

Zusammenfassung

Die selektive katalytische Reduktion (SCR) von Stickoxiden, basierend auf der Umsetzung mit Ammoniak an V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 Katalysatoren, ist eine sehr wichtige und etablierte Technologie zur Reinigung von Abgasen aus stationären Quellen. Dieser Prozess benötigt hohe Temperaturen von 300-500 °C. Demgegenüber haben die stickoxidhaltigen Abgase von Diesel- und Magermixmotoren eine deutlich geringere Temperatur. Für deren Reinigung werden Katalysatoren benötigt, die bereits im Bereich von 150-300 °C und bei hohen Raumgeschwindigkeiten (GHSV) aktiv sind.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung neuartiger modifizierter $VO_x/Ce_{1-x}M_xO_2$ -Katalysatoren ($M = Zr, Ti, Mn$), die möglichst vollständige Umsätze von NO_x und NH_3 zu N_2 bereits deutlich unter 300 °C bei hohen GHSV ermöglichen. Ein weiteres Ziel lag in der Analyse und Identifizierung der aktiven Zentren, sowie der Aufklärung des Reaktionsmechanismus.

Der Einbau von isovalenten Kationen kleineren Durchmessers auf Ce-Gitterplätzen führte zu einer deutlichen Aktivitätssteigerung der $VO_x/Ce_{1-x}M_xO_2$ im Vergleich zu VO_x/CeO_2 . Gründe liegen in der Verbesserung der Redoxeigenschaften von aktiven V Zentren auf den $Ce_{1-x}M_xO_2$ Träger. Mit den besten $VO_x/Ce_{1-x}Ti_xO_2$ -Katalysatoren konnten vollständige NO - und NH_3 -Umsätze sowie 100%ige N_2 -Selektivität bereits unterhalb von 200 °C bei einer Raumgeschwindigkeit von $GHSV=70,000 h^{-1}$ erreicht werden. Dies sind Spitzenwerte im Vergleich zum Stand der Literatur.

Verschiedenen Herstellungsmethoden des Trägers, sowie der Einfluss der Co-Komponenten (Zr^{4+} , Ti^{4+} , Mn^{n+}) wurden hinsichtlich der strukturellen Eigenschaften und katalytischen Aktivität untersucht und ausgewertet. Die Analyse der Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen mit Hilfe von *in situ* Techniken, wie EPR, UV-Vis-DRS, und DRIFTS-Spektroskopie, ermöglichte die Identifizierung von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen. Es zeigte sich, dass an den reinen Trägern und den mit Vanadiumoxid belegten Katalysatoren unterschiedliche Reaktionsmechanismen auftreten. Auf den reinen Trägern verläuft die SCR nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. Dabei reagiert adsorbiertes Oberflächennitrat mit adsorbiertem Ammoniak. Demgegenüber lagert sich kein oder nur sehr wenig NO_x (mit Mn^{n+}) auf den V-haltigen Katalysatoren ab. In diesem Fall erfolgt die Umsetzung von gasförmigen NO mit adsorbierten NH_3 und NH_4^+ nach einem Eley-Rideal-Mechanismus.

Abstract

Selective catalytic reduction (SCR) of nitrogen oxides by ammonia over V_2O_5 - WO_3/TiO_2 catalysts is a critical and established technology for the purification of exhaust gases from stationary sources. This process requires high temperature (300-500 °C). On the other hand, the nitrogen oxide-containing exhaust gases of diesel or lean-burn gasoline engines have a significantly lower temperature. For reduction these NO_x emissions, catalysts are needed to be already active in the range of 150-300 °C and at high space velocities (GHSV).

The aim of this thesis is to develop novel modified $VO_x/Ce_{1-x}M_xO_2$ catalysts ($M = Zr, Ti, Mn$) that are capable of converting NO_x and NH_3 to N_2 well below 300 °C at a high GHSV. A further goal is to analyse and identify the active centres, as well as to elucidate the mechanism of the reaction.

The incorporation of smaller-diameter isovalent cations on Ce lattice sites led to a marked increase in activity of $VO_x/Ce_{1-x}M_xO_2$ compared to VO_x/CeO_2 . The reason for this is the improvement of the redox properties of active V centres on the $Ce_{1-x}M_xO_2$ supports. With the best $VO_x/Ce_{1-x}Ti_xO_2$ catalysts, full NO and NH_3 conversion with 100% N_2 selectivity could already be achieved below 200 °C at a GHSV of $70,000\text{ h}^{-1}$. These results are better compared to the literature.

Various methods of preparation of the supports, as well as the influence of the co-components ($Zr^{4+}, Ti^{4+}, Mn^{n+}$), were investigated and evaluated to study the structural properties and catalytic activity. Furthermore, analysis of the catalysts under reaction conditions using *in situ* techniques, such as EPR, UV-Vis-DRS, and DRIFTS-spectroscopy, allowed the identification of structure-reactivity relationships. It was found that different reaction mechanisms occur on the pure supports and the supported vanadia catalysts. On the pure supports, SCR proceeds via a Langmuir-Hinshelwood mechanism comprising reaction of adsorbed surface nitrates with adsorbed NH_3 . On the other hand, no or negligible NO_x (with Mn^{n+}) is adsorbed on the V-containing catalysts. In this case, the reaction of gaseous NO and adsorbed NH_3 and NH_4^+ follows an Eley-Rideal mechanism.