. T. *J. Catal.* **2000**, *194*, 278.
- (108) Dědeček, J.; Wichterlová, B. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1462.
- (109) Dědeček, J.; Kaucky, D.; Wichterlová, B. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *35-6*, 483.
- (110) Kaucký, D.; Dědeček, J.; Wichterlová, B. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *31*, 75.
- (111) Dědeček, J.; Apek, L.; Kaucky, D.; Sobalik, Z.; Wichterlova, B. *J. Catal.* **2002**, *211*, 198.
- (112) Pietrzyk, P.; Dujardin, C.; Gora-Marek, K.; Granger, P.; Sojka, Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 2203.
- (113) Mhamdi, M.; Marceau, E.; Khaddar-Zine, S.; Ghorbel, A.; Che, M.; Taarit, Y. B.; Villain, F. *Catal. Lett.* **2004**, *98*, 135.
- (114) Ben Boubaker, H.; Mhamdi, M.; Marceau, E.; Khaddar-Zine, S.; Ghorbel, A.; Che, M.; Ben Taarit, Y.; Villain, F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *93*, 62.
- (115) Mhamdi, M.; Khaddar-Zine, S.; Ghorbel, A. *Appl. Catal., A* **2008**, *337*, 39.
- (116) Mhamdi, M.; Khaddar-Zine, S.; Ghorbel, A. *Appl. Catal., A* **2009**, *357*, 42.
- (117) Hadjiivanov, K.; Tsyntarski, B.; Nikolova, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4521.
- (118) Hadjiivanov, K.; Ivanova, E.; Daturi, M.; Saussey, J.; Lavalley, J. C. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *370*, 712.
- (119) Hadjiivanov, K. *Catal. Rev.* **2000**, *42*, 71.
- (120) Li, Y.; Slager, T.; Armor, J. N. *J. Catal.* **1994**, *150*, 388.
- (121) Hadjiivanov, K.; Saussey, J.; Freysz, J. L.; Lavalley, J. C. *Catal. Lett.* **1998**, *52*, 103.
- (122) Gutierrez, L. B.; Miró, E. E.; Ulla, M. A. *Appl. Catal., A* **2007**, *321*, 7.
- (123) Campa, M. C.; DeRossi, S.; Ferraris, G.; Indovina, V. *Appl. Catal., B* **1996**, *8*, 315.
- (124) Gora-Marek, K. *Top. Catal.* **2009**, *52*, 1023.
- (125) Gora-Marek, K.; Gil, B.; Datka, J. *Appl. Catal., A* **2009**, *353*, 117.
- (126) Hadjiivanov, K.; Tsyntarski, B.; Venkov, T.; Daturi, M.; Saussey, J.; Lavalley, J. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 243.
- (127) Indovina, V.; Campa, M. C.; Pietrogiaconi, D. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5093.
- (128) Montanari, T.; Bevilacqua, M.; Resini, C.; Busca, G.; Pirone, R.; Ruoppolo, G. *J. Porous Mater.* **2007**, *14*, 291.
- (129) Heilbron, M. A.; Vickerman, J. C. *J. Catal.* **1974**, *33*, 434.
- (130) Pietrzyk, P.; Sojka, Z. *Chem. Comm.* **2007**, 1930.
- (131) El-Malki, E.-M.; Werst, D.; Doan, P. E.; Sachtler, W. M. H. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5924.
- (132) Kraushaar-Czarnetzki, B.; Hoogervorst, W. G. M.; Andréa, R. R.; Emeis, C. A.; Stork, W. H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87*, 891.
- (133) Mortier, W. J. *Compilation of extra framework sites in zeolites*, Butterworth, **1982**.
- (134) Sobalik, Z.; Tvarůžková, Z.; Wichterlová, B. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1077.
- (135) Drozdova, L.; Prins, R.; *Appl. Catal., B*, J.; Sobalik, Z.; Wichterlová, B. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2240.
- (136) Wichterlová, B.; Sobalik, Z.; Dědeček, J. *Appl. Catal., B* **2003**, *41*, 97.
- (137) Pierloot, K.; Delabie, A.; Ribbing, C.; Verberckmoes, A. A.; Schoonheydt, R. A. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 10789.
- (138) Weckhuysen, B. M.; Verberckmoes, A. A.; Uytterhoeven, M. G.; Mabbs, F. E.; Collison, D.; de Boer, E.; Schoonheydt, R. A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 37.
- (139) Verberckmoes, A. A.; Uytterhoeven, M. G.; Schoonheydt, R. A. *Zeolites* **1997**, *19*, 180.
- (140) Praliaud, H.; Coudurier, G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1* **1979**, *75*, 2601.

- (141) Barrett, P. A.; Sankar, G.; Catlow, C. R. A.; Thomas, J. M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8977.
- (142) Campa, M. C.; Indovina, V. *J. Porous Mater.* **2007**, *14*, 251.
- (143) Kaucký, D.; Vondrová, A.; Dědeček, J.; Wichterlová, B. *J. Catal.* **2000**, *194*, 318.
- (144) Beutel, T.; Adelman, B. J.; Sachtler, W. M. H. *Appl. Catal., B* **1996**, *9*, L1.
- (145) Adelman, B. J.; Beutel, T.; Lei, G. D.; Sachtler, W. M. H. *J. Catal.* **1996**, *158*, 327.
- (146) Ivanova, E.; Hadjiivanov, K.; Klissurski, D.; Bevilacqua, M.; Armaroli, T.; Busca, G. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *46*, 299.
- (147) Sadovskaya, E. M.; Suknev, A. P.; Pinaeva, L. G.; Goncharov, V. B.; Bal'zhinimaev, B. S.; Chupin, C.; Mirodatos, C. *J. Catal.* **2001**, *201*, 159.
- (148) Pinaeva, L. G.; Sadovskaya, E. M.; Suknev, A. P.; Goncharov, V. B.; Sadykov, V. A.; Balzhinimaev, B. S.; Décamp, T.; Mirodatos, C. *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, 4327.
- (149) Cowan, A. D.; Dumpelmann, R.; Cant, N. W. *J. Catal.* **1995**, *151*, 356.
- (150) Lukyanov, D. B.; Sill, G.; Ditri, J. L.; Hall, W. K. *J. Catal.* **1995**, *153*, 265.
- (151) Lobree, L. J.; Aylor, A. W.; Reimer, J. A.; Bell, A. T. *J. Catal.* **1997**, *169*, 188.
- (152) Park, S.-K.; Choo, H.; Kevan, L. *Physi. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 3247.
- (153) Beloshapkin, S. A.; Paukshtis, E. A.; Sadykov, V. A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *158*, 355.
- (154) Cowan, A. D.; Cant, N. W.; Haynes, B. S.; Nelson, P. F. *J. Catal.* **1998**, *176*, 329.
- (155) Lombardo, E. A.; Sill, G. A.; d'Itri, J. L.; Hall, W. K. *J. Catal.* **1998**, *173*, 440.
- (156) Cant, N. W.; Cowan, A. D.; Doughty, A.; Haynes, B. S.; Nelson, P. F. *Catal. Lett.* **1997**, *46*, 207.
- (157) Sadovskaya, E. *J. Catal.* **2004**, *225*, 179.
- (158) Paredes, J. R.; Díaz, E.; Díez, F. V.; Ordóñez, S. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 86.
- (159) Milt, V. G.; Ulla, M. A.; Lombardo, E. A. *Catal. Lett.* **2000**, *65*, 67.
- (160) Li, Y.; Slager, T.; Armor, J. N. *J. Catal.* **1994**, *150*, 376.
- (161) Cant, N. W.; Cowan, A. D. *Catal. Tod.* **1997**, *35*, 89.
- (162) Schuurman, Y.; van Veen, A. C.; Chupin, C.; Mirodatos, C. *Top. Catal.* **2006**, *39*, 45.
- (163) Pietrogiaconi, D.; Campa, M. C.; Indovina, V. *Catal. Tod.* **2010**, *155*, 192.
- (164) Beznis, N. V.; Weckhuysen, B. M.; Bitter, J. H. *Catal. Lett.* **2010**, *136*, 52.
- (165) Wu, S.; Han, Y.; Zou, Y.-C.; Song, J.-W.; Zhao, L.; Di, Y.; Liu, S.-Z.; Xiao, F.-S. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 486.
- (166) Agilent
https://www.agilent.com/cs/library/slidepresentation/Public/CEM_Retsch_Agilent_Seminar2011_Teill_M_P_AES.pdf, 21.05.2017.
- (167) Venezia, A. M. *Catal. Tod.* **2003**, *77*, 359.
- (168) Karge, H. G.; Weitkamp, J. *Molecular Sieves Characterization II*; Springer Berlin Heidelberg, **2006**.
- (169) McIntyre, N. S.; Cook, M. G. *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 2208.
- (170) McIntyre, N. S.; Johnston, D. D.; Coatsworth, L. L.; Davidson, R. D.; Brown, J. R. *Surf. Inter. Anal.* **1990**, *15*, 265.
- (171) Miller, W. H. *A Treatise on Crystallography*; J. & J. J. Deighton, London, **1839**.
- (172) Scherrer, P. *Nachri. Ges. Wiss. Goettingen* **1918**, 98.
- (173) Brückner, A. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4673.
- (174) Sawada, H.; Shimura, N.; Hosokawa, F.; Shibata, N.; Ikuhara, Y. *Microscopy (Oxf)* **2015**, *64*, 213.
- (175) Niemantsverdriet, J. W. *Spectroscopy in Catalysis*; Wiley, Weinheim, **2008**.
- (176) Shannon, S. L.; Goodwin, J. G. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 677.
- (177) Meunier, F. C. *React. Chem. Eng.* **2016**, *1*, 134.
- (178) Busca, G. *Catal. Tod.* **1998**, *41*, 191.

- (179) Busca, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 723.
- (180) Kubelka P., M. F. Z. *Tech. Phys.* **1931**, *12*, 593.
- (181) Engeldinger, J. *Mechanistische Untersuchungen zur heterogen-katalysierten oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat*, Dissertation, Universität Rostock, **2012**.
- (182) Bentrup, U. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4718.
- (183) Meunier, F. C. *Catal. Tod.* **2010**, *155*, 164.
- (184) Günzler, H.; Bahadir, A. M.; Borsdorf, R.; Danzer, K.; Fresenius, W.; Galensa, R.; Huber, W.; Lüderwald, I.; Schwedt, G.; Tölg, G. *Infrarotspektroskopie: Highlights aus dem Analytiker-Taschenbuch*; Springer Berlin Heidelberg, **1996**.
- (185) Mondelli, C.; Santo, V. D.; Trovarelli, A.; Boaro, M.; Fusi, A.; Psaro, R.; Recchia, S. *Catal. Tod.* **2006**, *113*, 81.
- (186) Budzikiewicz, H.; Schäfer, M. *Massenspektrometrie: Eine Einführung*; Wiley, Weinheim, **2013**.
- (187) Kellner, R.; *Analytical Chemistry: The Approved Text to the FECS Curriculum Analytical Chemistry*; Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- (188) Annesley, T. M. *Clin. Chem.* **2003**, *49*, 1041.
- (189) Argauer, R. J.; Landolt, G. R. *US3702886*, **1972**.
- (190) Kokotailo, G. T.; Lawton, S. L.; Olson, D. H.; Olson, D. H.; Meier, W. M. *Nature* **1978**, *272*, 437.
- (191) Reschetilowski, W. *Einführung in die Heterogene Katalyse*; Springer Berlin Heidelberg, **2015**.
- (192) Degnan, T. F.; Chitnis, G. K.; Schipper, P. H. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *35-36*, 245.
- (193) Chutia, P.; Kato, S.; Kojima, T.; Satokawa, S. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 440.
- (194) Kosmulski, M. *Colloid Interface Sci.* **2009**, *337*, 439.
- (195) Holzwarth, U.; Gibson, N. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 534.
- (196) Schwidder, M.; Santhosh Kumar, M.; Bentrup, U.; Pérez-Ramírez, J.; Brückner, A.; Grünert, W. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *111*, 124.
- (197) Pierella, L. B.; Saux, C.; Caglieri, S. C.; Bertorello, H. R.; Bercoff, P. G. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *347*, 55.
- (198) Pierella, L. B.; Saux, C.; Bertorello, H. R.; Bercoff, P. G.; Botta, P. M.; Rivas, J. *Materials Research Bulletin* **2008**, *43*, 2026.
- (199) Chen, H. Y.; El-Malki, E.-M.; Wang, X.; van Santen, R. A.; Sachtler, W. M. H. *Appl. Catal., A* **2000**, *162*, 159.
- (200) Santhoshkumar, M.; Schwidder, M.; Grunert, W.; Bentrup, U.; Bruckner, A. *J. Catal.* **2006**, *239*, 173.
- (201) Lennard-Jones, J. *Trans. Faraday Soc.* **1932**, *28*, 333.
- (202) Kärger, J.; Ruthven, D. *Handb. Zeolite Sci. Tech.* **1992**, *341*.
- (203) Zecchina, A.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Spoto, G.; Carnelli, L.; Otero Arean, C. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9577.
- (204) Bonelli, B.; Onida, B.; Fubini, B.; Areán, C. O.; Garrone, E. *Langmuir* **2000**, *16*, 4976.
- (205) Bonelli, B.; Garrone, E.; Fubini, B.; Onida, B.; Rodríguez Delgado, M.; Otero Areán, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2900.
- (206) Vandewater, L.; Bezemer, G.; Bergwerff, J.; Versluijshelder, M.; Weckhuysen, B.; Dejong, K. *J. Catal.* **2006**, *242*, 287.
- (207) Zhang, S.; Ye, M.; Han, A.; Liu, C. *Appl. Phys. A: Mater.* **2016**, *122*.
- (208) Jafari, M.; Hassanzadeh-Tabrizi, S. A. *Powder Tech.* **2014**, *266*, 236.
- (209) D'Ippolito, V.; Andreozzi, G. B.; Hålenius, U.; Skogby, H.; Hametner, K.; Günther, D. *Phys. Chem. Miner.* **2015**, *42*, 431.
- (210) Ahmed, I. S.; Dessouki, H. A.; Ali, A. A. *Spectrochim. Acta Part A* **2008**, *71*, 616.

- (211) Llusar, M.; Fores, A.; Badenes, J. A.; Calbo, J.; Tena, M. A.; Monros, G. *Ceram. Soc.* **2001**, *21*, 1121.
- (212) Biesinger, M. C.; Payne, B. P.; Grosvenor, A. P.; Lau, L. W. M.; Gerson, A. R.; Smart, R. *S. C. Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 2717.
- (213) Campa, M. C.; Iacono, B.; Pietrogiacomini, D.; Indovina, V. *Catal. Lett.* **2000**, *66*, 81.
- (214) Hu, L.; Peng, Q.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16136.
- (215) Liotta, L. F.; Di Carlo, G.; Pantaleo, G.; Deganello, G. *Appl. Catal., B* **2007**, *70*, 314.
- (216) Setiawan, A.; Kennedy, E. M.; Dlugogorski, B. Z.; Adesina, A. A.; Stockenhuber, M. *Catal. Tod.* **2015**, *258*, 276.
- (217) Hu, W.; Lan, J.; Guo, Y.; Cao, X.-M.; Hu, P. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5508.
- (218) Radojevic, M. *Environ. Pollut.* **1998**, *102*, 685.
- (219) Long, R. Q.; Yang, R. T. *J. Catal.* **2002**, *207*, 224.
- (220) Lónyi, F.; Solt, H. E.; Valyon, J.; Boix, A.; Gutierrez, L. B. *Appl. Catal., B* **2012**, *117-118*, 212.
- (221) Yoshino, K.; Esmond, J. R.; Parkinson, W. H. *Chem. Phys.* **1997**, *221*, 169.
- (222) Djonev, B.; Tsyntsarski, B.; Klissurski, D.; Hadjiivanov, K. *Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 4055.
- (223) Mars, P.; van Krevelen, D. W. *Chem. Eng. Sci.* **1954**, *3*, 41.
- (224) Szanyi, J.; Hun Kwak, J.; Moline, R. A.; Peden, C. H. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4045.
- (225) Lónyi, F.; Solt, H. E.; Valyon, J.; Boix, A.; Gutierrez, L. B. *Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, *345*, 75.
- (226) Solymosi, F.; Bansagi, T. *J. Catal.* **1995**, *156*, 75.
- (227) Ataloglou, T.; Vakros, J.; Bourikas, K.; Fountzoula, C.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. *Appl. Catal., B* **2005**, *57*, 299.
- (228) Gorce, O.; Baudin, F.; Thomas, C.; Da Costa, P.; Djéga-Mariadassou, G. *Appl. Catal., B* **2004**, *54*, 69.
- (229) Chafik, T.; Kameoka, S.; Ukisu, Y.; Miyadera, T. *Appl. Catal., A* **1998**, *136*, 203.
- (230) Haneda, M.; Joubert, E.; Ménézo, J.-C.; Duprez, D.; Barbier, J.; Bion, N.; Daturi, M.; Saussey, J.; Lavalley, J.-C.; Hamada, H. *Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *175*, 179.

Anhang

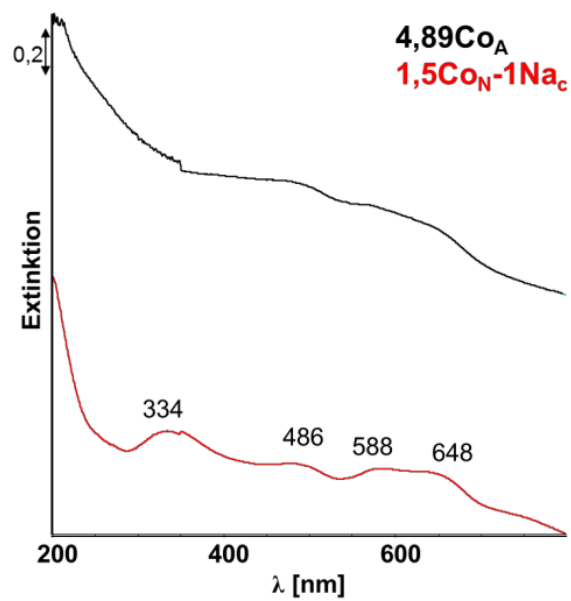


Abbildung A. 1: UV-vis Spektren von $4,89\text{Co}_A$ und $1,5\text{Co}_N-1\text{Na}_C$ nach Ausheizen in 2 Vol% O_2 in He; Ausheizen: 8 K/min, $600\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min halten.

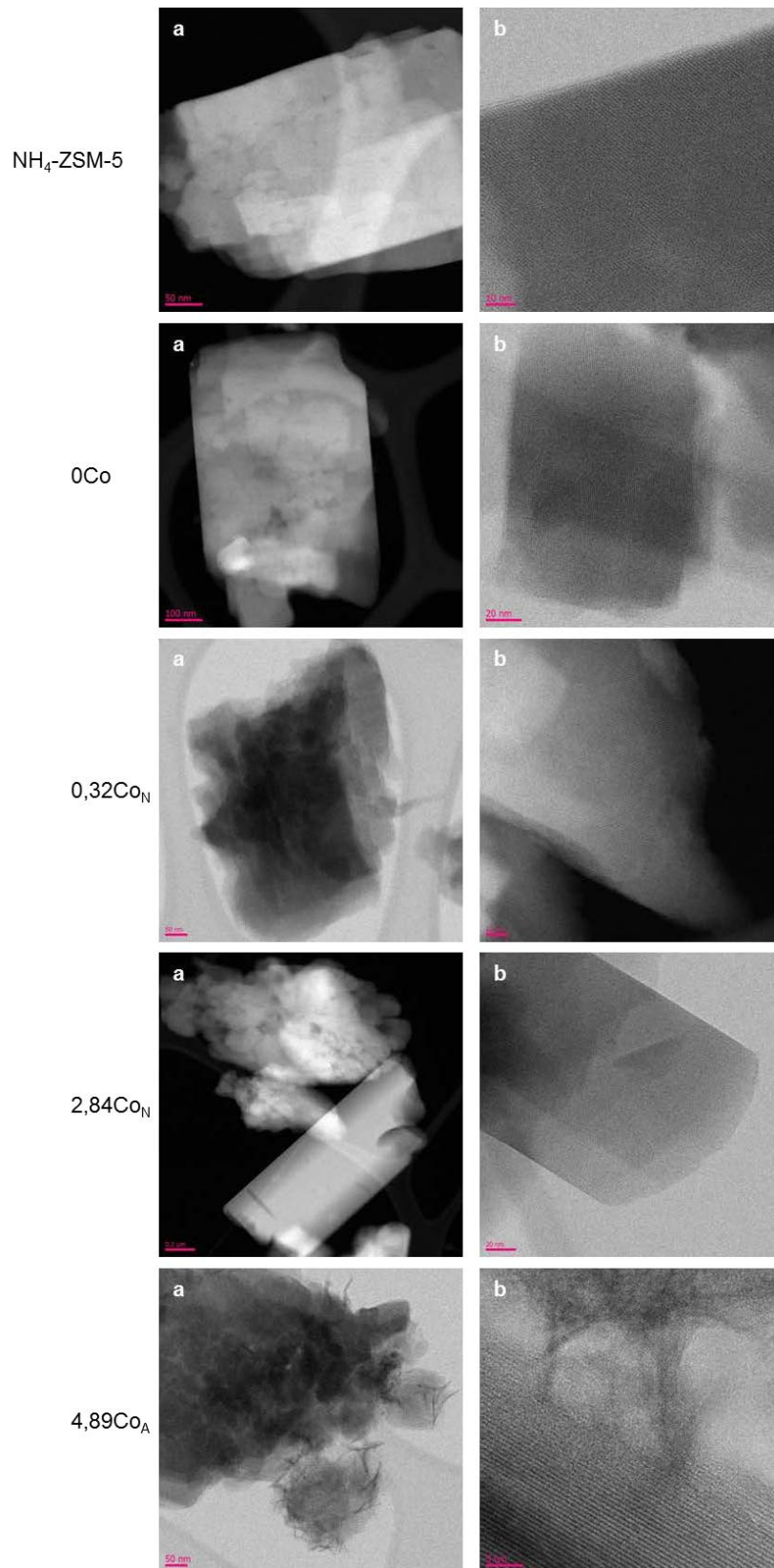


Abbildung A. 2: TEM-Bilder ausgewählter Katalysatoren; a) Gesamtkristallit c) Fokus auf Kristallit-Kante.

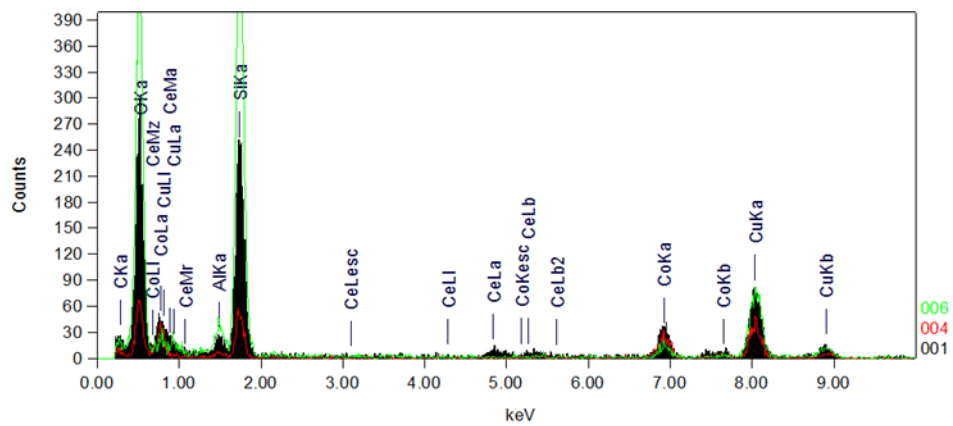


Abbildung A. 3: EDX-Spektrum der TEM-Messung von $4,89\text{Co}_\text{N}$.

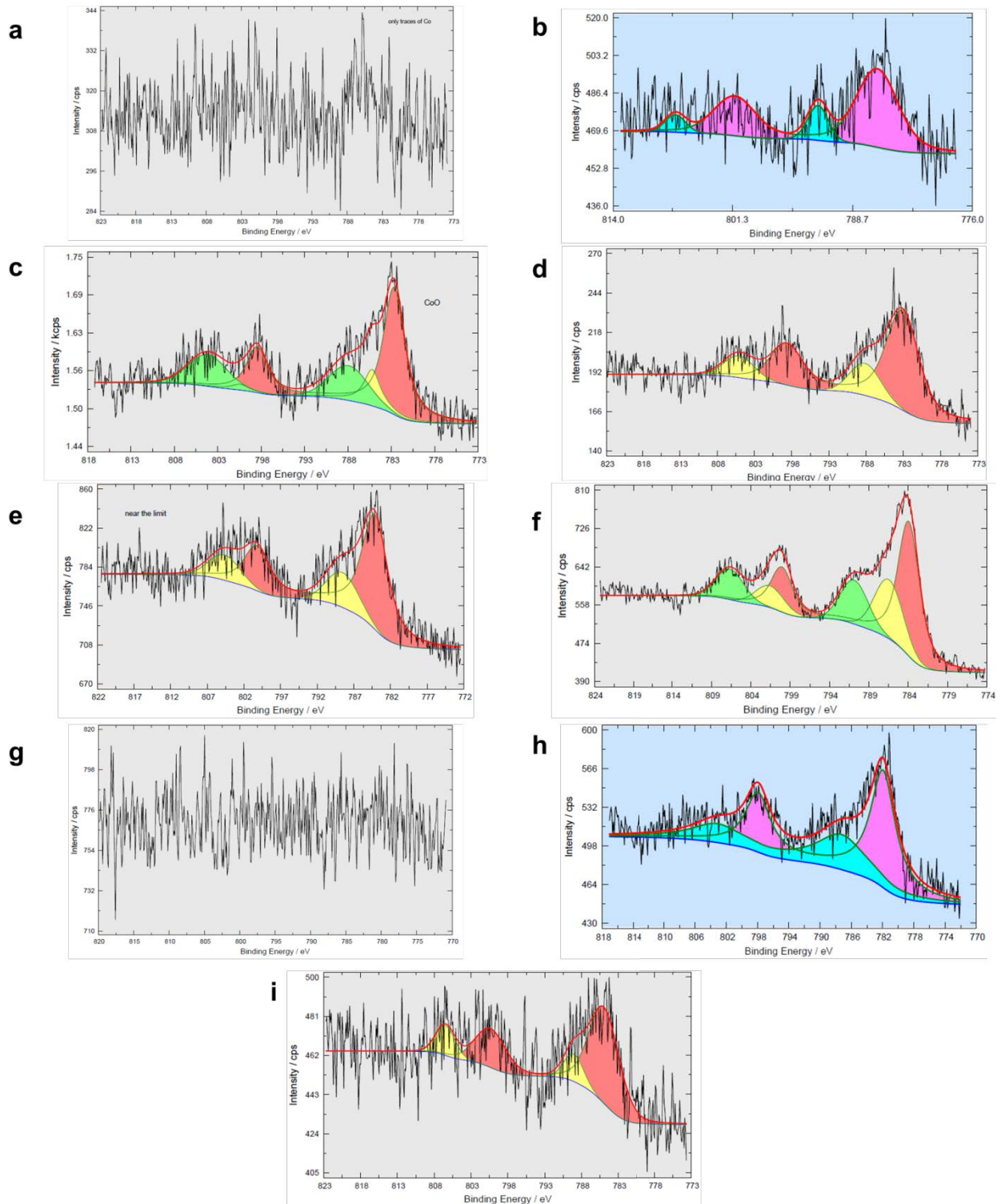


Abbildung A. 4: XP-Spektren, a) $0,32\text{Co}_\text{N}$; b) $2,44\text{Co}_\text{N}$; c) $2,84\text{Co}_\text{N}$; d) $3,19\text{Co}_\text{A}$; e) $3,2\text{Co}_\text{N}$; f) $4,89\text{Co}_\text{A}$; g) $0,35\text{Co}_\text{A}-1,98\text{Na}$; h) $1,5\text{Co}_\text{N}-1\text{Na}_\text{C}$; i) $2,91\text{Co}_\text{N}-0\text{Na}$.

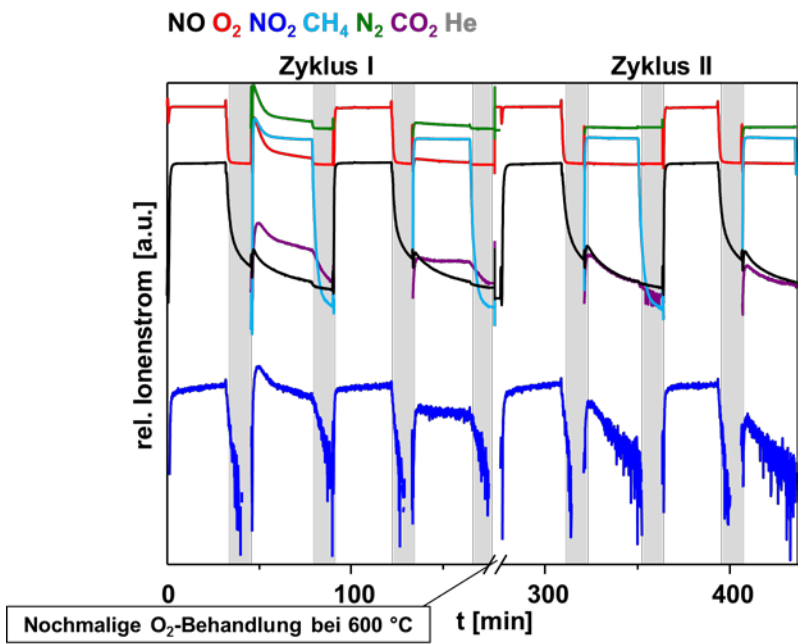


Abbildung A. 5: Massenspuren zugehörig zu Experiment in Abbildung 48 und Abbildung 49; mit NO ($m/z = 30$), O₂ ($m/z = 32$), NO₂ ($m/z = 46$), CH₄ ($m/z = 15$), N₂ ($m/z = 28$), CO₂ ($m/z = 44$) mit Ne als interner Standard.

