

Entwicklung und Anwendung neuartiger SCR-Katalysatoren
zur Niedertemperaturentstickung von Abgasen aus
der thermo-chemischen Konversion
biogener Festbrennstoffe

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

Der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg,

vorgelegt

von Herr Mario König

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Hahn
Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Turek

Datum der Verteidigung: 01.09.2025

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2020 bis März 2025 am Institut für Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in Kooperation mit dem Deutschen Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH in Leipzig.

Ich danke Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Hahn für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die Unterstützung bei den Studien. Seine immer hilfreichen, freundlichen und motivierenden Hinweise haben mich durch das ein oder andere Tal des Zweifels getragen. Er hat stets die notwendigen Kurskorrekturen vorgenommen, ohne die ein Abschluss der Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Insbesondere danke ich Herrn Prof. Dr. rer. nat. Ingo Hartmann, der mir von Anfang an wertvolle theoretische und praktische Hinweise gegeben hat. Seine stete Diskussionsbereitschaft und hilfreichen Anregungen haben entscheidend zu dem Ergebnis der Arbeit beigetragen.

All meinen Kollegen möchte ich für das angenehme Arbeitsklima, den damit verbundenen konstruktiven fachlichen Diskussionen sowie die technischen Hilfestellungen danken. Im Speziellen richtet sich mein Dank an Dr. rer. nat. Bettina Stolze, Dr. rer. nat. Mirjam Müller, Dr. rer. nat. Clement Owusu Prempeh und Manfred Eiden.

Mein Dank gilt zudem Herrn Dr.-Ing. Volker Lenz, der mich durch seine klare und pragmatische Sicht der Dinge immer wieder dabei unterstützt hat, mich auf das Wesentliche zu konzentrieren und den roten Faden nicht zu verlieren.

Ich möchte mich auch bei der Firma Chemiewerk Bad Köstritz GmbH bedanken für die Bereitstellung der verschiedenen SiO₂-Trägermaterialien.

Und vor allem danke ich meiner Mutter Monika für die Ermöglichung des Studiums und meiner Frau Mariana für ihre seelische und moralische Unterstützung und dafür, dass Sie mir den Rücken freigehalten hat während der Fertigstellung dieser Arbeit.

Mario König

Leipzig, den 18.03.2025

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis.....	III
Kurzfassung IV	
1. Einleitung	1
1.1. Motivation und umweltschutzrechtliche Aspekte	1
1.2 Etablierte Verfahren zur NO _x -Minderung bei stationären Verbrennungsanlagen.....	3
1.3 Neue Ansätze zur Stickoxidminderung an stationären Feuerungen	5
1.4 Zielstellung der Arbeit.....	8
2. Übersicht zum Stand des Wissens zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickstoffoxiden in Abgasen aus Verbrennungsprozessen	9
2.1 Begriffsdefinitionen.....	9
2.2 SCR-Niedertemperaturkatalysatoren.....	10
2.2.1 MnO _x	11
2.2.2 Mischmetalloxide.....	12
2.2.3 Geträgerte Metalloxidkatalysatoren.....	13
2.2.4 Monolithische Metalloxidkatalysatoren	16
2.3. Reaktionsmechanismen.....	17
2.3.1 SCR-Hauptreaktionen.....	17
2.3.2 Reaktionsmechanismen der NH ₃ -SCR	18
2.3.3 Einfluss von Katalysator-Modifikationen auf den Reaktionsmechanismus	19
2.4 Desaktivierung von SCR-Katalysatoren	21
2.5 Einsatz von SCR-Verfahren an Biomassefeuerungen.....	25
2.5.1 Besonderheiten biogener Festbrennstoffe	25
2.5.2 Besonderheiten von Verbrennungsanlagen für Biomasse	26
2.5.3 Besonderheiten in Bezug auf den Reduktionsmitteleinsatz	27
3. Experimentelle Untersuchungen	29
3.1 Vorüberlegungen und konkretes Vorgehen bei der Katalysatorsynthese.....	29
3.3 Katalysatorscreening.....	34
3.2 Katalysatorcharakterisierung.....	35
3.2.1 Eingesetzte Charakterisierungsverfahren.....	35
3.2.2 Elementarzusammensetzung.....	37
3.2.3 N ₂ -Physisorption	38
3.2.4 Röntgendiffraktion (XRD)	45
3.2.5 Thermogravimetrische Analyse	51
3.2.6 Temperaturprogrammierte Reduktion mit Wasserstoff (H ₂ -TPR).....	54
3.2.7 Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (NH ₃ -TPD)	59

3.4	Aktivitätsmessungen der Katalysatorpulver im Labormaßstab	64
3.4.1	Versuchsanordnung und Messtechnik	64
3.4.2	Versuchsablauf	66
3.4.3	Ergebnisse der Aktivitätsmessungen	67
4.	Diskussion der Ergebnisse	74
4.1	Katalysatorvorläufer	74
4.2	Katalysatorträger	75
4.3	Mn-Beladung	76
4.4	Kalzinierungstemperatur	78
5.	Zusammenfassung und Empfehlungen	80
5.1	Dotierung von MnO _x mit weiteren Metalloxiden	81
5.2	Trägermodifizierung	82
5.3	Oxidationsstufen des Mangans	83
5.4	Mn-Gehalt	83
5.5	Empfehlungen zur Optimierung von MnO _x /SiO ₂ -Katalysatoren	84
	Abbildungsverzeichnis	85
	Tabellenverzeichnis	87
	Literaturverzeichnis	88
	Anhang A1: Diffraktogramme zum Abgleich mit verschiedenen Referenzmaterialien	100
	Anhang A2: Edelstahlreaktor zur Bestimmung der Umsatzleistung	107
	Anhang A3: Fehlerbetrachtung	109
	Curriculum Vitae	112

Abkürzungsverzeichnis

AC	Aktivkohle	Englisch: Active Carbon
ACF	Aktivkohlefaser	Englisch: Active Carbon Fiber
ASS	Ammoniakfeststoffspeicher	Englisch: Ammonia Solid Storage
BET	Brunauer, Emmett, Teller (Entwickler des BET-Modells)	
BJH	Barrett, Joyner, Halenda (Entwickler der BJH-Methode)	
BImSchV	Bundesimmissionsschutzverordnung	
COD	Crystallography Open Database	
CNT	Kohlenstoffnanoröhren	Englisch: Carbon Nanotubes
DFT	Dichtefunktionaltheorie	Englisch: Density Functional Theory
ER	Eley-Rideal	
GE	Graphen	Englisch: Graphene
HC	Kohlenwasserstoffe	Englisch: Hydrocarbons
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma	Englisch: Inductively Coupled Plasma
LH	Langmuir-Hinshelwood	
LTU	Niedertemperatur-Harnstoff	Englisch: Low Temperature Urea
Ma.-%	Masseprozent	
MFC	Massendurchflussregler	Englisch: Mass Flow Controller
MOF	Metallorganisches Gerüst	Englisch: Metal Organic Framework
NDLFT	Nichtlokale Dichtefunktionaltheorie	Englisch: Nonlocal Density Functional Theory
NO _x	Stickstoffoxide	
NSR	NO _x -Speicher-katalysatoren	Englisch: Nitrogen Storage Reduction
OES	Optische Emissionsspektroskopie	
PM	Feinstaub	Englisch: Particulate Matter
PV	Porenvolumen	
ppm	Faktor 10 ⁻⁶ oder ein Millionstel	Englisch: parts per million
SAPO	Silizium-Aluminium-Phosphate	
SCAN	Apparatur für Katalysatorscreening	Englisch: Selective Catalytic Apparatus Nitrogen
SCR	Selektive katalytische Reduktion	
SNCR	Selektive nicht-katalytische Reduktion	
SSZ	Aluminosilikat-Zeolith-Mineral	
TA Luft	Technische Anleitung Luft	
TGA	Thermogravimetrische Analyse	
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion	
Vol.-%	Volumenprozent	
w. E.	Willkürliche Einheit	Englisch: arbitrary unit (a.u.)
XRD	Röntgendiffraktometrie	Englisch: X-Ray-Diffraction
ZSM	Aluminosilikat-Zeolith	Englisch: Zeolite Socony Mobil

Kurzfassung

Stickoxide (NO_x) sind neben Partikelemissionen und luftgetragenen Kohlenwasserstoffen die problematischste Schadstoffgruppe bei der thermischen Verwertung von Biomasse. Aufgrund der zunehmenden stofflichen Nutzung von Holz muss auch nicht-holzartige Biomasse zur Energiegewinnung eingesetzt werden. Nicht-holzartige Biomassen haben einen erhöhten Stickstoffgehalt mit entsprechend höheren NO_x -Emissionen bei der Verbrennung. Bestehende Maßnahmen zur NO_x -Reduzierung haben nicht das technische und wirtschaftliche Potenzial für eine Anwendung in dezentralen Bioenergieanlagen. Ziel der Dissertation ist es daher, einen geeigneten Niedertemperatur-SCR-Katalysator für die Biomasseverbrennung zu finden, welcher kostengünstig und umweltfreundlich hergestellt, angewendet und entsorgt werden kann.

Der in der Arbeit verfolgte Ansatz besteht in der systematischen Untersuchung des Einflusses von Vorläufersubstanzen, Trägermaterialien und Syntheseparametern auf die Eigenschaften eines Niedertemperatur-SCR-Katalysators. Auf der Grundlage einer Literaturrecherche wurde das Katalysatorsystem MnO_x auf SiO_2 -Träger ausgewählt. Es wurde eine simple Syntheseroute auf Basis der Nassimprägnierung entwickelt. Folgender Parameter wurden bei der Synthese variiert:

- Mn-Vorläufer (Mn-Acetat und Mn-Nitrat)
- SiO_2 -Träger (unterschiedliche BET-Oberfläche und Porenvolumen)
- Mn-Beladung (5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 %)
- Kalzinierungstemperatur (300 °C und 400 °C)

Die hergestellten Katalysatoren wurden mit folgenden Standardmethoden charakterisiert:

- ICP-OES (Mn-Gehalt)
- Physisorption (BET-Oberfläche, Porenvolumen, Porengröße)
- Röntgenbeugung (XRD)
- Thermogravimetrische Analyse
- Chemisorption (H_2 -TPR, NH_3 -TPD)

Umsatzmessungen fanden in einem Laborreaktor mit synthetischem Gasgemisch im Niedertemperaturbereich bis 250 °C statt. Um den aktivsten Katalysator zu ermitteln, wurden Temperatur-Umsatzkurven bestimmt. Neben der NO_x -Umwandlung wurde auch die Bildung von Lachgas berücksichtigt und die N_2 -Selektivität der verschiedenen Katalysatoren verglichen. Es wurden unter anderem folgende Erkenntnisse bei den Untersuchungen gewonnen:

- ein mit dem Vorläufer Mn-Nitrat und SiO_2 -Pulver mit hohem Porenvolumen hergestellter Katalysator zeigt die höchste Katalysatoraktivität
- höchster NO_x -Umsatz bei 15 % Mn-Beladung, abnehmender Umsatz bei höherer Beladung
- BET-Oberfläche und Porenvolumen nehmen mit zunehmender Mn-Beladung ab
- XRD: MnO_2 wird bei Einsatz von Mn-Nitrat gebildet, Mn_3O_4 bei Einsatz von Mn-Acetat
- H_2 -TPR: mit Mn-Nitrat hergestellte Katalysatoren zeigen eine doppelt so große spezifische H_2 -Reduktion wie die mit Mn-Acetat synthetisierten Katalysatoren
- NH_3 -TPD: 15 % Mn-Beladung zeigt beste NH_3 -Adsorption im Niedertemperaturbereich

Weiterer Optimierungsbedarf besteht in Bezug auf die unzureichende N_2 -Selektivität. Ansätze hierfür sind eine Dotierung mit Fe, Cu oder Cr, die weitere Optimierung der Mn-Beladung, der Einsatz eines Mischoxidträgers $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ und die gezielte Bildung einer Mischphase $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$.

1. Einleitung

1.1. Motivation und umweltschutzrechtliche Aspekte

Bei der Verbrennung fossiler und biogener Brennstoffe entstehen unterschiedliche luftgetragene Schadstoffe, welche die menschliche Gesundheit schädigen und einen negativen Einfluss auf das Ökosystem haben. Stickoxide stellen neben den partikelförmigen Emissionen die bei der Verbrennung am Häufigsten vorkommende Gruppe an Luftschadstoffen dar, welche zahlreiche negative Schädwirkungen wie die Bildung von bodennahem Ozon, die Ablagerung versauernder und eutrophierender Substanzen und die Bildung von sekundären Aerosolen (hauptsächlich Ammoniumnitrat) verursacht [1]. In Bezug auf den Menschen treten durch Stickoxide akute Effekte wie Reizung der Atemwege sowie langfristige Gesundheitseffekte wie Atemwegs- und Herz-Kreislaufkrankungen auf. Dabei ergeben sich die Gesundheitsrisiken hauptsächlich aus Stickstoffdioxid (NO_2) und deren Folgesubstanzen wie Ozon (O_3) und sekundärem Feinstaub (PM) [2]. Abbildung 1 zeigt stark vereinfacht den Zusammenhang zwischen Stickoxidemissionen und erhöhten Gesundheitsrisiken.

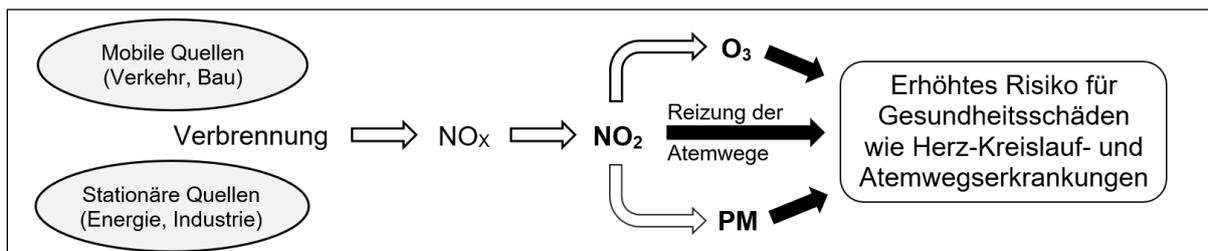


Abbildung 1: Vereinfachtes Schema der Gesundheitseffekte von Stickoxiden und deren Folgesubstanzen [Eigene Darstellung]

Neben der direkten Schädigung der Atemwege durch NO_2 tragen Stickstoffverbindungen durch die Bildung von Ammoniumnitrat zur Gesundheitsgefährdung durch Feinstaub bei. In Deutschland wird ca. ein Viertel des sekundären Feinstaubes durch landwirtschaftliches und industriell eingetragenes Ammoniak und Schwefeldioxid sowie Stickstoffoxiden gebildet, wobei das NO_x aus vielen mobilen Quellen sowie aus stationären Feuerungen freigesetzt wird [3].

Spätestens seit dem als „Dieselskandal“ bekannt gewordenen erhöhten Emissionen an Stickoxiden durch Dieselfahrzeuge ist die Diskussion auch in der Politik und in der Mitte der Gesellschaft angekommen. Durch die Sensibilisierung der Bevölkerung bezüglich des Themas „Stickoxide“ ist auch davon auszugehen, dass die Akzeptanz der Bevölkerung für den Betrieb von stationären Feuerungsanlagen nur in Verbindung mit der sicheren Einhaltung strenger NO_x -Grenzwerte erreicht bzw. erhalten werden kann.

Der enorme Zuwachs an wissenschaftlichen Erkenntnissen bezüglich der schädlichen Wirkungen von reaktiven Stickstoffverbindungen hat in den letzten Jahrzehnten dazu geführt, dass auf internationaler Ebene eine Reduktion der Emissionsmengen an NO_x angestrebt wird. Damit einhergehend wurden zur Jahrtausendwende in Europa jährliche nationale Emissionshöchstmengen festgelegt [4], welche bis zum Jahr 2010 erreicht werden sollten. Im Jahr 2016 wurden die nationalen Emissionshöchstmengen durch verbindliche Emissionsreduktions-

verpflichtungen der einzelnen EU-Mitgliedsstaaten ersetzt. Deutschland hat sich dazu verpflichtet, seine NO_x-Emissionen gegenüber dem Jahr 2005 in jedem Jahr zwischen 2020 und 2029 um 39 % und ab 2030 um 65 % zu senken [5]. Die europäische Norm wurde in Form der 43. BImSchV in nationales Recht umgesetzt [6].

Nach dem Verkehr mit 486,2 kt/a ist die Energiewirtschaft mit 294,7 kt/a in Deutschland der Wirtschaftssektor mit den zweithöchsten NO_x-Emissionen (Werte aus dem Jahr 2016, Angabe als NO₂-Äquivalent). Während die NO_x-Emissionen aus dem Verkehrsbereich in den letzten Jahren kontinuierlich gesenkt werden konnten, liegen die NO_x-Emissionen aus der Energieerzeugung seit 2005 auf einem konstanten Niveau [7]. Somit können die Minderungsziele neben weiteren Senkungen im Mobilitätsbereich nur durch eine Minderung des Stickoxidausstoßes von stationären Verbrennungsanlagen zur Energieerzeugung erreicht werden.

Bei der Erzeugung von Wärme und Strom geht der Trend immer mehr weg von der zentralen Energieerzeugung in großen mit fossilen Brennstoffen betriebenen Kraftwerken hin zu dezentralen Anlagen auf der Basis Erneuerbarer Energien. Hierbei spielt Biomasse als einzige speicherbare Erneuerbare Energiequelle eine Schlüsselrolle, da Biomasseanlagen bedarfsgerecht betrieben werden können und im Verbund mit anderen Erneuerbaren Energien zum Ausgleich von Schwankungen flexibel einsetzbar sind. Die energetische Nutzung von Biomasse leistet somit einen wichtigen Beitrag zum Gelingen der Energiewende in Deutschland. Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit und zunehmend stofflichen Nutzung von hochwertigen Holzsortimenten müssen zukünftig verstärkt biogene Rest- und Abfallstoffe zur Energieproduktion eingesetzt werden. Dabei bieten sich besonders landwirtschaftliche Reststoffe wie Stroh, Getreideausputz, Mist aus der Hühner- und Pferdehaltung, Abfallstoffe aus der Wein- und Obstsaftproduktion sowie Abfallhölzer aller Kategorien am Ende der Nutzungskaskade an. Bei der Verbrennung dieser Rest- und Abfallstoffe treten aufgrund der Inhaltsstoffe jedoch im Vergleich zu naturbelassenem Holz erhöhte Konzentrationen an Staub und Stickstoffoxiden auf. Hierbei wird die Höhe der NO_x-Emissionen maßgeblich von dem Stickstoffgehalt im Brennstoff beeinflusst, da im Unterschied zur Verbrennung fossiler Brennstoffe aufgrund der niedrigen Temperaturen im Brennraum kein thermisches NO_x aus dem Stickstoff der Umgebungsluft gebildet wird, sondern lediglich der in der Biomasse gebundene Stickstoff in NO_x umgewandelt wird [8]. Dies führt dazu, dass die Einhaltung bestehender Grenzwerte bei Einsatz von nicht-holzartigen biogenen Brennstoffen in der Regel nur durch den Einsatz sekundärer Emissionsminderungsmaßnahmen erreicht werden kann.

Auf europäischer Ebene wurden mit der Richtlinie 2015/2193 verbindliche Emissionsgrenzwerte für mittelgroße Feuerungsanlagen mit einer Nennwärmeleistung zwischen 1 und 50 MW festgelegt [9]. Diese Vorgaben wurden mit der Novellierung der TA-Luft in Form der Verabschiedung der 44. BImSchV im Juni 2018 in deutsches Recht umgesetzt. Tabelle 1 zeigt einen Überblick zu den europäischen Grenzwertvorgaben sowie die derzeit in Deutschland gültigen Emissionsgrenzwerten für mit biogenen Festbrennstoffen betriebene Feuerungsanlagen.

Tabelle 1: Grenzwerte der Europäischen Union und Deutschland für die Verbrennung fester Biomasse

Geltungsbereich		Leistung	CO	VOC	NO _x	NH ₃	SO _x	HCl	Staub
EU-RL 2193		MW	mg/Nm ³ (Bezugssauerstoffgehalt 6 Vol.-%)						
Europa	Bestehende Anlagen	1 – 5	---	---	650	---	200	---	50
		5 – 50	---	---	650	---	200	---	30
	Neuanlagen	1 – 50	---	---	300	---	200	---	20
Deutschland	44. BImSchV Neuanlagen	0,1 – 1,0	370	50	750	30**	200	45	20
		1 – 5	220	10	370	30**	200	45	20
		5 – 15	220	10	300*	30**	200	45	20
		15 – 20	220	10	200*	30**	200	45	10
		20 – 50	220	10	200	30**	100	45	10

* bestehende Anlagen: 370 mg/Nm³ (6% O₂) ** gilt nur für Anlagen mit SNCR oder SCR

Gegenüber dem Stand im Jahr 2002 gab es durch die Novellierung der TA Luft eine Verschärfung der Grenzwerte bei neuen Anlagen für fast alle Schadstoffgruppen. Für den Leistungsbereich von 0,1 bis 1 MW wurden jedoch die Grenzwerte für Stickoxide und Kohlenstoffmonoxid konstant gehalten, da hier speziell für Stickoxide die Einhaltung schärferer Grenzwerte nur durch den Einsatz von sekundären Emissionsminderungsmaßnahmen wie SNCR und SCR möglich sind. Aufgrund der relativ hohen Investitionskosten derartiger Systeme wird davon ausgegangen, dass kleine Anlagen bis 1 MW Wärmeleistung nicht wirtschaftlich mit nicht-holzartigen biogenen Festbrennstoffen betrieben werden können, wenn der Grenzwert weiter verschärft werden würde.

Ab 1 MW thermischer Leistung wurden Grenzwerte etabliert, welche bei Einsatz von stickstoffreichen Brennstoffen nur durch den Einsatz einer Abgasnachbehandlung eingehalten werden können. Allerdings werden die derzeit am Markt verfügbaren Minderungsverfahren für Stickoxide hauptsächlich im Bereich von Kraftwerken und Müllverbrennungsanlagen eingesetzt und haben aufgrund des hohen Anteils an Fixkosten relativ hohe spezifische Minderungskosten im unteren Leistungsbereich. Somit ist nach aktueller Rechtslage zukünftig der Betrieb von Reststoffanlagen im Leistungsbereich zwischen 1 und 10 MW nur noch möglich, wenn sekundäre Minderungsverfahren für Stickoxide in die Anwendung kommen, welche trotz der kleineren Leistungsgröße noch wirtschaftlich sind.

1.2 Etablierte Verfahren zur NO_x-Minderung bei stationären Verbrennungsanlagen

Für die Minderung verbrennungsbedingter Stickoxidemissionen existieren eine Reihe primärer und sekundärer Maßnahmen. Während durch Primärmaßnahmen die Bildung von Stickoxiden verhindert wird, werden durch Sekundärmaßnahmen bereits gebildete Stickoxide wieder in unschädlichen molekularen Stickstoff und Wasser umgewandelt. Prinzipiell sind Primärmaßnahmen den Sekundärmaßnahmen vorzuziehen, da sie in der Regel weniger Aufwand verursachen und zudem in der Gesamtbilanz ökologische Vorteile aufweisen. Allerdings sind die Einsatzmöglichkeiten und Minderungsgrade primärer Maßnahmen begrenzt, so dass häufig nur mit sekundären Maßnahmen das erwünschte Niveau an Stickoxidkonzentrationen im Abgas erreicht werden kann.

Die folgende Tabelle 2 enthält eine Übersicht zu den momentan eingesetzten Primär- und Sekundärmaßnahmen zur Stickoxidminderung.

Tabelle 2: Primär- und Sekundärmaßnahmen zur Minderung von Stickoxiden aus der Verbrennung [8, 10–13]

Maßnahme		Wirkprinzip	Einsatzmöglichkeit für Biomassebrennstoffe	Erreichbare Minderung
primär	Luftstufung	Zufuhr von Verbrennungsluft in zwei Zonen, Abbau von NO _x zu N ₂ bei $\lambda < 1$	Begrenzt, da erhöhte Verschlackungsgefahr	in Praxis bis zu 50 %
	Brennstoffstufung	Zufuhr von Zweitbrennstoff in Reduktionszone, Abbau NO _x durch NH/CH-Verbindungen, $\lambda < 1$	Begrenzt, da hoher Aufwand und zweiter Brennstoff nötig	ca. 50 %
	Abgasrezirkulation	Rückführung von Abgas in Brennraum zur Verringerung von O ₂ -Gehalt und Temperatur	Generell einsetzbar, aber Minderung relativ gering	10 - 20 %
sekundär	SNCR	Gasphasenreaktion von NO _x und NH ₃ im Feuerraum bei 850°C < T < 950°C	Begrenzt, enges Temperaturfenster und hoher NH ₃ -Schlupf	max. 75 % in Praxis 50 %
	SCR	Einbringung von Reduktionsmittel (NH ₃ , HC, H ₂ , CO) ins Abgas, heterogene Katalyse	Generell einsetzbar, Katalyse aber relativ kostenintensiv	bis zu 90 %
	SNCR + SCR	Einbringung von Reduktionsmittel in Feuerraum für SNCR und Nutzung des NH ₃ -Schlupfes zur SCR im Abgas	Generell einsetzbar mit niedrigem NH ₃ -Schlupf, aber hoher apparativer Aufwand	bis zu 95 %

Mit dem Verfahren der Luftstufung können unter Idealbedingungen bis zu 75 % NO_x-Reduktion erreicht werden. In der Praxis werden jedoch eher Werte von maximal 50 % erreicht, wobei die Einsatzmöglichkeiten speziell für nicht-holzartige Biomassebrennstoffe stark beschränkt sind, da die notwendigen hohen Temperaturen in der Reduktionszone von über 1.100 °C ein Problem für stark zur Verschlackung neigende Brennstoffe wie Stroh oder andere Halmgüter darstellen [10].

Bei dem Verfahren der Brennstoffstufung werden reduzierende Bedingungen durch die Zufuhr eines zweiten Brennstoffes erreicht. Nachdem der Hauptbrennstoff mit Luftüberschuss verbrannt wurde, wird anschließend in der Reduktionszone durch Zuführung des Zweitbrennstoffes ein Luftmangel erzeugt. Die gebildeten Stickoxide werden durch NH- und CH-Verbindungen aus dem Zweitbrennstoff reduziert, wobei im Gegensatz zur Luftstufung die Reduktion bereits bei niedrigeren Temperaturen von ca. 700 – 800 °C abläuft. Somit ist die Brennstoffstufung auch generell für nicht-holzartige Brennstoffe geeignet. Aufgrund des relativ hohen Aufwands von zwei unabhängigen Brennstoffzuführungen und der entsprechenden Regelungstechnik wird die Brennstoffstufung aber erst ab ca. 10 MW thermischer Leistung eingesetzt [10].

Die Abgasrezirkulation oder auch Abgasrückführung wird häufig bei fossilen Feuerungen eingesetzt, da hier durch Reduktion der Verbrennungstemperatur und des Sauerstoffgehaltes in der Flamme die Bildung von thermischem Stickoxid verhindert werden kann. Bei Biomassefeuerungen ist die Wirksamkeit einer Abgasrückführung relativ gering, da der Hauptteil der gebildeten Stickoxide aus dem Brennstoff kommt und thermisches NO_x nur einen sehr geringen Teil der gebildeten Stickstoffverbindungen ausmacht.

Wie Tabelle 2 entnommen werden kann, sind in der Praxis Minderungsgrade von über 50 % nur mit Sekundärmaßnahmen erreichbar. Bei den sekundären Minderungsverfahren für Stickoxide aus stationären Quellen haben sich zwei Hauptverfahren etabliert: die selektive nicht-katalytische Reduktion (SNCR) und die selektive katalytische Reduktion (SCR).

Das SNCR-Verfahren wird bereits seit mehr als 20 Jahren in Abfallverbrennungsanlagen angewendet. Dabei wird das Reduktionsmittel Ammoniakwasser oder Harnstofflösung $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ in den Feuerraum im Temperaturbereich zwischen 850 bis 1100 °C eingedüst. Die aus der Verbrennung stammenden Stickstoffoxide reagieren mit dem Reduktionsmittel zu molekularem Stickstoff und Wasser. Unterhalb von 850 °C verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit, was zu einem erhöhten Ammoniak-Schlupf führen kann. Wichtig für eine hohe Reduktionsleistung des SNCR-Verfahrens sind eine gute Durchmischung der Abgase mit dem Reduktionsmittel, die Eindüsung des Reduktionsmittels bei optimaler Temperatur in allen Lastbereichen sowie die Einhaltung von Mindestverweilzeiten. Da sich diese Forderungen an bestehenden Anlagen meistens nicht optimal realisieren lassen, liegen entweder die NO-Reduktionsraten niedrig, oder es muss für einen akzeptablen Reduktionsgrad eine hohe Menge an Reduktionsmittel eingesetzt werden, wodurch sich wiederum der Ammoniak-Schlupf erhöht. Ein vom Umweltbundesamt in Auftrag gegebenes Sachverständigengutachten kommt zu dem Ergebnis, dass eine Verringerung der Stickoxidgrenzwerte für Abfallverbrennungsanlagen auf 100 mg/m³ i.N. bei Einhaltung eines Ammoniak schlupfes von 10 mg/m³ i.N. zu höheren Kosten bei Einsatz des SNCR-Verfahrens im Vergleich zum SCR-Verfahren führt [12].

Das Verfahren der selektiven Reduktion von Stickoxiden (SCR-Verfahren) wurde erstmals in Japan in den 70er Jahren kommerziell angewendet [14]. Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus Kraftwerksabgasen durch Reduktion mit Ammoniak werden seit dem Jahr 1986 eingesetzt [15].

1.3 Neue Ansätze zur Stickoxidminderung an stationären Feuerungen

Ein innovativer Ansatz zur Stickoxidminderung an kleinen Biomassefeuerungen wurde durch Barth [16] entwickelt. Durch Kombination von Luftstufung und Brennstoffstufung konnte eine effektive Minderung von Stickoxidemissionen bei Einsatz von Stroh- und Getreidereststoffen sowie Holz erzielt werden. Im Vergleich zur herkömmlichen Brennstoffstufung mit Einsatz eines zusätzlichen Sekundärbrennstoffs als Reduktionsmittel wird ein Reduktionsgas aus dem Primärkoks des Hauptbrennstoffs gewonnen und als Stufenbrennstoff zur Stickoxidminderung eingesetzt. Bei Vorliegen optimaler Reduktionsbedingungen konnte die NO_x-Konzentration für halmgutartige Brennstoffe um ca. 50 % gesenkt werden. Durch die Anwendung der entwickelten Primärmaßnahmen konnten die emissionstechnischen Anforderungen der 1. BImSchV eingehalten werden [16]. Allerdings werden keine im Vergleich zum Stand der Technik erhöhten Minderungsgrade realisiert (siehe Tabelle 2).

Ein neuerer Ansatz zur Optimierung des SNCR-Verfahrens ist die akustische Temperaturmessung im Brennraum. Diese ermöglicht, dass das Reduktionsmittel unter allen vorherrschenden Betriebsbedingungen über den gesamten Brennraumquerschnitt von jeder Lanze aus in das optimierte Temperaturfenster eingedüst wird. Mit dem Verfahren werden NO_x-Abscheidegrade von mehr als siebzig Prozent und ein Ammoniak schlupf unter 10 mg/Nm³ erreicht [17]. Allerdings ist dieses Verfahren sehr kostenintensiv und in absehbarer Zeit nur in Anlagen mit hohen Anforderungen (bspw. Abfallverbrennungsanlagen) wirtschaftlich einsetzbar.

Im Bereich der katalytischen Minderung von Stickoxiden wurde in den letzten zwei Jahrzehnten intensiv geforscht. Zahlreiche Publikationen beschäftigen sich vor allem mit der Entwicklung von möglichst effizienten und robusten SCR-Katalysatoren, die ausreichend hohe Umsatzraten zur Reduktion von Stickoxiden im für wärmegeführte Anlagen typischen Abgastemperaturbereich von 100 – 200 °C erzielen. Aus Effizienz- und Kostengründen ist man bestrebt, die SCR-Katalysatoren bei möglichst niedrigen Abgastemperaturen einzusetzen ohne die Abgase nochmals aufwärmen zu müssen. Da der optimale Temperaturbereich der bisher im Kraftwerksbereich etablierten SCR-Katalysatoren auf Basis von Vanadiumpentoxid (V_2O_5) und Titandioxid (TiO_2) zwischen 300 und 400 °C liegt [18], ist die Entwicklung von Niedertemperatur-SCR-Katalysatoren eine der zentralen Herausforderungen im Bereich der Abgasnachbehandlung.

Die Entwicklung von Niedertemperatur-SCR-Katalysatoren ist insbesondere deshalb eine große Herausforderung, da in diesem Temperaturbereich verstärkt Probleme mit der Vergiftung (z.B. SO_2) auftreten. So wurden zwar bisher in zahlreichen Laboruntersuchungen SCR-Katalysatoren mit hoher Aktivität im Temperaturbereich unter 200 °C nachgewiesen, allerdings zeigen diese häufig Probleme bei Anwesenheit schwefelhaltiger Abgaskomponenten sowie bei höherem Wassergehalt, da hier eine Blockade bzw. Vergiftung aktiver Zentren des Katalysators stattfindet. Der Entwicklung von Niedertemperatur-SCR-Katalysatoren mit verbesserter Beständigkeit gegen SO_2 ist in den letzten Jahren verstärkte Aufmerksamkeit gewidmet worden. Zum Beispiel konnte durch die Dotierung mit Sn, Co, Ni oder Mo eine erhöhte SO_2 -Toleranz von Manganoxid-basierten SCR-Katalysatoren im Niedertemperaturbereich realisiert werden [19–21].

Für den sehr niedrigen Temperaturbereich wurde die sogenannte LTU-SCR entwickelt. Das ist ein Verfahren, bei dem fester Harnstoff direkt auf den Katalysator aufgebracht und dann langsam verbraucht wird. Es werden relevante NO-Umsätze bereits zwischen 50 und 100 °C erreicht. Mit einem CuMn/AC Katalysator wurden 100 % NO-Umsatz bei 100 °C erreicht. Das Verfahren besitzt den Vorteil hoher Aktivität bei sehr niedrigen Temperaturen und einer vollständigen Vermeidung des NH_3 -Schlupfes. Da sich der Harnstoff bei Temperaturen bis 100 °C nicht in Ammoniak umwandelt, konnte auch kein NH_3 -Schlupf beobachtet werden [22]. Hauptsächlicher Nachteil dieses Verfahrens im Hinblick auf den Einsatz an Biomassefeuerungen ist das nach oben streng begrenzte Temperaturfenster. An Biomasseanlagen treten in der Regel Abgastemperaturen von über 100 °C auf und sie sollten nicht niedriger als 70 °C sein, um ein Auskondensieren des im Abgas enthaltenen Wassers und damit eine Verschmutzung des Abgaskanals zu vermeiden.

Neben der Entwicklung von Niedertemperatur-Katalysatoren basieren alternative Ansätze zum klassischen SCR-Verfahren auch häufig auf kombinierten bzw. simultanen Verfahren:

- Kombination von Gewebefilter und NO_x -Katalysator (König et al. [23])
- Keramischer katalytisch aktiver Tiefenfilter (Heidenreich et al. [24], Tan et al. [25])
- Bergbau-Forschungs-Uhde Verfahren (auf Aktivkohlebasis bei Temperaturen von 90 - 150 °C)
- Resonox/Desonox-Verfahren (Methan als Reduktionsmittel)
- Fe-EDTA-Verfahren in wässriger Lösung zur Entfernung von NO_x und SO_2 [13]

Ein weiterer neuartiger Ansatz ist die Nutzung partikelförmiger Katalysatoren, welche vor einen Gewebefilter gemeinsam mit einem Reduktionsmittel in das Abgas eingebracht werden und dort

bzw. an der Filteroberfläche die selektive katalytische Reduktion von NO_x ermöglicht. Die Katalysatorpartikel werden dann mit dem gesammelten Staub durch Druckluftabreinigung abgeschieden, so dass eine regelmäßige Erneuerung der Katalysatorpartikel erfolgt und somit Vergiftungserscheinungen durch SO_2 oder H_2O nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Erste Untersuchungen zur Eignung verschiedener Materialien für die partikelgebundene Niedertemperatur- NO_x -Katalyse wurden vom Institut für Energie und Umwelttechnik e.V. gemeinsam mit der Universität Leipzig durchgeführt. Durch Modifikation partikelförmiger Mn/TiO_2 Katalysatoren mit Ce, Fe, Ni und Cu konnte die Aktivität sowie die SO_2 - und Wassertoleranz des Katalysators erhöht werden. Es wurden zudem durch die Forschungsgruppe wertvolle Erkenntnisse bezüglich der Bildung von Lachgas (N_2O) und Ammoniumnitrat (NH_4NO_3), der Katalysator-desaktivierung und der Katalysatorregeneration gewonnen.¹

Der Einsatz partikelförmiger Katalysatoren bietet mehrere Vorteile, da sie relativ einfach mit Adsorptionsverfahren sowie der in jedem Fall bei Biomassefeuerungen notwendigen Staubabscheidung kombiniert werden können. Insbesondere bei Einsatz nicht-holzartiger Biomassen müssen zusätzliche Grenzwerte (SO_2 , HCl, PCDD/F) eingehalten werden, so dass ein Einsatz kombinierter Verfahren sinnvoll ist. Durch die Verfahrenskombination können Einsparpotentiale bei der Abgasreinigung erschlossen werden, welche besonders im Hinblick auf einen wirtschaftlichen Betrieb von Biomasseanlagen im dezentralen Leistungsbereich entscheidend sind. Weiterhin besteht bei Anwendung derartiger Katalysatoren nicht mehr das Problem, dass bei einer Desaktivierung der gesamte Katalysator regeneriert bzw. ausgetauscht werden muss, was zu hohen Kosten und zwangsläufig auch zu Stillstandszeiten der Feuerungsanlage führt.

Manganoxid stellte sich bei vielen Untersuchungen als eine für das Niedertemperatur-SCR-Verfahren hervorragend geeignete Verbindung heraus [26, 27], so dass sich die Untersuchungen im Rahmen der Dissertation auf den Einsatz der Aktivkomponente MnO_x beschränken. Bei den bisher durchgeführten Studien wurden überwiegend die Trägermaterialien Titandioxid (TiO_2), Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Ceroxid (CeO_2) mit einem Manganvorläufer beschichtet und umfangreich deren Einfluss auf die Reaktionsmechanismen und die Katalysatorleistung im Niedertemperaturbereich untersucht. In neueren Untersuchungen wurde SiO_2 als Trägermaterial oder zur Herstellung von Mischträgern für Mn-basierte SCR-Katalysatoren eingesetzt. Hierbei wurden positive Effekte im Hinblick auf die SCR-Aktivität, N_2 -Selektivität und auch eine erhöhte Toleranz gegenüber SO_2 und H_2O festgestellt. Allerdings wurden bisher die Effekte der strukturellen Eigenschaften des eingesetzten SiO_2 -Trägers, der Mn-Beladung und der Synthesebedingungen auf die Katalysatorleistung noch nicht systematisch untersucht. Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Aufklärung der Einflussfaktoren bei der Synthese und Anwendung des Katalysatorsystems $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ zur Niedertemperaturentstickung von Abgasen aus der thermochemischen Konversion leisten.

¹ Schlussbericht zu IGF-Vorhaben Nr. 19650: „Modifikationen und Prozessparameter zur Optimierung von NT-SCR-Katalysatoren hinsichtlich Stabilität, Deaktivierung und Wirtschaftlichkeit“, Duisburg/Leipzig (2020)

1.4 Zielstellung der Arbeit

Ziel der Arbeit war die Herstellung partikelförmiger SCR-Katalysatoren für die effektive Reduktion von Stickoxiden im Niedertemperaturbereich (Zielbereich $< 200^\circ\text{C}$). Damit soll ein Beitrag zur nachhaltigen Nutzung von Bioenergie in Europa geleistet werden, so dass zukünftig die Einhaltung nationaler und europäischer NO_x -Emissionshöchstmengen gewährleistet werden kann.

Zunächst war es das Ziel geeignete Vorläufer- und Trägermaterialien zu finden, welche für die Einbringung in das Abgas in partikulärer Form geeignet sind und auch entsprechend wirtschaftlich und umweltfreundlich hergestellt, eingesetzt und entsorgt werden können. Anhand der Ergebnisse einer umfangreichen Literaturstudie wurden geeignete Materialien ausgewählt und pulverförmige Katalysatoren hergestellt. Mit dem Ziel einer möglichst hohen Katalysatoraktivität bei gleichzeitig wirtschaftlicher Herstellung wurde ein geeignetes Syntheseverfahren entwickelt und erprobt.

Zur Ermittlung des Einflusses der Variation verschiedener Syntheseparameter wurden folgende Untersuchungen durchgeführt.

- Variation von Vorläufersubstanz, Trägertyp, Mn-Beladung und Kalzinierungstemperatur
- Charakterisierung der hergestellten Pulver-Katalysatoren mittels standardisierter Verfahren: Physisorption (BET-Oberfläche, PV), H_2 -TPR, NH_3 -TPD, XRD, ICP-OES, TGA
- Bestimmung der Katalysatoraktivität an einer Versuchsanlage im Labormaßstab (Untersuchungsbereich $120 - 250^\circ\text{C}$)
- Abgleich der Ergebnisse von Charakterisierung und Aktivitätsmessung zur Ermittlung der Ursachen der beobachteten Einflüsse der variierten Syntheseparameter

Als konkrete wissenschaftliche Fragestellungen wurden die folgenden drei Punkte formuliert.

1. Welche Oxidationsstufen von Mangan entstehen bei der Synthese von $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$?
2. Welche Mn-Beladung und welche Kalzinierungstemperaturen sind optimal für die Herstellung von im Niedertemperaturbereich möglichst aktiven $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren?
3. Welchen Einfluss haben die Eigenschaften eines SiO_2 -Trägers bei der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden mit $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ im Niedertemperaturbereich?

2. Übersicht zum Stand des Wissens zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickstoffoxiden in Abgasen aus Verbrennungsprozessen

2.1 Begriffsdefinitionen

In der wissenschaftlichen Literatur und in der Ingenieurspraxis werden häufig verschiedene Begriffe oder Abkürzungen im Zusammenhang mit der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von Stickstoffoxiden (NO_x) verwendet, welche nachfolgend kurz definiert werden.

Stickstoffoxide	NO_x wird als zusammenfassende Abkürzung für die Verbindungen Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2) verwendet; weitere Stickstoffoxide sind z.B. Lachgas (N_2O) und Distickstofftrioxid (N_2O_3)
SCR-Verfahren	Katalytisch unterstützte selektive Umwandlung von NO_x in molekularen Stickstoff und Wasser durch Reaktion mit einem Reduktionsmittel
NH_3-SCR	In der Abgasbehandlung am häufigsten eingesetztes SCR-Verfahren, bei dem Ammoniak bzw. eine Ammoniak-Quelle wie z.B. Harnstoff als Reduktionsmittel eingesetzt wird.
Niedertemperatur-SCR	Temperaturbereiche für SCR-Verfahren werden je nach Autor und Anwendungsbereich (mobil/stationär) unterschiedlich definiert. Häufig wird bereits unterhalb von 300°C von Niedertemperatur-SCR gesprochen. Bei Biomassefeuerungen zur Wärmeerzeugung werden jedoch aus Effizienzgründen möglichst niedrige Abgastemperaturen angestrebt. Eine wie bei Kraftwerksanlagen häufig praktizierte Erwärmung der Abgase zur Erreichung eines optimalen SCR-Temperaturbereiches ist für dezentrale Biomasseanlagen aus wirtschaftlichen Gründen ausgeschlossen. Daher wird in dieser Arbeit für die Niedertemperatur-SCR von Stickoxiden ein Temperaturbereich von $100 - 200^\circ\text{C}$ definiert.
Katalysatorleistung	Die Leistung eines SCR-Katalysators wird beurteilt nach Katalysatoraktivität, Katalysatorselektivität und Katalysatorstandzeit.
Katalysatoraktivität	gibt an, in welchem Maß die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion erhöht wird, Vergleich der Katalysatoraktivität erfolgt über temperaturabhängige Umsatzkurven oder Umsatz bei konstanter Kontaktzeit: $\text{Kontaktzeit} = \frac{\text{Katalysatormasse}}{W/\text{Reaktandenvolumenstrom } F} [\text{kgm}^{-3}\text{h}]$
Katalysatorselektivität	Begünstigung der Bildung gewünschter Produkte (N_2 , H_2O) und Unterdrückung der Entstehung unerwünschter Reaktionsprodukte (N_2O)
Katalysatorstandzeit	Betriebsdauer bei der ein vorgegebener Wert der katalytischen Aktivität und Selektivität nicht unterschritten wird

2.2 SCR-Niedertemperaturkatalysatoren

SCR-Katalysatoren sind in der Regel Feststoffe, welche unter Anwesenheit eines Reduktionsmittels eine Reduktion von Stickoxiden bei Abgasbedingungen bewirken. Somit zählen sie zu den heterogenen Katalysatoren. Eine Klassifizierung von SCR-Katalysatoren kann nach verschiedenen Kriterien erfolgen. Abbildung 2 zeigt eine mögliche Einteilung nach Katalysatorträger, Reduktionsmittel und Katalysatortextur.

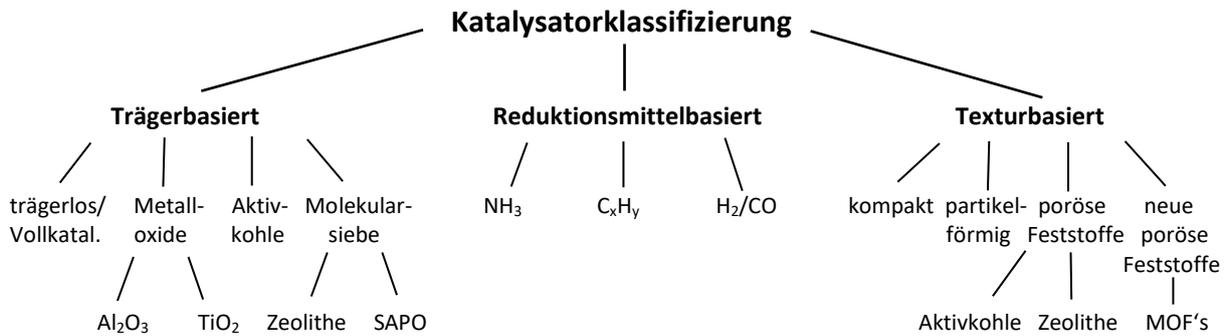


Abbildung 2: Verschiedene Möglichkeiten der Klassifizierung von SCR-Katalysatoren (Eigene Darstellung nach [15, 27])

Im Rahmen der Arbeit wurden ausschließlich partikelförmige SCR-Katalysatoren untersucht, welche im Zusammenspiel mit dem Reduktionsmittel Ammoniak eine Reduktionsleistung für NO_x aufweisen. Bei den Katalysatorpartikeln kann es sich sowohl um Vollkatalysatoren als auch um beschichtete Träger handeln. Neben der Klassifizierung in Abbildung 2 können SCR-Katalysatoren auch nach dem Temperaturbereich eingeteilt werden, in welchem die Katalysatoren ihre höchste Aktivität zeigen. Nach [28] werden drei Temperaturklassen für SCR-Katalysatoren unterschieden:

- Hochtemperaturbereich: Zeolithe auf Keramiksubstrat 345 - 590 °C
- Mittlerer Temperaturbereich: V/Ti als Waben- oder Plattenkatalysator 260 - 425 °C
- Niedertemperaturbereich: Pt oder Mn als Schüttung poröser Extrudate 150 - 300 °C

Der am häufigsten industriell eingesetzte SCR-Katalysator ist Vanadiumpentoxid (V_2O_5) auf einem Titandioxidträger (TiO_2) dotiert mit Wolframoxid (WO_3) oder Molybdänoxid (MoO_3). TiO_2 wird als bester Träger angesehen, da es eine hohe SCR-Aktivität und eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen Schwefelvergiftung aufweist. Die Gründe für die Zugabe von WO_3 oder MoO_3 sind die Verhinderung eines Oberflächenverlustes durch Umwandlung von einer anatasen in eine rutile Phase sowie die Verhinderung einer Sulfatvergiftung der Katalysatoroberfläche [29]. Katalysatoren auf Vanadiumpentoxid-Basis zeigen allerdings kaum Aktivität und eine geringe SO_2 -Toleranz im Niedertemperaturbereich. Außerdem ist Vanadium selbst toxisch und bringt Probleme bei der Katalysatorentsorgung mit sich [30].

Wie bereits in 2.1 erwähnt, werden für Biomassefeuerungen Abgastemperaturen von unter 200 °C angestrebt, weshalb sogenannte Niedertemperatur-SCR-Katalysatoren von hohem Interesse für Biomasseanlagen sind. In den vergangenen 15 Jahren wurde intensiv an Übergangsmetalloxiden geforscht, welche sehr gute Redox-Eigenschaften und eine hohe thermodynamische Stabilität aufweisen und zudem relativ preiswert sind. Die potenziellen SCR-Katalysatoren wurden in der Form von Einzelmetalloxid-, Verbundmetalloxid- und Metalloxidträgerkatalysatoren sowie als Metalloxide auf kohlenstoffbasierten Trägermaterialien und ionenausgetauschte Zeolithe

synthetisiert und untersucht. Mit verschiedenen auf Manganoxid basierenden Katalysatoren wurde bei Temperaturen von unter 200 °C ein vollständiger NO_x-Umsatz erreicht [31]. Wurden die Metalloxide auf Aktivkohlefasern aufgebracht, konnte bei 150 °C ein NO_x-Umsatz von 70 % erreicht werden [32]. Bei den zeolithbasierten Katalysatoren wurden vor allem Eisen- und Kupferzeolithe als vielversprechend für die Niedertemperatur-NH₃-SCR angesehen [30, 31].

Chen et al. führten Untersuchungen zur Niedertemperatur-NH₃-SCR mit verschiedenen Metalloxiden auf einem Titandioxidträger in sauerstoffreicher Atmosphäre durch und fanden heraus, dass die beste Minderungswirkung von Mangan erreicht wurde. Weitere vielversprechende Elemente waren in der Reihenfolge ihrer Wirkung Cu, Cr, Co, Fe, V und Ni [33]. Speziell Mn-basierte Katalysatoren sind aufgrund ihrer variablen Wertigkeitszustände und ihrer ausgezeichneten Redox-Fähigkeit für die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden im Niedertemperaturbereich von großem Interesse [34, 35]. In der jüngeren Vergangenheit wurden daher eine Reihe von Arbeiten über Mn-basierte SCR-Katalysatoren veröffentlicht und es wurde versucht, durch verschiedene Modifikationen die Aktivität und Selektivität im Niedertemperaturbereich sowie die Widerstandsfähigkeit gegen Schwefel und Wasser zu erhöhen. Der Stand zum Wissen über manganhaltige Niedertemperaturkatalysatoren für die NH₃-SCR wurde bereits in mehreren Übersichtsartikeln zusammengefasst [26, 27, 31, 36–38].

SCR-Katalysatoren auf Manganoxid-Basis werden allgemein in folgende Gruppen eingeteilt:

- a) Einfaches Manganoxid: MnO_x
- b) Mischmetalloxidkatalysator: Mischung von MnO_x mit anderen Metalloxiden
- c) Geträgerter Metalloxyd-katalysator: Al₂O₃, TiO₂, Kohlenstoff oder Zeolithe als Träger
- d) Monolithischer Metalloxyd-katalysator: Waben, Metallschwamm oder Drahtgestrick

2.2.1 MnO_x

Die Aktivität von einfachem Manganoxid hängt im Wesentlichen von der Oxidationsstufe des Mangans sowie der Kristallinität und spezifischen Oberfläche ab [39–41]. Mangan kann als mehrwertiges Element verschiedene stabile Oxide bilden. Mit Hilfe des TPR-Verfahrens wurde ermittelt, dass MnO₂ die höchste Aktivität pro Flächeneinheit und Mn₂O₃ die höchste N₂-Selektivität im Niedertemperaturbereich aufweist [42]. In [39] wurde berichtet, dass sowohl die NO-Umsatzrate als auch die N₂O-Selektivität bei β-MnO₂ wesentlich höher war als bei α-Mn₂O₃. Die höhere N₂O-Selektivität wurde auf die geringere Mn–O Bindungsenergie von β-MnO₂ zurückgeführt, welches dadurch mehr N–H Bindungen spalten und so leichter NH₃ aktivieren kann.

Neben der Oxidationsstufe ist die Beschaffenheit der Oberfläche entscheidend für die DeNO_x-Performance von Manganoxydkatalysatoren. Die Oberfläche wird vor allem durch das Katalysatorsyntheseverfahren inklusive dem Kalzinierungsprogramm beeinflusst. Amorphes MnO_x zeigt eine höhere Aktivität bei niedrigen Temperaturen als kristallines MnO_x [43]. Eine höhere spezifische Oberfläche führt zu mehr aktiven Zentren an der Katalysatoroberfläche mit mehr Kontaktmöglichkeiten zu Gasmolekülen und damit zu einer höheren SCR-Aktivität [37, 44].

Auch wenn mit verschiedenen Manganoxiden allein schon beachtliche NO_x-Konversionsraten im Niedertemperaturbereich erreicht werden, so bleiben doch noch einige Probleme wie die geringe

SO₂- und H₂O-Toleranz sowie die hohe N₂O-Selektivität bei etwas höheren Temperaturen bestehen. Diese Probleme können zum Beispiel durch das Mischen oder Dotieren von MnO_x mit anderen Metalloxiden überwunden werden [37].

2.2.2 Mischmetalloxide

Die Mischung von MnO_x mit den Oxiden anderer Metalle wie Fe, Cu, Ce oder Zr kann Katalysatoreigenschaften wie NO_x-Umsatz, N₂-Selektivität, SO₂-Toleranz, H₂O-Toleranz, das Betriebstemperaturfenster, Katalysatorstandzeiten usw. verbessern.

Die **NO_x-Umsatzrate** kann effektiv durch die Zugabe von Ce, Fe, Nb und Sn erhöht werden [37]. Der Einfluss von Ce wurde z. B. in [45] anhand eines MnO_x-CeO₂-Mischmetalloxidkatalysators untersucht. Es wurde durch Zugabe von CeO₂ im Temperaturbereich von 100-150 °C nahezu 100 % **N₂-Selektivität** erreicht während der reine MnO_x-Katalysator in diesem Temperaturbereich eine relativ geringe N₂-Selektivität aufweist [39, 43]. Durch Zugabe von Fe und Zr konnte die Aktivität und Selektivität des MnO_x-CeO₂ Katalysators noch weiter erhöht werden. Die Zugabe von Pr erhöhte die N₂-Selektivität und die SO₂- und H₂O-Toleranz [45]. Neben Ceriumoxid kann auch die Zugabe von Cobaltoxid die Oberflächenacidität erhöhen und damit die Adsorption von koordiniertem Ammoniak begünstigen. Sowohl die Zugabe von Ce als auch Co zu einem Mn/TiO₂-Katalysator erhöhten die SCR-Leistung unterhalb von 200 °C [46].

Eisenoxide (FeO_x) sind ein weiteres nützliches Additiv, da sie verschiedene Katalysatoreigenschaften verbessern und damit die NO_x-Umsatzleistung erhöhen [47–49]. Eisenoxid verringert bei Zugabe zu Manganoxid außerdem die Adsorption von Wasser aus der Gasphase sowie die Bildung von Sulfaten auf der Katalysatoroberfläche. Damit trägt eine Zugabe von FeO_x zu einer erhöhten Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und Schwefel bei [47, 50].

Auch die Modifizierung mit weiteren Metallen wie Cu, Ni, Zr, Cr, Mo, La, W, Y und Li kann die Eigenschaften und damit die Aktivität mangan-basierter SCR-Katalysatoren erhöhen. In Tabelle 3 sind die Auswirkungen der Zugabe verschiedener Metalle auf die Eigenschaften Mn-basierter SCR-Katalysatoren zusammengestellt. Hierbei werden die Metalle vereinzelt auch als Drittmittel eingesetzt. So wurde zum Beispiel die SO₂-Toleranz eines MnO_x-CeO₂-Katalysators durch die Zugabe von Wolfram erhöht [51, 52].

Tabelle 3: Auswirkung der Dotierung Mn-basierter SCR-Katalysatoren auf die Katalysatoreigenschaften [20, 36, 37, 46, 50, 53]

Durch Beeinflussung der aufgelisteten Eigenschaften kann eine Erhöhung der Aktivität und Stabilität des SCR-Katalysators erreicht werden.		Metalle für Dotierung Mn-basierter SCR-Katalysatoren												
		Ce	Co	Fe	Cu	Zr	Cr	Mo	Ca	La	Ni	W	Y	Li
Auswirkung auf Katalysator	Absorption von mehr NO ₃ ⁻	x	x											
	Höhere Oberflächenacidität	x	x	x										
	Größere spezifische Oberfläche	x												
	Bereitstellung von oberflächenadsorbiertem O ₂	x		x									x	x
	Gute Verteilung des MnO _x auf der Oberfläche	x		x		x	x	x	x	x				
	Beeinflusst die Oxidationsstufe von Mangan	x						x			x	x		
	Verringerung Reduktionstemperatur von MnO _x				x									
	Verringerung der Adsorption von Wasser			x										
	Erhöhung der SO ₂ -Toleranz	x	x	x	x		x				x	x		

Einige der bisher vorgestellten Ergebnisse zur Verbesserung der Aktivität durch Dotierung mit Metalloxiden wurden an geträgerten Manganoxid-Katalysatoren (meist TiO_2) durchgeführt. Die Eigenschaften des Katalysatorträgers selbst sowie dessen Interaktion mit den aktiven Komponenten beeinflussen die Gesamtpformance der SCR-Katalysatoren und werden daher im nächsten Abschnitt näher betrachtet.

2.2.3 Geträgerte Metalloxidkatalysatoren

Bei geträgerten Metalloxidkatalysatoren befinden sich die aktiven Komponenten hauptsächlich auf der Oberfläche. Die Hauptfunktionen des Trägers sind die Bereitstellung einer möglichst großen Oberfläche, um die aktive Phase zu trennen und die Bildung großer kristalliner Partikel zu verhindern [31] sowie die Bereitstellung von Strukturen, welche für die Reaktionspartner eine gute Zugänglichkeit zu den aktiven Zentren gewährleisten. Bisher wurden hauptsächlich folgende Trägermaterialien für die Niedertemperatur-SCR untersucht:

- Titandioxid (TiO_2)
- Aluminiumoxid (Al_2O_3)
- Aktivkohle oder Aktivkohlefasern
- Molekularsiebe (ZSM und SAPO)
- Siliziumdioxid (SiO_2)
- Andere Metalloxide (CeO_2 , ZrO_2)

TiO_2 wird erfolgreich als Träger von Vanadiumpentoxid-Katalysatoren eingesetzt, da es eine hohe SCR-Aktivität und eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen Schwefelvergiftung aufweist. Dies wird vor allem dadurch erreicht, dass TiO_2 eine hohe spezifische Oberfläche, einen hohen Oberflächensäuregehalt und ausreichend oberflächenadsorbierten Sauerstoff bereitstellt. Bei Mangan-basierten Katalysatoren werden zudem durch Aufbringung auf einen TiO_2 -Träger die Oxidationsstufen des Mangans sowie die Verteilung des Manganoxides auf der Oberfläche positiv beeinflusst [36]. In [54] wird von einem $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ Katalysator berichtet, der mit der Sol-Gel-Methode hergestellt wurde und bei 150°C eine NO-Minderung um 90 % erreichte. Mit zahlreichen weiteren Varianten von TiO_2 -geträgerten SCR-Katalysatoren auf Manganbasis wurden hohe NO-Umsätze bei Temperaturen unterhalb von 200°C erreicht [55–57]. Häufig konnten durch die Zugabe weiterer Metalle wie Cu, Ce oder Fe die Katalysatoreigenschaften im SCR-Niedertemperaturbereich weiter verbessert werden. Zum Beispiel konnte durch die Zugabe von Fe mit einem $\text{Fe}_{0,1}\text{Mn}_{0,4}/\text{TiO}_2$ die notwendige Temperatur für einen 90 %-igen NO-Umsatz auf 88°C gesenkt werden [58]. Auch durch die Zugabe von Ce konnte der NO-Umsatz bei 80°C auf bis zu 84 % erhöht werden [59]. Die Zugabe von Eisen und Cer führte mit einem $\text{Fe}_{0,1}\text{MnCe}/\text{TiO}_2$ -Katalysator zu einem NO-Umsatz von 96,8 % bei 180°C und 50.000 h^{-1} Raumgeschwindigkeit [47].

Al_2O_3 wurde ebenfalls erfolgreich als Träger für Mangan-basierte SCR-Katalysatoren eingesetzt. Auch wenn die Aktivität im unteren Temperaturbereich schlechter als die von TiO_2 -geträgerten Manganoxid-Katalysatoren ist, so wurde jedoch mit einem $\text{MnCe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator bei Temperaturen von über 150°C ein höherer NO-Umsatz erreicht als bei einem MnCe/TiO_2 -Katalysator [60]. Um die Aktivität im Niedertemperaturbereich zu erhöhen, fügten Yang et al. Mo zu einem $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator hinzu. Mit einem $\text{Mn}_3\text{Mo}_{1,25}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator wurden 96 %

NO-Umsatz in einem Temperaturbereich von 150 - 300 °C erreicht. Die Zugabe von Mo führte zur verstärkten Bildung von Mn^{3+} welches die Kapazität der NH_3 -Adsorption erhöht und gleichzeitig den effektiven Temperaturbereich des Katalysators erweitert [53]. MnO_x/Al_2O_3 weist gegenüber SO_2 eine höhere Toleranz auf als MnO_x/TiO_2 [61].

Aktivkohle (AC) bzw. Aktivkohlefasern (ACF) oder Kohlenstoffnanoröhren (CNT) bieten u. a. eine große spezifische Oberfläche und sind deshalb interessant für den Einsatz als Katalysatorträger. Die Beschichtung von Aktivkohlefasern mit Fe_2O_3 , CoO_3 und Mn_2O_3 ergab, dass der Manganoxidkatalysator die beste Aktivität in Verbindung mit einem Aktivkohleträger erreicht. Mn_2O_3/ACF erreichte bei 150 °C einen NO-Umsatz von 92 % [62]. Neben MnO_x wurde auch CeO_x als geeignete aktive Komponente auf ACF-Trägern identifiziert. Für CeO_2/ACF wurden 70 % NO-Umsatz bei 150 °C erreicht [32]. Auch die Mischung von Mangan und Cer als aktivste Komponenten wurde durchgeführt und auf kohlenstoffbasierte Träger aufgebracht [63]. Ein mit 5 Ma-% MnCe beladener Aktivkohleträger zeigte eine höhere Aktivität als die einzeln mit Mn und Ce beladenen Aktivkohlen. Durch zusätzliche Dotierung mit Eisenoxid konnte mit dem MnCeFe/AC-Katalysator bei 125 °C und 12.000 h^{-1} Raumgeschwindigkeit die NO-Konzentration um 90 % gemindert werden [64]. Mit einem aus Biomasse hergestellten Kohlenstoffträger und einer Mischung von Mn und Ce als aktive Komponente konnte ein sehr aktiver SCR-Katalysator für den Niedertemperaturbereich hergestellt werden. Ein Mischungsverhältnis von Mn:Ce = 7:3 und eine Beladung des Trägers mit 6 Ma-% führte zum besten Ergebnis von 99,2 % NO-Umsatz bei 175 °C [65]. Auch wenn MnO_x auf kohlenstoffhaltigen Trägern aufgrund der hohen katalytischen Aktivität bei niedrigen Temperaturen eine interessante Katalysatorvariante für den SCR-Prozess darstellen, so ist ihr Einsatz bisher auf Versuche im Labor beschränkt. Dies liegt daran, dass noch verschiedene Schwierigkeiten wie die Oxidation des Kohlenstoffmaterials bei Betriebstemperaturen überwunden werden müssen, bevor dieser Katalysatortyp in der Praxis eingesetzt werden kann [37].

Molekularsiebe wie ZSM-5 und SAPO wurden in den letzten Jahren verstärkt im Hinblick auf ihre Eignung als Träger von SCR-Katalysatoren untersucht. Die meisten Entwicklungen konzentrierten sich auf mobile Anwendungen, da Molekularsiebe aufgrund ihrer Eigenschaften als die am vielversprechendsten Kandidaten für Dieselfahrzeuge gelten. Sie weisen hohe NO_x -Umsatzraten auch bei niedrigen Temperaturen sowie eine hohe N_2 -Selektivität und eine gute hydrothermale Stabilität bei hohen Temperaturen auf [30]. Erstmals wurde durch Iwamoto et al. [66] im Jahr 1986 die Eignung von Cu/ZSM-5 für die katalytische Reduktion von NO entdeckt. Anschließend wurden zahlreiche Untersuchungen zu Metall-basierten Zeolithen für die NH_3 -SCR durchgeführt. Vor allem Cu/ZSM-5 und Fe/ZSM-5 wurden aufgrund der hohen De NO_x -Aktivität und der beachtlichen SO_2 - und H_2O -Widerstandsfähigkeit intensiv erforscht [67]. Es zeigte sich, dass Cu/ZSM-5 im Temperaturbereich unterhalb von 400 °C [68] und Fe/ZSM-5 oberhalb von 400 °C eine hohe De NO_x -Aktivität aufweist [69]. Neben Cu und Fe wurden auch Mn und Ce auf ZSM-5-Trägern aufgebracht. Auch wenn mit einem MnCe/ZSM-5-Katalysator sogar in der Gegenwart von H_2O und SO_2 sehr hohe NO-Umsätze in einem großen Temperaturbereich erreicht wurden, so beginnt dieser Temperaturbereich erst bei ca. 250 °C [70].

Da Zeolithe mit mittelgroßen Mikroporen (ZSM-5) und auch mit großen Mikroporen (Beta-Zeolithe) nicht über eine ausreichende thermodynamische Stabilität verfügen, wurden Zeolithe mit kleinen Mikroporen als Katalysatorträger eingesetzt [30]. Cu/SSZ-13 [71] und Cu/SAPO-34 [72]

repräsentierten einen Durchbruch im Bereich der NH₃-SCR, da sie eine hohe thermodynamische Stabilität und hohe Aktivität bei niedrigeren Temperaturen aufweisen. Diese Typen von Molekularsieben wurden im Jahr 2010 auf den Markt gebracht und sind derzeit die am häufigsten eingesetzten SCR-Katalysatoren bei mobilen Anwendungen. Auch wenn sie bisher die effektivsten SCR-Katalysatoren für Dieselfahrzeuge darstellen, so werden hohe NO-Umsätze erst im Temperaturbereich von über 200 °C erreicht. Der für Biomassefeuerungen relevante Temperaturbereich unterhalb 200 °C wird in Zukunft auch für mobile Anwendungen relevant, da die hohen Effizienzanforderungen an Kraftstoffmotoren zu wesentlich geringeren Abgastemperaturen führen. Für die Erhöhung der NO_x-Reduktionsleistung in diesem Temperaturbereich muss das Verständnis des NH₃-SCR-Reaktionsmechanismus bei metallausgetauschten Zeolithen weiter vertieft werden. Zum Beispiel ist bisher die Rolle von NO⁺ und der Protonenstellen des Zeoliths im Reaktionsmechanismus noch ungeklärt. Eine weitere Forschungsfrage ist, welche Cu-Ionen die aktiven Zentren unter NO_x-Reduktionsbedingungen bei niedrigen und hohen Temperaturen sind [73].

Aufgrund seiner günstigen Materialeigenschaften wird neben γ -Al₂O₃ häufig auch SiO₂ als Katalysatorträger verwendet. Ein wesentlicher Vorteil von SiO₂ gegenüber Al₂O₃ ist, dass es kaum mit Schwefeldioxyden aus dem Abgasstrom reagiert [74]. In der industriellen Praxis wird SiO₂ als Träger für V₂O₅ zur Oxidation von Schwefeldioxyd oder als Träger für Pt, Pd oder Ni für Hydrierungen eingesetzt [15]. Der Einfluss von SiO₂ auf TiO₂-geträgerte Metalloxid-Katalysatoren (Mn, Cu, Ce) wurde u.a. in [75] untersucht. Durch die Zugabe von SiO₂ wurde der Anteil kristalliner Strukturen im Vergleich zum reinen TiO₂-Träger reduziert. Allerdings zeigen die Metalloxide auf reinem TiO₂-Träger einen höheren NO_x-Umsatz als auf einem TiO₂-SiO₂ Träger [75]. Bei einem direkten Vergleich von 20 Ma-% MnO_x auf den drei Katalysatorträgern TiO₂, SiO₂ und Al₂O₃ schneidet TiO₂ insgesamt am besten ab. Mit SiO₂ als Träger wird zwar in etwa die gleiche NO-Minderung erreicht, aber die N₂-Selektivität ist wesentlich geringer. Der Al₂O₃-geträgerte MnO_x-Katalysator weist wiederum eine gute N₂-Selektivität auf, erreicht aber nur einen sehr geringen NO-Umsatz [76]. Ein weiterer Vergleich der SCR-Aktivität von Manganoxid in Abhängigkeit des Trägermaterials brachte folgende Reihung: MnO_x/TiO₂ > MnO_x/ γ -Al₂O₃ > MnO_x/SiO₂ > MnO_x/Y-ZrO₂ [77]. Der Mischmetalloxidkatalysator Mn-Fe wurde mit verschiedenen Mischungsverhältnissen auf mesoporöses Siliziumdioxid aufgebracht. Mit einer Mischung von Mn/Fe=1 wurden 99 % NO-Umsatz bei 160 °C erreicht. Die Anwesenheit von H₂O verringerte die Katalysatoraktivität geringfügig unterhalb von 140 °C. Die Anwesenheit von H₂O und SO₂ reduzierte die Aktivität des Katalysators deutlich. Allerdings konnte die SCR-Aktivität des Katalysators durch thermische Behandlung (500 °C, 4 h) wieder vollständig hergestellt werden [78].

Neben den bereits vorgestellten Materialien wurden auch weitere Metalloxide wie **CeO₂ oder ZrO₂** als Katalysatorträger für die Niedertemperatur-NH₃-SCR untersucht. Shen et al. [79] verglichen unter Anwesenheit von SO₂ und H₂O die Aktivität von Manganoxid auf den Trägern CeO₂, ZrO₂ und CeZrO₂. Mn/CeZrO₂ und Mn/CeO₂ zeigten im Vergleich zu Mn/ZrO₂ hohe NO-Umsätze von 98,6 % und 96,8 % bei 180 °C. Für den kombinierten Träger CeZrO₂ wurde zudem eine gute SO₂- und H₂O-Toleranz ermittelt. Shen et al. [61] untersuchten daher weiter den Effekt der Kombination von Ce und Zr als Träger von Manganoxid-Katalysatoren und verglichen diese mit anderen Katalysatorträgern. Dabei wurde bezüglich der Resistenz gegenüber SO₂ folgende Rangfolge

ermittelt: $\text{MnO}_x/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2 > \text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_x/\text{CeO}_2 > \text{MnO}_x/\text{TiO}_2 > \text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$. ZrO_2 führte zu einem höheren Säuregehalt der Oberfläche und zu einer höheren spezifischen Oberfläche des Katalysators. CeO_2 beeinflusste positiv die Oxidationsstufen des Mangans und erhöhte die Menge an oberflächenadsorbiertem O_2 . Die Kombination der Vorteile beider Träger erhöhte die SCR-Aktivität und hemmte gleichzeitig die Katalysatorvergiftung durch SO_2 [61].

2.2.4 Monolithische Metalloxidkatalysatoren

Die im Kraftwerksbereich eingesetzten SCR-Katalysatoren werden meist in Form eines beschichteten Wabenkörpers oder Plattenkatalysators ausgeführt. Weitere monolithische Formen sind Metalldrahtgestrick, Metallfolie und Keramikschaum. Keramikschaume mit Edelmetallen oder Metalloxiden beschichtet werden aufgrund ihrer guten Temperaturbeständigkeit und des geringen Druckverlustes bisher vereinzelt an Biomassekleinfeuerungsanlagen zur Oxidation von CO und Kohlenwasserstoffen eingesetzt [80, 81].

Wabenkörper bestehen entweder aus extrudiertem $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ oder aus einer stabilen Keramikstruktur mit katalytischer Beschichtung der inneren Kanäle (Washcoat mit typischer Dicke von 10-50 μm [82]). Die Kanäle können verschiedene Querschnitte aufweisen (gleichschenkliges Dreieck, quadratisch, hexagonal) und sind durch verschiedene geometrische Größen (Wandstärke, Öffnungsweite, Pitch) gekennzeichnet, welche die geometrische Oberfläche und damit den NO_x -Reduktionsgrad beeinflussen. Der sog. Pitch ergibt sich dabei aus Wandstärke und Öffnungsweite des Kanals [83]. Vorteile des häufig eingesetzten Wabenkörpers sind seine strukturelle Integrität, eine hohe Druckverlust-spezifische Wärme- und Stoffübertragungsrate, die hohe spezifische Grenzfläche sowie die im Vergleich zu Füllkörperschüttungen oder Keramikschaumen einfache Hochskalierung [84]. Nachteile sind die in Bezug auf das Volumen relativ geringe Kontaktfläche und eine mögliche Verblockung der Kanäle mit Flugasche [82].

Plattenkatalysatoren sind häufig metallische Träger, welche in verschiedenen Formen (sinusförmig, sinusförmig/flach, Querstrom) schichtweise in der Form übereinander „gestapelt“ werden, dass ausreichend gleichmäßige Zwischenräume entstehen, durch die das Abgas strömen kann und dabei möglichst eine große Oberfläche für den Kontakt zwischen Abgas und Katalysatoroberfläche zur Verfügung steht. Im unteren Temperaturbereich wurden bisher hauptsächlich Pt-basierte Katalysatoren auf metallischen Monolithen zwischen 175 und 250 °C eingesetzt. Allerdings bildet sich an Pt-Katalysatoren unterhalb von 200 °C ungewünscht Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) und es entsteht als Nebenprodukt auch häufig Lachgas. Aus diesen Gründen - und wahrscheinlich auch aufgrund der hohen Kosten des Edelmetalls - werden heutzutage in der Praxis kaum Platin-basierte SCR-Katalysatoren eingesetzt [74].

Die Aktivität von Manganoxid-Katalysatoren auf verschiedenen monolithischen Strukturen im Temperaturbereich unterhalb von 200 °C wurde bisher nur vereinzelt untersucht. Zhang et al. [85] erreichten durch Zugabe von 10 % WO_3 zu einem $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ -Monolithen einen NO-Umsatz von 80 % bei 162 °C. Weiterhin konnten Zhang et al. [86] durch Beschichtung eines $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Monoliths mit MnO_x sehr gute NO-Umsätze und gute $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Beständigkeit über einen weiten Temperaturbereich erreichen. Das beste Ergebnis von 90 % NO-Umsatz bei 143 °C wurde mit einer Beladung des Monolithen von 10 Ma-% MnO_x erreicht. Die Aktivität des beschichteten Monolithen

war höher als die von reinem MnO_x oder von $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$. Valdéz-Solís et al. [87] beschichteten einen keramischen Monolith (Cordierit) mit einer dünnen Kohlenstoffschicht und anschließend mit der aktiven Phase (MnO_x). Sie konnten eine maximale NO-Minderung von 73 % bei 150 °C nachweisen. Zhou et al. [88] brachten $\text{MnCeO}/\text{TiO}_2$ und $\text{CuCeO}/\text{TiO}_2$ auf eine Cordierit-Wabenstruktur auf und erreichten 80 % NO-Umsatz bei 200 °C.

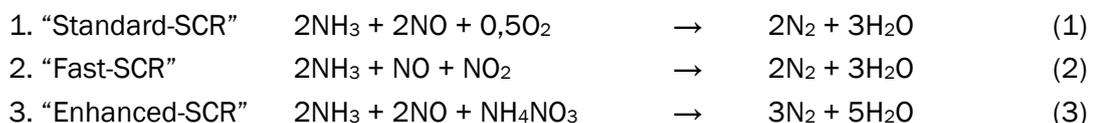
Auch wenn bisher **Keramikschaume oder Metallschaume** nicht als Träger für SCR-Katalysatoren eingesetzt wurden, so ist der Einsatz monolithischer Schaume aufgrund ihrer Eigenschaften wie Offenporigkeit, erhöhte Turbulenz durch den ständig die Richtung ändernden Strömungsweg, geringer Druckverlust und effiziente Wärmeübertragung auch für die katalytische Stickoxidminderung eventuell sinnvoll. Schaumförmige SCR-Reaktoren mit Metalloxidbeschichtung könnten eine Alternative zu den bisher eingesetzten monolithischen Reaktoren sein und sollten in Zukunft näher untersucht werden [82]. Nach Ansicht von Liu et al. [37] muss generell die Möglichkeit der Verbesserung des NH_3 -SCR-Prozesses durch den Einsatz geeigneter Katalysatorträger tiefergehend wissenschaftlich untersucht werden.

Im Rahmen der Dissertation wurden ausschließlich partikelförmige SCR-Katalysatoren untersucht, so dass monolithische Katalysatorstrukturen nicht betrachtet wurden. Dennoch ist aufgrund der oben beschriebenen günstigen Eigenschaften monolithischer Schaume sowie der positiven Erfahrungen mit dem Einsatz von Keramikschaumen in Biomassefeuerungen die Untersuchung einer Eignung schaumförmiger Strukturen als Träger für SCR-Katalysatoren sinnvoll und vielversprechend.

2.3. Reaktionsmechanismen

2.3.1 SCR-Hauptreaktionen

Die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden mit Hilfe des Reduktionsmittels NH_3 wurde erstmals 1957 entdeckt und ist heute die am weitesten verbreitete Technologie zur NO_x -Minderung [74]. Es erfolgt eine Chemisorption von NH_3 auf den aktiven Zentren der Katalysatoroberfläche. Dort reagiert das adsorbierte NO aus dem Rauchgas mit NH_3 . Dabei werden drei verschiedene erwünschte Hauptreaktionen unterschieden:



Die "**Standard-SCR**"- und "**Fast-SCR**"- Reaktionen sind bereits umfangreich erforscht und in der Literatur beschrieben. Bei der Standard-SCR wird Stickstoffmonoxid bei Sauerstoffüberschuss zu molekularem Stickstoff und Wasser reduziert. Die Reaktion tritt bei einem NH_3/NO - Verhältnis nahe 1 und Reaktionstemperaturen unterhalb 400 °C auf.

Die "**Fast-SCR**" findet bei Anwesenheit von NO_2 statt, welches immer zu einem gewissen Anteil im Abgas von Feuerungsanlagen vorkommt. Diese Reaktion wird bei der Abgasbehandlung bevorzugt, weil sie sehr schnell abläuft. Im Automobilbereich wird mit einem Oxidationskatalysator die Bildung von NO_2 aus NO durch Platin unterstützt. Wenn der Anteil an NO_2 im Abgas größer als der NO-Anteil

ist, dann kann es durch den „NO₂-Überschuss“ zur Bildung von Lachgas (N₂O) kommen, welches ein starkes Treibhausgas ist [89]. Bei konventionellen Feuerungsanlagen entsteht fast ausschließlich Stickstoffmonoxid [83]. Entsprechend ist der Anteil an NO₂ im Abgas von Biomassefeuerungen eher gering. Es werden in der Regel auch keine Oxidationskatalysatoren an automatisch beschickten Biomassefeuerungen eingesetzt, da der Anteil an unvollständig oxidierten Abgasbestandteilen wie Kohlenstoffmonoxid oder Kohlenwasserstoffe gering ist. Daher ist die Bedeutung der Fast-SCR-Reaktion in der Biomasseverbrennung eher gering.

Die **“Enhanced-SCR”** Reaktion läuft ab, wenn zu einem NO-NH₃-Gemisch Ammoniumnitratlösung oder auch Harnstoff hinzugegeben wird. Sie wurde bereits für kommerzielle V₂O₅/TiO₂-Katalysatoren und Fe-ZSM-5 nachgewiesen [90]. Zwischen 180 und 350 °C konnte eine sehr hohe DeNO_x-Effizienz beobachtet werden (ähnlich wie bei der „Fast-SCR“) [91].

Neben der Reduktion von Stickoxiden unter Beteiligung des Reduktionsmittels Ammoniak werden im Bereich mobiler Anwendungen weitere Katalysatoren bzw. andere Reduktionsmittel eingesetzt, um Stickoxide zu mindern. Zum Beispiel kann NO_x an entsprechenden Katalysatoren unter Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen reduziert werden. Weiterhin kommen Katalysatoren zum Einsatz, welche eine Stickoxidreduktion bei Zugabe von Wasserstoff und/oder Kohlenstoffmonoxid bewirken (z. B. Fe₂O₃, Cu₂O, Pd, Pt). Die Reaktionsmechanismen von HC-SCR und H₂/CO-SCR werden im Automobilbereich bei den sogenannten NO_x-Speicher-katalysatoren (NSR) auf Basis von Pt/BaO/Al₂O₃ angewendet [89].

2.3.2 Reaktionsmechanismen der NH₃-SCR

Um geeignete SCR-Katalysatoren entwickeln und unter den jeweiligen Abgasbedingungen möglichst effektiv einsetzen zu können, ist das Verständnis der bei der katalytischen Reduktion ablaufenden Teilprozesse unerlässlich. In den letzten Jahrzehnten wurden zahlreiche wissenschaftliche Untersuchungen an zumeist Vanadium-basierten Katalysatoren zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen bei der SCR von Stickstoffoxiden durchgeführt. Der überwiegende Teil der Studien kommt zu dem Schluss, dass der SCR-Mechanismus ein **Eley-Rideal-Mechanismus** ist, bei dem Ammoniak an der Katalysatoroberfläche adsorbiert wird und mit NO aus der Gasphase oder in einem schwach gebundenen Zustand reagiert [92][93–97]. Die Adsorption von NH₃ erfolgt durch eine Lewis-Wechselwirkung an Vanadyl-Zentren oder an sauren Brønsted-Zentren. NH₃ wird als NH₄⁺-Spezies an Brønsted-Säure-Zentren und als NH_x-Spezies (x=1-3) an den Lewis-Säure-Zentren adsorbiert [98–100]. Unter trockenen Bedingungen adsorbiert der größte Teil des NH₃ an Zentren mit Lewis-Säure. Mit Wasser im Rauchgas kann der Anteil des NH₃, der an Brønsted-Zentren adsorbiert, bis zu 50 % erreichen. Hohe Alkalimetall-Konzentrationen im Rauchgas können den Katalysator auf Vanadium-Basis deaktivieren, weil die Alkalimetalle mit den Vanadylsäure-Zentren reagieren können, so dass diese für die NH₃-Adsorption nicht mehr verfügbar sind [101].

Im Gegensatz zu den Erkenntnissen bei dem klassischen V₂O₅/TiO₂-Katalysator, wo ein Eley-Rideal-Mechanismus (ER-Mechanismus) als SCR-Mechanismus vorliegt, geht man bei der Niedertemperatur-NH₃-SCR davon aus, dass zusätzlich auch der **Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus** (LH-Mechanismus) auftritt. In mehreren Arbeiten wurde bereits bestätigt, dass in der NH₃-SCR-Reaktion bei niedrigen Temperaturen beide Mechanismen parallel auftreten [39, 45, 49,

102, 103]. Bei dem ER-Mechanismus reagiert gasförmiges NO mit aktiviertem adsorbierten NH₃ zunächst zu Zwischenprodukten, welche dann zu molekularem Stickstoff und Wasser zersetzt werden. Beim LH-Mechanismus wird gasförmiges NO an basischen Zentren adsorbiert und bildet mit benachbarten adsorbierten NH₃-Spezies N₂ und H₂O. Die Aufklärung der Reaktionsmechanismen bei der Niedertemperatur-NH₃-SCR wurde vor allem intensiv für Übergangsmetalloxide vorangetrieben [26]. Der LH- und ER-Mechanismus für Mn-basierte NH₃-SCR-Katalysatoren wird ausführlich in der Literatur beschrieben [26, 36]. Zusätzlich wurde in [104] für Fe-Mn/TiO₂ ein dualer LH-ER-Mechanismus berichtet. Spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass Brønsted-Säurestellen die aktiven Zentren für die NO-Minderung und monodentate Nitrate (M⁽ⁿ⁻¹⁾⁺-O-NO₂) das Schlüsselzwischenprodukt in der SCR-Reaktion waren (M steht hier für das aktive Metall Mn oder Fe). Bei 150 °C sind beide Mechanismen an der SCR-Reaktion beteiligt, während der LH-Mechanismus die katalytische Aktivität dominiert [104]. Einen umfangreichen Überblick zu den Reaktionsmechanismen der NH₃-SCR findet man in [105].

2.3.3 Einfluss von Katalysator-Modifikationen auf den Reaktionsmechanismus

Durch Mischung bzw. Dotierung von Metalloxiden auf Basis von Mangan, Kupfer, Eisen oder anderen Nicht-Edelmetallen mit geringen Mengen an Mo, Co oder Ce konnten Verbesserung bezüglich der Aktivität im Niedertemperaturbereich sowie der Resistenz gegen Schwefel und Wasser erreicht werden. Die durch die Katalysatormodifikationen beeinflussten Reaktionsmechanismen wurden bereits anhand verschiedenster Katalysatorformulierungen untersucht. Im Folgenden werden die Erkenntnisse zu den Reaktionsmechanismen ausgewählter modifizierter Metalloxidkatalysatoren vorgestellt.

Yang et al. [49] zeigten anhand eines Mn-Fe Spinells, dass LH- und ER-mechanismus parallel auftreten, wobei der LH-Mechanismus im unteren Temperaturbereich dominiert.

Zhang et al. [106] entwickelten einen umfassenden Mechanismus für einen 5Mn-Zr-Ti SCR-Katalysator. Obwohl die SCR-Aktivität hauptsächlich von den Manganspezies dominiert wurde, konnte die hohe N₂-Selektivität auf eine Synergie zwischen Mn, Zr und Ti zurückgeführt werden. Die Manganspezies konnten mehr oberflächengebundenen Sauerstoff zur Verfügung stellen, wodurch wiederum mehr Lewis-Säure-Zentren für NO und NH₃ bereitgestellt werden konnte.

Yang et al. [107] untersuchten die NH₃-SCR-Reaktionsmechanismen an einem CuMn₂O₄-Spinell. Oberflächen-Cu-Atome wurden als aktive Zentren für die NH₃- und NO-Adsorption und damit als entscheidend identifiziert. Eine Schlüsselrolle nimmt außerdem das durch NH₃-Dehydrierung gebildete Zwischenprodukt NH₂ ein, da die erste Dehydrierungsreaktion von NH₃ den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der N₂-Bildung während der NO-Reduktion darstellt.

Sun et al. [108] untersuchten die unterstützenden Mechanismen, die einer Mo-Dotierung von Mn/TiO₂ zugrunde liegen. Die durch eine Mo-Zugabe verbesserte SCR-Aktivität wurde darauf zurückgeführt, dass die Katalysatoroberfläche weniger kristalline Struktur, eine erhöhte Reduzierbarkeit mit mehr sauren Zentren, eine verstärkte Anreicherung von oberflächenadsorbiertem Sauerstoff und mehr Mn⁴⁺-Spezies aufweist. Die beschleunigte SCR-Reaktion wird mit dem Auftreten des LH-Mechanismus erklärt.

Ein ähnliches Ergebnis zum Einfluss von Mo auf den SCR-Prozess wurde durch Yang et al. [53] veröffentlicht. Die Zugabe von Mo zu Mn verbesserte die Verteilung des MnO_x auf der Oberfläche von $\gamma-Al_2O_3$ und erhöhte die NH_3 -Adsorptionskapazität. Hauptsächlich wurde ein LH-Mechanismus identifiziert, wobei auch der ER-Mechanismus auftreten kann, wenn desorbiertes NO_x mit adsorbiertem NH_3 reagiert.

Qiu et al. [46] untersuchten den Einfluss der Additive Co und Ce auf die Aktivität eines Mn/TiO₂-Katalysators. Die Zugabe von Co und Ce erhöhte die Anzahl der sauren und der Redox-Zentren. Speziell Cobaltoxid produzierte viele Brønsted-Säure-Zentren welche die Adsorption von koordiniertem NH_3 bei niedrigen Temperaturen durch NH_3 -Migration begünstigen. Ce förderte die Bildung von Ammoniumionen und erhöhte damit die N_2 -Selektivität. Für Co-haltige Katalysatoren wurde als Hauptreaktionspfad der LH-Mechanismus angegeben, während bei den nicht Co-haltigen Katalysatoren beide Mechanismen (LH und ER) identifiziert wurden.

Der Einfluss des Cu-Anteils auf die Performance eines Cu-Mn/TiO₂ Katalysators wurde durch Yan et al. [21] ermittelt. Die Anwesenheit von Kupferoxid erhöhte den NO-Umsatz und die Toleranz gegenüber SO_2 und H_2O . Dies wurde auf eine durch Cu vergrößerte spezifische Oberfläche und eine erhöhte Anzahl saurer Zentren zurückgeführt. Es wurde ein kombinierter LH-/ER-Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.

Der Katalysatorträger hat Einfluss auf die Katalysatoreigenschaften und damit auch auf die Reaktionsmechanismen. Jin et al. [60] zeigten anhand eines Mn-Ce-Katalysators, dass die Aufbringung auf einen TiO₂-Träger die Bildung von Lewis-Säure-Zentren und die Aufbringung auf einen Al₂O₃-Träger die Bildung von Brønsted-Säure-Zentren begünstigt. Dasselbe Ergebnis wurde für einen MnO_xCu_x -Katalysator ermittelt. Weiterhin zeigte der MnO_xCu_x/TiO_2 -Katalysator eine höhere Aktivität und SO_2 -Widerstandsfähigkeit als der MnO_xCu_x/Al_2O_3 -Katalysator, was auf seine große spezifische Oberfläche und gute Redox-Fähigkeit zurückgeführt wurde [109].

Der Einfluss einer Zugabe von SiO₂ zu einem TiO₂-Träger eines Metalloxidkatalysators (Mn, Cu, Ce) wurde durch Boningarni et al. [75] untersucht. Eine Erhöhung des Anteils an SiO₂ im TiO₂-SiO₂-Träger führte zu einer geringeren Kristallinität des TiO₂. Durch einen höheren SiO₂-Anteil werden größere spezifische Oberflächen erreicht und der Anteil an Brønsted-Säure-Zentren steigt. Allerdings nimmt mit sinkendem TiO₂-Anteil im TiO₂-SiO₂-Träger auch die Anzahl der Lewis-Säure-Zentren ab. Insgesamt kommt es zu einer Abnahme der Aktivität mit zunehmendem SiO₂-Anteil.

López-Hernández et al. [110] untersuchten den Einfluss verschiedener Träger auf einen Mn-Fe-Katalysator. Es wurde zunächst ein synergistischer Effekt der Mischung von Mn und Fe festgestellt, der die Aktivität im Niedertemperaturbereich erhöht. Als Träger wurden ein mikroporöser Beta-Zeolith, mesoporöses Siliziumdioxid (SBA15 und MCM41) und partikelförmige Metalloxide (Al, Zr, Ti, Mg) eingesetzt. Mit Fe-Mn/MCM41 wurde die höchste spezifische Oberfläche von 522,9 m²/g erreicht. Mit mesoporösem Siliziumdioxid in Form von SBA15 und mit dem Beta-Zeolith als Träger wurden ähnlich hohe spezifische Oberflächen erreicht. Der Mn-Fe-Katalysator ist aktiver auf dem Beta-Zeolith-Träger mit einem Si/Al-Verhältnis von 15 als auf reinen SiO₂-Trägern (MCM41 und SBA15). Durch Erhöhung des Al-Anteils im Träger kann die spezifische Oberfläche und die Anzahl säurehaltiger Zentren erhöht werden, wodurch die NH_3 -Adsorption begünstigt wird. Obwohl Mn-Fe-Katalysatoren auf SiO₂-Träger mit Al-Anteil eine wesentlich höhere Oberfläche als Mn-Fe auf Beta-

- | | |
|---|---|
| 5. Dampf-Fest-Reaktionen/
Fest-Fest-Reaktionen | chemische Reaktion von Fluid, Träger oder Promotor mit katalytischer Phase unter Erzeugung einer inaktiven Phase |
| 6. Abrieb/Zerkleinerung | mechanischer Verlust von Katalysatormaterial durch Abrieb, Verlust der inneren Oberfläche durch mechanisch induzierte Zerkleinerung der Katalysatorpartikel |

Die Desaktivierung durch die Anwesenheit von SO_2 oder H_2O ist derzeit eines der größten Herausforderungen bei der Entwicklung von SCR-Katalysatoren für den Niedertemperaturbereich. In der Literatur sind viele Studien zur H_2O - und SO_2 -Toleranz von Metalloxidkatalysatoren für die Niedertemperatur- NH_3 -SCR zu finden [38, 105, 114]. Die Vergiftungsmechanismen durch H_2O und SO_2 wurden bereits weitestgehend aufgeklärt.

Wasserdampf hat hauptsächlich einen negativen Einfluss auf die SCR-Reaktion aufgrund des Verlustes verfügbarer aktiver Zentren auf der Katalysatoroberfläche. Selbst unter trockenen Abgasbedingungen kann der Katalysator durch Wasserdampf beeinflusst werden, welcher bei der SCR-Reaktion gebildet wird [31, 115]. H_2O kann reversible und irreversible Desaktivierung verursachen. Die Konkurrenz zwischen H_2O und NH_3 oder NO um die Adsorptionsplätze führt dazu, dass weniger Reaktionsteilnehmer auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren können und somit der NO_x -Umsatz sinkt. Wenn der Wasserdampf entfernt wird, erreicht der Katalysator wieder seine vorherige Aktivität [116]. Eine irreversible Schädigung entsteht, wenn durch dissoziative Adsorption und Abbau von H_2O zusätzliche Hydroxylgruppen auf der Oberfläche entstehen. Dieser Effekt kann bei Temperaturen von unter 200°C auftreten [117]. H_2O kann auch einen Einfluss auf die N_2 -Selektivität haben. Bei Katalysatoren wie Mn-Fe Spinell oder MnO_x - CeO_2 , die dem ER-Mechanismus folgen, kann die N_2O -Bildung unterdrückt werden, da die Anwesenheit von H_2O die Oxidationsfähigkeit von MnO_x verringern, die NH_3 -Adsorption unterdrücken und die Grenzflächenreaktionen hemmen kann. Außerdem kann die Bildung von N_2O über den LH-Mechanismus durch die Anwesenheit von Wasser vollständig unterbunden werden, da die Bildung von NH_4NO_3 unterdrückt oder die Zersetzung von NH_4NO_3 unterstützt wurde [118, 119].

Schwefeldioxid kann einen SCR-Katalysator ebenfalls reversibel und irreversibel desaktivieren. Bei der reversiblen Desaktivierung wird SO_2 zu SO_3 oxidiert und bildet dann mit NH_3 feste Ammoniumsulfate (NH_4HSO_4 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Die Ammoniumsulfate bedecken die aktiven Zentren des Katalysators und somit sinkt dessen Aktivität [120]. Außerdem kann Konkurrenz zwischen SO_2 und NO um die Adsorption auf der Katalysatoroberfläche die Aktivität weiter verringern [121]. Durch Waschen mit Wasser oder einer sauren Lösung bzw. durch eine thermische Behandlung können diese beiden Effekte rückgängig gemacht werden. Der irreversible Effekt beruht auf der Bildung von Metallsulfaten durch Reaktion von SO_2 oder SO_3 mit den aktiven Katalysatorkomponenten und damit auf dem Verlust von aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche [38].

Alkalimetalle in Flugaschen beeinflussen ebenfalls die Aktivität von SCR-Katalysatoren. Sie lagern sich auf der Katalysatoroberfläche ab und reduzieren die Oberfläche und das Porenvolumen des Katalysators. Dies führt dazu, dass weniger oberflächenadsorbierter Sauerstoff und weniger Brønsted-Säure-Zentren zur Verfügung stehen [122]. Für Mn/ TiO_2 wurde nachgewiesen, dass K^+ eine sehr starke Desaktivierung bewirkt aufgrund einer verringerten Oberfläche, einer schwachen

Oberflächenacidität, eines niedrigen Gehaltes an Mn^{4+} und chemisorbiertem Sauerstoff und der schlechten Redox-Fähigkeit [123].

Reines Manganoxid hat zwar eine hohe SCR-Aktivität mit NH_3 , jedoch eine geringe SO_2 - und H_2O -Toleranz bei niedrigen Temperaturen [39, 42]. Die Aufbereitungsmethode und die spezifische Oberfläche des MnO_x haben einen großen Einfluss auf dessen Widerstandsfähigkeit. Zum Beispiel stellten Kang et al. [44] einen MnO_x -Katalysator mit Natriumcarbonat und Ammoniak als Fällungsmittel her. Der mit Natriumkarbonat hergestellte Katalysator wies eine höhere SCR-Aktivität und eine höhere Toleranz gegenüber SO_2 und H_2O auf, was auf seine wesentlich höhere spezifische Oberfläche im Vergleich zum mit Ammoniak hergestellten Katalysator zurückgeführt wurde.

Eine Erhöhung der SO_2 - und H_2O -Toleranz von SCR-Katalysatoren kann aber vor allem durch die Zugabe bzw. die Mischung von Metalloxiden oder die Auswahl eines geeigneten Katalysatorträgers erreicht werden. Bedeutende zur Erhöhung der H_2O/SO_2 -Resistenz bei Niedertemperatur-SCR-Katalysatoren eingesetzte Materialien sind **Ce, Fe, Co** und **Cr**.

CeO₂ ist eine der am besten erforschten Verbindungen im Hinblick auf die SO_2 - und H_2O -Toleranz von SCR-Katalysatoren. CeO_2 unterstützt die Bereitstellung von oberflächenadsorbiertem O_2 , hat eine sehr gute Redox-Fähigkeit und zeigt eine erhöhte NH_3 -Adsorption bei Sulfatbildung auf der Oberfläche [120, 124]. Der wichtigste Effekt ist jedoch die Verringerung der Sulfatisierung der aktiven Mn-Zentren und der Bildung von Ammoniumsulfaten [125]. Qi und Wang [126] zeigten, dass ein MnO_x - CeO_2 Katalysator mit einem Verhältnis von $Mn/(Mn+Ce)=0,3$ eine sehr hohe Aktivität und glz. eine hohe SO_2/H_2O -Toleranz im Niedertemperaturbereich aufweist. Jin et al. [127] synthetisierten mit der Sol-Gel-Methode einen mit CeO_2 modifizierten Mn/TiO_2 -Katalysator. Die SO_2 -Toleranz wurde durch die Zugabe von CeO_2 wesentlich verbessert, da sich Sulfate vorwiegend an den Ce-Zentren anlagerten und somit die aktiven MnO_x -Zentren frei blieben für den SCR-Reaktionszyklus. Außerdem verringerte Ce die Stabilität der Sulfate auf der Katalysatoroberfläche und begünstigte damit deren Zersetzung [127]. Shen et al. [79] erreichten eine hohe Toleranz gegenüber SO_2 und H_2O durch Zugabe von Ce zu einem Mn/ZrO_2 -Katalysator. Wang et al. [128] zeigten, dass die Dotierung eines Mn/AC -Wabenkörpers mit CeO_2 dessen SO_2 -Toleranz verbessert. Auch Mischmetallkatalysatoren konnten durch Ce-Modifizierung in ihrer SO_2 -Beständigkeit verbessert werden. So konnte beispielsweise durch Zugabe von 12,5 Ma-% CeO_x zu einem Fe- MnO_x -Katalysator die Toleranz gegenüber SO_2 und H_2O deutlich erhöht werden [124].

Fe ist ein weiteres wirksames Metall zur Erhöhung der SO_2 - und H_2O -Toleranz manganbasierter SCR-Katalysatoren. Eisenoxid ist auch ein aktiver SCR-Katalysator im Niedertemperaturbereich, jedoch scheint die SO_2 - und H_2O -Toleranz bei reinem Eisenoxid relativ niedrig zu sein. So fanden Wang und Gui [129] für Fe_2O_3 -Partikel eine hohe SCR-Aktivität im Niedertemperaturbereich. Allerdings wurde eine Desaktivierung durch SO_2 beobachtet, welche auf die Bildung von Eisensulfat und Ammoniumsulfat auf der Katalysatoroberfläche zurückgeführt werden konnte. Long et al. [130] zeigten, dass ein FeMn-Mischmetalloxid-Katalysator eine hohe Aktivität und Beständigkeit gegen SO_2 und H_2O im Temperaturbereich von 140-180 °C aufweist. Chen et al. [33] stellten für einen FeMn-Katalysator nur eine leichte Abnahme der Aktivität bei Anwesenheit von SO_2 und H_2O fest, welche zudem bei Abwesenheit von SO_2 und H_2O fast vollständig wiederhergestellt werden konnte.

Die erhöhte Widerstandsfähigkeit wurde auf die Bildung einer $\text{Fe}_3\text{Mn}_3\text{O}_8$ Phase zurückgeführt. Wang et al. [131] zeigten für einen $\text{FeMn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysator ($\text{Fe}/\text{Mn} = 1$) eine hohe Aktivität und eine verbesserte Toleranz gegenüber H_2O und SO_2 als für $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Für **Co** wurde ein positiver Effekt auf die H_2O - und SO_2 -Toleranz manganbasierter Katalysatoren nachgewiesen. Zhang et al. [103] zeigten, dass ein $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ -Nanocage-Katalysator aufgrund seiner hierarchischen Porenstruktur, zahlreicher aktiver Zentren und einer starken Interaktion zwischen Mn und Co eine ausreichende SO_2 -Toleranz erreichte. Qiu et al. [132, 133] erreichten mit einem $3\text{D-MnCo}_2\text{O}_4$ -Katalysator bei 200°C einen NO-Umsatz von 86 % bei Anwesenheit von 100 ppm SO_2 und 5 Vol.-% H_2O . Nach Beendigung der Zufuhr von SO_2 und H_2O konnte der ursprüngliche Wert von 93 % NO-Umsatz wiederhergestellt werden. Li et al. [134] dotierten einen MnO_2 -Katalysator in Form eines oktaedrischen Molekularsiebes (OMS-2) mit Co und konnten so den NO-Umsatz von 72 % auf 90 % und gleichzeitig die Schwefelresistenz des Katalysators erhöhen.

Die Zugabe von **Fe und Co** zu einem $\text{Mn-Ce}/\text{TiO}_2$ Katalysator erhöhte die SO_2 -Widerstandsfähigkeit gegenüber $\text{Mn-Ce}/\text{TiO}_2$ deutlich. Mit einem molaren Verhältnis von Fe/Co von 2/4 wurden die besten Ergebnisse erzielt. Für den $2\text{Fe}_4\text{Co-Mn-Ce}/\text{TiO}_2$ -Katalysator konnte so gut wie keine Verringerung der Aktivität bei Anwesenheit von SO_2 festgestellt werden. Die hohe SO_2 -Toleranz wurde auf das Co-doping mit Fe und Co mittels zweistufiger Imprägnierung zurückgeführt, wodurch eine Diffusion von SO_2 zu den inneren Schichten des Katalysators verhindert wird. Bei Anwesenheit von SO_2 wurde der ER-Mechanismus als hauptsächlich auftretender Reaktionsmechanismus identifiziert. Die Anwesenheit von 10 Vol.-% H_2O führte zu einer Verringerung der Aktivität von 98 % auf 93,5 %. Die Desaktivierung durch Wasser war reversibel, da sich durch Desorption des H_2O die aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche wieder regenerieren konnten. Bei Anwesenheit von 200 ppm SO_2 und 10 Vol.-% H_2O sank der NO-Umsatz innerhalb von 4,5 h von 98 % auf 90 % und konnte bei Abwesenheit von H_2O innerhalb kurzer Zeit wieder vollständig auf das Ausgangsniveau steigen [135].

Durch Zugabe von **Cr** zu MnO_x konnte die SO_2 -Toleranz durch Bildung von $\text{CrMn}_{1,5}\text{O}_4$ deutlich erhöht werden [136]. Ein CrMn_2O_4 Spinell erreichte eine gute SO_2 -Resistenz, da auf der Oberfläche Cr(III) -Sulfate gebildet und somit die aktiven Mn-Zentren geschützt wurden [137].

Durch Einsatz geeigneter **Katalysatorträger** kann die SO_2 -Toleranz erhöht werden. Dies wird durch eine Unterbindung der Adsorption und Oxidation von SO_2 auf der Katalysatorfläche erreicht, wodurch eine Ablagerung von Sulfaten verhindert wird. Zum Beispiel wurde für einen $\text{MnO}_x\text{-CuO}_x/\text{TiO}_2$ -Katalysator eine bessere SO_2 -Toleranz (und ein höherer NO-Umsatz) als für $\text{MnO}_x\text{-CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ erreicht, was auf die vom Träger TiO_2 begünstigte hohe Oberfläche und gute Redox-Fähigkeit bei niedrigen Temperaturen zurückgeführt wurde [109]. Die Zugabe von SiO_2 und/oder Al_2O_3 zu einem Ce/TiO_2 -Katalysator erhöht dessen Widerstandsfähigkeit gegen H_2O und SO_2 [138]. Die bereits in Abschnitt 2.3.3 beschriebenen Untersuchungen von López-Hernández et al. [110] zum Einfluss des Trägers auf einen Mn-Fe Katalysator ergaben, dass $\text{Mn-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Mn-Fe}/\text{Beta-Zeolithe}$ durch die Gegenwart von H_2O kaum in ihrer Aktivität beeinflusst werden und die Aktivitätsrückgänge zudem reversible waren. Shen et al. [61] verglichen verschiedene geträgerte MnO_x -Katalysatoren und kamen im Hinblick auf die Schwefelresistenz in Abhängigkeit vom Träger zu folgender Reihung: $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2$. Der $\text{MnO}_x/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Katalysator

zeigte die beste SO₂-Widerstandsfähigkeit und konnte seine Aktivität bei Abstellen der SO₂-Zufuhr nahezu vollständig wiederherstellen. Neben den bisher vorgestellten Trägern auf Basis von Metalloxiden oder Zeolithen können auch Träger auf Kohlenstoffbasis eingesetzt werden, um die Toleranz gegenüber H₂O und SO₂ zu erhöhen. Hierbei haben sich besonders Kohlenstoffnanoröhren (CNT) und Graphen (GE) als geeignet herausgestellt. Zum Beispiel wurde durch Cai et al. [139] ein mehrschaliger Fe₂O₃-MnO_x/CNT-Katalysator entwickelt bei dem die Fe₂O₃-Schale die Bildung von Sulfaten auf der Katalysatoroberfläche verhinderte und somit insgesamt eine hohe SO₂- und H₂O-Toleranz erreicht werden konnte. Lu et al. stellten Mn [140] und Mn-Ce [141] Katalysatoren auf einem TiO₂-GE Träger her, welche eine beachtliche SO₂- und H₂O-Toleranz zeigten.

Übersichtliche Tabellen zu in der Literatur veröffentlichten SO₂-toleranten Niedertemperatur-NH₃-SCR Katalysatoren sind in [26] auf Seite 11, in [105] auf Seite 10.924 und in [142] auf Seite 17 zu finden.

2.5 Einsatz von SCR-Verfahren an Biomassefeuerungen

Bei dem Einsatz von SCR-Verfahren zur Stickoxidminderung an Biomassefeuerungen sind einige wesentliche Besonderheiten im Vergleich zur konventionellen (fossilen) Verbrennungsanlagen zu beachten. Die im Vergleich zu fossilen Brennstoffen abweichenden Eigenschaften von Biomassebrennstoffen sowie die Besonderheiten der Verbrennungsanlagen im Hinblick auf ihre Größe, die Betriebsparameter und ihre Betreiberstruktur müssen bei Einsatz eines SCR-Verfahrens und damit auch bei der Entwicklung geeigneter SCR-Katalysatoren berücksichtigt werden.

2.5.1 Besonderheiten biogener Festbrennstoffe

Biomasse weist im Vergleich zu fossilen Brennstoffen eine signifikant unterschiedliche Zusammensetzung auf. Während fossile Brennstoffe hauptsächlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und relevanten Mengen an Schwefel bestehen, enthält Biomasse zusätzlich alkalische Metalle und Chlorverbindungen. Der Schwefelgehalt in Biomasse ist dagegen vergleichsweise gering [8]. Aus der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung ergeben sich besondere Anforderungen an einen geeigneten SCR-Katalysator.

Holzbrennstoffe weisen in der Regel sehr geringe Schwefelkonzentrationen auf, so dass SO₂-Vergiftung praktisch kaum eine Rolle spielt. Allerdings sind auch meistens die Stickoxidkonzentrationen im Abgas von Holzfeuerungen unkritisch, so dass der Einsatz des SCR-Verfahrens zur Stickoxidminderung häufig nicht notwendig ist. Wenn jedoch in Zukunft verstärkt nicht-holzartige biogene Reststoffe eingesetzt werden sollen, dann werden aufgrund der erhöhten NO_x-Emissionen auch SCR-Verfahren angewendet werden müssen. Da biogene Reststoffe gegenüber Holz bei ihrer Verbrennung erhöhte SO₂-Emissionen verursachen, muss die Schwefelresistenz bei der Katalysatorauswahl unbedingt berücksichtigt werden. Weil biogene Reststoffe zudem erhöhte Mengen an Alkalimetallen wie K oder Na enthalten, muss weiterhin eine potenzielle Vergiftung durch Alkalimetalle bei der Entwicklung von SCR-Katalysatoren für Biomasseanlagen berücksichtigt werden. Der bei biogenen Reststoffen erhöhte Ascheanteil und

Anteil an aerosolbildenden Elementen führt zu einem erhöhten Anfall an Flugasche und zu relativen hohen Staubkonzentrationen im Abgas [8].

Bei der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden in Abgasen aus Biomassefeuerungen können alle die in Abschnitt 2.4 beschriebenen Desaktivierungsmechanismen auftreten. Bei mit Biomasse betriebenen Verbrennungsanlagen wird die Desaktivierung durch Flugasche als größtes Hindernis angesehen. Der erhöhte Anteil an Alkalimetallen im Abgas kann zur Desaktivierung von SCR-Katalysatoren beitragen [82]. Die Desaktivierung kann physikalisch durch Abdeckung aktiver Zentren, thermisch durch Abbau/Sinterung und chemisch durch Vergiftung mit flüchtigen Metallverbindungen und SO₂ stattfinden [28]. Bei feuchten Biomassebrennstoffen kann auch ein erhöhter Wasseranteil im Abgas die Aktivität des Katalysators beeinträchtigen.

Die Abgaszusammensetzung von Biomasseanlagen kann zudem stark schwanken, da Biomasse eine vergleichsweise geringe Homogenität aufweist und die Konzentration der emissionsbildenden Elemente im Brennstoff stark schwanken kann. Damit unterliegen sowohl die NO_x-Emissionen als auch die Konzentration an Elementen, welche die Katalysatoraktivität hemmen (z.B. Wasserdampf oder Schwefeldioxid) größeren Schwankungen als bei fossilen Brennstoffen. Daher werden zum einen möglichst resistente SCR-Katalysatoren benötigt und zum anderen muss die in das Abgas eingebrachte Reduktionsmittelmenge immer an den aktuellen Bedarf angepasst werden, um zu niedrige Reduktionsleistungen oder einen erhöhten Ammoniakschlupf zu vermeiden.

Aus den vorgestellten Eigenschaften biogener Festbrennstoffe ergibt sich im Vergleich zu mit fossilen Brennstoffen betriebenen Anlagen ein deutlich größerer Steuerungsaufwand für den Betrieb der Feuerungsanlage und der nachgeschalteten Abgasreinigung.

2.5.2 Besonderheiten von Verbrennungsanlagen für Biomasse

Während fossile Energieerzeugungsanlagen häufig zentral mit Nennleistungen von mehreren Megawatt errichtet werden, sind Biomasseanlagen eher dezentral ausgerichtet und verfügen über kleinere Nennleistungen. Dies liegt vor allem an der im Vergleich zu fossilen Energiequellen geringeren Energiedichte von Biomasse, wodurch nur geringe Transportweiten wirtschaftlich sind. Biomasseanlagen werden häufig von landwirtschaftlichen Unternehmen betrieben. Die Nutzung regionaler Biomassen als Brennstoff bringt zahlreiche ökonomische und ökologische Vorteile. Zudem kann mit kleineren Anlagen besser eine bedarfsgerechte Energieerzeugung verwirklicht werden, die eine Schlüsselrolle im Verbund der Erneuerbaren Energien zukommt [143].

Bei vorwiegend zur Wärmeerzeugung eingesetzten Biomasseanlagen werden aus Effizienzgründen möglichst geringere Abgastemperaturen angestrebt. In der Regel liegen diese unterhalb von 200 °C, weshalb der Einsatz von Niedertemperaturkatalysatoren unabdingbar ist. Es wäre selbst bei Einsatz von biogenen Reststoffen, welche kaum Brennstoffkosten verursachen, unwirtschaftlich, das Abgas auf die für V₂O₅-Katalysatoren benötigten Temperaturen größer 250 °C aufzuheizen.

Durch die geringen Anlagengrößen werden entsprechend kleine Abgasströme erzeugt, in welchen eine sehr geringe Menge an Reduktionsmittel eingedüst werden muss, um hohe Ammoniakkonzentrationen im Reingas zu vermeiden. Entsprechende Dosiersysteme sind kaum

am Markt verfügbar bzw. relativ kostenintensiv, was bei kleinen Biomasseanlagen ein wirtschaftliches Problem darstellt.

Die vor allem bei nicht-holzartiger Biomasse auftretenden hohen Staubemissionen erfordern zur Einhaltung der gesetzlichen Grenzwerte in der Regel den Einsatz eines Staubfilters (Gewebefilter oder Elektroabscheider). Um die Problematik der Katalysatorverblockung mit Flugstaub sowie der chemischen Vergiftung durch Kalium vorzubeugen, sollte der SCR-Katalysator möglichst nach dem Staubabscheider angeordnet sein (Tail-End). Allerdings sind dort auch die Temperaturen wesentlich niedriger als vor dem Abscheider. Somit sollte eine Kombination von Staubabscheidung und SCR-Verfahren in der Form erfolgen, dass der Katalysator möglichst nah oder direkt am Filter sitzt. Dies verursacht neben höheren Temperaturen am Katalysator auch weniger Platzbedarf, was gerade bei kleinen Anlagen ein wesentlicher Vorteil ist.

Die Betreiber von Biomasseanlagen sind meist Privatleute, Landwirte oder Energiekooperativen. Für diese Betreiber von meist im kleineren Leistungsbereich installierten Biomasseanlagen ist der Umgang mit und die Lagerung von Gefahrstoffen ein Problem und u. U. auch mit hohen Kosten verbunden. Daher ist der Einsatz von Harnstofflösung anstatt von Ammoniakwasser als Reduktionsmittel an Biomasseanlagen sinnvoll.

2.5.3 Besonderheiten in Bezug auf den Reduktionsmitteleinsatz

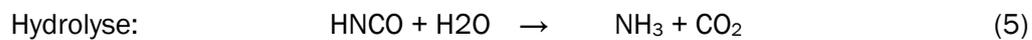
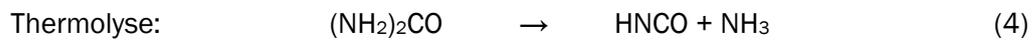
Für die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden können theoretisch verschiedene Reduktionsmittel wie Ammoniak, Kohlenwasserstoffe (HC - Hydrocarbons), Kohlenstoffmonoxid oder Wasserstoff eingesetzt werden.

Der Einsatz von Kohlenwasserstoffen in der HC-SCR für Biomassefeuerungen wurde bereits durch Schill [144] in seiner Dissertation untersucht. Er kam zu dem Ergebnis, dass der Einsatz der HC-SCR für alkalihaltige Abgase nicht sinnvoll ist, da das in Biomasseabgasen enthaltene Kalium die Aktivität von HC-SCR Katalysatoren genauso beeinträchtigt wie die von herkömmlichen Vanadiumpentoxid-Katalysatoren. Zudem führt die Vergiftung des Ag/Al₂O₃-Katalysators mit Kalium zu einer unselektiven Oxidation der eingesetzten Kohlenwasserstoffe (Ethanol und Propen) anstelle der Reduktion von NO und SO₂-Konzentrationen von nur 20 ppm können den HC-Katalysator schon deaktivieren [144]. Der Einsatz eines H₂/CO-SCR-Katalysator an Biomassefeuerungen erscheint genauso wenig sinnvoll, da das Reduktionsmittel H₂ kaum in Abgasen aus Biomassefeuerungen vorkommt und CO bei optimal eingestellter Verbrennung nur in sehr geringen Konzentrationen auftaucht. Eine gezielte Einstellung der CO-Konzentration ist zudem vor allem bei kleineren Anlagen nur schwer möglich.

Die am besten erforschten und weitesten verbreiteten Verfahren zur sekundären Minderung von Stickstoffoxiden sind die NH₃-SNCR und die NH₃-SCR. Hierbei kommen Ammoniak oder eine Ammoniakquelle wie Harnstoff als Reduktionsmittel zum Einsatz. Prinzipiell können verschiedene Ammoniak-Quellen eingesetzt werden, z. B. wasserfreies Ammoniak, Ammoniakwasser, Ammoniumcarbammat, Harnstofflösung und fester Harnstoff [82]. Im Kraftwerksbereich werden in der Regel entweder 25 prozentige Ammoniaklösung oder 40-prozentige Harnstofflösung als NH₃-Quelle eingesetzt. Ammoniakwasser wird sowohl bei SNCR als auch SCR eingesetzt. Aufgrund seiner geringeren Reaktionsgeschwindigkeit wird Harnstofflösung im Kraftwerksbereich nur bei der

SNCR eingesetzt [83]. Dagegen werden zur Stickoxidminderung bei Kraftfahrzeugen hauptsächlich SCR-Systeme mit Harnstofflösung betrieben. Dies hat vor allem sicherheitstechnische Gründe, da Harnstoff im Vergleich zu Ammoniak kein Gefahrstoff ist. Ammoniakwasser ist zwar weniger toxisch und korrosiv als wasserfreies Ammoniak, aber es ist dennoch ein Gefahrstoff und es werden hohe Anforderungen an Handhabung und Lagerung gestellt.

Harnstofflösung ((NH₂)₂CO), welche für die Reinigung des Abgases von Dieselmotoren eingesetzt wird, ist ein standardisiertes ubiquitäres Produkt. Die europäische Norm ISO 22241 [145] definiert die Eigenschaften des Reduktionsmittels AUS32 (AdBlue). AdBlue ist eine 32,5 %ige Harnstofflösung. Der Ammoniak liegt im Harnstoff chemisch gebunden vor. Bei Einspritzung in das Abgas wird der Wasseranteil verdampft und ab Temperaturen von 130 °C zersetzt sich der Harnstoff durch Thermolyse zu NH₃ und HNCO. Bei der Hydrolyse reagiert die Isocyanäure mit Wasserdampf [146].



Es ergeben sich jedoch einige Probleme bei der Eindüsung von Harnstofflösung in das Abgas von Biomassefeuerungen. Aufgrund der geringen Abgasströme besteht die technische Herausforderung einer kontinuierlichen Förderung geringster Flüssigkeitsmengen und der Erzeugung möglichst kleiner Tröpfchen bei der Eindüsung. Die Abgastemperaturen von Biomasseanlagen sind wesentlich geringer als beispielsweise die von Dieselfahrzeugen. Die Umwandlung von Harnstoff zu NH₃ findet bei Temperaturen von unter 200 °C in der Abgasleitung nicht vollständig statt und es kann zu Ablagerung von Salzen im Abgasstrang kommen [147]. Diesem Problem kann mit der Eindüsung der Harnstofflösung direkt am Kessel entgegengewirkt werden, wie in einem Forschungsprojekt gezeigt werden konnte [148].

Wie bereits in 2.5.1 erwähnt, muss aufgrund der bei Biomasseanlagen schwankenden Abgaszusammensetzung die in das Abgas eingebrachte Reduktionsmittelmenge möglichst automatisch an den aktuellen Bedarf angepasst werden, um zu niedrige Reduktionsleistungen oder einen erhöhten Ammoniak schlupf zu vermeiden. Hierbei ist eine kontinuierliche Überwachung der Rohgas- und Reingaskonzentrationen in Bezug auf NO_x und NH₃ sehr hilfreich. Dafür werden kostengünstige Sensoren benötigt, die auch an kleineren Biomasseanlagen wirtschaftlich eingesetzt werden können. Ein Messsystem bestehend aus NO_x-Sonden aus dem Automobilbereich und einem kompakten Datenerfassungsmodul wurde gemeinsam vom Fraunhofer-Institut für Fabrikbetrieb und -automatisierung IFF und dem Deutschen Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH entwickelt [149].

3. Experimentelle Untersuchungen

3.1 Vorüberlegungen und konkretes Vorgehen bei der Katalysatorsynthese

Entsprechend dem Hauptziel der Arbeit sollen partikelförmige Katalysatoren synthetisiert werden, welche entweder als Vollkatalysatoren oder als beschichtete poröse Partikel im NH_3 -SCR-Prozess eingesetzt werden können. Für die Herstellung von Feststoff-Katalysatoren und Katalysatorträgern kommt der Fällung aus wässriger Lösung die größte Bedeutung zu. Durch kontrollierte Zugabe eines Fällungsmittels wird ein in Lösung befindliches Metallsalz ausgefällt. Die Entfernung des Lösungsmittels kann auch durch Verdampfen erreicht werden. Häufig findet auch die gemeinsame Fällung von mehreren Metallsalzen aus einer Lösung statt (Co-Fällung). Das abfiltrierte feste Produkt wird anschließend durch gezielte thermische Behandlung (Kalzinieren) in den angestrebten Katalysator oder Katalysatorträger umgewandelt [15]. Bedeutende Katalysatorträger, welche bei der Fällung eingesetzt werden sind zum Beispiel $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , Fe_2O_3 und TiO_2 . Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, wird TiO_2 bevorzugt als Komponente in Katalysatoren für die NH_3 -SCR eingesetzt. Die häufig bei SCR-Katalysatoren eingesetzte aktive Komponenten V_2O_5 wird in der chemischen Industrie ebenfalls auf SiO_2 -Trägern zur Oxidation von Schwefeldioxid eingesetzt [150].

Die bedeutendste Methode zur Beschichtung von Katalysatorträgern ist die Imprägnierung [15]. Hierbei wird ebenfalls ein Metallsalz in Lösung gebracht und dann der Katalysatorträger vollständig mit der Lösung bedeckt. Durch homogene Vermischung und Trocknung bzw. Verdampfung des Lösungsmittels entsteht ein festes Produkt welches durch Kalzinierung in den gewünschten Katalysator umgewandelt wird.

Im Bereich der NH_3 -SCR-Niedertemperaturkatalysatoren wurden bisher hauptsächlich folgende Syntheseverfahren im Labormaßstab angewendet [26, 37]:

- Fällung und Co-Fällung
- Imprägnierung
- Sol-Gel-Verfahren
- Hydrothermale Verfahren
- Ionenaustausch

Untersuchungen zum Vergleich der ersten drei Syntheseverfahren kommen zu dem Ergebnis, dass mit dem Sol-Gel-Verfahren die besten Ergebnisse im Hinblick auf NO -Umsatz sowie SO_2 - und H_2O -Toleranz bei niedrigen Temperaturen erzielt werden [57, 151]. Allerdings ist das Verfahren zur Herstellung des Gels relativ aufwendig.

Das am häufigsten eingesetzte und gleichzeitig mit dem geringsten Aufwand verbundene Syntheseverfahren ist die Imprägnierung. Es konnten mit dem Verfahren vor allem auf Basis von Manganoxid gute NO_x -Minderungsgrade bei Temperaturen von unter 200°C erreicht werden [37]. Während reine Manganoxiddkatalysatoren oder Mischoxiddkatalysatoren häufig durch Fällung und Co-Fällung synthetisiert werden, werden die meisten geträgerten Metalloxid-Katalysatoren durch Imprägnierung hergestellt [26, 31, 105].

Um bei der Synthese eine große spezifische Oberfläche zu erreichen, werden möglichst niedrige Kalzinierungstemperaturen angestrebt, um den Verlust von Oberfläche durch Ausbildung kristalliner Strukturen zu vermeiden. Andererseits muss die Kalzinierungstemperatur entsprechend dem Einsatzzweck hoch genug sein, um eine ausreichend hohe thermische Stabilität des Katalysators zu erreichen. Lee et al. [152] zeigten für Mn/TiO₂, dass über die Kalzinierungstemperatur die Oxidationsstufen des Mangan beeinflusst werden. Im Kalzinierungstemperaturbereich von 300 bis 500 °C wurde verstärkt Mn⁴⁺ nachgewiesen, während bei Kalzinierungstemperaturen von 600 bis 700 °C hauptsächlich Mn³⁺ gefunden wurde. Die bei niedrigen Temperaturen kalzinierten Katalysatoren bildeten amorphes MnO₂ aus und enthielten eine größere Menge an oberflächenadsorbiertem Sauerstoff als die Katalysatoren, welche bei höheren Temperaturen kalziniert wurden und hauptsächlich Mn₂O₃ aufwiesen. Der bei MnO₂-Strukturen verfügbare Sauerstoff unterstützt die Oxidation von NO zu NO₂ und damit auch den NO_x-Umsatz im Niedertemperaturbereich. Da die Reduktion von MnO₂ zu Mn₂O₃ bereits ab ca. 300 °C beginnt, sollten die Kalzinierungstemperaturen diesen Wert nicht übersteigen.

In der Literatur werden für Niedertemperatur-SCR-Katalysatoren Kalzinierungstemperaturen in einem Spektrum von 250 bis 650 °C angegeben. Die Kalzinierungsdauer variiert zwischen einer und sechs Stunden [37]. Sowohl die Kalzinierungstemperatur als auch die Kalzinierungsdauer sollten aus wirtschaftlichen Gründen bzw. mit dem Ziel eines geringen Energieverbrauches möglichst minimiert werden.

Zur Erreichung einer möglichst gleichmäßigen Verteilung der aktiven Phase wird die Mischung aus in Lösung gebrachten Aktivkomponenten und Trägermaterial häufig vor dem Kalzinierungsschritt langsam getrocknet. Dies geschieht in der Regel bei Temperaturen von um die 100 °C in Luft.

Der anschließende Schritt der Kalzinierung wird zumeist ebenfalls in Luft-Atmosphäre durchgeführt. Eine Untersuchung zum Einfluss der Atmosphäre bei der Kalzinierung auf die Aktivität von MnO_x/TiO₂ zeigte, dass unter Stickstoff-Atmosphäre kalzinierte Katalysatoren die höchste Aktivität aufweisen. Am niedrigsten war die Aktivität bei Kalzinierung unter Sauerstoff-Atmosphäre. Kalzinierung unter Luft-Atmosphäre führte zu einer Aktivität dazwischen [153]. Allerdings war der Aktivitätsunterschied zwischen Luft und Stickstoff relativ gering, so dass der zusätzliche Aufwand einer Kalzinierung unter N-Atmosphäre nicht unbedingt gerechtfertigt sein muss.

In derselben Versuchsreihe wurde auch gezeigt, dass die Mangan-Vorläufersubstanzen bei der Synthese von MnO_x/TiO₂-Katalysatoren eine Rolle spielen, indem sie die Oxidationsstufen von Mangan beeinflussen. Wenn Mangannitrat als Precursor eingesetzt wird, dann entsteht hauptsächlich MnO₂. Bei Mangancarbonat wird hauptsächlich Mn₂O₃ gebildet. Manganacetat als Vorläufer führte zu einer Mischung von Mn₂O₃ und Mn₃O₄ und somit zum aktivsten SCR-Katalysator [153]. Gu et al. untersuchten ebenfalls den Einfluss der Mangan-Vorläufer bei der Synthese von MnO_x/SiO₂. Sie verglichen Manganacetat und Mangannitrat als Vorläufer und fanden heraus, dass mit Mangannitrat der aktivere Katalysator auf einem SiO₂-Träger hergestellt werden kann. Als Ursache ermittelten sie ein höheres MnO₂/Mn₂O₃-Verhältnis. Der höhere Anteil an MnO₂ im mit Mangannitrat hergestellten Katalysator führte zu einer schnelleren Zersetzung von NH₂OH und NHNO, was die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte im Mechanismus der SCR-Reaktion sind [112].

Anhand der bisherigen Erkenntnisse zu der Wirkung von Katalysatormodifikationen auf die Reaktions- und Desaktivierungsmechanismen für die Niedertemperatur-NH₃-SCR wurden von Lee und Bai [36] folgende Schlüsselfaktoren abgeleitet, welche bei der Synthese geeigneter Katalysatoren auf Manganbasis berücksichtigt werden müssen:

- 1) Hohe spezifische Katalysatoroberfläche
- 2) Hoher Oberflächensäuregehalt
- 3) Oxidationsstufen von Mangan
- 4) Gute Verteilung der Manganoxide
- 5) Mehr an der Oberfläche adsorbierter Sauerstoff
- 6) Mehr absorbiertes NO₃⁻ auf der Katalysatoroberfläche

Bei der Literaturrecherche fiel auf, dass viele Publikationen bei der Untersuchung der Aktivität nicht ausreichend die N₂-Selektivität berücksichtigen und häufig ausschließlich den NO_x-Umsatz betrachten. Die N₂O-Bildung muss jedoch soweit wie möglich vermieden werden, da Lachgas ein starkes Treibhausgas ist (298xCO₂). Daher muss die N₂O-Bildung immer im Zusammenhang mit dem NO_x-Umsatz betrachtet werden, um den Katalysator adäquat bewerten zu können. Dies wird bei der Synthese mit entsprechenden Auswahlritten explizit berücksichtigt. Bei der Auswahl zwischen Katalysatoren, die vergleichbar hohe Umsätze erreichen, wird derjenige als vorteilhaft betrachtet, der die höchste N₂-Selektivität aufweist. Gemeinsame Untersuchungen der Universität Leipzig und des Instituts für Energie- und Umwelttechnik Duisburg [154] haben gezeigt, dass folgende Maßnahmen die N₂-Selektivität erhöhen bzw. die N₂O-Bildung verringern:

- Einsatz von Mn(II)-Nitrat anstatt Mn(II)-Acetat als Precursor
- Mn-Beladung sollte für Mn/TiO₂ nicht größer als 20 % sein
- Herstellung von Mischoxidkatalysatoren (Mn+Ce, Mn+Cu, Mn+Fe)
- Anwendung mischoxidischer Trägermaterialien (TiO₂+SiO₂ oder Al₂O₃+SiO₂)

Die eingesetzten Syntheseverfahren sollten aus Kostengründen relativ einfach gehalten und die eingesetzten Materialien entsprechend günstig verfügbar sein. Zum einen ist bei Biomasseanlagen aufgrund der geringeren Anlagengrößen ein größerer Kostendruck als bei Kraftwerksanlagen vorhanden. Zum anderen verlangt der Ansatz der Einbringung und späteren Abscheidung partikelförmiger Katalysatoren an einem Gewebefilter den Einsatz eines sehr kostengünstigen Katalysators, da dieser regelmäßig ersetzt werden muss und nur einen begrenzten Zeitraum im Kreislauf gefahren werden kann. Von daher war das Ziel der Synthesearbeiten nicht ausschließlich die Maximierung der Katalysatorleistung (Katalysatoraktivität, Katalysatorselektivität und Katalysatorstandzeit), sondern die Erzielung eines Kompromisses aus Leistung und Kosteneffizienz. Ein weiterer Punkt, den es zu beachten galt, war die Umweltverträglichkeit bzw. Entsorgung des Katalysatormaterials. Ein in Bezug auf die konventionellen V₂O₅-Katalysatoren bedeutendes Problem ist neben ihrer geringen Aktivität im Niedertemperaturbereich ihre Toxizität und das damit verbundene Entsorgungsproblem. Dies soll bei den eingesetzten partikelförmigen Katalysatoren unterbunden werden, indem nur Materialien eingesetzt werden, die nicht toxisch sind bzw. deren Gewinnung keine größeren negativen Umweltauswirkungen mit sich bringen.

Manganoxid hat sich auf Grundlage der Literaturlauswertung als eine der geeignetsten aktiven Komponenten für die Niedertemperatur-NH₃-SCR herausgestellt. Zudem ist es keine knappe

Ressource, relativ preiswert und auch nicht toxisch. Somit stellt es aus Sicht des Autors eine geeignete aktive Komponente in SCR-Katalysatoren für Biomassefeuerungen dar.

Da mit reinem Manganoxid bzw. der Mischung von MnO_x mit anderen Metalloxiden allein noch keine ausreichende Aktivität und Stabilität gegenüber SO_2 und H_2O erreicht wird, wurden geträgerte Katalysatorpartikel hergestellt. Dies hat auch den wesentlichen Vorteil, dass weniger von der teureren und wertvollen Aktivkomponente eingesetzt werden muss. Als Trägermaterialien kommen entsprechend ihrer Performance vor allem TiO_2 , Al_2O_3 und SiO_2 in Frage. Der Einsatz von Zeolithen sowie anderer hochporöser Materialien wie SAPO oder MOF wurde aus Kostengründen ausgeschlossen. TiO_2 und Al_2O_3 stellen klassische Katalysatorträger dar, die bereits umfangreich erforscht wurden. SiO_2 wurde bisher nur vereinzelt als Katalysatorträger bei Niedertemperatur-SCR-Katalysatoren eingesetzt, obwohl sie aufgrund ihrer Eigenschaften vielversprechend sind. Zudem kann SiO_2 auch aus Rückständen der Verbrennung biogener Reststoffe gewonnen werden [155], was dieses Material im Sinne einer nachhaltigen Kreislaufwirtschaft besonders interessant macht.

In Bezug auf die Auswahl geeigneter Mangan-Vorläufer wird in der Literatur für TiO_2 -Träger Manganacetat [153] und für SiO_2 -Träger Mangannitrat [112] als am geeignetsten angegeben. Obwohl für SiO_2 Mangannitrat als bessere Vorläufer-Substanz ermittelt wurde, soll auch Manganacetat als möglicher Vorläufer für die Synthese von MnO_x/SiO_2 betrachtet werden, da dies der wesentlich günstigere Rohstoff ist (ca. halb so teuer wie Mangannitrat). Zudem treten bei Manganacetat keine Probleme mit der Bildung nitroser Gase während der Kalzinierung auf.

Gu et al. kamen für Mn/SiO_2 zu dem Ergebnis, dass sich die Aktivität mit steigendem Mn-Anteil erhöht und ihr Maximum bei 40 Ma-% Mn-Anteil erreicht wird [112]. Daher wurde bei den Synthesen ein Mn-Anteil von 40 % nicht überschritten.

Neben dem Precursor und dem Mn-Anteil hat auch die Kalzinierungstemperatur einen Einfluss auf die Aktivität des SCR-Katalysators. Huang et al. [78] erreichten mit $400^\circ C$ Kalzinierungstemperatur bei der Herstellung von Mn/SiO_2 Katalysatoren die höchste Aktivität, so dass diese Temperatur zunächst auch für die Kalzinierung der Pulverkatalysatoren im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurde.

Die Synthese der Katalysatoren wurde entsprechend folgendem Vorgehen durchgeführt:

- a) Die Vorläufersubstanz wurde in Lösung gebracht
- b) Das SiO_2 -Pulver wurde vollständig mit der Lösung bedeckt
- c) Unter ständiger Vermischung mit einem Magnetrührer wurde die Lösung zunächst bei Raumtemperatur 15 min gerührt und anschließend bei $70^\circ C$ für 45 min abgedampft
- d) Die Katalysatorpaste wurde anschließend zwei Stunden bei $120^\circ C$ getrocknet
- e) Die getrocknete Masse wurde bei $400^\circ C$ für drei Stunden unter Luftatmosphäre kalziniert.

In der Literatur wurden Angaben zur optimalen Kalzinierungstemperatur von MnO_x -Katalysatoren von $400^\circ C$ [78] bis max. $350^\circ C$ [154] gefunden. Die Temperatur sollte so niedrig wie möglich sein, da bei höheren Temperaturen ein Verlust an spezifischer Oberfläche durch Sinterungsprozesse auftritt. Zudem sollte die Mn-Beladung nicht zu groß sein, da die Erhöhung der Beladung nicht nur die Aktivität, sondern auch die N_2O -Ausbeute erhöhen kann und zudem eine erhöhte Mn-Beladung auch mit erhöhten Kosten für die Katalysatorherstellung einhergeht.

Folgende kommerziell erhältliche Produkte wurden für die Synthese der Katalysatoren verwendet.

Trägermaterial: Köstropur 020408 und Köstropur 050818

Beides sind industriell hergestellte Kieselgele (Chemiewerk Bad Köstritz) bestehend aus amorphem Siliziumdioxid mit definierter Porenmorphologie im Partikelgrößenbereich zwischen 2 und 25 µm (d50-Wert). Die ersten beiden Ziffern stehen für den (Rest-) Wassergehalt des Produktes (in %), das zweite Ziffern paar gibt die mittlere Partikelgröße (in µm) an und das dritte Ziffern paar gibt Auskunft über das spezifische Porenvolumen (in (cm³/g)*10).

Katalysatorvorläufer: Mangan(II)-Acetat-Tetrahydrat und Mn(II)-Nitrat-Tetrahydrat

Beide Katalysatorvorläufersubstanzen wurden bei dem Hersteller Carl Roth GmbH + Co. KG beschafft, der folgende Angaben zu den Produkten veröffentlicht hat:

Mangan(II)-Acetat-Tetrahydrat:	Summenformel	Mn(CH ₃ COO) ₂ · 4 H ₂ O
	Reinheit	≥ 99 %
	Molare Masse	245,08 g/mol
	Dichte	1,58 g/cm ³
	Siedepunkt	> 300 °C
Mn(II)-Nitrat-Tetrahydrat:	Summenformel	Mn(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O
	Reinheit	≥ 98 %
	Molare Masse	251,01 g/mol
	Dichte	2,13 g/cm ³
	Siedepunkt	129 °C

Auf Grundlage dieser Angaben wurden die jeweils notwendigen Mengen berechnet, um die unterschiedlichen gewünschten Mangananteile im Katalysator nach der Synthese zu erreichen. Eine Übersicht zu den bei der Katalysatorsynthese eingesetzten Ausgangsstoffen, der Kalzinierungstemperatur und ein Vergleich der theoretisch für die Synthese berechneten und der tatsächlichen Massenanteile an Mangan im Katalysator enthält Tabelle 4.

3.3 Katalysatorscreening

Bei der Suche nach der geeignetsten Katalysatorvariante wurde folgendes Vorgehen gewählt.

1. **Mangannitrat vs. Manganacetat als Vorläufer:** Synthese von $\text{Mn}_{\text{Nitrat}}/\text{SiO}_2$ und $\text{Mn}_{\text{Acetat}}/\text{SiO}_2$ mit 10 Ma-% Mn, anschließend Katalysatorcharakterisierung und Aktivitätsvergleich → die aktivere Vorläufersubstanz wird für alle weiteren Synthesen verwendet²
2. **BET vs. Porenvolumen bei SiO_2 -Träger:** Synthese von Mn/SiO_2 mit zwei verschiedenen SiO_2 -Pulvern, die sich jeweils in BET-Oberfläche und Porenvolumen unterscheiden, anschließend Katalysatorcharakterisierung und Aktivitätsvergleich → SiO_2 -Pulver, welches eine höhere Aktivität bei gleicher Beladung ermöglicht, wird für alle weiteren Synthesen verwendet
3. **Variation des Mn-Anteils:** es wurden Mn/SiO_2 Katalysatoren mit 5, 10, 15, 20, 25 und 30 Ma.-% Mn-Anteil hergestellt, anschließend Charakterisierung und Aktivitätsvergleich → der Katalysator mit der höchsten Aktivität wird für alle weiteren Synthesen verwendet³
4. **Variation der Kalzinierungstemperatur:** zunächst Kalzinierung bei 400 °C, mit dem Ziel höherer spezifischer Oberflächen wurde Kalzinierungstemperatur auf 300 °C herabgesetzt

Es ergibt sich folgender Versuchsplan mit den entsprechenden Auswahlritten.

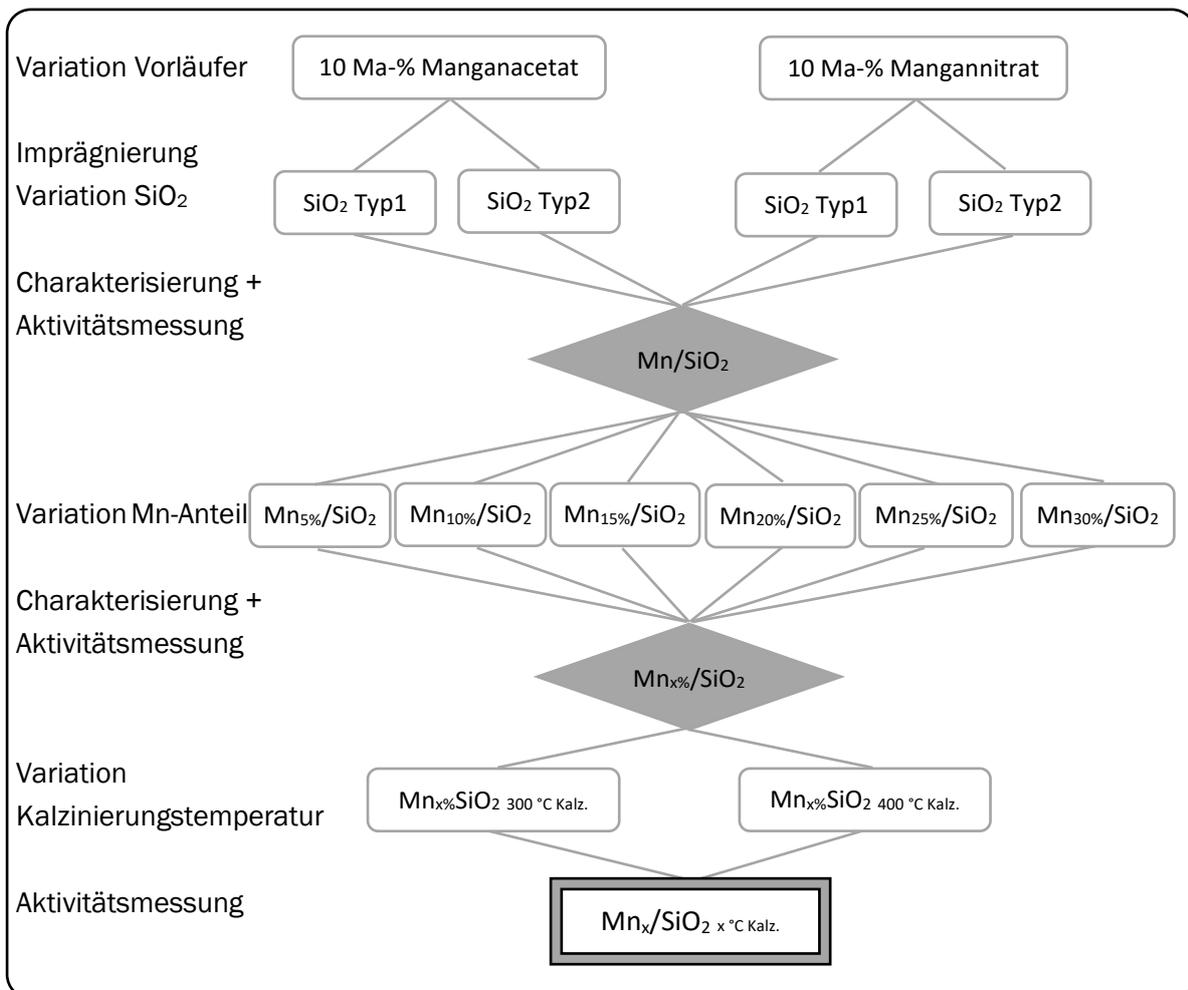


Abbildung 3: Vorgehensweise beim systematischen Katalysatorscreening

² Insofern sich die Aktivität signifikant unterscheidet, bei geringem Aktivitätsvorteil von $\text{Mn}_{\text{Nitrat}}$ würde dennoch $\text{Mn}_{\text{Acetat}}$ aufgrund des geringeren Preises und des besseren Handlings bevorzugt werden.

³ Wobei die Aktivität auch deutlich erhöht sein muss, um den erhöhten Bedarf an der Aktivkomponente zu rechtfertigen.

3.2 Katalysatorcharakterisierung

3.2.1 Eingesetzte Charakterisierungsverfahren

Die hergestellten pulverförmigen Katalysatoren wurden anhand der folgenden Charakterisierungsmethoden in Bezug auf ihre materialtechnischen Eigenschaften hin untersucht.

Elementarzusammensetzung

Um die tatsächliche Mn-Beladung der synthetisierten Katalysatoren zu bestimmen, wurde deren Elementzusammensetzung mit induktiv gekoppelter plasmaoptischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES, CETAC, ASX-520, Omaha, Nebraska, USA) gemessen. Somit konnte nachgeprüft werden, welcher Massenanteil an der aktiven Komponenten Manganoxid tatsächlich im Vergleich zu der berechneten Massenkonzentration vorhanden war.

N₂-Physisorption

BET-Oberfläche: Bestimmung der spezifischen Oberfläche des Katalysatormaterials anhand einer Adsorptions-Desorptions-Isotherme

Porenvolumen: Bestimmung des kumulativen Porenvolumens der Meso- und Makroporen

BJH-Analyse: Bestimmung der Porengrößenverteilung und des mittleren Porendurchmessers von Meso- und Makroporen im Größenbereich von 2 nm bis 500 nm

DFT-Methode: Bestimmung der Porengrößenverteilung und des mittleren Porendurchmessers von Mikro- und Mesoporen

t-Plot-Methode: Methode zum Nachweis der Existenz von Mikroporen mit N₂-Physisorption

Die Physisorptionsuntersuchungen wurden mit einem Mehrpunkt-BET-Messgerät der Firma Quantachrome, Modell „Autosorb iQ apparatus“ durchgeführt. Die Proben wurden vor der Analyse unter Ultrahochvakuum für 12 Stunden bei 250 °C entgast, um adsorbierte Wassermoleküle auf der Oberfläche und in den Poren zu entfernen. Die spezifischen BET-Oberflächen wurden durch eine Mehrpunkt-BET Oberflächenanalyse im Druckbereich von $p/p_0 = 0,05$ bis $0,30$ bei 77 K und unter Berücksichtigung der Querschnittsfläche von N₂-Molekülen von $16,2 \text{ \AA}$ bestimmt.

Das kumulative Porenvolumen wurde nach der Gurvich-Regel [156] bei einem Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0,992$ bis $0,993$ ermittelt.

Die BJH-Analyse zur Bestimmung der Porengrößenverteilung wurden unter Annahme einer zylindrischen Porengeometrie durchgeführt. Für die Berechnung der Porendurchmesser wird die modifizierte Kelvin-Gleichung (Gleichung 1) verwendet. Für die Bestimmung des Porendurchmessers nach BJH-Methode wurde die Desorptionsisotherme verwendet. Bei Adsorption bzw. Desorption in beidseitig geöffneten Zylinderporen unterscheiden sich die Menisken und damit die Radien je nach Sorptionsprozess. Die Wahl des Sorptionsastes wirkt sich daher auf die Berechnung der Porenweitenverteilung aus. Da die Form des Meniskus bei der Desorption weniger stark von der Porengeometrie abhängt, wird bevorzugt der Desorptionsast der Isothermen betrachtet [157].

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2 \cos(\theta)}{RT\Delta\rho(r_p - t_c)} \quad \text{Gleichung 1}$$

Für Katalysatorproben, welche überwiegend einen Porendurchmesser kleiner 10 nm aufweisen, wurde zur Bestimmung der Porengrößenverteilung die DFT-Methode eingesetzt, welche in diesem Größenbereich wesentlich genauere Ergebnisse liefert. Die BJH-Methode unterschätzt die Größe von Mesoporen kleiner als 10 nm um 20 bis 30% [158]. Als Analysemethode wurde ein NLDFT-Gleichgewichtsmodell unter Annahme von zylinderförmigen Poren eingesetzt.

Falls bei der nach DFT-Methode ermittelten Porengrößenverteilung auch ein Verdacht auf das Vorhandensein von Mikroporen (< 2 nm) besteht, kann unter Zuhilfenahme der t-Plot-Methode die Existenz von Mikroporen auch bei der eher auf mesoporöse Materialien beschränkten N₂-Sorption nachgewiesen werden, ohne das Messgas wechseln zu müssen [157].

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

TGA: Bestimmung der Massenänderung des Katalysators in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit.

Die TGA wurde mit dem Modell „STA 449 F3 Jupiter“ der Firma NETZSCH unter Luftatmosphäre mit einem Luftdurchsatz von 50 ml/min in einem Temperaturbereich von 40 bis 1.000 °C mit einer Aufheizrate von 6 K/min durchgeführt.

Temperaturprogrammierte Reduktion mit Wasserstoff (H₂-TPR)

H₂-TPR: Untersuchung der Reduzierbarkeit des Katalysators in Abhängigkeit der Temperatur.

Bei der H₂-TPR reagiert allgemein ein Metalloxid (hier Mn-Oxid) mit Wasserstoff und wird zum Metall (hier Mn) unter der Bildung von H₂O reduziert. Die H₂-TPR wurde am „Autosorb iQ apparatus“ der Firma Quantachrome in einem Temperaturbereich von 40 bis 800 °C mit einer Aufheizrate von 10 K/min durchgeführt. Mit Hilfe der Software „TPRWin for AS iQ“ der Firma Quantachrome konnte die Peakfläche A bestimmt und damit die jeweils erreichte spezifische H₂-Reduktion Δ H₂ in μmol H₂ pro Gramm Katalysator nach Gleichung 2 berechnet werden, wobei die Flächeneinheiten vorab mit Kupferoxid bestimmt wurden.

$$\Delta H_2 = \frac{A}{4,462 \cdot m_{Katalysator}} \quad (1 \mu\text{mol H}_2 \text{ entspricht } 4,462 \text{ Flächeneinheiten}) \quad \text{Gleichung 2}$$

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Bestimmung der Phasenzusammensetzung und des Kristallinitätsgrad der Pulverkatalysatoren.

Die XRD-Analysen wurde am Institut für Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg bei Raumtemperatur mit einem D8 Advanced Diffraktometer (Bruker AXS, Karlsruhe, Deutschland) mit CuKα-Strahler, Goebel Spiegel und Position-sensitiver Lynx Eye Detektor (PSD) durchgeführt. Die pulverisierten Proben wurden plan auf den Probenträger gestrichen und mit Isopropanol homogenisiert. Bei den Messungen wurde eine Haltezeit von 0,5 s pro Schritt und eine Schrittweite von 0,013° (2θ) angewendet.

Neben der Phasenzusammensetzung kann anhand der Signalform im Diffraktogramm auch die Kristallgröße der analysierten Probe ermittelt werden. Die Bestimmung der Kristallgröße D erfolgt nach der Scherrer-Gleichung [159] aus der Halbwertsbreite (FWHM), der Wellenlänge der Röntgenstrahlung λ, dem Scherrer-Formfaktor K und dem Braggwinkel θ:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad \text{Gleichung 3}$$

3.2.2 Elementarzusammensetzung

Tabelle 4 enthält die Ergebnisse der ICP-OES Analyse zur Elementarzusammensetzung der Katalysatoren. Die verwendeten SiO₂-Trägertypen aus industrieller Herstellung „Köstropur 020408“ (Typ 1) und „Köstropur 050818“ (Typ 2) besitzen eine sehr hohe Si-Reinheit > 99,9 %.

Tabelle 4: Elementarzusammensetzung der synthetisierten Katalysatoren

Katalysatorbezeichnung	SiO ₂ -Träger	Mn-Vorläufer	Kalzinierung [°C]	Mn _{berechnet} [Ma-%]	Mn _{gemessen} [Ma-%]
Mn _{10%} A/SiO ₂ Typ1-400	020408	Mn-Acetat	400	10	9,8
Mn _{10%} N/SiO ₂ Typ1-400	020408	Mn-Nitrat	400	10	8,8
Mn _{10%} A/SiO ₂ Typ2-400	050818	Mn-Acetat	400	10	8,5
Mn _{10%} N/SiO ₂ Typ2-400	050818	Mn-Nitrat	400	10	8,9
Mn _{5%} /SiO ₂ Typ2-400	050818	Mn-Nitrat	400	5	5,4
Mn _{10%} /SiO ₂ Typ2-400	050818	Mn-Nitrat	400	10	10,6
Mn _{15%} /SiO ₂ Typ2-400	050818	Mn-Nitrat	400	15	14,4
Mn _{20%} /SiO ₂ Typ2-400	050818	Mn-Nitrat	400	20	18,1
Mn _{25%} /SiO ₂ Typ2-400	050818	Mn-Nitrat	400	25	21,3
Mn _{30%} /SiO ₂ Typ2-400	050818	Mn-Nitrat	400	30	25,0
Mn _{5%} /SiO ₂ Typ2-300	050818	Mn-Nitrat	300	5	4,9
Mn _{10%} /SiO ₂ Typ2-300	050818	Mn-Nitrat	300	10	8,7
Mn _{15%} /SiO ₂ Typ2-300	050818	Mn-Nitrat	300	15	12,5

Die bei 400°C kalzinierten Katalysatoren wiesen bis zu einer Massenkonzentration von 15 % Mangan relativ moderate Abweichungen (max. 1,5 Ma-%) von der durch Berechnung angestrebten Mangan-Konzentration auf, was zunächst die Wirksamkeit der Synthesemethode bei der Herstellung der Katalysatoren unterstreicht. Bei den bei 300°C kalzinierten Katalysatoren traten für 10 % und 15 % berechnete Mangan-Konzentration größere Abweichungen auf, wobei ca. 2,5 % weniger Mangan gemessen wurde als berechnet. Mit zunehmender Konzentration unterschreitet die tatsächliche die berechnete Mangan-Konzentration immer stärker. Bei dem für 30 % Mn-Gehalt berechneten Katalysator wurden tatsächlich nur 25 % Mn-Gehalt nachgewiesen. Zur Überprüfung wurde für diese höchste Abweichung von 5 Ma.-% eine Wiederholungsmessung für Mn_{30%}/SiO₂ Typ2-400 durchgeführt, bei der als Ergebnis 27 % Mn-Gehalt ermittelt wurde. Dieses abweichende Ergebnis für die gleiche Katalysatorcharge legt nahe, dass die Messmethode selbst ursächlich für die Abweichung von berechneter und messtechnisch bestimmtem Mn-Gehalt ist. Die ICP-OES-Messmethode ist eher für den Nachweis geringer Elementkonzentrationen geeignet und weist bei den vorliegenden hohen Mn-Konzentrationen einen erhöhten Messfehler auf. Durch eine notwendige extrem starke Verdünnung der Probe kann sich hier ein möglicher Fehler einstellen, der mit größerer Verdünnung auch größer ausfällt. Entsprechend hängen vermutlich die größeren Abweichungen bei hohen Mn-Gehalten mit einer notwendigen stärkeren Verdünnung der Probe zusammen. Weitere mögliche Fehlerquellen sind:

- Ungenaueres Einwiegen der berechneten Masse des Mn-Vorläufers bzw. des SiO₂-Trägers
- Abweichungen von den Herstellerangaben der Mangan-Vorläuferverbindung
- Inhomogenitäten innerhalb des Vorrates an Vorläuferverbindungen
- Inhomogenitäten (Konzentrationsunterschiede) im hergestellten Katalysatorpulver

3.2.3 N₂-Physisorption

Die folgende Abbildung 4 enthält die Sorptionsisothermen der beiden für die Katalysatorsynthese eingesetzten SiO₂-Träger. Beide Träger zeigen eine Typ IV(a) Isotherme, welche typisch für mesoporöse Materialien ist [160].

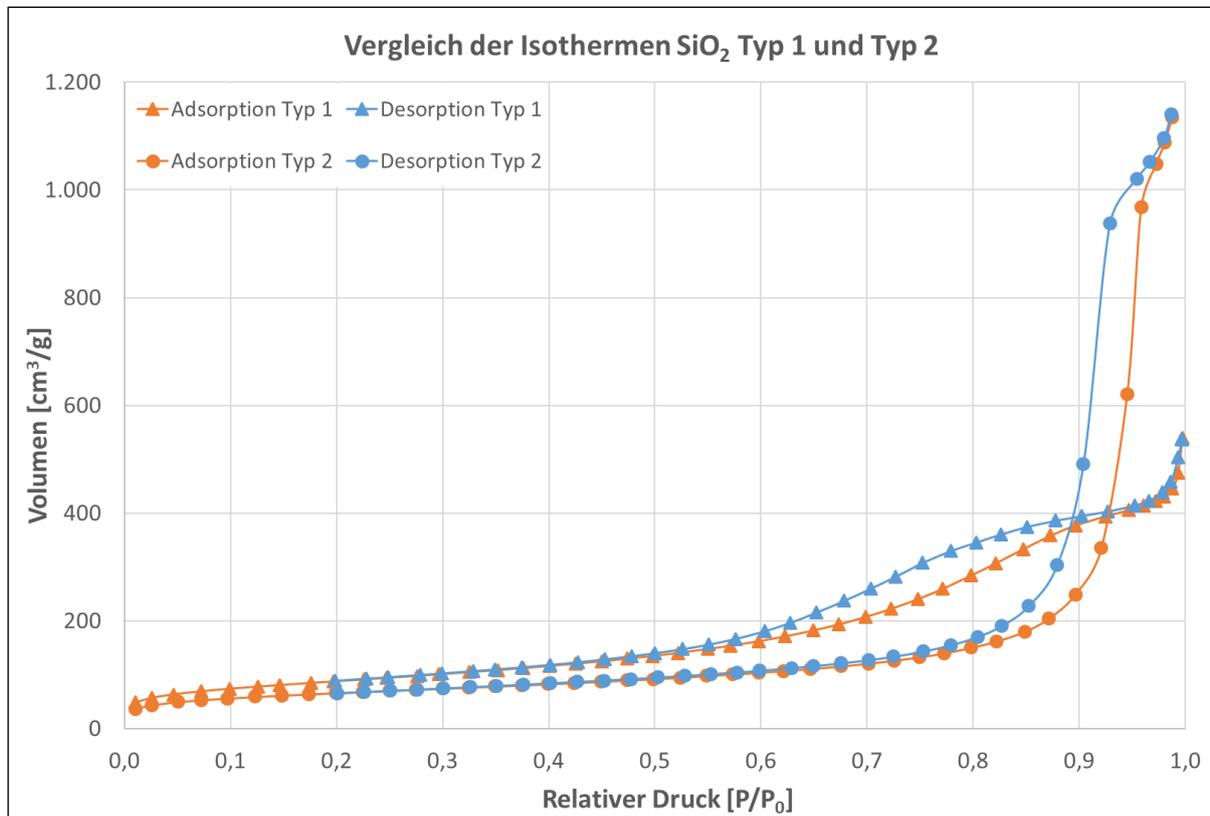


Abbildung 4: Sorptionsisothermen der beiden SiO₂-Trägertypen

Es zeigt sich jedoch ein deutlicher Unterschied im Hinblick auf den Verlauf (Hysterese), die relevanten Druckbereiche und die Höhe des spezifischen Sorptionsvolumen. Der Trägertyp 1 (020408) zeigt einen relativ gleichmäßigen Anstieg über einen weiten Druckbereich. Dies weist im Vergleich zu Trägertyp 2 (050818) auf das Vorhandensein kleinerer Poren und einer breiteren Porengrößenverteilung hin. Die stark unterschiedlichen spezifischen Sorptionsvolumen sind auf ein geringeres Gesamtporenvolumen bei Trägertyp 1 zurückzuführen. Bei Trägertyp 2 ist ein starker Anstieg der Sorptionskurven nur im oberen Druckbereich innerhalb eines engen Wertebereiches zu verzeichnen, was auf das Vorhandensein einer gleichmäßigen Struktur größerer Mesoporen schließen lässt. Da die Kurven im Druckbereich von p/p_0 nahe 1 einen steilen Anstieg aufweisen und nicht in ein Plateau übergehen, ist davon auszugehen, dass auch Makroporen vorhanden sein können. Die Form der Hystereseschleifen der beiden Träger sind unterschiedlich, was auf unterschiedliche Porenstrukturen hinweist.

Bei Betrachtung der Sorptionskurven der mit unterschiedlichen Trägern synthetisierten Katalysatoren mit 10 % Mangan-Anteil wird die Ausbildung der Hystereseschleifen noch deutlicher (siehe Abbildung 5).

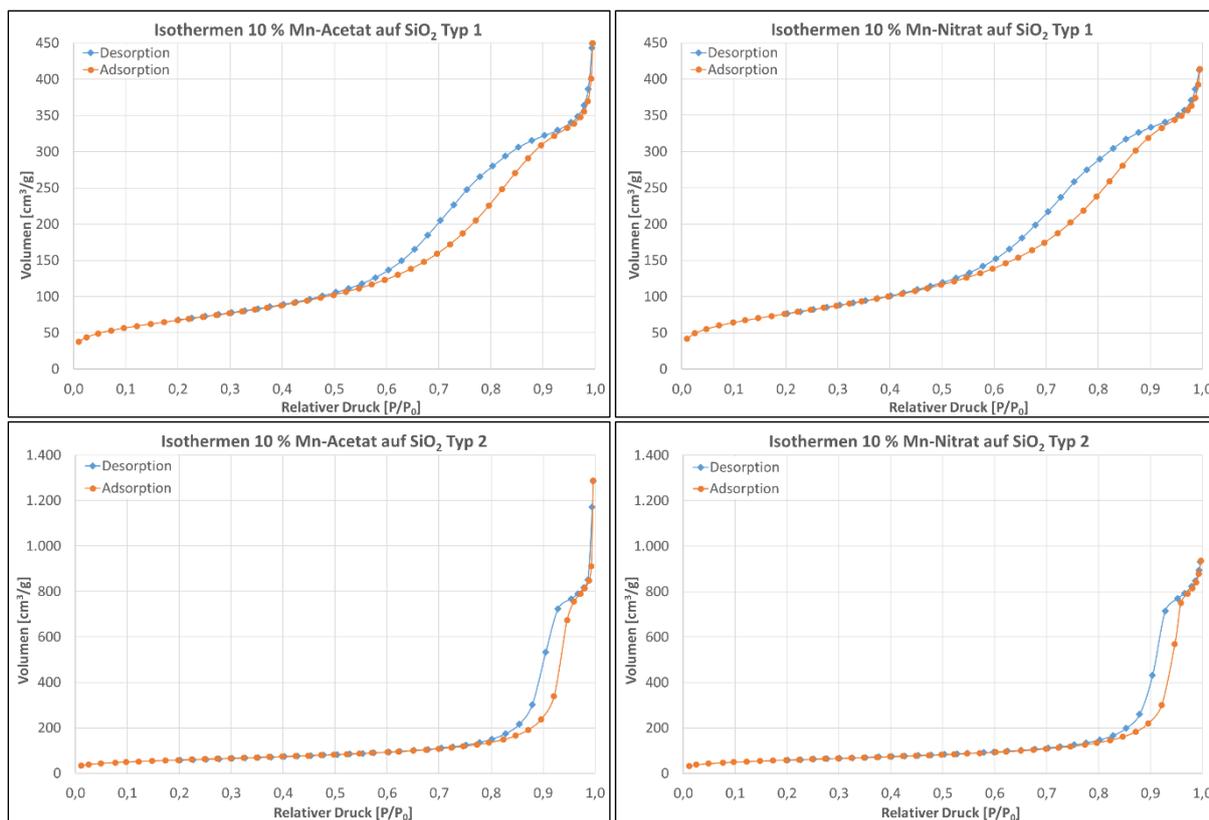


Abbildung 5: Sorptionsisotherme für 10 % Manganbeladung in Abhängigkeit vom Manganvorläufer und SiO₂-Träger

Trägertyp 2 (Abbildung 4) zeigt eine klassische Hystere vom Typ H1, welches typisch für mesoporöse Materialien mit unabhängigen zylindrischen Poren ist. Hier tritt keine durch Porenverstopfung oder Kavitation induzierte Verdampfung bei der Desorption auf, weshalb die Adsorptions- und Desorptionskurve nahezu parallel verlaufen. Bei dem mit SiO₂-Träger Typ 1 synthetisierten Katalysatoren tritt dagegen ein Hystereseschleife vom Typ H2(b) auf. Hysteresen vom Typ H2 treten auf, wenn miteinander verbundene Poren vorliegen, deren Porenzentren nur über enge Porenhäule erreichbar sind. Abhängig vom Durchmesser dieser Engstellen wird zwischen „poreblocking“ (Poren > 6 nm) und „cavitation“ (Poren < 6 nm) unterschieden. Bei einer Verstopfung der Porenhäule müssen zunächst die Adsorbatmoleküle im Flaschenhals wieder desorbieren bevor die Pore entleert werden kann. Bei Poren mit einer Größe von weniger als 6 nm wird die Pore geleert, während die Häule weiterhin besetzt sind. Beide Effekte bewirken jeweils eine Verzögerung der Desorption [157, 161]. Daher ist zu erwarten, dass Trägertyp 2 aufgrund seiner Porenstruktur besser als Träger für MnO_x-Katalysatoren geeignet ist.

Am Beispiel der mit 10 Masseprozent Mangan beladenen SiO₂-Träger kann gezeigt werden, welchen Einfluss die Vorläufersubstanzen auf die Oberfläche und Porosität des synthetisierten Katalysators hat. Die eingesetzte Vorläufersubstanz (Mn-Nitrat und Mn-Acetat) hat bei beiden Trägern kaum einen Einfluss auf den Verlauf der Sorptionsisotherme. Der geringe Einfluss der Vorläufersubstanzen auf die Oberflächenstruktur des Katalysators wird auch durch ähnliche BET-Oberflächen, Porenvolumen und Porengrößen bestätigt.

Bei Vergleich der beiden SiO₂-Träger zeigt sich jedoch ein großer Unterschied im Hinblick auf den Verlauf der Sorptionsisotherm (Vergleich siehe Abbildung 6), BET-Oberfläche, Porenvolumen und

Porengrößen. Während der SiO₂-Träger Typ 1 und die mit diesem Träger hergestellten Katalysatoren eine größere BET-Oberfläche aufweisen als Typ 2, weist Typ 2 und die mit selbigem Träger hergestellten Katalysatoren wiederum ein wesentlich größeres Porenvolumen auf als Typ 1. Entsprechend wurde für Typ 1 auch ein wesentlich geringeres mittleres Porenvolumen ermittelt als für Träger 2 (siehe Tabelle 5).

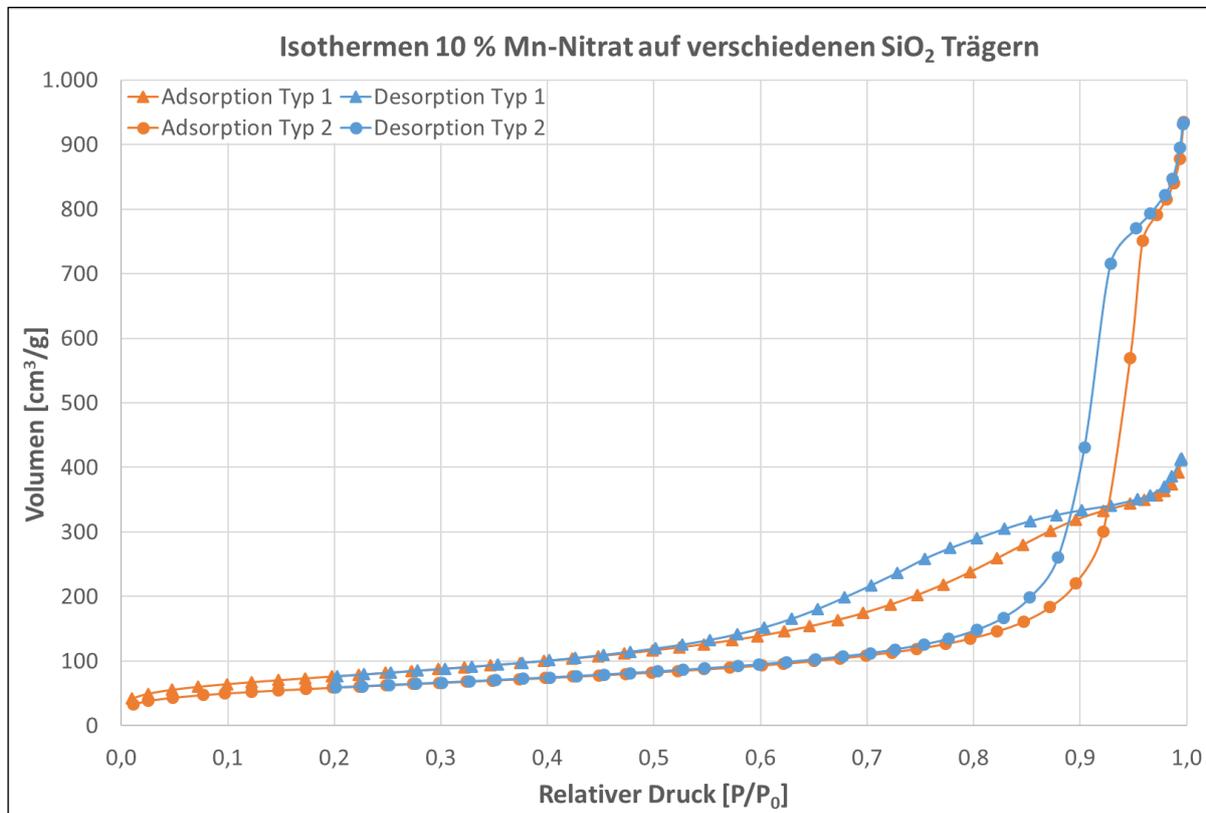


Abbildung 6: Sorptionsisotherme von mit 10% Mn-Nitrat auf verschiedenen SiO₂-Trägern hergestellten Katalysatoren

Ein Vergleich der Sorptionsisotherme bei unterschiedlicher Mn-Beladung für das Beispiel Mn-Nitrat auf SiO₂ Träger vom Typ 2 zeigt einen einheitlichen Verlauf und eine identische Hystereseform H1. Lediglich die Höhe der erreichbaren spezifischen N₂-Adsorptionsvolumina nimmt mit zunehmender Beladung in geringfügigem Maße ab, was auf eine Verringerung der spezifischen Oberfläche mit zunehmender Beladung hinweist.

Der Vergleich der Sorptionsisotherme für unterschiedliche Kalzinierungstemperaturen bei gleicher Mn-Beladung ergibt keine signifikanten Unterschiede im Verlauf. Teilweise verlaufen die Isotherme kongruent übereinander und es sind nur sehr geringe Abweichungen ersichtlich.

Tabelle 5 enthält die Ergebnisse der Auswertung der aufgenommenen Sorptionskurven. Für die Bestimmung des Porendurchmessers nach BJH-Methode wurde die Desorptionsisotherme verwendet.

Tabelle 5: Ergebnisse der N₂-Physisorptionsmessungen

Katalysatorbezeichnung	Mn Vorläufer	SiO ₂ Trägertyp	Kalzinierung [°C]	BET-Oberfläche [m ² /g]	Porenvolumen [cm ³ /g]	BJH-Porengröße [nm]
SiO ₂ Typ 1 (Herstellerangabe)	---	020408	---	325	0,68	k. A.
SiO ₂ Typ 1 (eigene Messung)	---	020408	---	316	0,73	5,85
SiO ₂ Typ 2 (Herstellerangabe)	---	050818	---	228	1,64	k. A.
SiO ₂ Typ 2 (eigene Messung)	---	050818	---	232	2,10	25,19
Mn _{10%} /SiO ₂ Typ1-400	Mn-Acetat	020408	400	243	0,62	6,34
Mn _{10%} /SiO ₂ Typ1-400	Mn-Nitrat	020408	400	277	0,61	6,34
Mn _{10%} /SiO ₂ Typ2-400	Mn-Acetat	050818	400	207	1,41	19,55
Mn _{10%} /SiO ₂ Typ2-400	Mn-Nitrat	050818	400	208	1,36	19,46
Mn _{5%} /SiO ₂ Typ2-400	Mn-Nitrat	050818	400	222	1,46	19,44
Mn _{10%} /SiO ₂ Typ2-400	Mn-Nitrat	050818	400	209	1,34	19,46
Mn _{15%} /SiO ₂ Typ2-400	Mn-Nitrat	050818	400	188	1,22	19,51
Mn _{20%} /SiO ₂ Typ2-400	Mn-Nitrat	050818	400	173	1,16	19,41
Mn _{25%} /SiO ₂ Typ2-400	Mn-Nitrat	050818	400	156	1,01	19,38
Mn _{30%} /SiO ₂ Typ2-400	Mn-Nitrat	050818	400	138	0,96	19,36
Mn _{5%} /SiO ₂ Typ2-300	Mn-Nitrat	050818	300	218	1,56	19,47
Mn _{10%} /SiO ₂ Typ2-300	Mn-Nitrat	050818	300	211	1,45	19,38
Mn _{15%} /SiO ₂ Typ2-300	Mn-Nitrat	050818	300	191	1,20	19,58

Aus Tabelle 5 ist ersichtlich, dass mit steigender Mn-Beladung sowohl die BET-Oberfläche als auch das Porenvolumen abnimmt. Für den betrachteten Konzentrationsbereich liegt dabei mit relativ hoher Bestimmtheit ein linearer Zusammenhang vor, wie Abbildung 7 veranschaulicht.

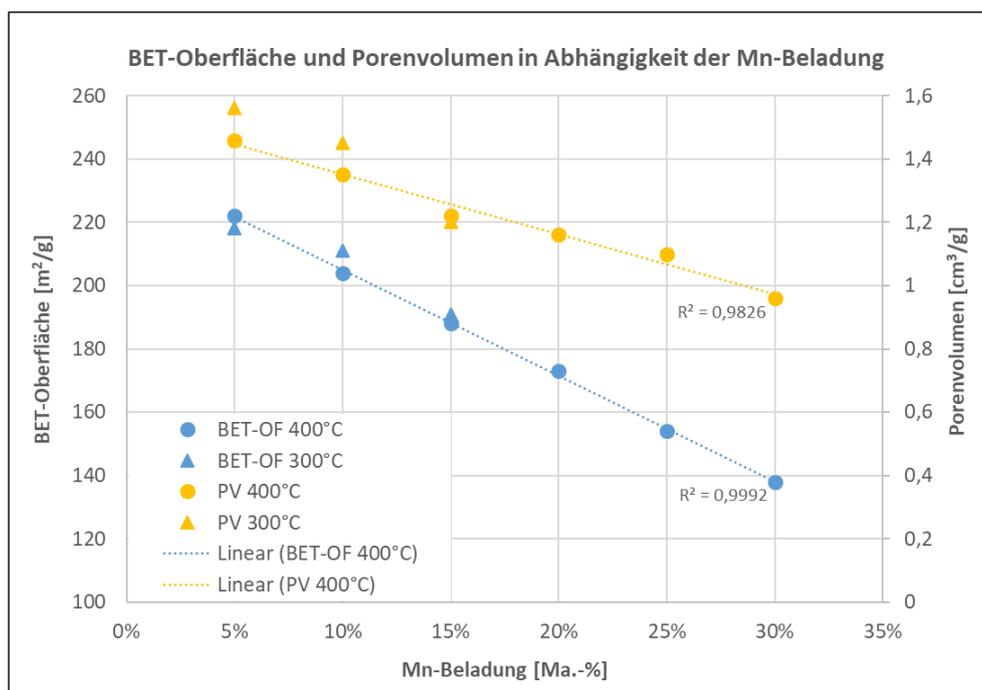


Abbildung 7: BET-Oberfläche und Porenvolumen in Abhängigkeit der Mn-Beladung

Die mittlere Porengröße bleibt mit steigender Mn-Beladung relativ konstant bzw. erhöht sich nur geringfügig. Bei gleicher Mangan-Beladung ändern sich durch eine Verringerung der Kalzinierungstemperatur die BET-Oberfläche, das Porenvolumen und der Porendurchmesser nur geringfügig.

Die aus den Sorptionsisothermen ermittelten Porengrößenverteilungen für die unterschiedlichen SiO₂-Träger zeigt Abbildung 8. Da bei dem SiO₂ Typ 1 die Größenverteilung der Poren überwiegend im Bereich kleiner 10 nm liegt, wurde für den SiO₂ Trägertyp 020408 zur Bestimmung der Porengrößenverteilung die DFT-Methode angewendet. Hierbei wird vom Modell ein mittlerer Porendurchmesser von 8,8 nm ermittelt. Dieser Wert liegt über dem mittels BJH-Methode ermittelten mittleren Porendurchmesser von 5,9 nm. Diese Abweichung stimmt mit der in der Literatur für die BJH-Methode angegebene Unterschätzung des Porendurchmessers für Mesoporen kleiner als 10 nm überein [162].

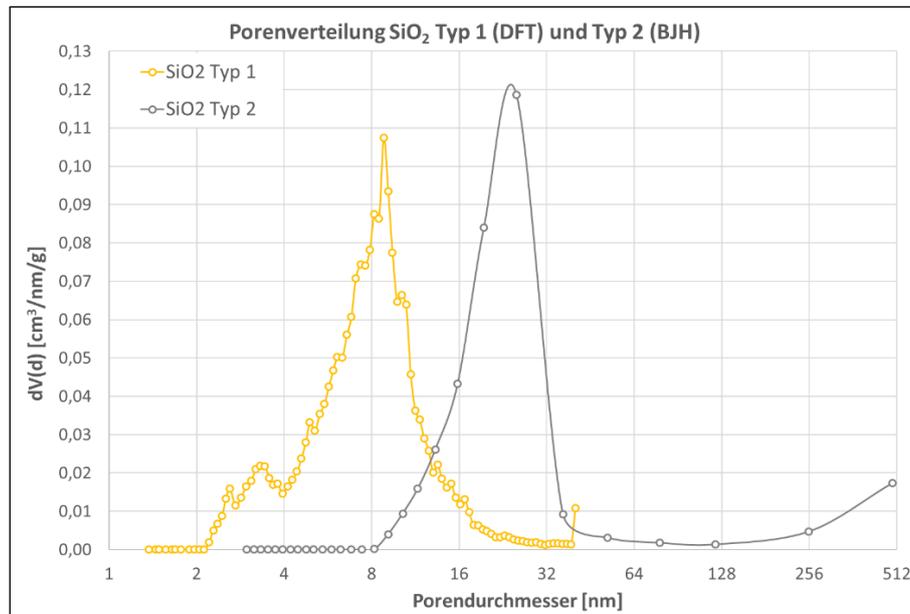


Abbildung 8: Porengrößenverteilung der beiden SiO₂-Trägertypen

Während der Trägertyp 1 eine Porengrößenverteilung ausschließlich im mesoporösen Bereich von ca. 2 nm bis 32 nm mit einem mittleren Porendurchmesser von 8,8 nm aufweist, zeigt Trägertyp 2 Meso- und Makroporen im Bereich von 8 nm bis ca. 512 nm und einen mittleren Porendurchmesser von 25,2 nm. Bei Trägertyp 1 zeigt sich im Bereich zwischen 2 nm und 4 nm ein kleiner Peak, welcher auf das Vorhandensein einer zweiseitigen Porenstruktur mit kleineren und größeren Mesoporen hinweist. Anhand des Verlaufs der Sorptionsisotherme (Abbildung 4) ist erkennbar, dass miteinander verbundene Poren vorliegen, wobei die kleineren Poren mit den größeren Poren über enge Porenhälse verbunden sind.

Wenn man die Porengrößenverteilung des jeweiligen unbeschichteten Trägers mit einem mit Mangan beschichteten Trägers vergleicht, sind geringfügige Verschiebungen zu erkennen. Für beide Trägertypen verschiebt sich durch die Beschichtung der untere Bereich der Porengrößenverteilung hin zu etwas kleineren Poren. Für Trägertyp 1 zeigt die mittels DFT-Methode berechnete Porengrößenverteilung an, dass evtl. auch Mikroporen vorhanden sein könnten. Eine Überprüfung mittels der t-Plot-Methode ergab jedoch, dass keine Mikroporen vorhanden sind. Bei Trägertyp 2 wird durch die Beschichtung der mittlere Porendurchmesser signifikant verringert und der Anteil der Makroporen wesentlich verringert. Bei dem Syntheseverfahren werden die Makroporen vermutlich mit der Aktivkomponente gefüllt und somit zu Mesoporen oder komplett geschlossen. Die Verringerung der Kalzinierungstemperatur von 400 °C auf 300 °C zeigte im

Hinblick auf die Porengrößenverteilung im Allgemeinen und auf die Makroporen im Speziellen keine Unterschiede. Dies spricht dafür, dass die Änderung der Porengrößenverteilung durch das Syntheseverfahren nicht auf Sinterungsprozesse zurückgeführt werden kann.

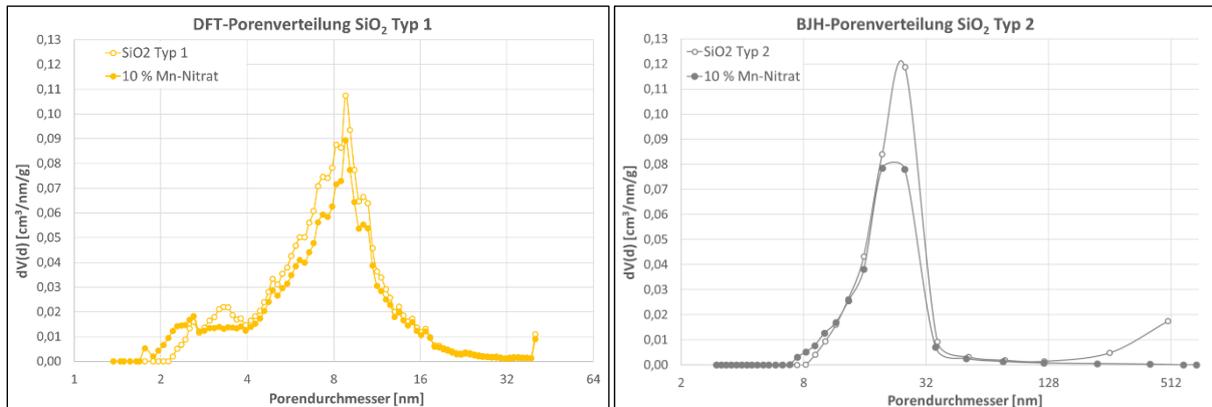


Abbildung 9: Porengrößenverteilung mit und ohne Beschichtung für Trägertyp 1 (oben) und Trägertyp 2

In Abbildung 10 sind für das Beispiel der mit Mangannitrat hergestellten Katalysatoren, welche eine Mn-Beladung von 10 Masseprozent aufweisen, die unterschiedlichen Porengrößenverteilungen für beide Trägertypen dargestellt.

Trägertyp 1 zeigt auch nach der Beschichtung eine zweiteilige Porenstruktur mit kleineren Poren, die vermutlich über eine Netzwerkstruktur mit den größeren Poren verbunden sind. Diese Porenstruktur kann zu einer verminderten katalytischen Aktivität beitragen, wenn aufgrund eines Flaschenhalseffektes die innerhalb der größeren Poren vorhandene Oberfläche nicht zugänglich ist für die Reaktionspartner.

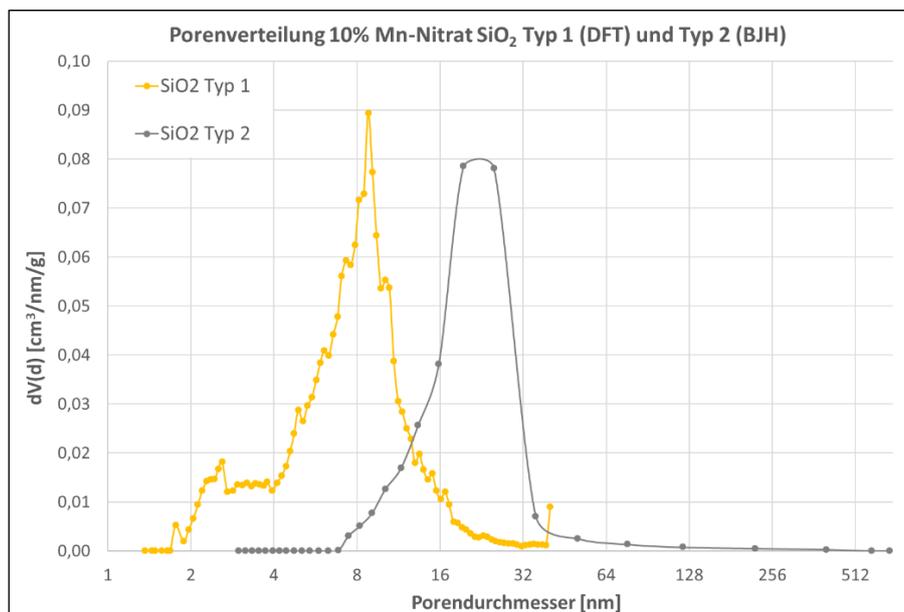


Abbildung 10: Porengrößenverteilung der mit 10% Mn-Nitrat auf verschiedenen SiO₂-Trägern hergestellten Katalysatoren

Analog zum Porenvolumen und dem mittleren Porendurchmesser zeigt sowohl die Vorläufersubstanz, die Mn-Beladung als auch die Kalzinierungstemperatur kaum einen Einfluss auf die Porengrößenverteilung. Lediglich der eingesetzte Träger beeinflusst die Verteilung der Porengrößen signifikant.

Zwischenfazit zu Oberfläche und Porenstruktur der untersuchten Katalysatoren

Sowohl die Kalzinierungstemperatur als auch der Precursor haben kaum einen Einfluss auf die BET-Oberfläche, das Porenvolumen und die Porengrößenverteilung des Katalysators. Somit hat die Auswahl des Trägers auch einen entscheidenden Einfluss auf die Katalysatorleistung. Mit steigender Manganbeladung sinken sowohl die spezifische Oberfläche als auch das spezifische Porenvolumen, die mittlere Porengröße bleibt jedoch nahezu konstant.

Die mit dem SiO₂-Träger Typ 1 synthetisierten Katalysatoren weisen zwar eine höhere BET-Oberfläche auf, zeigen dafür aber eine Hystereseschleife vom Typ H2(b) auf, was auf miteinander verbundene Poren hinweist, deren Porenzentren nur über enge Porenhälsen erreichbar sind. Abhängig vom Durchmesser dieser Engstellen kann „poreblocking“ (Poren > 6 nm) und „cavitation“ (Poren < 6 nm) auftreten, welche jeweils zu einer Verzögerung der Desorption führen. Die für Trägertyp 1 festgestellte mittlere Porengröße liegt nach der BJH-Methode bei 5,9 nm und nach der DFT-Methode bei 8,8 nm, so dass in Abhängigkeit der jeweiligen Porengröße beide Effekte auftreten können.

Bei den mit dem SiO₂-Träger Typ 2 synthetisierten Katalysatoren wurden dagegen größere Poren mit einer mittleren BJH-Porengröße von ca. 19,5 nm beobachtet. Der Hysteresetyp H1 weist auf unabhängige zylindrische Poren hin, bei denen keine durch Porenverstopfung oder Kavitation induzierte Verdampfung bei der Desorption auftritt. Dies ist vorteilhaft für die katalytische Aktivität, da Verzögerungen bei der Desorption zu einer geringeren Umsatzrate führen können. Dies wurde anhand der H₂-TPR-Messungen (Abschnitt 3.2.6) bestätigt. Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse der XRD-Analysen zeigen zudem, dass SiO₂-Träger Typ 2 bei Einsatz eines geeigneten Mangan-Vorläufers die Ausbildung kleinerer Metalloxidpartikel ermöglicht als SiO₂-Träger Typ 1, was wiederum als vorteilhaft für die katalytische Aktivität bewertet werden kann.

3.2.4 Röntgendiffraktion (XRD)

Ziel der XRD-Messungen war die Ermittlung von Unterschieden im Hinblick auf die vorhandenen kristallinen Phasen sowie die Bestimmung der Größe der Manganoxid-Partikel. Generell wird bei der Katalysatorherstellung die Bildung amorpher Oberflächen angestrebt, weil diese eine höhere katalytische Aktivität ermöglichen. Entsprechend wird das Vorhandensein hoher kristalliner Anteile und intensiver Reflexe als ungünstig im Hinblick auf eine hohe Katalysatorleistung eingeschätzt.

Die XRD-Analysen wurden für die mit unterschiedlichem Mn-Vorläufer auf unterschiedlichen SiO₂-Trägern hergestellten Katalysatoren mit jeweils 10 % Mn-Beladung durchgeführt. Um einen übersichtlichen Vergleich zu ermöglichen, wurde die gemessene Intensität (Anzahl von Impulsen pro Sekunde bei vorgegebenem Beugungswinkel 2 Theta) der mit Mn-Acetat und Mn-Nitrat hergestellten Katalysatoren jeweils in einem Diagramm dargestellt (siehe Abbildung 11).

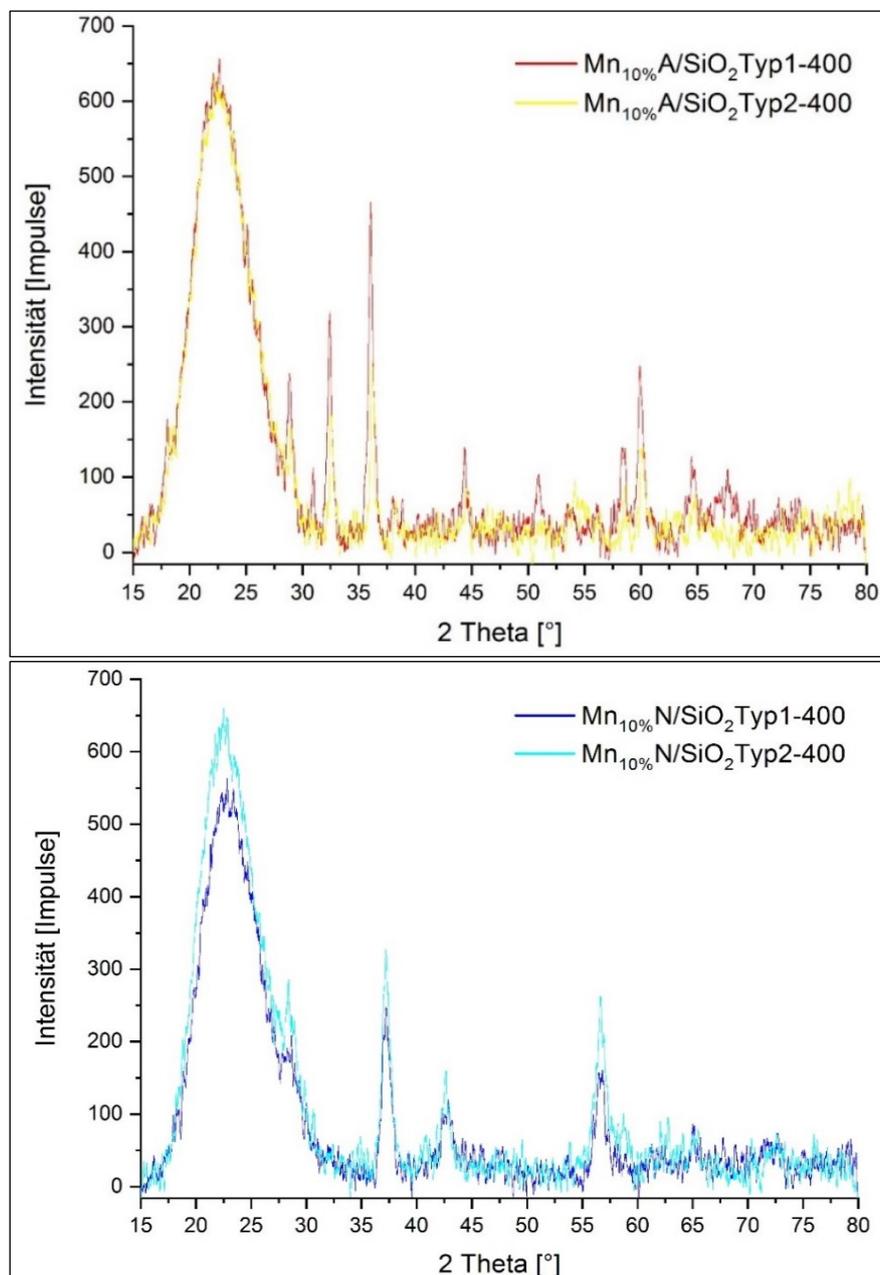


Abbildung 11: Diffraktogramm der Katalysatorproben mit 10 % Mn-Beladung

Die in Abbildung 11 dargestellten XRD-Daten können folgenden Katalysatorvarianten zugeordnet werden:

- Mn_{10%}A/SiO₂Typ1-400: Mn-Acetat auf SiO₂ Typ1 bei 400 °C kalziniert
- Mn_{10%}N/SiO₂Typ1-400: Mn-Nitrat auf SiO₂ Typ1 bei 400 °C kalziniert
- Mn_{10%}A/SiO₂Typ2-400: Mn-Acetat auf SiO₂ Typ2 bei 400 °C kalziniert
- Mn_{10%}N/SiO₂Typ2-400: Mn-Nitrat auf SiO₂ Typ2 bei 400 °C kalziniert

Die Reflexe der mit dem gleichen Mn-Vorläufer synthetisierten Katalysatoren tauchen an derselben Stelle 2θ auf, allerdings mit unterschiedlicher Intensität.

Die stärker ausgeprägten Reflexe von mit Mangan-Acetat hergestelltem Katalysatorpulver deuten auf einen höheren kristallinen Anteil hin als bei mit Mangan-Nitrat hergestellten Katalysatoren. Die unterschiedlichen Reflexpositionen zeigen, dass der Vorläufer einen Einfluss auf die entstehenden Mn-Spezies hat. Dagegen wirken sich unterschiedliche Träger eher auf die Intensität und Breite der Reflexe aus, was einen Einfluss auf die Kristallinität bedeutet. Während bei den mit Mn-Acetat hergestellten Katalysatoren der Trägertyp 1 stärkere Reflexe als Trägertyp 2 hervorruft, ist es bei Einsatz von Mn-Nitrat als Vorläufer umgekehrt. Die Unterschiede sind aber insgesamt relativ gering, so dass hier nicht unbedingt direkt auf die Kristallinität geschlossen werden kann. Vielmehr kann es sich auch einfach um einen höheren Anteil an der entsprechenden Mn-Spezies handeln.

Um den Reflexpositionen einzelne Spezies zuordnen zu können, wurden die ermittelten XRD-Daten mit Referenzdaten aus verschiedenen Datenbanken (RRUFF, COD, BGMN) abgeglichen. Nachdem die Suche nach Übereinstimmungen mittels der Open-Source Software Profex und der BGMN-Datenbank [163] erfolglos blieb, wurde ein manueller Abgleich zwischen den aufgrund der bei der Katalysatorsynthese eingesetzten Vorläufern und Trägermaterialien möglichen Verbindungen und den XRD-Daten der synthetisierten Katalysatoren durchgeführt. Die Referenzdaten stammen aus den Datenbanken des RRUFF-Projektes [164] und der Crystallography Open Database [165]. Mittels der Software Origin wurden die jeweils vorhandenen Rohdaten normiert und dann zum Abgleich gemeinsam in einem Diffraktogramm dargestellt.

Zunächst kann konstatiert werden, dass bei allen 4 Proben ein breiter Reflex in einem Bereich 2θ zwischen 15° und 30° auftritt (siehe Abbildung 12). Dieser kann auf das eingesetzte Trägermaterial SiO₂ zurückgeführt werden, welches typischerweise an der Position $2\theta = 22^\circ$ auftritt.

Als Referenzmaterial für SiO₂ wurde Cristobalit aus der RRUFF-Datenbank (RRUFF-ID: R060648) herangezogen. Die ausgeprägte Breite des Peaks lässt auf das Vorhandensein von überwiegend amorphem SiO₂ schließen.

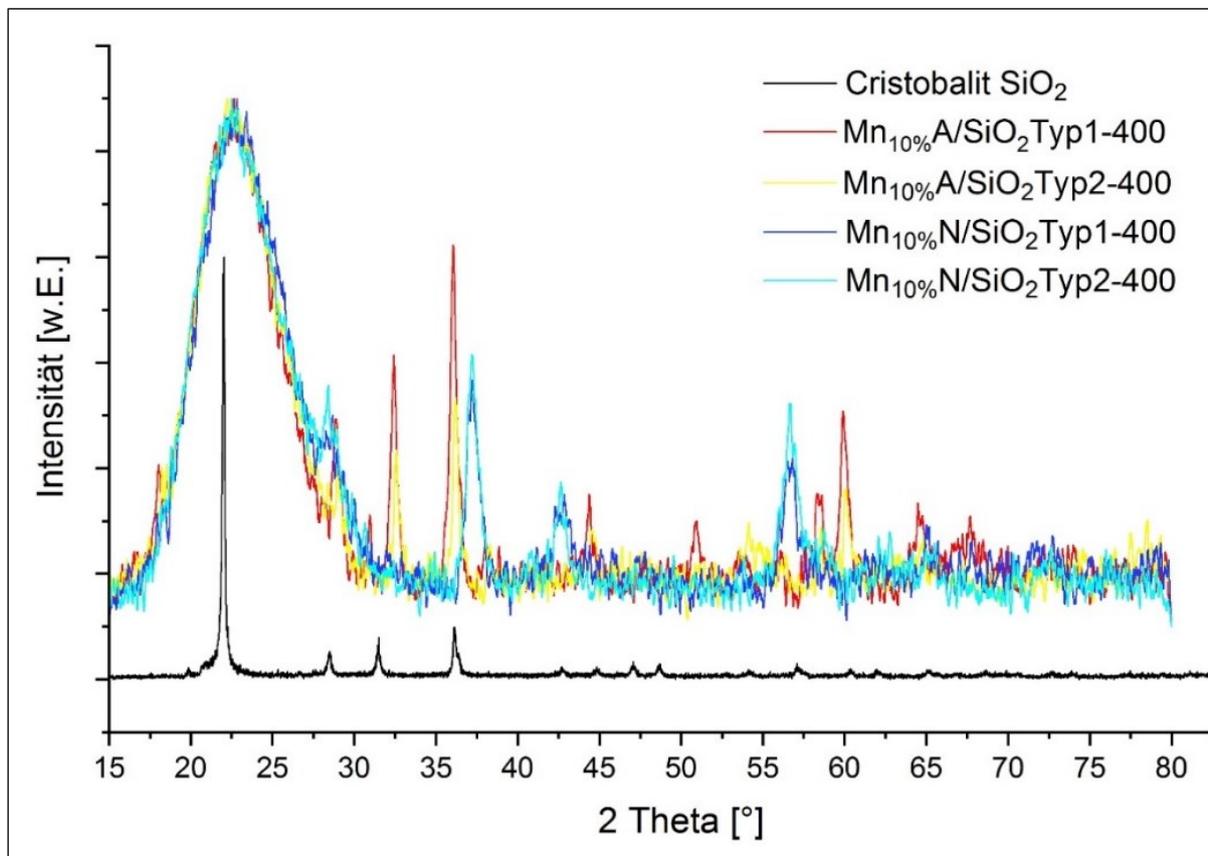


Abbildung 12: Diffraktogramm der Katalysatorproben mit 10 % Mn-Beladung und Cristobalite (SiO₂)

Da die mit Mn-Acetat bzw. Mn-Nitrat hergestellten Katalysatoren unabhängig vom eingesetzten SiO₂-Träger die Reflexe an denselben Position 2 θ zeigen, werden diese im Folgenden auch jeweils gemeinsam dargestellt. Die vier Katalysatorproben mit 10 % Mn-Gehalt wurden mit den theoretisch möglichen Oxidationsstufen von Mangan anhand der in Tabelle 6 aufgeführten Referenzmaterialien abgeglichen.

Tabelle 6: Referenzmaterialien zum Abgleich der XRD-Daten

Oxidationsstufe Mn	Referenzmaterial	Datenbank	ID
Mn ²⁺ O	Manganosite	RRUFF	R060695
Mn ⁴⁺ O ₂	Pyrolusite	RRUFF	R120169
	Alpha Mn ⁴⁺ O ₂	COD	1514116
	Beta Mn ⁴⁺ O ₂	COD	1514117
Mn ³⁺ ₂ O ₃	Alpha Mn ³⁺ ₂ O ₃	COD	1010586
Mn ²⁺ Mn ³⁺ ₂ O ₄	Hausmannite	RRUFF	R110179

Im Folgenden werden die Diffraktogramme der Mn-Verbindungen dargestellt, bei denen eine Übereinstimmung festgestellt werden konnte. Eine Übersicht über alle abgeglichenen XRD-Daten befindet sich in Anhang 1.

MnO₂

Für Pyrolusite bzw. MnO₂ aus der RRUFF-Datenbank konnte eine deutliche Übereinstimmung bei den mit Mangan-Nitrat hergestellten Katalysatoren festgestellt werden (Abbildung 13). Darüber hinaus konnte für die Nitrat-Katalysatoren in der COD-Datenbank noch ein zweiter Match in Form von Beta-MnO₂ gefunden werden (Abbildung 14).

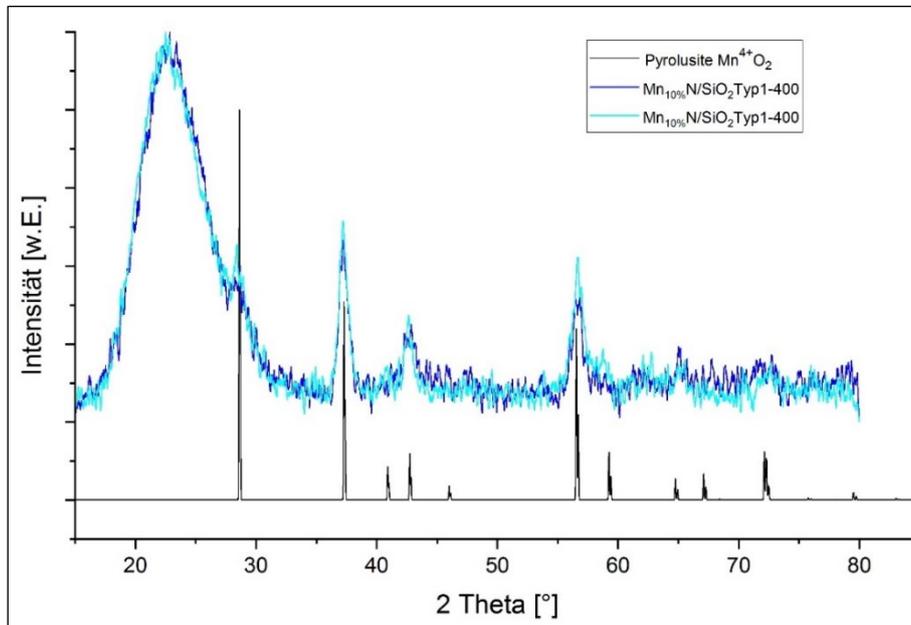


Abbildung 13: Abgleich der Diffraktogramm von Mn-Nitrat mit Pyrolusite (MnO₂)

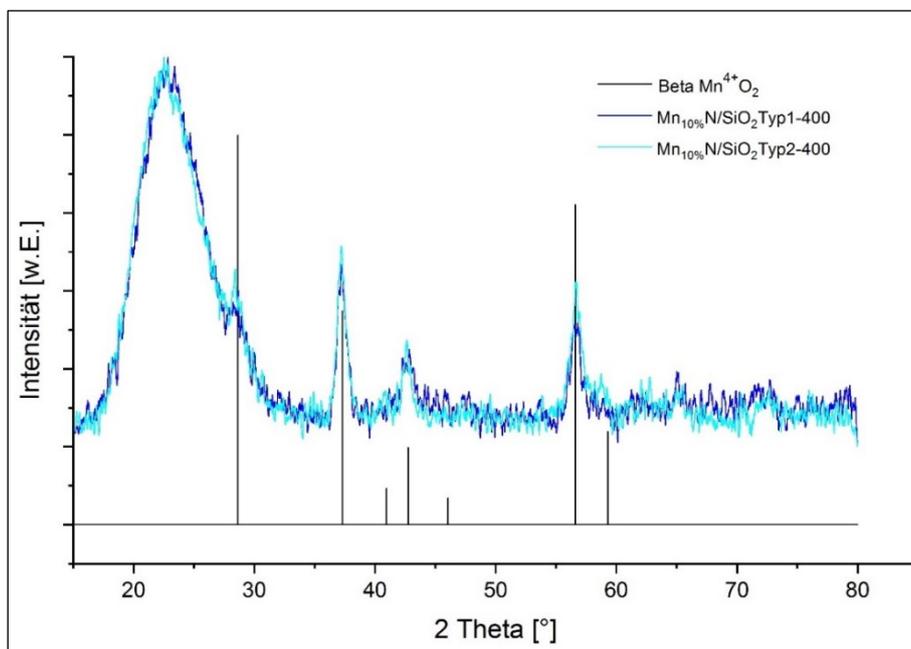


Abbildung 14: Abgleich der Diffraktogramm von Mn-Nitrat mit Beta-MnO₂

Mn₃O₄

Für die mit Mn-Acetat hergestellten Katalysatoren konnte für Hausmannite bzw. Mn₃O₄ eine eindeutige Übereinstimmung gefunden werden. Wie Abbildung 15 zeigt, sind über den gesamten Bereich von 2 Theta Übereinstimmungen zu finden, insbesondere auch an den Rändern des großen und breiten SiO₂-Reflexes.

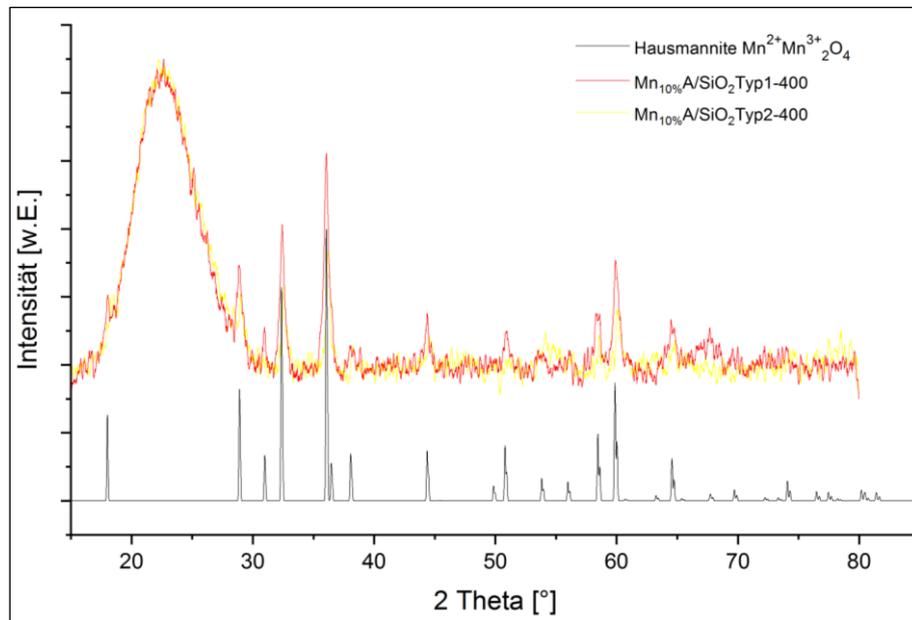


Abbildung 15: Abgleich der Diffraktogramm von Mn-Acetat mit Hausmannite (Mn₃O₄)

Anhand der XRD-Daten wurde über die Halbwertsbreite der einzelnen Reflexmaxima die mittlere Kristallgröße D mittels Scherrer-Gleichung (Gleichung 3) bestimmt. Dabei wurden die Reflexe im Bereich 2 Theta < 30° ausgeklammert, da sich dort die Reflexe der Mn-Spezies mit dem breiten Reflex überlagern, der durch den SiO₂-Träger verursacht wird.

Tabelle 7: Nach der Scherrer-Gleichung bestimmte Kristallgrößen der verschiedenen Katalysatorvarianten

Position (2 Theta)	Kristallgröße D [nm]			
	Mn _{10%} A/SiO ₂ Typ1	Mn _{10%} A/SiO ₂ Typ2	Mn _{10%} N/SiO ₂ Typ1	Mn _{10%} N/SiO ₂ Typ2
1	14,92	34,90	8,95	9,01
2	16,73	2,42	4,99	9,39
3	14,81	14,93	9,19	7,36
4	15,88	27,29	23,91	7,06
5	17,86	0,95	---	2,31
6	15,10	3,35	---	---
7	2,27	34,90	---	---
MW	13,9	14,0	11,8	7,0

Aus den mittleren Kristallitgrößen kann nach Gleichung 4 über den experimentell bestimmten Masseanteil an dem jeweiligen Manganoxid unter Annahme des Vorhandenseins von kugelförmigen Metalloxid-Partikeln die spezifische Oberfläche berechnet werden, die von den auf der Trägeroberfläche vorhandenen Manganoxid-Kristallen gebildet wird.

$$\text{Spez. OFMnO}_x = \frac{6 \cdot \text{Mn}_{\text{gemessen}} \cdot 10^3}{D \cdot \theta_{\text{MnO}_x}}$$

Gleichung 4

Tabelle 8: Berechnung der spezifischen Oberfläche der Manganoxid-Kristalle

Katalysator	Mn _{gemessen}	D [nm]	MnO _x	θ _{MnO_x} [g/cm ³]	OF _{MnO_x} [m ² /g]
Mn _{10%} A/SiO ₂ Typ1	0,098	13,9	Mn ₃ O ₄	4,86	8,7
Mn _{10%} A/SiO ₂ Typ2	0,085	14,0	Mn ₃ O ₄	4,86	7,5
Mn _{10%} N/SiO ₂ Typ1	0,088	11,8	MnO ₂	5,03	8,9
Mn _{10%} N/SiO ₂ Typ2	0,089	7,0	MnO ₂	5,03	15,2

Die aus der ICP-OES Analyse und den XRD-Daten berechnete spezifische Oberfläche der auf dem SiO₂-Träger befindlichen Manganoxid-Kristalle ist am größten für den mit Mangannitrat auf dem Träger mit größerem Porenvolumen hergestellten Katalysator. Die fast doppelt so große spezifische Oberfläche kann auf die festgestellte kleinere Partikelgröße des Manganoxids mit einer vermutlich fein-dispersen Verteilung auf der Trägeroberfläche zurückgeführt werden.

Zwischenfazit zu den Ergebnissen der XRD-Messungen

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Anwendung der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Syntheseroute bei Einsatz von Mangan-Nitrat als Vorläufer bevorzugt MnO₂ als aktive Komponente auf der Oberfläche gebildet wird. In [42] wurde nachgewiesen, dass MnO₂ die höchste Aktivität pro Flächeneinheit im Niedertemperaturbereich aufweist, daher sind auch hier höhere NO_x-Umsätze bei den mit Mn-Nitrat hergestellten Katalysatoren zu erwarten. Bei Einsatz von Mangan-Acetat bilden sich Mn₃O₄ Verbindungen auf der Katalysatoroberfläche aus.

Die gewünschte amorphe Oberfläche konnte bei allen Katalysatorvarianten erreicht werden. Die mittleren Partikelgrößen unterscheiden sich je nach eingesetztem Vorläufer. Bei Mn-Acetat werden unabhängig vom eingesetzten SiO₂-Trägertyp mittlere Kristallit-Größen von 14 nm erreicht. Für Mn-Nitrat wurde mit Trägertyp 1 (große BET-Oberfläche) 12 nm und mit Trägertyp 2 (großes Porenvolumen) 7 nm mittlere Partikelgröße erreicht. Die Ergebnisse der XRD-Analysen zeigen, dass Mn_{10%}N/SiO₂Typ2 die kleinsten Metalloxidpartikel bildet, welche gleichzeitig die größte verfügbare Oberfläche an Aktivkomponente zur Verfügung stellen. Dies sind insgesamt gute Voraussetzungen für eine hohe SCR-Aktivität.

3.2.5 Thermogravimetrische Analyse

Die TGA wurde unter Luftatmosphäre in einem Temperaturbereich von 40 bis 1.000 °C mit einer Aufheizrate von 6 K/min durchgeführt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der calcinierten Katalysatoren dargestellt, wobei zunächst ein Vergleich der Vorläufer- und Trägertypen erfolgt und anschließend die Variation der Mn-Beladung und Kalzinierungstemperatur betrachtet wird.

Der in Abbildung 16 zu erkennende Masseverlust im Temperaturbereich bis 100 °C kann auf die Desorption von Wasser von der Katalysatoroberfläche zurückgeführt werden [78]. Die mit Mangan-Acetat hergestellten Katalysatoren zeigen ab einer Temperatur von ca. 200 °C kontinuierlich einen vergleichbaren leichten Masseverlust. Dagegen weisen die mit Mangan-Nitrat hergestellten Katalysatoren im Temperaturbereich zwischen 500 °C und 600 °C einen erhöhten Massenverlust auf, welcher auf die Bildung von Mangan(III)-oxid (Mn_2O_3) deutet, welches sich bei ca. 550 °C bildet.

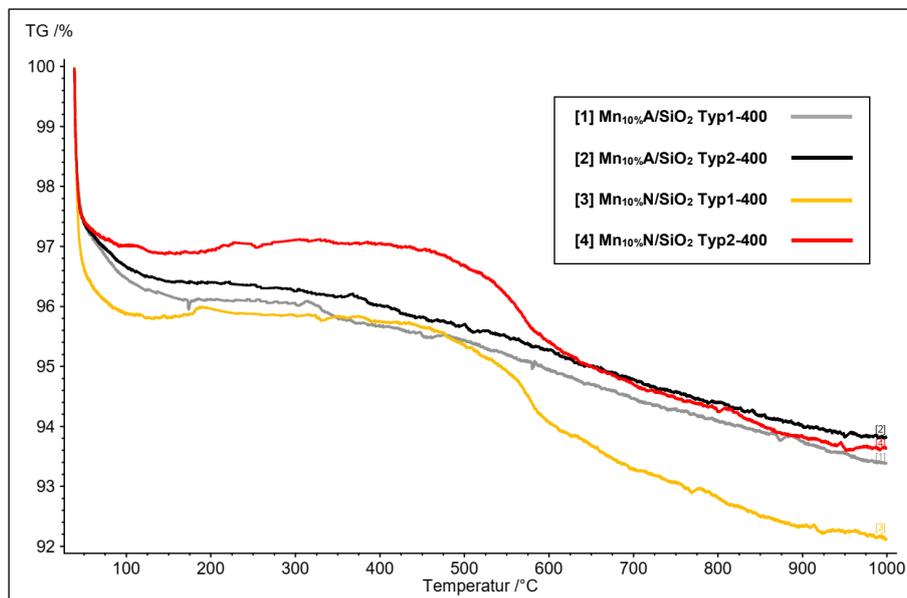


Abbildung 16: Vergleich der Masseverluste der mit 10 % Mn beladenen Katalysatoren hergestellt mit unterschiedlichen Mangan-Vorläufersubstanzen und auf verschiedenen SiO_2 -Trägertypen

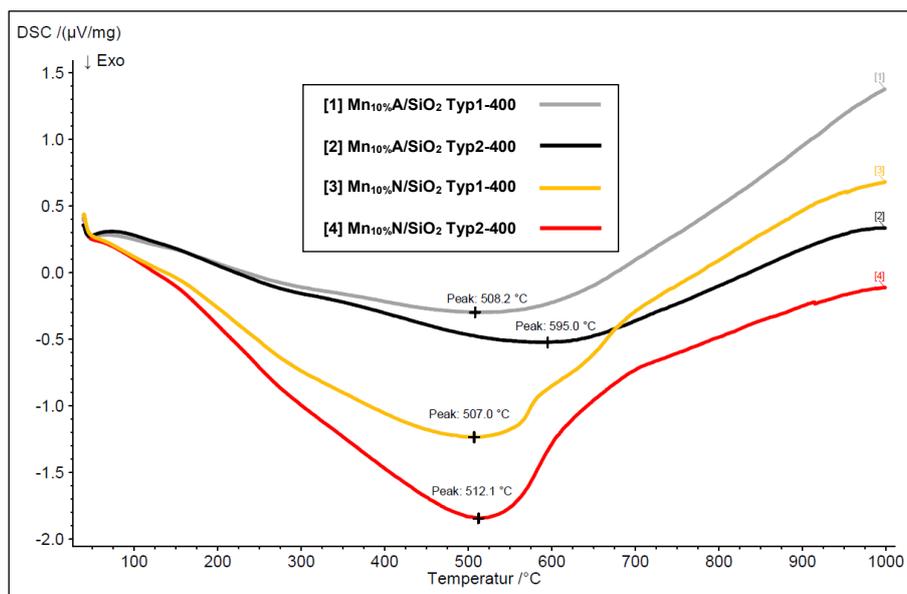


Abbildung 17: Vergleich der DSC-Kurven der mit 10 % Mn beladenen Katalysatoren hergestellt mit unterschiedlichen Mangan-Vorläufersubstanzen und auf verschiedenen SiO_2 -Trägertypen

Bei Vergleich der 10 % Mn-Katalysatoren mit unterschiedlichen Vorläufern und Trägern (siehe Abbildung 17) zeigt sich, dass der DSC-Peak ebenfalls im Bereich zwischen 500 °C und 600 °C liegt. Es handelt sich um die Umwandlung von MnO_2 zu Mn_2O_3 , welche in diesem Temperaturbereich unter Abgabe von Sauerstoff stattfindet [166]. In Bezug auf die Peakfläche, welche der Reaktionsenthalpie entspricht, liegen die beiden mit Mn-Acetat hergestellten Katalysatoren in einem ähnlichen Bereich und wesentlich niedriger als die mit Mn-Nitrat hergestellten Katalysatoren. Der mit Mn-Nitrat als Vorläufer und SiO_2 -Trägertyp 2 hergestellte Katalysator weist die größte Peakfläche auf, was auf verstärkte Kristallisationsprozesse schließen lässt. Daher kann vermutet werden, dass bei diesem Katalysator ein größerer Anteil an amorpher Oberfläche vorhanden ist, während bei den mit Mn-Acetat hergestellten Katalysator wesentlich geringere Kristallisationsprozesse mit steigender Temperatur zu beobachten sind. Mn-Nitrat auf dem SiO_2 -Träger mit geringerem Porenvolumen zeigt ebenfalls einen schwächeren Kristallisationspeak als Mn-Nitrat auf SiO_2 -Träger mit größerem Porenvolumen. Entsprechend scheint der Träger mit dem größeren Porenvolumen weniger zur Ausbildung kristalliner Oberflächenstrukturen zu neigen, was günstig im Hinblick auf die Verfügbarkeit aktiver Zentren auf der Katalysatoroberfläche ist.

Vergleich 5 - 30 % Mn-Beladung für Mn-Nitrat auf SiO_2 050818 bei 400 °C kalziniert

Der Masseverlust tritt trotz unterschiedlicher Beladung im selben Temperaturbereich auf, jedoch mit unterschiedlicher Intensität (siehe Abbildung 18). Mit steigendem Masseanteil von Mangan bildet sich eine immer stärker werdende TG-Stufe bei ca. 550 °C aus. Bei höherer Beladung tritt im unteren Temperaturbereich bis 550 °C ein geringerer Masseverlust auf, insgesamt ist aber bei höherer Manganbeladung der Masseverlust im Temperaturbereich oberhalb von 550 °C größer, da mehr MnO_2 vorhanden ist, welches zu Mn_2O_3 umgewandelt werden kann. Abbildung 19 zeigt, dass bis 20 % Mn-Beladung die Peakfläche mit zunehmender Beladung zunimmt und dann bei höheren Beladungen wieder deutlich sinkt. Die Kurven der mit 20 %, 25 % und 30 % Mangan beladenen Katalysatoren zeigen zusätzlich zu dem breiten Kristallisationspeak zwischen 550 und 600 °C einen endothermen DSC-Peak, der auf die Reduktion von Mn_2O_3 zu Mn_3O_4 hinweist.

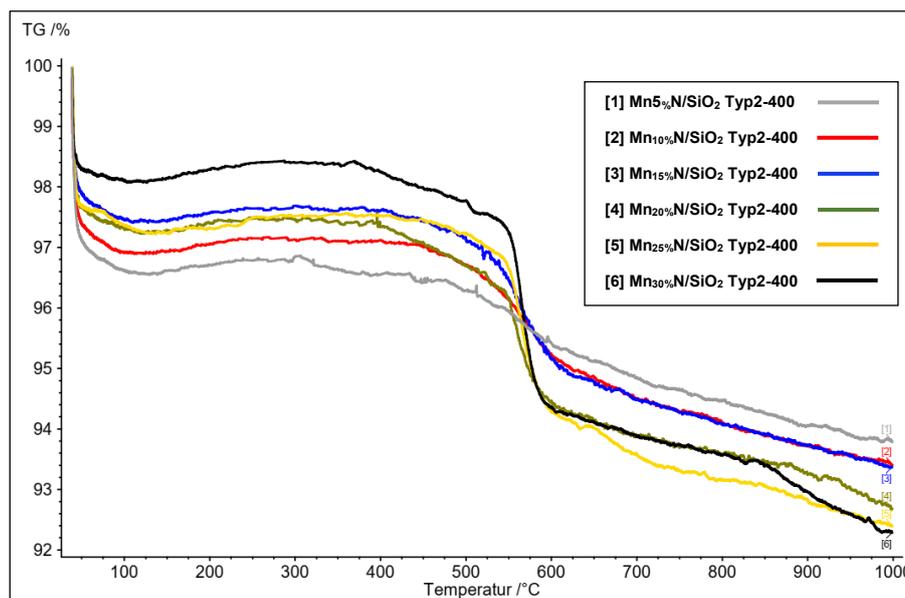


Abbildung 18: Vergleich der Masseverluste der mit Mn-Nitrat auf SiO_2 Typ 2 hergestellten Katalysatoren mit unterschiedlicher Manganbeladung

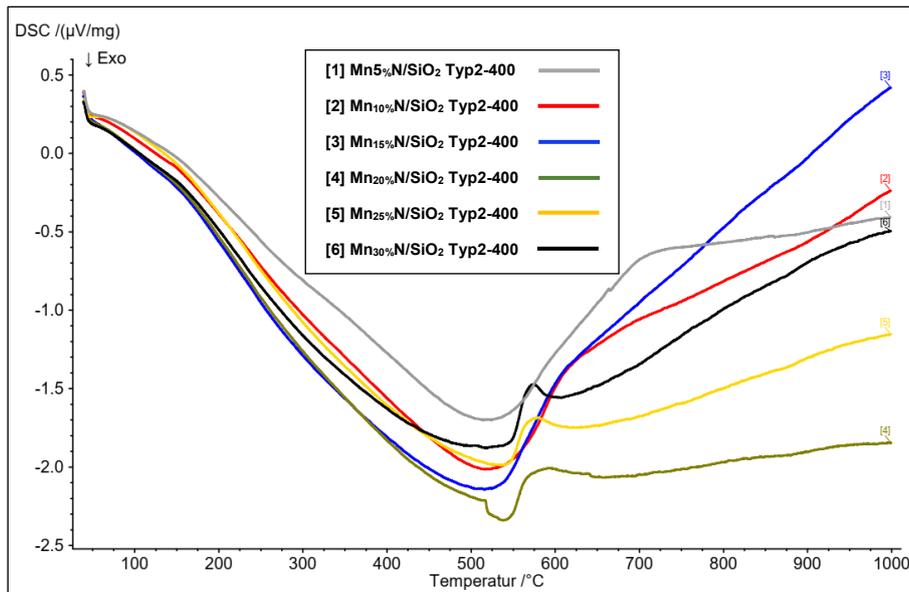


Abbildung 19: Vergleich der DSC-Kurven der mit Mn-Nitrat auf SiO₂ Typ 2 hergestellten Katalysatoren mit unterschiedlicher Manganbeladung

Vergleich 5, 10, 15 % Mn-Beladung bei 300 °C und 400 °C

Der Vergleich der Massenverluste bei gleicher Mn-Beladung und unterschiedlicher Kalzinierungstemperatur zeigen nur geringe Unterschiede. Die bei 300 °C kalzinierten Katalysatoren zeigen über den gesamten Temperaturbereich eine leicht erhöhte Masseabnahme. Da der Unterschied aber maximal nur ca. 0,5 % beträgt, sind hier keine relevanten Unterschiede im Hinblick auf die stattfindenden Umwandlungsprozesse erkennbar. Der Verlauf der DSC-Kurven unterscheidet sich kaum bei Vergleich von Katalysatoren mit gleicher Mn-Beladung, welche bei 300 °C bzw. 400 °C kalziniert wurden. Daher wird hier auf eine grafische Darstellung verzichtet.

Zwischenfazit zu den Ergebnissen der thermogravimetrischen Analysen

Der DSC-Peak aller hergestellter Katalysatoren liegt im Bereich zwischen 500 °C und 600 °C und wird durch die Umwandlung von MnO₂ zu Mn₂O₃ verursacht, wobei eine wesentlich ausgeprägtere Phasenumwandlung bei den mit dem Vorläufer Mn-Nitrat hergestellten Katalysatoren auftritt. Der gemessene Masseverlust von maximal 8 % liegt nahe dem stöchiometrisch erwartbaren Wert von ca. 9 % Masseverlust bei der Umwandlung von MnO₂ zu Mn₂O₃. Die XRD-Daten haben gezeigt, dass bei der Synthese mit Mangan-Acetat hauptsächlich Mn₃O₄ auf der Oberfläche gebildet wird. Der erwartbare stöchiometrische Masseverlust für die Umwandlung von Mn₃O₄ zu MnO beträgt ca. 7 % und liegt nahe dem gemessenen Masseverlust von 6-6,5 %.

Die mit dem Vorläufer Mn-Nitrat hergestellten Katalysatoren zeigen ihren DSC-Peak in einem Temperaturbereich zwischen 500 °C und 550 °C. Um während der Synthese die Umwandlung von MnO₂ in das weniger aktive Mn₂O₃ zu verhindern, sollte die Kalzinierungstemperatur entsprechend unterhalb von 500 °C liegen. Der mit Mn-Nitrat und SiO₂-Träger mit größerem Porenvolumen hergestellte Katalysator zeigt den größten Kristallisationspeak, was auf einen größeren Anteil an amorpher Oberfläche und somit günstige Oberflächeneigenschaften im Hinblick auf die Verfügbarkeit aktiver Zentren hinweist.

Die Variation des Mn-Gehaltes zeigt, dass sich mit steigendem Masseanteil von Mangan eine immer stärker werdende TG-Stufe bei ca. 550 °C ausbildet. Bis 20 % Mn-Beladung nimmt die Peakfläche mit zunehmender Beladung zu und sinkt dann bei höheren Beladungen wieder deutlich, so dass bei einer Beladung von ca. 20 % von einer „Sättigung“ des Trägers mit Mangan ausgegangen werden kann. Höhere Beladungen führen nicht mehr zur Ausbildung zusätzlicher aktiver Zentren bzw. führen nicht zu einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche, welche von den auf dem SiO₂-Träger vorhandenen Manganoxid-Partikeln gebildet wird.

Ein Vergleich der Katalysatoren mit gleicher Mangan-Beladung und unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen zeigt keine auffälligen Unterschiede in Bezug auf die thermogravimetrischen Daten.

3.2.6 Temperaturprogrammierte Reduktion mit Wasserstoff (H₂-TPR)

Laut Literaturangaben findet die Reduktion von Manganoxid in drei Stufen statt, welche den jeweiligen Peaks der Reduktionskurven zugeordnet werden können [75, 110, 167].

1. Stufe: Der erste Peak ist auf die Reduktion von MnO₂ zu Mn₂O₃ zurückzuführen.
2. Stufe: Der zweite Peak zeigt in der Regel die Reduktion von Mn₂O₃ zu Mn₃O₄ an.⁴
3. Stufe: Der dritte Peak zeigt die Reduktion von Mn₃O₄ zu MnO.

Häufig findet jedoch eine Überlagerung der einzelnen Schritte statt [169–171]. Dabei können „weite“ Reduktionspeaks darauf hinweisen, dass mehrere Schritte überlagert stattfinden, während scharfe Peaks eher für eine Reduktionsstufe sprechen. Wenn nur zwei Peaks erkennbar sind, dann wird in der Literatur der erste Peak der Umwandlung von MnO₂/Mn₂O₃ zu Mn₃O₄ und der zweite Peak bei höheren Temperaturen von Mn₃O₄ zu MnO zugeordnet [172, 173]. Generell sind auf Trägern ausgebildete Mn-Oxide nie reine Phasen, sondern nicht-stöchiometrische Systeme, woraus die Überlappung der Reduktionspeaks hervorgeht [110].

Zunächst werden die H₂-TPR Kurvenverläufe von mit unterschiedlichen Manganvorläufern auf unterschiedlichen SiO₂-Trägern hergestellten Mn-SiO₂ Katalysatoren verglichen. Der Vergleich von mit dem gleichen Vorläufer auf unterschiedlichem SiO₂-Träger hergestellten Katalysator zeigt nur geringfügige Unterschiede in Bezug auf das Reduktionsverhalten, da sich die jeweiligen Reduktionsstufen in einem ähnlichen Temperaturbereich befinden und auch vergleichbare Peakbreiten auftreten. Lediglich der zweite Peak von mit Mn-Acetat synthetisiertem Katalysator ist bei Trägertyp 2 deutlicher ausgebildet und in einem höheren Temperaturbereich sichtbar. Ein Vergleich zwischen den beiden Vorläufern zeigt dagegen deutliche Unterschiede in Bezug auf das H₂-Reduktionsprofil.

⁴ In der Literatur wird für ungeträgertes Mn₂O₃-Pulver der Reduktionspeak bei 520 °C angegeben [168].

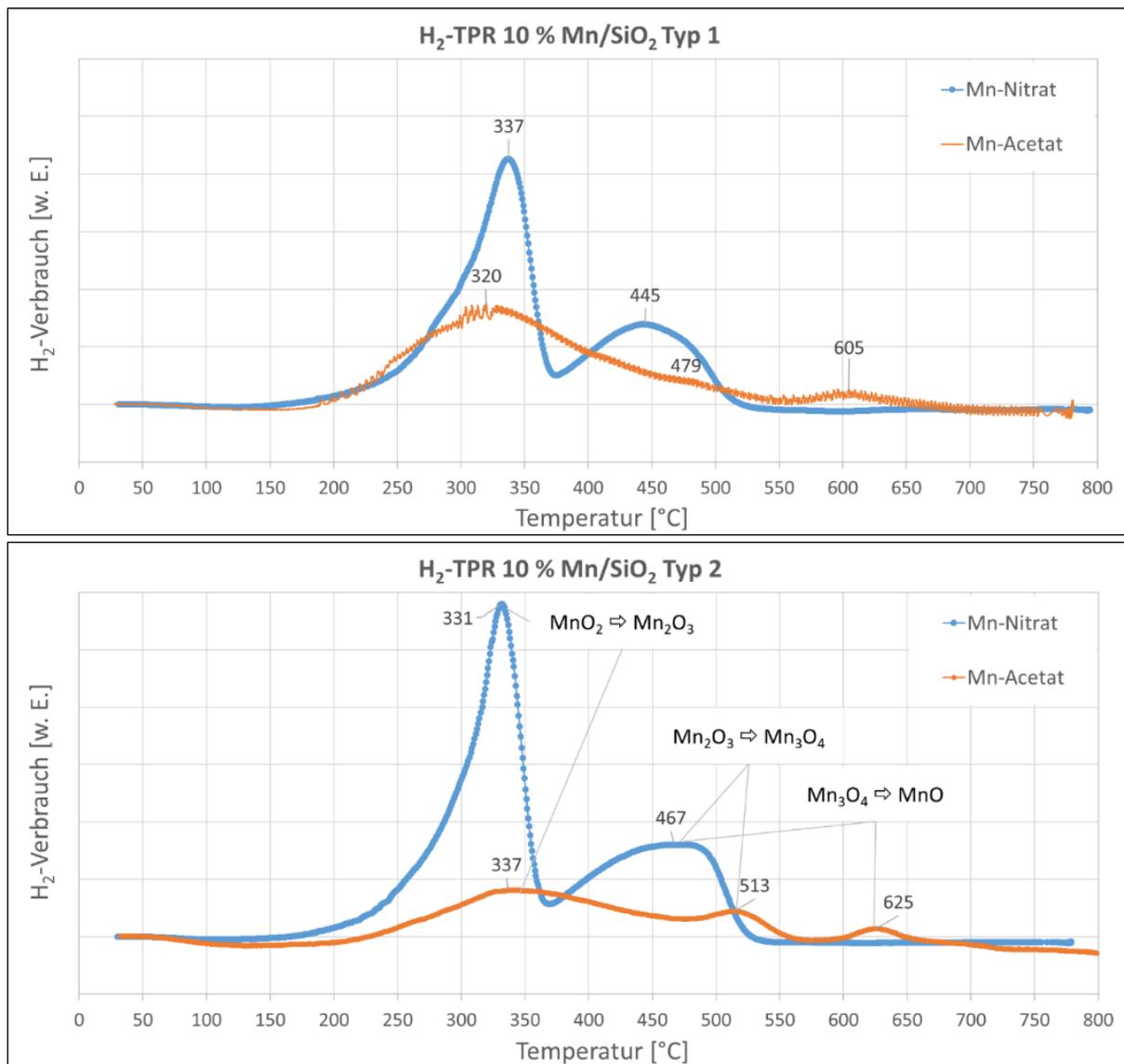


Abbildung 20: H₂-TPR Kurvenverläufe der mit 10% Mn beladenen Katalysatoren hergestellt mit unterschiedlichen Mangan-Vorläufersubstanzen und auf verschiedenen SiO₂-Trägertypen

Während sich bei den mit Mn-Acetat hergestellten Katalysatoren drei Reduktionsstufen herausbilden, welche sich den drei oben beschriebenen Stufen zuordnen lassen, überlagern sich die 2. und 3. Reduktionsstufe bei dem Mn-Nitrat Katalysator. Die Reduktionspeaks des mit Mn-Acetat hergestellten Katalysators sind relativ breit, was darauf hindeutet, dass auch dort eine Überlagerung verschiedener Reduktionsschritte stattfindet. Während der erste Peak der Mn-Acetat-Katalysatoren in einem ähnlichen Temperaturbereich liegen wie der der Mn-Nitrat-Katalysatoren, liegen die beiden anderen Peaks bei deutlich höheren Temperaturen, was auf eine bessere Reduktionsfähigkeit des mit Mn-Nitrat hergestellten Katalysators hinweist. Der erste Peak bei 10 % Mn-Nitrat liegt bei ca. 330 - 340 °C und zeigt sich als scharfer Peak, welcher darauf hindeutet, dass hier nur eine Phasenumwandlung von MnO₂ zu Mn₂O₃ stattfindet. Der zweite Peak mit dem Maximum im Bereich um 450 °C ist relativ breit und zeigt einen zweiten Nebenpeak, was auf parallel ablaufende Reduktion von Mn₂O₃ zu Mn₃O₄ und Mn₃O₄ zu MnO hindeutet.

Die Peakfläche und der spezifische Wasserstoffverbrauch weisen für Mn-Nitrat ca. doppelt so hohe Werte auf wie bei Mn-Acetat. Die wesentlich größere Peakfläche bei den mit Mn-Nitrat

synthetisierten Katalysatoren weisen auf eine höhere Sauerstoffverfügbarkeit hin [108]. Da mehr aktiver Sauerstoff verfügbar ist, wird eine erhöhte Redox-Fähigkeit erreicht, was bei Mn-basierten Katalysatoren im Allgemeinen mit einer guten SCR-Performance einhergeht [174].

Sowohl die Variation der Mn-Beladung als auch die Kalzinierungstemperatur haben einen Einfluss auf die erreichbare Peakfläche und die spezifische H₂-Reduktion (siehe Tabelle 9 und Abbildungen 25 bis 28).

Tabelle 9: Ergebnisse der H₂-TPR Untersuchungen für mit Mn-Nitrat auf Trägertyp 2 synthetisierte Katalysatoren

Katalysator	Peakfläche	Peak1		Peak2		Masse Katalysator [mg]	Spezifische H ₂ -Reduktion [μmol H ₂ /mg Kat]
		T [°C]	Signal [mV]	T [°C]	Signal [mV]		
<i>400 °C Kalzinierungstemperatur</i>							
5 % Mn	350.206	322	423	506	231	108	0,73
10 % Mn	668.308	331	1.159	467	320	108	1,39
15 % Mn	1.590.053	338	2.763	467	959	110	3,24
20 % Mn	2.135.697	349	3.235	475	1.311	110	4,35
25 % Mn	3.071.436	356	4.180	477	1.814	110	6,26
30 % Mn	3.033.031	354	4.196	469	2.067	110	6,18
<i>300 °C Kalzinierungstemperatur</i>							
5 % Mn	646.505	334	752	541	509	103	1,41
10 % Mn	915.062	331	1.390	515	537	110	1,86
15 % Mn	1.086.568	341	1.937	461	499	105	2,32

Die Temperaturbereiche des ersten Peaks verschieben sich mit zunehmender Beladung geringfügig in Richtung höhere Temperaturen. Die Temperatur, die dem Maximum des zweiten Peaks zugerechnet wird, nimmt dagegen anfangs ab und verändert sich anschließend trotz steigender Mn-Beladung kaum noch. Gleichzeitig erhöht sich die Peakfläche mit steigender Beladung deutlich bis bei 25 % Mn-Beladung ein Maximum erreicht wird. Somit kann bis 25 % Mn-Beladung eine zunehmende Redoxfähigkeit angenommen werden.

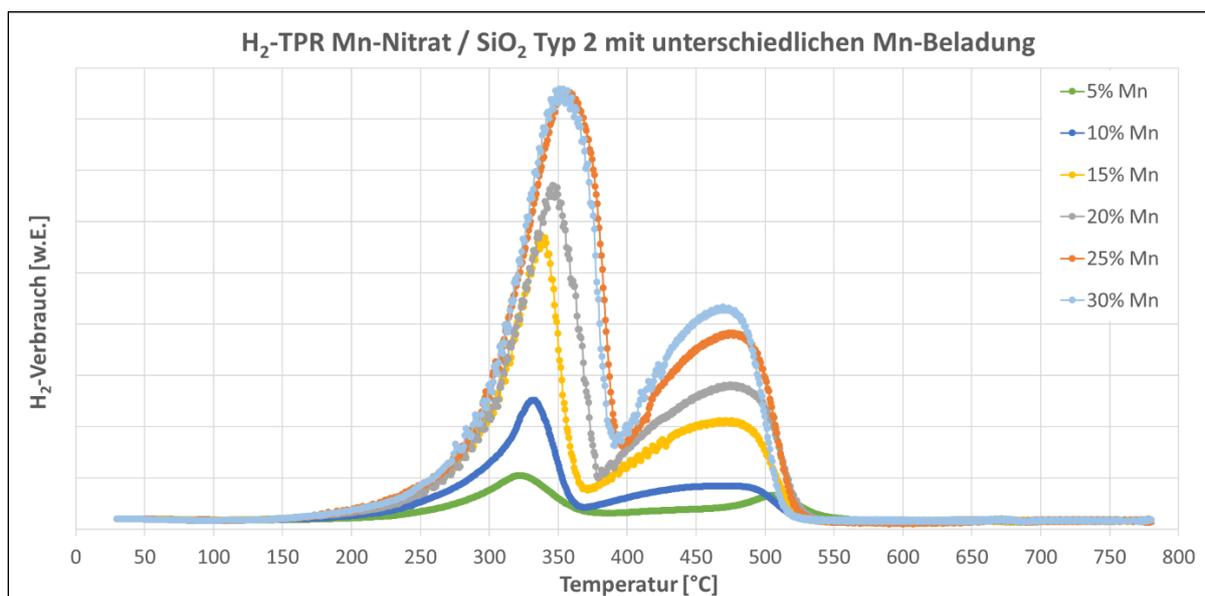


Abbildung 21: H₂-TPR Kurvenverläufe für unterschiedliche Mn-Beladung (Mn-Nitrat auf Trägertyp 2, 400°C Kalzinierung)

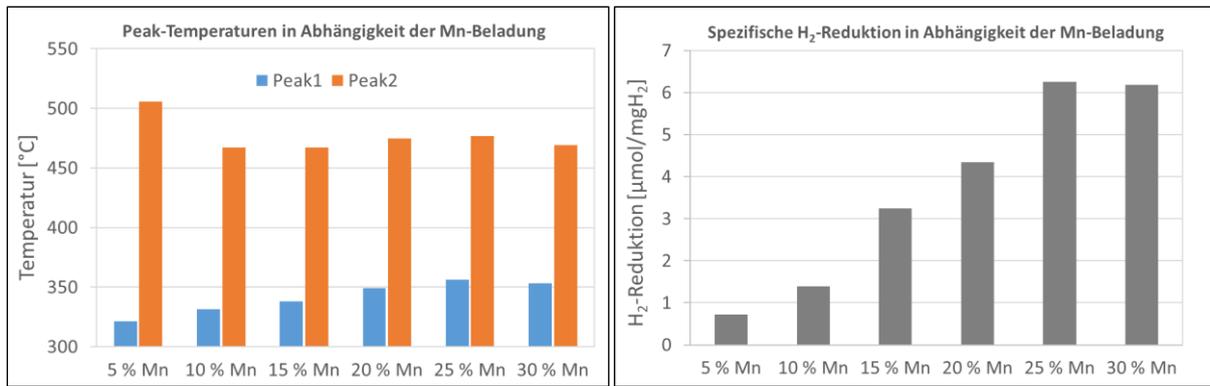


Abbildung 22: H₂-TPR Peak-Temperaturen (links) und spez. H₂-Reduktion bei unterschiedlicher Mn-Beladung (rechts) für mit Mn-Nitrat auf Trägertyp 2 hergestellte Katalysatoren

Bei Vergleich von Katalysatoren, welche die gleiche Mn-Beladung aufweisen, aber bei unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen synthetisiert wurden (siehe Abbildung 23 und 28) konnte beobachtet werden, dass:

- sich bei einer Absenkung der Kalzinierungstemperaturen der erste Peak kaum verschiebt, jedoch der zweite Peak tendenziell zu höheren Temperaturen hin verschoben wird,
- die spez. H₂-Reduktion bei 5 und 10 % Mn-Beladung höher ist, wenn bei 300 °C kalziniert wird,
- für 15 % Mn-Beladung eine wesentlich bessere Reduktionsaktivität durch Kalzinierung bei 400 °C erreicht wird.

Wenn bei gleicher Mn-Beladung unterschiedlich intensive Peaks zu beobachten sind, ist dies ein Hinweis darauf, dass eventuell die aktive Spezies besser auf der Trägoberfläche verteilt ist bzw. die aktiven Zentren besser zugänglich sind. Dieser Effekt scheint hier durch Variation der Kalzinierungstemperaturen erzielt worden zu sein. Allerdings kehrt sich der Effekt bei 15 % Mn-Beladung um, so dass bei höheren Beladungen die höhere Kalzinierungstemperatur für eine bessere Verteilung oder Zugänglichkeit der aktiven Zentren sorgt.

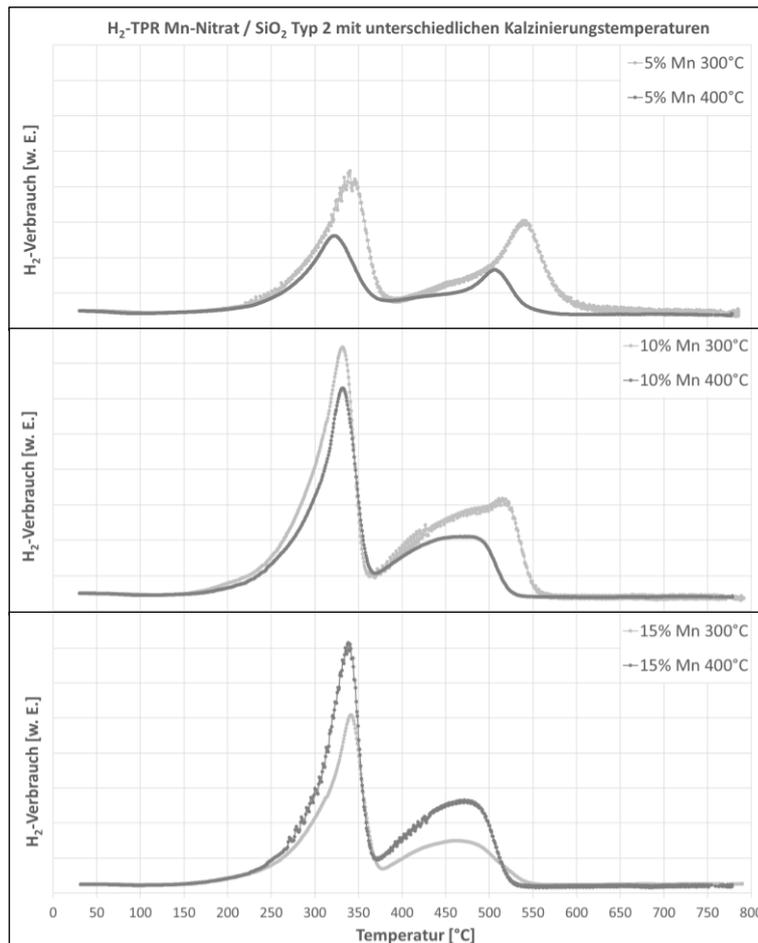


Abbildung 23: H₂-TPR Kurvenverläufe für unterschiedliche Kalzinierungstemperaturen (Mn-Nitrat auf Trägertyp 2)

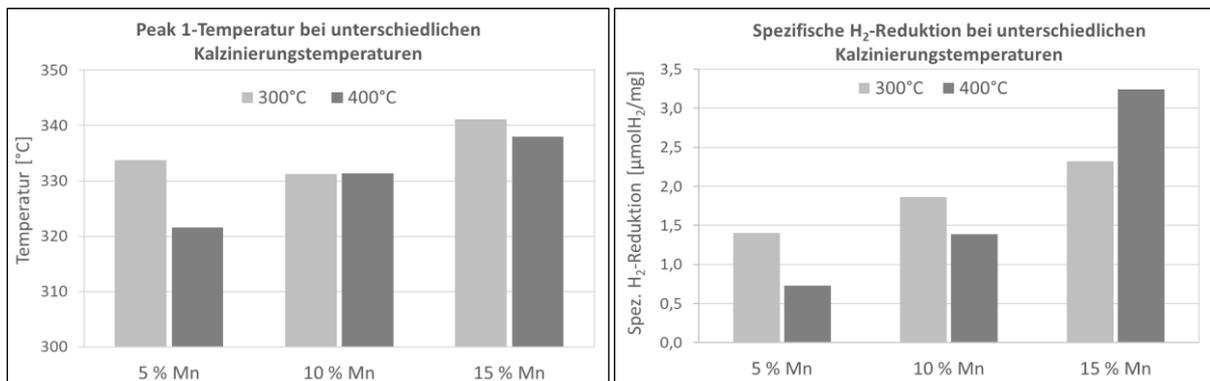


Abbildung 24: Peak 1-Temperatur (links) und spez. H₂-Reduktion (rechts) bei unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen

Aus den Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass geringere Kalzinierungstemperaturen im Hinblick auf die Redox-Fähigkeit nur bis 10 % Mn-Beladung Vorteile bringen. Bei 15 % Mn-Beladung ist eine Kalzinierungstemperatur von 400°C vorteilhaft. Allerdings muss bei dem Vergleich einschränkend angemerkt werden, dass die Ergebnisse der Elementaranalyse (Tabelle 4) zwar diese Aussage für 5 % und 10 % Mn-Beladung bestätigen, da hier bei 300°C Kalzinierungstemperatur trotz niedrigerer tatsächlich gemessener Mn-Beladung eine deutlich höhere spezifische H₂-Reduktion erreicht wird. Bei Vergleich der beiden 15 %-Varianten wurde bei 300°C ein Mn-Gehalt von nur 12,5 Ma.-% bestimmt, bei dem bei 400°C kalzinierter Katalysator wurden dagegen

14,4 Ma.-% Mn-Gehalt gemessen. Obgleich der bereits erläuterten Einschränkungen der Genauigkeit der ICP-OES Analyse sollte dieses Messergebnis bei der Interpretation der Effekte einer veränderten Kalzinierungstemperatur berücksichtigt werden. Entsprechend könnte die geringe Reduktionsleistung für 15 % Mn 300 °C auch von dem tatsächlich geringeren Mn-Gehalt herrühren.

Zwischenfazit zu den Ergebnissen der H₂-TPR

Die beiden Vorläufer zeigen deutliche Unterschiede in Bezug auf das H₂-Reduktionsprofil. Durch den Einsatz von Mn-Nitrat als Vorläufer wird eine erhöhte Redox-Fähigkeit erreicht, was bei Mn-basierten Katalysatoren im Allgemeinen mit einer guten SCR-Performance einhergeht. Bei Erhöhung der Mn-Beladung kann bis 25 % eine zunehmende Reduktionsaktivität beobachtet werden. Entsprechend kann mit einer zunehmenden SCR-Aktivität bis 25 Ma.-% Mn-Beladung gerechnet werden. Die Variation der Kalzinierungstemperatur hat gezeigt, dass bei geringen Mn-Beladungen eine niedrige Kalzinierungstemperatur vorteilhaft ist und ab 15 Ma.-% wiederum die höhere Kalzinierungstemperatur von 400 °C zu einem deutlich höheren spezifischen H₂-Verbrauch führt. Neben Unsicherheiten in Bezug auf die Kenntnis der tatsächlichen Mn-Beladung muss bei der Ergebnisbewertung eine mögliche Einschränkung der Aussagekraft des eingesetzten wasserstoff-basierten Reduktionsverfahrens für SCR-Katalysatoren berücksichtigt werden. Da die Wasserstoffmoleküle eine andere Größe und daher vermutlich auch ein anderes Adsorptions- und Desorptionsverhalten haben als die an der SCR-Reaktion teilnehmenden Moleküle NH₃ und NO_x, müssen hier zusätzlich Ergebnisse von NH₃-TPD-Messungen betrachtet werden, um gesicherte Aussagen zum Einfluss der Mn-Beladung und Kalzinierungstemperatur auf die SCR-Aktivität treffen zu können.

3.2.7 Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (NH₃-TPD)

Die NH₃-TPD wurde am „Autosorb iQ apparatus“ der Firma Quantachrome in einem Temperaturbereich von 40 bis 800 °C mit einer Aufheizrate von 12 K/min durchgeführt. Mit Hilfe der Software „TPRWin for AS iQ“ der Firma Quantachrome konnten die Peakflächen bestimmt werden, welche ein Äquivalent zur Menge an desorbiertem NH₃ darstellen.

Zunächst werden die unterschiedlichen Vorläufer und Trägertypen anhand der 10 % Mn-Beladung (400 °C Kalzinierungstemperatur) verglichen. In Abbildung 25 sieht man den Einfluss der Mangan-Vorläufersubstanz bei Beschichtung auf Trägertyp 1 (oben) und Trägertyp 2 (unten). Bei beiden Vorläufersubstanzen kann die Ausbildung von drei Peaks beobachtet werden. Der erste Peak liegt in einem für die Niedertemperatur-SCR relevanten Temperaturbereich von 100 - 150 °C. Das Maximum des zweiten Peaks liegt zwischen 250 und 300 °C. Der dritte Peak ist bei Mangan-Acetat nur schwach ausgebildet. Dagegen wird mit Mangan-Nitrat ein deutlicher dritter Peak gebildet, dessen Maximum im Temperaturbereich 530 bis 540 °C liegt.

Bei Trägertyp 1 unterscheiden sich die ersten beiden Peaks, welche im relevanten unteren Temperaturbereich liegen, in Bezug auf Temperatur und Höhe nur geringfügig. Lediglich der dritte Peak fällt wesentlich höher für den Vorläufer Mn-Nitrat aus, wodurch insgesamt eine größere Menge an NH₃ auf der Oberfläche des mit Mn-Nitrat hergestellten Katalysators adsorbiert.

Bei Trägertyp 2 zeigt der Mangan-Vorläufer große Auswirkungen auf das NH₃-Sorptionsverhalten. Während der Vorläufer Mn-Nitrat drei deutliche Desorptionspeaks aufweist, wurden bei Mn-Acetat

lediglich ein deutlicher Peak im unteren Temperaturbereich beobachtet. Er wird von zwei Nebenpeaks begleitet, welche relativ schwach und breit ausgeprägt sind. Die breiten Peaks weisen auf eine starke Wechselwirkung zwischen Mn-Acetat und dem SiO₂-Trägertyp 2 hin.

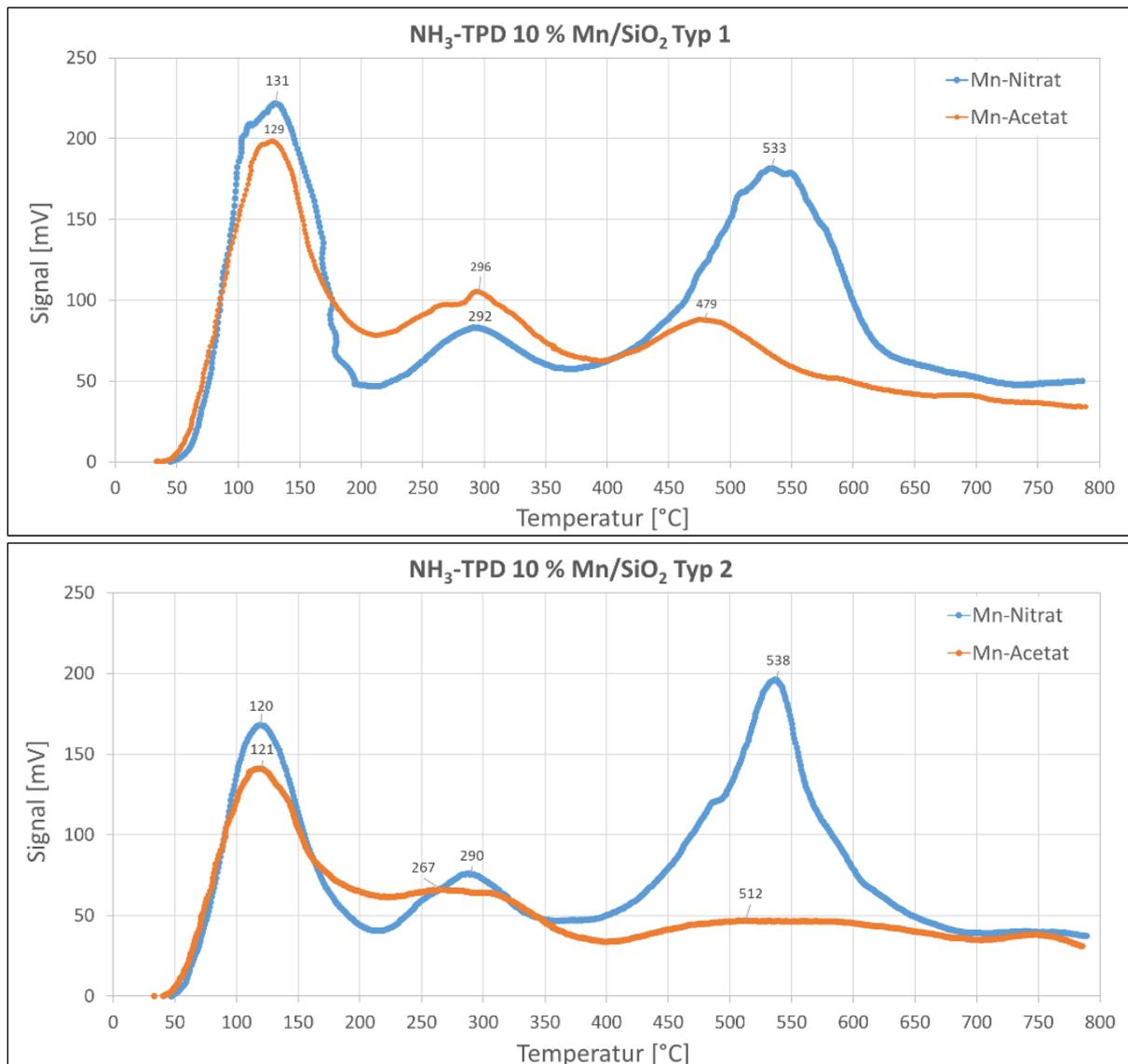


Abbildung 25: NH₃-TPD Profile der mit 10 % Mn beladenen Katalysatoren hergestellt mit unterschiedlichen Mangan-Vorläufer-substanzen und auf verschiedenen SiO₂-Trägertypen

Bei Vergleich der beiden Trägertypen fällt auf, dass die Temperaturen von Peak 1 bei Einsatz des Trägertyps 2 mit größerem Porenvolumen etwas niedriger sind (ca. 10 K). Mn-Nitrat zeigt für beide SiO₂-Träger eine erhöhte Aufnahme von NH₃.

Abbildung 26 zeigt für verschiedene Mn-Beladungen den temperaturabhängigen Verlauf der NH₃-Desorption. Für alle Beladungen wurden drei Peaks beobachtet, welche sich in Bezug auf den Temperaturbereich und die Intensität des gemessenen Signals, welches proportional zur desorbierten NH₃-Menge ist, unterscheiden. Die Gesamtfläche unterhalb der Kurven repräsentiert das Niveau der adsorbierten/desorbierten NH₃-Menge und ist vergleichend in Abbildung 27 dargestellt. Mit zunehmender Mn-Beladung steigt die adsorbierte NH₃-Menge zunächst, verringert sich für 20 % Mn-Beladung und bleibt bei weiterer Erhöhung der Beladung auf einem im Vergleich zu 15 % Mn-Beladung ähnlich hohen bzw. geringfügig erhöhtem Niveau.

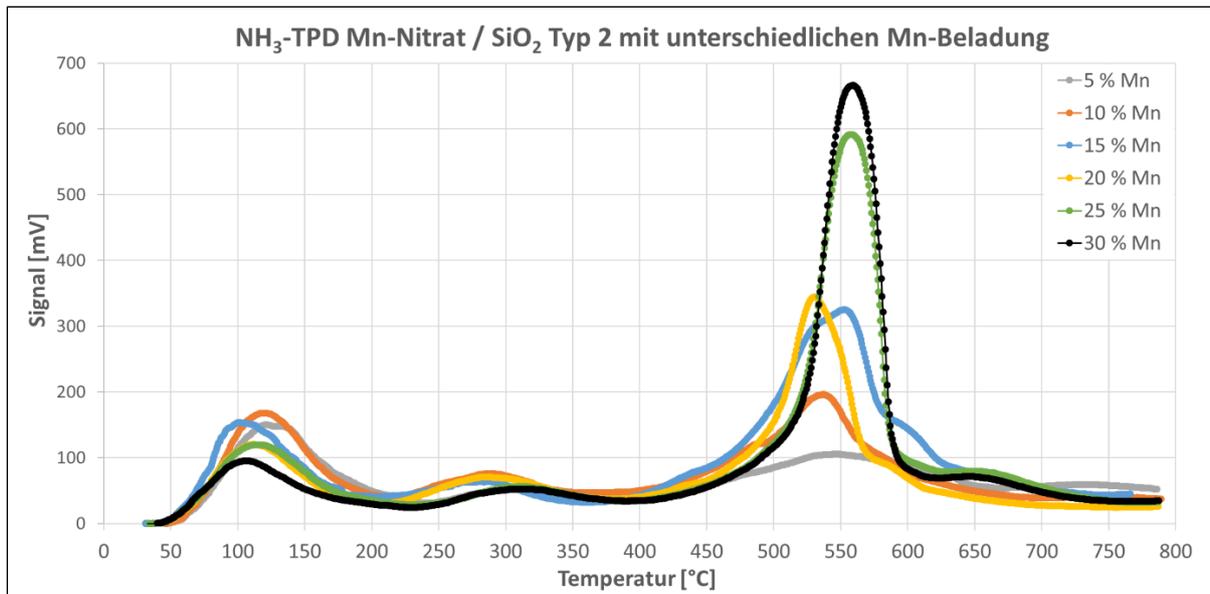


Abbildung 26: NH₃-TPD Profile für unterschiedliche Mn-Beladung (Mn-Nitrat/Trägertyp 2)

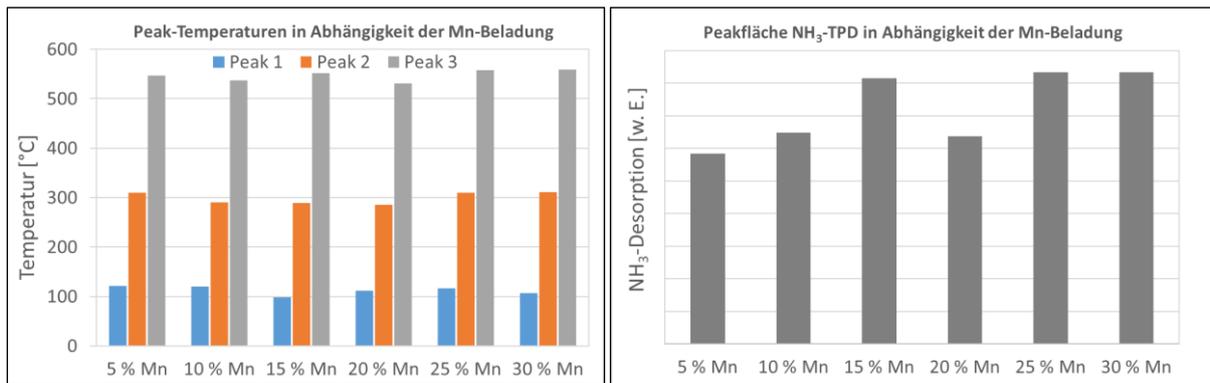


Abbildung 27: Peak-Temperaturen (links) und NH₃-TPD Peakflächen gesamt (rechts) für unterschiedliche Mn-Beladung

Um die Unterschiede im relevanten unteren Temperaturbereich besser erkennen zu können, wurde mit Hilfe der Software TPRWin die Fläche unterhalb von Peak 1 bestimmt (Abbildung 28). Die Peak 1-Temperatur von 15 % Mn ist die niedrigste aller Beladungen und gleichzeitig wurde die größte Menge NH₃ desorbiert. Damit zeigt der 15 % Mn Katalysator die beste Fähigkeit einer Adsorption und Desorption von NH₃ im unteren Temperaturbereich und somit vergleichsweise die besten Voraussetzungen für einen hohen NO_x-Umsatz.

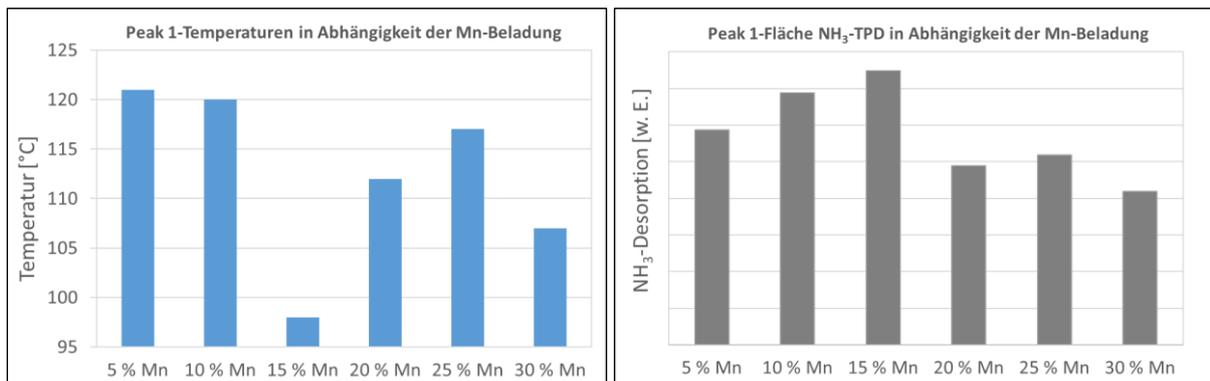


Abbildung 28: Temperaturen und NH₃-TPD Fläche Peak 1 (oben) und Peak 2 (unten) für unterschiedliche Mn-Beladung

Tabelle 10 enthält eine Übersicht der Ergebnisse der NH₃-TPD Messungen mit den Zahlenwerten der einzelnen Peakflächen und Peaktemperaturen. Dort sind auch die Ergebnisse für die bei 300 °C kalzinierten Katalysatoren enthalten, welche im Folgenden mit den bei 400 °C kalzinierten Katalysatoren gleicher Beladung verglichen werden.

Tabelle 10: Ergebnisse der NH₃-TPD Untersuchungen für mit Mn-Nitrat auf Trägertyp 2 synthetisierte Katalysatoren

Katalysator	Peakfläche [w. E.]	Peak 1		Peak 2		Peak 3	
		T [°C]	Fläche	T [°C]	Fläche	T [°C]	Fläche
<i>400 °C Kalzinierungstemperatur</i>							
5 % Mn	292.498	121	58.713	310	42.912	547	190.873
10 % Mn	324.039	120	68.833	290	48.468	537	206.738
15 % Mn	408.043	98	74.845	289	40.432	553	292.766
20 % Mn	319.010	112	48.942	286	45.076	531	224.992
25 % Mn	416.506	117	51.863	310	35.919	558	328.724
30 % Mn	417.088	107	41.864	311	33.386	559	341.838
<i>300 °C Kalzinierungstemperatur</i>							
5 % Mn	278.187	104	63.480	297	38.839	538	175.868
10 % Mn	372.487	104	74.902	272	46.065	539	251.520
15 % Mn	281.868	107	52.776	268	35.555	534	193.537

Den Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf das NH₃-Desorptionsverhalten zeigen Abbildung 29 und Abbildung 30. Bei 5 % Mn-Beladung verschieben sich die drei Peaks bei verringerter Kalzinierungstemperatur hin zu geringeren Temperaturen, was eine bessere NH₃-Verfügbarkeit im niedrigen Temperaturbereich bedeutet. Zudem wird durch die geringere Kalzinierungstemperatur eine Erhöhung der adsorbierten NH₃-Menge beim 1. Peak erreicht. Insgesamt verringert sich jedoch die aufgenommene NH₃-Menge gegenüber 400 °C (siehe Abbildung 30).

Bei 10 % Mn-Beladung verschieben sich der 1. und 2. Peak in Richtung niedrigerer Temperaturen. Die Fläche von Peak 1 ist höher bei 300 °C Kalzinierungstemperatur, die von Peak 2 dagegen höher für 400 °C Kalzinierungstemperatur. Insgesamt erhöht sich zwar die Menge an aufgenommenem NH₃ bei niedriger Kalzinierungstemperatur deutlich, aber die erhöhte NH₃-Desorption findet hauptsächlich bei höheren Temperaturen statt (Peak 3). Entsprechend kann hier analog zu den Ergebnissen der H₂-TPR insgesamt keine Verbesserung durch geringere Kalzinierungstemperatur erreicht werden.

Bei 15 % Mn ist der erste Peak stärker für 400 °C Kalzinierungstemperatur und liegt bei höherer Kalzinierungstemperatur in einem niedrigeren Temperaturbereich. Insgesamt weist der bei 400 °C kalzinierte 15 % Mn Katalysator eine höhere Ammoniakabsorptionskapazität auf, so dass hier keine Verbesserung durch Verringerung der Kalzinierungstemperatur festgestellt werden konnte.

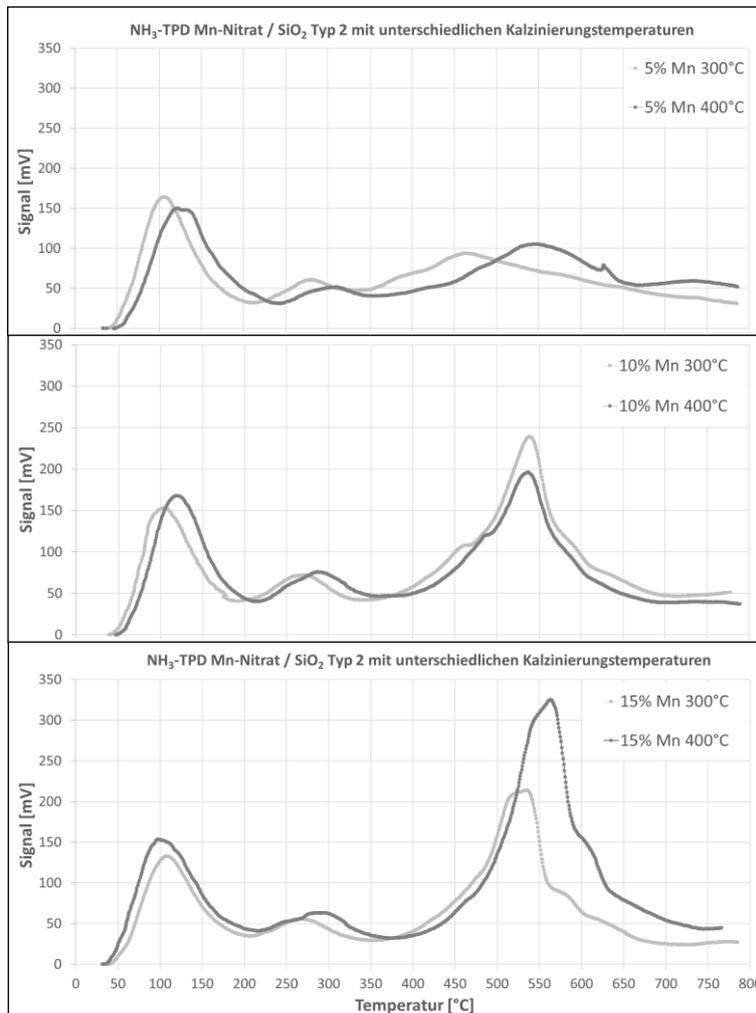


Abbildung 29: NH₃-TPD Profile für unterschiedliche Kalzinierungstemperaturen (Mn-Nitrat auf Trägertyp 2)

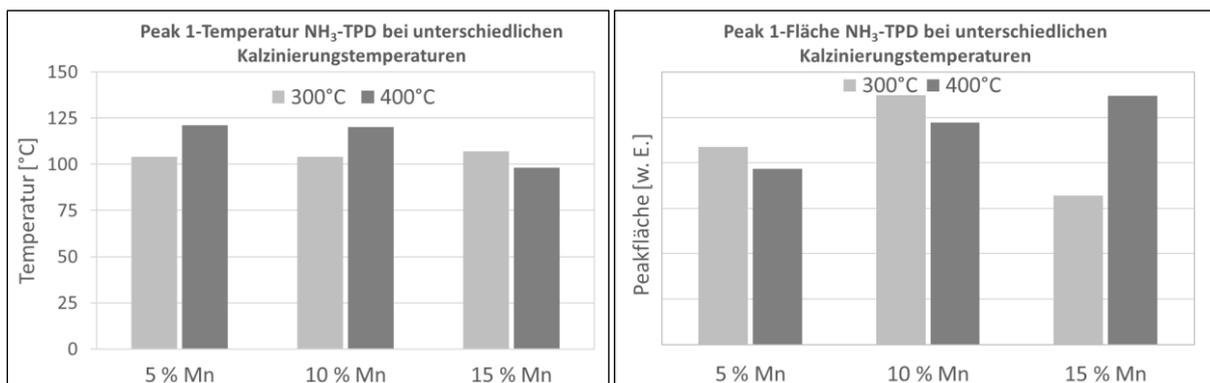


Abbildung 30: Peak 1-Temperatur und NH₃-TPD Peakfläche für unterschiedliche Kalzinierungstemperaturen

Ein Vergleich des für die Niedertemperatur-SCR relevanten ersten NH₃-TPD Peaks ergibt, dass bei 5 % und 10 % Mn-Beladung geringere Peaktemperaturen und größere Peakflächen erreicht werden. Dies zeigt, dass eine Verringerung der Kalzinierungstemperatur im Hinblick auf die SCR-Aktivität im Niedertemperaturbereich Vorteile bei geringeren Mn-Beladungen aufweist, da hier mehr NH₃ auf der Oberfläche adsorbiert werden kann.

Anhand der NH₃-TPD-Daten (Peak 1-Fläche) kann im Niedertemperaturbereich die höchste SCR-Aktivität für 10 % Mn bei 300 °C kalziniert und für 15 % Mn bei 400 °C kalziniert erwartet werden.

3.4 Aktivitätsmessungen der Katalysatorpulver im Labormaßstab

3.4.1 Versuchsanordnung und Messtechnik

Zur Bestimmung der Umsatzleistung der hergestellten Pulverkatalysatoren wurde ein Reaktor aus Edelstahl (V4A) mit 12 mm Innendurchmesser gefertigt, der über Swagelok-Verbindungen gasdicht mit einer beheizten Zuleitung verbunden wurde, über die das gewünschte Gasgemisch dem Reaktor zugeführt und durch die Katalysatorschüttung geleitet werden konnte. Die Durchströmung des untersuchten Katalysatorpulvers erfolgt von oben nach unten, um eine gleichmäßige Strömungsverteilung des Katalysatorpulvers sicherzustellen. Die Katalysatorschüttung wird dabei durch ein kreisrundes Stück PTFE-Gewebe gehalten, welches keine Partikel durchlässt, aber von der Gasmischung problemlos durchströmt werden kann.

Das Gasgemisch wurde mittels Massendurchflussreglern (MFC) der Firma Bronkhorst aus den Gasen Stickstoff, Luft, CO₂, NO und Wasserdampf hergestellt. Die Einstellung des Wassergehaltes und der NH₃-Konzentration wurde über einen Verdampfer der Firma Bronkhorst (Modell W-202A-330-K) mit einem maximalen Durchflussrate des Trägerstromes Stickstoff von 600 Normlitern pro Stunde und einem maximal möglichen Wasserdampfstrom von 123,5 Gramm pro Stunde umgesetzt. Die Einstellung der jeweils gewünschten NH₃-Konzentration wurde derart realisiert, dass ausgehend von dem gewünschten Wassergehalt im Modellgas das notwendige Verdünnungsverhältnis von NH₃ zu H₂O berechnet und das entsprechend hergestellte Ammoniakwasser in den Verdampfer gegeben wurde.

Für die Durchführung von Umsatzmessungen konnte der Reaktor über einen Klapphohofen aufgeheizt werden, wobei zusätzlich zur Temperatur an der Ofensteuerung über ein Thermoelement die Temperatur direkt an der Reaktorwand gemessen wurde, um möglichst die tatsächlich in der Katalysatorschüttung vorhandenen Temperaturen erfassen zu können und so mögliche Verschiebungen in der Temperatur-Umsatzkurve zu minimieren. Abbildung 31 zeigt schematisch die Versuchsanordnung, Fotos vom Edelstahlreaktor enthält Anhang A2.

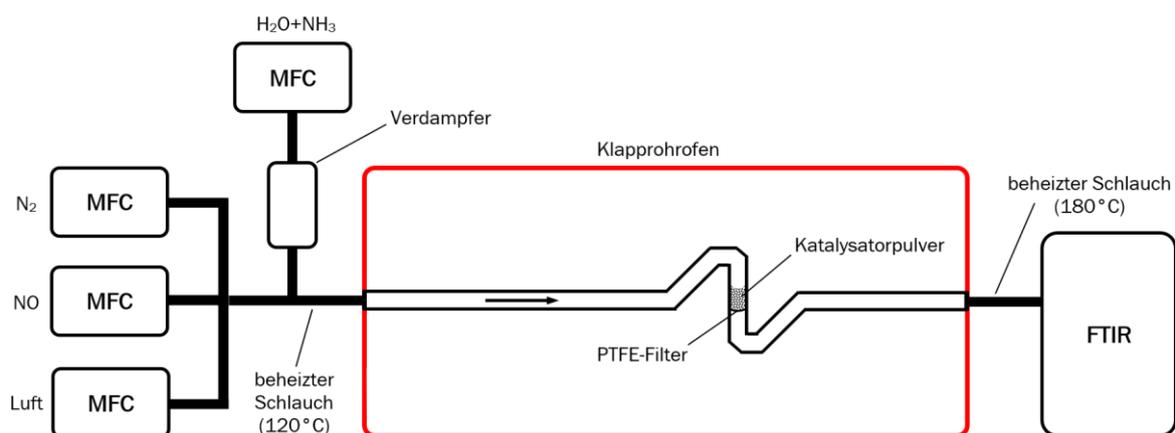


Abbildung 31: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Bestimmung der Katalysatoraktivität [Eigene Darstellung]

Ein sehr wichtiger Punkt im Hinblick auf die Untersuchungen am Laborreaktor war, dass sowohl alle Zuleitungen, die Übergänge zwischen Reaktor und Klapphohofen sowie die Leitung der Gasmischung vom Reaktor in den beheizten Schlauch des Messgerätes sehr gut isoliert sein

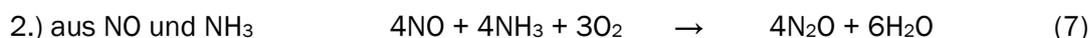
müssen, um das Auskondensieren von Wasser und Ammoniak zu verhindern, welches zu un stetigen und unkontrollierbaren NH₃-Gehalten im Abgas führen kann und somit eine Auswertung von Umsätzen deutlich erschwert. Das Auskondensieren von H₂O und NH₃ vor dem Reaktor bzw. Katalysator konnte durch Beheizung der Leitung zwischen Verdampfer und Reaktor auf 120°C weitgehend verhindert werden.

Die Abgaszusammensetzung wurde über einen FTIR-Analysator der Firma Gasmet vom Typ GASMET CR 400 bestimmt, welcher über einen mit 180°C beheizten Schlauch mit dem Reaktor verbunden war. Der FTIR-Analysator kann bis zu 50 Gase simultan messen, darunter die für die Katalysatoruntersuchungen relevanten Verbindungen H₂O, NO, NO₂, NH₃ und N₂O.

Die Spektren werden durch das FTIR im feuchten Zustand bei 180°C bestimmt. Im Messintervall von 8 bis 9 s wird jeweils ein Rohdatensatz für alle gemessenen Verbindungen in der Einheit „ppm“ erstellt. NO_x wurde in ppm als Summe von NO und NO₂ ermittelt und der NO_x-Umsatz der untersuchten Pulverkatalysatoren entsprechend Gleichung 5 ermittelt.

$$NO_x \text{ Umsatz} = \left(1 - \frac{NO_x(\text{ein})}{NO_x(\text{aus})}\right) * 100\% \quad \text{Gleichung 5}$$

Neben der erwünschten Bildung von molekularem Stickstoff und Wasser können auch die folgenden unerwünschten Reaktionen auftreten, welche zur Bildung des Treibhausgases Lachgas (N₂O) führen:



Für die SCR-Reaktion kann die Selektivitätsberechnung für N₂ nicht direkt erfolgen, da molekularer Stickstoff mit dem verwendeten FTIR-Messgerät nicht direkt gemessen werden kann. Daher wird die N₂-Selektivität indirekt über Selektivitätsberechnung für N₂O als einzigem angenommenen Nebenprodukt neben N₂ bestimmt.

Die N₂-Selektivität kann entsprechend der Stöchiometrie NO_x(ein)/NH₃(ein) = 1 über folgende Gleichung beschrieben werden:

$$N_2 \text{ Selektivität} = \left(1 - \frac{N_2O(\text{aus})}{NO_x(\text{ein}) - NO_x(\text{aus})}\right) * 100 \quad \text{Gleichung 6}$$

Die N₂-Ausbeute ergibt sich aus dem Produkt von N₂-Selektivität und NO_x-Umsatz:

$$N_2 \text{ Ausbeute} = N_2 \text{ Selektivität} * NO_x \text{ Umsatz}/100 \quad \text{Gleichung 7}$$

3.4.2 Versuchsablauf

Vor den eigentlichen Messungen wurden zunächst zahlreiche Vorversuche zur Vermeidung von Undichtigkeiten und zur korrekten Einstellung der gewünschten Synthesegaszusammensetzung durchgeführt. Hierbei wurden auch geeignete Parameter für das Volumen bzw. die Schütthöhe des eingesetzten Katalysatorpulvers sowie den Volumenstrom des Synthesegases gefunden, welche die Raumgeschwindigkeit definieren.

Der **Gesamtvolumenstrom des Synthesegases** wurde auf ca. **50 Normliter pro Stunde** eingestellt, da dies der Mindestvolumenstrom ist, den das FTIR-Messgerät für eine korrekte Funktionsweise benötigt. Als gewünschte Synthesegaszusammensetzung wurde zunächst eine dem Abgas aus Biomassefeuerungen ähnliche Zusammensetzung definiert:

- 10 Vol.-% O₂
- 10 Vol.-% CO₂
- 5 Vol.-% H₂O
- 500 ppm NO_(x)
- 500 ppm NH₃

Es stellte sich jedoch heraus, dass am FTIR bei Anwesenheit von CO₂ starke Signalschwankungen bzw. Sprünge bei zahlreichen anderen gemessenen Verbindungen auftraten, die nicht durch die Dosierung verursacht wurden. Das Problem konnte behoben werden, indem CO₂ aus der Gasmischung herausgenommen und durch N₂ ersetzt wurde. Anhand der Vorversuche wurden folgende Einstellungen bestimmt, wenn der Verdampfer mit einer 1 %-igen Ammoniaklösung befüllt wird:

- N₂ = 28,1 l_N/h
- Luft (trocken) = 16,5 l_N/h
- NO = 0,34 l_N/h
- H₂O (1 % NH₃) = 3,4 g/h

Um eventuell auftretende katalytische Effekte des metallischen Reaktors zu ermitteln, wurden zunächst Leermessungen ohne Katalysatorpulver durchgeführt. Hier konnten jedoch keine relevanten Umsätze von NO_(x) oder NH₃ ohne Katalysator beobachtet werden, so dass der Reaktor selbst als weitgehend inert und ohne Auswirkungen auf die Umsatzleistung der untersuchten Katalysatoren betrachtet werden kann.

Zum Test des Reaktorverhaltens mit einer Pulverprobe wurde zunächst der unbeschichtete SiO₂-Träger eingefüllt, um eventuell auftretende Probleme durch Verblockung ausschließen zu können. Es stellte sich heraus, dass das zugeführte Wasser bei Reaktortemperaturen von unter 120 °C teilweise am SiO₂-Träger auskondensierte und somit zu einem erhöhten Druckverlust führte. Die Oberflächeneigenschaften des SiO₂ begünstigen die Anlagerung von Wasser. Um das Auskondensieren des Wasserdampfes an der Pulverprobe möglichst zu verhindern, wurde für die Umsatzbestimmung eine Starttemperatur von 120 °C festgelegt. Entsprechend wurde der Reaktor vor der Beschickung mit Wasserdampf auf 120 °C aufgeheizt und dann die Temperatur mit einer Aufheizrate von 10 K/min bis auf 250 °C erhöht. Die obere Temperaturgrenze ergibt sich aus der Aufgabenstellung, einen Niedertemperatur-SCR-Katalysator für den Einsatz im Abgas von

Biomassefeuerungen zu finden. Es werden hier aus Effizienzgründen möglichst niedrige Abgastemperaturen angestrebt, welche sich für mit fester Biomasse betriebene Kesselanlagen typischerweise im Bereich um 150 °C befinden. Da das Aufheizen des Reaktors mittels Klapprohrofen aufgrund von zeitlichen Verzögerungen zwischen Temperaturregelung am Ofen und tatsächlicher Erwärmung des Reaktors zu einem stufenweisen Aufheizen führt, wurde aufgrund einer besseren Auswertbarkeit jeweils der Reaktor bis auf 250 °C aufgeheizt und dann der Klapprohrofen abgeschaltet und die Abkühlkurve aufgenommen. Die Betrachtung der Abkühlkurve ermöglicht eine gute Vergleichbarkeit des Umsatzes von verschiedenen Katalysatoren bei gleichem Temperaturniveau.

Für jeden Versuch wurde ein definiertes zylindrisches Volumen von 2,262 cm³ (Zylinderdurchmesser 1,2 cm, Zylinderhöhe 2,0 cm) mit den zu untersuchenden Katalysatorproben befüllt. Dieses definierte Volumen wurde immer vollständig mit dem Katalysatorpulver gefüllt ohne es zu verdichten, um zum einen eine gleichmäßige Durchströmung der Schüttung zu ermöglichen und zum anderen die Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen zu gewährleisten. Das Verdichten des Katalysatorpulvers ist nur schwer reduzierbar und es könnte hier nur aufgrund der unterschiedlich eingebrachten Katalysatormenge zu Unterschieden kommen. Die eingefüllte Pulvermasse betrug je nach Mn-Beladung zwischen 0,3 g und 0,4 g. Aus dem befüllten Volumen und dem durch den Reaktor durchgeleiteten Volumenstrom von 50 Normliter pro Stunde ergibt sich für alle Untersuchungen eine **Raumgeschwindigkeit von rund 22.000 h⁻¹** (eine genaue Berechnung ergibt 50,718 l_N/h und 22.422 h⁻¹).

3.4.3 Ergebnisse der Aktivitätsmessungen

Im Folgenden werden die Temperatur-Umsatzkurven der untersuchten Katalysatoren verglichen und bewertet. Für die Auswertung wurde die direkt am Reaktor erfasste Temperatur verwendet. Abbildung 32 zeigt die Temperatur-Umsatzkurven der mit 10 % Mangan beladenen und bei 400 °C kalzinierten Katalysatorproben unter Variation der Vorläufersubstanzen Mn-Acetat (links) und Mn-Nitrat (rechts) und der SiO₂-Trägermaterialien Köstropur 020408 (Typ 1 mit geringerem PV und großer BET-Oberfläche) und Köstropur 050818 (Typ 2 mit großem PV und geringerer BET-Oberfläche).

Lediglich der mit Mn-Nitrat und dem SiO₂-Träger mit größerem PV hergestellte Katalysator zeigt bereits schon bei 120 °C einen NO_x-Umsatz in Höhe von ca. 35 %. Die anderen Katalysatoren erreichen diese Umsatzwerte erst bei Temperaturen von 170 bis 190 °C.

Bei einer Temperatur von 200 °C erreichen die mit Mn-Acetat hergestellten Katalysatoren bei Träger mit geringem PV einen NO_x-Umsatz von ca. 45 % und bei größerem PV von ca. 35 %. Die mit Mn-Nitrat hergestellten Pulver erreichen mit geringem PV ca. 40 % und mit großem PV ca. 80 % NO_x-Umsatz. Dies zeigt, dass im Vergleich Mn-Acetat besser für SiO₂ mit geringerem PV und Mn-Nitrat besser für SiO₂ mit größerem PV geeignet ist. Mn-Nitrat erreicht in Verbindung mit dem Träger mit großem PV einen doppelt so hohen NO_x-Umsatz als mit geringem PV und erreicht auch im Vergleich zur besseren Mn-Acetat-Variante signifikant höhere NO_x-Umsätze.

Die bei 250 °C erreichten maximalen NO_x-Umsätze liegen für Mn-Acetat bei 45 % und 60 % und für Mn-Nitrat bei 50 % und 90 %. Damit zeigt die Variante Mn-Nitrat SiO₂ 050818 die vielversprechendste Performance und wird für die weiteren Untersuchungen betrachtet.

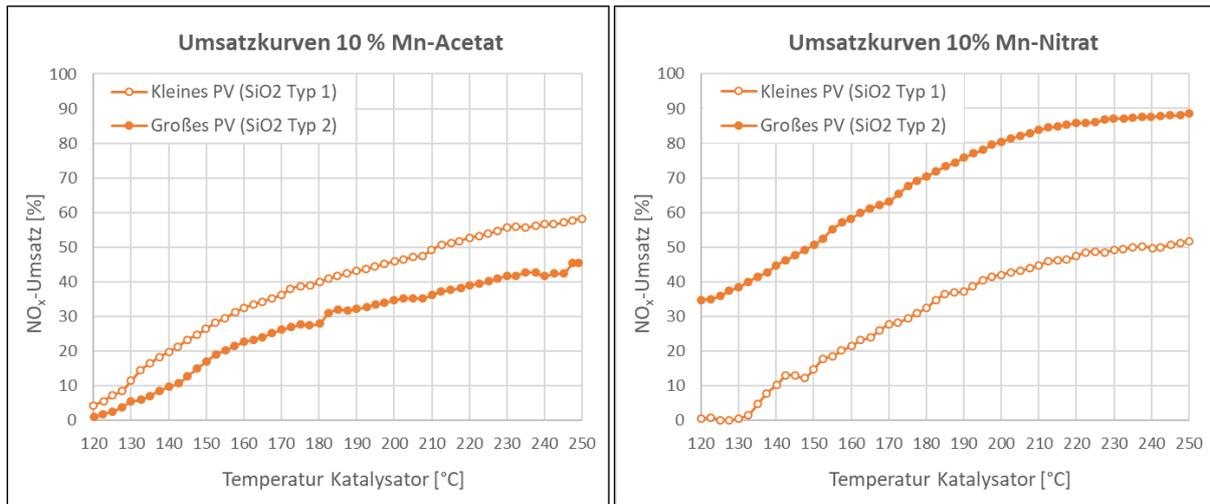


Abbildung 32: Vergleich des NO_x-Umsatzes bei Einsatz verschiedener Mn-Vorläufer und SiO₂-Trägermaterialien

Die Mn-Beladung wurde für die Variante mit Mn-Nitrat auf dem SiO₂-Träger mit einem großen Porenvolumen in 5 Prozent-Schritten zwischen 5-30 Ma.-% variiert. Wie aus Abbildung 33 ersichtlich ist, wurde eine Erhöhung des NO_x-Umsatzes bis zu einer Mn-Beladung von 15 Ma.-% festgestellt. Bei Beladungen oberhalb von 15 % Mn nimmt der NO_x-Umsatz über den gesamten Temperaturbereich deutlich ab. Lediglich bei der Mn-Beladung von 30 Ma.-% konnte wieder ein Anstieg der Umsatzleistung beobachtet werden, der annähernd das Niveau des mit 15 % Mn beladenen Katalysators erreichte. Die Beladung mit 15 % Mn zeigt leichte Vorteile im unteren Temperaturbereich bis 150 °C. Zudem werden mit 30 % Mn bei doppelter Beladung vergleichbare Umsätze erreicht, wodurch sich eindeutige Vorteile für die 15 % Mn-Beladung ergeben.

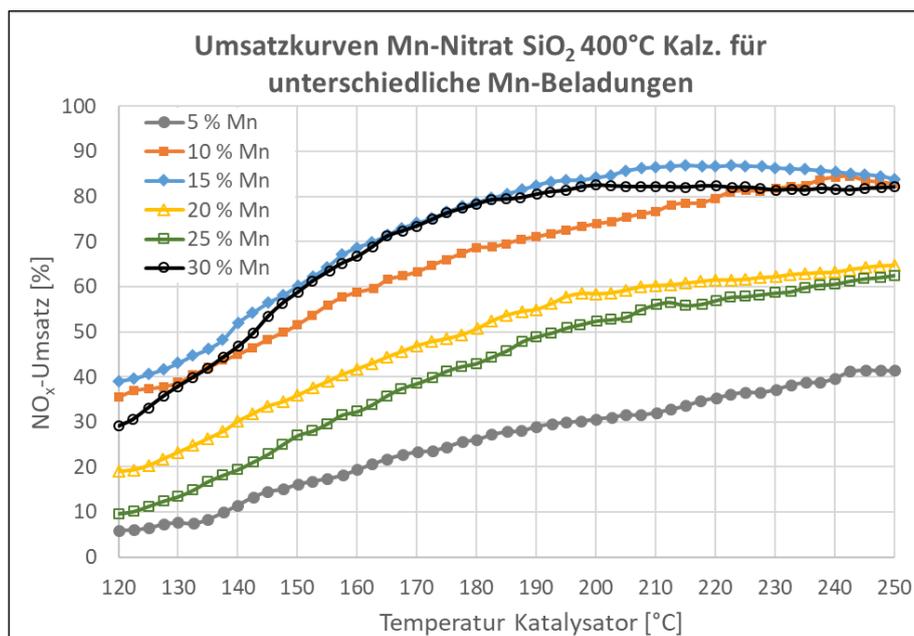


Abbildung 33: NO_x-Umsatzkurven bei unterschiedlicher Mn-Beladung

Neben dem NO_x -Umsatz ist auch die N_2 -Selektivität ein wichtiger Indikator für die Bewertung eines SCR-Katalysators, da hier die ungewünschte Umwandlung von NO_x in das Treibhausgas N_2O verhindert werden soll. Ein Vergleich der über den Temperaturbereich von 120°C bis 250°C gemessenen Lachgaskonzentration zeigt, dass die N_2O -Emissionen mit zunehmender Mn-Beladung zunehmen und dann für die Mn-Beladungen 20 % und 25 % wieder deutlich zurückgehen. Erst bei 30 % Mn-Beladung steigen die Lachgasemissionen nochmals deutlich an, wobei sie im Temperaturbereich oberhalb von 200°C stagnieren und dann sogar wieder leicht zurückgehen. Diese Verläufe folgen den Kurven des NO_x -Umsatzes aus Abbildung 33 und zeigen, dass die erhöhte Lachgasbildung mit einer erhöhten Katalysatoraktivität einhergeht.

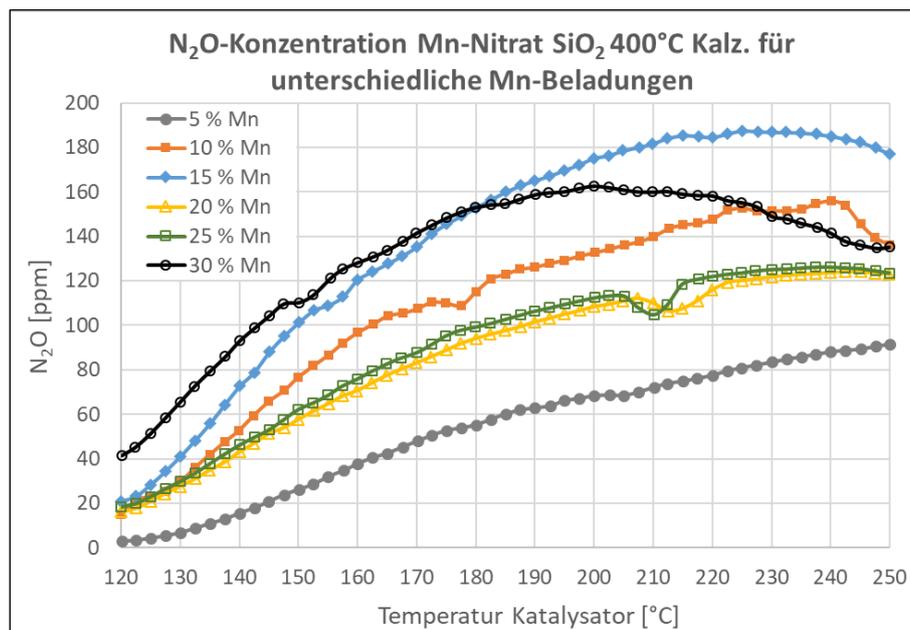


Abbildung 34: N_2O -Konzentration bei unterschiedlicher Mn-Beladung

Bei Betrachtung des für verschiedene Mn-Beladungen nach Gleichung 5 berechneten temperaturabhängigen Verlaufes der N_2 -Selektivität (siehe Abbildung 35) zeigen sich vor allem im unteren Temperaturbereich große Unterschiede. Bis 20 % Mn-Beladung wird eine relativ hohe N_2 -Selektivität im Niedertemperaturbereich beobachtet. Bei 25 und 30 % Mn-Beladung ist die Selektivität im Niedertemperaturbereich auf einem geringeren Niveau. Mit steigenden Temperaturen nähern sich die Selektivitätskurven einander an und ab ca. 200°C verharren sie unabhängig von der Mn-Beladung auf einem konstanten Niveau um 60 - 70 %.

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Katalysatoren muss NO_x -Umsatz und N_2 -Selektivität gleichzeitig berücksichtigt werden. Daher wurde die N_2 -Ausbeute nach Gleichung 6 berechnet und in Abbildung 36 dargestellt.

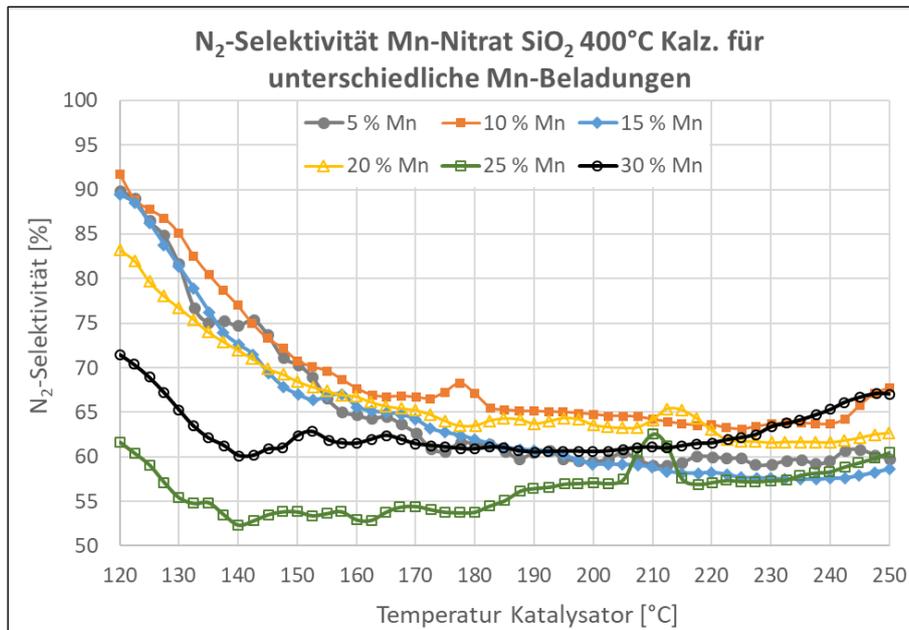


Abbildung 35: N₂-Selektivität bei unterschiedlicher Mn-Beladung

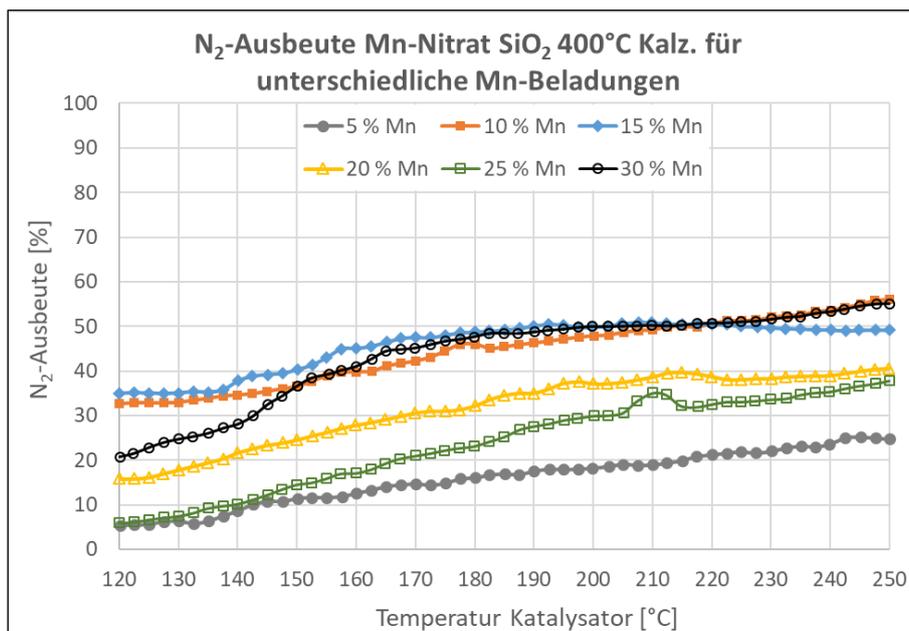


Abbildung 36: N₂-Ausbeute bei unterschiedlicher Mn-Beladung

Bei Vergleich der N₂-Ausbeute wird deutlich, dass der mit 10 und 15 % beladene Katalysator im Niedertemperaturbereich von 120 bis 150 °C deutliche Vorteile gegenüber dem Katalysator mit 30 % Mn-Beladung zeigt. Im Temperaturbereich von 150 bis ca. 220 °C zeigen die drei Katalysatoren eine ähnlich hohe N₂-Ausbeute zwischen 40 % und 50 %. Im oberen Temperaturbereich von 220 bis 250 °C zeigen sowohl 10 % als auch 30 % Mn-Beladung eine etwas höhere N₂-Ausbeute als 15 % Mn. Die anderen drei Katalysatoren mit 5 %, 20 % und 25 % Mn-Beladung erreichen über den gesamten Temperaturbereich eine geringere N₂-Ausbeute. Insgesamt ist die erreichbare N₂-Ausbeute deutlich zu gering für einen Einsatz in der Praxis.

Mit dem Ziel einer Erhöhung des NO_x -Umsatzes und der N_2 -Selektivität wurden die Katalysatoren mit 5 %, 10 % und 15 % Mn-Beladung bei einer geringeren Temperatur von 300°C kalziniert und dann mit den bei 400°C kalzinierten Katalysatoren gleicher Beladung verglichen.

Wie aus Abbildung 37 hervorgeht, führt die geringere Kalzinierungstemperatur bei 5 % Mn-Beladung zu einer Erhöhung des NO_x -Umsatzes, wobei für 10 % Mn und 15 % Mn die NO_x -Umsätze höher sind bei 400°C Kalzinierungstemperatur.

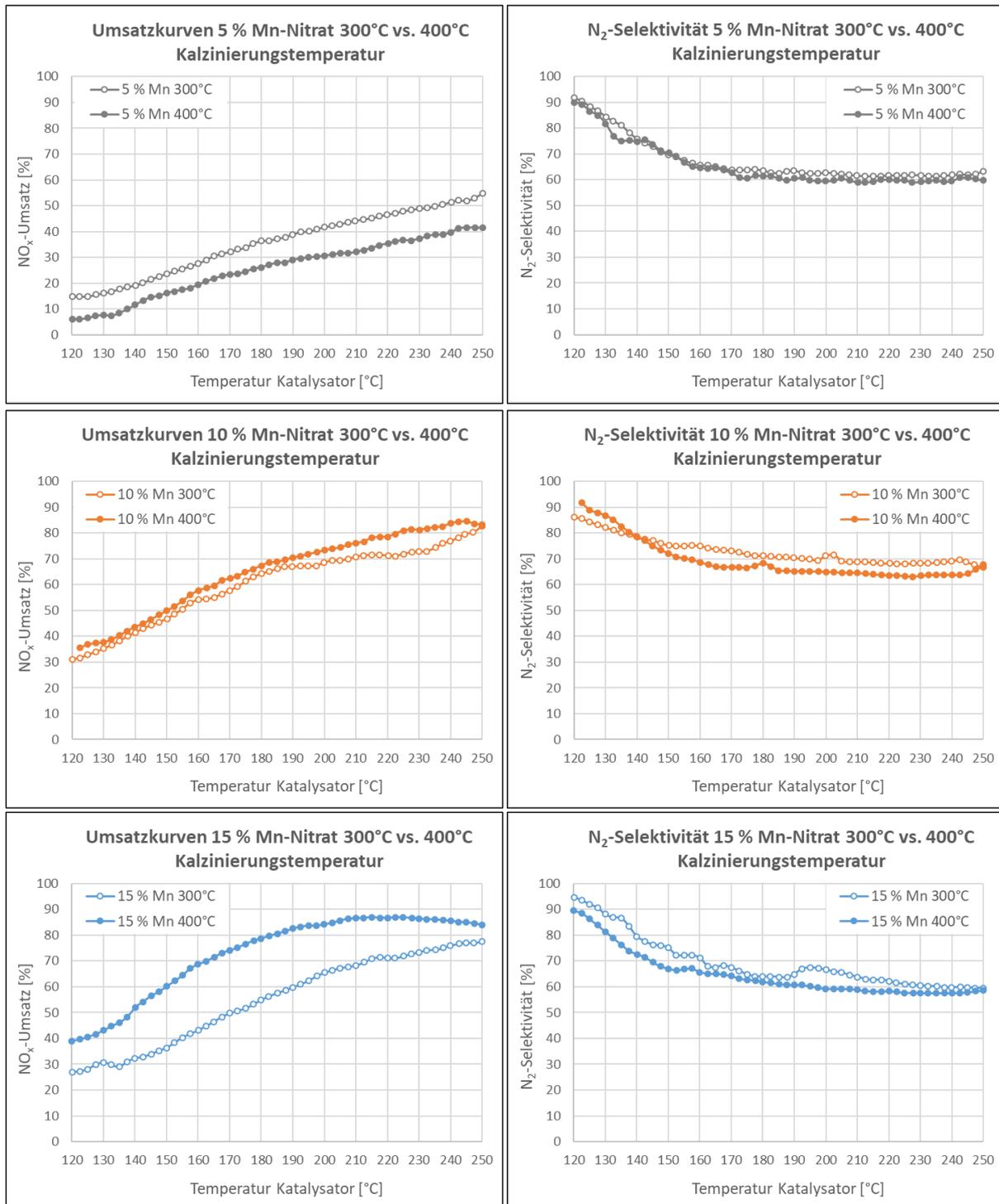


Abbildung 37: NO_x -Umsatzkurven und N_2 -Selektivität bei unterschiedlicher Kalzinierungstemperatur

In Bezug auf die N₂-Selektivität zeigt sich dagegen bei einer geringen Manganbeladung von 5 % kein Vorteil einer Verringerung der Kalzinierungstemperatur. Für 10 % und 15 % Mn-Beladung kann lediglich eine geringfügige Erhöhung der N₂-Selektivität um wenige Prozentpunkte beobachtet werden. Da sich der NO_x-Umsatz bei beiden Beladungen durch Verringerung der Kalzinierungstemperatur signifikant verringert, kann hier insgesamt kein positiver Effekt der Verringerung der Kalzinierungstemperatur auf die Katalysatorleistung festgestellt werden.

Bei Betrachtung der N₂-Ausbeute (siehe Abbildung 38) als Bewertungskriterium zeigt sich wiederum der Vorteil der niedrigeren Kalzinierungstemperatur bei der niedrigen Beladung von 5 % Mn. Bei den höheren Beladungen von 10 % und 15 % Mn werden durch die höhere Kalzinierungstemperatur über den gesamten Temperaturbereich höhere N₂-Ausbeuten erreicht.

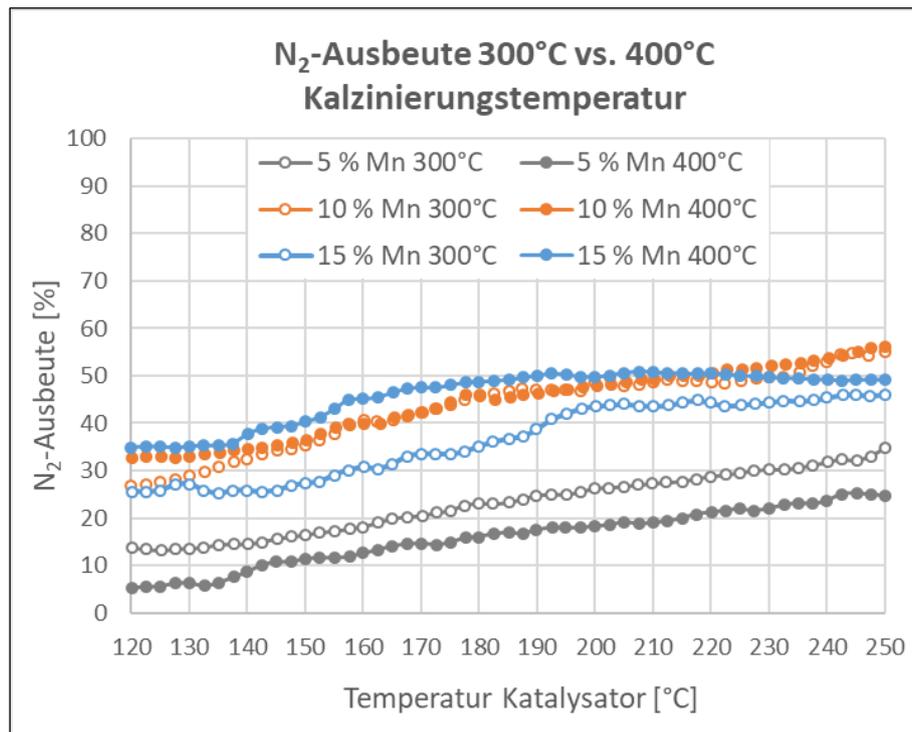


Abbildung 38: N₂-Ausbeute bei unterschiedlicher Kalzinierungstemperatur

Einen Überblick zum jeweiligen NO_x-Umsatz und der jeweils zugehörigen N₂-Selektivität der verschiedenen Katalysatorvarianten bei ausgewählten Temperaturpunkten kann Tabelle 11 entnommen werden, wobei die Katalysatorvarianten mit den besten Ergebnissen fett markiert sind.

Tabelle 11: NO_x-Umsatz und N₂-Selektivität der untersuchten Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturniveaus

Katalysator	SiO ₂ -Träger	Mn-Vorläufer	Mn-Beladung	Kalzinierung	NO _x -Umsatz [%] / N ₂ -Selektivität [%]			
					120°C	150°C	200°C	250°C
Mn _{10%} A/SiO ₂ Typ1-400	020408	Mn-Acetat	10%	400°C	02 / 80	26 / 85	47 / 78	58 / 70
Mn _{10%} N/SiO ₂ Typ1-400	020408	Mn-Nitrat	10%	400°C	01 / 93	13 / 73	40 / 67	52 / 59
Mn _{10%} A/SiO ₂ Typ2-400	050818	Mn-Acetat	10%	400°C	02 / 00	20 / 11	36 / 38	46 / 58
Mn_{10%}N/SiO₂Typ2-400	050818	Mn-Nitrat	10%	400°C	35 / 92	50 / 59	80 / 54	89 / 58
Mn _{5%} /SiO ₂ -400	050818	Mn-Nitrat	5%	400°C	05 / 90	17 / 71	30 / 58	41 / 60
Mn_{10%}/SiO₂-400	050818	Mn-Nitrat	10%	400°C	35 / 92	53 / 72	74 / 65	83 / 69
Mn_{15%}/SiO₂-400	050818	Mn-Nitrat	15%	400°C	38 / 90	60 / 67	84 / 59	83 / 59
Mn _{20%} /SiO ₂ -400	050818	Mn-Nitrat	20%	400°C	19 / 84	35 / 68	59 / 64	65 / 63
Mn _{25%} /SiO ₂ -400	050818	Mn-Nitrat	25%	400°C	09 / 63	27 / 54	52 / 57	63 / 61
Mn _{30%} /SiO ₂ -400	050818	Mn-Nitrat	30%	400°C	28 / 72	58 / 61	81 / 60	82 / 67
Mn _{5%} /SiO ₂ -300	050818	Mn-Nitrat	5%	300°C	15 / 93	24 / 70	43 / 64	55 / 63
Mn _{10%} /SiO ₂ -300	050818	Mn-Nitrat	10%	300°C	30 / 87	48 / 76	69 / 73	83 / 67
Mn _{15%} /SiO ₂ -300	050818	Mn-Nitrat	15%	300°C	24 / 94	37 / 77	65 / 66	78 / 59

Ein Vergleich der Werte über alle Katalysatorvarianten zeigt, dass im niedrigen Temperaturbereich bei 120 °C der NO_x-Umsatz auf einem niedrigen Niveau ist und nur bei den Varianten Mn-Nitrat auf SiO₂-Träger mit großem PV bei 10 % oder 15 % Mn-Beladung Werte ≥ 30 % erreichen. Die Selektivität ist bei niedrigen Temperaturen am höchsten und erreicht die höchsten Werte für Mn-Beladungen bis 15 %. Bei höheren Temperaturen steigen für alle Varianten tendenziell die NO_x-Umsätze und die N₂-Selektivität verringert sich, wobei sich die Selektivität bei 200 °C und 250 °C auf einem vergleichbaren Niveau befinden.

Die Erhöhung der Mn-Beladung bis zu einem Wert von 15 Ma.-% führt zu einer Erhöhung des NO_x-Umsatzes bei einer N₂-Selektivität auf gleichbleibendem Niveau. Eine weitere Erhöhung der Mn-Beladung führt wiederum zu deutlich sinkenden Werten beim NO_x-Umsatz. Eine Ausnahme ist hier der Katalysator mit 30 % Mn-Beladung, der das Niveau der NO_x-Umsätze des mit 15 % beladenen Katalysators erreicht. Allerdings zeigt sich im Niedertemperaturbereich bei 120 °C und 150 °C eine deutlich verringerte N₂-Selektivität.

Durch Absenkung der Kalzinierungstemperatur von 400 °C auf 300 °C werden im unteren Temperaturbereich bei niedriger Mn-Beladung von 5 % sowohl NO_x-Umsatz als auch N₂-Selektivität leicht erhöht. Die mit 10 % und 15 % Mn und bei 300 °C kalzinierten Katalysatoren zeigen jedoch deutliche Nachteile beim NO_x-Umsatz und keine wesentlichen Vorteile im Hinblick auf die N₂-Selektivität. Somit kann die Verringerung der Kalzinierungstemperatur nur bei geringen Mn-Beladungen als sinnvoll eingestuft werden.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse kann sowohl Mn_{10%}/SiO₂-400 als auch Mn_{15%}/SiO₂-400 als geeignete Katalysatorvariante bewertet werden. Obwohl der mit 10 % Mn beladene Katalysator über den gesamten Temperaturbereich geringere NO_x-Umsätze erreicht, zeigt die geringere Beladung Vorteile bezüglich der N₂-Selektivität.

4. Diskussion der Ergebnisse

Zur Aufklärung der Ursachen der in Abschnitt 3 festgestellten Unterschiede bezüglich Umsatzleistungen und N₂-Selektivität in Abhängigkeit der jeweiligen Katalysatorvariante werden im Folgenden die Ergebnisse der Aktivitätsmessung und Katalysatorcharakterisierung abgeglichen. Dazu wird der Einfluss folgender Parameter auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften und damit auf die Aktivität und Selektivität des SCR-Katalysators diskutiert:

- Katalysatorvorläufer: Mn-Acetat vs. Mn-Nitrat
- Katalysatorträger: SiO₂ Großes PV vs. Kleines PV
- Katalysatorbeladung: Mn-Beladung 5 % - 30 %
- Kalzinierungstemperatur: 300 °C vs. 400 °C

4.1 Katalysatorvorläufer

Es konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von Mn-Nitrat als Vorläufer bei gleicher Mn-Beladung im Vergleich zu Mn-Acetat zu wesentlich höherer NO_x-Umsatzleistung führt. Dies deckt sich auch mit Ergebnissen von Gu et al. [112], welche einen höheren NO-Umsatz im Niedertemperaturbereich bis 180 °C für αMn-Nitrat im Vergleich zu αMn-Acetat feststellten.

Der Einsatz unterschiedlicher Vorläufer hat keinen signifikanten Einfluss auf die physikalische Oberflächenparameter wie BET-Oberfläche, Porenvolumen, mittlere Porengröße (siehe Tabelle 5) und die Porengrößenverteilung.

In der Thermogravimetrischen Analyse zeigen sich im Temperaturbereich zwischen 500 °C und 600 °C deutliche Unterschiede in Form einer wesentlich stärkeren Phasenumwandlung von MnO₂ zu Mn₂O₃ bei den mit dem Vorläufer Mn-Nitrat hergestellten Katalysatoren. Dieses Ergebnis wird von den H₂-TPR Untersuchungen unterstützt, da hier für den Vorläufer Mn-Nitrat ein ca. doppelt so hoher spezifischer H₂-Verbrauch beobachtet wurde als wie bei Mn-Acetat. Die erhöhte Redox-Fähigkeit kann mit einer guten SCR-Performance in Verbindung gebracht werden [174].

Die XRD-Analyse zeigt, dass sich auf der mit Mn-Nitrat hergestellten Katalysatorvariante bevorzugt MnO₂ als aktive Komponente auf der Oberfläche ausbildet, während bei Einsatz von Mangan-Acetat Mn₃O₄ Verbindungen auf der Katalysatoroberfläche vorhanden sind. Gu et al. haben mittels XRD-Analyse ebenfalls MnO₂ als aktive Phase auf den von ihnen mit Mn-Nitrat als Vorläufer auf einem mesoporösen Silikatträger hergestellten Katalysatoren identifiziert. Für Mn-Acetat auf SiO₂ wurde durch Gu et al. eine Mischung von Mn₂O₃ und MnO₂ festgestellt, wobei Mn₂O₃ die Hauptphase darstellt. Die Abweichung von den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen kann eventuell dadurch erklärt werden, dass Gu et al. andere Parameter bei der Kalzinierung angewendet haben wie eine höhere Temperatur von 450 °C sowie einen längeren Zeitraum von 6 Stunden. Gleichwohl kommen Gu et al. ebenfalls zu dem eindeutigen Ergebnis, dass Mn-Nitrat gegenüber Mn-Acetat der überlegene Vorläufer zur Herstellung von Niedertemperatur-SCR-Katalysatoren ist [112]. Fang et al. [153] haben mittels Imprägnierung MnO_x/TiO₂ Katalysatoren hergestellt und bei einer Temperatur von 500 °C unter Luftatmosphäre kalzinieren. Sie fanden bei Einsatz des Precursors Mn-Nitrat ebenfalls MnO₂ auf der Katalysatoroberfläche, während bei Mn-Acetat eine Mischphase aus Mn₃O₄

und Mn_2O_3 nachgewiesen wurde. Huang et al. [175] konnten für einen mit Mn-Acetat mittels Imprägnierung hergestellten 30 % Mn/ TiO_2 Katalysator eindeutig und ausschließlich Mn_3O_4 nachweisen. Dies stimmt mit den hier vorgestellten Ergebnissen überein.

Durch Kaptejin et al. [42] wurde nachgewiesen, dass MnO_2 die höchste SCR-Aktivität aufzeigt - gefolgt von Mn_5O_8 , Mn_2O_3 und Mn_3O_4 in dieser Reihenfolge. Gu et al. [112] haben als Ursache für die bessere SCR-Aktivität von $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$ die niedrigere Aktivierungsenergie für die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der Zersetzung von $-\text{NH}_2\text{NO}-$ und $-\text{NHNO}-$ identifiziert. Somit kann die höhere Katalysatoraktivität bei Einsatz des Vorläufers Mn-Nitrat damit erklärt werden, dass sich die aktivere Oxidationsstufe MnO_2 bildet. Weiterhin sind die mit der Scherrer-Gleichung berechneten mittleren Kristallitgrößen für Mn-Nitrat geringer als bei Mn-Acetat, was für Mn-Nitrat auf eine dispersere Verteilung und bessere Zugänglichkeit der aktiven Zentren schließen lässt und somit den NO_x -Umsatz begünstigt.

Auch wenn Mn-Acetat Vorteile beim Herstellungsprozess der Katalysatoren aufweist und zudem kostengünstiger ist, zeigen die Ergebnisse hier deutliche Vorteile beim Einsatz der Vorläufersubstanz Mn-Nitrat.

4.2 Katalysatorträger

Der eingesetzte SiO_2 -Katalysatorträger hat – relativ unabhängig vom eingesetzten Vorläufer der Aktivkomponente Mangan – einen großen Einfluss auf die physikalischen Oberflächeneigenschaften der untersuchten SCR-Katalysatoren. Bei Vergleich der beiden SiO_2 -Träger zeigt sich ein deutlicher Unterschied im Hinblick auf den Verlauf der Sorptionsisotherme, BET-Oberfläche, Porenvolumen, mittlere Porengrößen und Porengrößenverteilung. SiO_2 -Träger Typ 1 und die mit diesem Träger hergestellten Katalysatoren weisen eine größere BET-Oberfläche auf als Typ 2. SiO_2 -Trägertyp 2 und die mit selbigem Träger hergestellten Katalysatoren weisen wiederum ein wesentlich größeres Porenvolumen auf als Typ 1.

Bei der Sorptionsisotherme von Träger 1 wurde eine Hystereseschleife vom Typ H2(b) identifiziert, was auf miteinander verbundene Poren hinweist, deren Porenzentren nur über enge Porenhälsen erreichbar sind. Die mittlere Porengröße liegt für mit Trägertyp 1 hergestellten Katalysatoren bei ca. 6,3 nm, so dass je nach Porengröße sowohl eine Porenverstopfung (Poren > 6 nm) als auch Hohlraumbildung (Kavitation bei Poren < 6 nm) auftreten kann.

Dagegen weist Träger 2 eine klassische Hysterese vom Typ H1 auf, welches typisch für mesoporöse Materialien mit unabhängigen zylindrischen Poren ist. Somit ist bei mit Trägertyp 2 hergestellten Katalysatoren eine Porenverstopfung oder durch Kavitation induzierte Verdampfung bei der Desorption wenig wahrscheinlich, was vorteilhaft für die SCR-Aktivität ist. Die Vermutung der Existenz von verbundenen Poren wird durch die ermittelte Porengrößenverteilung bestätigt. Trägertyp 1 zeigt auch nach der Beschichtung eine zweiteilige Porenstruktur mit kleineren Poren, die vermutlich über eine Netzwerkstruktur mit den größeren Poren verbunden sind. Dagegen zeigt Trägertyp 2 nach Beschichtung eine gleichmäßige Porenstruktur im mesoporösen Bereich mit einer mittleren BJH-Porengröße von ca. 19,5 nm.

In Verbindung mit den Ergebnissen von XRD-Analyse und Umsatzmessung kann gezeigt werden, dass der SiO₂-Träger mit größerem Porenvolumen die Ausbildung kleinerer Kristallit-Partikel begünstigt und der Vorläufer Mn-Nitrat auf dem Trägertyp 2, welcher die kleinsten Metalloxidpartikel bildet, auch die größte Umsatzleistung erreicht.

Aus den Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass in Bezug auf den eingesetzten SiO₂-Träger nicht die BET-Oberfläche entscheidend ist für eine hohe Umsatzleistung, sondern eher ein großes Porenvolumen. Bei zu geringem Porenvolumen kommt es zur Ausbildung einer mehrteiligen Struktur von miteinander verbundenen kleineren und größeren Poren, deren Porezentren nur über enge Porenhälse erreichbar sind. Die sich daraus ergebenden Diffusionsprobleme können den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen, indem die Reaktanden nicht schnell genug von dem Fluid in die poröse Struktur und die interne Oberfläche des Katalysators transportiert werden. Gleiches gilt für die Diffusion der Reaktionsprodukte durch den Katalysatorträger zum externen Fluid aufgrund der oben beschriebenen Effekte einer auftretenden Porenverstopfung oder Kavitation.

Als Schlussfolgerung aus den Ergebnissen sollte bei der Herstellung SiO₂-geträgerter Katalysatoren vorrangig SiO₂ mit einer mittleren Porengröße von deutlich über 10 nm eingesetzt werden.

4.3 Mn-Beladung

Die Variante mit dem Vorläufer Mn-Nitrat und SiO₂-Träger mit größerem PV zeigte bei den Untersuchungen zu den Vorläufer- und Trägertypen mit Abstand über den gesamten Temperaturbereich den besseren NO_x-Umsatz (siehe Abbildung 32). Daher wurde diese Variante mit 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 % und 30 % Mangan beschichtet, um den Einfluss der Mn-Beladung auf die Katalysatoraktivität zu untersuchen.

In der Elementaranalyse (ICP-OES) wurden Abweichungen des gemessenen von dem rechnerisch angestrebten Wert der Mn-Beladung festgestellt (siehe Tabelle 4). Während bei geringeren Beladungen bis 15 % nur geringe Abweichungen auftraten, unterschreitet die tatsächliche die berechnete Mangan-Konzentration mit zunehmenden Mn-Konzentrationen immer stärker. Bei dem 30 % Mn-Katalysator wurden tatsächlich nur 25 % Mn-Gehalt nachgewiesen. Eine Wiederholungsmessung ergab für den gleichen Katalysator 27 % Mn-Gehalt. Die Abweichung ist vermutlich auf das eingesetzte Analyseverfahren zurückzuführen, welches eher für den Nachweis von Elementen in sehr geringen Konzentrationen konzipiert ist und mit zunehmender Konzentration einen größeren Messfehler aufweisen kann. Dennoch sollte bei der Interpretation der Messergebnisse berücksichtigt werden, dass geringe Abweichungen der Aktivität zwei unterschiedlicher Katalysatorvarianten auch aufgrund einer Abweichung der tatsächlichen von der berechneten Mn-Beladung auftreten können. Dies ist speziell dann der Fall, wenn Katalysatoren der darauffolgenden Konzentrationsstufe (z.B. 10 % und 15 % Mn) miteinander verglichen werden.

Die Erhöhung der Mn-Beladung führt bis zu einem Wert von 15 Ma.-% zu einer Erhöhung des NO_x-Umsatzes bei einer N₂-Selektivität auf gleichbleibendem Niveau. Eine weitere Erhöhung der Mn-Beladung führt zu einem deutlich geringeren NO_x-Umsatz. Ein möglicher Erklärungsansatz, warum bei Beladungserhöhung die Aktivität wieder abnehmen kann, ist, dass bei geringeren Beladungen eine gleichmäßige Verteilung von MnO_x-Spezies auf der Oberfläche erreicht wird und mit höherer

Beladung sich lokale Anhäufungen von Manganoxid („Bulk-MnO_x“) bilden. Eine weitere mögliche Ursache ist die Verstopfung von Poren mit aktiven Mn-Zentren einhergehend mit einer Abnahme der Katalysatoroberfläche, wie durch Li et al. für Mn/CeSiO_x beobachtet [176]. Eine Ausnahme ist der Katalysator mit 30 % Mn-Beladung, der das Niveau der NO_x-Umsätze des mit 15 % beladenen Katalysators erreicht. Allerdings zeigt sich im Niedertemperaturbereich bei 120 °C und 150 °C eine deutlich verringerte N₂-Selektivität, so dass eine Beladung mit 15 % Mn nicht zuletzt auch aufgrund des geringeren Bedarfes an aktiver Komponente als die vorteilhaftere Variante eingestuft wird.

Im Gegensatz zu diesem Ergebnis zeigt die TGA eine Zunahme der Peakfläche bis 20 % Mn-Beladung und in der H₂-TPR nimmt die Redoxfähigkeit bis 25 % Mn-Beladung zu. Die Abweichungen in der TGA könnten als Ursache die Wirksamkeit von einem limitierenden Faktor darstellen, bspw. dass die verstärkt aufgebrauchte Masse an Mangan nicht oberflächenverfügbar ist oder einer weniger gleichmäßigen Verteilung des Manganoxids auf der Trägeroberfläche.

In Bezug auf die Abweichungen bei der H₂-TPR wird vermutet, dass die unterschiedlichen Eigenschaften bzw. das unterschiedliche Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Wasserstoff und Ammoniak eine Rolle spielen kann. Zur Aufklärung werden die Ergebnisse der durchgeführten NH₃-TPD-Messungen betrachtet. Bei der NH₃-TPD wird zumindest für 20 % Mn-Beladung eine Abnahme der insgesamt sorbierten NH₃-Menge beobachtet. Bei 25 % und 30 % Mn-Beladung wird jedoch wiederum ein leichter Anstieg der NH₃-Sorptionsmenge gegenüber 15 % Mn beobachtet. Im Vergleich zur H₂-TPR konnte jedoch anhand der NH₃-TPD gezeigt werden, dass die geringsten Temperaturen des Maximums von Peak 1 und Peak 2 bei 15 % Mn-Beladung erreicht werden. Lediglich der dritte Peak erreicht bei 20 % Beladung die geringsten Temperaturen. Allerdings liegen die Temperaturen des dritten Peaks für die verschiedenen Mn-Beladungen in einem Bereich von 530 - 560 °C, welcher für die Niedertemperatur-SCR weniger relevant ist. Bis 15 % Mn-Gehalt steigt mit Erhöhung der Mn-Beladung die desorbierte NH₃-Menge im Temperaturbereich unterhalb von 200 °C an (Peak 1 siehe Abbildung 28). Auf der Oberfläche der mit Mn-Nitrat hergestellten Katalysatoren wurde mittels der XRD-Analysen MnO₂ identifiziert. Die SCR-Reaktion folgt bei Vorhandensein von MnO₂ dem E-R-Mechanismus [111], wobei NH₃ auf der Oberfläche adsorbiert wird und mit NO_x aus der Gasphase reagiert. Entsprechend ist eine hohe SCR-Aktivität der synthetisierten MnO₂/SiO₂ Katalysatoren maßgeblich von der Fähigkeit der Adsorption bzw. Desorption von NH₃ im unteren Temperaturbereich abhängig. Der mit 15 % Mn beladene Katalysator konnte die größte Menge NH₃ im untersuchten Temperaturbereich bis 250 °C abgeben, wodurch der höchste NO_x-Umsatz erreicht wurde. Bei höherer Mn-Beladung kann zwar tendenziell auch mehr oder zumindest in etwa gleich viel NH₃ desorbiert werden wie bei 15 % Beladung, allerdings wird ein großer Anteil des NH₃ erst bei höheren Temperaturen abgegeben, so dass die Erhöhung der Beladung nur zu einer Erhöhung der SCR-Aktivität im oberen Temperaturbereich führt. Die Daten der NH₃-TPD legen zudem nahe, dass bei 25 % bzw. 30 % Mn-Beladung ein Maximum an möglicher NH₃-Aufnahme erreicht wird, wobei sich bei der temperaturprogrammierten NH₃-Desorption der Hauptanteil der desorbierten NH₃-Menge mit steigender Mn-Beladung weiter in den höheren Temperaturbereich verschiebt. Der im Temperaturbereich bis 250 °C beobachtete hohe NO_x-Umsatz für 15 % Mn-Beladung kann dementsprechend maßgeblich auf die günstigen Oberflächeneigenschaften in Bezug auf die Adsorption und Desorption von NH₃ zurückgeführt werden.

Durch Gu et al. [112] wurde ebenfalls der Einfluss der Mn-Beladung eines mesoporösen SiO₂-Trägers untersucht, wobei Beladungen von 20 %, 30 %, 40 % und 50 % Mn (Nitrat) verglichen wurden. Der höchste NO-Umsatz wurde mit einer Mn-Beladung von 40 Ma.-% erreicht. Obwohl dieselbe Vorläufersubstanz Mn(NO₃)₂ · 4 H₂O und ebenfalls Imprägnierung als Syntheseverfahren eingesetzt wurden, sind die Ergebnisse nicht direkt vergleichbar, da andere Parameter bei der Trocknung und Kalzinierung angewendet wurden und zudem der eingesetzte SiO₂-Träger andere Eigenschaften aufweist. Allerdings zeigen die Ergebnisse ebenfalls, dass die SCR-Aktivität ab einer bestimmten Mn-Beladung wieder abnimmt, was die vorgestellten Ergebnisse generell bestätigt. Mit steigendem Mn-Anteil wurde von Gu et al. in der XRD-Analyse eine abnehmende Intensität des zu dem SiO₂ β-Cristobalit gehörenden Reflexes bei 2θ = 22° beobachtet, was als Nachweis einer hochdispersen Verteilung von MnO₂ auf der amorphen SiO₂-Oberfläche interpretiert wird [112]. Entsprechend scheint die Dispersion der MnO₂-Spezies ein Maximum zu erreichen und bei höheren Mn-Beladungen die für die Reaktionspartner zugängliche Oberfläche wieder zu verkleinern. Die festgestellte Abnahme der BET-Oberfläche und des Porenvolumens mit steigender Mn-Beladung (Tabelle 5) gibt einen Hinweis darauf, dass dies auch bei den hier untersuchten MnO_x/SiO₂-Katalysatoren der Fall ist.

Durch Liang et al. [177] konnte eine Erhöhung der N₂-Selektivität durch das Aufbringen von MnO_x auf einen SiO₂-Träger beobachtet werden. Mit steigendem SiO₂-Anteil bzw. sinkender Mn-Beladung verringerte sich zwar der NO-Umsatz aber es erhöht sich gleichzeitig die N₂-Selektivität. Dieser Trend konnte bei den hier vorgestellten Untersuchungen ebenfalls für Temperaturen > 150°C beobachtet werden. Entsprechend sollte zur Erhöhung der N₂-Selektivität bei einem MnO_x/SiO₂-Katalysator immer eine möglichst geringe Mn-Beladung gewählt werden, welche jedoch gleichzeitig noch ausreichend DeNO_x-Aktivität zeigt. Der Vergleich von 10% und 15% Mn-Beladung zeigte im unteren Temperaturbereich ähnliche NO_x-Umsätze und N₂-Selektivitäten. Ab einer Temperatur von ca. 150°C nimmt jedoch die N₂-Selektivität mit erhöhter Mn-Beladung deutlich ab (siehe Tabelle 11). Daher sollten hier zur Optimierung des Katalysators ausführliche Untersuchungen zu Konzentrationsstufen zw. 10 % und 15 % Mn-Gehalt (z. B. in 1-Prozentschritten von 10 - 15 %) durchgeführt werden, um gleichzeitig möglichst hohe Werte für den NO_x-Umsatz und die N₂-Selektivität erzielen zu können.

4.4 Kalzinierungstemperatur

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Verringerung der Kalzinierungstemperatur von 400°C auf 300°C bei 5 % Mn-Beladung den NO_x-Umsatz und die N₂-Selektivität leicht erhöht. Die mit 10 % und 15 % Mangan beladenen und bei 300°C kalzinierten Katalysatoren zeigen jedoch deutliche Nachteile beim NO_x-Umsatz und keine wesentlichen Vorteile im Hinblick auf die N₂-Selektivität. Somit kann die Verringerung der Kalzinierungstemperatur nur bei geringen Mn-Beladungen als sinnvoll eingestuft werden.

Ein Vergleich der Oberflächenstruktur von bei 300°C und 400°C kalzinierten Katalysatoren mit gleicher Mn-Beladung zeigt kaum Unterschiede bei der BET-Oberfläche. Allerdings wird bei dem mit 5 % Mn beladenen Katalysator mit 300°C Kalzinierungstemperatur ein größeres PV erreicht als bei 400°C (1,56 vs. 1,46 cm³/g). Dies könnte eine mögliche Erklärung für die bessere Performance

sein, da das größere PV eine bessere Zugänglichkeit zur aktiven Oberfläche ermöglicht. Allerdings zeigte die Verringerung der Kalzinierungstemperatur von 400 °C auf 300 °C im Hinblick auf die Porengrößenverteilung und die mittlere Porengröße wiederum keine Unterschiede.

Während die TGA-Messungen kaum Unterschiede zeigten, wurden bei den H₂-TPR-Messungen deutliche Unterschiede zwischen 300 °C und 400 °C Kalzinierungstemperatur festgestellt. Bei gleicher Mn-Beladung von 5 % und 10 % wird bei 300 °C Kalzinierungstemperatur eine größere Peakfläche und höherer spezifischer H₂-Verbrauch erreicht. Bei 15 % Mn-Beladung zeigt dagegen der bei 400 °C kalzinierte Katalysator eine bessere Redox-Fähigkeit (Abbildung 24). Warum der NO_x-Umsatz bei 10 % Mn-Beladung durch eine Verringerung der Kalzinierungstemperatur auf 300 °C nicht erhöht, sondern eher noch verringert wurde, kann anhand der NH₃-TPD Daten erklärt werden. Der bei 300 °C kalzinierte 10 % Mn-Katalysator kann zwar insgesamt mehr NH₃ desorbieren, dies geschieht jedoch vorrangig im Temperaturbereich oberhalb von 400 °C. Im Temperaturbereich bis 250 °C unterscheiden sich die abgegebenen NH₃-Mengen dagegen kaum. Für 15 % Mn-Beladung ist sowohl anhand der H₂-TPR- als auch der NH₃-TPD-Daten ein deutlicher Vorteil für die Kalzinierung bei 400 °C erkennbar, da im unteren Temperaturbereich die Peakflächen höher und die Peaktemperaturen niedriger sind als bei 300 °C Kalzinierung.

Eine ähnliche Untersuchung zum Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die SCR-Aktivität von Mn-Fe/SiO₂ kommt zu dem Ergebnis, dass 400 °C die beste Kalzinierungstemperatur ist [78]. Allerdings wurden nur Kalzinierungstemperaturen größer als 400 °C vergleichend untersucht, so dass daraus zunächst nur abgeleitet werden kann, dass die Kalzinierungstemperatur nicht höher als 400 °C sein sollte. Die hier vorgestellten Ergebnisse weisen jedoch darauf hin, dass eine geringere Kalzinierungstemperatur als 400 °C nicht zwingend zu einer besseren SCR-Aktivität führt.

Lee et al. [152] haben für mit Mn-Nitrat hergestellte Mn/TiO₂-Katalysatoren bei Erhöhung der Kalzinierungstemperatur zwischen 300 °C und 700 °C eine Verringerung von BET-Oberfläche und Porenvolumen bei gleichzeitiger Vergrößerung der mittleren Porengröße festgestellt. Ergebnisse von H₂-TPR- und XRD-Messungen haben gezeigt, dass bis 500 °C Kalzinierungstemperatur Mangan hauptsächlich in der Oxidationsstufe Mn⁴⁺ (MnO₂) und bei Kalzinierungstemperaturen von 600 °C und 700 °C in der Oxidationsstufe Mn³⁺ (Mn₂O₃) vorliegt. Bei der niedrigsten Kalzinierungstemperatur wurden die höchsten NO_x-Umsätze gemessen. Da die Reduktion von MnO₂ zu Mn₂O₃ bereits ab ca. 300 °C beginnt, wurde von Lee et al. geschlossen, dass die Kalzinierungstemperaturen nicht sehr stark über diesem Wert liegen sollten. In Verbindung mit dem Ergebnis aus dieser Arbeit, dass eine Kalzinierungstemperatur von 400 °C Vorteile gegenüber 300 °C bringt, sollte die optimale Kalzinierungstemperatur für Mn/SiO₂ zwischen 300 °C und 400 °C liegen.

5. Zusammenfassung und Empfehlungen

Im Folgenden werden die in Abschnitt 1.4 formulierten Fragestellungen beantwortet und die aus den vorgestellten Ergebnissen ableitbaren Empfehlungen für die Herstellung von Niedertemperatur-SCR-Katalysatoren auf Basis der Aktivkomponenten Mangan und dem Katalysatorträger Siliziumdioxid zusammengefasst.

1. Welche Oxidationsstufen von Mangan entstehen bei der Synthese von $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$?

Als Vorläufersubstanz sollte Mangannitrat eingesetzt werden, da es zur Ausbildung von MnO_2 auf der Trägeroberfläche neigt, welches im Hinblick auf den NO_x -Umsatz die wirksamste Oxidationsstufe von Mangan ist. Da bei Vorhandensein von MnO_2 der E-R-Mechanismus überwiegt, bei dem auf der Katalysatoroberfläche adsorbiertes NH_3 mit $\text{NO}_{(x)}$ aus der Gasphase reagiert, kommt der Sorptionsfähigkeit von NH_3 eine entscheidende Rolle im Hinblick auf die Optimierung der SCR-Aktivität zu.

Bei Einsatz von Mn-Acetat als Katalysatorvorläufer entsteht Mn_3O_4 . Gu et al. [112] kommen dagegen zu dem Ergebnis, dass sich bei Mn-Acetat auf SiO_2 eine Mischphase aus Mn_2O_3 und MnO_2 bildet. In der Literatur wurde bisher nur bei einem mit Mn-Acetat auf einem TiO_2 -Träger hergestellten Katalysator ebenfalls ausschließlich die Oxidationsstufe Mn_3O_4 identifiziert [175].

2. Welche Mn-Beladung und welche Kalzinierungstemperaturen sind optimal für die Herstellung von im Niedertemperaturbereich möglichst aktiven $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren?

Das im Rahmen der Arbeit eingesetzte Syntheseverfahren der Nassimprägnierung hat sich als geeignet herausgestellt und ist zudem mit einem relativ geringen zeitlichen, materiellen und energetischen Aufwand zu realisieren. Es konnte gezeigt werden, dass eine Verringerung der Kalzinierungstemperatur von 400°C auf 300°C nur bei niedriger Mn-Beladung von 5 % ein höherer NO_x -Umsatz mit 300°C Kalzinierungstemperatur erreicht wird. Entsprechend könnte eine Verringerung der Kalzinierungstemperatur auf beispielsweise 350°C noch Verbesserungspotenzial auch für höhere Mn-Beladungen bergen. Im Sinne einer kosteneffizienten und klimafreundlichen Katalysatorherstellung sollten Temperatur und Kalzinierungsdauer möglichst gering sein. Auf Grundlage der durchgeführten Untersuchungen hat sich eine Mangan-Beladung von 15 Ma.-% als optimal in Bezug auf die Umsatzleistung herausgestellt.

Bei 15 % Mn-Beladung wird im Temperaturbereich bis 250°C die größte Menge NH_3 auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Gleichzeitig erreichen in der NH_3 -TPD die Temperaturen von Peak 1 und Peak 2 ihr Minimum bei einer Beladung von 15 % Mn, was vorteilhaft im Hinblick auf die angestrebte SCR-Aktivität im Niedertemperaturbereich ist. Da bei 10 % und 15 % Mn-Beladung im unteren Temperaturbereich ähnliche NO_x -Umsätze und N_2 -Selektivitäten erzielt wurden und die N_2 -Selektivität bei höherer Mn-Beladung im oberen Temperaturbereich sogar abnimmt, sind hier feinere Abstufungen zum Finden einer optimalen Mn-Beladung im Bereich 10 bis 15 Ma.-% notwendig. Wobei immer sowohl NO_x -Umsatz als auch die N_2 -Selektivität als Bewertungskriterium angesetzt werden sollte.

3. Welchen Einfluss haben die Eigenschaften eines SiO₂-Trägers bei der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden mit MnO_x/SiO₂ im Niedertemperaturbereich?

Obwohl eine hohe Oberfläche generell eine wichtige Eigenschaft eines geeigneten SiO₂-Trägers ist, spielt das Porenvolumen und die Porenstruktur des eingesetzten SiO₂ eine entscheidende Rolle im Hinblick auf die erreichbare SCR-Aktivität. Das eingesetzte SiO₂ sollte möglichst über eine gleichmäßige Porenstruktur im mesoporösen Bereich verfügen, um die Ausbildung von zweiteiligen Porenstrukturen mit verbundenen Poren und die damit vorhandenen Probleme bei der Adsorption und Desorption zu vermeiden. Die mittlere Porengröße sollte zudem einen möglichst hohen Wert (> 10 nm) aufweisen, um eine Verzögerung der Desorption durch Porenverstopfung oder Kavitation zu vermeiden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Eigenschaften des SiO₂-Trägers einen wesentlichen Einfluss auf die Katalysatoraktivität haben und das je nach Trägertyp bei Einsatz identischer Vorläufersubstanzen andere Ergebnisse im Hinblick auf NO_x-Umsatz, N₂-Selektivität und die optimale Mn-Beladung erreicht werden.

Die mit den hergestellten Katalysatoren erreichten NO_x-Umsätze sind vielversprechend und wurden in einem feuchten Synthesegas erreicht, welches der Zusammensetzung eines Abgases aus einer realen Feuerung nahekommt. Allerdings wurden bisher noch keine ausreichenden N₂-Selektivitäten in Zusammenhang mit einem hohen NO_x-Umsatz erreicht. Hier sind weitere Modifikationen und Untersuchungen notwendig. Außerdem stehen noch Untersuchungen zur Toleranz der Katalysatoren gegenüber SO₂ und H₂O aus. Zumindest wurde gezeigt, dass die hergestellten SCR-Katalysatoren einen Wassergehalt von 5 Vol.-% tolerieren.

In Abschnitt 2.2.2 werden Möglichkeiten zur Verbesserung der Selektivität und Niedertemperaturaktivität durch Dotierung mit verschiedenen Metalloxiden dargestellt. Abschnitt 2.4 enthält den derzeitigen Stand der Wissenschaft zu den Möglichkeiten einer Vermeidung der Desaktivierung von SCR-Niedertemperatur-Katalysatoren. Anhand der vorhandenen Erkenntnisse werden folgende Maßnahmen zur Erhöhung der Aktivität, N₂-Selektivität und SO₂-Toleranz vorgeschlagen.

5.1 Dotierung von MnO_x mit weiteren Metalloxiden

Durch die Dotierung von MnO_x mit unterschiedlichen Metalloxiden können die Eigenschaften des Katalysators und damit die Katalysatorleistung verbessert werden. Beispielsweise kann die Erhöhung der SO₂-Toleranz von Mn-basierten Katalysatoren durch die Zugabe von Ce, Co, Cu, Fe, Cr, Ni und W erreicht werden (siehe Tabelle 3).

Es existieren Untersuchungen, welche die Wirksamkeit einer Dotierung von MnO₂ mit CeO₂ oder CoO₃ im Hinblick auf die Verbesserung der Umsatzleistung und N₂-Selektivität zeigen [45][46][59]. Kobalt und Cer sind jedoch seltene Erden und werden hier aufgrund des hohen Preises ausgeschlossen bzw. nicht empfohlen.

Die Anwesenheit von Kupferoxid in einem Mn/TiO₂ Katalysator erhöht den NO-Umsatz und die Toleranz gegenüber SO₂ und H₂O [21]. Da Kupfer relativ preiswert und ausreichend auf dem Weltmarkt verfügbar ist, sollte der Effekt einer Kombination von MnO_x und CuO auch für SiO₂-geträgerte Katalysatoren untersucht werden.

Die Herstellung von Mischoxidkatalysatoren (z. B.: Mn+Cu, Mn+Fe) ist eine mögliche Maßnahme zur Unterdrückung der N₂O-Bildung bzw. Verbesserung der N₂-Selektivität [154].

In einer neueren Untersuchung wurde eine Erhöhung der N₂-Selektivität und der SO₂-Toleranz durch Zugabe von Nickel zu einem MnO_x/Al₂O₃ beobachtet [178]. Wolfram beeinflusst die Oxidationsstufe von Mangan und kann ebenfalls zur Erhöhung der SO₂-Toleranz beitragen [52]. Generell sind Nickel und Wolfram daher als Zusatzstoff bei der Herstellung von Mn-basierten SCR-Niedertemperaturkatalysatoren interessant. Nickel und Wolfram sind momentan relativ preiswert, aber aufgrund hoher Nachfrage in der Metallindustrie stark schwankenden bzw. steigenden Preisen unterworfen. Zudem befindet sich der mit Abstand größte Anteil der Wolfram-Vorkommen in China, welches den Export von Wolfram bereits eingeschränkt hat. Die größten Fördermengen von Nickel weisen die Länder Indonesien, Philippinen und die Russische Föderation auf. Eine Rohstoffrisikobewertung der Deutschen Rohstoffagentur kommt zu der Einschätzung, dass es vor allem mit dem Hochlauf der Elektromobilität weltweit zu einer verstärkten Nickelnachfrage kommen wird und auch in Deutschland der Nickelbedarf steigt [179]. Zudem werden Nickelverbindungen nach der CLP-Verordnung als krebserzeugend der Kategorie 1A eingestuft [180]. Vor diesem Hintergrund würden beide Rohstoffe als Additiv zur Katalysatorherstellung nur in Frage kommen, wenn es keine ausreichend verfügbaren Alternativen gäbe, welche preiswerter bzw. weniger gesundheitsbedenklich sind.

Ein geringer Preis, eine hohe Verfügbarkeit und geringe Toxizität sind bei den Rohstoffen Eisen und Chrom gegeben. Eisenoxide (FeO_x) verbessern verschiedene Katalysatoreigenschaften von MnO_x und damit die NO_x-Umsatzleistung und die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und Schwefel [47–49] [130]. Für einen auf mesoporösem Siliziumdioxid aufgebrachtten Fe-Mn Katalysator wurden die besten Ergebnisse mit einem Verhältnis Mn/Fe = 1 und einer Mn-Fe-Beladung von 30 % erreicht [78]. Chrom kann ebenfalls die NO_x-Umsatzleistung und SO₂-Toleranz durch Bildung von Cr/Mn-Paaren mit hohem Redoxpotential verbessern [136][137].

Von den vorgestellten Elementen ist Fe das mit Abstand kostengünstigste und zudem auch relativ unbedenklich für die Umwelt. Kobalt und Kupfer sind relativ teuer und deren Nachfrage wird in Zukunft im Rahmen der Batterieproduktion noch weiter ansteigen. Zudem ist der Abbau von Cu und Co mit erheblichen Umweltbelastungen sowie sozialen Problemen verbunden. Daher wird hier vorrangig der Einsatz von Eisenoxid empfohlen. Untersuchungen zum Mischungsverhältnis von Fe und Mn kommen zu dem Ergebnis, dass in Bezug auf eine hohe SCR-Aktivität ein Verhältnis von Mn:Fe zwischen 1:1 [78] und 1:3 [181] optimal ist.

5.2 Trägermodifizierung

Durch die Auswahl bzw. die Modifizierung des eingesetzten Trägermaterials kann die Aktivität und Widerstandsfähigkeit von Mn-Katalysatoren verbessert werden. Eine neuere Untersuchung zeigt, dass das Aufbringen von MnO_x auf einen SiO₂-Träger mittels Co-Fällung zu einer signifikanten Erhöhung der N₂-Selektivität und SO₂-Resistenz führt [177].

Bei einem direkten Vergleich von 20 Ma-% MnO_x auf den Katalysatorträgern TiO₂ und SiO₂ zeigt TiO₂ insgesamt bessere Eigenschaften. Mit SiO₂ als Träger wird zwar in etwa die gleiche NO-Minderung erreicht, aber die N₂-Selektivität ist wesentlich geringer [76]. Entsprechend könnte die

Zugabe von TiO_2 bzw. ein mit MnO_x beschichteter Mischträger aus SiO_2 und TiO_2 evtl. zu einer Erhöhung der N_2 -Selektivität führen.

Ein Vergleich der Träger SiO_2 , Al_2O_3 und TiO_2 zeigt, dass MnO_2 aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche am besten auf dem SiO_2 -Träger verteilt war, während TiO_2 die stärkste Interaktion mit MnO_2 aufwies, wodurch NH_3 -aktive Zentren von Mn-Zentren zu Ti-Zentren verschoben wurden, was wiederum zu weniger N_2O -Bildung bzw. einer erhöhten N_2 -Selektivität führte.

5.3 Oxidationsstufen des Mangans

Eine Ursache für die hohe Umsatzleistung von $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$ ist, dass NH_3 leichter auf der Oberfläche adsorbiert und die SCR-Reaktion dem E-R-Mechanismus folgt. Dagegen adsorbiert NO besser auf der Oberfläche von $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, wobei die weiteren SCR-Reaktionen dem L-H-Mechanismus folgen. Im Vergleich zwischen MnO_2 und Mn_2O_3 sind die Unterschiede der Adsorptionsenergie von NH_3 wesentlich größer als die von NO [111]. Dies und das Vorhandensein des E-R-Mechanismus erklärt den wesentlich höheren NO -Umsatz von $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$. In [42] wurde wiederum gezeigt, dass durch Mn_2O_3 auf der Oberfläche die beste N_2 -Selektivität erreicht werden kann. Yang et al. [182] zeigten, dass MnO_2 im Vergleich zu Mn_2O_3 und Mn_3O_4 sowohl einen höheren NO -Umsatz als auch eine stärkere N_2O -Bildung im unteren Temperaturbereich verursacht. Die Bildung von N_2O erfolgt hauptsächlich über die direkte Reaktion von NH_3 und NO über einen E-R-Mechanismus [39]. Die TGA hat gezeigt, dass sich bei den mit Mn-Nitrat hergestellten Katalysatoren eine TG-Stufe zwischen 500 und 550 °C ausbildet, welche die Umwandlung von MnO_2 zu Mn_2O_3 darstellt. Aus diesen Erkenntnissen kann ein weiterer Ansatz zur Erhöhung der N_2 -Selektivität abgeleitet werden. Die gezielte Bildung einer Mischphase $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$, da MnO_2 über die Adsorption von NH_3 einen hohen NO_x -Umsatz gewährleistet, während der Mn_2O_3 -Anteil zur Erhöhung der N_2 -Selektivität beiträgt. Dies könnte bei den untersuchten Katalysatoren durch eine Erhöhung der Kalzinierungstemperaturen auf den Temperaturbereich 500 bis 550 °C gelingen. Allerdings gehen in der Regel höhere Kalzinierungstemperaturen auch mit einem Verlust an Katalysatoroberfläche einher und Mn_2O_3 zeigt eine geringere SCR-Aktivität wie MnO_2 [152]. Somit kann die Erhöhung der N_2 -Selektivität mit einer Verringerung der SCR-Aktivität einhergehen.

5.4 Mn-Gehalt

Eine bereits in Abschnitt 5.3 erwähnte Möglichkeit zur Erhöhung der N_2 -Selektivität ist die Optimierung des Mn-Gehaltes, da eine Verringerung des Mn-Gehaltes zwar mit einer geringen Katalysatoraktivität einhergeht, aber tendenziell die N_2 -Selektivität vor allem im Temperaturbereich oberhalb 150 °C erhöht werden kann. Der Zusammenhang wurde bereits in [154] für $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ beobachtet, da die N_2 -Selektivität bei Mn-Beladung > 20% deutlich abnahm.

Neben der Verbesserung der N_2 -Selektivität kann die Optimierung des Mn-Gehaltes durchaus auch zu einer Erhöhung des NO_x -Umsatzes beitragen. Anhand der Ergebnisse kann vermutet werden, dass sich im Konzentrationsbereich zwischen 10 und 15 Ma.-% Mn eine Verbesserung ergeben könnte.

5.5 Empfehlungen zur Optimierung von $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren

Auf Grundlage der vorgestellten Ergebnisse und den bisher aus der Literatur bekannten Erkenntnissen werden folgende weitere Untersuchungen zur Verbesserung von $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ -SCR-Niedertemperaturkatalysatoren empfohlen:

- ✧ Aufgrund von Vorteilen in Bezug auf Preis und Verfügbarkeit wird hier eine Dotierung von $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ mit Fe, Cu oder Cr vorgeschlagen, um die Umsatzleistung, die N_2 -Selektivität und die Widerstandsfähigkeit gegenüber Wasser und Schwefeloxiden im Abgas zu erhöhen. Auch eine Kombination von drei Metallen wie z. B. Mn + Fe + Cr ist denkbar, da bereits mehrfach gezeigt wurde, dass eine dritte aktive Komponente nochmals positive Effekte auf die Katalysatorleistung haben kann [45, 52, 183].
- ✧ Die Suche nach einem geeigneten SiO_2 -Träger bzw. die Herstellung eines SiO_2 - TiO_2 -Mischträgers zur Erhöhung von N_2 -Selektivität und SCR-Aktivität stellt einen möglichen Schritt zur Optimierung der SCR-Katalysatoren dar.
- ✧ Der Optimierung der Mn-Beladung kommt eine besonders wichtige Rolle zu, da hiermit gleichzeitig Umsatz, Selektivität und Kosten des SCR-Katalysators beeinflusst werden. Entsprechend sollte es das Ziel sein, die kleinstmögliche Mn-Beladung herausfinden, bei der noch ausreichend NO_x -Umsatz erreicht und gleichzeitig eine N_2O -Bildung verhindert wird. Der interessante Konzentrationsbereich liegt hier zwischen 5 und 15 Ma.-% Mangan.
- ✧ Nicht zuletzt kann durch die gezielte Bildung einer Mischphase $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ mittels moderater Erhöhung der Kalzinierungstemperaturen das Ziel einer erhöhten N_2 -Selektivität erreicht werden. Hierbei sollte nach Möglichkeit eine Variation des Verhältnisses von MnO_2 zu Mn_2O_3 stattfinden, um den bestmöglichen Kompromiss aus NO_x -Umsatz und N_2 -Selektivität zu erreichen.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vereinfachtes Schema der Gesundheitseffekte von Stickoxiden und deren Folgesubstanzen [Eigene Darstellung]	1
Abbildung 2: Verschiedene Möglichkeiten der Klassifizierung von SCR-Katalysatoren (Eigene Darstellung nach [15, 27])	10
Abbildung 3: Vorgehensweise beim systematischen Katalysatorscreening	34
Abbildung 4: Sorptionsisothermen der beiden SiO ₂ -Trägertypen	38
Abbildung 5: Sorptionsisotherme für 10 % Manganbeladung in Abhängigkeit vom Manganvorläufer und SiO ₂ -Träger	39
Abbildung 6: Sorptionsisotherme von mit 10% Mn-Nitrat auf verschiedenen SiO ₂ -Trägern hergestellten Katalysatoren	40
Abbildung 7: BET-Oberfläche und Porenvolumen in Abhängigkeit der Mn-Beladung	41
Abbildung 8: Porengrößenverteilung der beiden SiO ₂ -Trägertypen	42
Abbildung 9: Porengrößenverteilung mit und ohne Beschichtung für Trägertyp 1 (oben) und Trägertyp 2	43
Abbildung 10: Porengrößenverteilung der mit 10% Mn-Nitrat auf verschiedenen SiO ₂ -Trägern hergestellten Katalysatoren	43
Abbildung 11: Diffraktogramm der Katalysatorproben mit 10 % Mn-Beladung	45
Abbildung 12: Diffraktogramm der Katalysatorproben mit 10 % Mn-Beladung und Cristobalit (SiO ₂)	47
Abbildung 13: Abgleich der Diffraktogramm von Mn-Nitrat mit Pyrolysite (MnO ₂)	48
Abbildung 14: Abgleich der Diffraktogramm von Mn-Nitrat mit Beta-MnO ₂	48
Abbildung 15: Abgleich der Diffraktogramm von Mn-Acetat mit Hausmannite (Mn ₃ O ₄)	49
Abbildung 16: Vergleich der Masseverluste der mit 10 % Mn beladenen Katalysatoren hergestellt mit unterschiedlichen Mangan-Vorläufersubstanzen und auf verschiedenen SiO ₂ -Trägertypen	51
Abbildung 17: Vergleich der DSC-Kurven der mit 10 % Mn beladenen Katalysatoren hergestellt mit unterschiedlichen Mangan-Vorläufersubstanzen und auf verschiedenen SiO ₂ -Trägertypen	51
Abbildung 18: Vergleich der Masseverluste der mit Mn-Nitrat auf SiO ₂ Typ 2 hergestellten Katalysatoren mit unterschiedlicher Manganbeladung	52
Abbildung 19: Vergleich der DSC-Kurven der mit Mn-Nitrat auf SiO ₂ Typ 2 hergestellten Katalysatoren mit unterschiedlicher Manganbeladung	53
Abbildung 20: H ₂ -TPR Kurvenverläufe der mit 10% Mn beladenen Katalysatoren hergestellt mit unterschiedlichen Mangan-Vorläufersubstanzen und auf verschiedenen SiO ₂ -Trägertypen	55
Abbildung 21: H ₂ -TPR Kurvenverläufe für unterschiedliche Mn-Beladung (Mn-Nitrat auf Trägertyp 2, 400 °C Kalzinierung)	56
Abbildung 22: H ₂ -TPR Peak-Temperaturen (links) und spez. H ₂ -Reduktion bei unterschiedlicher Mn-Beladung (rechts) für mit Mn-Nitrat auf Trägertyp 2 hergestellte Katalysatoren	57
Abbildung 23: H ₂ -TPR Kurvenverläufe für unterschiedliche Kalzinierungstemperaturen (Mn-Nitrat auf Trägertyp 2)	58
Abbildung 24: Peak 1-Temperatur (links) und spez. H ₂ -Reduktion (rechts) bei unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen	58
Abbildung 25: NH ₃ -TPD Profile der mit 10 % Mn beladenen Katalysatoren hergestellt mit unterschiedlichen Mangan-Vorläufersubstanzen und auf verschiedenen SiO ₂ -Trägertypen	60
Abbildung 26: NH ₃ -TPD Profile für unterschiedliche Mn-Beladung (Mn-Nitrat/Trägertyp 2)	61
Abbildung 27: Peak-Temperaturen (links) und NH ₃ -TPD Peakflächen gesamt (rechts) für unterschiedliche Mn-Beladung	61
Abbildung 28: Temperaturen und NH ₃ -TPD Fläche Peak 1 (oben) und Peak 2 (unten) für unterschiedliche Mn-Beladung	61
Abbildung 29: NH ₃ -TPD Profile für unterschiedliche Kalzinierungstemperaturen (Mn-Nitrat auf Trägertyp 2)	63

Abbildung 30: Peak 1-Temperatur und NH ₃ -TPD Peakfläche für unterschiedliche Kalzinierungstemperaturen	63
Abbildung 31: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Bestimmung der Katalysatoraktivität [Eigene Darstellung]	64
Abbildung 32: Vergleich des NO _x -Umsatzes bei Einsatz verschiedener Mn-Vorläufer und SiO ₂ -Trägermaterialien	68
Abbildung 33: NO _x -Umsatzkurven bei unterschiedlicher Mn-Beladung	68
Abbildung 34: N ₂ O-Konzentration bei unterschiedlicher Mn-Beladung.....	69
Abbildung 35: N ₂ -Selektivität bei unterschiedlicher Mn-Beladung	70
Abbildung 36: N ₂ -Ausbeute bei unterschiedlicher Mn-Beladung	70
Abbildung 37: NO _x -Umsatzkurven und N ₂ -Selektivität bei unterschiedlicher Kalzinierungstemperatur	71
Abbildung 38: N ₂ -Ausbeute bei unterschiedlicher Kalzinierungstemperatur	72
Abbildung 39: Diffraktogramme zum Abgleich mit verschiedenen Referenzmaterialien	106
Abbildung 40: Edelstahlreaktor zur Bestimmung der Umsatzleistung	108
Abbildung 41: Temperaturabhängige Konzentrationen von N-Verbindungen nach Katalysator	109
Abbildung 42: Umsatzkurven von zwei Messungen mit identischem Katalysator Mn _{10%} N/SiO ₂ Typ2-400	111

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Grenzwerte der Europäischen Union und Deutschland für die Verbrennung fester Biomasse ..	3
Tabelle 2:	Primär- und Sekundärmaßnahmen zur Minderung von Stickoxiden aus der Verbrennung [8, 10–13]	4
Tabelle 3:	Auswirkung der Dotierung Mn-basierter SCR-Katalysatoren auf die Katalysatoreigenschaften [20, 36, 37, 46, 50, 53]	12
Tabelle 4:	Elementarzusammensetzung der synthetisierten Katalysatoren	37
Tabelle 5:	Ergebnisse der N ₂ -Physisorptionsmessungen	41
Tabelle 6:	Referenzmaterialien zum Abgleich der XRD-Daten	47
Tabelle 7:	Nach der Scherrer-Gleichung bestimmte Kristallgrößen der verschiedenen Katalysatorvarianten	49
Tabelle 8:	Berechnung der spezifischen Oberfläche der Manganoxid-Kristalle	50
Tabelle 9:	Ergebnisse der H ₂ -TPR Untersuchungen für mit Mn-Nitrat auf Trägertyp 2 synthetisierte Katalysatoren	56
Tabelle 10:	Ergebnisse der NH ₃ -TPD Untersuchungen für mit Mn-Nitrat auf Trägertyp 2 synthetisierte Katalysatoren	62
Tabelle 11:	NO _x -Umsatz und N ₂ -Selektivität der untersuchten Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturniveaus	73
Tabelle 12:	Messbereiche und maximale Messfehler des eingesetzten FTIR-Analysators	110

Literaturverzeichnis

- [1] M. A. Sutton und J. W. Erismann, Hg. *The European Nitrogen Assessment: Sources, Effects and Policy Perspectives: Chapter 2: The European nitrogen problem in a global perspective*. Cambridge: Cambridge University Press, 2011.
- [2] J. Schneider et al., "Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide," World Health Organization, Bonn, World Health Organization, 2003.
- [3] Umweltbundesamt, "Hintergrundpapier zu einer multimedialen Stickstoffemissionsminderungsstrategie," Dessau, 2009.
- [4] Europäische Union, *Richtlinie 2001/81/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2001 über nationale Emissionshöchstmenge für bestimmte Luftschadstoffe*, 2001.
- [5] Europäische Union, *Richtlinie (EU) 2016/2284 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 14. Dezember 2016 über die Reduktion der nationalen Emissionen bestimmter Luftschadstoffe, zur Änderung der Richtlinie 2003/35/EG und zur Aufhebung der Richtlinie 2001/81/EG*, 2016.
- [6] Bundesrepublik Deutschland, *43. BImSchV - Verordnung über nationale Verpflichtungen zur Reduktion der Emissionen bestimmter Luftschadstoffe*, 2018.
- [7] Umweltbundesamt, "Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen seit 1990," Dessau, 2018.
- [8] M. Kaltschmitt, H. Hartmann und H. Hofbauer, Hg. *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*, 3. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2016.
- [9] Europäische Union, *Richtlinie (EU) 2015/2193 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 25. November 2015 zur Begrenzung der Emissionen bestimmter Schadstoffe aus mittelgroßen Feuerungsanlagen in die Luft*, 2015.
- [10] T. Nussbaumer, "Primär- und Sekundärmaßnahmen zur NO_x-Minderung bei Biomassefeuerungen: Thermische Biomassenutzung - Technik und Realisierung," VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, VDI Bericht 1319, 1997.
- [11] *Katalytische Verfahren der Abgasreinigung - Selektive katalytische Reduktion*, VDI 3476 Blatt 3, Berlin, 2010.
- [12] M. Beckmann, "Beschreibung unterschiedlicher Techniken und deren Entwicklungspotentiale zur Minderung von Stickstoffoxiden im Abgas von Abfallverbrennungsanlagen und Ersatzbrennstoff-Kraftwerken hinsichtlich Leistungsfähigkeit, Kosten und Energieverbrauch," Berlin, 2011.
- [13] M. Schultes, *Abgasreinigung: Verfahrensprinzipien, Berechnungsgrundlagen, Vergleichsverfahren*. Berlin, Heidelberg, s.l.: Springer Berlin Heidelberg, 1996. [Online]. Verfügbar unter: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-18191-7>
- [14] N. Nojiri, Y. Sakai und Y. Watanabe, "Two Catalytic Technologies of Much Influence on Progress in Chemical Process Development in Japan," *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, Nr. 37, S. 145–178, 1995.
- [15] R. G. Jens Weitkamp, *"Katalyse" Kapitel 5 in Chemische Technik: Prozesse und Produkte: Band 1: Methodische Grundlagen*, 5. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2004.
- [16] F. Barth, "Entwicklung eines Brenners mit Luft- und Brennstoffstufung zur emissionsarmen Biomasseverbrennung in Kleinfeuerungsanlagen," Dissertation, Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK), Universität Stuttgart, Stuttgart, 2018.
- [17] B. v. d. Heide, "Möglichkeiten und Grenzen der SNCR-Verfahren," *Energie aus Abfall*, Jg. Band 9, S. 602–627, 2012.
- [18] E. García-Bordejé, J. L. Pinilla, M. J. Lázaro, R. Moliner und J. Fierro, "Role of sulphates on the mechanism of NH₃-SCR of NO at low temperatures over presulphated vanadium supported on carbon-coated monoliths," *Journal of Catalysis*, Jg. 233, Nr. 1, S. 166–175, 2005. doi: 10.1016/j.jcat.2005.04.032. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951705001697>
- [19] H. Chang et al., "Improvement of activity and SO₂ tolerance of Sn-modified MnO_x-CeO₂ catalysts for NH₃-SCR at low temperatures," *Environmental science & technology*, Jg. 47, Nr. 10, S. 5294–5301, 2013, doi: 10.1021/es304732h.

- [20] F. Gao *et al.*, "Promotional mechanisms of activity and SO₂ tolerance of Co- or Ni-doped MnO_x-CeO₂ catalysts for SCR of NO_x with NH₃ at low temperature," *Chemical Engineering Journal*, Jg. 317, S. 20–31, 2017. doi: 10.1016/j.cej.2017.02.042. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894717302061>
- [21] Q. Yan, S. Chen, C. Zhang, Q. Wang und B. Louis, "Synthesis and catalytic performance of Cu₁Mn_{0.5}Ti_{0.5}O mixed oxide as low-temperature NH₃-SCR catalyst with enhanced SO₂ resistance," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 238, S. 236–247, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.07.035.
- [22] K. Liu, Q. Yu, B. Wang, J. San, W. Duan und Q. Qin, "Binary copper-manganese based catalysts with urea for low-temperature selective catalytic reduction of NO: Performance, characterization and mechanism," *Applied Surface Science*, Jg. 508, S. 144755, 2020. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144755. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433219335718>
- [23] M. König, K. Eisinger, I. Hartmann und M. Müller, "Combined removal of particulate matter and nitrogen oxides from the exhaust gas of small-scale biomass combustion," *Biomass Conv. Bioref.*, Jg. 9, Nr. 1, S. 201–212, 2019, doi: 10.1007/s13399-018-0303-0.
- [24] S. Heidenreich, M. Nacken, M. Hackel und G. Schaub, "Catalytic filter elements for combined particle separation and nitrogen oxides removal from gas streams," *Powder Technology*, Jg. 180, 1-2, S. 86–90, 2008, doi: 10.1016/j.powtec.2007.02.033.
- [25] Z. Tan, G. Niu, Q. Qi, M. Zhou, B. Wu und W. Yao, "Ultralow Emission of Dust, SO_x, HCl, and NO_x Using a Ceramic Catalytic Filter Tube," *Energy Fuels*, Jg. 34, Nr. 4, S. 4173–4182, 2020, doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b04480.
- [26] F. Gao *et al.*, "A Review on Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH₃ over Mn-Based Catalysts at Low Temperatures: Catalysts, Mechanisms, Kinetics and DFT Calculations," *Catalysts*, Jg. 7, Nr. 7, 2017. doi: 10.3390/catal7070199. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.mdpi.com/2073-4344/7/7/199>
- [27] M. Fu *et al.*, "A review on selective catalytic reduction of NO_x by supported catalysts at 100–300 °C—catalysts, mechanism, kinetics," *Catal. Sci. Technol.*, Jg. 4, Nr. 1, S. 14–25, 2014, doi: 10.1039/C3CY00414G.
- [28] M. Mladenović, M. Paprika und A. Marinković, "Denitrification techniques for biomass combustion," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Jg. 82, S. 3350–3364, 2018. doi: 10.1016/j.rser.2017.10.054. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117314156>
- [29] M. Argyle und C. Bartholomew, "Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review," *Catalysts*, Jg. 5, Nr. 1, S. 145–269, 2015, doi: 10.3390/catal5010145.
- [30] Ying Xin, Qian Li und Zhaoliang Zhang, "Zeolitic Materials for DeNO_x Selective Catalytic Reduction," *ChemCatChem*, Jg. 10, Nr. 1, S. 29–41, 2018. doi: 10.1002/cctc.201700854. [Online]. Verfügbar unter: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cctc.201700854>
- [31] J. Li, H. Chang, L. ma, J. Hao und R. T. Yang, "Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over metal oxide and zeolite catalysts-A review," Jg. 175, S. 147–156, 2011.
- [32] P. Lu *et al.*, "Low temperature selective catalytic reduction of NO by activated carbon fiber loading lanthanum oxide and ceria," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 96, Nr. 1, S. 157–161, 2010. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.02.014. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337310000706>
- [33] Z. Chen, F. Wang, H. Li, Q. Yang, L. Wang und X. Li, "Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ over Fe–Mn Mixed-Oxide Catalysts Containing Fe₃Mn₃O₈ Phase," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 51, Nr. 1, S. 202–212, 2012, doi: 10.1021/ie201894c.
- [34] T. Boningari und P. G. Smirniotis, "Impact of nitrogen oxides on the environment and human health: Mn-based materials for the NO_x abatement," *Current Opinion in Chemical Engineering*, Jg. 13, S. 133–141, 2016. doi: 10.1016/j.coche.2016.09.004. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211339816300661>
- [35] B. Thirupathi und P. G. Smirniotis, "Nickel-doped Mn/TiO₂ as an efficient catalyst for the low-temperature SCR of NO with NH₃: Catalytic evaluation and characterizations," *Journal of Catalysis*,

- Jg. 288, S. 74–83, 2012. doi: 10.1016/j.jcat.2012.01.003. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002195171200005X>
- [36] T. Lee und H. Bai, "Low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over Mn-based catalyst: A review," *AIMS Environmental Science*, Jg. 3, Nr. 2, S. 261, 2016. doi: 10.3934/environsci.2016.2.261. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.aimspress.com/article/10.3934/environsci.2016.2.261>
- [37] C. Liu, J.-W. Shi, C. Gao und C. Niu, "Manganese oxide-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: A review," *Applied Catalysis A: General*, Jg. 522, S. 54–69, 2016. doi: 10.1016/j.apcata.2016.04.023. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X16302071>
- [38] C. Gao, J.-W. Shi, Z. Fan, G. Gao und C. Niu, "Sulfur and Water Resistance of Mn-Based Catalysts for Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x: A Review," *Catalysts*, Jg. 8, Nr. 1, S. 11, 2018. doi: 10.3390/catal8010011. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.mdpi.com/2073-4344/8/1/11>
- [39] X. Tang, J. Li, L. Sun und J. Hao, "Origination of N₂O from NO reduction by NH₃ over β-MnO₂ and α-Mn₂O₃," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 99, 1-2, S. 156–162, 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.06.012.
- [40] T. S. Park, S. K. Jeong, S. H. Hong und S. C. Hong, "Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with NH₃ over Natural Manganese Ore at Low Temperature," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 40, Nr. 21, S. 4491–4495, 2001. doi: 10.1021/ie010218. [Online]. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1021/ie010218>
- [41] Y. Peng, H. Chang, Y. Dai und J. Li, "Structural and Surface Effect of MnO₂ for Low Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃," *Procedia Environmental Sciences*, Jg. 18, S. 384–390, 2013. doi: 10.1016/j.proenv.2013.04.051. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878029613001837>
- [42] F. Kapteijn, L. Singoredjo, A. Andreini und J. A. Moulijn, "Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 3, 2-3, S. 173–189, 1994, doi: 10.1016/0926-3373(93)E0034-9.
- [43] X. Tang, J. Hao, W. Xu und J. Li, "Low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over amorphous MnO_x catalysts prepared by three methods," *Catalysis Communications*, Jg. 8, Nr. 3, S. 329–334, 2007, doi: 10.1016/j.catcom.2006.06.025.
- [44] M. Kang, T. H. Yeon, E. D. Park, J. E. Yie und J. M. Kim, "Novel MnO_x Catalysts for NO Reduction at Low Temperature with Ammonia," *Catal Lett*, Jg. 106, 1-2, S. 77–80, 2006, doi: 10.1007/s10562-005-9194-3.
- [45] G. Qi, R. T. Yang und R. Chang, "MnO_x-CeO₂ mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 51, Nr. 2, S. 93–106, 2004. doi: 10.1016/j.apcatb.2004.01.023. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337304000888>
- [46] L. Qiu, D. Pang, C. Zhang, J. Meng, R. Zhu und F. Ouyang, "In situ IR studies of Co and Ce doped Mn/TiO₂ catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃," *Applied Surface Science*, Jg. 357, S. 189–196, 2015. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.08.259. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321502084X>
- [47] B. Shen, T. Liu, N. Zhao, X. Yang und L. Deng, "Iron-doped Mn-Ce/TiO₂ catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃," *Journal of Environmental Sciences*, Jg. 22, Nr. 9, S. 1447–1454, 2010. doi: 10.1016/S1001-0742(09)60274-6. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074209602746>
- [48] W. Zhao et al., "Iron, lanthanum and manganese oxides loaded on gamma-Al₂O₃ for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature," *Environmental technology*, Jg. 34, 1-4, 2013. doi: 10.1080/09593330.2012.680920. [Online]. Verfügbar unter: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23530318/>
- [49] S. Yang, C. Wang, J. Li, N. Yan, L. ma und H. Chang, "Low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn–Fe spinel: Performance, mechanism and kinetic study," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 110, S. 71–80, 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.08.027.

- [50] Lu Liu *et al.*, "Study of the Promotion Effect of Iron on Supported Manganese Catalysts for NO Oxidation," *Aerosol Air Qual. Res.*, Jg. 14, Nr. 3, S. 1038–1046, 2014. doi: 10.4209/aaqr.2013.04.0136. [Online]. Verfügbar unter: <https://aaqr.org/articles/aaqr-13-04-0a-0136>
- [51] J. Qiao *et al.*, "Transition Metal Doped MnO_x-CeO₂ Catalysts by Ultrasonic Immersing for Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ at Low Temperature," *Modern Research in Catalysis*, Jg. 4, Nr. 1, S. 13–19, 2015. doi: 10.4236/mrc.2015.41002. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.scirp.org/journal/paperinformation.aspx?paperid=53039>
- [52] D. W. Kwon, K. B. Nam und S. C. Hong, "Influence of tungsten on the activity of a Mn/Ce/W/Ti catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures," *Applied Catalysis A: General*, Jg. 497, S. 160–166, 2015. doi: 10.1016/j.apcata.2015.01.013. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X15000277>
- [53] G. Yang *et al.*, "Promotion effect and mechanism of the addition of Mo on the enhanced low temperature SCR of NO_x by NH₃ over MnO_x/γ-Al₂O₃ catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 245, S. 743–752, 2019. doi: 10.1016/j.apcatb.2018.12.080. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337318312335>
- [54] Z. Wu, B. Jiang, Y. Liu, W. Zhao und B. Guan, "Experimental study on a low-temperature SCR catalyst based on MnO_x/TiO₂ prepared by sol–gel method," *Journal of Hazardous Materials*, Jg. 145, Nr. 3, S. 488–494, 2007. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.11.045. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406014105>
- [55] Kwang Hee Park, Sang Moon Lee, Sung Su Kim, Dong Wook Kwon und Sung Chang Hong, "Reversibility of Mn Valence State in MnO_x/TiO₂ Catalysts for Low-temperature Selective Catalytic Reduction for NO with NH₃," *Catal Lett*, Jg. 143, Nr. 3, S. 246–253, 2013, doi: 10.1007/s10562-012-0952-8.
- [56] D. Fang, F. He, Di Mei, Z. Zhang, J. Xie und H. Hu, "Thermodynamic calculation for the activity and mechanism of Mn/TiO₂ catalyst doped transition metals for SCR at low temperature," *Catalysis Communications*, Jg. 52, S. 45–48, 2014. doi: 10.1016/j.catcom.2014.04.010. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736714001563>
- [57] B. Jiang, Y. Liu und Z. Wu, "Low-temperature selective catalytic reduction of NO on MnO_x/TiO₂ prepared by different methods," *Journal of Hazardous Materials*, Jg. 162, Nr. 2, S. 1249–1254, 2009. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.013. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408008819>
- [58] Z. Wu, B. Jiang und Y. Liu, "Effect of transition metals addition on the catalyst of manganese/titania for low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 79, Nr. 4, S. 347–355, 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.09.039.
- [59] Z. Wu, R. Jin, Y. Liu und H. Wang, "Ceria modified MnO_x/TiO₂ as a superior catalyst for NO reduction with NH₃ at low-temperature," *Catalysis Communications*, Jg. 9, Nr. 13, S. 2217–2220, 2008, doi: 10.1016/j.catcom.2008.05.001.
- [60] R. Jin, Y. Liu, Z. Wu, H. Wang und T. Gu, "Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn-Ce oxides supported on TiO₂ and Al₂O₃: A comparative study," *Chemosphere*, Jg. 78, Nr. 9, S. 1160–1166, 2010, doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.11.049.
- [61] B. Shen, Y. Wang, F. Wang und T. Liu, "The effect of Ce–Zr on NH₃-SCR activity over MnO_x(0.6)/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ at low temperature," *Chemical Engineering Journal*, Jg. 236, S. 171–180, 2014. doi: 10.1016/j.cej.2013.09.085. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713012783>
- [62] M. Yoshikawa, A. Yasutake und I. Mochida, "Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by metal oxides supported on active carbon fibers," *Applied Catalysis A: General*, Jg. 173, Nr. 2, S. 239–245, 1998. doi: 10.1016/S0926-860X(98)00182-3. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X98001823>
- [63] D. Zhang *et al.*, "In situ supported MnO_x–CeO_x on carbon nanotubes for the low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃," *Nanoscale*, Jg. 5, Nr. 3, S. 1127–1136, 2013, doi: 10.1039/C2NR33006G.

- [64] J. Yang *et al.*, "Iron doped effects on active sites formation over activated carbon supported Mn-Ce oxide catalysts for low-temperature SCR of NO," *Chemical Engineering Journal*, Jg. 379, S. 122398, 2020. doi: 10.1016/j.cej.2019.122398. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894719318017>
- [65] J. Yang, Z. Su, S. Ren, H. Long, M. Kong und L. Jiang, "Low-temperature SCR of NO with NH₃ over biomass char supported highly dispersed MnCe mixed oxides," *Journal of the Energy Institute*, Jg. 92, Nr. 4, S. 883–891, 2019. doi: 10.1016/j.joei.2018.08.001. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1743967118306342>
- [66] Masakazu Iwamoto, Hiroshi Furukawa, Yoshihiro Mine, Fumihide Uemura, Shin-ichi Mikuriya und Shuichi Kagawa, "Copper(II) ion-exchanged ZSM-5 zeolites as highly active catalysts for direct and continuous decomposition of nitrogen monoxide," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, Jg. 0, Nr. 16, S. 1272–1273, 1986. doi: 10.1039/C39860001272. [Online]. Verfügbar unter: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/1986/c3/c39860001272>
- [67] G. Qi, Y. Wang und R. T. Yang, "Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia over ZSM-5 Based Catalysts for Diesel Engine Applications," *Catal Lett*, Jg. 121, Nr. 1, S. 111–117, 2008, doi: 10.1007/s10562-007-9306-3.
- [68] T. Komatsu, M. Nunokawa, I. S. Moon, T. Takahara, S. Namba und T. Yashima, "Kinetic Studies of Reduction of Nitric Oxide with Ammonia on Cu²⁺-Exchanged Zeolites," *Journal of Catalysis*, Jg. 148, Nr. 2, S. 427–437, 1994. doi: 10.1006/jcat.1994.1229. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951784712292>
- [69] R. Q. Long und R. T. Yang, "Reaction Mechanism of Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Fe-ZSM-5 Catalyst," *Journal of Catalysis*, Jg. 207, Nr. 2, S. 224–231, 2002. doi: 10.1006/jcat.2002.3528. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951702935281>
- [70] G. Carja, Y. Kameshima, K. Okada und C. D. Madhusoodana, "Mn–Ce/ZSM5 as a new superior catalyst for NO reduction with NH₃," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 73, Nr. 1, S. 60–64, 2007. doi: 10.1016/j.apcatb.2006.06.003. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337306002992>
- [71] J. H. Kwak, R. G. Tonkyn, D. H. Kim, J. Szanyi und C. H. Peden, "Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃," *Journal of Catalysis*, Jg. 275, Nr. 2, S. 187–190, 2010. doi: 10.1016/j.jcat.2010.07.031. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951710002691>
- [72] F. Gao, E. D. Walter, N. M. Washton, J. Szanyi und C. H. F. Peden, "Synthesis and Evaluation of Cu-SAPO-34 Catalysts for Ammonia Selective Catalytic Reduction. 1. Aqueous Solution Ion Exchange," *ACS Catalysis*, Jg. 3, Nr. 9, S. 2083–2093, 2013. doi: 10.1021/cs4004672. [Online]. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1021/cs4004672>
- [73] A. Beale, F. Gao, I. Lezcano-Gonzalez, C. H. F. Peden und J. Szanyi, "Recent advances in automotive catalysis for NO_x emission control by small-pore microporous materials," *Chem. Soc. Rev.*, Jg. 44, Nr. 20, S. 7371–7405, 2015, doi: 10.1039/C5CS00108K.
- [74] R. M. Heck, R. J. Farrauto und S. T. Gulati, *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*, 3. Aufl. Wiley, 2009.
- [75] T. Boningari, D. K. Pappas, P. R. Ettireddy, A. Kotrba und P. G. Smirniotis, "Influence of SiO₂ on M/TiO₂ (M = Cu, Mn, and Ce) Formulations for Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃: Surface Properties and Key Components in Relation to the Activity of NO_x Reduction," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 54, Nr. 8, S. 2261–2273, 2015. doi: 10.1021/ie504709j. [Online]. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1021/ie504709j>
- [76] P. G. Smirniotis, P. M. Sreekanth, D. A. Peña und R. G. Jenkins, "Manganese Oxide Catalysts Supported on TiO₂, Al₂O₃, and SiO₂: A Comparison for Low-Temperature SCR of NO with NH₃," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 45, Nr. 19, S. 6436–6443, 2006. doi: 10.1021/ie060484t. [Online]. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1021/ie060484t>
- [77] M. Kang, J. H. Park, J. S. Choi, E. D. Park und J. E. Yie, "Low-temperature catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia over supported manganese oxide catalysts," *Korean J. Chem. Eng.*, Jg. 24, Nr. 1, S. 191–195, 2007, doi: 10.1007/s11814-007-5031-2.

- [78] J. Huang, Z. Tong, Y. Huang und J. Zhang, "Selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures over iron and manganese oxides supported on mesoporous silica," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 78, Nr. 3, S. 309–314, 2008. doi: 10.1016/j.apcatb.2007.09.031. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337307003062>
- [79] B. Shen, X. Zhang, H. Ma, Y. Yao und T. Liu, "A comparative study of Mn/CeO₂, Mn/ZrO₂ and Mn/Ce-ZrO₂ for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ in the presence of SO₂ and H₂O," *Journal of Environmental Sciences*, Jg. 25, Nr. 4, S. 791–800, 2013. doi: 10.1016/S1001-0742(12)60109-0. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074212601090>
- [80] R Bindig, S Butt und I Hartmann, *Emission Abatement at Small-Scale Biomass Combustion Unit with High Temperature Catalysts* (4), 2013.
- [81] Robert Mack und Hans Hartmann, "Performance of catalytic and non-catalytic foam ceramic elements in log wood stoves," in 2016, doi: 10.5071/24thEUBCE2016-2A0.2.3.
- [82] X. Cheng und X. T. Bi, "A review of recent advances in selective catalytic NO_x reduction reactor technologies," *Particuology*, Jg. 16, S. 1–18, 2014. doi: 10.1016/j.partic.2014.01.006. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1674200114000558>
- [83] M. Löschau, *Reinigung von Abgasen unter besonderer Berücksichtigung der thermischen Abfallbehandlung*. Neuruppin: TK-Verlag, 2014.
- [84] S. Y. Joshi, M. P. Harold und V. Balakotaiah, "Overall mass transfer coefficients and controlling regimes in catalytic monoliths," *Chemical Engineering Science*, Jg. 65, Nr. 5, S. 1729–1747, 2010. doi: 10.1016/j.ces.2009.11.021. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250909008227>
- [85] Q. Zhang, C. Qiu, H. Xu, T. Lin, M. Gong und Y. Chen, "Novel promoting effects of tungsten on the selective catalytic reduction of NO by NH₃ over MnO_x-CeO₂ monolith catalyst," *Catalysis Communications*, Jg. 16, Nr. 1, S. 20–24, 2011. doi: 10.1016/j.catcom.2011.08.036. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736711003372>
- [86] Q. Zhang et al., "Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over monolith catalyst of MnO_x/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃," *Catalysis Today*, Jg. 175, Nr. 1, S. 171–176, 2011. doi: 10.1016/j.cattod.2011.05.009. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586111004202>
- [87] T. Valdés-Solís, G. Marbán und A. B. Fuertes, "Low-temperature SCR of NO_x with NH₃ over carbon-ceramic cellular monolith-supported manganese oxides," *Catalysis Today*, Jg. 69, Nr. 1, S. 259–264, 2001. doi: 10.1016/S0920-5861(01)00378-9. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586101003789>
- [88] C. Zhou, G. Dong, Gong Fan und X. Chang, "Preparation and characterization of monolith catalysts loaded with copper and manganese for low-temperature NH₃-SCR," *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, Jg. 37, Nr. 5, S. 588–594, 2009. doi: 10.1016/S1872-5813(10)60011-4. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872581310600114>
- [89] I. Nova und E. Tronconi, *Urea-SCR Technology for deNO_x After Treatment of Diesel Exhausts* (Fundamental and Applied Catalysis). Springer, 2014. [Online]. Verfügbar unter: <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4899-8071-7>
- [90] P. Forzatti, I. Nova und E. Tronconi, "New "Enhanced NH₃-SCR" Reaction for NO_x Emission Control," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 49, Nr. 21, S. 10386–10391, 2010. doi: 10.1021/ie100600v. [Online]. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1021/ie100600v>
- [91] Tronconi E., Marchitti F., Nova I., "A fundamental study of the enhanced SCR reaction over a Fe-zeolite catalyst for mobile applications,"
- [92] M. Inomata, A. Miyamoto und Y. Murakami, "Mechanism of the reaction of NO and NH₃ on vanadium oxide catalyst in the presence of oxygen under the dilute gas condition," *Journal of Catalysis*, Jg. 62, Nr. 1, S. 140–148, 1980. doi: 10.1016/0021-9517(80)90429-7. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951780904297>
- [93] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis und F. Berti, "Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review," *Applied Catalysis B:*

- Environmental*, Jg. 18, Nr. 1, S. 1–36, 1998. doi: 10.1016/S0926-3373(98)00040-X. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633739800040X>
- [94] N. Y. Topsoe, H. Topsoe und J. A. Dumesic, "Vanadia/Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction (SCR) of Nitric-Oxide by Ammonia: I. Combined Temperature-Programmed in-Situ FTIR and On-line Mass-Spectroscopy Studies," *Journal of Catalysis*, Jg. 151, Nr. 1, S. 226–240, 1995. doi: 10.1006/jcat.1995.1024. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002195178571024X>
- [95] I. E. Wachs *et al.*, "Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Supported Vanadia Catalysts," *Journal of Catalysis*, Jg. 161, Nr. 1, S. 211–221, 1996. doi: 10.1006/jcat.1996.0179. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951796901797>
- [96] U. S. Ozkan, Y. Cai und M. W. Kumthekar, "Mechanistic studies of selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over V₂O₅/TiO₂ (anatase) catalysts through transient isotopic labeling at steady state," *The Journal of Physical Chemistry*, Jg. 99, Nr. 8, S. 2363–2371, 1995. doi: 10.1021/j100008a019. [Online]. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1021/j100008a019>
- [97] J. A. Dumesic, N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, Y. Chen und T. Slabiak, "Kinetics of Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over Vanadia/Titania," *Journal of Catalysis*, Jg. 163, Nr. 2, S. 409–417, 1996. doi: 10.1006/jcat.1996.0342. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951796903425>
- [98] R. A. Rajadhyaksha und H. Knözinger, "Ammonia adsorption on vanadia supported on titania–silica catalyst: An infrared spectroscopic investigation," *Applied Catalysis*, Jg. 51, Nr. 1, S. 81–92, 1989. doi: 10.1016/S0166-9834(00)80197-9. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166983400801979>
- [99] N.-Y. Topsøe und H. Topsøe, "Combined in-situ FTIR and on-line activity studies: Applications to vanadia-titania DeNO_x catalyst," *Catalysis Today*, Jg. 9, Nr. 1, S. 77–82, 1991. doi: 10.1016/0920-5861(91)85010-6. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0920586191850106>
- [100] M. M. Kantcheva, K. I. Hadjiivanov und D. G. Klissurski, "An IR spectroscopy study of the state and localization of vanadium-oxo species adsorbed on TiO₂ (anatase)," *Journal of Catalysis*, Jg. 134, Nr. 1, S. 299–310, 1992. doi: 10.1016/0021-9517(92)90229-B. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002195179290229B>
- [101] S. B. Kristensen, "deNO_x catalysts for biomass combustion," Dissertation, Chemical Engineering, Technical University of Denmark, 2013.
- [102] Z. Liu, Y. Yi, S. Zhang, T. Zhu, J. Zhu und J. Wang, "Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over Mn-Ce mixed oxide catalyst at low temperatures," *Catalysis Today*, Jg. 216, S. 76–81, 2013. doi: 10.1016/j.cattod.2013.06.009. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586113002988>
- [103] L. Zhang, L. Shi, L. Huang, J. Zhang, R. Gao und D. Zhang, "Rational Design of High-Performance DeNO_x Catalysts Based on Mn_xCo_{3-x}O₄ Nanocages Derived from Metal–Organic Frameworks," *ACS Catal.*, Jg. 4, Nr. 6, S. 1753–1763, 2014, doi: 10.1021/cs401185c.
- [104] T. Chen, B. Guan, H. Lin und L. Zhu, "In situ DRIFTS study of the mechanism of low temperature selective catalytic reduction over manganese-iron oxides," *Chinese Journal of Catalysis*, Jg. 35, Nr. 3, S. 294–301, 2014. doi: 10.1016/S1872-2067(12)60730-X. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187220671260730X>
- [105] L. Han *et al.*, "Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ by Using Novel Catalysts: State of the Art and Future Prospects," *Chemical Reviews*, Jg. 119, Nr. 19, S. 10916–10976, 2019. doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00202. [Online]. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00202>
- [106] B. Zhang, M. Liebau, B. Liu, L. Li, S. Zhang und R. Gläser, "Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over Mn–Zr–Ti mixed oxide catalysts," *J Mater Sci*, Jg. 54, Nr. 9, S. 6943–6960, 2019, doi: 10.1007/s10853-019-03369-z.
- [107] Y. Yang, J. Liu, F. Liu, Z. Wang, J. Ding und H. Huang, "Reaction mechanism for NH₃-SCR of NO_x over CuMn₂O₄ catalyst," *Chemical Engineering Journal*, Jg. 361, S. 578–587, 2019. doi:

- 10.1016/j.cej.2018.12.103. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894718325919>
- [108] X. Sun *et al.*, "The enhanced SCR performance of Mn/TiO₂ catalyst by Mo modification: Identification of the promotion mechanism," *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 43, Nr. 33, S. 16038–16048, 2018. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.07.057. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319918321785>
- [109] W. Pan *et al.*, "Effect of support on the performance of Mn–Cu oxides for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Jg. 20, Nr. 4, S. 2224–2227, 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2013.09.054.
- [110] I. López-Hernández, J. Mengual und A. E. Palomares, "The Influence of the Support on the Activity of Mn–Fe Catalysts Used for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with Ammonia," *Catalysts*, Jg. 10, Nr. 1, S. 63, 2020. doi: 10.3390/catal10010063. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.mdpi.com/2073-4344/10/1/63>
- [111] S. Gu, K. Gui, D. Ren und Y. Wei, "Understanding the adsorption of NH₃, NO and O₂ on the MnO_x/SiO₂ β-cristobalite (101) surface with density functional theory," *Reac Kinet Mech Cat*, Jg. 130, Nr. 2, S. 741–751, 2020, doi: 10.1007/s11144-020-01827-3.
- [112] S. Gu, K. Gui, D. Ren und Y. Wei, "The effects of manganese precursors on NO catalytic removal with MnO_x/SiO₂ catalyst at low temperature," *Reac Kinet Mech Cat*, Jg. 130, Nr. 1, S. 195–215, 2020, doi: 10.1007/s11144-020-01772-1.
- [113] C. H. Bartholomew, "Mechanisms of catalyst deactivation," *Applied Catalysis A: General*, Jg. 212, Nr. 1, S. 17–60, 2001. doi: 10.1016/S0926-860X(00)00843-7. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X00008437>
- [114] D. Damma, P. R. Ettireddy, B. M. Reddy und P. G. Smirniotis, "A Review of Low Temperature NH₃-SCR for Removal of NO_x," *Catalysts*, Jg. 9, Nr. 4, S. 349, 2019. doi: 10.3390/catal9040349. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.mdpi.com/2073-4344/9/4/349>
- [115] N. Apostolescu *et al.*, "Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia on iron oxide catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 62, Nr. 1, S. 104–114, 2006. doi: 10.1016/j.apcatb.2005.07.004. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337305002857>
- [116] F. Liu, H. He, C. Zhang, W. Shan und X. Shi, "Mechanism of the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over environmental-friendly iron titanate catalyst," *Catalysis Today*, Jg. 175, Nr. 1, S. 18–25, 2011. doi: 10.1016/j.cattod.2011.02.049. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586111001738>
- [117] L. Qu *et al.*, "Support modification for improving the performance of MnO_x–CeO_y/γ-Al₂O₃ in selective catalytic reduction of NO by NH₃," *Chemical Engineering Journal*, Jg. 242, S. 76–85, 2014. doi: 10.1016/j.cej.2013.12.076. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713016574>
- [118] S. Xiong, Y. Liao, X. Xiao, H. Dang und S. Yang, "Novel Effect of H₂O on the Low Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over MnO_x–CeO₂: Mechanism and Kinetic Study," *The Journal of Physical Chemistry C*, Jg. 119, Nr. 8, S. 4180–4187, 2015. doi: 10.1021/jp512407k. [Online]. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1021/jp512407k>
- [119] S. Xiong, Y. Liao, X. Xiao, H. Dang und S. Yang, "The mechanism of the effect of H₂O on the low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn–Fe spinel," *Catal. Sci. Technol.*, Jg. 5, Nr. 4, S. 2132–2140, 2015, doi: 10.1039/C4CY01599A.
- [120] L. Zhang *et al.*, "Getting insight into the influence of SO₂ on TiO₂/CeO₂ for the selective catalytic reduction of NO by NH₃," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 165, S. 589–598, 2015. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.10.029. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337314006420>
- [121] B. Q. Jiang, Z. B. Wu, Y. Liu, S. C. Lee und W. K. Ho, "DRIFT Study of the SO₂ Effect on Low-Temperature SCR Reaction over Fe–Mn/TiO₂," *The Journal of Physical Chemistry C*, Jg. 114, Nr. 11, S. 4961–4965, 2010. doi: 10.1021/jp907783g. [Online]. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1021/jp907783g>

- [122] L. Zhang, S. Cui, H. Guo, X. Ma und X. Luo, "The influence of K⁺ cation on the MnO_x-CeO₂/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ at low temperature," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Jg. 390, S. 14–21, 2014. doi: 10.1016/j.molcata.2014.02.021. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116914000636>
- [123] R. Guo et al., "The poisoning effect of Na and K on Mn/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃: A comparative study," *Applied Surface Science*, Jg. 317, S. 111–116, 2014. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.08.082. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433214018327>
- [124] L. J. France et al., "Ceria modified FeMnO_x—Enhanced performance and sulphur resistance for low-temperature SCR of NO_x," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 206, S. 203–215, 2017. doi: 10.1016/j.apcatb.2017.01.019. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633731730019X>
- [125] L. Zhang et al., "Sulfated Temperature Effects on the Catalytic Activity of CeO₂ in NH₃-Selective Catalytic Reduction Conditions," *The Journal of Physical Chemistry C*, Jg. 119, Nr. 2, S. 1155–1163, 2015. doi: 10.1021/jp511282c. [Online]. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1021/jp511282c>
- [126] G. Qi und R. T. Yang, "A superior catalyst for low-temperature NO reduction with NH₃," *Chem. Commun.*, Nr. 7, S. 848–849, 2003, doi: 10.1039/B212725C.
- [127] R. Jin et al., "The role of cerium in the improved SO₂ tolerance for NO reduction with NH₃ over Mn-Ce/TiO₂ catalyst at low temperature," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 148-149, S. 582–588, 2014. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.09.016. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633731300581X>
- [128] Y. Wang, X. Li, L. Zhan, C. Li, W. Qiao und L. Ling, "Effect of SO₂ on Activated Carbon Honeycomb Supported CeO₂-MnO_x Catalyst for NO Removal at Low Temperature," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 54, Nr. 8, S. 2274–2278, 2015. doi: 10.1021/ie504074h. [Online]. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1021/ie504074h>
- [129] X. Wang und K. Gui, "Fe₂O₃ particles as superior catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃," *Journal of Environmental Sciences*, Jg. 25, Nr. 12, S. 2469–2475, 2013. doi: 10.1016/S1001-0742(12)60331-3. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074212603313>
- [130] R. Q. Long, R. T. Yang und R. Chang, "Low temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH₃ over Fe-Mn based catalysts," *Chem. Commun.*, Nr. 5, S. 452–453, 2002, doi: 10.1039/B111382H.
- [131] X. Wang, S. Wu, W. Zou, S. Yu, K. Gui und L. Dong, "Fe-Mn/Al₂O₃ catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃," *Chinese Journal of Catalysis*, Jg. 37, Nr. 8, S. 1314–1323, 2016. doi: 10.1016/S1872-2067(15)61115-9. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872206715611159>
- [132] M. Qiu, S. Zhan, H. Yu und D. Zhu, "Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over ordered mesoporous Mn_xCo_{3-x}O₄ catalyst," *Catalysis Communications*, Jg. 62, S. 107–111, 2015. doi: 10.1016/j.catcom.2015.01.022. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736715000308>
- [133] M. Qiu, S. Zhan, H. Yu, D. Zhu und S. Wang, "Facile preparation of ordered mesoporous MnCo₂O₄ for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃," *Nanoscale*, Jg. 7, Nr. 6, S. 2568–2577, 2015, doi: 10.1039/C4NR06451H.
- [134] L. Li, Y. Wang, L. Zhang, Y. Yu und H. He, "Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x on MnO₂ Octahedral Molecular Sieves (OMS-2) Doped with Co," *Catalysts*, Jg. 10, Nr. 4, S. 396, 2020. doi: 10.3390/catal10040396. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.mdpi.com/2073-4344/10/4/396/htm>
- [135] F. Wang, B. Shen, S. Zhu und Z. Wang, "Promotion of Fe and Co doped Mn-Ce/TiO₂ catalysts for low temperature NH₃-SCR with SO₂ tolerance," *Fuel*, Jg. 249, S. 54–60, 2019. doi: 10.1016/j.fuel.2019.02.113. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236119303254>
- [136] Z. Chen, Q. Yang, H. Li, X. Li, L. Wang und S. Chi Tsang, "Cr-MnO_x mixed-oxide catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ at low temperature," *Journal of Catalysis*, Jg. 276, Nr. 1, S. 56–

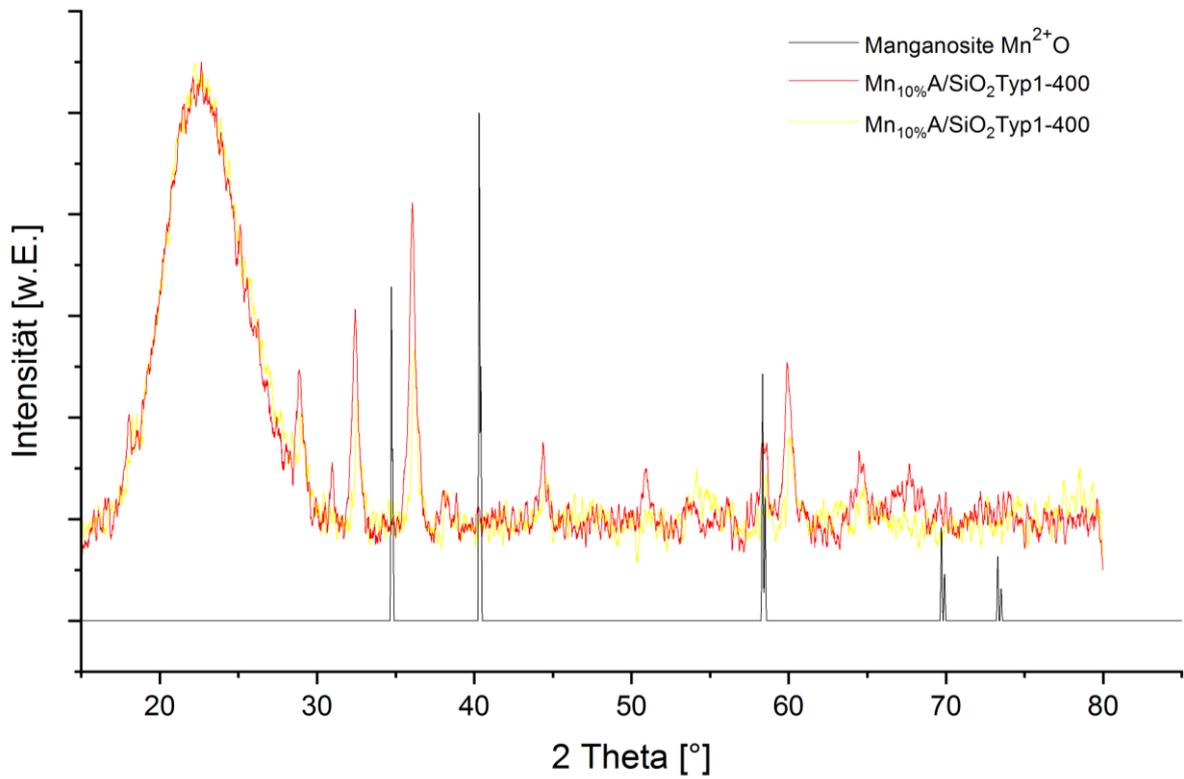
- 65, 2010. doi: 10.1016/j.jcat.2010.08.016. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951710002988>
- [137] F. Gao, X. Tang, H. Yi, S. Zhao, J. Wang und T. Gu, "Improvement of activity, selectivity and H₂O&SO₂-tolerance of micro-mesoporous CrMn₂O₄ spinel catalyst for low-temperature NH₃-SCR of NO_x," *Applied Surface Science*, Jg. 466, S. 411–424, 2019. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.09.227. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321832659X>
- [138] W. Zhao *et al.*, "Promotion effects of SiO₂ or/and Al₂O₃ doped CeO₂/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH₃," *Journal of Hazardous Materials*, Jg. 278, S. 350–359, 2014. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.05.071. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389414004166>
- [139] S. Cai, H. Hu, H. Li, L. Shi und D. Zhang, "Design of multi-shell Fe₂O₃@MnO_x@CNTs for the selective catalytic reduction of NO with NH₃: Improvement of catalytic activity and SO₂ tolerance," *Nanoscale*, Jg. 8, Nr. 6, S. 3588–3598, 2016, doi: 10.1039/C5NR08701E.
- [140] X. Lu, C. Song, C.-C. Chang, Y. Teng, Z. Tong und X. Tang, "Manganese Oxides Supported on TiO₂-Graphene Nanocomposite Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ at Low Temperature," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 53, Nr. 29, S. 11601–11610, 2014. doi: 10.1021/ie5016969. [Online]. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1021/ie5016969>
- [141] X. Lu, C. Song, S. Jia, Z. Tong, X. Tang und Y. Teng, "Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over cerium and manganese oxides supported on TiO₂-graphene," *Chemical Engineering Journal*, Jg. 260, S. 776–784, 2015. doi: 10.1016/j.cej.2014.09.058. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714012443>
- [142] H. Wang, B. Huang, C. Yu, M. Lu, H. Huang und Y. Zhou, "Research progress, challenges and perspectives on the sulfur and water resistance of catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO_x by NH₃," *Applied Catalysis A: General*, Jg. 588, S. 117207, 2019. doi: 10.1016/j.apcata.2019.117207. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X1930362X>
- [143] D. Thrän, *Smart Bioenergy: Technologies and concepts for a more flexible bioenergy provision in future energy systems*. Springer International Publishing, 2015.
- [144] L. Schill, "Alternative catalysts and technologies for NO_x removal from biomass- and wastefiredplants," Dissertation, Technical University of Denmark, 2014.
- [145] *Dieselmotoren - NO_x-Reduktionsmittel AUS 32 - Teil 1: Qualitätsanforderungen*, ISO 22241-1:2019-02, 2019.
- [146] F. Birkhold, "Selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden in Kraftfahrzeugen: Untersuchung der Einspritzung von Harnstoffwasserlösung: S. 25-29," Dissertation, Universität Karlsruhe, 2007.
- [147] T. Johannessen, H. Schmidt, J. Svagin, J. Johansen, J. Oechsle und R. Bradley, "Ammonia Storage and Delivery Systems for Automotive NO_x Aftertreatment," Rep. 2008-01-1027, Apr. 2008, doi: 10.4271/2008-01-1027.
- [148] M. König, M. Müller und I. Hartmann, "Emission reduction process for the energetic use of biogenic residues," *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (EES)*, Jg. Volume 642, 2021, doi: 10.1088/1755-1315/642/1/012006.
- [149] S. Kunze. "Emissionen vermindern: NO_x-Messsystem dank Hebel schnell installiert." [Online.] Verfügbar: <https://www.elektrotechnik.vogel.de/emissionen-vermindern-nox-messsystem-dank-hebel-schnell-installiert-a-908369/>
- [150] G. Ertl, H. Knözinger und J. Weitkamp, Hg. *Preparation of solid catalysts*. Weinheim, New York: Wiley-VCH, 1999.
- [151] R. T. Guo *et al.*, "Low-temperature selective catalytic reduction of NO on CeO₂-CuO/Al₂O₃ catalysts prepared by different methods," *Environmental technology*, Jg. 35, 13-16, S. 1766–1772, 2014. doi: 10.1080/09593330.2014.881424. [Online]. Verfügbar unter: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24956769/>
- [152] S. M. Lee, K. H. Park, S. S. Kim, D. W. Kwon und S. C. Hong, "Effect of the Mn oxidation state and lattice oxygen in Mn-based TiO₂ catalysts on the low-temperature selective catalytic reduction of NO by NH₃," *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)*, Jg. 62, Nr. 9, S. 1085–1092, 2012, doi: 10.1080/10962247.2012.696532.

- [153] D. Fang, F. He, J. Xie, Z. Fu und J. Chen, "Effects of atmospheres and precursors on $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ catalysts for NH_3 -SCR at low temperature," *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.*, Jg. 28, Nr. 5, S. 888–892, 2013, doi: 10.1007/s11595-013-0787-1.
- [154] M. Bittig *et al.*, "Entwicklung eines energieeffizienten Verfahrens zur katalytischen Niedertemperatur-Entfernung von NO_x aus industriellen Abgasen," in *VDI-Berichte 2327* (5. VDI Fachtagung Emissionsminderung, Nürnberg 2018), S. 67–76.
- [155] H. Beidaghy Dizaji *et al.*, "Generation of High Quality Biogenic Silica by Combustion of Rice Husk and Rice Straw Combined with Pre- and Post-Treatment Strategies—A Review," *Applied Sciences*, Jg. 9, Nr. 6, S. 1083, 2019, doi: 10.3390/app9061083.
- [156] Françoise Rouquerol, Jean Rouquerol, Kenneth Sing, Hg. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. London: Academic Press, 1999. Zugriff am: 12. Mai 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/book/9780125989206/adsorption-by-powders-and-porous-solids?via=ihub=>
- [157] Julian Wagenhöfer, "Mikro- und mesoporöse Silicate als Wirkstoffspeichersysteme," Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, 2013.
- [158] S. Lowell, J. Shields, M. Thomas und M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density*, 4. Aufl. (Particle technology series 16). Dordrecht: Springer, 2006. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.loc.gov/catdir/enhancements/fy0813/2004050729-d.html>
- [159] B. Ingham und M. F. Toney, "X-ray diffraction for characterizing metallic films," in *Metallic films for electronic, optical and magnetic applications: Structure, processing and properties* (Woodhead publishing series in electronic and optical materials 40), K. Barmak, Hg., Oxford: Woodhead Publ, 2014, S. 3–38.
- [160] E. M. Johansson, *Controlling the Pore Size and Morphology of Mesoporous Silica* (Linköping Studies in Science and Technology. Thesis 1451). Linköping: Linköping University Electronic Press, 2010.
- [161] M. Thommes, "Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials," *Chemie Ingenieur Technik*, Jg. 82, Nr. 7, S. 1059–1073, 2010, doi: 10.1002/cite.201000064.
- [162] C. Schlumberger und M. Thommes, "Characterization of Hierarchically Ordered Porous Materials by Physisorption and Mercury Porosimetry—A Tutorial Review," *Adv. Mater. Interfaces*, Jg. 8, Nr. 4, S. 2002181, 2021, doi: 10.1002/admi.202002181.
- [163] N. Doebelin und R. Kleeberg, "Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN," *J Appl Cryst*, Early Access. doi: 10.1107/S1600576715014685.
- [164] B. Lafuente, R. T. Downs, H. Yang und N. Stone, "1. The power of databases: The RRUFF project," in *Highlights in mineralogical crystallography*, T. Armbruster und R. M. Danisi, Hg., Berlin, Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2016, S. 1–30.
- [165] <http://www.crystallography.net/cod/>. "Open-access collection of crystal structures of organic, inorganic, metal-organic compounds and minerals, excluding biopolymers."
- [166] A. H. Reidies, "Manganese Compounds," in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 7. Aufl. Weinheim, Wiley online library: Wiley-VCH, 2010, S. 223–244.
- [167] X. Yao, T. Kong, S. Yu, L. Li, F. Yang und L. Dong, "Influence of different supports on the physicochemical properties and denitration performance of the supported Mn-based catalysts for NH_3 -SCR at low temperature," *Applied Surface Science*, Jg. 402, S. 208–217, 2017. doi: 10.1016/j.apsusc.2017.01.081. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321730082X>
- [168] Y. Liu, M. Luo, Z. Wei, Q. Xin, P. Ying und C. Li, "Catalytic oxidation of chlorobenzene on supported manganese oxide catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 29, Nr. 1, S. 61–67, 2001, doi: 10.1016/S0926-3373(00)00193-4.
- [169] M. Sun *et al.*, "Manganese oxides with different crystalline structures: Facile hydrothermal synthesis and catalytic activities," *Materials Letters*, Jg. 86, S. 18–20, 2012. doi: 10.1016/j.matlet.2012.07.011. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X12009718>
- [170] S. Deng, K. Zhuang, B. Xu, Y. Ding, L. Yu und Y. Fan, "Promotional effect of iron oxide on the catalytic properties of Fe– $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (anatase) catalysts for the SCR reaction at low temperatures," *Catal.*

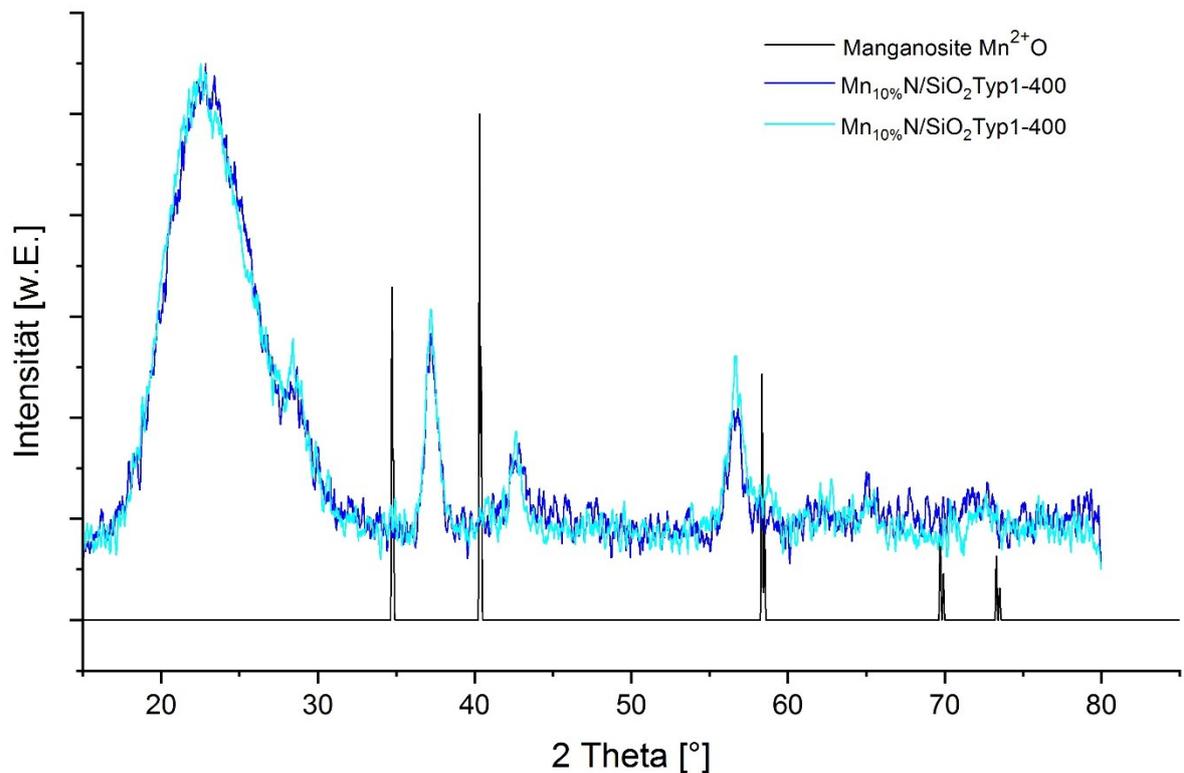
- Sci. Technol.*, Jg. 6, Nr. 6, S. 1772–1778, 2016. doi: 10.1039/C5CY01217A. [Online]. Verfügbar unter: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/cy/c5cy01217a>
- [171] N. Fang, J. Guo, S. Shu, H. Luo, Y. Chu und J. Li, "Enhancement of low-temperature activity and sulfur resistance of Fe_{0.3}Mn_{0.5}Zr_{0.2} catalyst for NO removal by NH₃-SCR," *Chemical Engineering Journal*, Jg. 325, S. 114–123, 2017. doi: 10.1016/j.cej.2017.05.053. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894717308082>
- [172] E. R. Stobbe, B. A. de Boer und J. W. Geus, "The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides," *Catalysis Today*, Jg. 47, 1-4, S. 161–167, 1999. doi: 10.1016/S0920-5861(98)00296-X. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092058619800296X>
- [173] Z. Wang, G. Shen, J. Li, H. Liu, Q. Wang und Y. Chen, "Catalytic removal of benzene over CeO₂-MnO_x composite oxides prepared by hydrothermal method," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 138-139, S. 253–259, 2013. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.02.030. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337313001197>
- [174] W. Li et al., "The enhanced performance of a CeSiO_x support on a Mn/CeSiO_x catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃," *RSC Adv.*, Jg. 6, Nr. 86, S. 82707–82715, 2016, doi: 10.1039/C6RA18821D.
- [175] J. Huang, H. Huang, L. Liu und H. Jiang, "Revisit the effect of manganese oxidation state on activity in low-temperature NO-SCR," *Molecular Catalysis*, Jg. 446, S. 49–57, 2018. doi: 10.1016/j.mcat.2017.12.014. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468823117306557>
- [176] W.-J. Li, T.-Y. Li und M.-Y. Wey, "Preferred enhancement of fast-SCR by Mn/CeSiO_x catalyst: Study on Ce/Si promotion and shape dependence," *Chemical Engineering Journal*, Jg. 403, S. 126317, 2021. doi: 10.1016/j.cej.2020.126317. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894720324451>
- [177] Y. Liang, W. Liu, H. Wu, Q. Liu und L. Yao, "Promoting effect of Si on MnO_x catalysts for low-temperature NH₃-SCR of NO: Enhanced N₂ selectivity and SO₂ resistance," *Fuel*, Jg. 355, S. 129478, 2024. doi: 10.1016/j.fuel.2023.129478. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236123020926>
- [178] Q. Yan et al., "Insights into enhancement of NH₃-SCR activity and N₂ selectivity of LDHs-derived NiMnAlO_x catalysts: Combination of experiments and DFT calculations," *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 343, S. 123489, 2024. doi: 10.1016/j.apcatb.2023.123489. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337323011323>
- [179] Michael Szurlies, *Rohstoffrisikobewertung – Nickel.: DERA Rohstoffinformationen*. Berlin, 2021.
- [180] Europäische Gemeinschaft, *Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006: CLP-Richtlinie*, 2008. [Online]. Verfügbar unter: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=CELEX%3A32008R1272>
- [181] W. Sun, X. Li, Q. Zhao, J. Mu und J. Chen, "Fe–Mn Mixed Oxide Catalysts Synthesized by One-Step Urea-Precipitation Method for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ at Low Temperatures," *Catal Lett*, Jg. 148, Nr. 1, S. 227–234, 2018, doi: 10.1007/s10562-017-2209-z.
- [182] J. Yang et al., "In situ IR comparative study on N₂O formation pathways over different valence states manganese oxides catalysts during NH₃-SCR of NO," *Chemical Engineering Journal*, Jg. 397, S. 125446, 2020. doi: 10.1016/j.cej.2020.125446. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894720314388>
- [183] P. Wu et al., "Enhanced activity and N₂ selectivity for manganese oxides catalysts modified with transition metals: Mechanism and N₂O formation pathways," *Process Safety and Environmental Protection*, Jg. 166, S. 355–367, 2022. doi: 10.1016/j.psep.2022.08.024. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095758202200711X>

Anhang A1: Diffraktogramme zum Abgleich mit verschiedenen Referenzmaterialien

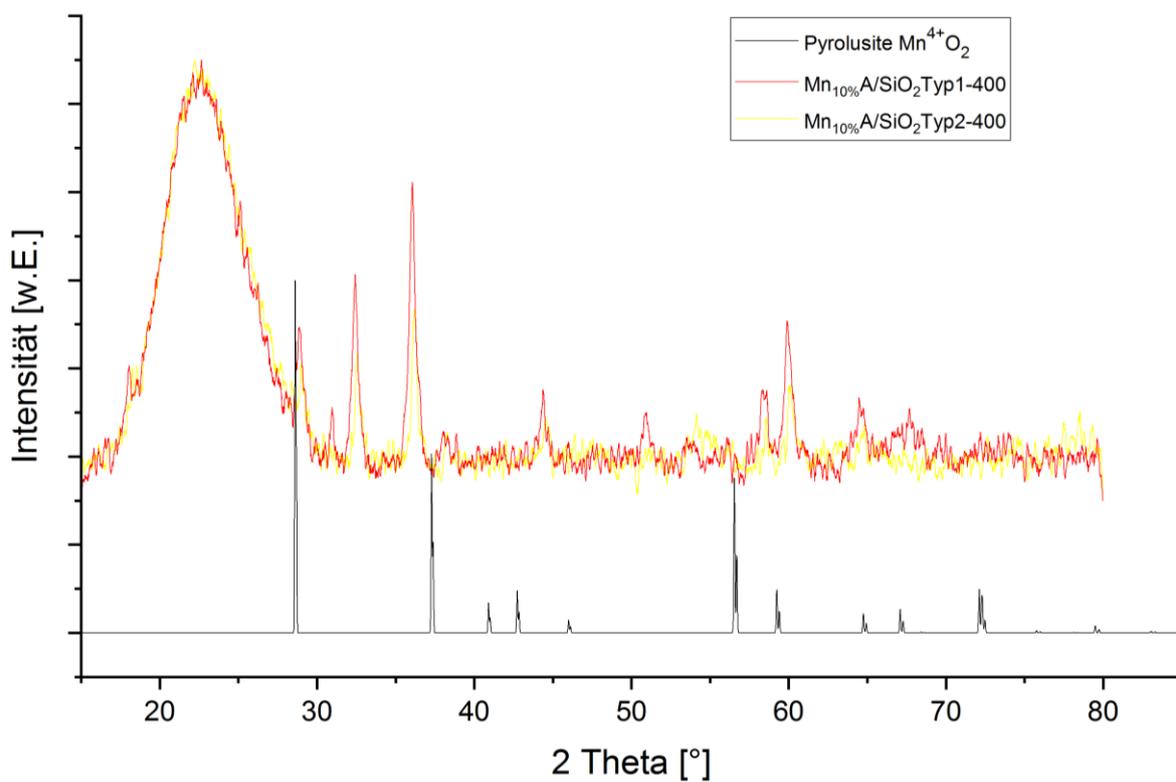
MnO – Mn-Acetat



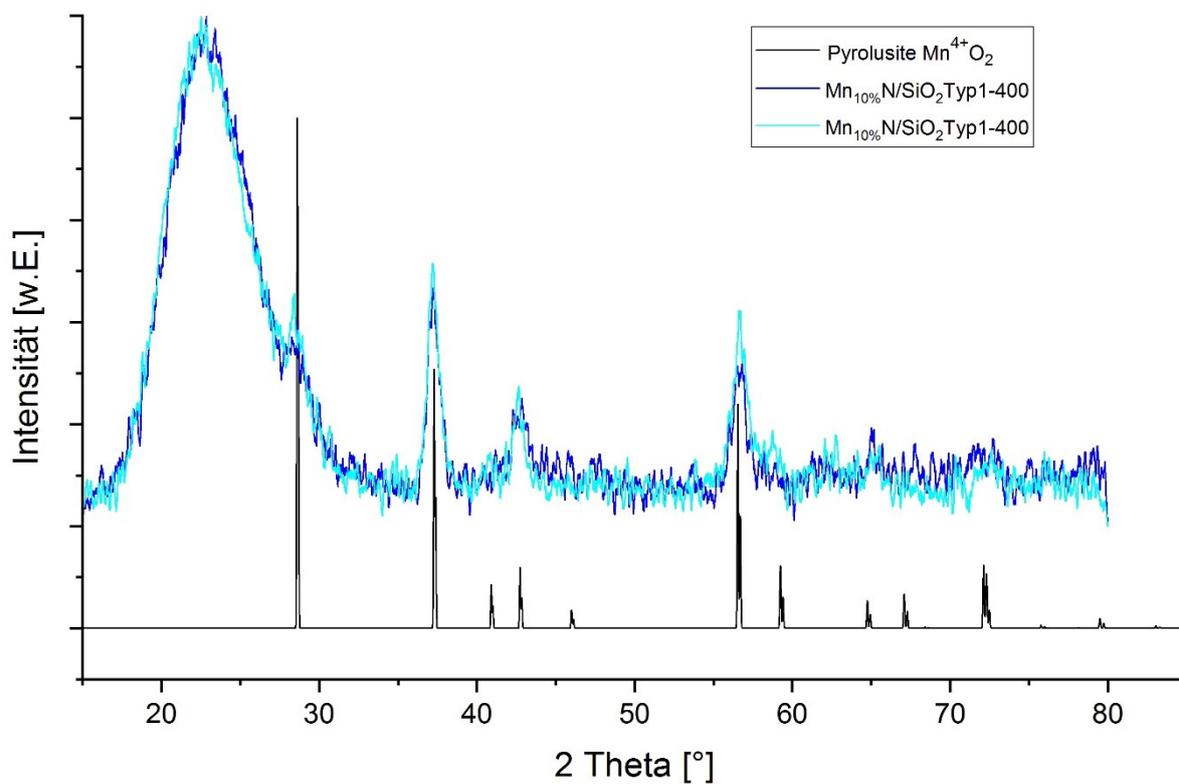
MnO – Mn-Nitrat



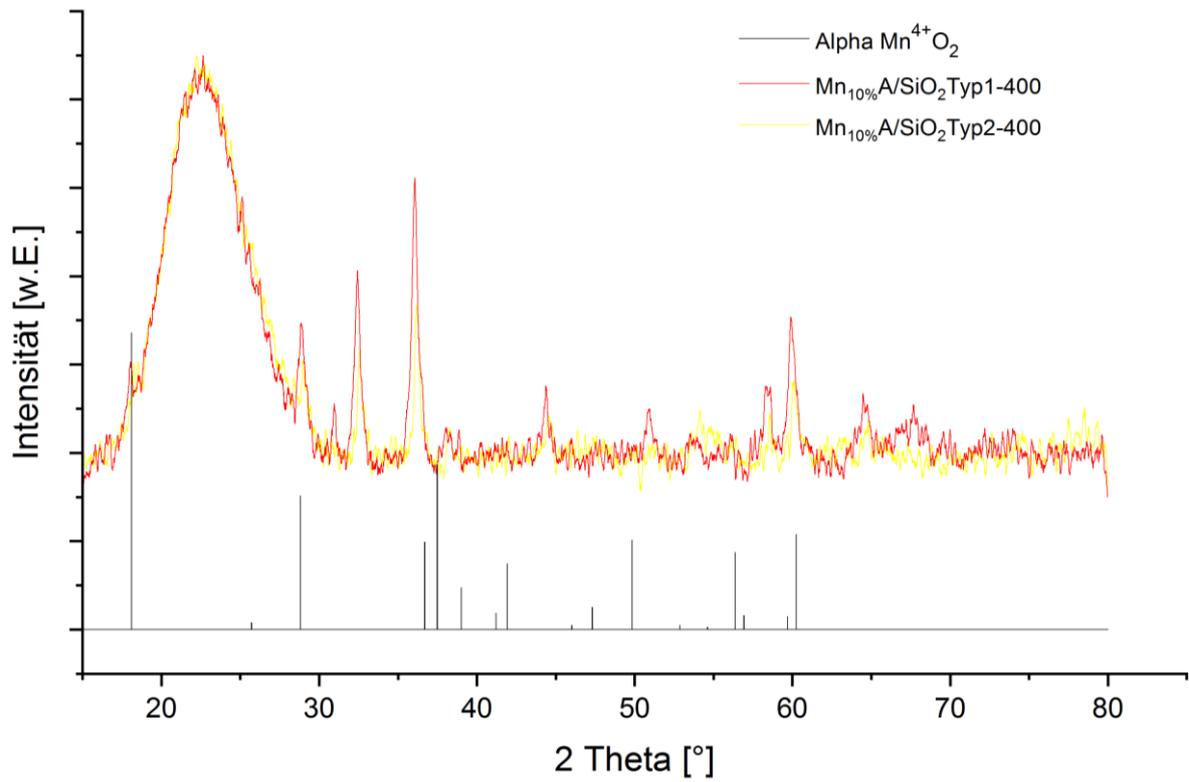
MnO₂ – Mn-Acetat



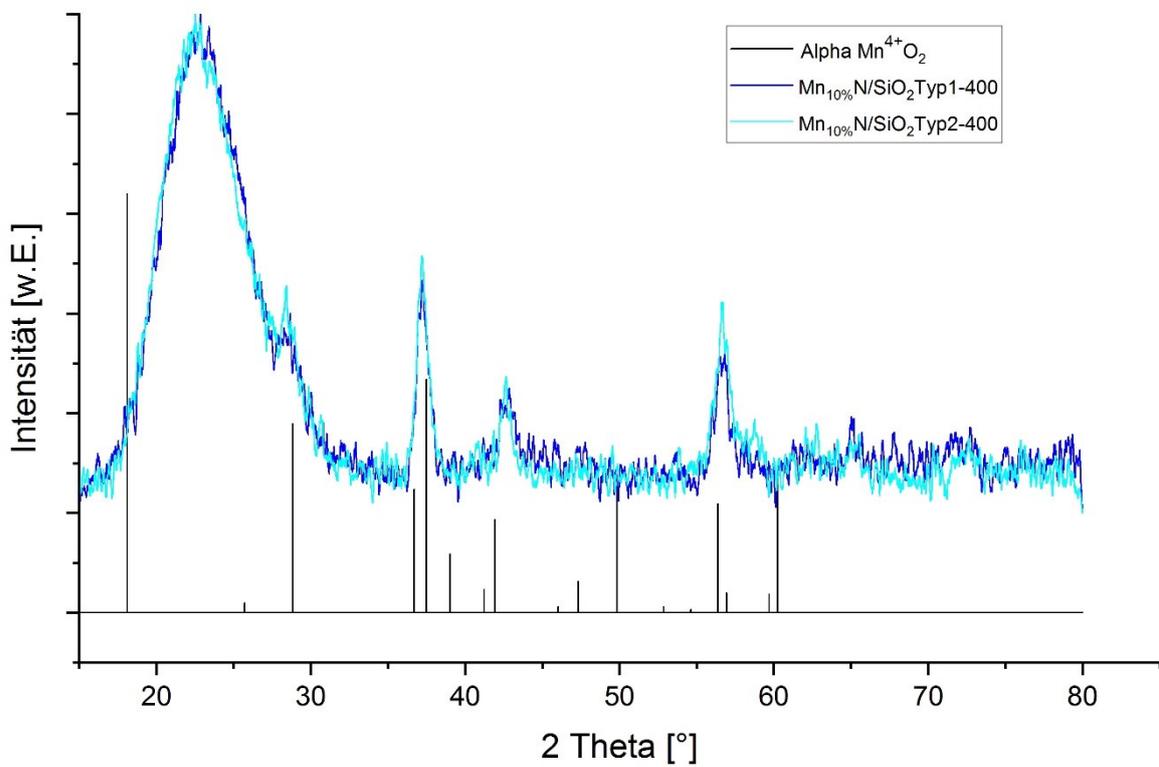
MnO₂ – Mn-Nitrat



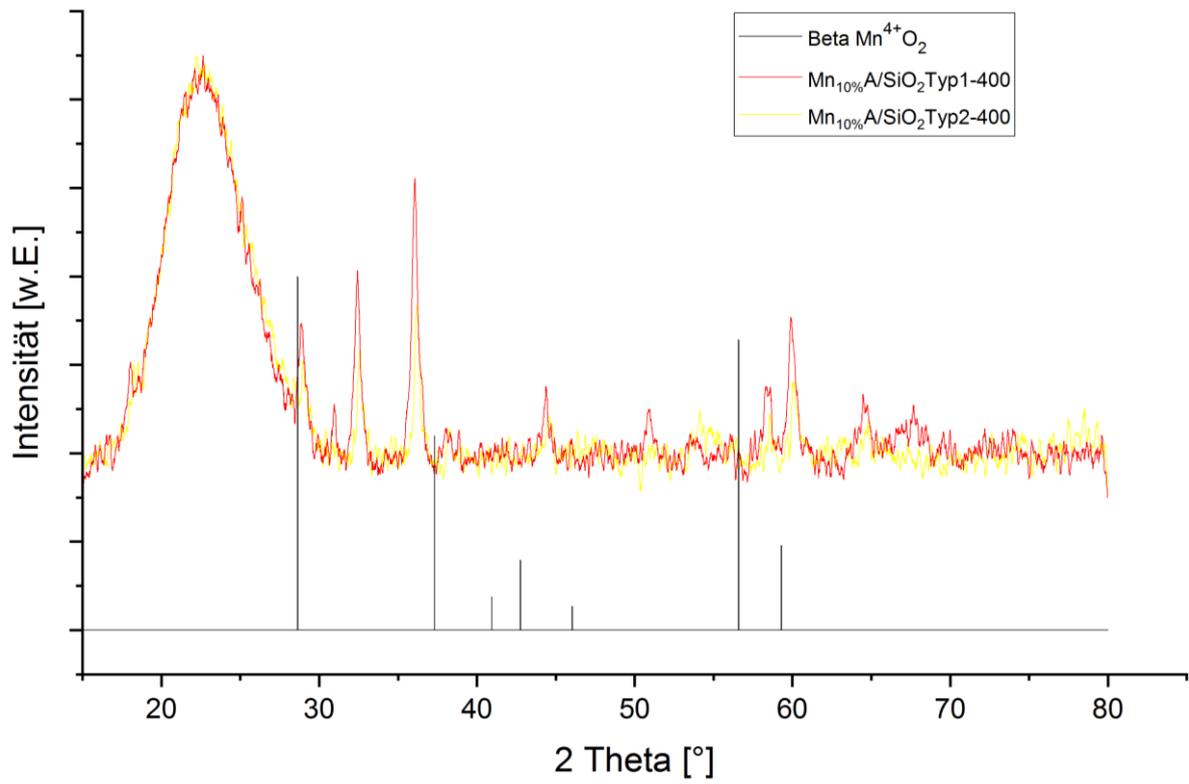
αMnO_2 – Mn-Acetat



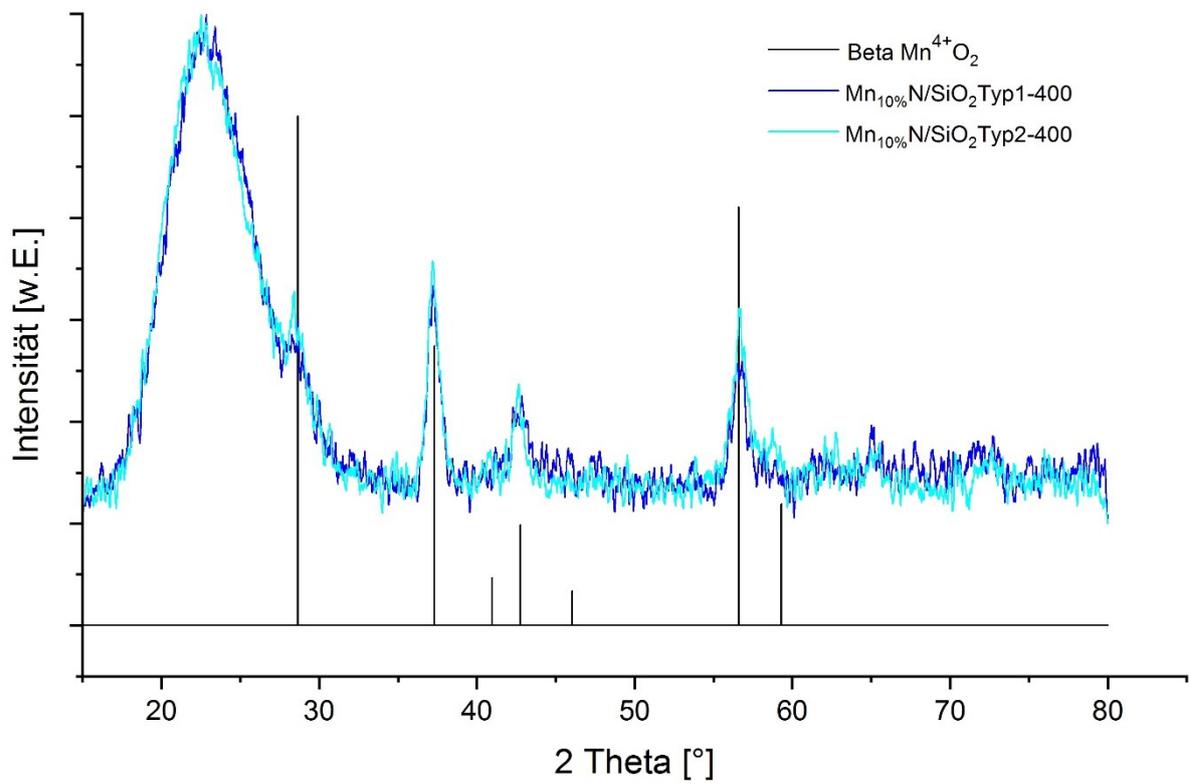
αMnO_2 – Mn-Nitrat



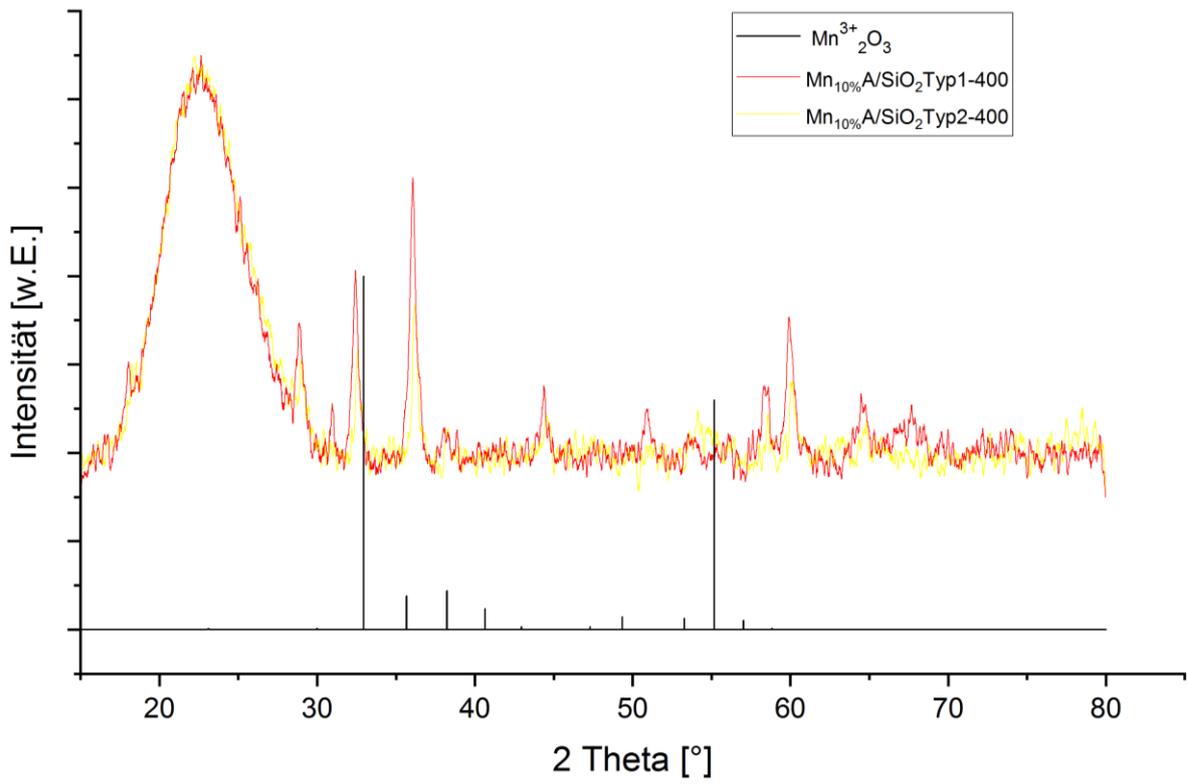
βMnO_2 – Mn-Acetat



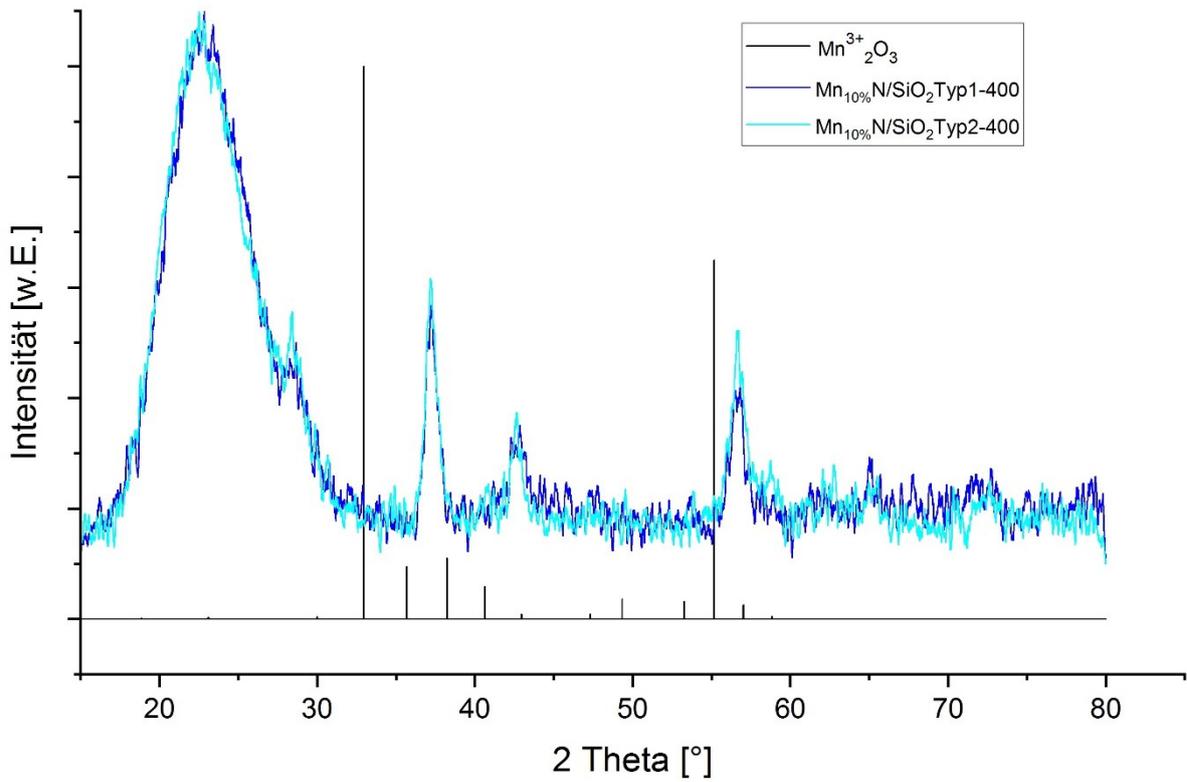
βMnO_2 – Mn-Nitrat



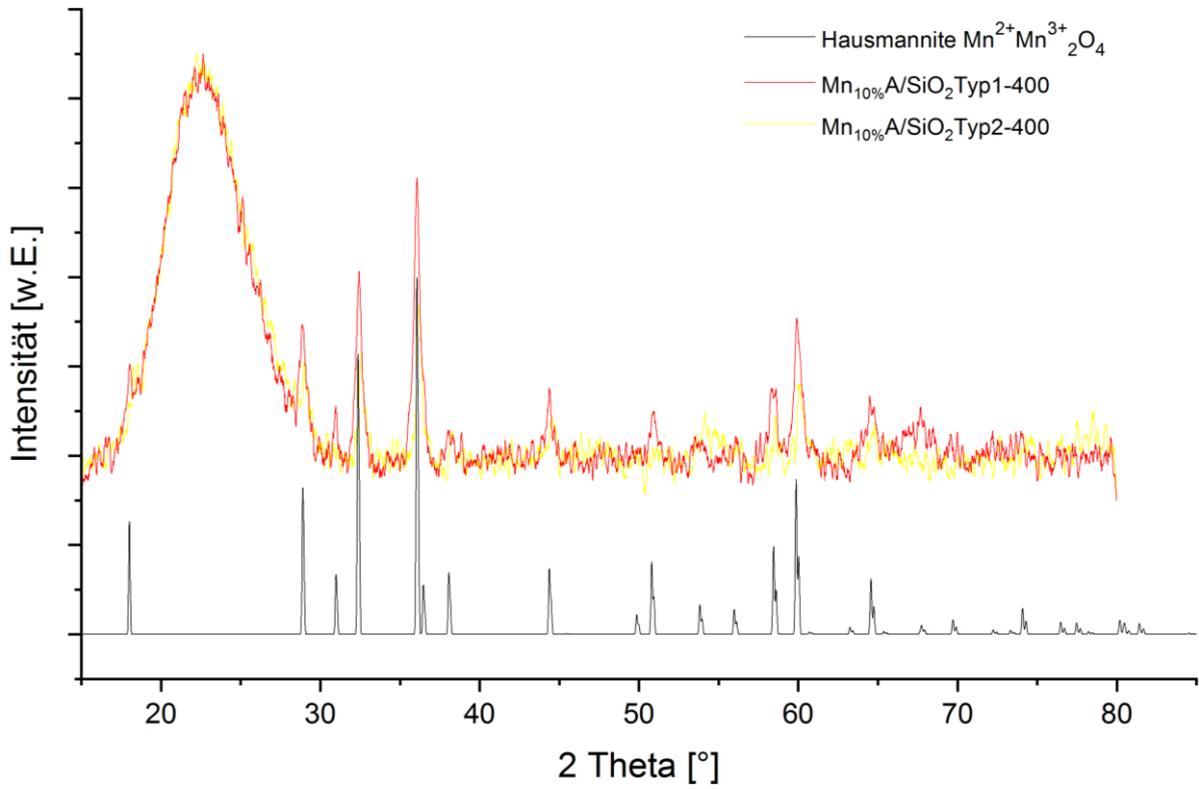
Mn₂O₃ – Mn-Acetat



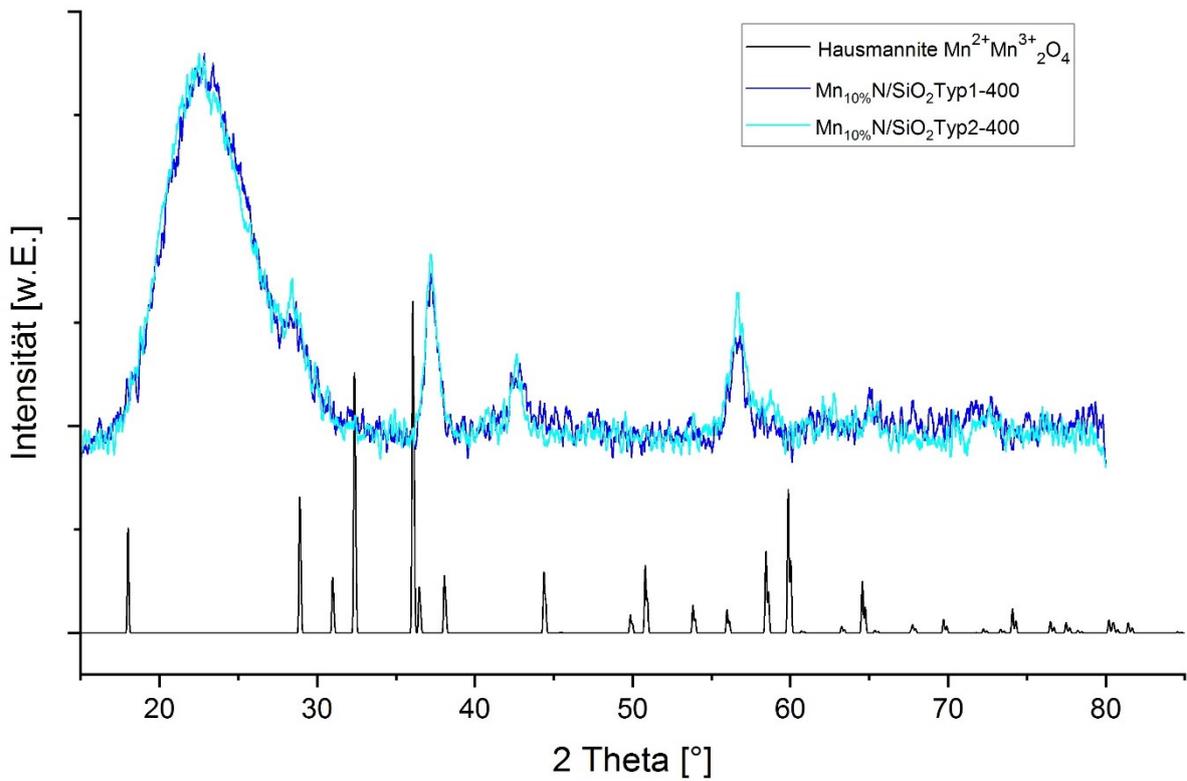
Mn₂O₃ – Mn-Nitrat



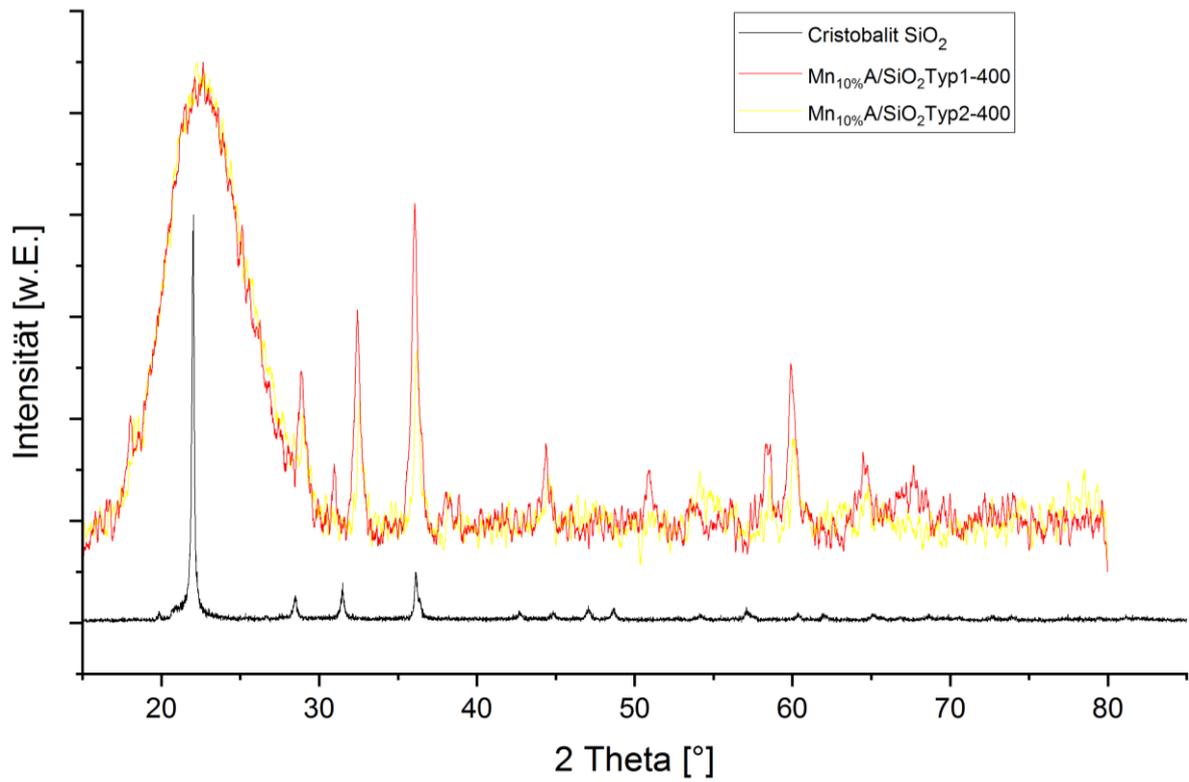
Mn₃O₄ – Mn-Acetat



Mn₃O₄ – Mn-Nitrat



SiO₂ – Mn-Acetat



SiO₂ – Mn-Nitrat

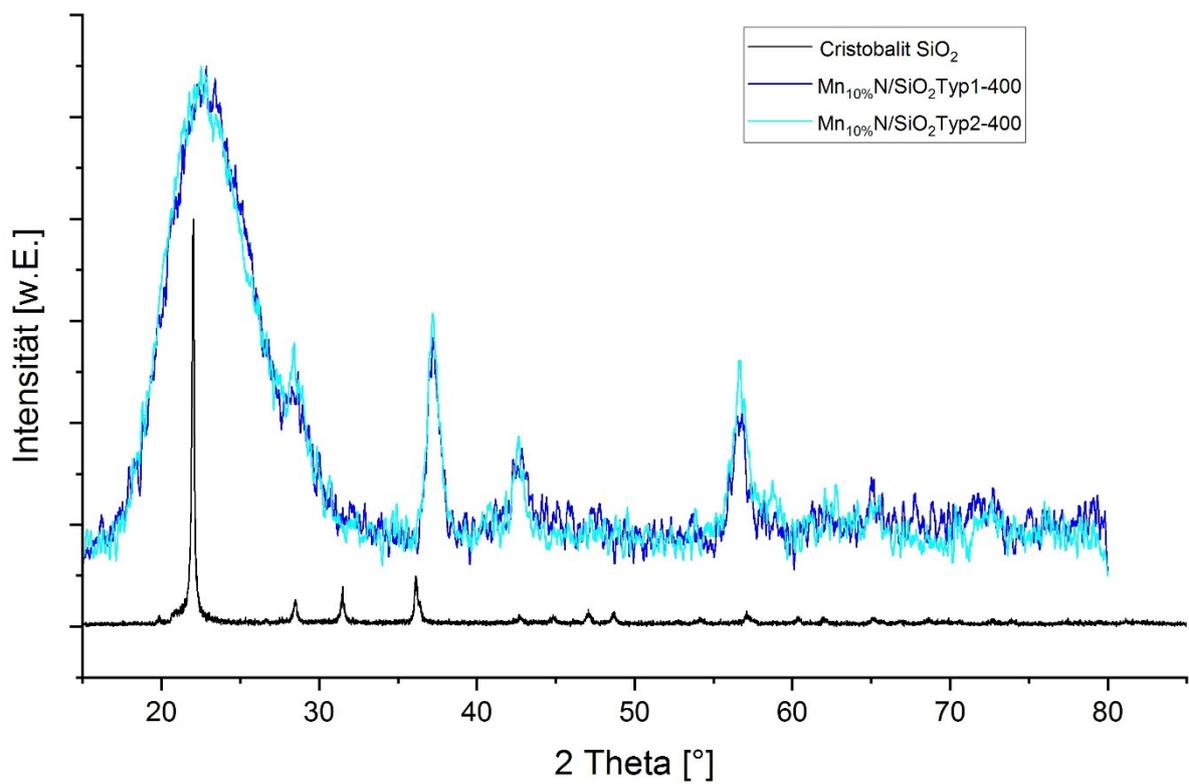
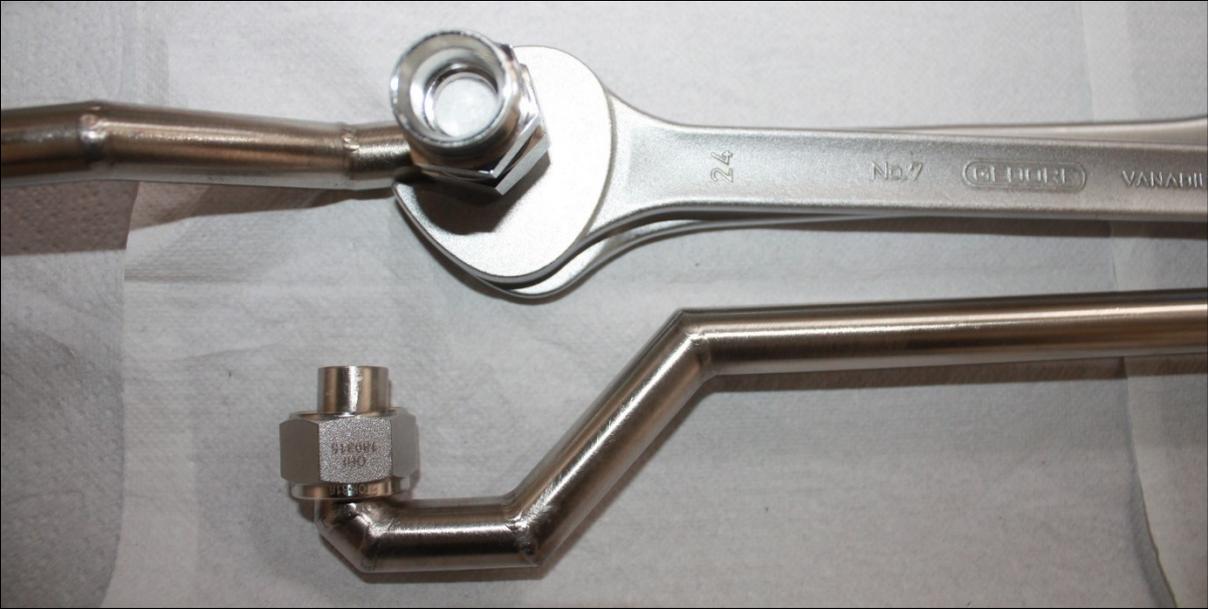
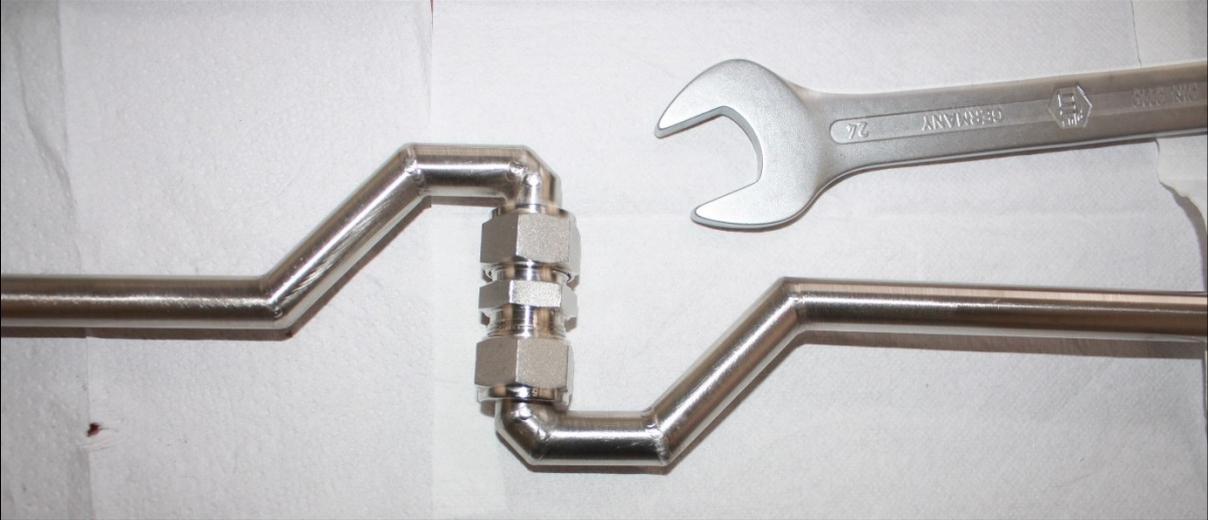


Abbildung 39: Diffraktogramme zum Abgleich mit verschiedenen Referenzmaterialien

Anhang A2: Edelstahlreaktor zur Bestimmung der Umsatzleistung



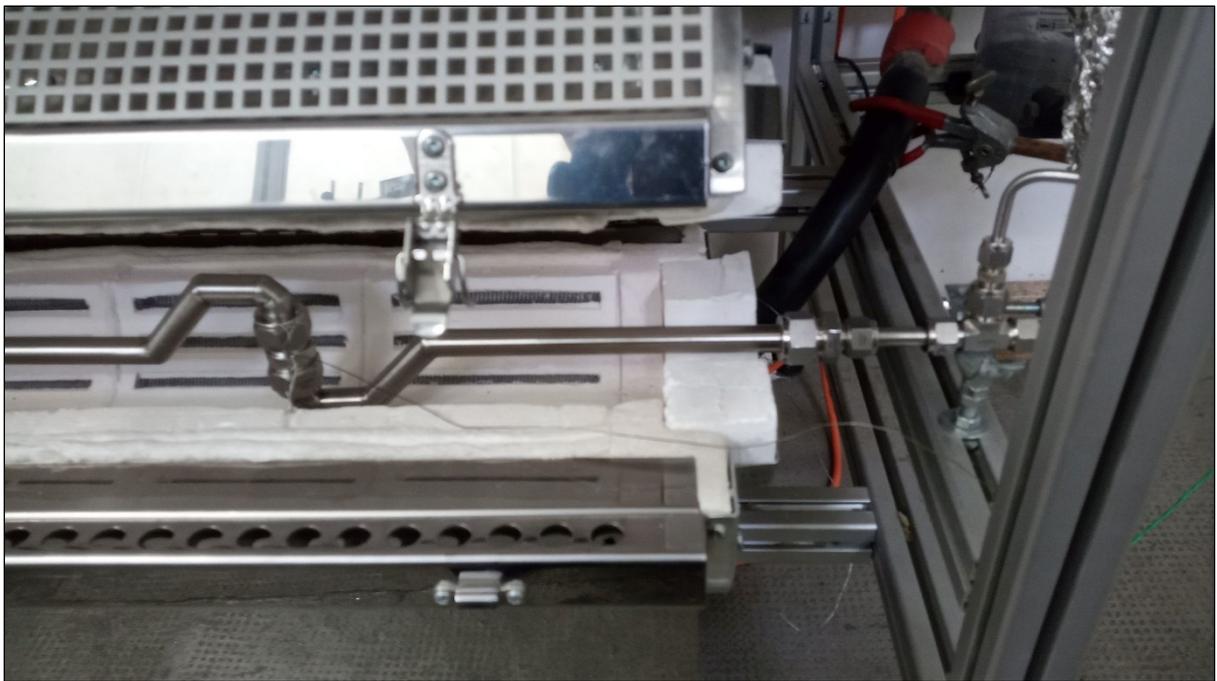
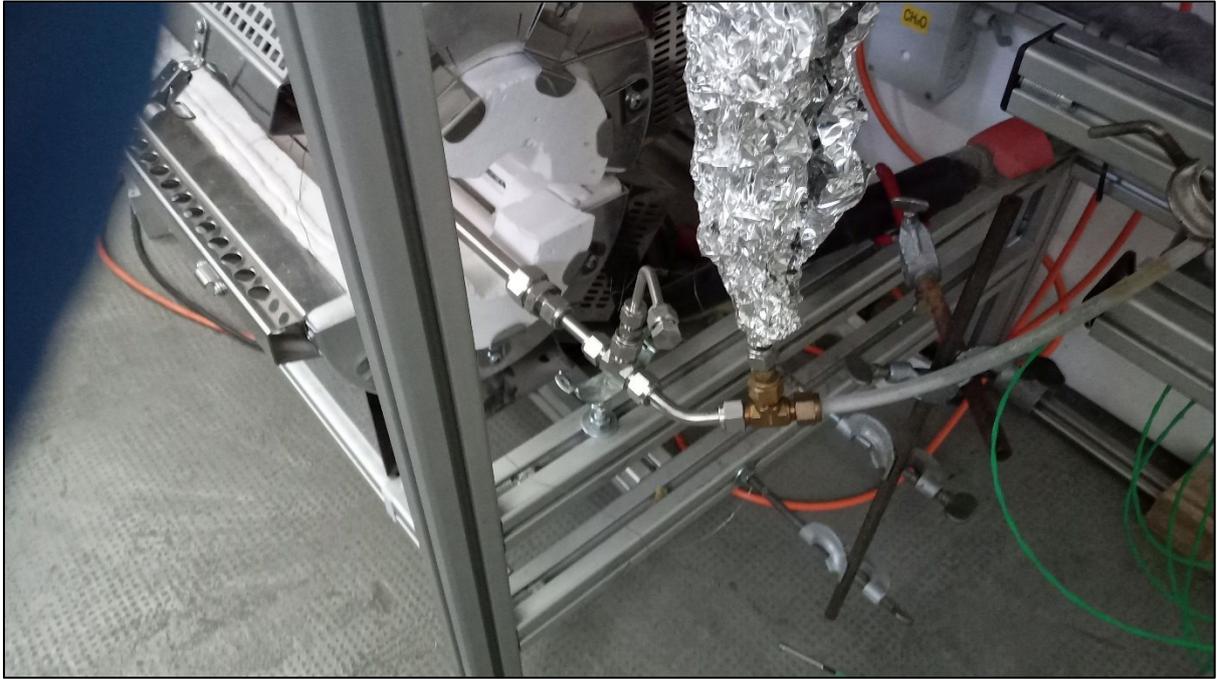


Abbildung 40: Edelstahlreaktor zur Bestimmung der Umsatzleistung

Anhang A3: Fehlerbetrachtung

Die an dem Metallreaktor durchgeführten Messungen können aufgrund der eingesetzten Mess- und Regeltechnik und dem Reaktoraufbau einer Reihe von Störeinflüssen unterliegen, welche u.U. die Genauigkeit der Messergebnisse beeinträchtigt.

Mass Flow Controller

Die für die Bereitstellung des Synthesegases eingesetzten MFC's messen und regeln mit einer hohen Präzision Massenströme. Allerdings mussten die vorhandenen MFC's teilweise im unteren Wertebereich betrieben werden. Der Betrieb von MFC's im Grenzbereich kann erfahrungsgemäß dazu führen, dass Volumenströme kurzzeitig nicht korrekt zudosiert werden. Speziell bei der Regelung des Wassermassenstromes zur Zuführung an den Verdampfer kam es wiederholt zu der Beobachtung, dass der Regler etwas überdosiert und dann etwas Zeit benötigt, um wieder auf den Sollwert zurückzukommen. Dies erklärt evtl. die in den Umsatzkurven sichtbaren kleineren Schwankungen, welcher aus der Schwankung des NH_3 -Gehaltes im Synthesegas herrühren. Die folgende Abbildung 41 zeigt den Verlauf der Konzentration der Stickstoffverbindungen NO_x , NH_3 und N_2O über den gesamten Temperaturbereich für die Katalysatorvariante mit 5 % Mn-Beladung. Vor allem im unteren Temperaturbereich von $< 200^\circ\text{C}$ sind stärkere Schwankungen beim NH_3 -Gehalt zu beobachten. Die Ursache könnte eine ungleichmäßige Dosierung des Ammoniak/Dampf-Gemisches sein. Bei allen anderen Katalysatorvarianten treten geringere Schwankungen des NH_3 -Gehaltes auf, allerdings immer im unteren Temperaturbereich. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass die Schwankungen aus Anlagerungen von NH_3 im Reaktor oder Adsorption auf der Katalysatoroberfläche stammen, welche sich bei höheren Temperaturen weniger stark ausbilden oder schneller wieder desorbieren. Wie bereits in Abschnitt 4.2 beschrieben, ist das gemeinsame Auskondensieren von Wasser und NH_3 ein Problem was im unteren Temperaturbereich auftritt. Die niedrigen Temperaturen an Stellen, welche mit dem ammoniakhaltigen Synthesegas in Berührung kommen, sind somit ebenfalls als mögliche Ursache für den beobachteten Verlauf der NH_3 -Konzentration zu berücksichtigen.

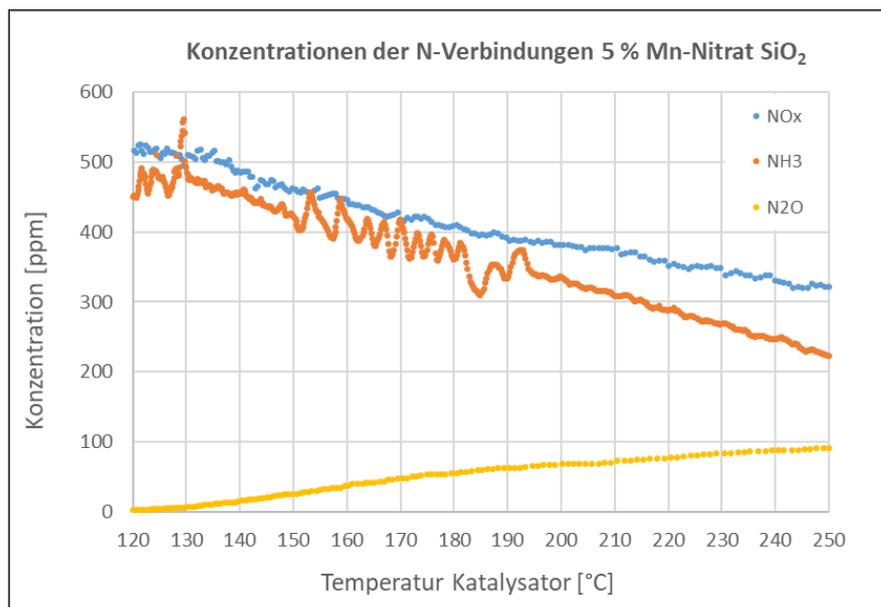


Abbildung 41: Temperaturabhängige Konzentrationen von N-Verbindungen nach Katalysator

Genauigkeit des eingesetzten Emissionsmessgerätes FTIR

Vom Messgerätehersteller wird für alle gemessenen Verbindungen ein maximaler Messfehler von 4 % des Messbereichendwertes angegeben. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick zu den für die durchgeführten Messungen relevanten maximal möglichen Messfehlern.

Tabelle 12: Messbereiche und maximale Messfehler des eingesetzten FTIR-Analysators

Messgröße	Nachweisgrenze	Messbereich	Maximaler Messfehler
H ₂ O	0,2 Vol.-%	0-30 Vol.-%	0,5 Vol.-%
CO ₂	0,2 Vol.-%	0-25 Vol.-%	0,5 Vol.-%
NO	3 ppm	0-2.000 ppm	± 10 ppm
NO ₂	4 ppm	0-1.500 ppm	± 5 ppm
NH ₃	k. A.	0-1.000 ppm	± 20 ppm
N ₂ O	k. A.	0-500 ppm	± 10 ppm

Der Volumenstrom von 60 Normlitern pro Stunde, welcher durch den Reaktor und anschließend komplett ins Messgerät geleitet wurde, liegt im unteren Grenzbereich des vom Messgerät benötigten Volumenstromes. Das FTIR-Messgerät ist eher auf die Analyse größerer Volumenströme aus realen Verbrennungsanlagen ausgelegt und benötigt einen Volumenstrom von 400 Normliter pro Stunde für den Normalbetrieb. Im Normalbetrieb wird das Messgas mittels einer Pumpe angesaugt und somit ein konstanter Volumenstrom von 400 l_N/h durch den Analysator geleitet. Daher musste das FTIR derart modifiziert werden, dass es auch ohne Pumpe im Überdruck betrieben werden kann, so dass das Messgas in die Messzelle durch den mittels der MFC's erzeugten Druck eingeleitet wird. Der in diesem Betriebsmodus minimal mögliche Volumenstrom für das FTIR-Messgerät sind 60 Normliter pro Stunde. Die beschriebene Abweichung vom Normalbetrieb führt nicht zu ungenauen Messwerten, jedoch ergeben sich aufgrund der geringen Volumenströme längere Verzögerungszeiten zwischen Auftritt und Anzeige von Emissionswerten.

Wie bereits in Abschnitt 4.2 beschrieben, wurden bei Anwesenheit von CO₂ starke Sprünge bei zahlreichen anderen gemessenen Verbindungen festgestellt. Das Problem konnte zwar behoben werden, indem CO₂ aus dem Eduktgas herausgenommen und durch N₂ ersetzt wurde. Allerdings besteht beim FTIR eine weitere Querempfindlichkeit bei Anwesenheit von NH₃. Es wurden hier einige Kohlenwasserstoffe in erhöhten Konzentrationen angezeigt, die in keinem Fall im Abgas vorkommen können. Da NH₃ jedoch nicht wie CO₂ mit einer unkritischen Gaskomponenten ersetzt werden konnte, mussten die beobachteten Querempfindlichkeiten in Kauf genommen werden. Da sich die beobachtete Auswirkung auf Kohlenwasserstoffe beschränken, kann hier von keinem oder einem zu vernachlässigenden Effekt auf die vorgestellten Messergebnisse von H₂O, NO, NO₂ und N₂O ausgegangen werden.

Ein weiteres Problem beim FTIR war, dass manchmal trotz längerer Spülung mit Stickstoff vor Aufnahme des Nullspektrums noch geringe Mengen an Wasser im Messsystem waren. Daher können die gemessenen Wassergehalte vereinzelt zu hoch sein. Es wurde für alle Versuche ein Wassergehalt von 5 Vol.-% angestrebt, welcher jedoch laut Messgerät teilweise um 1-2 Vol.-% höher lag. Da keine Änderungen an den Einstellungen der Dosierung des Synthesegases vorgenommen wurden, ist die Ursache dieser Abweichung sehr wahrscheinlich ein vom Messgerät zu hoch angezeigter Wert.

Reproduzierbarkeit der Messungen am Durchflussreaktor

Die Abfüllung des Katalysators in den Reaktor wurde mit größtmöglicher Sorgfalt vorgenommen, um die Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der durchgeführten Messungen sicherzustellen. Um immer die gleiche Raumgeschwindigkeit zu erreichen, wurde ein Zylinder mit 1,2 cm Durchmesser und 2 cm Höhe befüllt. Dabei kann es jedoch zu geringen Abweichungen kommen, wenn durch ungewollte Verdichtung oder durch nicht 100 %-ige Füllung des Zylinders etwas weniger oder mehr Katalysatormasse in den Reaktor eingefüllt wurde. Da die Abweichungen jedoch relativ gering sind, wird auch deren Einfluss auf die Ergebnisse als vernachlässigbar klein eingeschätzt.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen wurde durch Wiederholung der Messung mit 10% Mn-Nitrat auf Träger mit großem Porenvolumen durchgeführt. Es zeigte sich eine ähnliche Umsatzkurve mit geringen Abweichungen von wenigen Prozentpunkten (siehe auch Tabelle 11 mit allen Umsatzwerten für 120, 150, 200, 250 °C).

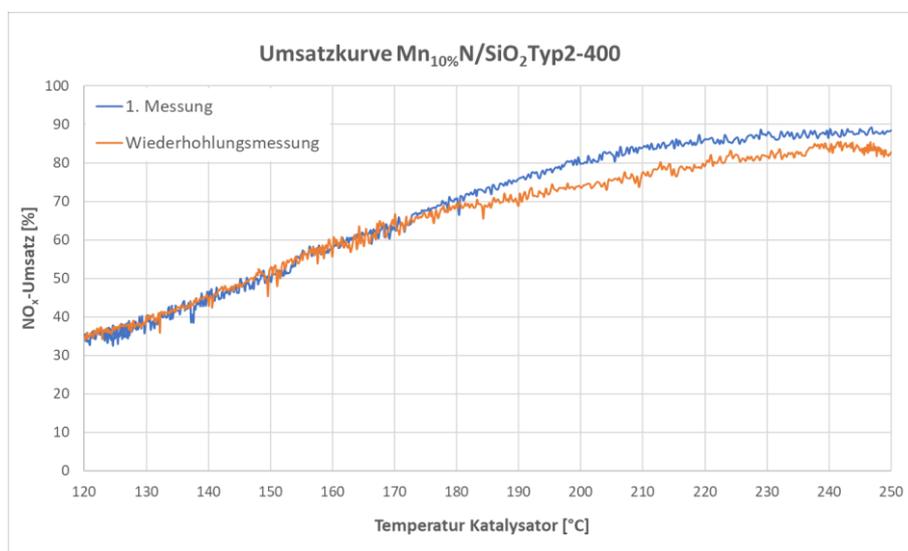


Abbildung 42: Umsatzkurven von zwei Messungen mit identischem Katalysator Mn_{10%}N/SiO₂ Typ2-400

Somit kann – unter Beachtung der beschriebenen möglichen Fehlerquellen – davon ausgegangen werden, dass die mittels Metallreaktor bestimmten Temperatur-Umsatzkurven ausreichend reproduzierbar sind und somit auch die Vergleichbarkeit der für die einzelnen Katalysatorvarianten erhobenen Daten gewährleistet ist.

Curriculum Vitae

Berufserfahrung

seit 02/2011 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am DBFZ Deutsches Biomasse-
forschungszentrum gemeinnützige GmbH in Leipzig, Bereich thermo-
chemische Konversion, Arbeitsgruppe Kleinanlagentechnik

Veröffentlichungen

- 02/2021 König, M; Müller, M.; Hartmann, I.: Emission reduction process for the
energetic use of biogenic residues in IOP Conference Series: Earth and
Environmental Science (EES) Volume 642, Februar 2021.
- 02/2021 König, M.; Hartmann, I.; Varas-Concha, F.; Torres-Fuchslocher, C.;
Hoferecht, F.: Effects of single and combined retrofit devices on the
performance of wood stoves. *Renewable Energy* 171 (2021) 75-84
- 01/2019 Combined removal of particulate matter and nitrogen oxides from the
exhaust gas of small-scale biomass combustion; In: *Biomass Conversion
and Biorefinery, Processing of Biogenic Material for Energy and Chemistry*,
Springer 2019, ISSN 2190-6815
- 06/2013 König, M.; Hartmann, I.; Ortwein, A.: Basic studies on the development of
micro combustion systems for biomass. In: *Abstract Book of the 6th
European Combustion Meeting*, p. 445, Lund/Sweden 2013 - ISBN: 978-
91-637-2150-2.

Bildungsgang

- 05/2010 – 10/2010 Diplomarbeit „Untersuchung des Verbrennungs- und Emissions-
verhaltens verschiedener nicht-holzartiger Biomassepellets“ DBFZ
- 10/2007 – 10/2010 Diplomstudiengang “Umwelttechnik” TU Dresden
- 10/1998 – 10/2005 Diplomstudiengang “Verkehrswirtschaft” TU Dresden
- 06/1996 Abitur

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Ort, Datum

Mario König