



Karlsruher Institut für Technologie
Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

Masterarbeit

Methanoxidation an Edelmetallkatalysatoren zur Abgasnachbehandlung

Vorgelegt von:

Patrick Lott

Betreuer:

Prof. Dr. Olaf Deutschmann

Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt

Dipl.-Chem. Andreas Gremminger

Erstgutachter:

Prof. Dr. Olaf Deutschmann

Erklärung

Ich versichere hiermit wahrheitsgemäß, die Arbeit bis auf die dem Aufgabensteller bereits bekannten Hilfsmittel selbständig angefertigt, alle benutzten Hilfsmittel vollständig und genau angegeben und alles kenntlich gemacht zu haben, was aus Arbeiten anderer unverändert oder mit Abänderungen übernommen wurde. Die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis wurde in der gültigen Fassung beachtet.

Karlsruhe, den 07.09.2016

(Lott, Patrick)

Inhalt

Erklärung	i
Inhalt.....	ii
Abkürzungsverzeichnis	iv
Kurzfassung	vi
Abstract	vii
1 Einleitung	1
1.1 Hintergrund	1
1.2 Motivation und Zielsetzung.....	3
2 Grundlagen und Literaturüberblick	4
2.1 Katalytische Methanoxidation – Stand der Technik	4
2.1.1 Übergangsmetalloxide	4
2.1.2 Edelmetallbasierte Katalysatoren	5
2.2 Synthesemethoden für Katalysatoren – Trockenimprägnierung.....	9
2.3 Charakterisierungsmethoden.....	10
2.3.1 Röntgendiffraktion (XRD)	10
2.3.2 Chemisorption	12
2.3.3 Physisorption und Kapillarkondensation	13
2.3.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	14
2.3.5 Raman-Spektroskopie	16
2.4 Gasanalytik – Infrarotspektroskopie	16
3 Experimenteller Aufbau und Durchführung	17
3.1 Experimenteller Aufbau	17
3.2 Synthese der Pulverkatalysatoren	19
3.3 Charakterisierung der Pulverkatalysatoren	21
3.3.1 N ₂ -Physisorption.....	21
3.3.2 CO-Chemisorption	21
3.3.3 Röntgendiffraktion (XRD)	22
3.3.4 Raman-Spektroskopie	23
3.4 Prozess zur Ermittlung der Aktivität der Modellkatalysatoren.....	23
3.5 Prozess zur Ermittlung der Aktivität der Industriekatalysatoren.....	26

4	Ergebnisse und Diskussion	27
4.1	Modellkatalysatoren	27
4.1.1	Charakterisierung	27
4.1.2	Aktivität in einfachen Reaktionsgasmischungen	35
4.1.3	Vergleich der Aktivität von manuell und roboterkontrolliert präparierten Katalysatoren.....	44
4.1.4	Einfluss des Oxidationszustandes auf die Aktivität	47
4.1.5	Oxidationszustand und aktive Phase	51
4.1.6	Vergleich verschiedener Reduktionsmittel	54
4.1.7	Aktivitätstests mit synthetischem Abgas	55
4.1.8	Langzeitalterungstests	58
4.2	Industriekatalysator 1	61
4.2.1	Aktivität in einfachen Reaktionsgasmischungen	61
4.2.2	Einfluss von NO _x auf die Katalysatoraktivität.....	65
4.2.3	Einfluss von Schwefelverbindungen.....	67
4.2.4	Regeneration von Schwefelvergiftungen	72
4.3	Industriekatalysator 2	78
4.3.1	Aktivität in einfachen Reaktionsgasmischungen	78
4.3.2	Einfluss von Schwefelverbindungen.....	80
4.3.3	Regeneration von Schwefelvergiftungen	83
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	86
	Literaturverzeichnis.....	90
	Danksagung	96
	Anhang.....	97
A	Raman-Spektren der Modellkatalysatoren	97
B	Ergebnisse der Aktivitätstests im vorreduzierten Zustand	100
C	Ergebnisse der Light-off Tests im synthetischen Abgas	102
D	Langzeitalterungstestergebnisse und Raman-Spektren der Modellkatalysatoren ...	104

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
BF	Bright-field (Hellfeld)
BET-Methode	Brunauer-Emmet-Teller-Methode
CCD	Charge-coupled device (ladungsgekoppeltes Bauteil)
cpsi	Cells per square inch (Zellen pro Quadrat-Inch)
DF	Dark-field (Dunkelfeld)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DRIFTS	Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (Diffuse Reflexions-Fourier-Transformationsinfrarot- spektroskopie)
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure
GHSV	Gas hourly space velocity (Raumgeschwindigkeit)
HAADF	High-angle annular dark-field (Weitwinkel-Dunkelfeld)
IWI	Incipient wetness impregnation (Trockenimprägnierung)
LO	Light-off
MFC	Mass flow controller (Massendurchflussregler)
NGV	Natural gas vehicle (Erdgasfahrzeug)
SEM	Scanning electron microscopy (Rasterelektronen- mikroskopie)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
XANES- Spektroskopie	X-ray absorption near-edge structure spectroscopy (Röntgen- Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie)
XAS	X-ray absorption spectroscopy (Röntgenabsorptions- spektroskopie)

XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Röntgenphotoelektronen-spektroskopie)
XRD	X-ray diffraction (Röntgendiffraktion)
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat

Formelzeichen	Bedeutung	Einheit
c	Konzentration	$\frac{mol}{l}$
d_p	Partikeldurchmesser	m
D	Dispersion	$\%$
m	Masse	g
M	Molare Masse	$\frac{g}{mol}$
n	Stoffmenge	mol
t	Zeit	s
T_{50}	Temperatur, bei der 50 % des Eduktes umgesetzt werden	$^{\circ}C$
V	Volumen	m^3
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\frac{m^3}{s}$
Vol.-%	Volumenprozent	$\%$
w.-%	Gewichtsprozent	$\%$

Kurzfassung

Da sowohl Erdgasfahrzeuge als auch stationär mit Erd- oder Biogas betriebene Anlagen zur Energie- und Wärmeerzeugung aufgrund unvollständiger Verbrennung geringe Mengen Methan emittieren, spielt die katalytische Totaloxidation von Methan in der Abgaskatalyse eine zentrale Rolle. Zunehmend geringere Abgasgrenzwerte aufgrund des signifikanten Treibhauseffektes von Methan machen einen effizienten Umsatz von Methan zu Wasser und Kohlenstoffdioxid notwendig. Pd- und Pd-Pt-basierte Katalysatoren stehen aufgrund ihrer herausragenden katalytischen Aktivität im Fokus des wissenschaftlichen Interesses. Vor allem der im Abgas enthaltene Wasserdampf sowie in geringen Konzentrationen enthaltene Schwefelverbindungen vermindern jedoch deren katalytische Aktivität drastisch.

Aus diesen Gründen wurden im Rahmen dieser Masterarbeit Palladium und Palladium-Platin-Katalysatoren durch Trockenimprägnierung der Trägermaterialien $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 und $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ hergestellt. Die Charakterisierung der Proben erfolgte mittels Röntgendiffraktion, N_2 -Adsorption, CO-Chemisorption und Transmissionselektronenmikroskopie. Die Rolle des als aktive Spezies diskutierten PdO konnte mithilfe von *in situ* Raman-Spektroskopie nachvollzogen werden. An einer Labortestanlage wurden unter mageren Bedingungen insbesondere der inhibierende Effekt von Wasser, die Vergiftung durch Schwefelverbindungen sowie die Regeneration gealterter Katalysatoren näher untersucht.

Den geringsten Einfluss hatte im Gasstrom enthaltener Wasserdampf auf Katalysatoren auf Basis von Trägermaterialien mit hoher Sauerstoffmobilität wie CeO_2 . Der Zusatz von Platin zu Palladium-Katalysatoren konnte deren Aktivität und insbesondere Stabilität merklich steigern. Eine Reduktion der Katalysatoren bei abgastypischen Bedingungen (400 °C) resultierte in einer vorübergehenden Aktivitätssteigerung, wobei die Art des getesteten Reduktionsmittels – H_2 , CO und CH_4 – keine Rolle spielte. SO_2 vergiftete den Katalysator durch Blockierung aktiver Zentren binnen weniger Stunden, was zu einem erheblichen Aktivitätsrückgang führte. Dabei stellte sich heraus, dass die Bedingungen während der Alterung (Temperatur und SO_2 -Konzentration) großen Einfluss auf den Alterungsverlauf haben. Während der Pd-Pt/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ -Katalysator nach Vergiftung mit SO_2 durch reduktive Behandlung vollständig regeneriert werden konnte, erreichte der Pd-Pt/ Al_2O_3 -Katalysator seine ursprüngliche Aktivität während eines angemessenen Zeitraumes nicht mehr.

Abstract

The catalytic total oxidation of methane is of great interest in exhaust-gas after-treatment. Mobile engines in natural gas vehicles for instance as well as stationary units powered by natural gas or biogas emit low amounts of unburnt methane. As methane has a strong greenhouse activity, environmental legislation tightens and an efficient way to convert methane into carbon dioxide and water must be found. Especially water, which is a typical exhaust gas component and therefore unavoidable, and sulfur compounds present in low amounts suppress the catalytic activity of Pd- and Pd-Pt-based catalysts, which are at the focus of scientific discussion as they have shown superior catalytic performance.

Therefore, Palladium and Palladium-Platinum catalysts supported on γ -Al₂O₃, CeO₂ and Ce_xZr_{1-x}O₂ were prepared by incipient wetness impregnation in this work. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, N₂-adsorption, CO-chemisorption and transmission electron microscopy. *In situ* Raman spectroscopy was used to determine the role of PdO, which is assumed to be the active phase during methane oxidation. Activity tests in lean conditions were done at an experimental plant on the laboratory scale with special focus on the inhibiting effect of water on the catalysts and sulfur poisoning as well as regenerating aged samples.

The catalysts supported on high oxygen mobility supports such as CeO₂ were least affected by water present in the gas flow. Moreover, the addition of Platinum to Palladium-based catalysts was beneficial for the activity and durability of the catalysts. A temporary increase of catalytic activity was observed after reduction of the samples with H₂, CO and CH₄ at typical conditions in an exhaust gas (400 °C) with the kind of reductive component being irrelevant. Adding SO₂ to the gas flow poisoned the catalysts already within a short period of time and caused significant deactivation. It turned out that the aging conditions – temperature and SO₂-concentration – have great influence on the aging mechanism. Regeneration of sulfur-poisoned catalysts by reduction worked for Pd-Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ whereas full recovery could not be achieved for Pd-Pt/Al₂O₃ in a timely manner.

1 Einleitung

1.1 Hintergrund

Die katalytische Totaloxidation von Methan ist in den letzten Jahren immer mehr in den Fokus wissenschaftlicher Forschung gerückt. Eine zunehmende Verknappung der weltweiten Erdölvorräte führt dazu, dass Energieträger wie Erdgas nicht mehr nur hauptsächlich zur Wärmeerzeugung, sondern auch immer mehr als Treibstoff genutzt werden ^[1,2]. Erdgas, eine Kohlenwasserstoffmischung mit dem Hauptbestandteil Methan, wird vor allem in zwei zentralen Bereichen eingesetzt: Einerseits zur Energiegewinnung, beispielsweise zum Betrieb von Gasturbinen oder in Blockheizkraftwerken ^[3], und andererseits als Treibstoff in Erdgasfahrzeugen ^[4]. Technologische Fortschritte auf dem Gebiet der Erdgasförderung machen auch die Erschließung bislang aufgrund ihrer ungünstigen Lagerstätte ungenutzter Erdgasvorkommen attraktiv. Eine regenerative Erzeugung von Methan kann beispielsweise durch Power-to-Gas-Prozesse realisiert werden, die auf eine nachhaltige Produktion des Energieträgers Erdgas abzielen. In Zeiten der Energiewende muss die Ressource Erdgas somit nicht mehr nur aus fossilen Gaslagerstätten gewonnen werden. Durch die hohen Anteile an Solar- und Windenergie im deutschen Stromnetz ^[5] entstehen vor allem an sonnen- und windreichen Tagen vorübergehend Stromüberschüsse/Stromspitzen, welche die Stabilität des Stromnetzes gefährden. Sogenannte Power-to-Gas-Prozesse nutzen die überschüssige Elektrizität, um zunächst durch Wasserelektrolyse Wasserstoff und in einem zweiten Schritt unter Beimischung von Kohlenstoffdioxid durch Methanisierung Methan herzustellen. Auf diese Weise können die temporären Stromüberschüsse effizient in einen lagerbaren chemischen Energieträger umgewandelt werden ^[6]. Aus ökologischer Sicht eignet sich Methan als Brennstoff insbesondere wegen des hohen Verhältnisses von Wasserstoff zu Kohlenstoff (4 : 1), sodass in Anbetracht des Energiegehaltes verhältnismäßig geringe Mengen des Treibhausgases Kohlenstoffdioxid frei werden. Eine im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (heute: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie) durchgeführte Studie geht aus den oben genannten Gründen von einer stetig steigenden Bedeutung von Erdgas im Verkehrssektor aus ^[2].

Mit Methan betriebene Prozesse emittieren sowohl im stationären Betrieb als auch im mobilen Einsatz aufgrund unvollständiger Verbrennung neben Kohlenstoffmonoxid und Formaldehyd auch geringe Mengen Methan ^[6]. Die Vermeidung von Methanemissionen ist jedoch essentiell, um mit Erdgas betriebene Prozesse umweltfreundlich zu machen, da Methan signifikant zum Treibhauseffekt beiträgt ^[7]. Abbildung 1 zeigt, wie dramatisch die atmosphärische Methankonzentration in den letzten zwei Jahrhunderten angestiegen ist.

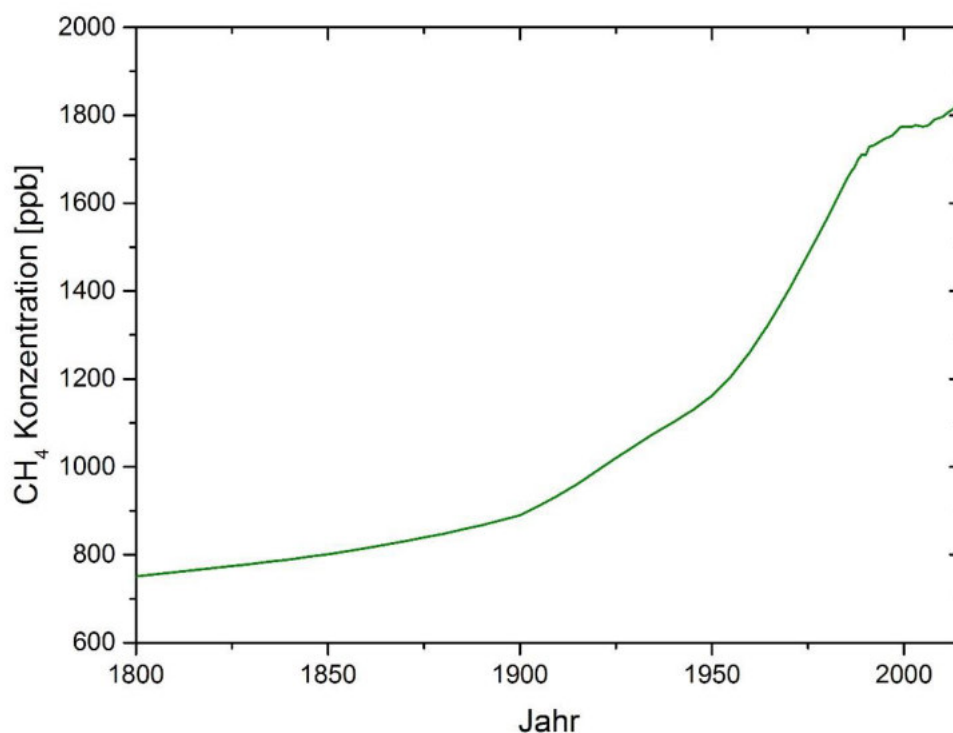


Abbildung 1: Methankonzentration in der Atmosphäre seit 1800 (Daten nach ^[8]).

Methan verbleibt durchschnittlich 12 Jahre in der Atmosphäre, bis es durch Abbaureaktionen – insbesondere durch Reaktion mit Hydroxylradikalen ^[9] – zersetzt wird. Zwar ist dies verglichen mit Kohlenstoffdioxid, das bis zu seinem Abbau etwa 100 Jahre in der Atmosphäre verbleibt, ein relativ kurzer Zeitraum, allerdings besitzt Methan aufgrund seiner zahlreichen Schwingungsfreiheitsgrade ein 21 mal höheres Treibhauspotential als CO₂ ^[7,10]. Dies macht einen effizienten Umsatz von Methan unbedingt notwendig. Aus diesem Grund wird ein Katalysator benötigt, der neben einer hohen Aktivität bei

abgastypischen Temperaturen auch eine ausgezeichnete Stabilität bei längerem Einsatz aufweist.

Aufgrund des hohen resultierenden Wirkungsgrades bei gleichzeitig geringem Schadstoffausstoß werden Gasmotoren häufig mager betrieben. Der hohe Sauerstoffüberschuss im Abgas wirkt sich selbstverständlich auf das Katalysatordesign aus. Auch wenn es einige vielversprechende Ansätze mit Nicht-Edelmetall-Katalysatoren gibt, beschäftigt sich eine große Zahl von Studien mit Edelmetall-basierten Katalysatorsystemen, da diese die höchste Aktivität bei der Oxidation von Methan zeigen ^[11–13]. Insbesondere Palladium und Palladium-Platin-Legierungen gelten aufgrund ihrer hohen Aktivität als attraktivste Optionen.

1.2 Motivation und Zielsetzung

Die Art des Trägermaterials kann großen Einfluss auf die Stabilität und Aktivität eines Katalysators haben, indem es das katalytisch aktive Edelmetall beispielsweise vor Vergiftung schützt. Darüber hinaus ist noch nicht abschließend geklärt, inwieweit der Träger Einfluss auf die aktive Phase von Edelmetall-basierten Methanoxidationskatalysatoren nimmt. Im Rahmen dieser Masterarbeit soll daher nicht nur der Einfluss des Trägermaterials auf die Aktivität von Edelmetallkatalysatoren herausgearbeitet werden, sondern auch der (Oxidations-)Zustand des Katalysators während der Reaktion untersucht werden. Daneben sollen verschiedene Alterungsphänomene untersucht werden. Insbesondere Wasser, unvermeidbarer Bestandteil von Abgasen, sowie das in geringen Mengen im Abgas enthaltene Schwefeldioxid verringern die Katalysatoraktivität von Pd- und Pd-Pt-Katalysatoren langfristig durch Inhibierung beziehungsweise Vergiftung. Das neu erworbene Verständnis der Alterungsmechanismen soll dazu genutzt werden, neue Regenerationskonzepte zu entwickeln und zu testen. Um die bei der Methanoxidation ablaufenden Mechanismen besser zu verstehen und neue Katalysatorsysteme entwickeln zu können, werden verschiedene Katalysatoren präpariert, charakterisiert und getestet. Die bei der katalytischen Oxidation von Methan ablaufenden Phänomene zu untersuchen, zu verstehen und auf Basis dieser Erkenntnisse existierende Katalysatorsysteme zu verbessern, ist Ziel dieser Arbeit.

2 Grundlagen und Literaturüberblick

2.1 Katalytische Methanoxidation – Stand der Technik

Die Verbrennung von Methan ist eine stark exotherme Reaktion, die gemäß Reaktionsgleichung (2.1) abläuft.



Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Methanoxidation wird im Allgemeinen die Aktivierung des stabilen CH_4 -Moleküls angenommen^[12]. Das Methanmolekül ist eine symmetrische gesättigte Verbindung mit einer hohen Bindungsenergie von 416 kJ/mol pro C-H-Bindung^[14], was das Molekül reaktionsträge und stabil macht. Es wird also ein Katalysator benötigt, um die Bindungen zu brechen. Neben Edelmetallkatalysatoren, die gemeinhin die höchste Aktivität zeigen, wurde bereits eine große Zahl an Katalysatoren aus Übergangsmetalloxiden präpariert und getestet. Diese wären aus Kostengründen sogar dann noch attraktiv, wenn ihre geringere Aktivität durch eine moderate Steigerung an Katalysatormenge ausgeglichen werden könnte.

2.1.1 Übergangsmetalloxide

Auf der Suche nach kostengünstigen Katalysatoren, die auch ohne Edelmetalle eine hohe Aktivität und Stabilität aufweisen, haben sich unter anderem Perowskite und dotierte Metalloxide als vielversprechende Stoffklassen herausgestellt^[13]. Perowskite haben die allgemeine Zusammensetzung ABO_3 , wobei A das größere und B das kleinere Kation darstellt. Aufgrund ihrer hohen katalytischen Aktivität werden insbesondere Mangan^[15,16] und Cobalt^[17,18] besonders häufig als B-Kationen verwendet, für die A-Zentren eignet sich verschiedenen Studien zufolge vor allem Lanthan^[16,18,19]. Dabei ist auch eine teilweise Substitution der Kationensorten möglich. Die geringe spezifische Oberfläche von Perowskit-Strukturen stellt einen großen Nachteil für die Katalyse dar, da die Zahl der für Methan erreichbaren aktiven Zentren gering ist. *Collongue et al.*^[20] brachten LaCrO_3 auf Al_2O_3 und MgAl_2O_4 auf und konnten so die Oberfläche von 1,2 m²/g für das reine LaCrO_3 auf 50 m²/g

beziehungsweise $32 \text{ m}^2/\text{g}$ vergrößern. Dies geht den Autoren zufolge mit einer beträchtlichen Aktivitätssteigerung für die geträgerten Katalysatoren einher.

Choudhary *et al.* ^[21] dotierten ZrO_2 mit Eisen, Mangan, Chrom und Cobalt, um den Methanumsatz zu steigern. Das Einbinden der Übergangsmetalle ins Zirkonoxid stabilisierte einerseits die Fluorit-Modifikation und erhöhte andererseits die Reaktivität des Gittersauerstoffs drastisch. Die Autoren gehen davon aus, dass dies eine Defektbildung im Kristallgitter hervorruft, die die Mobilität des Gittersauerstoffs erhöht. Aktivitätstests in einer Gasmischung aus 1,0 mol-% CH_4 in Luft bei einer Raumgeschwindigkeit von $51'000 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$ zeigten, dass der mit Mangan dotierte ZrO_2 -Katalysator die Hälfte des eingesetzten Methans bei einer Temperatur von 450°C umsetzen konnte. Bei einer Vergleichsmessung mit einem Edelmetallkatalysator (1 % $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$) wurde die Hälfte des dosierten Methans bei gleichen Bedingungen bereits bei 400°C umgesetzt. Dies zeigt, dass trotz aller Versuche, günstige, aktive und stabile Katalysatoren auf Übergangsmetalloxidbasis herzustellen, festgehalten werden muss, dass Edelmetallkatalysatoren im Allgemeinen eine höhere Aktivität zeigen.

2.1.2 Edelmetallbasierte Katalysatoren

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, zeigt Palladium die größte Aktivität bei der Methanoxidation und steht daher im Zentrum des forscherschen Interesses, was sich in zahlreichen Übersichtsartikeln widerspiegelt ^[11–13]. Inzwischen geht die Mehrzahl der Forscher davon aus, dass Palladiumoxid die aktive Spezies während der Methanoxidation ist, allerdings erreichen Palladiumbasierte Katalysatoren erst in Gegenwart geringer Mengen an metallischem Palladium ihre höchste Aktivität ^[22,23]. Es wird davon ausgegangen, dass Methan zunächst an $\text{Pd}(0)$ dissoziativ adsorbiert und anschließend durch die PdO -Spezies oxidiert wird. Hellmann *et al.* ^[24] untersuchten die aktive Phase während der Methanoxidation mittels *in situ* Röntgendiffraktion und stützten die experimentellen Ergebnisse durch DFT-Rechnungen. Sie konnten zeigen, dass zur Aktivierung von Methan entweder unterkoordinierte Palladiumatome im PdO , oder metallische Oberflächenatome notwendig sind, da sie geringe Aktivierungsenergien für die dissoziative CH_4 -Adsorption aufweisen, der als geschwindigkeitsbestimmender Schritt gilt. Dabei stützen sie sich auf die

These, metallisches Palladium sei in der Lage, die Bindungen im CH₄-Molekül zu polarisieren und auf diese Weise einen Bindungsbruch zu erleichtern.

Obgleich verschiedene Mechanismen für die Methanoxidation diskutiert wurden, geht eine erhebliche Zahl von Studien davon aus, dass es sich zumindest teilweise um eine Redox-Reaktion handelt, welcher der Mars-van-Krevelen-Mechanismus ^[25] zugrunde liegt. Diesem Mechanismus zufolge reagieren CH_x-Spezies mit Gittersauerstoff aus der Palladiumoxidphase, die dann durch Gasphasensauerstoff wieder reoxidiert wird. Durch Experimente mit Sauerstoffisotopen an einem Pd/ZrO₂-Katalysator konnte gezeigt werden, dass der zur Oxidation von CH₄ zu CO₂ benötigte Sauerstoff aus den PdO-Partikeln stammt ^[26]. Auch Müller *et al.* ^[27] stellten die Rolle des Gittersauerstoffs im Reaktionsmechanismus heraus, beschrieben jedoch darüber hinaus auch eine Partikelgrößenabhängigkeit ^[28]. Diese konnten Stakheev *et al.* ^[29] mit ihrer Beobachtung bestätigen, dass der von ihnen untersuchte Pd/Al₂O₃-Katalysator durch Vergrößerung der Partikel von 1,5 nm auf 4,2 nm an Aktivität gewann. Die Autoren schrieben dies der verminderten Stabilität größerer PdO-Partikel zu, in denen der Sauerstoff durch geringere Pd-O-Bindungsstärke mobiler ist und der Katalysator dadurch an Aktivität gewinnt.

Ciuparu *et al.* ^[30] berichten von erhöhter Aktivität im Vergleich zu einer vollständig oxidierten Probe, wenn der Katalysator in leicht reduziertem Zustand vorliegt. Mit dem Grad der Reduktion stieg auch die Aktivität des von ihnen untersuchten Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂-Katalysators, bis er ein Maximum erreichte und schließlich wieder an Aktivität verlor, sobald der Anteil an PdO zu klein wurde. Diese Beobachtungen decken sich mit der oben bereits aufgeführten These, dass metallische Palladiumatome notwendig sind, um Methan zu adsorbieren – und ebendiese werden durch eine partielle Reduktion erzeugt –, PdO letztlich aber zur Oxidation des adsorbierten Methans essentiell ist. Die Methanoxidation an Palladiumkatalysatoren ist folglich hochgradig vom Sauerstoffgehalt in der Palladiumoxidphase abhängig.

In zahlreichen Veröffentlichungen wird von einem inhibierenden Effekt von Wasser auf Palladiumkatalysatoren berichtet ^[31–35]. Die Deaktivierung durch Wasser stellt eine der größten Hürden zu einem kommerziell einsetzbaren und langfristig stabilen Katalysator dar. Ciuparu *et al.* ^[36–38] zeigten, dass im Gasstrom enthaltenes Wasser die Reoxidation von teilweise reduzierten PdO-Partikeln durch Bildung von Hydroxylen hemmte. Diese Hydroxyle

befinden sich DRIFTS-Messungen zufolge vor allem auf der katalytisch aktiven PdO-Oberfläche oder am Übergang zwischen Edelmetall und Träger. Dadurch könnten, so die These der Autoren, die Wechselwirkungen zwischen Trägermaterial und Edelmetall zumindest teilweise verhindert werden. Darüber hinaus konnten sie herausarbeiten, dass Wasser Katalysatoren, die auf Materialien mit hoher Sauerstoffmobilität geträgert sind, weniger beeinträchtigt als solche, die auf Materialien mit geringer Sauerstoffmobilität aufgebracht waren. Das Trägermaterial kann also durch Sauerstofftransfer auf das Edelmetall die PdO/Pd-Transformation beeinflussen. Der Sauerstofftransfer ist umso größer, je höher die Sauerstoffmobilität des Trägermaterials ist. Dafür sprechen auch Ergebnisse von *Colussi et al.* ^[39], die mithilfe von hochauflösenden TEM-Aufnahmen an einem Pd/CeO₂/Al₂O₃-Katalysator zeigen konnten, dass die Palladiumpartikel, die in direktem Kontakt mit dem Ceroxid standen, leichter reoxidiert werden konnten als jene, die sich auf Al₂O₃ befanden. Sie schrieben dies zumindest teilweise den Redoxeigenschaften des CeO₂ mit seiner hohen Sauerstoffmobilität zu.

Dass die Katalysatoraktivität erheblich von der Wahl des Trägermaterials abhängig ist, konnten auch *Cargnello et al.* ^[40] beobachten. Durch aufwendige Synthesen umgaben sie Palladium-Partikel mit einer CeO₂-Hülle und brachten diese sogenannten Kern-Hülle-Katalysatoren auf Al₂O₃ auf. In den daran angeschlossenen Aktivitätstests zeigten die Proben eine herausragende katalytische Aktivität, welche die Autoren auf eine hohe Sauerstoffmobilität des CeO₂ sowie eine gesteigerte Reduktionsbereitschaft der Palladium-Partikel zurückführten.

Neben der Inhibierung durch Wasser stellt die Vergiftung durch schwefelhaltige Verbindungen wie SO₂ oder H₂S eine der größten Herausforderungen für die Entwicklung kommerzieller Methanoxidationskatalysatoren dar, da bereits sehr geringe Mengen an Schwefelverbindungen den Katalysator schnell und nachhaltig vergiften können. Diese Vergiftung führen diverse Publikationen auf die durch Palladium katalysierte Oxidation der schwefelhaltigen Gasbestandteile zu SO₃ und die anschließende Bildung von stabilem und katalytisch inaktivem PdSO₄ zurück ^[33,41]. Durch Kombination von XPS- und SEM/EDX-Untersuchungen an einem PdO/Al₂O₃-Katalysator konnte die Existenz von Palladiumsulfat nachgewiesen werden ^[42]. Darüber hinaus scheint auch die Art des Trägermaterials eine entscheidende Rolle zu spielen. So kann *Lampert et al.* ^[41] zufolge ein geeigneter Träger,

beispielsweise Al_2O_3 , als eine Art Reservoir für SO_3 dienen, indem er Sulfate bindet und auf diese Weise zumindest vorübergehend das katalytisch aktive PdO schützt. Befindet sich dann kein SO_2 mehr im Gasstrom, gibt das Trägermaterial die Sulfate in Form von SO_3 über das Edelmetall wieder ab. Ist Palladium hingegen auf einem Material aufgebracht, das keine Sulfate bilden kann, wird sofort das Edelmetall angegriffen. Der Katalysator deaktiviert auf diese Weise um ein Vielfaches schneller, kann allerdings auch leichter wieder regeneriert werden.

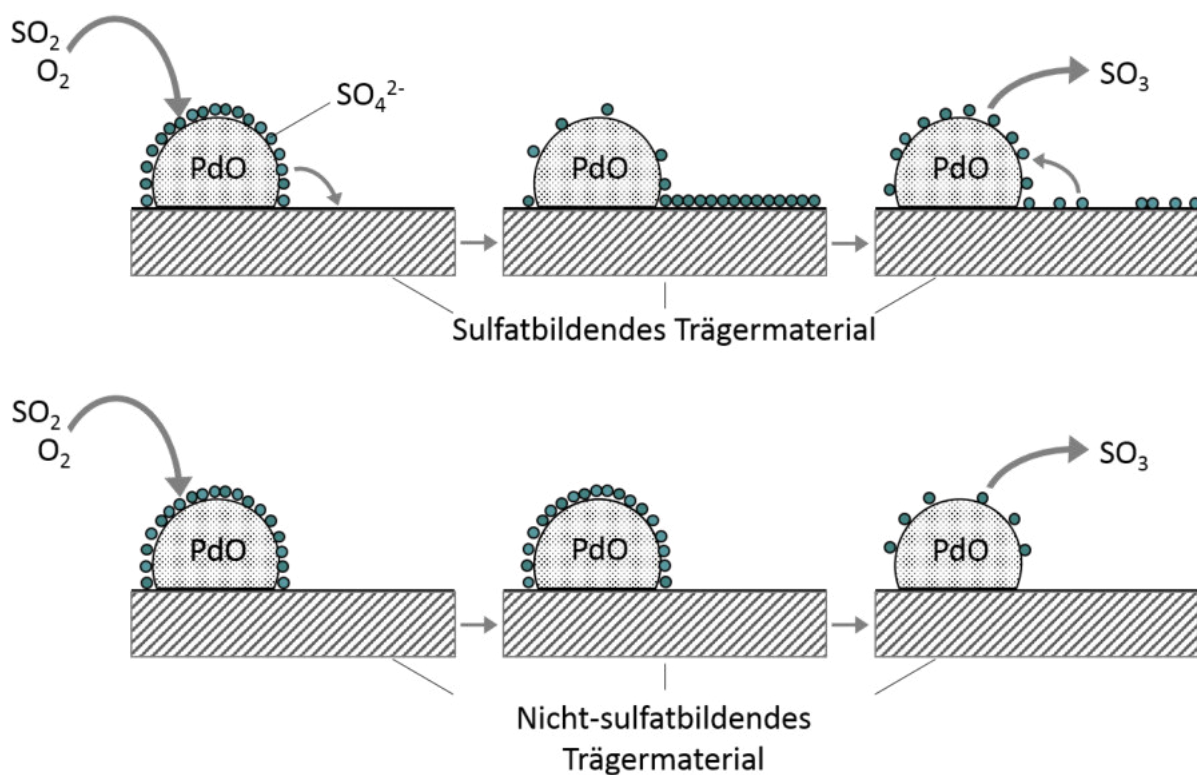


Abbildung 2: Mechanismus der Schwefelvergiftung an Palladiumoxid-Katalysatoren (nach ^[41]).

Daher wurde insbesondere das Trägermaterial variiert, um die Resistenz gegen SO_2 zu erhöhen. Vielversprechende Ansätze gibt es beispielsweise von *Venezia et al.* ^[43], die eine große Schwefeltoleranz von $\text{Pd}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ beobachten konnten, oder von *Escandon et al.* ^[44], die ZrO_2 als Träger verwendeten.

Die Anfälligkeit von reinen Palladium-Katalysatoren gegenüber Vergiftungs- und Alterungserscheinungen kann darüber hinaus auch durch Zugabe von Platin verringert werden ^[45,46]. *Narui et al.* ^[45] konnten durch den Vergleich eines $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators mit

einem $\text{Pt}_{0,2}\text{-Pd}_{0,8}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator zeigen, dass die Aktivität des Katalysators durch den Zusatz von Platin über sechs Stunden hinweg bei Temperaturen um 350 °C nahezu unverändert bleibt, wohingegen der monometallische Katalysator bereits nach etwa einer Stunde deutlich an Aktivität verliert. Sämtliche Tests wurden allerdings ohne Zusatz von SO_2 durchgeführt. Neben der erhöhten Stabilität erreichte der bimetallische Katalysator bei gleichen Bedingungen höhere Methanumsätze. Den Aktivitätsrückgang des $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators erklärten die Autoren auf Basis von TEM-Messungen mit Sinterungsprozessen der PdO -Partikel und dem damit einhergehenden Verlust an Dispersion, was durch den Zusatz von Platin verhindert werden konnte. Die Unterdrückung des Partikelwachstums führten *Narui et al.* auf stärkere Interaktionen zwischen den Edelmetallen und dem Träger zurück. Andere Autoren konnten den positiven Effekt des Zusatzes von geringen Mengen Platin auf den Methanumsatz bestätigen und führten die gesteigerte Aktivität auf den engen Kontakt zwischen den beiden Edelmetallen zurück ^[47,48]. Auch wenn das molare Verhältnis von Platin zu Palladium, welches die größte Aktivität aufweist, je nach Publikation variiert, scheint ein molares Verhältnis von eins zu fünf und kleiner die größte Aktivität aufzuweisen ^[48,49]. Auch gegenüber SO_2 haben sich $\text{Pt-Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren als resistenter herausgestellt, als die monometallischen Katalysatoren. *Corro et al.* ^[50] konnten beobachten, dass ein im reduzierten Zustand vorliegender 2 % Pt- 1 % Pd/ γ - Al_2O_3 -Katalysator eine hohe Toleranz gegenüber Schwefeldioxid zeigte. Auf Basis der Ergebnisse von XPS-Untersuchungen führten sie die SO_2 -Resistenz auf die Präsenz von metallischen Platin-Oberflächenatomen zurück. Diese, so die Annahme, könnten die Wahrscheinlichkeit von Interaktionen zwischen SO_2 und Palladium-Oberflächenatomen reduzieren und auf diese Weise die Aktivität des für die Methanoxidation kritischen Palladiums erhalten.

2.2 Synthesemethoden für Katalysatoren – Trockenimprägnierung

Obgleich eine Vielzahl verschiedener Synthesemethoden zur Darstellung von Katalysatoren zur Verfügung steht, wird sowohl im Labor als auch im industriellen Maßstab meist jene Methode gewählt, die bei möglichst einfacher und schneller Durchführung gute Resultate liefert. Für Pulverkatalysatoren in der Abgaskatalyse ist neben Nassimprägnierung,

Fällungsreaktion und Flammensprühpyrolyse insbesondere die Trockenimprägnierung eine häufig gewählte Option.

Bei der Trockenimprägnierung (englisch: incipient wetness impregnation, IWI) wird der Kapillareffekt poröser Partikel ausgenutzt. Dazu wird dem zuvor getrockneten Trägermaterial exakt die Menge an Lösung zugesetzt, die dem Porenvolumen des Trägers entspricht. In der Lösung ist der Katalysator-Precursor in gewünschter und definierter Konzentration gelöst, sodass die Menge an katalytisch aktivem Material bekannt ist. Kapillarkräfte ziehen die Precursor-Lösung vollständig in die Poren des Trägers hinein, sodass dieser auch nach Zusatz der Flüssigkeit noch trocken erscheint – daher auch der Name „Trockenimprägnierung“. Um das Porenvolumen des Trägermaterials zu ermitteln, können beispielsweise Messungen der Adsorptionsisothermen (vgl. 2.3.3) durchgeführt werden. Dabei sollte darauf geachtet werden, dass die zugegebene Lösungsmenge das Porenvolumen des Trägers weder unterschreitet noch überschreitet und Flüssigkeit und Feststoff gut vermengt werden, um einen homogenen Katalysator zu erhalten. Nach der Imprägnierung wird das erhaltene Katalysatorpulver zunächst getrocknet und anschließend kalziniert ^[51,52].

2.3 Charakterisierungsmethoden

2.3.1 Röntgendiffraktion (XRD)

Die Strukturaufklärung von Proben mittels Röntgendiffraktion (X-ray diffraction, XRD) basiert auf der elastischen Streuung von Röntgenphotonen an den Atomen eines periodischen atomaren Gitters. Dabei wird ausgenutzt, dass die Wellenlänge von Röntgenstrahlung (50 - 230 pm) im Bereich des Abstandes von Atomen im Kristallgitter chemischer Verbindungen liegt und die Atome wie ein Beugungsgitter wirken.

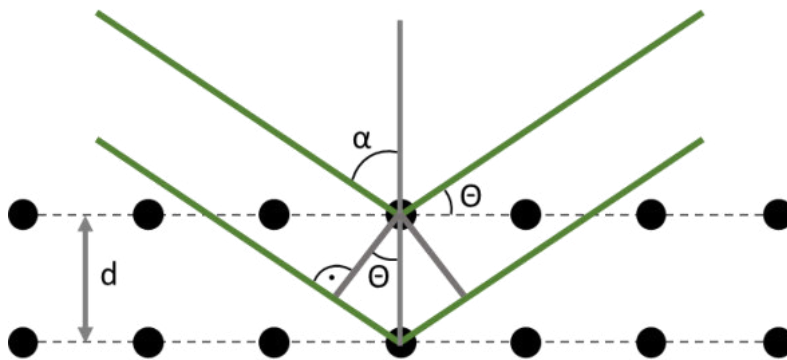


Abbildung 3: Röntgenbeugung an einem atomaren Gitter (nach ^[52]).

Wie in Abbildung 3 dargestellt, werden auf ein Atomgitter einfallende monochromatische Röntgenstrahlen gebeugt, Einfallswinkel und Ausfallswinkel (α) sind identisch, der Streuwinkel wird mit θ bezeichnet. Befindet sich die gestreute Röntgenstrahlung in Phase, so ergibt sich konstruktive Interferenz, andernfalls löschen sich die Wellen gegenseitig aus (destruktive Interferenz). Gleichung (2.2), die sogenannte Bragg'sche Gleichung, verbindet die Bedingung für konstruktive Interferenz – es muss ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung vorliegen – mit dem Streuwinkel θ .

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (2.2)$$

n	Beugungsordnung Edelmetalldispersion
λ	Wellenlänge der Röntgenstrahlung
d	Netzebenenabstand
θ	Streuwinkel

Die nach (2.2) gegebene Bragg'sche Gleichung ermöglicht es, bei Kenntnis der Wellenlänge λ sowie des Streuwinkels θ den Netzebenenabstand d zu bestimmen, der charakteristisch für eine Verbindung ist und diese so identifizieren kann. Ein Detektor kann die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung ermitteln, die schließlich in einem sogenannten Röntgendiffraktogramm in Abhängigkeit des Winkels 2θ aufgetragen wird. Die Position, Intensität und Breite der Reflexe in diesem Diagramm liefern einerseits Informationen zur Kristallitgröße und sind andererseits durch den Abgleich mit Datenbanken ein hilfreiches Mittel, um die Zusammensetzung einer Verbindung zu analysieren.

Die verwendete Röntgenstrahlung kann durch einen Elektronenstrahl erzeugt werden, der – durch Glühemission einer Wolframwendel (Kathode) freigesetzt und mit Hochspannung beschleunigt – auf eine ebene Platte hochreinen Metalls, meist Kupfer (Anode), trifft. Dort werden die auftreffenden Elektronen stark abgebremst, was zum überwiegenden Teil in Wärme resultiert. Lediglich ein bis zwei Prozent der Elektronen erzeugen Röntgenstrahlung. Diese besteht zum überwiegenden Teil aus der sogenannten Bremsstrahlung, die infolge des starken Abbremsens der Elektronen frei wird. Ein kleiner Teil der in der Anode auftreffenden Elektronen schlägt Elektronen aus den Schalen des Anodenmaterials. Wenn diese Schalen wieder durch andere Elektronen aufgefüllt werden, entsteht die sogenannte charakteristische Röntgenstrahlung. Mit ebendieser wird die Probe unter unterschiedlichen Winkeln bestrahlt und die gebeugten Photonen beispielsweise durch einen CCD-Detektor gemessen ^[53].

2.3.2 Chemisorption

Um die katalytisch aktive (Edelmetall-)Oberfläche eines Katalysators zu bestimmen, kann die Probe einem Gasstrom ausgesetzt werden, der Moleküle enthält, die auf der Oberfläche adsorbieren können. Eine quantitative Messung der Menge an adsorbierten Molekülen erlaubt die Berechnung der Metalloberfläche beziehungsweise der Dispersion. Als Sorptionsgase werden vor allem Gase verwendet, die chemische Bindungen mit dem Edelmetall eingehen können, wie beispielsweise CO, NO₂ oder auch H₂. Ziel ist es, eine Monolage an Molekülen auf der Metalloberfläche zu erhalten. Ist das stöchiometrische Verhältnis von Adsorbat zu Oberflächenatom bekannt – im einfachsten Fall wird beispielsweise angenommen, dass auf jedem Oberflächenmetallatom nur ein Molekül adsorbieren kann – so kann hieraus die Dispersion D berechnet werden, welche als Verhältnis von katalytisch aktiven Oberflächenmetallatomen zur Gesamtzahl aller Metallatome gemäß Gleichung (2.3) definiert ist ^[54].

$$D = \frac{n_{\text{Oberfläche}}}{n_{\text{gesamt}}} \quad (2.3)$$

D	Edelmetalldispersion
$n_{\text{Oberfläche}}$	Anzahl der Oberflächen-Edelmetallatome
n_{gesamt}	Anzahl der Edelmetallatome insgesamt

Die Zahl aller Edelmetallatome insgesamt ergibt sich aus der eingesetzten Menge an Edelmetall. Da eine große Zahl aktiver Zentren meist gleichbedeutend mit hoher katalytischer Aktivität ist, wird versucht, eine große Anzahl kleiner Metallpartikel und somit eine möglichst hohe Dispersion zu erreichen.

2.3.3 Physisorption und Kapillarkondensation

Während bei der Chemisorption Adsorbens und Adsorbat eine schwache chemische Bindung eingehen, treten die Gasmoleküle, welche auf der Oberfläche adsorbieren, bei der Physisorption lediglich über physikalische Kräfte mit der Oberfläche in Kontakt – die resultierenden Wechselwirkungen sind erheblich schwächer als bei der Chemisorption ^[52]. Ist nun der Platzbedarf eines einzelnen auf der Oberfläche adsorbierten Gasmoleküls bekannt, so kann mithilfe der sogenannten BET-Methode, benannt nach ihren Entdeckern Brunauer, Emmet und Teller, die spezifische Oberfläche des Adsorbens aus der Stoffmenge der adsorbierten Gasmoleküle berechnet werden ^[55]. Dabei wird Stickstoff bei einer Temperatur von - 196 °C – dem Siedepunkt von Stickstoff – in einen zuvor evakuierten Probenraum geleitet, welcher die zu untersuchende Probe enthält. Der sich im Probenraum einstellende Druck kann gemessen werden und das zugeführte Gasvolumen gegen den Relativdruck aufgetragen werden. Eine kurzzeitige Verringerung des im Probenraum herrschenden Drucks führt zur Desorption des auf der Probe zuvor adsorbierten Stickstoffs und es wird eine Adsorptions-Desorptions-Isotherme erhalten. Deren Aussehen lässt im Allgemeinen Rückschlüsse auf die Art der Poren des untersuchten Materials zu ^[56].

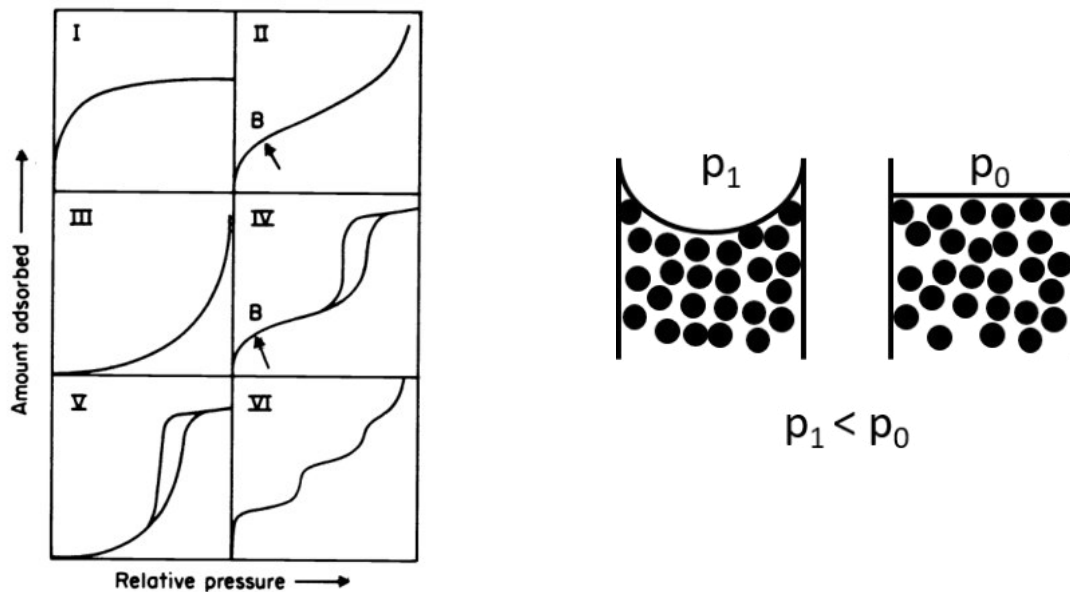


Abbildung 4: Übersicht der nach IUPAC definierten Adsorptionsisothermen (links) ^[56] und der Effekt der Kapillarkondensation (rechts).

Die in Abbildung 4 dargestellte Typ I Isotherme ist beispielsweise typisch für mikroporöse Stoffe mit einem Porendurchmesser von weniger als 2 nm, während Typ IV Isothermen vor allem für Materialien mit Mesoporen (Durchmesser von 2 - 50 nm) erhalten werden. Die deutliche Hysterese lässt sich durch den Effekt der Kapillarkondensation erklären, der bei der Desorption des adsorbierten Stickstoffs wirkt: Überlagern sich die aufgrund von Mehrschichtadsorption gebildeten Adsorbatschichten in einer Pore, so kommt es zur Ausbildung eines konkaven Meniskus. Über diesem ist der Dampfdruck des Stickstoffs geringer als über einer ebenen Fläche. Das Gas verlässt die Pore daher erst bei geringerem Druck und infolgedessen kommt es zur Ausbildung einer Hysteresekurve ^[52,56,57].

2.3.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Elektronenmikroskope basieren auf dem gleichen Prinzip wie Lichtmikroskope, es werden lediglich statt Photonen Elektronen verwendet, um ein Objekt abzubilden. Da Elektronen deutlich kürzere Wellenlängen aufweisen als Photonen, können vielfach höhere Auflösungen bis auf atomare Ebene erreicht werden. Die technische Realisierung eines Elektronenmikroskops gelang erstmals Ernst Ruska, der hierfür 1986 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurde. Revolutionär war insbesondere sein Ansatz, den Elektronenstrahl durch magnetische Linsen zu bündeln und so einen zur

Probenuntersuchung nutzbaren Elektronenstrahl zu erhalten. Ist eine Probe ausreichend dünn, so können Elektronen analog zu Photonen im Durchlichtmikroskop durch die Probe hindurchtreten und werden durch einen geeigneten Detektor registriert. Während der größte Teil der Elektronen dabei nicht mit der Probe wechselwirkt, wird ein kleiner Teil gestreut. Je höher die Ordnungszahl oder je dicker eine Probe ist, umso weniger Elektronen können hindurchtreten – diese Stellen der Probe wirken dunkler. Da Elektronen bereits durch Kollisionen mit Gasmolekülen abgelenkt werden, müssen elektronenmikroskopische Untersuchungen im Allgemeinen im Vakuum durchgeführt werden.

Abbildung 5 illustriert den Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops. Eine Elektronenkanone erzeugt freie Elektronen, die durch eine Anode beschleunigt werden; die angelegte Spannung bestimmt dabei die Energie der Elektronen. Magnetische Linsen fokussieren den Elektronenstrahl, der dann auf die Probe trifft. Der Probenträger besteht dabei häufig aus amorphem Kohlenstoff auf einem Kupfergitter. Ein Detektor registriert schließlich die durch die Probe hindurchgetretenen Elektronen und liefert so ein Bild des untersuchten Objektes.

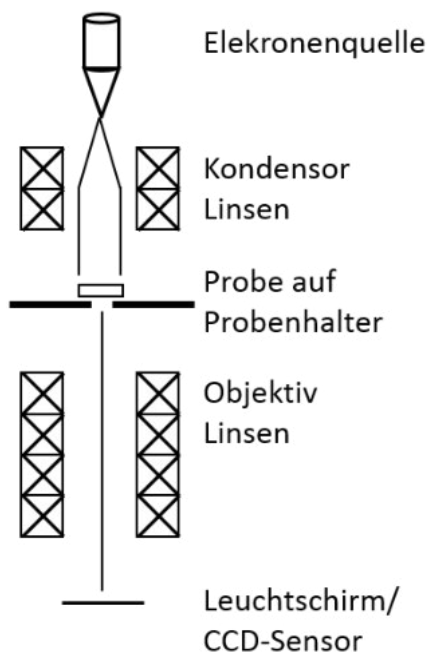


Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops (nach ^[52])

Beim Betrieb von Transmissionselektronenmikroskopen kann zwischen zwei Betriebsmodi unterschieden werden. Wird lediglich der ungestreute Elektronenstrahl zur Bilderzeugung

herangezogen, spricht man von der Hellfeldmethode, bei der Dunkelfeldmethode hingegen werden ungestreute Elektronen ausgeblendet. Mit der im Rahmen dieser Masterarbeit angewandten Weitwinkel-Dunkelfeld-Methode (High Angle Annular Dark Field, HAADF) können auch stark gestreute Elektronen mit guter Präzision nachgewiesen werden ^[52,58].

2.3.5 Raman-Spektroskopie

Materie kann unter bestimmten Voraussetzungen mit elektromagnetischer Strahlung wechselwirken. Wird beispielsweise eine Probe, deren Polarisierbarkeit sich durch Molekülschwingungen oder Rotationen ändern kann, mit monochromatischem Licht, in der Regel einem Laser bestrahlt, so kommt es zu einem Energietransfer zwischen Licht und Materie und umgekehrt. Dabei ändert die von der Materie inelastisch gestreute Strahlung ihre Energie und somit auch ihre Wellenlänge im Vergleich zum eingestrahlt Licht. Diese sogenannte Raman-Verschiebung kann detektiert werden und liefert ein Spektrum, durch dessen Analyse Stoffgruppen und Moleküle identifiziert werden können ^[59].

2.4 Gasanalytik – Infrarotspektroskopie

Grundlage der Infrarotspektroskopie ist die Anregung von Schwingungen in einem Molekül durch Infrarotstrahlung. Voraussetzung für eine Wechselwirkung des Moleküls mit Infrarotstrahlung ist dabei die Existenz eines Dipolmoments. Ist dies gegeben, so kann eine bestrahlte Probe einen Teil der auftreffenden Infrarotstrahlung absorbieren und beginnt zu schwingen. Die Detektion der Intensität der Infrarotstrahlung ergibt ein sogenanntes Absorptionsspektrum. Die Lage der Absorptionsbanden im Spektrum ist charakteristisch für einen bestimmten Stoff, je stärker diese ausgeprägt ist, umso höher ist die Konzentration der untersuchten Substanz. Auf diese Weise lässt sich neben einer rein qualitativen Substanzanalyse auch eine Quantifizierung von Stoffen durchführen. Die Verwendung von Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometern ermöglicht eine schnelle und präzise Gasphasenanalytik, die beispielsweise zur Identifikation und Konzentrationsbestimmung in Abgasen eingesetzt werden kann ^[59,60].

3 Experimenteller Aufbau und Durchführung

3.1 Experimenteller Aufbau

Um die katalytische Aktivität der Katalysatoren zu untersuchen, wurde die in Abbildung 6 dargestellte NSC-Anlage des Abgaszentrums Karlsruhe verwendet. Mit dieser Anlage ist es möglich, den überwiegenden Teil aller im Abgas eines Gasmotors relevanten Gase zu dosieren, auf den Katalysator einwirken zu lassen und dadurch dessen Aktivität zu untersuchen. Dosierte werden die Gase mittels Massendurchflussregler (Mass Flow Controller, MFC, Firma Bronkhorst), gasförmiges Wasser kann mithilfe einer kontrollierten Verdampfereinheit (Controlled Evaporator Mixer, CEM, Firma Bronkhorst) dosiert werden. Die Gaskomponente mit dem höchsten Verbrauch, Stickstoff, wird durch Verdampfen von Flüssigstickstoff aus einem Vorratstank gewonnen, ein Kompressor liefert Druckluft. Alle anderen Gase werden aus Druckgasflaschen bezogen. Die Analyse der Gase erfolgt durch ein Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (FTIR) des Typs MG2030 der Firma MKS, wobei der Gesamtfluss an Reaktionsgasen je nach Katalysatorsystem (Pulver- oder Monolith-Proben) zwischen 1 L/min bis hin zu 15 L/min variabel eingestellt werden kann. Im Rahmen dieser Masterarbeit wurden sowohl Pulverkatalysatoren als auch Monolithen untersucht, wobei für erstere ein Quarzglasreaktor (Qsil GmbH) mit einem Innendurchmesser von 8 mm und einer Länge von 70 cm verwendet wurde, die Monolithen wurden hingegen in einen Quarzglasreaktor (Qsil GmbH) mit einem Innendurchmesser von 22 mm und einer Länge von 80 cm eingebracht. Der Reaktor befindet sich in einem Ofen (Gero), der Temperaturen von bis zu 750 °C erreichen kann. Ein Eurotherm-Regler ermöglicht dabei eine präzise Kontrolle des Ofens, sodass auch Temperaturrampen mit konstanter Steigung der Temperatur realisiert werden können. Typischerweise wurde für den Aufheiz- und Abkühlvorgang während der Aktivitätstests für die Katalysatoren eine Rate von 3 K/min verwendet. Die Temperatur vor und nach dem Katalysator wird durch zwei Typ N Thermoelemente gemessen, wobei sich die Katalysatortemperatur durch Mittelung der beiden Werte ergibt. Die Gasdosierung sowie der Ofen werden mittels einer Labview-Software (National Instruments) kontrolliert und gesteuert.



Parameter der NSC-Anlage

Gase: N_2 , O_2 , Luft, CH_4 , CO ,
 CO_2 , NO , NO_2 , H_2 ,
 H_2O , C_3H_6 , SO_2

Analytik: FTIR

Steuerung: Labview

Gasfluss: 1 - 15 L/min

Abbildung 6: NSC-Anlage im Abgaszentrum Karlsruhe mit Spezifikationen.

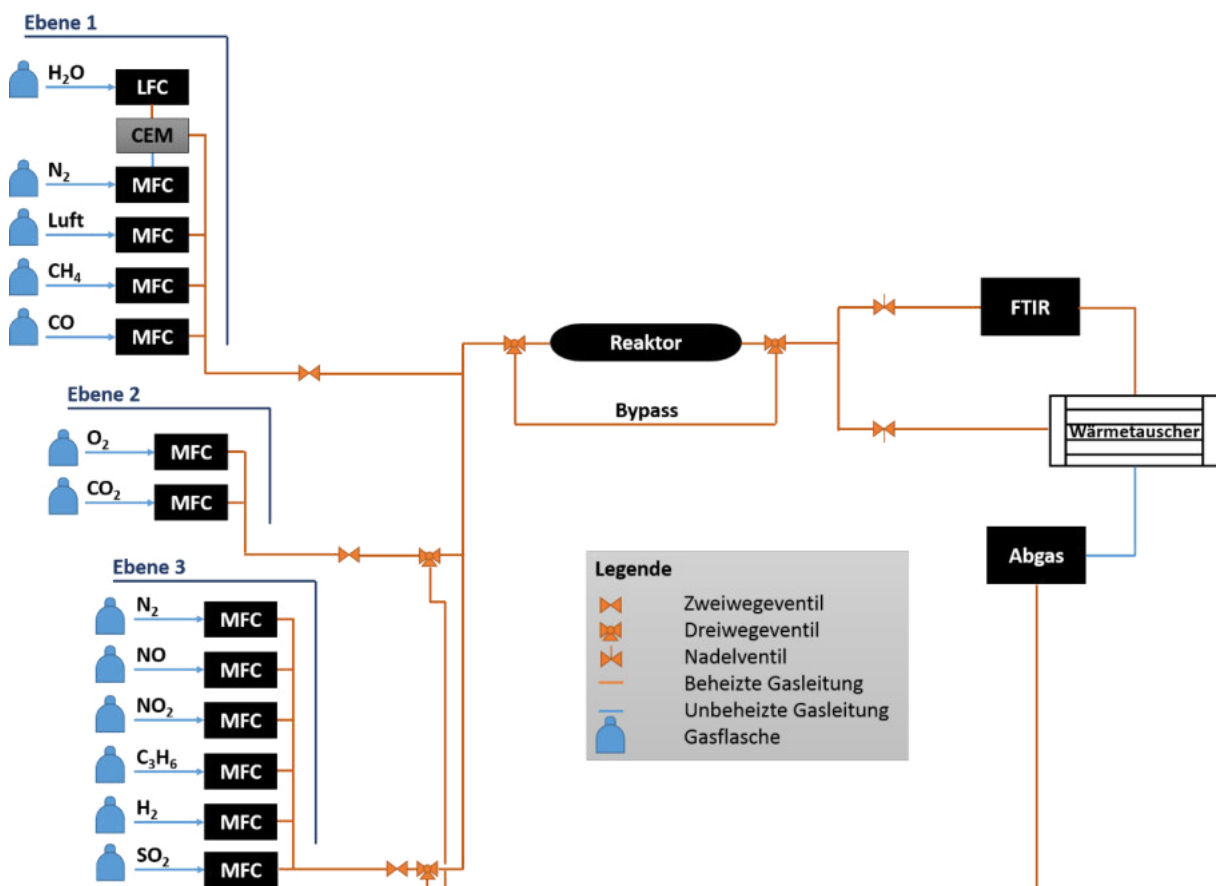


Abbildung 7: Schema der NSC-Anlage.

Die Dosierung der Gase erfolgt auf drei verschiedenen Ebenen, die jeweils durch ein gesondertes Ventil zum Gesamtgasstrom hinzugeschaltet werden können. Der auf Ebene 1 dosierte Stickstoff dient im Allgemeinen als Trägergas für die Reaktionsgasmischung. Die Ebenen 2 und 3 können zusätzlich durch ein Dreiwegeventil entweder zur Reaktionsgasmischung hinzugeschaltet oder auch direkt ins Abgas geleitet werden. Dies ermöglicht sehr schnelle Änderungen der Gaszusammensetzung, sodass auch Gas-Pulse von wenigen Sekunden realisiert werden können. Die Gaszusammensetzung kann über den Bypass eingestellt und durch ein FTIR kontrolliert werden. Mit zwei nach dem Reaktor installierten Nadelventilen kann der durch das FTIR geleitete Fluss variiert werden. Der in der Reaktionsmischung enthaltene Wasserdampf wird im Wärmetauscher kondensiert, die Gase gelangen ins Abgas und werden abgeführt. Um das Auskondensieren von Wasser zu verhindern, ist die Anlage durch elektrische Heizbänder auf über 100 °C temperiert.

3.2 Synthese der Pulverkatalysatoren

Sämtliche Katalysatoren wurden mittels Trockenimprägnierung (IWI) hergestellt. Ziel war eine Beladung des Trägers mit 2,4 w.-% Edelmetall. Die bimetalischen Katalysatoren sollten ein Massenverhältnis Palladium zu Platin von fünf zu eins aufweisen, was einem ungefähren Stoffmengenverhältnis von zehn zu eins entspricht. Dieses Verhältnis der beiden Edelmetalle zueinander hat sich in der Literatur als die Mischung mit der höchsten katalytischen Aktivität in Bezug auf die Methanoxidation herausgestellt ^[48].

Tabelle 1: Liste der zur Katalysatorsynthese verwendeten Chemikalien; die Porenvolumina der Trägermaterialien wurden mittels der BET-Methode bestimmt.

Stoff	Hersteller; zusätzliche Informationen
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Puralox)	SASOL Germany GmbH; Porenvolumen 0,85 mL/g
CeO_2	MEL Chemicals; Porenvolumen 0,15 mL/g
$\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (+ Stabilisatoren)	Interkat; Porenvolumen 0,39 mL/g
$(\text{NH}_3)_4\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (aq)	Chempur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH; 3.33 Gew.-% Pd in Wasser
$(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$	Alfa Aesar; Feststoff

Das Cer-Zirkon-Mischoxid besteht aus 30 % Ceroxid, 60 % Zirkonoxid, 5 % Yttriumoxid und 5 % Lanthanoxid, wobei die beiden letztgenannten Stoffe als Stabilisatoren fungieren. Bei den übrigen Substanzen handelt es sich um Reinstoffe. Sämtliche Pulverkatalysatoren entsprechen Modellsystemen, anhand derer die bei der Methanoxidation ablaufenden Prozesse untersucht und verstanden werden können. Reale Katalysatorsysteme bestehen in der Regel neben der katalytisch aktiven Komponente und dem Trägermaterial aus einer Vielzahl von Zusätzen, welche die Stabilität (Stabilisatoren) und Aktivität (Promotoren) steigern sollen. Die Katalysatoren Pd/Al₂O₃ und Pd/CeO₂ wurden jeweils von Hand und mithilfe eines Syntheseroboters (High-Output Catalyst Platform mit Accelerator SLT106 Parallel Synthesizer, SLT CATIMPREG, Chemspeed Technologies) ^[61] präpariert, um einen Vergleich zwischen der roboterassistierten Synthese und der manuellen Synthese ziehen zu können. Die bimetallischen Katalysatoren auf Ceroxid- und Aluminiumoxid-Basis, sowie der monometallische Cer-Zirkon-Mischoxid-Katalysator wurden hingegen ausschließlich roboterkontrolliert hergestellt. Der Roboter besteht dabei aus einer Feststoff-Dosiereinheit, einer Flüssigkeits-Dosiereinheit und einer variablen Zahl an Glasreaktoren ($V_{\text{Reaktor}} \approx 16 \text{ cm}^3$), die temperiert und bei Bedarf auch evakuiert werden können. Die Reaktoren befinden sich auf einer Rüttelplatte, um eine Durchmischung von Feststoff und Flüssigkeit erreichen zu können. Mithilfe des Roboters kann in vergleichsweise kurzer Zeit eine große Zahl an verschiedenen Katalysatoren hergestellt werden – ein Vorteil, der insbesondere zum Katalysator-Screening genutzt werden kann. Die große Präzision des Syntheseroboters liefert Katalysatoren mit sehr definierter Zusammensetzung, die jederzeit reproduzierbar sind.

Für alle Katalysatoren wurde der Träger für fünf Stunden bei 700 °C kalziniert. Nach Bestimmung des Porenvolumens wurde die Trockenimprägnierung durchgeführt. Wenn das Volumen der Precursorlösung das Porenvolumen des Trägers überstieg, wie es beispielsweise für Ceroxid der Fall war, so musste mehrfach imprägniert werden – im Falle von CeO₂ fünf Mal, für Cer-Zirkon-Mischoxid zwei Mal. Zwischen den einzelnen Imprägnierungen wurde der Katalysator bei manueller Präparation für mindestens fünf Stunden bei Raumtemperatur und anschließend für eine weitere Stunde bei 70 °C getrocknet. Nach Durchführung aller Imprägnier-Schritte wurde der Katalysator bei 550 °C für fünf Stunden kalziniert. Für die roboterassistierten Synthesen wurde maximal 1 g Katalysator pro Glasreaktor hergestellt. Während der Imprägnierung wurden die Reaktoren

auf 15 °C gekühlt und die Flüssigkeit unter Rütteln des Feststoffes mittels einer Nadel tropfenweise zugegeben. Zur Trocknung wurden die Reaktoren auf 70 °C erwärmt, der Druck auf 50 mbar gesenkt und die Rüttelplatte auf halbe Geschwindigkeit eingestellt, wobei der Trocknungsvorgang 12 Stunden andauerte. Abschließend konnte das Katalysatorpulver entnommen und bei 550 °C für fünf Stunden kalziniert werden.

3.3 Charakterisierung der Pulverkatalysatoren

3.3.1 N₂-Physisorption

Um die Oberfläche der Pulverkatalysatoren zu untersuchen, wurden BET-Messungen sowie Chemisorptionsmessungen durchgeführt. Sämtliche Physisorptionsmessungen wurden mithilfe des kommerziellen Adsorptionsmessgerätes Belsorp-mini II (Rubotherm) bei einer Temperatur von -196°C mit Stickstoff durchgeführt. Zuvor wurden die Proben stets für zwei Stunden bei 300 °C im Vakuum ausgeheizt, um die Oberfläche von etwaigen Verunreinigungen zu befreien.

3.3.2 CO-Chemisorption

Die Chemisorptionsmessungen erfolgten an einer eigens zu diesem Zweck im Arbeitskreis entwickelten Anlage unter Verwendung des Sondenmoleküls CO ^[62]. Die Apparatur besteht im Wesentlichen aus einem Quarzglasreaktor, in dem das Katalysatorpulver mittels Glaswolle fixiert werden kann (vergleiche hierzu auch Abbildung 8). Der Reaktor befindet sich in einem Ofen, mit dem sich kontrollierte Temperaturrampen realisieren lassen, mithilfe von MFCs (MKS) können die Gase Stickstoff, Luft, Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid dosiert werden. Von den aus dem Reaktor austretenden Gasen können lediglich die im Rahmen der Chemisorptionsmessungen relevanten Gase CO und CO₂ mithilfe eines IR Detektors (BINOS1000) nachgewiesen werden.

Um die Edelmetalldispersion zu ermitteln, wurden abhängig vom Trägermaterial zwei unterschiedliche Verfahren angewandt, der Gesamtfluss aller Gase betrug jedoch stets 0,5 L/min (Standardbedingungen). Die Katalysatoren auf Al₂O₃-Basis wurden nach 15-minütiger Vorbehandlung in einem Gasstrom aus 1 % CO in Luft bei 550 °C zunächst für 20

Minuten bei 550 °C in Luft oxidiert. Anschließend wurde bei 400 °C für eine Stunde mit Wasserstoff (5 % H₂ in Stickstoff) reduziert und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Adsorption des Sondenmoleküls CO erfolgte bei Raumtemperatur durch einstündiges Behandeln der Probe in einem kontinuierlichen Stickstoffstrom, der 1 % CO enthielt. Anschließend wurde der Reaktor etwa eine Stunde lang mit Stickstoff gespült, um noch im Reaktor befindliches Kohlenstoffmonoxid zu entfernen. Sobald kein CO mehr nachweisbar war, erfolgte ein Aufheizen der Probe unter Stickstofffluss auf 550 °C (Temperaturrampe 30 K/min) und Nachweis des desorbierten Kohlenstoffmonoxids und Kohlenstoffdioxids mittels eines IR-Detektors ermöglichte die Berechnung der Dispersion. Das Verfahren entspricht also einer Temperaturprogrammierten Desorption von CO ^[62]. Vorbehandlung, Oxidation und Reduktion der CeO₂-basierten sowie Ce_xZr_{1-x}O₂-basierten Katalysatoren verlief analog, die Adsorption von CO erfolgte jedoch bei einer Temperatur von - 78 °C ^[63]. Dazu wurde die Metalloberfläche mit Kalibriergas (100 ppm CO in Stickstoff) gesättigt und der Sättigungsvorgang mithilfe des IR-Detektors verfolgt. Die Adsorption von CO bei tiefen Temperaturen ist für Träger wie CeO₂ notwendig, um den sogenannten „Spillover-Effekt“ zu unterdrücken. Dieser beschreibt das Phänomen, dass Sondenmoleküle wie CO bei Raumtemperatur zunächst auf der Edelmetalloberfläche adsorbieren und dann an jenen Stellen, an denen Edelmetall und Träger in sehr dichtem Kontakt stehen, auf das Trägermaterial übergehen ^[64]. Da auf diese Weise ein Vielfaches an Kohlenstoffmonoxid adsorbiert, würde die Dispersion bei Weitem überschätzt werden, wenn nicht bei - 78 °C gemessen wird. Während der Auswertung wird von einer Edelmetall : CO Stöchiometrie von 1 : 1 ausgegangen ^[54].

3.3.3 Röntgendiffraktion (XRD)

Die Charakterisierung der Pulverkatalysatoren mittels XRD wurde an einem Bruker D8 Advance Pulverdiffraktometer sowie an einem PANalytical X'Pert Pro Pulverdiffraktometer durchgeführt. Der 2 θ -Messbereich reichte von 20 ° bis maximal 90 °, wobei in Schrittweiten von 0,017 ° und einer Geschwindigkeit von zwei Schritten pro Sekunde gemessen wurde. Es wurde Cu K α -Strahlung der Wellenlänge 0,154 nm verwendet, ein Nickel-Filter filterte Cu K β -Strahlung.

3.3.4 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektren wurden mit einem Renishaw inVia Reflex Spectrometer System aufgenommen, wobei der verwendete Laser, ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser mit einer Leistung von 100 mW, eine Wellenlänge von 532 nm hatte. *Ex situ* Aufnahmen erfolgten durch fünfmalige Akkumulation von Spektren, die durch Anregung der Probe mit 10 % Laserleistung für 1 - 20 Sekunden mithilfe eines CCD-Detektors aufgenommen wurden. Um *in situ* Spektren zu erhalten, musste die Probe mit 50 % Laserleistung eine Minute lang bestrahlt werden. Dabei befand sich die Probe in einer Glaskapillare mit einem Außendurchmesser von 1,5 mm und einer Wandstärke von 0,1 mm. Für sämtliche Aufnahmen wurde eine Siebfraction des Katalysatorpulvers mit Partikelgrößen von 125 - 250 μm herangezogen.

3.4 Prozess zur Ermittlung der Aktivität der Modellkatalysatoren

Um die Modellkatalysatoren hinsichtlich ihrer Aktivität zu untersuchen, wurden 300 mg des Katalysatorpulvers (Siebfraction 125 - 250 μm) mit 700 mg Quarz (Siebfraction 125 - 250 μm) vermischt und in einen Quarzglasreaktor (Innendurchmesser: 8 mm) eingebracht. Das etwa 1,5 cm lange Katalysatorbett wurde wie in Abbildung 8 gezeigt mittels Glaswolle an der gewünschten Position im Reaktor fixiert.

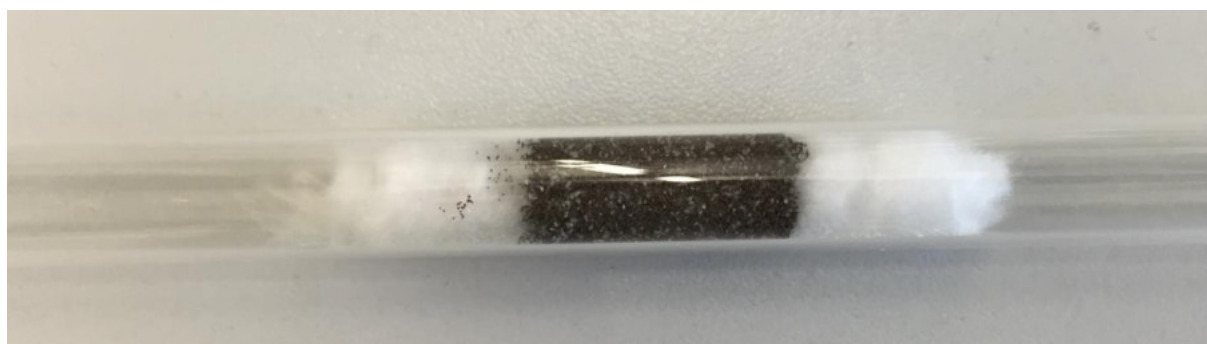


Abbildung 8: Katalysatorbett im Quarzglasreaktor.

Nach einem einstündigen Degreening bei 550 °C in einer Mischung aus 3200 ppm Methan und 10 % Sauerstoff in Stickstoff, das eine Stabilisierung des Katalysators bewirken sollte, konnte mit den Aktivitätsmessungen begonnen werden. Dazu wurden zwei Light-offs (LO) im Temperaturbereich von 225 °C bis 525 °C durchgeführt, während derer der Katalysator einer

Reaktionsgasmischung aus 3200 ppm Methan und 10 % Sauerstoff in Stickstoff ausgesetzt wurde. Um die inhibierende Wirkung von Wasser auf die Aktivität herauszuarbeiten, wurden dem Gasstrom unter Beibehaltung des Gesamtflusses von 1 L/min 12 % Wasserdampf zugesetzt. Abbildung 9 illustriert diese Vorgehensweise.

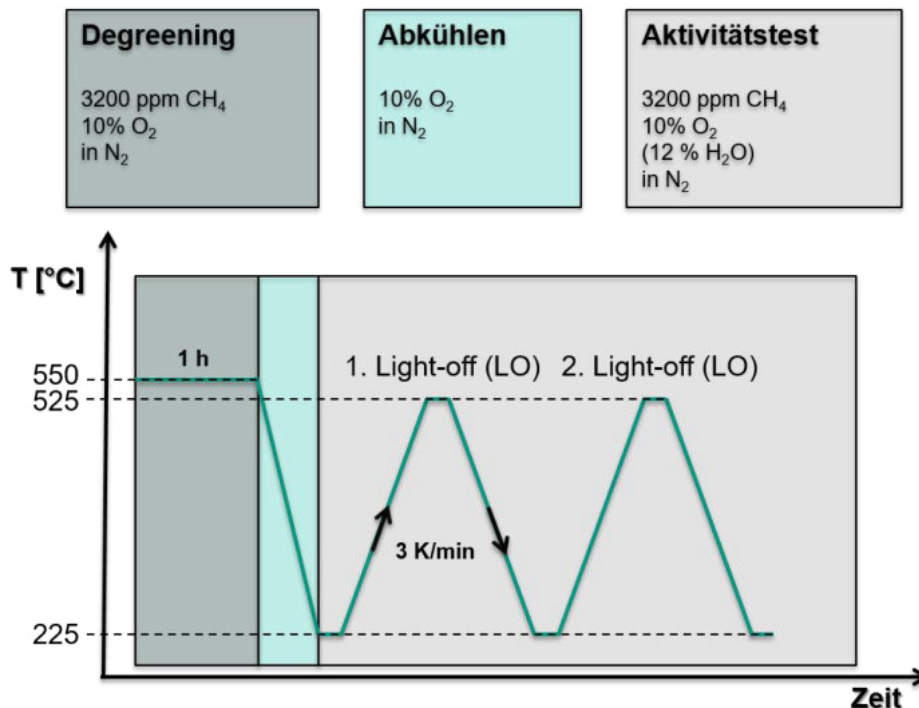


Abbildung 9: Vorgehensweise bei einer typischen Aktivitätsmessung.

Um den positiven Effekt auf die Aktivität nachzuweisen, den ein in reduziertem Zustand vorliegender Katalysator aufweist, wurde im Anschluss an das Degreening und vor der Durchführung der Light-off Messungen eine Reduktion durchgeführt. Dabei wurde der Katalysator einem als Reduktionsmittel wirkenden Gas ausgesetzt, wobei Stickstoff wiederum als Trägergas fungierte. Es wurden Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid sowie Methan als reduktive Komponenten eingesetzt, da in der gegenwärtigen Literatur noch nicht abschließend geklärt ist, ob die Art des Reduktionsmittels einen Einfluss auf die Aktivität hat. Der Ablauf der Testzyklen mit vorreduziertem Katalysator ist in Abbildung 10 dargestellt.

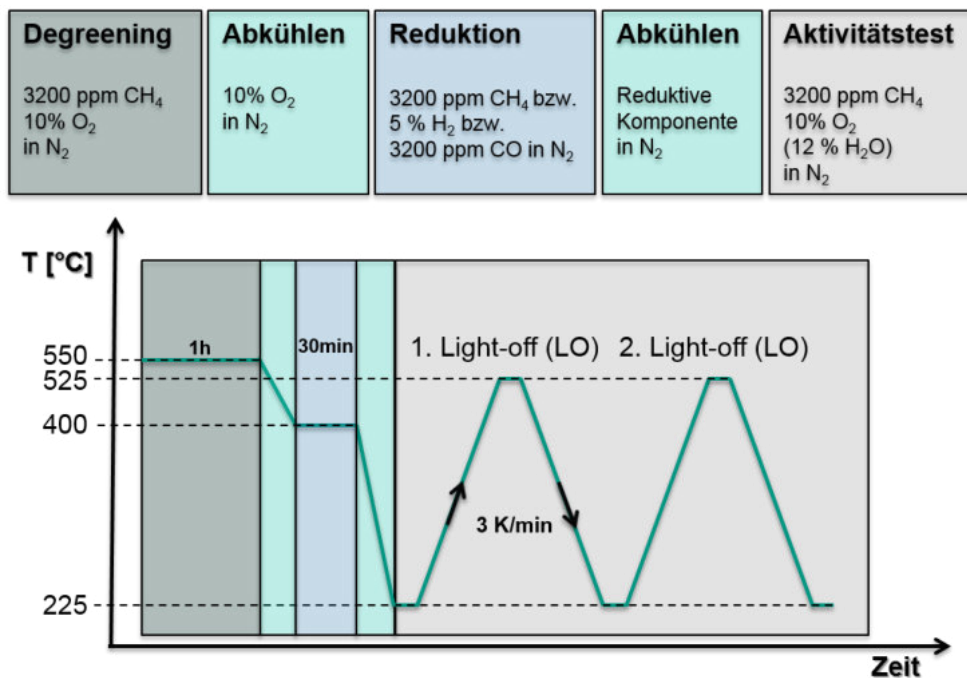


Abbildung 10: Ablauf der Messungen mit vorreduziertem Katalysator.

Die Untersuchung der Modellkatalysatoren wurde durch einen Aktivitätstest in einem künstlichen Abgasstrom abgeschlossen. Dabei wurde der Katalysator analog zum in Abbildung 9 dargestellten Vorgehen zunächst im oxidierten Zustand einem zweimaligen Light-off Test unterzogen, bevor er nach einer 30-minütigen Reduktion mit Methan erneut mit zwei Light-off Messungen hinsichtlich seiner Aktivität untersucht wurde. Die Zusammensetzung des künstlichen Abgases kann Tabelle 2 entnommen werden, auch hier betrug der Gesamtfluss 1 L/min.

Tabelle 2: Gaszusammensetzung des künstlich erzeugten Abgasstroms.

Gas	Bestandteil am Gasstrom
O ₂	10 Vol.-%
H ₂ O	12 Vol.-%
CH ₄	3200 ppm
NO	120 ppm
NO ₂	30 ppm
CO	500 ppm
C ₃ H ₆	200 ppm
N ₂	Rest

3.5 Prozess zur Ermittlung der Aktivität der Industriekatalysatoren

Bei den industriell hergestellten und zur Testung bereitgestellten Katalysatoren handelt es sich um beschichtete Wabenkörper. Industriekatalysator 1 (IK1) wurde in Form eines großen Monolith-Blocks (230 cpsi, 120 g/ft³) geliefert, aus dem mithilfe einer Bohrkrone Proben mit ca. 2 cm Durchmesser und 3 cm Länge entnommen wurden. Industriekatalysator 2 (IK2) ist ein industriell hergestelltes Katalysatorsystem, das auf Metallwabenkörpern aufgebracht wurde, die einen Durchmesser von 2,5 cm (entspricht etwa einem Zoll) und eine Länge von 2,5 cm haben. Die Aktivitätstests mit einfachen Reaktionsmischungen, deren Ergebnisse unter Abschnitt 4.2.1 und 4.3.1 aufgeführt sind, wurden analog zu den für die Pulverkatalysatoren angewandten Testzyklen durchgeführt. Um die bereits bei den Pulverkatalysatortests etablierte Raumgeschwindigkeit von 30'000 h⁻¹ beizubehalten, wurde lediglich der Gesamtfluss aufgrund des größeren Katalysatorvolumens auf 4,7 L/min respektive 6,7 L/min erhöht. Die Gaszusammensetzung und der Temperaturverlauf entsprechen dem in Abbildung 9 sowie Abbildung 10 dargestellten Ablauf.

Für individuelle Aktivitäts- und Regenerationstests sind die komplexeren Gaszusammensetzungen direkt im Ergebnisteil angegeben.

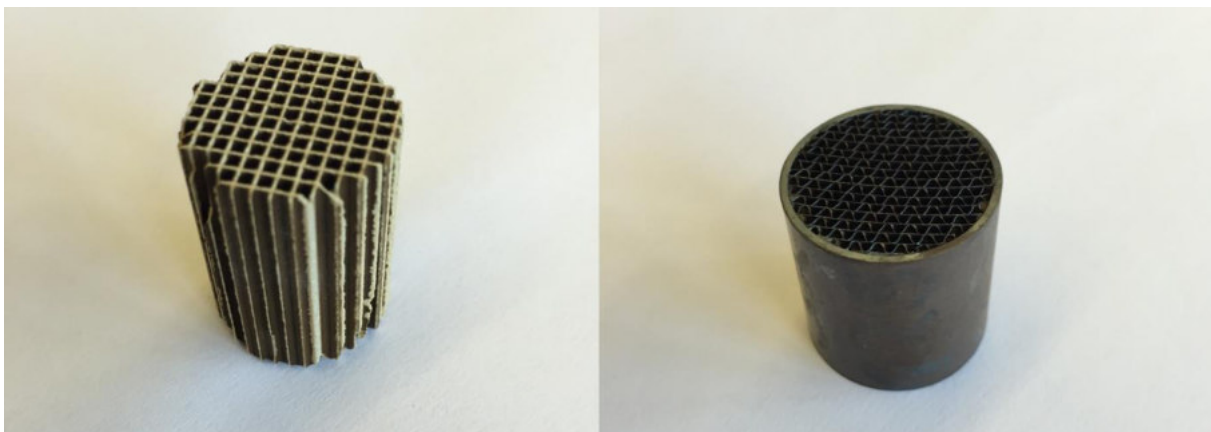


Abbildung 11: Monolithproben; links ein Cordieritwabenkörper (IK1), rechts ein Metallwabenkörper (IK2).

Sämtliche im Rahmen dieser Masterarbeit verwendeten Gaszusammensetzungen, Modellgasmischungen sowie simulierte Abgase entsprechen Werten, wie sie an mager betriebenen Gasmotoren typischerweise auftreten.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Modellkatalysatoren

4.1.1 Charakterisierung

In untenstehender Tabelle 3 sind die Ergebnisse der BET- und Chemisorptionsmessungen zusammengefasst.

Tabelle 3: Übersicht der Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung der Modellkatalysatoren (H = händisch präparierter Katalysator, CS = Katalysator, der mithilfe des Chemspeed-Roboters präpariert wurde; *keine Dispersionsmessung möglich).

	Pd/Al₂O₃ (H)	Pd/CeO₂ (H)	Pd/Al₂O₃ (CS)	Pd/CeO₂ (CS)	Pd-Pt/Al₂O₃ (CS)	Pd-Pt/CeO₂ (CS)
BET-Oberfläche [m²/g]	170	30	190	30	190	30
BET- Porengröße [cm³/g]	0,45	0,15	0,45	0,15	0,45	0,15
Dispersion [%]	35	10	45	10	35	15
	Pd/Ce_x Zr_{1-x}O₂ (CS)	Pd-Pt/Ce_x Zr_{1-x}O₂ (H)				
BET-Oberfläche [m²/g]	75	75				
BET- Porengröße [cm³/g]	0,25	0,25				
Dispersion [%]	–*	–*				

Auffällig ist, dass die Al₂O₃-basierten Katalysatoren mit 190 m²/g und einem Porenvolumen von 0,45 mL/g eine erheblich größere Oberfläche und größere Poren aufweisen als die auf CeO₂ geträgerten Katalysatoren mit 30 m²/g beziehungsweise 0,15 mL/g. Dies schlägt sich auch in der Dispersion nieder, welche für die Katalysatoren auf Aluminiumoxidbasis mit Werten von 35 % und mehr ausnahmslos deutlich höher liegt als für die auf CeO₂ geträgerten Katalysatoren, die lediglich Dispersionswerte von 15 % und kleiner erreichen. Die Edelmetallpartikel können sich besser verteilen, wenn durch eine geeignete Wahl des Trägermaterials eine größere spezifische Oberfläche zur Verfügung steht. Der Vergleich mit

in der Literatur dokumentierten Werten zeigt, dass die spezifischen Oberflächen der Al_2O_3 -basierten Katalysatoren mit etwa $180 \text{ m}^2/\text{g}$ sehr hoch sind. Mit einem $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator erreichten *Arosio et al.* ^[65] beispielsweise eine BET-Oberfläche von $122 \text{ m}^2/\text{g}$, *Baylet et al.* ^[66] berichten von lediglich $105 \text{ m}^2/\text{g}$ spezifischer Oberfläche. *Castellazzi et al.* ^[67] präparierten 2 w.-% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren mit einer BET-Oberfläche von $106 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer Edelmetalldispersion von 21 %, *Burch et al.* ^[34] erreichten mit einer 0,5 w.-% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe eine Dispersion von 43 %. Verglichen mit den exemplarisch aus der Literatur entnommenen Werten, haben die roboterassistiert hergestellten Katalysatoren mit bis zu 45 % Dispersion für $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CS) hervorragende Werte.

Die $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ -Proben konnten nicht zuverlässig mittels CO-Chemisorption untersucht werden, da offenbar der Spillover-Effekt von CO selbst bei geringen Temperaturen nicht unterdrückt werden konnte. Es wurden unrealistisch hohe Werte für die Dispersion erhalten, weswegen diese nicht in der obenstehenden Tabelle aufgeführt sind.

Um tiefergehende Eindrücke von der Katalysatoroberfläche gewinnen zu können, wurden die mit dem Chemspeed-Syntheseroboter hergestellten Proben (CeO_2 - und Al_2O_3 -basierte Proben) mit einem Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Die Bilder entstanden am Laboratorium für Elektronenmikroskopie des KIT. Eine knappe Übersicht der Aufnahmen ist in Abbildung 12 dargestellt.

Die TEM-Aufnahmen der Al_2O_3 -basierten Katalysatoren wurden im HAADF-Modus aufgenommen, dabei erscheinen die Edelmetallpartikel als helle Punkte. Auf CeO_2 zeigten die Edelmetallpartikel hingegen im BF-Modus einen besseren Kontrast und sind als dunkle Punkte erkennbar. Das Edelmetall bildet den Aufnahmen zufolge zahlreiche kleine Partikel und scheint homogen verteilt zu sein. Die Aufnahme von $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zeigt allerdings ein größeres Palladiumagglomerat, das vermutlich aufgrund von schlechter Durchmischung von Precursor und Trägermaterial während der Trockenimprägnierung entstanden ist.

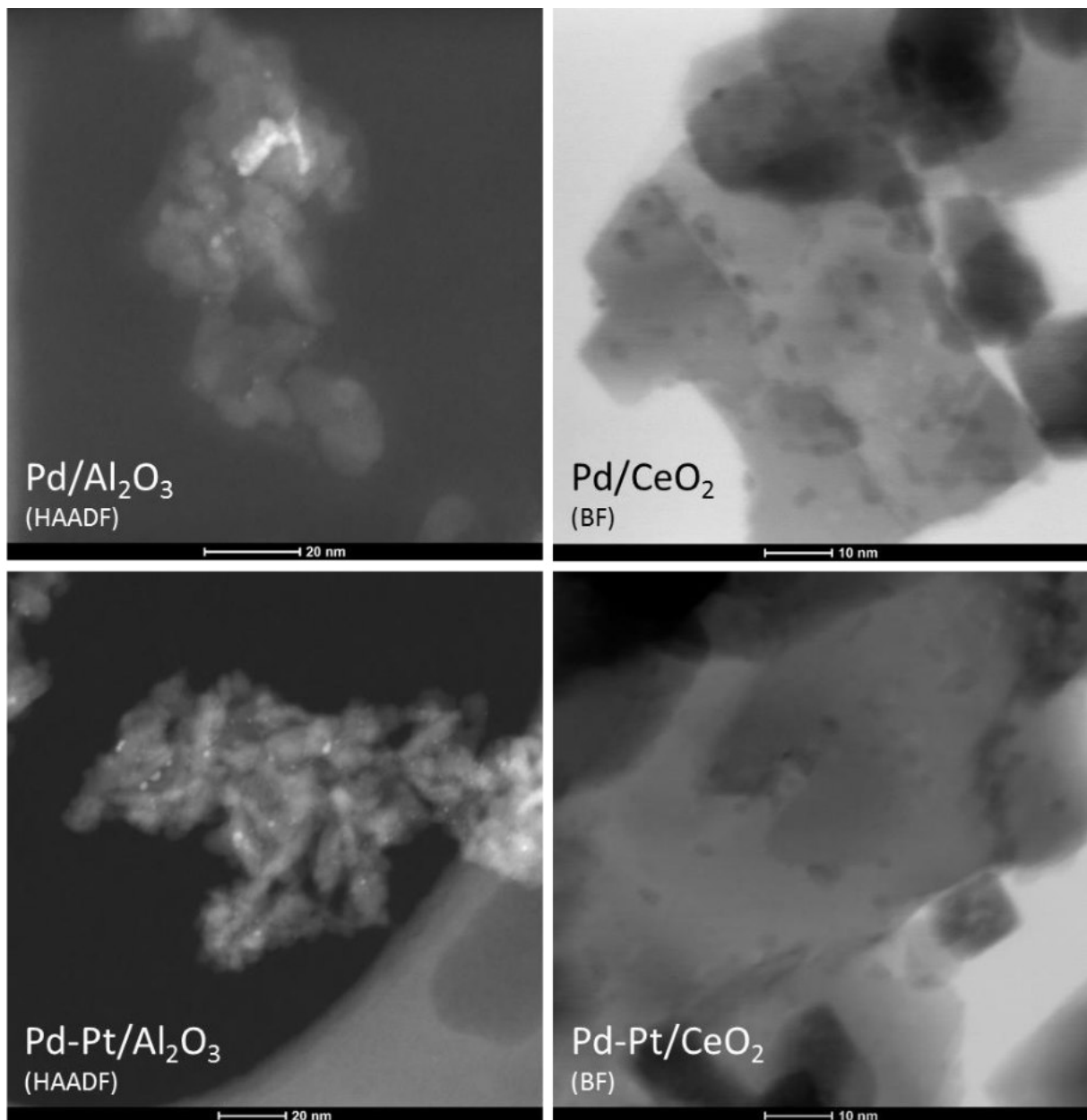


Abbildung 12: TEM-Bilder der Modellkatalysatoren auf Al₂O₃- und CeO₂-Basis.

Durch EDX-Scans während der TEM-Aufnahmen wurden die bimetallic Proben zusätzlich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung analysiert. Dabei wurde deutlich, dass sich Palladium und Platin sowohl auf Al₂O₃ als auch auf CeO₂ in engem Kontakt befinden und die bimetallic Partikel zu etwa 90 - 95 % aus Palladium und zu etwa 5 - 10 % aus Platin bestehen. Dies entspricht dem bei der Synthese eingesetzten Verhältnis der beiden Edelmetalle.

Ist die Dispersion aus Chemisorptionsmessungen bekannt, so kann zumindest näherungsweise die Partikelgröße bestimmt werden. Basierend auf den im „Handbook of Heterogeneous Catalysis“ von *G. Bergeret et al.* auf S. 739 - 741 ^[54] angegebenen Annahmen und Parametern ergibt sich die durchschnittliche Größe eines Edelmetallpartikels d_p gemäß Gleichung (4.1). Diese Gleichung ist sowohl für reine Palladium-Partikel als auch für die Palladium-Platin-Partikel (Massenverhältnis Pd : Pt = 5 : 1) gültig.

$$d_p = \frac{1,11}{D} \quad (4.1)$$

d_p Durchmesser eines Edelmetallpartikels

D Edelmetalldispersion

Die aus den Chemisorptionsdaten berechneten Werte können mit den Ergebnissen aus den weiter unten dargelegten Transmissionselektronenmikroskopie-Untersuchungen verglichen werden. Tabelle 4 stellt die Resultate beider Methoden gegenüber.

Tabelle 4: Durchschnittliche Größe der Edelmetallpartikel der Chemspeed-präparierten Katalysatoren, berechnet aus den Ergebnissen der Chemisorptionsmessungen und auf Basis der durch TEM-Messungen erhaltenen Werte (*für die bimetalischen Katalysatoren konnte keine ausreichende Anzahl an Bildern aufgenommen werden, um eine aussagekräftige Analyse der Partikelgröße durchzuführen).

	Pd/Al ₂ O ₃ (CS)	Pd/CeO ₂ (CS)	Pd-Pt/Al ₂ O ₃ (CS)	Pd-Pt/CeO ₂ (CS)
Partikelgröße [nm] (Chemisorption)	2,5	11,1	3,2	7,4
Partikelgröße [nm] (TEM)	1,5	2,8	-*	-*

Auch wenn die absoluten Werte nicht übereinstimmen, so ist zumindest ein Trend klar erkennbar: Auf Aluminiumoxid sind die Partikel kleiner und die Dispersion höher, auf Ceroxid ist die Dispersion geringer und die Edelmetallpartikel sind größer. Der Grund für den großen Unterschied zwischen den Partikelgrößen für Pd/CeO₂ könnte einerseits durch die stark vereinfachte Formel zustande kommen, die von sphärischen Partikeln ausgeht. Andererseits könnte auch die Chemisorptionsmethode unter Verwendung von Flüssigstickstoff zur Kühlung während der CO-Adsorption fehlerbehaftet sein.

Neben den oberflächensensitiven Methoden wurden sämtliche Modellkatalysatoren auch mithilfe von Röntgendiffraktion untersucht. Abbildung 13 bis Abbildung 15 zeigen die Röntgenbeugungs-Diagramme der unterschiedlichen Modellkatalysatoren und ihrer Trägermaterialien. Die Reflexe des Trägermaterials sind durch Rauten gekennzeichnet, PdO-Reflexe sind, sofern vorhanden, durch sternförmige Markierungen kenntlich gemacht.

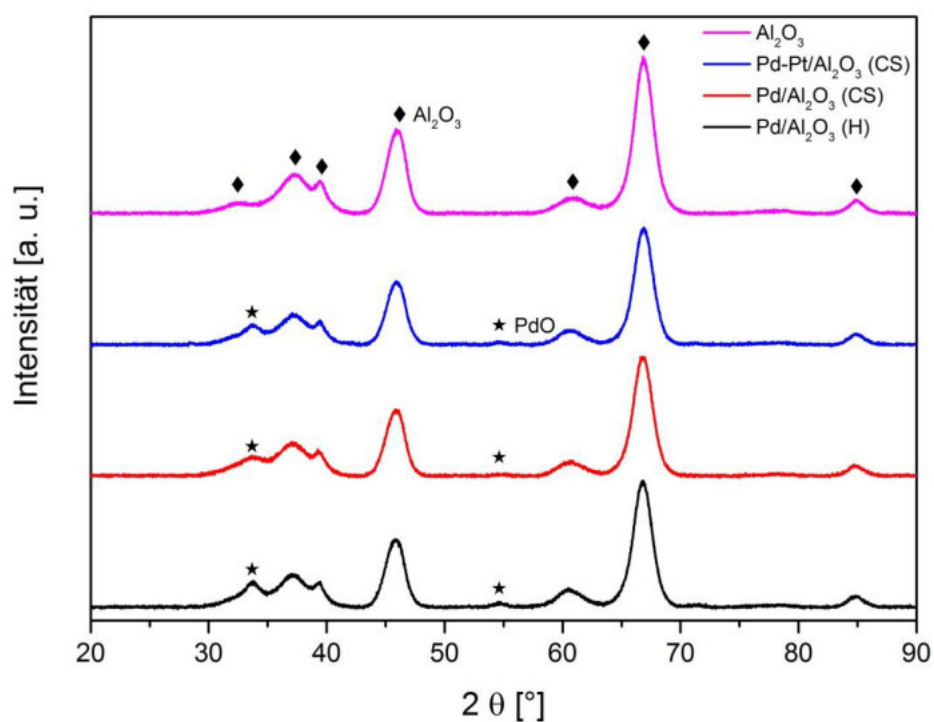


Abbildung 13: Diffraktogramm der auf Al_2O_3 geträgerten Katalysatoren sowie des Trägermaterials, aufgenommen mit einem Röntgendiffraktometer der Firma Bruker; PdO-Reflexe bei 34 ° und 54 °.

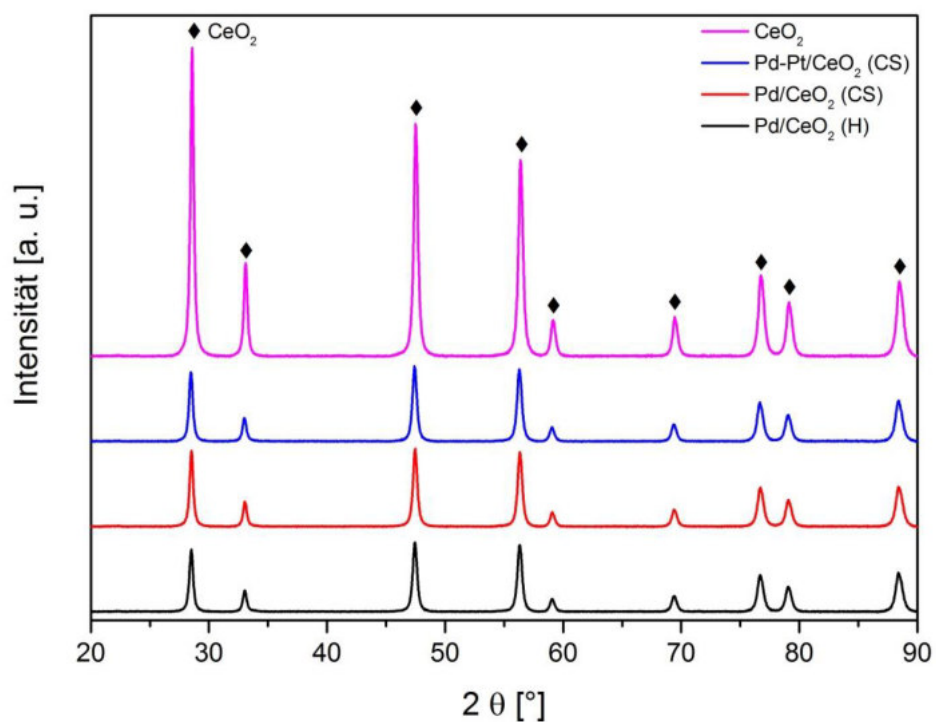


Abbildung 14: Diffraktogramm der auf CeO_2 geträgerten Katalysatoren sowie des Trägermaterials, aufgenommen mit einem Röntgendiffraktometer der Firma Bruker.

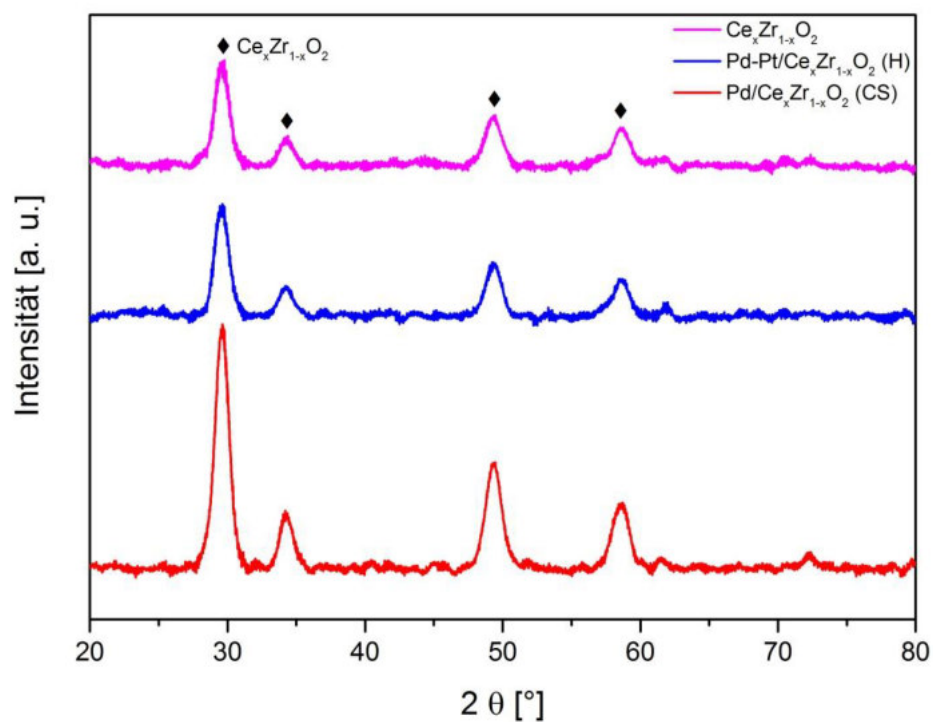


Abbildung 15: Diffraktogramm der auf $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ geträgerten Katalysatoren sowie des Trägermaterials, aufgenommen mit einem Röntgendiffraktometer X'Pert PRO der Firma PANalytical.

Angesichts einer höheren Dispersion gepaart mit kleinen Partikeln auf Al_2O_3 scheint es eigenartig, dass die CeO_2 -basierten Katalysatoren, die den Berechnungen und den TEM-Aufnahmen zufolge größere Partikel aufweisen, keine Reflexe zeigen, die auf das Edelmetall zurückzuführen sind, die Al_2O_3 -basierten Katalysatoren hingegen schon. Letztgenannte zeigen bei 34° und 54° Reflexe, die die Existenz von PdO-Partikeln beweisen. Dieses Phänomen könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Edelmetallpartikel auf Aluminiumoxid Agglomerate bilden, die eine hohe Kristallinität aufweisen. Abbildung 12 beweist die Existenz solch großer Partikel auf Aluminiumoxid. Auf Grund der TEM- und XRD-Ergebnisse sollten die Resultate der CO-Chemisorptionsmessungen differenziert betrachtet werden. Dass die Dispersion trotz großer PdO-Partikel hoch ist, könnte darauf hindeuten, dass die erhaltenen Dispersionswerte leicht zu hoch sind. Eine Abweichung zwischen den aus den Chemisorptionsmessungen erhaltenen Werten und den XRD- und TEM-Resultaten könnte sich dadurch ergeben, dass der Katalysator vor der CO-Chemisorption reduziert werden muss. Für TEM- und XRD-Messungen hingegen wird der Katalysator im oxidierten Zustand untersucht. Auch wenn die Partikelgröße der auf CeO_2 geträgerten Katalysatoren größer ist (vergleiche hierzu Tabelle 4), kann ein Nachweis durch Röntgendiffraktion möglicherweise aufgrund zu geringer Kristallinität nicht erfolgen. Die Diffraktogramme der $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ -Katalysatoren zeigen ebenfalls keine PdO-Reflexe, was auf kleine Partikel und eine hohe Dispersion hindeutet.

Für die Katalysatoren auf CeO_2 -Basis sind keine Unterschiede zwischen manuell und roboterassistiert präparierter Probe sichtbar, für die Al_2O_3 -basierten Katalysatoren hingegen sind die Reflexe bei 34° und 54° für den handgemachten Katalysator ausgeprägter als für die Chemspeed-Proben. Folglich existieren auf den manuell hergestellten Katalysatoren mehr größere Partikel als auf den mithilfe des Syntheseroboters synthetisierten Proben. Dies deckt sich mit den Dispersions-Werten aus den Chemisorptionsmessungen, die auf eine bessere Partikelverteilung auf den Chemspeed-Proben hinweisen.

Für alle sechs Modellkatalysatoren wurden darüber hinaus Raman-Spektren aufgenommen (*ex situ*), um die Existenz von PdO nach dem Kalzinieren nachzuweisen. Da dieses in der wissenschaftlichen Diskussion häufig als aktive Spezies angesehen wird ^[22,23], ist seine Existenz auf dem Katalysator von besonderer Bedeutung. Exemplarisch und aus Gründen der

Übersichtlichkeit wird an dieser Stelle lediglich das Spektrum für Pd/Al₂O₃ gezeigt, die übrigen Spektren sind im Anhang zu finden.

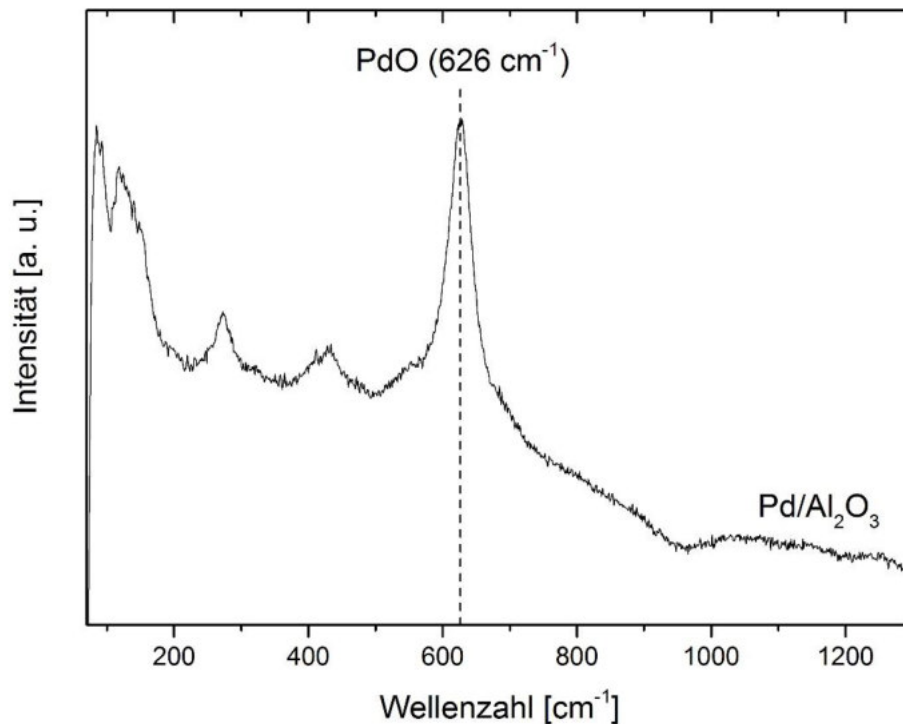


Abbildung 16: Raman-Spektrum von 2,4 w.-% Pd/Al₂O₃; Wellenlänge Laser: 532 nm, 10 % Laserleistung, 20 Sekunden Messzeit, 50-fache Vergrößerung, 5 Spektren akkumuliert.

Die PdO-Bande ist für den 2,4 w.-% bei 626 cm⁻¹ deutlich erkennbar. Dies liegt im gleichen Frequenzbereich wie in der Literatur berichtet, so untersuchten beispielsweise *Baylet et al.* ^[66] einen 4 w.-% Pd/Al₂O₃-Katalysator mit einem Laser der Wellenlänge 514 nm und konnten eine PdO-Bande bei 640 cm⁻¹ beobachten.

Für die übrigen Katalysatoren ist die PdO-Bande zwar stets zu sehen, aber häufig je nach Trägermaterial etwas verschoben. Wie dem Anhang zu entnehmen ist, befindet sich die Bande zwischen 608 cm⁻¹ für Pd-Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ und 645 cm⁻¹ für Pd-Pt/CeO₂.

4.1.2 Aktivität in einfachen Reaktionsgasmischungen

Die einfachste Reaktionsgasmischung, in der die Aktivität aller präparierten Katalysatoren untersucht wurde, enthielt lediglich 3200 ppm CH_4 und 10 % O_2 in N_2 . Nach einem einstündigen Degreening wurden, wie in Abschnitt 3.4, Abbildung 9 dargestellt, zwei Light-off Tests durchgeführt. Die gleiche Prozedur wurde mit einer neuen Katalysatorprobe wiederholt, allerdings wurden dem Gasstrom dabei zusätzlich 12 % H_2O hinzugefügt. Auf diese Weise sollte untersucht werden, welchen Effekt Wasserdampf auf die Katalysatoraktivität hat. Abbildung 17 zeigt die Ergebnisse der Light-off Tests in Ab- und Anwesenheit von Wasser im Gasstrom für $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

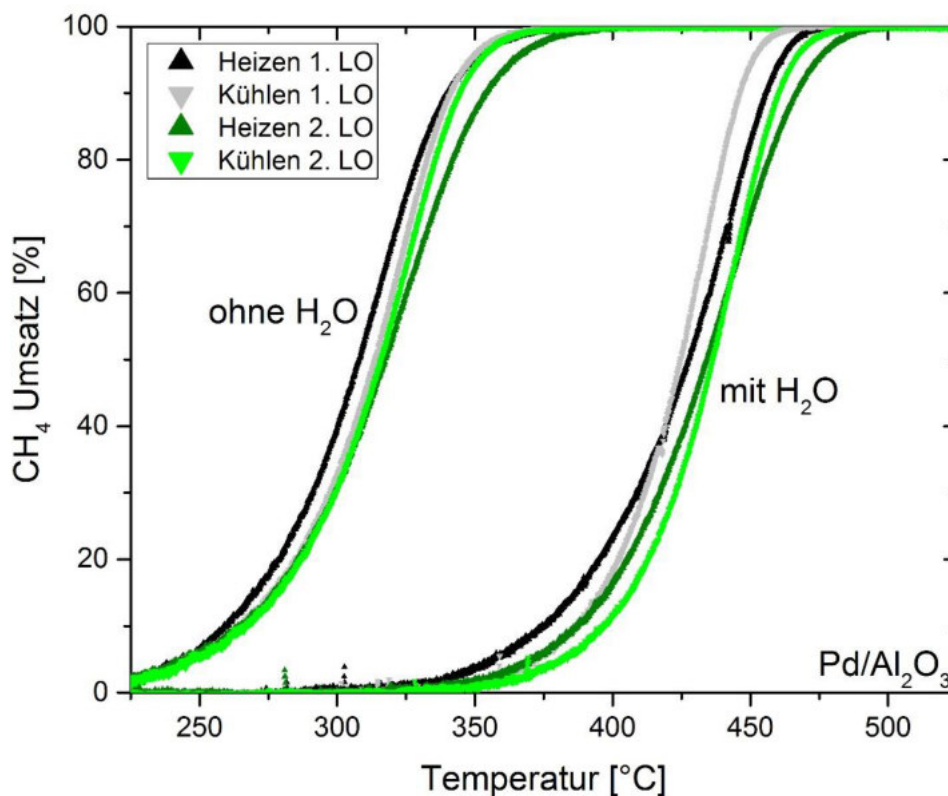


Abbildung 17: Methanumsatz über $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CS) in Ab- und Anwesenheit von Wasser im Gasstrom; 2 Light-off Tests bei einer GHSV von $30'000 \text{ h}^{-1}$; ohne H_2O : 3200 ppm CH_4 , 10 % O_2 in N_2 ; mit H_2O : 3200 ppm CH_4 , 10 % O_2 , 12 % H_2O in N_2 .

In Abwesenheit von Wasser beginnt der $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator bereits bei 225 °C Methan umzusetzen. Die Temperatur, bei der 50 % des Umsatzes erreicht sind, wird im Allgemeinen als T_{50} bezeichnet. Sie liegt im betrachteten Fall bei 308 °C für die erste Heizkurve;

vollständiger Umsatz wird bei 375 °C erreicht. Der erste Light-off zeigt eine Hysterese zwischen Heiz- und Abkühlkurve, die möglicherweise darauf zurückzuführen ist, dass die Katalysatoroberfläche durch das während der Methanoxidation entstehende Wasser blockiert wurde. In zahlreichen Publikationen wird der inhibierende Effekt von Wasser auf Al_2O_3 -geträgerte Palladiumkatalysatoren hervorgehoben, der mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Bildung von Hydroxyl-Spezies auf der Oberfläche zurückzuführen ist [31,32,34,35,42,68]. Ciuparu *et al.* [38] konnten durch *in situ* DRIFTS-Untersuchungen die Bildung von Oberflächenhydroxylen auf einem $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator nachweisen. Somit nimmt die Aktivität des Katalysators durch Selbstvergiftung ab.

Wird dem auf den Katalysator einwirkenden Gasstrom zusätzlich Wasserdampf zugesetzt, sollte die Inhibierung deutlicher erkennbar sein. Abbildung 17 zeigt, dass die Light-off Kurven des Katalysators im Beisein von Wasser signifikant zu höheren Temperaturen verschoben werden. Mit 427 °C liegt T_{50} der Heizkurve des ersten Light-offs in Anwesenheit von Wasser 119 °C über der im trockenen Gasstrom erzielten T_{50} . Der zweite Light-off Test ist im Vergleich zum ersten zu höheren Temperaturen hin verschoben, was auf die bereits angesprochene Bildung von $\text{Pd}(\text{OH})_2$ -Spezies zurückzuführen sein dürfte. Diese sind im untersuchten Temperaturfenster als Hauptursache für die Katalysatoralterung anzusehen. Auch die Light-off Kurven der Tests in Anwesenheit von Wasser zeigen einen ausgeprägten Hysterese-Effekt, der wie oben schon erwähnt auf das die Methanoxidation inhibierende Wasser zurückzuführen sein könnte. Hierfür spricht insbesondere, dass die Abkühlkurven zunächst zu geringeren Temperaturen hin verschoben sind, dann jedoch die Heizkurve schneiden und der Katalysator schließlich bei tiefen Temperaturen eine geringere Aktivität zeigt. Möglicherweise sorgen hohe Temperaturen für eine teilweise Reinigung der katalytisch aktiven Oberfläche und führen zu einer Desorption von Wasser. Mit sinkenden Temperaturen können die Hydroxyle nicht mehr zersetzt werden und die Inhibierung durch Wasser nimmt wieder zu. Auch Ciuparu *et al.* [38,69] beobachteten eine stärkere Inhibierung durch Wasser bei geringen Temperaturen. Darüber hinaus berichten sie, dass Wasser, welches aus der Oxidation von Methan resultiert, stärker gebunden ist und daher eine größere Rolle spielt, als aus dem Gasstrom adsorbiertes Wasser.

Ein ähnliches Bild zeigt sich für den bimetallischen Katalysator $\text{Pd-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Der Zusatz von Platin wirkt sich gemäß Literatur [45,47] insbesondere in Gegenwart von Wasserdampf positiv

auf die Stabilität des Katalysators aus. Die Überlegenheit des bimetalischen Katalysators führten *Lapisardi et al.* ^[47] auf einen engen Kontakt zwischen den beiden Metallen zurück, der die Bildung und Zersetzung von Palladiumoxid beeinflusst. Tatsächlich senkt der Zusatz von Platin T_{50} um 6 °C im trockenen Gasstrom beziehungsweise um 13 °C in Gegenwart von Wasser (Angaben gelten jeweils für die Heizkurve des ersten Light-offs). Bemerkenswert ist, dass der bimetalische Katalysator trotz einer geringeren Dispersion von lediglich 35 % – zum Vergleich: Pd/Al₂O₃ hat eine Dispersion von 45 % – der monometallischen Probe überlegen ist. Während der reine Palladiumkatalysator im zweiten Light-off wie bereits im ersten Light-off noch eine deutliche Hysterese zeigt – vermutlich aufgrund von Alterungserscheinungen – vermag Pd-Pt/Al₂O₃ seine Aktivität im zweiten Light-off annähernd zu halten; die Heiz- und Abkühlkurve liegen nahezu übereinander. Abbildung 18 zeigt die Resultate der Aktivitätstests des bimetalischen Al₂O₃-basierten Katalysators.

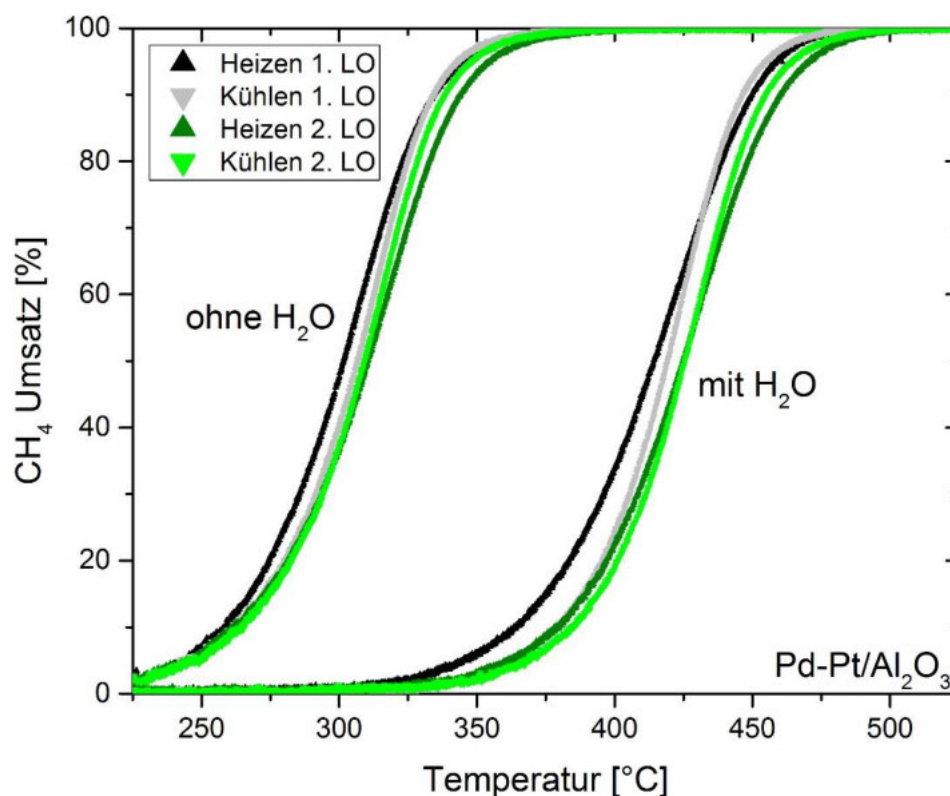


Abbildung 18: Methanumsatz über Pd-Pt/Al₂O₃ in Ab- und Anwesenheit von Wasser im Gasstrom; 2 Light-off Tests bei einer GHSV von 30'000 h⁻¹; ohne H₂O: 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ in N₂; mit H₂O: 3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 12 % H₂O in N₂.

Trägermaterialien mit hoher Sauerstoffmobilität werden den Ergebnissen verschiedener Veröffentlichungen zufolge weniger stark von Wasser blockiert, da sie das dynamische Verhalten von Oberflächenhydroxylen maßgeblich beeinflussen ^[36–38]. Um diese These zu prüfen, wurden ein monometallischer sowie ein bimetallischer Modellkatalysator jeweils auf CeO_2 -Basis und auf $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ -Basis hergestellt. Wie Abbildung 19 bis Abbildung 22 erkennen lassen, wirkt sich Wasser im Gasstrom auf die CeO_2 - und $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ -basierten Katalysatoren zwar weniger stark aus als auf Katalysatoren, die auf Al_2O_3 geträgert sind, dennoch ist die Aktivität noch immer drastisch reduziert.

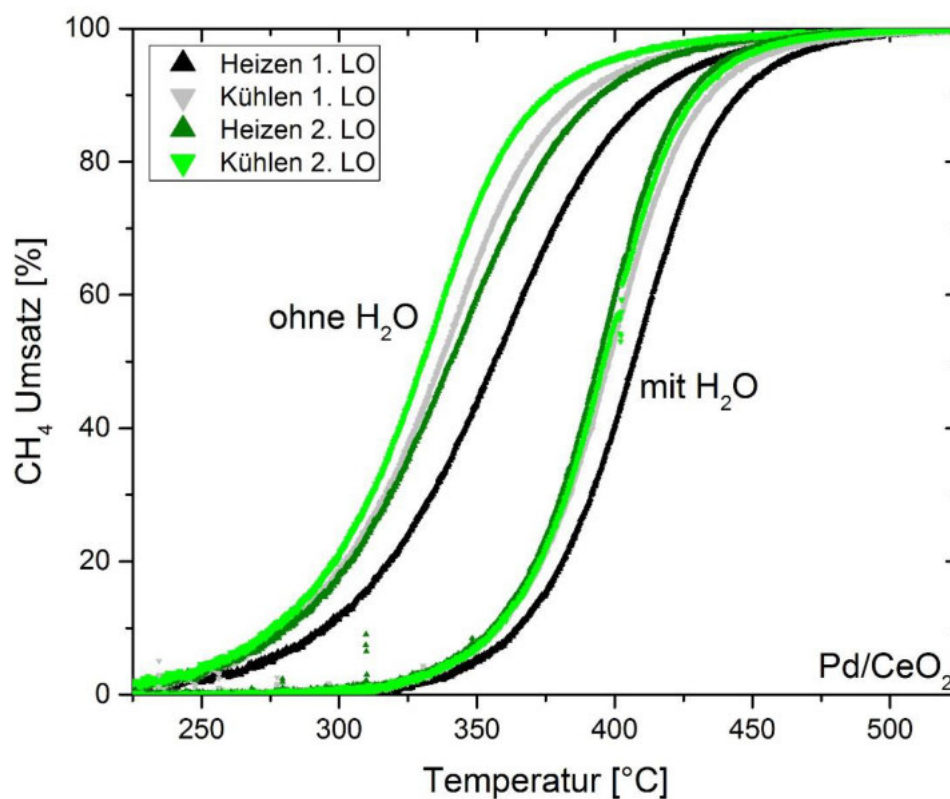


Abbildung 19: Methanumsatz über Pd/CeO₂ (CS) in Ab- und Anwesenheit von Wasser im Gasstrom; 2 Light-off Tests bei einer GHSV von 30'000 h⁻¹; ohne H₂O: 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ in N₂; mit H₂O: 3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 12 % H₂O in N₂.

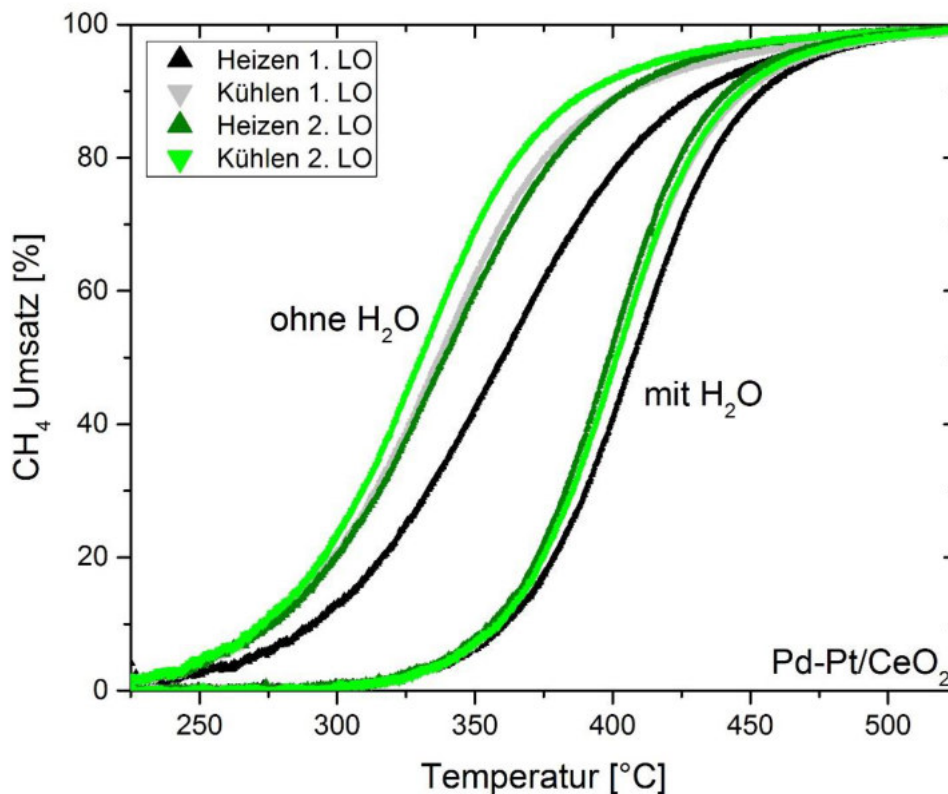


Abbildung 20: Methanumsatz über Pd-Pt/CeO₂ in Ab- und Anwesenheit von Wasser im Gasstrom; 2 Light-off Tests bei einer GHSV von 30'000 h⁻¹; ohne H₂O: 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ in N₂; mit H₂O: 3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 12 % H₂O in N₂.

Wird Ceroxid als Trägermaterial verwendet, so hat der Zusatz von Platin im trockenen Zustand keinen positiven Einfluss auf die Katalysatoraktivität beziehungsweise Stabilität. Befindet sich Wasser im Abgasstrom, so senkt der Zusatz von Platin T₅₀ im Vergleich zum monometallischen Katalysator um etwa 5 °C. Für die auf Ceroxid geträgerten Katalysatoren ist ein Anstieg der katalytischen Aktivität zwischen erstem und zweitem Light-off zu beobachten, das heißt anstatt zu altern und seine Aktivität zu verlieren, wie es für die Al₂O₃-basierten Katalysatoren der Fall ist, werden die CeO₂-basierten Systeme bei längerem Einsatz besser. Dies könnte im bereits in der Literatur beschriebenen Effekt des Ceroxids begründet sein, während eines sauerstoffreichen Zyklus Palladium-Partikel zu dispergieren beziehungsweise ihr Sintern zu verhindern [70–72]. Colussi *et al.* [70] führten dies auf die Bildung stabiler Pd-O-Ce-Bindungen an der Katalysatoroberfläche zurück, welche die kleinen Edelmetallpartikel stabilisieren und vor Alterung schützen. Kleinere Partikel bedeuten gleichzeitig auch mehr aktive Zentren und damit auch eine Aktivitätssteigerung.

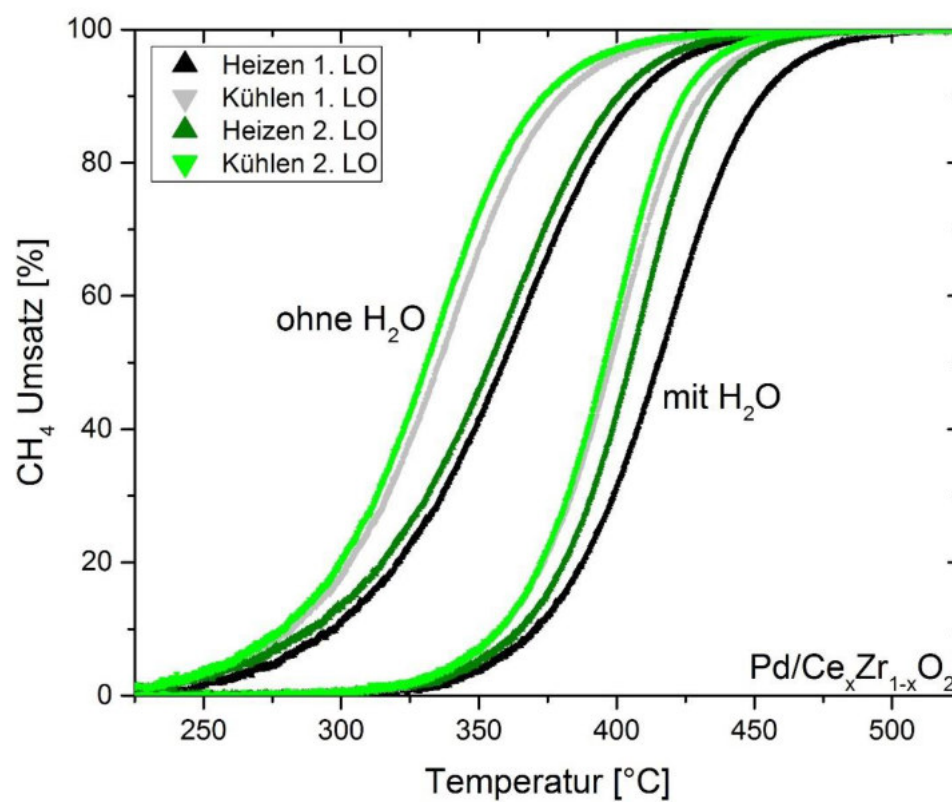


Abbildung 21: Methanumsatz über Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂ in Ab- und Anwesenheit von Wasser im Gasstrom; 2 Light-off Tests bei einer GHSV von 30'000 h⁻¹; ohne H₂O: 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ in N₂; mit H₂O: 3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 12 % H₂O in N₂.

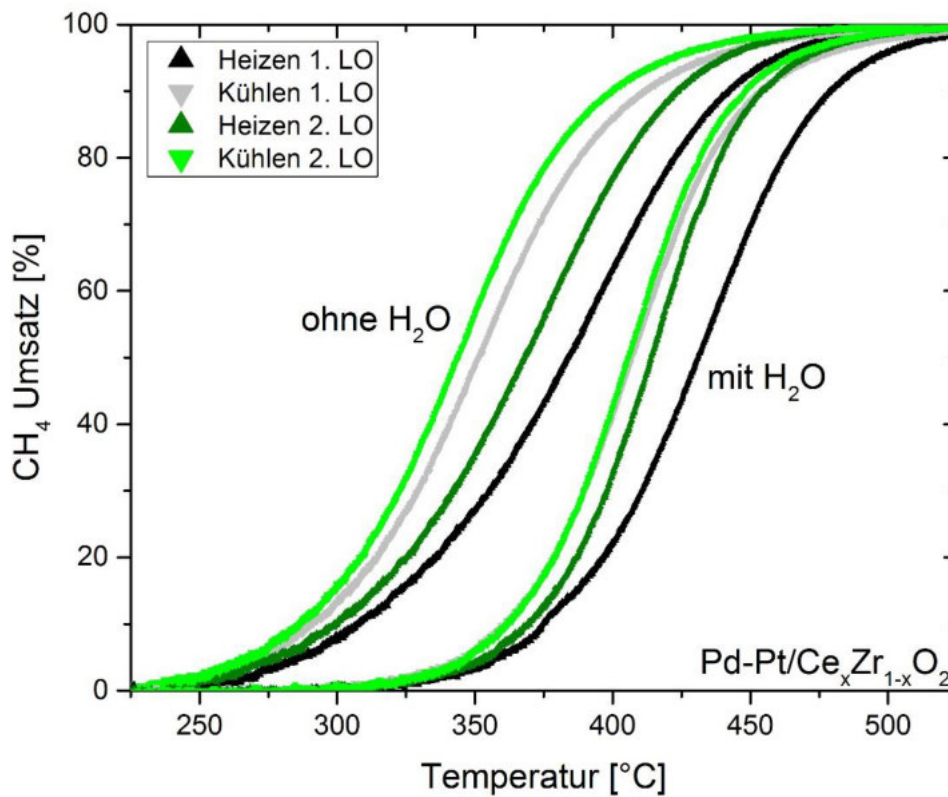


Abbildung 22: Methanumsatz über Pd-Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ in Ab- und Anwesenheit von Wasser im Gasstrom; 2 Light-off Tests bei einer GHSV von 30'000 h⁻¹; ohne H₂O: 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ in N₂; mit H₂O: 3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 12 % H₂O in N₂.

Die Verwendung eines Cer-Zirkon-Mischoxides anstelle des reinen Ceroxids kann die katalytische Aktivität nicht weiter erhöhen, sondern resultiert sogar in einer verringerten Aktivität. Dennoch ist die Inhibierung durch Wasser im Vergleich zu den auf Aluminiumoxid geträgerten Systemen geringer. Wie schon bei den CeO₂-basierten Proben wird eine erhöhte Aktivität des Katalysators im zweiten Light-off beobachtet. Dies deckt sich mit Beobachtungen von *Cao et al.* ^[71] sowie *Wan et al.* ^[72], die von einer Redispersion von Palladium-Partikeln auf einem Pd/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂-Katalysator während des sauerstoffreichen Abkühlvorganges berichten. Eine Redispersion geht mit kleiner werdenden Partikeln und somit einer Aktivitätssteigerung einher.

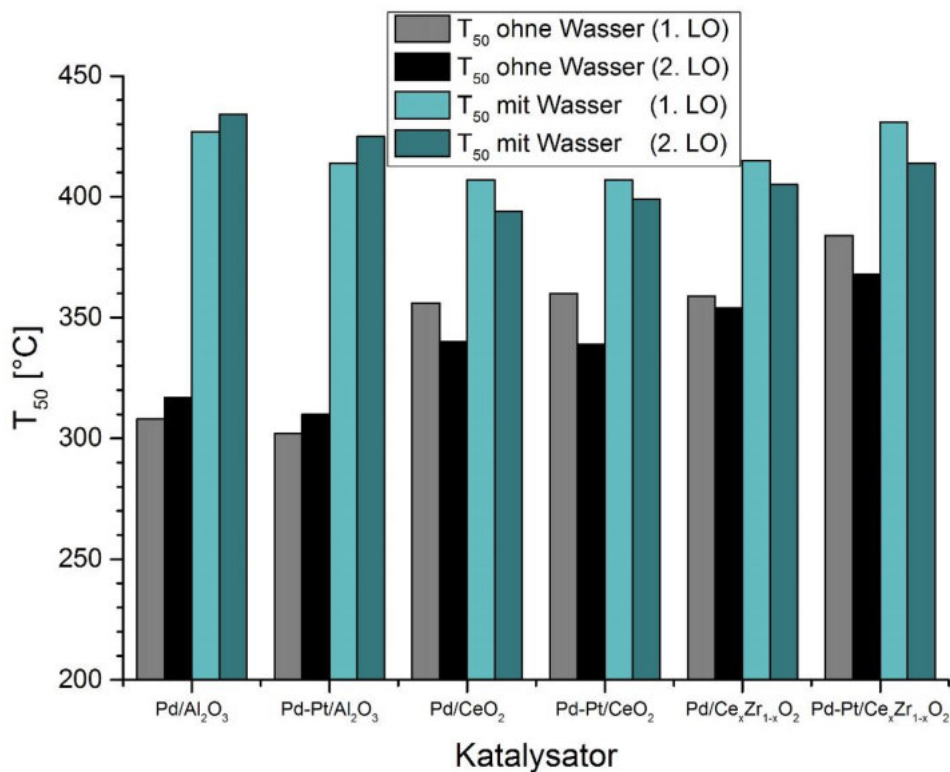


Abbildung 23: Übersicht von T_{50} aller präparierten Modellkatalysatoren; Pd-Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ wurde manuell präpariert, die übrigen Proben wurden roboterassistiert hergestellt.

Anhand Abbildung 23 können sämtliche Modellkatalysatoren miteinander verglichen werden. Es ist für jeden Modellkatalysator jeweils T_{50} für die Heizkurve des ersten und zweiten Light-off Zyklus in Ab- und Anwesenheit von Wasser dargestellt.

Hervorzuheben ist die geringe T_{50} der auf Al₂O₃ geträgerten Katalysatoren in Abwesenheit von Wasser. Was in den Light-off Kurven nur schwer zu erkennen war, wird hier besonders deutlich: Der Zusatz von Platin wirkt sich aus den oben bereits diskutierten Gründen positiv auf die Aktivität des Katalysators aus, weswegen Pd-Pt/Al₂O₃ im trockenen Gas mit 302 °C für den ersten Light-off beziehungsweise 310 °C für den zweiten Light-off die geringste T_{50} und somit die höchste Aktivität aufweist. Auch in Gegenwart von Wasser ist der bimetallische auf Al₂O₃ geträgerte Katalysator aktiver als die monometallische Variante. Dennoch ist festzuhalten, dass ein Zusatz von Wasser für beide Katalysatoren eine erhebliche Reduktion der Aktivität zur Folge hat und T_{50} um mehr als 100 °C steigt. Grund hierfür dürfte die oben bereits angeführte Bildung von Hydroxylspezies sein, welche katalytisch inaktiv sind und so den Umsatz signifikant senken.

Der Aktivitätsunterschied zwischen trockenem Gasstrom und Gasstrom unter Zusatz von Wasserdampf fällt für die CeO_2 -basierten Katalysatoren weniger drastisch aus als für die Al_2O_3 -basierten Proben, T_{50} steigt lediglich um etwa $50\text{ }^\circ\text{C}$. Der Vergleich der monometallischen mit der bimetalischen CeO_2 -Probe zeigt, dass ein Platinzusatz keine signifikante Veränderung der Aktivität zur Folge hat – beide Katalysatoren haben ähnliche T_{50} und damit auch ähnliche Aktivitäten. Mit einer T_{50} von $407\text{ }^\circ\text{C}$ für den ersten Light-off beziehungsweise $410\text{ }^\circ\text{C}$ für den zweiten ist Pd/CeO_2 im Vergleich zu den übrigen fünf Katalysatoren in Gegenwart von Wasser der aktivste.

Die auf $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ geträgerten Katalysatoren schneiden vergleichsweise schlecht ab und weisen im trockenen Gasstrom die höchsten T_{50} auf. Dabei wirkt sich der Zusatz von Platin zum Modellsystem sogar entgegen der Intention sowohl in Ab- als auch Anwesenheit von Wasser deutlich negativ auf die Aktivität aus.

Ciuparu et al. ^[36–38] führten umfassende Studien zum Einfluss von Wasser auf Palladiumkatalysatoren auf verschiedenen Trägermaterialien durch. Sie stellten fest, dass im Gasstrom enthaltenes Wasser die Reoxidation von teilweise reduzierten PdO -Partikeln hemmt ^[36]. Sie gehen davon aus, dass Hydroxyle die Reoxidation von Pd -Atomen auf der Oberfläche verhindern. Die Autoren konnten durch Isotopenaustauschexperimente zeigen, dass Palladiumoberflächenatome auf Trägermaterialien wie Al_2O_3 mit geringer Sauerstoffmobilität vorwiegend durch Gasphasensauerstoff reoxidiert werden, während ein Teil der Palladiumatome auf Trägermaterialien wie ZrO_2 mit hoher Sauerstoffmobilität auch durch Sauerstoff aus dem Träger oxidiert werden kann ^[37]. Sie stellten die These auf, dass durch Methanoxidation entstandene Fehlstellen im PdO -Gitter entweder in den PdO -Kern wandern können, durch Sauerstoff aus der Gasphase oder dem Trägermaterial reoxidiert, oder durch Hydroxyl-Gruppen blockiert werden können. Daraus folgerten sie, dass Trägermaterialien mit hoher Sauerstoffmobilität die vakanten Gitterstellen durch einen Sauerstoffaustausch mit PdO schnell wieder auffüllen können und so die Wahrscheinlichkeit der Adsorption von Hydroxylgruppen herabsetzen. Bei Trägermaterialien mit geringer Sauerstoffmobilität hingegen bleiben die Fehlstellen länger bestehen und die Hydroxyl-Spezies können die Edelmetalloberfläche länger blockieren ^[38]. Die dargelegten Erläuterungen können das Verhalten der im Rahmen dieser Masterarbeit untersuchten Katalysatoren erklären. Während die auf Al_2O_3 aufgetragenen Katalysatoren erhebliche

Aktivitätseinbußen in Anwesenheit von Wasser zeigen, kann die Inhibierung infolge von Wasser durch Verwendung der Trägermaterialien CeO_2 und $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ abgemildert werden. Diese sind aufgrund ihrer hohen Sauerstoffmobilität zu deutlich stärkeren Interaktionen mit den PdO-Partikeln in der Lage als das Aluminiumoxid, welches nur geringe Sauerstoffmobilität aufweist.

Ein interessantes Phänomen, das bereits oben beschrieben wurde, dessen Ursache jedoch im Rahmen dieser Masterarbeit nicht abschließend geklärt werden kann, wird in Abbildung 23 besonders deutlich. Während die Al_2O_3 -basierten Katalysatoren im zweiten Light-off durchweg höhere T_{50} -Werte und damit geringere Aktivitäten aufweisen, verhalten sich die Systeme auf CeO_2 - sowie $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ -Basis gerade umgekehrt – T_{50} ist während des zweiten Light-offs geringer als während des ersten. Im Vorfeld war eine Abnahme der Aktivität erwartet worden, da die Katalysatoren aufgrund von Deaktivierungsprozessen altern. Dies ist für Al_2O_3 -basierte Systeme hinlänglich bewiesen worden ^[73]. Dass die CeO_2 - bzw. $\text{CeO}_x\text{ZrO}_{1-x}$ -geträgerten Modellkatalysatoren ihre Aktivität sogar steigern, könnte möglicherweise auf einen dispergierenden Effekt des Trägermaterials zurückzuführen sein, der insbesondere für Ceroxid bereits in der Literatur beschrieben wurde ^[74]. Gemäß dieser These sollten die Edelmetallpartikel im Verlauf der Reaktion kleiner werden und so einen Zustand höherer Dispersion erreichen, was wiederum eine gesteigerte katalytische Aktivität aufgrund einer gestiegenen Anzahl an aktiven Zentren zur Folge hat.

4.1.3 Vergleich der Aktivität von manuell und roboterkontrolliert präparierten Katalysatoren

Um die Effizienz des Chemspeed-Syntheseroboters zu evaluieren, wurden die Aluminiumoxid- bzw. Ceroxidträger zunächst händisch und zum Vergleich mithilfe des Chemspeed-Roboters imprägniert. In Abbildung 24 sowie Abbildung 25 sind die Aktivität der manuell präparierten und der roboterkontrollierten Katalysatoren einander gegenübergestellt, jeweils in Abwesenheit und in Anwesenheit von Wasser im Abgasstrom. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird stets nur die Heizkurve des Light-off Tests gezeigt.

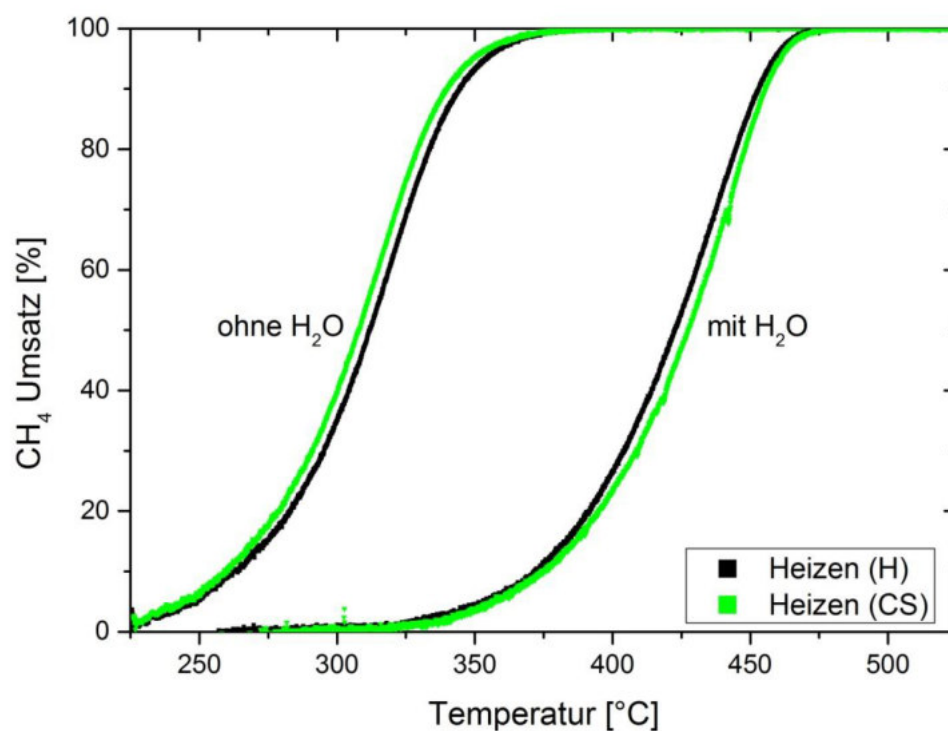


Abbildung 24: Vergleich des Methanumsatzes über Pd/Al₂O₃ in Ab- und Anwesenheit von Wasser im Gasstrom. Die schwarze Kurve repräsentiert die Aktivität des manuell präparierten Katalysators (H), die grüne Kurve die Aktivität des mithilfe des Chemspeed präparierten Katalysators (CS). GHSV = 30'000 h⁻¹; Gaszusammensetzung ohne H₂O: 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ in N₂; Gaszusammensetzung mit H₂O: 3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 12 % H₂O in N₂.

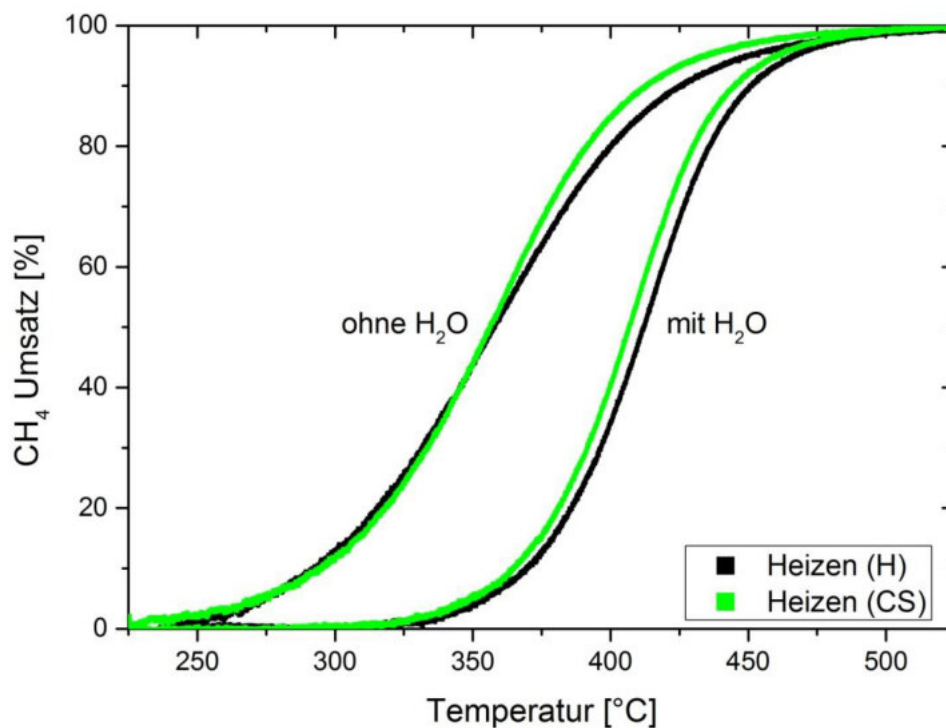


Abbildung 25: Vergleich des Methanumsatzes über Pd/CeO₂ in Ab- und Anwesenheit von Wasser im Gasstrom. Die schwarze Kurve repräsentiert die Aktivität des manuell präparierten Katalysators (H), die grüne Kurve die Aktivität des mithilfe des Chemspeed präparierten Katalysators (CS). GHSV = 30'000 h⁻¹; Gaszusammensetzung ohne H₂O: 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ in N₂; Gaszusammensetzung mit H₂O: 3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 12 % H₂O in N₂.

Wie den Abbildungen zu entnehmen ist, liegen die Kurven beinahe übereinander und unterscheiden sich kaum voneinander. Die Chemspeed-präparierten Proben weisen eine minimal erhöhte Aktivität auf. Für eine leicht gesteigerte Aktivität im Vergleich zu den handgemachten Katalysatoren sprechen auch die Chemisorptionsdaten, welche eine größere Dispersion der Chemspeed-präparierten Proben im Vergleich mit den händisch hergestellten anzeigen.

Der Vorteil des Roboters gegenüber einer manuellen Präparation ist neben einer Zeitersparnis insbesondere die sehr präzise und reproduzierbare Durchführung der Synthesen. Dosierung von Feststoff und Flüssigkeit sowie deren Vermischung können durch die entsprechende Kontrollsoftware exakt kontrolliert und gesteuert werden. Insbesondere während der Durchführung von Mehrfachimprägnierungen, wie beispielsweise für Pd/CeO₂, sind konstante und reproduzierbare Bedingungen von immenser Bedeutung. Während der Präparation mit dem Syntheseroboter zeigte sich jedoch, dass eine homogene

Durchmischung von Precursorflüssigkeit und Trägermaterial (Feststoff) zu erreichen die größte Herausforderung darstellt. Gerade die Durchmischung ist aber essentiell für einen Katalysator mit hoher Dispersion. Durch Wiederholung der durchgeführten Präparationen bei immer neuen Betriebsparametern konnten die idealen Einstellungen des Roboters gefunden werden, um eine gute Durchmischung und somit auch eine hohe Dispersion zu erreichen. Der Roboter tropft mittels einer Nadel die Flüssigkeit zum Feststoff, der sich in kleinen Glasreaktoren befindet. Diese sind auf einer Platte fixiert, die durch Rütteln Feststoff und Flüssigkeit vermengen soll. Zu starkes Rütteln führte dazu, dass der Feststoff an der Wand haftete, sobald er feucht wurde, bei zu schwachem Rütteln wurde der Feststoff hingegen nicht gut genug durchmischt und die Flüssigkeitstropfen trafen immer die gleichen Partikel. Dass nun die idealen Betriebsparameter (Rüttelgeschwindigkeit, Temperatur, verwendete Dosiereinheiten etc.) gefunden sind, wird auch zukünftigen Projekten zugutekommen.

4.1.4 Einfluss des Oxidationszustandes auf die Aktivität

Wie bereits vielfach in der Literatur berichtet, wird als aktive Spezies eines Palladiumkatalysators während der Methanoxidation PdO angenommen, die Existenz von zumindest geringen Mengen metallischen Palladiums wirkt sich allerdings verschiedenen Quellen zufolge positiv auf die Aktivität aus ^[22–24]. Die Aktivität der vollständig oxidierten Katalysatoren kann, wie in einigen Veröffentlichungen beschrieben, durch eine vorherige Reduktion gesteigert werden ^[30,66]. Im Rahmen dieser Masterarbeit konnte der positive Einfluss einer der Methanoxidation vorausgehenden Reduktion des Palladiumkatalysators beziehungsweise des bimetalischen Katalysators bestätigt werden. Dazu wurde der Katalysator wie unter Abschnitt 3.4 erläutert bei 400 °C für 30 Minuten einem Reduktionsmittel ausgesetzt, bevor der Aktivitätstest durchgeführt wurde. Abbildung 26 zeigt für den Katalysator Pd/Al₂O₃ eine deutliche Verschiebung der Light-off Kurven hin zu geringeren Temperaturen im Falle einer Vorreduktion mit Wasserstoff – die katalytische Aktivität steigt also. Die Katalysatoren Pd/CeO₂, Pd-Pt/CeO₂, Pd-Ce_xZr_{1-x}O₂ und Pd-Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ profitieren ebenfalls von einer dem Light-off Zyklus vorangegangenen Reduktion. Da die Resultate im Wesentlichen mit den in Abbildung 26 gezeigten Ergebnissen

des Pd/Al₂O₃-Katalysators übereinstimmen, sind die Light-off Kurven an dieser Stelle aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Sie können stattdessen dem Anhang entnommen werden.

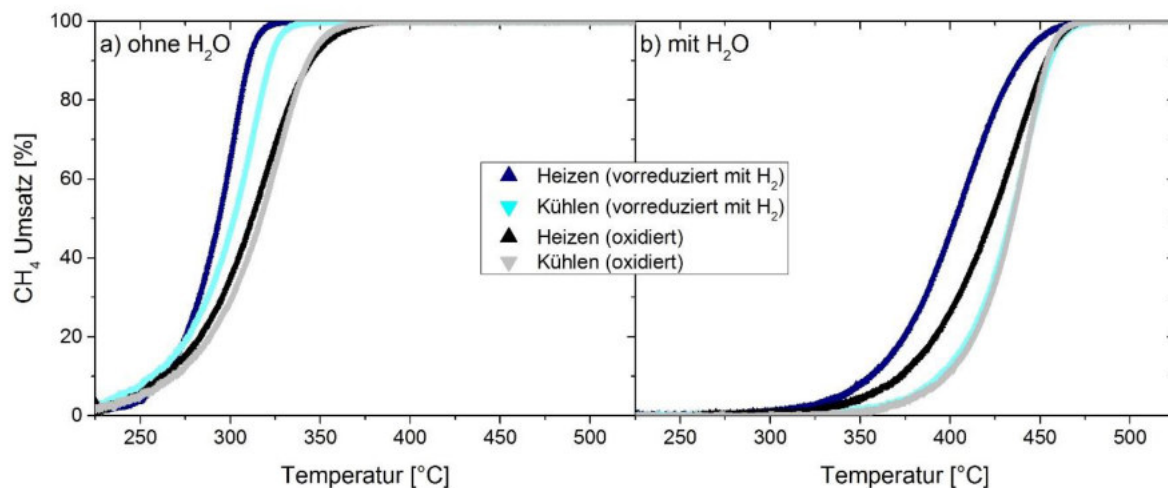


Abbildung 26: Light-off Kurven für Pd/Al₂O₃ (H); a) GHSV = 30'000 h⁻¹, Reaktionsgasgemisch 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ in N₂; b) GHSV = 30'000 h⁻¹, Reaktionsgasgemisch 3200 ppm CH₄, 12 % H₂O, 10 % O₂ in N₂.

Die in Abbildung 26 dunkelblau dargestellte Kurve entspricht dem Heizvorgang nach erfolgter Reduktion. Es ist sowohl in Ab- als auch in Anwesenheit von Wasser eine deutliche Verschiebung der Kurve hin zu geringeren Temperaturen zu erkennen. Im trockenen Gasstrom kann T₅₀ im Vergleich zum oxidierten Zustand um 14 °C gesenkt werden, ist Wasser anwesend sinkt T₅₀ durch eine Vorreduktion um 24 °C. In Abwesenheit von Wasser ist auch die Kühlkurve des Light-offs im reduzierten Zustand noch zu geringeren Temperaturen verschoben. Dies deutet darauf hin, dass der positive Effekt infolge der Vorreduktion auch nach Erreichen von 525 °C bestehen bleibt – und das, obwohl sich der Katalysator in sauerstoffreicher Atmosphäre befindet und dadurch eine vollständige Reoxidation stattfinden sollte. Wird dem Gasstrom hingegen Wasserdampf beigemischt, so verliert sich der Effekt der Vorreduktion bereits vor der Abkühlkurve. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, dass durch eine Reduktion die Katalysatoroberfläche vollständig gereinigt wird. Da während der Methanoxidation im trockenen Gasstrom nur geringe Mengen an Wasser entstehen, wird nicht sofort die gesamte Oberfläche durch Hydroxylspezies bedeckt. Wird hingegen zusätzlich Wasser zudosiert (Abbildung 26 b), so ist die gereinigte Oberfläche weitaus schneller gesättigt, was sich durch einen deutlichen Aktivitätsrückgang bemerkbar macht.

Pd-Pt/ Al_2O_3 verhält sich als einziger Katalysator nicht wie erwartet. Wie Abbildung 27 zeigt, sinkt seine Aktivität in Abwesenheit von Wasser sogar infolge der Vorreduktion. Ein entscheidender Faktor könnte die Partikelgröße der Edelmetallpartikel sein. Gemeinhin gilt PdO als aktive Spezies bei der Methanoxidation, zumindest eine teilweise Reduktion von PdO führt verschiedenen Studien zufolge zu einer Erhöhung der Aktivität, reine Palladiumpartikel hingegen zeigten eine geringere Aktivität als PdO [22–24,30,66]. Sind die Palladiumpartikel jedoch zu klein, wie es für Pd-Pt/ Al_2O_3 der Fall sein könnte, so könnten diese vollständig statt lediglich teilweise reduziert werden, was zu einem verringerten Methanumsatz führt. Die Anwesenheit von Wasser im Gasstrom wiederum könnte zu einer teilweisen Reoxidation der zuvor vollständig reduzierten Probe beitragen und somit die in Abbildung 27 dargestellte Heizkurve des ersten Light-offs im Beisein von Wasser zu geringeren Temperaturen hin verschieben. Bei Temperaturen um 525 °C dürfte dann eine totale Oxidation des Katalysators erfolgen und die Aktivität sinkt wieder. Da Pd/ Al_2O_3 eine noch höhere Dispersion und noch kleinere Partikel aufweist und diese von einer Vorreduktion profitieren, kann die Partikelgröße alleine jedoch nicht entscheidend sein. Es ist denkbar, dass sich eine Legierung aus Palladium und Platin gebildet hat, die hier entscheidenden Einfluss hat. Diese Legierung könnte dafür sorgen, dass die Edelmetallpartikel besonders leicht reduziert werden. Infolgedessen stünde zu wenig PdO – die in den meisten Literaturquellen als aktive Spezies betrachtete Verbindung – für die Methanoxidation zur Verfügung und die Aktivität sinkt. Da die übrigen bimetalischen Katalysatoren kein anormales Verhalten zeigen, muss das Trägermaterial ebenfalls eine entscheidende Rolle spielen. Möglicherweise ist die Interaktion der gebildeten Legierung mit Al_2O_3 besonders gering, CeO_2 und $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ hingegen können aufgrund ihrer hohen Sauerstoffmobilität Sauerstoffionen in die Palladiumoxidphase abgeben. Dadurch kommt es für die Katalysatoren Pd-Pt/ CeO_2 und Pd-Pt/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ trotz Vorreduktion nie zu einem Mangel an aktivem PdO. Auf Al_2O_3 hingegen könnte zu viel des metallischen Platins vorliegen, dessen teilweise Reoxidation zu lange dauert und dadurch die Aktivität herabsetzt. Auch hier könnten wiederum mithilfe von Röntgenabsorptionsspektroskopie die Vorgänge im Katalysator unter Reaktionsbedingungen studiert und aufgeklärt werden.

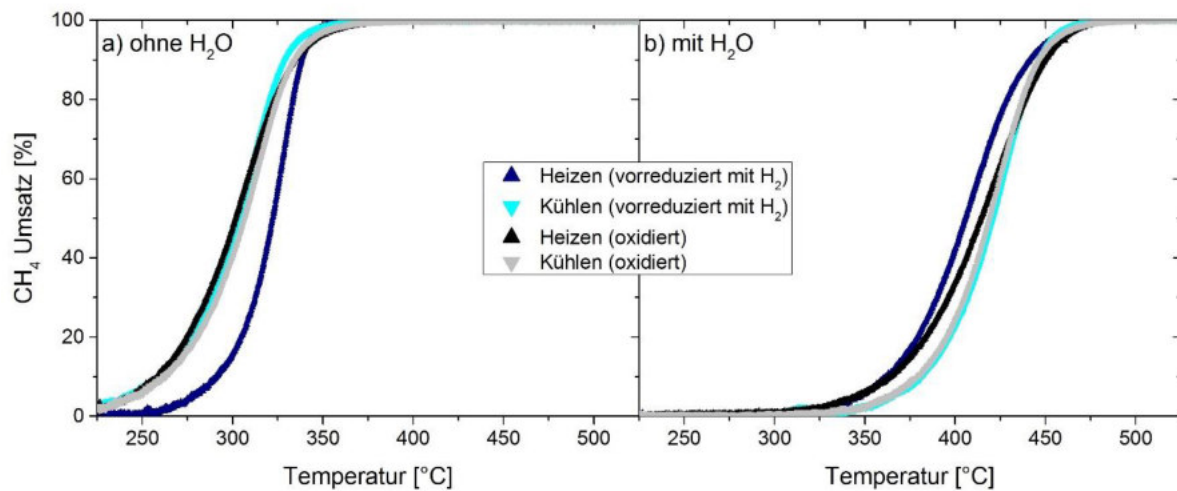


Abbildung 27: Light-off Kurven für Pd-Pt/Al₂O₃ (H); a) GHSV = 30'000 h⁻¹, Reaktionsgas Mischung 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ in N₂; b) GHSV = 30'000 h⁻¹, Reaktionsgas Mischung 3200 ppm CH₄, 12 % H₂O, 10 % O₂ in N₂.

Die Temperaturen, bei denen 50 % des im Gasstrom enthaltenen Methans umgesetzt werden (T₅₀), sind für sämtliche präparierten Katalysatoren in Tabelle 5 und Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 5: T₅₀ der Modellkatalysatoren im Gasstrom von 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ in N₂ bei einer GHSV von 30'000 h⁻¹, jeweils im oxidierten Zustand (ox.) beziehungsweise reduzierten Zustand (red.) sowie für die Heiz- und Abkühlkurve des 1. Light-offs.

	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Pd-Pt/Al ₂ O ₃	Pd-Pt/CeO ₂	Pd/Ce _x Zr _{1-x} O ₂	Pd-Pt/Ce _x Zr _{1-x} O ₂
T ₅₀ Heizen (ox.) [°C]	308	358	302	360	359	384
T ₅₀ Kühlen (ox.) [°C]	314	341	306	337	336	352
T ₅₀ Heizen (red.) [°C]	294	308	322	302	318	339
T ₅₀ Kühlen (red.) [°C]	302	336	303	330	329	345

Tabelle 6: T₅₀ der Modellkatalysatoren im Gasstrom von 3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 12 % H₂O in N₂ bei einer GHSV von 30'000 h⁻¹, jeweils im oxidierten Zustand (ox.) beziehungsweise reduzierten Zustand (red.) sowie für die Heiz- und Abkühlkurve des 1. Light-offs.

	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Pd-Pt/Al ₂ O ₃	Pd-Pt/CeO ₂	Pd/Ce _x Zr _{1-x} O ₂	Pd-Pt/Ce _x Zr _{1-x} O ₂
T ₅₀ Heizen (ox.) [°C]	427	407	414	407	415	431
T ₅₀ Kühlen (ox.) [°C]	425	407	419	401	398	407
T ₅₀ Heizen (red.) [°C]	403	385	406	376	386	395
T ₅₀ Kühlen (red.) [°C]	434	408	421	408	393	401

Es wird deutlich, dass eine Reduktion die Aktivität der Katalysatoren – mit Ausnahme von Pd-Pt/Al₂O₃ im trockenen Gasstrom – steigert. Während die Katalysatoren in Abwesenheit von Wasser auch im zweiten Light-off noch eine erhöhte Aktivität aufweisen, geht der positive Effekt in Anwesenheit von Wasser in der Reaktionsgasmischung bereits nach der Aufheizphase des ersten Light-offs verloren. Am günstigsten wirkt sich die Vorreduktion auf Pd-Pt/CeO₂ aus.

4.1.5 Oxidationszustand und aktive Phase

Um die aktive Phase der Modellkatalysatoren auch unter Reaktionsbedingungen beobachten zu können, wurden *in situ* Raman-Experimente durchgeführt. Der Versuchsaufbau besteht in Anlehnung an eine von *Grunwaldt et al.* ^[75] entwickelte *in situ* Messzelle aus einer mittels eines Gasblowers beheizten Quarzglaskapillare (Außendurchmesser 1,5 mm). Diese wurde mit etwa 8 mg Katalysatorpulver (Siebfraktion 125 - 250 µm) befüllt und von Gas durchströmt (Gasfluss ≈ 50 mL/min). Da die Katalysatoren mit 2,4 w.-% Beladung jedoch kein ausreichend starkes Signal im Rahmen des verwendeten Versuchsaufbaus (grünes Laserlicht mit einer Wellenlänge von 532 nm) für *in situ* Messungen lieferten, wurde ein 15 w.-% Pd/Al₂O₃-Katalysator mittels Trockenimprägnierung hergestellt (selbe Synthesebedingungen wie unter Abschnitt 3.2 beschrieben, es waren jedoch sechs Imprägnierschritte). An diesem wurde die Pd/PdO-Transformation infolge einer Reduktion mit Wasserstoff untersucht. Die Beobachtung des Katalysators während der Reduktion mittels Raman-Spektroskopie sollte Aufschluss darüber geben, bei welchen Temperaturen PdO reduziert werden kann und wann die Reoxidation vonstattengeht. In Abbildung 28 ist dazu der Reduktionsvorgang im zeitlichen Verlauf dargestellt. Die beiden ersten Spektren zeigen den Katalysator im oxidierten Zustand unter Heliumfluss mit einer markanten PdO-Bande bei 643 cm⁻¹. *Baylet et al.* ^[66] untersuchten einen 4 w.-% Pd/Al₂O₃-Katalysator mit grünem Laserlicht der Wellenlänge 514 nm und konnten PdO bei einer Wellenzahl von 640 cm⁻¹ nachweisen. Anschließend wurde die Probe mit 5 % H₂ in He reduziert, wobei währenddessen Raman-Spektren jeweils im Abstand von einer Minute aufgenommen wurden. Da das PdO-Signal bereits im dritten Spektrum in Abbildung 28 verschwunden ist, scheint die Probe nach lediglich einer Minute bei Raumtemperatur reduziert worden zu sein. Dies deckt sich mit den

Angaben in der einschlägigen Literatur, in der von einer Reduktion von PdO mit H₂ bereits bei Raumtemperatur berichtet wird [76]. Um eine vollständige Reduktion sicherzustellen – das Vorhandensein geringer Mengen PdO im Zentrum großer Partikel kann anhand der vorliegenden Daten nicht ausgeschlossen werden – wurde die Probe unter reduktiver Atmosphäre auf 100 °C erhitzt und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

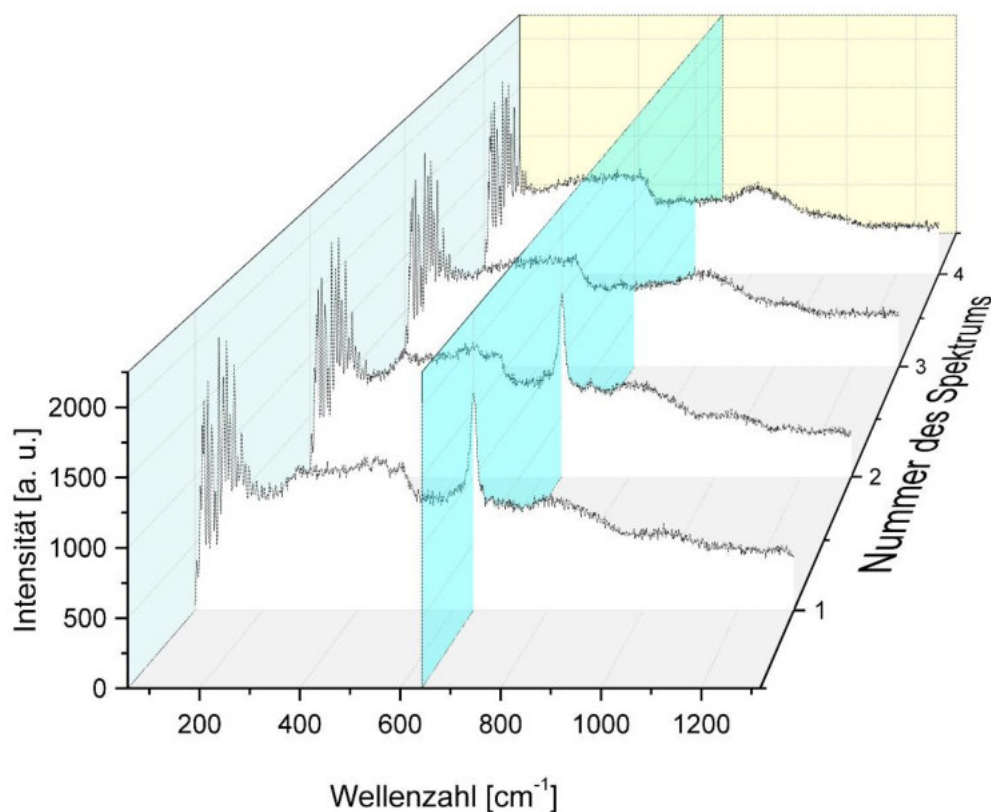


Abbildung 28: Reduktionsvorgang an Pd/Al₂O₃; die einzelnen Spektren wurden jeweils im Abstand von einer Minute aufgenommen; Spektrum 1 und 2 zeigen den Katalysator im oxidierten Zustand, anschließend erfolgte die Reduktion des Katalysators mit 5 % H₂ in He bei einer GHSV von 150'000 h⁻¹; die türkisebene bei 643 cm⁻¹ markiert die Position der PdO-Bande.

Die reduzierte Probe wurde anschließend einer Reaktionsgas Mischung aus 4000 ppm CH₄ und 10 % O₂ in He ausgesetzt und mit einer Temperaturrampe von 5 K/min auf 600 °C aufgeheizt. Dabei wurde jede Minute ein Spektrum aufgenommen, um den Reoxidationsvorgang verfolgen zu können. Abbildung 29 zeigt die Raman-Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur, wobei lediglich der Bereich um die PdO-Bande bei 643 cm⁻¹ gezeigt ist.

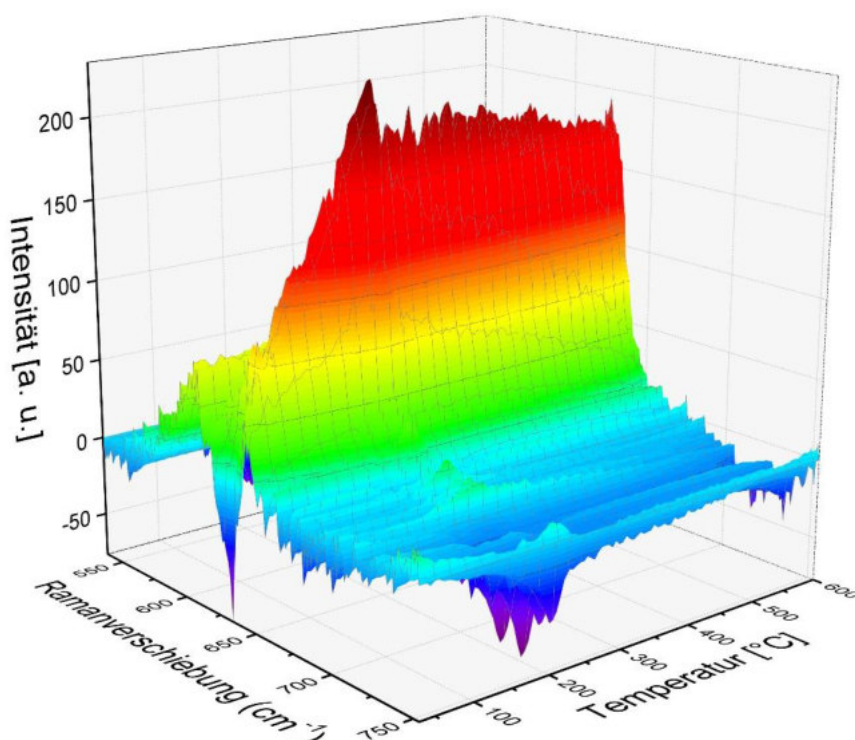


Abbildung 29: Reoxidation von Pd/Al₂O₃ in einer Reaktionsgas Mischung von 4000 ppm CH₄ und 10 % O₂ in He bei einer GHSV von 150'000 h⁻¹; die einzelnen Spektren wurden jeweils im Abstand von einer Minute aufgenommen, wobei mit einer Temperaturrampe von 5 K/min geheizt wurde; die Position der PdO-Bande liegt zu Beginn bei 643 cm⁻¹.

Es wird deutlich, dass die Reoxidation des metallischen Palladiums bereits bei Temperaturen um 45 °C einsetzt, da die PdO-Bande bei 643 cm⁻¹ bereits ab dieser Temperatur stetig wächst. Ab einer Temperatur von etwa 200 °C verändert sich die Bande kaum mehr, bei 600 °C wurde das *in situ* Experiment beendet. Wie in Abbildung 29 zu sehen ist, verschiebt sich die PdO-Bande bei Temperaturen über 200 °C leicht zu geringeren Wellenzahlen – ein Effekt, der auch in den von Baylet *et al.* [66] aufgenommenen Spektren zu erkennen ist. Dabei handelt es sich vermutlich um einen Temperatureffekt, der die Frequenz des gestreuten Lichtes verändert.

Durch detailliertere *in situ* Experimente mit Raman- und Röntgenabsorptionsspektroskopie könnte der Oxidationszustand des Palladiumkatalysators auch in komplizierteren Gaszusammensetzungen im Verlauf der Reaktion verfolgt werden. Dadurch ließe sich exakt nachvollziehen, wie lange der Katalysator in verschiedenen Atmosphären im reduzierten Zustand verbleibt. Darüber hinaus ließe sich durch weiterführende Experimente feststellen, ob auch das Trägermaterial einen Einfluss auf die Pd/PdO-Transformation hat. So

untersuchten *Grunwaldt et al.* [77] beispielsweise einen Pd/ZrO₂-Katalysator mithilfe von *in situ* EXAFS/XANES-Spektroskopie. Dabei beobachteten sie, dass ab einer Temperatur von etwa 360 °C sowohl Palladium als auch Zirkonium gleichzeitig oxidiert wurden. Der Pd/ZrO₂-Katalysator ließ sich wie der hier untersuchte Pd/Al₂O₃-Katalysator bereits bei Raumtemperatur mit Wasserstoff reduzieren.

4.1.6 Vergleich verschiedener Reduktionsmittel

Neben dem reinen Effekt der Vorreduktion sollte auch untersucht werden, ob die Art des verwendeten Reduktionsmittels ebenfalls einen Einfluss auf die Aktivität hat. *Baylet et al.* [66] konnten je nach Reduktionsmittel Unterschiede an einem 4 w.-% Pd/γ-Al₂O₃-Katalysator feststellen: Wasserstoff konnte bereits bei geringen Temperaturen zwischen 100 °C und 150 °C PdO-Partikel reduzieren, während Methan erst bei 280 °C - 290 °C metallische Pd-Partikel erzeugen konnte. Der Übergang von Palladiumoxid zum Metall in einem neutralen Gas wie Helium erfolgte erst über 700 °C. In Reaktionsgasmischung (1 % CH₄, 4 % CH₄ in He) konnten *Grunwaldt et al.* [78] bei Temperaturen ab 740 °C die Reduktion von PdO auf einem Pd/ZrO₂-Katalysator beobachten. Um zu überprüfen, ob bei den im Rahmen dieser Masterarbeit gewählten Reduktionsbedingungen (30 min, 400 °C) die Art des Reduktionsmittels eine Rolle spielt, wurden die Katalysatoren neben Wasserstoff auch mit Kohlenstoffmonoxid sowie Methan reduziert. Eine Temperatur von 400 °C entspricht den realistischen Abgastemperaturen eines Gasmotors.

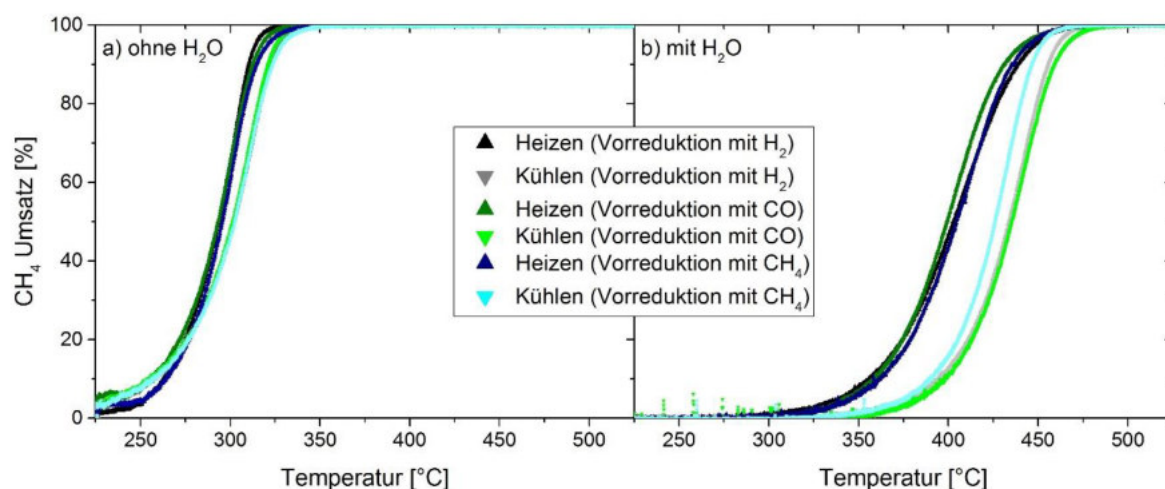


Abbildung 30: Light-off Kurven für Pd/Al₂O₃ im vorreduzierten Zustand; a) Reaktionsgasmischung 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ in N₂; b) Reaktionsgasmischung 3200 ppm CH₄, 12 % H₂O, 10 % O₂ in N₂.

Wie Abbildung 30 zeigt, spielt es keine Rolle, welches Reduktionsmittel für Pd/Al₂O₃ eingesetzt wird. Die Light-off Kurven liegen nach der Vorreduktion nahezu übereinander, die Aktivitätserhöhung kann also durch alle drei untersuchten Reduktionsmittel erreicht werden. Auch wenn die übrigen Modellkatalysatoren nicht alle mit den drei genannten Reduktionsmitteln getestet wurden, so liegt die Vermutung nahe, dass auch für die anderen Modellsysteme die Art des Reduktionsmittels zumindest bei einer Reduktionstemperatur von 400 °C irrelevant ist. Stichprobenartige Testmessungen stützen diese These. Darüber hinaus liegt die Temperatur von 400 °C weit über dem von *Baylet et al.* ^[66] angegebenen Temperaturfenster von 100 °C bis 290 °C, in welchem die Art des Reduktionsmittels einen Einfluss hat. Bei geringeren Reduktionstemperaturen spielt folglich die Art der reduzierenden Komponente wieder eine größere Rolle. Insbesondere im realen Betrieb von Katalysatoren könnte dies von zentraler Bedeutung sein, um einen infolge von längerem Betrieb gealterten Katalysator durch eine Betriebsphase mit fettem und somit reduzierendem Gemisch zu regenerieren.

4.1.7 Aktivitätstests mit synthetischem Abgas

Zum Abschluss der Untersuchungen der Modellkatalysatoren wurde deren Verhalten in einem synthetischen Realabgas beobachtet. Dazu wurden die Proben wie in Abschnitt 3.4 beschrieben einem künstlichen Abgas ausgesetzt und ihre Aktivität zunächst im oxidierten Zustand durch Light-off Zyklen hinsichtlich ihrer Aktivität und Stabilität untersucht. Anschließend wurde der Katalysator für 30 min bei 400 °C mit CH₄ reduziert und die Aktivitätstests mit dem vorreduzierten Katalysator wiederholt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nachfolgend lediglich die Light-off Kurven des am wenigsten stabilen Katalysators (Pd/Al₂O₃) und des Katalysators mit der größten Stabilität bei gleichzeitig hoher Aktivität (Pd-Pt/CeO₂) gezeigt.

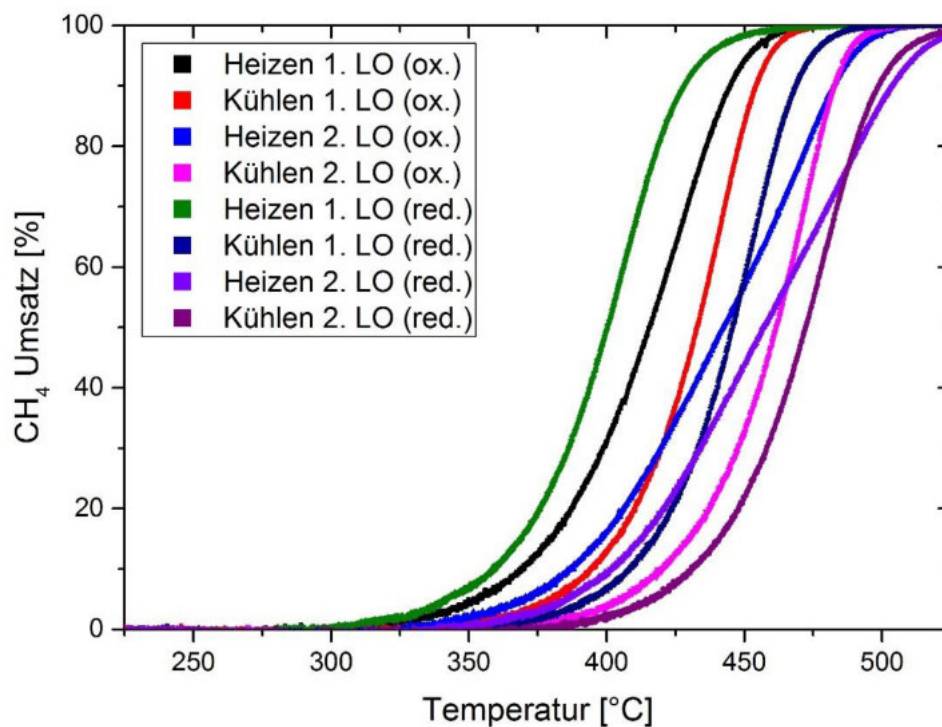


Abbildung 31: Realabgastest mit Pd/Al₂O₃; GHSV = 30'000 h⁻¹, 3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 12 % H₂O, 120 ppm NO, 30 ppm NO₂, 500 ppm CO, 200 ppm C₃H₆ in N₂, jeweils im oxidierten (ox.) und mit CH₄ bei 400 °C für 30 min vorreduzierten (red.) Zustand.

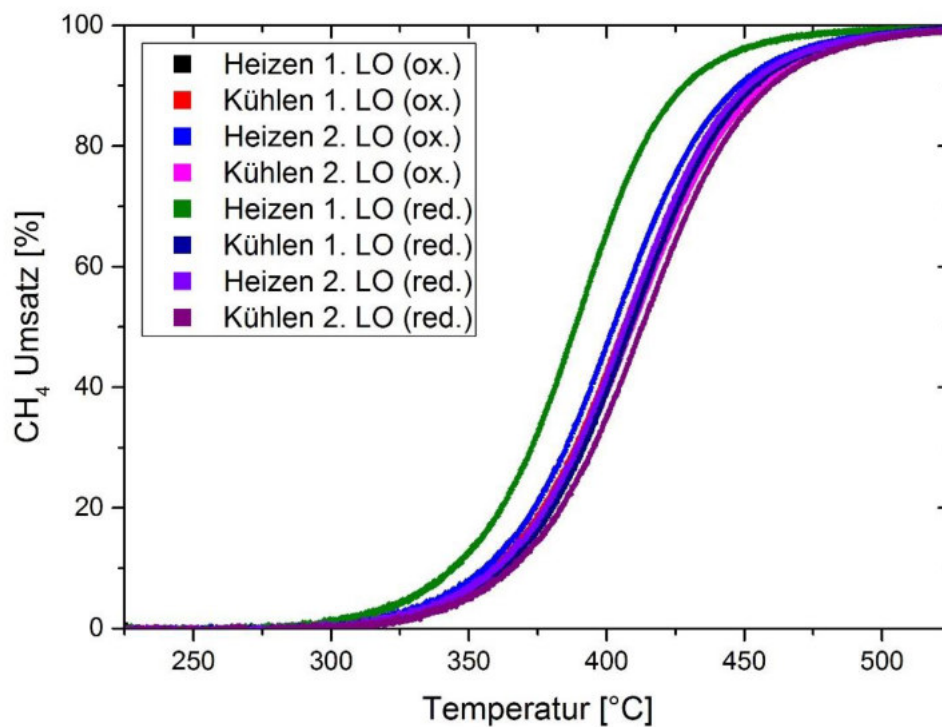


Abbildung 32: Realabgastest mit Pd-Pt/CeO₂; GHSV = 30'000 h⁻¹, 3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 12 % H₂O, 120 ppm NO, 30 ppm NO₂, 500 ppm CO, 200 ppm C₃H₆ in N₂, jeweils im oxidierten (ox.) und mit CH₄ bei 400 °C für 30 min vorreduzierten (red.) Zustand.

Die breiteste Streuung der Light-off Kurven zeigt, wie in Abbildung 31 dargestellt, Pd/Al₂O₃ gefolgt von Pd-Pt/Al₂O₃, Pd-Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ und Pd-Ce_xZr_{1-x}O₂. Die CeO₂-basierten Katalysatoren weisen eine erheblich bessere Stabilität auf; hier liegen auch die Kurven des zweiten Light-offs über jenen des ersten. Der stabilste Katalysator bei gleichzeitig hoher Aktivität ist Pd-Pt/CeO₂, dessen Testergebnisse in Abbildung 32 gezeigt sind. Bei realen Abgasen mit zahlreichen Komponenten kann eine beinahe unüberschaubare Anzahl an Prozessen ablaufen. Diesen komplizierten Bedingungen ist den oben gezeigten Resultaten zufolge ein einfaches Trägermaterial wie Al₂O₃ nicht gewachsen. Insbesondere der monometallische Katalysator deaktiviert innerhalb kurzer Zeit sehr stark. Möglicherweise ist dies auf eine Blockade der PdO/Pd-Transformation aufgrund von absorbierten Hydroxyl-Spezies zurückzuführen. Wie bereits unter Abschnitt 4.1.2 für die Modellgase beschrieben und diskutiert, verbessert sich die Aktivität der CeO₂-basierten sowie Ce_xZr_{1-x}O₂-basierten Proben auch im Realabgas mit zunehmender Einsatzdauer.

Auch im synthetischen Abgasstrom steigert eine Reduktion der Katalysatoren deren Methanumsatz vorübergehend (dunkelgrüne Light-off Kurve in Abbildung 31 und Abbildung 32). Dieser Effekt verliert sich im Realabgasstrom jedoch sehr schnell wieder. Bereits die Abkühlkurve des ersten Light-offs (Kühlen 1. LO (red.)) ist nicht mehr von den Kurven im oxidierten Zustand zu unterscheiden, was darauf schließen lässt, dass der Katalysator während des Aufheizvorgangs, spätestens jedoch bei Temperaturen um 525 °C reoxidiert wird. Die Ergebnisse von *Ciuparu et al.* ^[37,38] in Betracht ziehend ist davon auszugehen, dass bei Al₂O₃ hauptsächlich Gasphasensauerstoff das Oxidationsmittel darstellt, bei den Trägermaterialien CeO₂ und Ce_xZr_{1-x}O₂ hingegen aufgrund ihrer hohen Sauerstoffmobilität auch Sauerstoff aus dem Träger beteiligt ist. Daneben kann auch NO₂ als Oxidationsmittel wirken, das einerseits bereits dosiert wurde (30 ppm), andererseits aufgrund der sauerstoffreichen Bedingungen aus dem ebenfalls beigemischten NO (120 ppm) entstehen kann.

Die wesentlich leichter zu oxidierenden Komponenten Kohlenstoffmonoxid und Propylen wurden im betrachteten Temperaturfenster von 225 - 525 °C stets vollständig umgesetzt.

4.1.8 Langzeitalterungstests

Um einen Eindruck zu bekommen, wie stark ein Katalysator unter Einfluss von Wasser und Methan altert, wurden die bimetalischen Modellkatalysatoren Langzeitalterungstests unterzogen. Dazu wurde der Katalysator nach einem Light-off in einer Reaktionsgasmischung (3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 12 % H₂O in N₂) ebendieser Reaktionsgasmischung für 70 Stunden bei 400 °C ausgesetzt. Um zu ermitteln, ob die Katalysatoren gealtert sind, erfolgte abschließend erneut ein Light-off Test. Sowohl im frischen als auch im gealterten Zustand wurde der Aktivitätstest einmal im oxidierten und einmal im vorreduzierten Zustand durchgeführt.

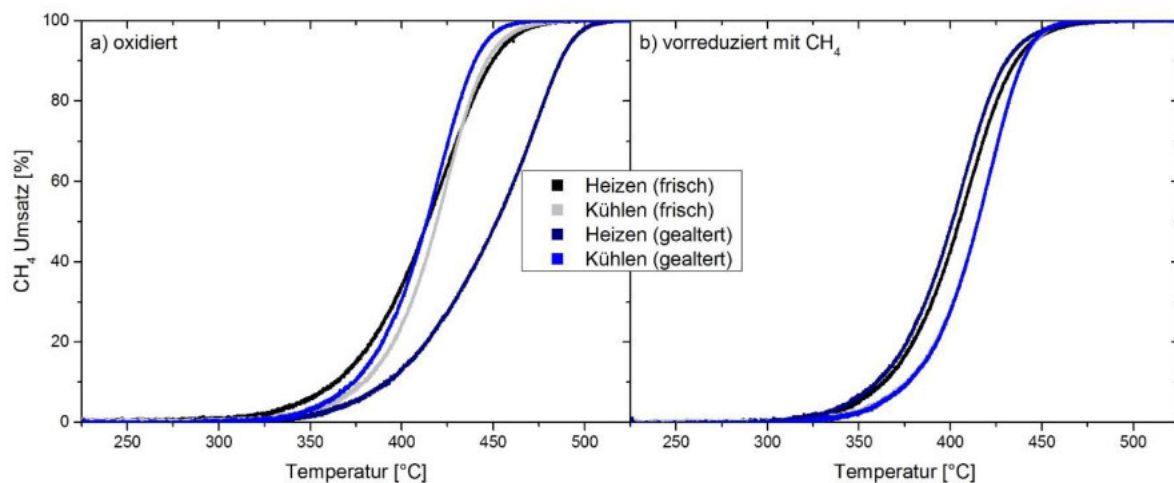


Abbildung 33: Light-off Kurven für Pd-Pt/Al₂O₃ im frischen und gealterten Zustand; a) Aktivitätstest im oxidierten Zustand, b) Aktivitätstest im für 30 min bei 400 °C mit CH₄ vorreduzierten Zustand; GHSV = 30'000 h⁻¹, 3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 12 % H₂O in N₂.

Abbildung 33 zeigt die Ergebnisse des Aktivitätstests mit Pd-Pt/Al₂O₃. Beim Vergleich der Light-off Kurven im oxidierten Zustand wird deutlich, dass die Heizkurve des gealterten Katalysators erheblich zu höheren Temperaturen hin verschoben ist ($\Delta T_{50} \approx 40$ °C), während die Kühlkurve in etwa den Werten des frischen Katalysators entspricht. Während der Katalysator 70 Stunden lang Wasserdampf und Methan ausgesetzt war, scheint der Katalysator also an Aktivität eingebüßt zu haben. Er gewinnt diese allerdings während des Abkühlvorgangs wieder zurück. Der Grund für die starke Alterung dürfte die bereits mehrfach diskutierte Adsorption von Hydroxylspezies sein, die zur Bildung von katalytisch inaktivem Pd(OH)₂ führt ^[38]. Während im oxidierten Zustand ein deutlicher Unterschied zwischen frischer und gealterter Probe erkennbar ist, zeigen sich im vorreduzierten Zustand keine Unterschiede. Dies untermauert die oben bereits vorgeschlagene These, dass eine

Reduktion die Katalysatoroberfläche quasi reinigt und von gebundenen und adsorbierten Hydroxylen befreit. Die Reduktion ist somit in der Lage, einen gealterten Katalysator zu regenerieren. Insbesondere im realen Einsatz könnte diese Erkenntnis – unabhängig vom eingesetzten Trägermaterial – von immenser Bedeutung sein, da Katalysatorsysteme über lange Zeit hinweg verwendet werden sollen. Das Abgas eines Erdgasfahrzeugs oder einer stationär mit Methan betriebenen Anlage durch einen kurzen Puls einer reduktiven Komponente zu verändern, könnte die Langlebigkeit eines Katalysators aufgrund des Regenerationseffektes erhöhen. Wie die in Abbildung 34 dargestellten Ergebnisse des Pd-Pt/CeO₂-Katalysators zeigen, kann durch Verwendung von CeO₂ als Trägermaterial ein Alterungseffekt verhindert werden. Da die Aktivitätstests für Pd-Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ sehr ähnliche Resultate ergaben, sind diese nicht an dieser Stelle, sondern im Anhang dargestellt.

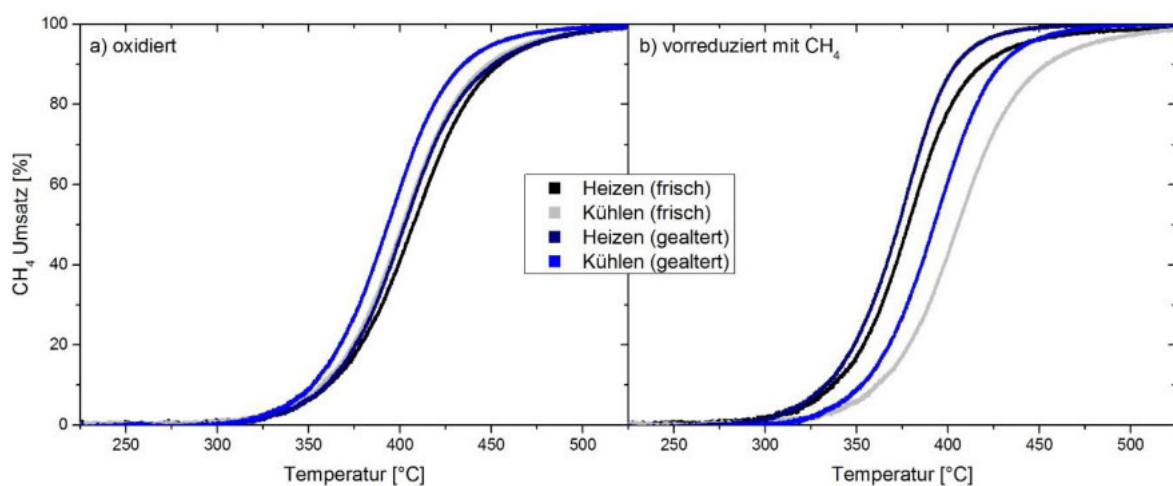


Abbildung 34: Light-off Kurven für Pd-Pt/CeO₂ im frischen und gealterten Zustand; a) Aktivitätstest im oxidierten Zustand, b) Aktivitätstest im für 30 min bei 400 °C mit CH₄ vorreduzierten Zustand; GHSV = 30'000 h⁻¹, 3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 12 % H₂O in N₂.

Dass die auf Trägermaterialien mit hoher Sauerstoffmobilität basierenden Katalysatoren Pd-Pt/CeO₂ beziehungsweise Pd-Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ keinerlei Alterungseffekte zeigen, könnte darauf zurückzuführen sein, dass der vom Träger bereitgestellte Sauerstoff die Bildung von Pd(OH)₂ weitestgehend verhindern kann. Darüber hinaus könnten sich auch Hydroxyle auf Al₂O₃ gebildet haben, welche die Interaktion mit der PdO-Phase erschweren und die Aktivität des Katalysators negativ beeinflussen. Dies erscheint insbesondere in Anbetracht der Tatsache plausibel, dass Aluminiumoxid Wasser adsorbieren kann [76].

Zusätzlich zu den durchgeführten Aktivitätstests wurden die gealterten Proben mittels Raman-Spektroskopie charakterisiert, um sie mit den Spektren der frischen Probe vergleichen zu können. Abbildung 35 zeigt die Raman-Spektren von Pd-Pt/Al₂O₃ im frischen und gealterten Zustand.

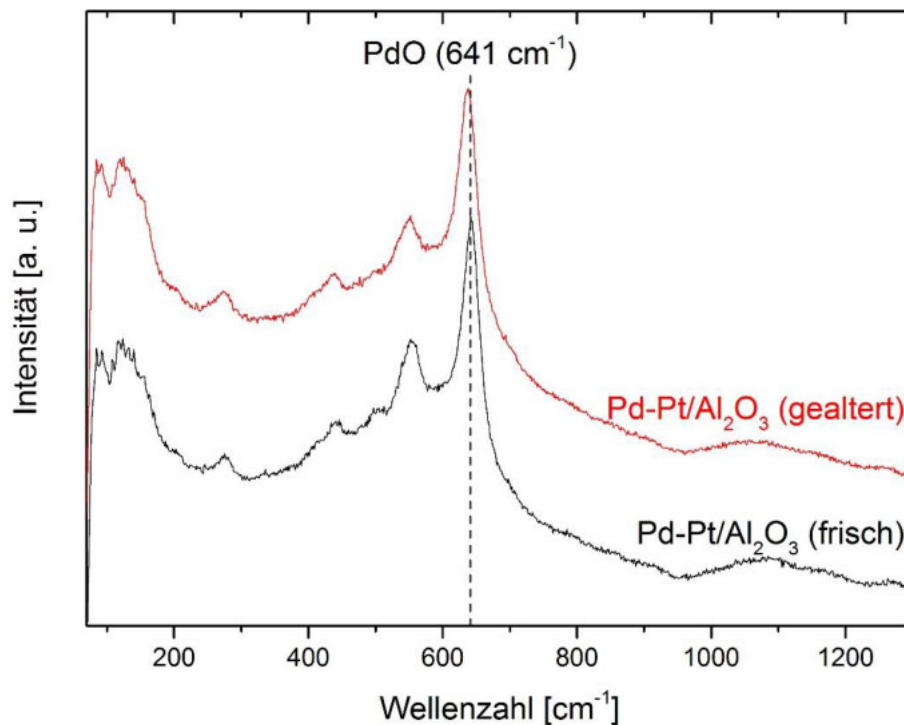


Abbildung 35: Raman-Spektrum von 2,4 w.-% Pd-Pt/Al₂O₃ im frischen und 70 Stunden lang mit H₂O und CH₄ gealterten Zustand; Wellenlänge Laser: 532 nm, 10 % Laserleistung, 20 Sekunden Messzeit, 50-fache Vergrößerung, 5 Spektren akkumuliert.

In Abbildung 35 sind keine grundsätzlichen Unterschiede zwischen frischem und gealtertem Katalysator erkennbar, allerdings ist die PdO-Bande der gealterten Probe minimal zu geringeren Wellenzahlen hin verschoben. Dies könnte einerseits auf Messungenauigkeiten zurückzuführen sein, andererseits könnte der Grund für die Verschiebung auch die Bildung von Hydroxylen sein. Da die Proben der bimetalischen Katalysatoren auf CeO₂ und Ce_xZr_{1-x}O₂ analoges Verhalten zeigten, sind deren Spektren nicht an dieser Stelle, sondern im Anhang zu finden. Somit zeigten alle Proben während der Raman-Messungen zwar ein ähnliches Verhalten, während der Aktivitätsmessungen konnte jedoch nur für Pd-Pt/Al₂O₃ ein Alterungseffekt beobachtet werden. Die Bildung von Hydroxylen kann mittels Raman-

Spektroskopie – zumindest mit dem hier verwendeten Versuchsaufbau – nicht eindeutig nachgewiesen werden.

4.2 Industriekatalysator 1

Industriekatalysator 1 (im Folgenden als Probe IK1 bezeichnet) ist ein Methanoxidationskatalysator, der durch ein Industrieunternehmen hergestellt und zur Testung bereitgestellt wurde. Dabei handelt es sich um ein Pd-Pt/Al₂O₃-System, welches auf einem Cordieritwabenkörper aufgebracht ist (230 cpsi, 120 g/ft³). Aufgrund eines speziellen Herstellungsverfahrens sollte der Katalysator auch dann gute Aktivität zeigen, wenn Schwefelverbindungen im Gasstrom enthalten sind.

4.2.1 Aktivität in einfachen Reaktionsgasmischungen

Die Aktivität der Probe IK1 wurde bei einer Raumgeschwindigkeit von 30'000 h⁻¹ untersucht. Dabei wurde der Methanumsatz sowohl im oxidierten, als auch im zuvor mit Methan vorreduzierten Zustand betrachtet, jeweils im trockenen Gasstrom und in der Anwesenheit von Wasser. Die Ergebnisse sind in den untenstehenden Abbildungen illustriert.

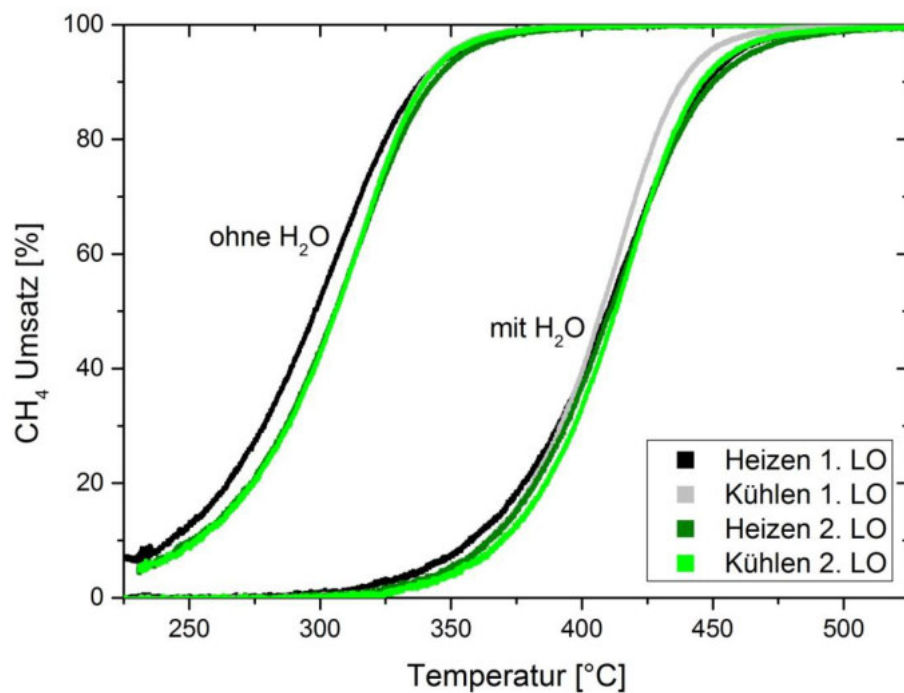


Abbildung 36: Methanumsatz über IK1 in Ab- und Anwesenheit von Wasser im Gasstrom; 2 Light-off Tests bei einer GHSV von 30'000 h⁻¹; ohne H₂O: 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ in N₂; mit H₂O: 3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 12 % H₂O in N₂.

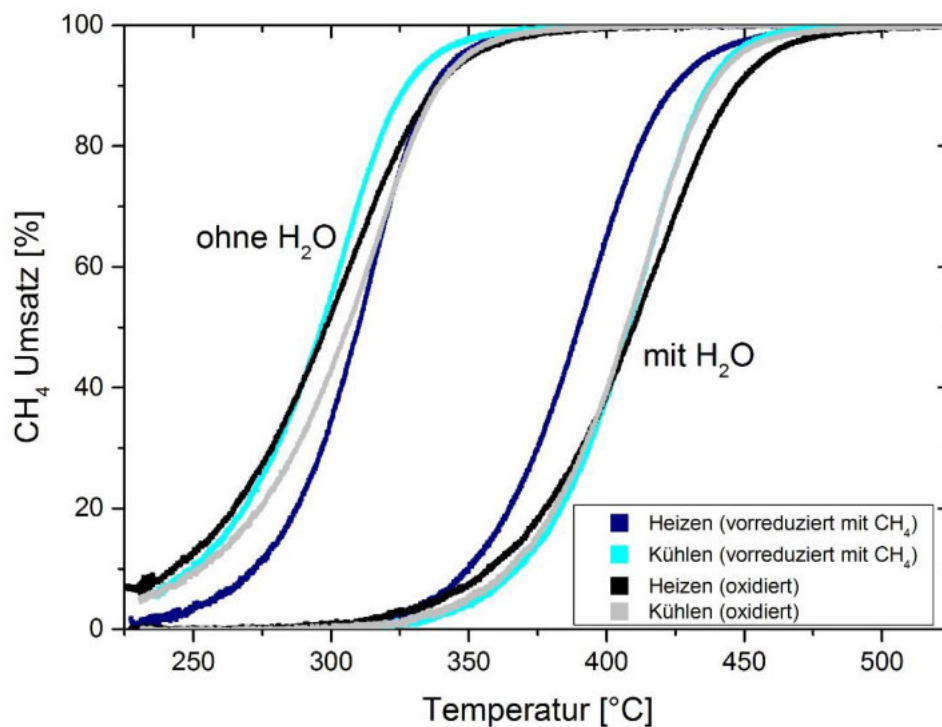


Abbildung 37: Methanumsatz über IK1 in Ab- und Anwesenheit von Wasser im Gasstrom. Vergleichend dargestellt ist die Katalysatoraktivität im oxidierten sowie für den mit 3200 ppm CH₄ in N₂ für 30 min bei 400 °C vorreduzierten Zustand; dargestellt ist je ein Light-off Test bei einer GHSV von 30'000 h⁻¹; ohne H₂O: 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ in N₂; mit H₂O: 3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 12 % H₂O in N₂.

Wie schon bei den in Abschnitt 4.1.2 diskutierten Modellkatalysatoren wirkt sich Wasser auch auf den industriell hergestellten Katalysator negativ aus. Im nassen Gasstrom erhöht sich T_{50} verglichen mit trockenen Bedingungen um circa 100 °C.

Eine dem Aktivitätstest vorangegangene halbstündige Reduktion des Katalysators bei 400 °C mit 3200 ppm Methan in Stickstoff bringt nur für die Aktivität im wasserdampfhaltigen Gasstrom einen Vorteil. In Abwesenheit von Wasser ist, wie Abbildung 37 zeigt, sogar eine Verringerung der Aktivität und somit eine Verschiebung der Light-off Kurve zu höheren Temperaturen zu beobachten. Dies deckt sich mit den Ergebnissen des pulverförmigen Modellkatalysators. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass die Edelmetallpartikel des industriell hergestellten Katalysators sehr klein sind. Gemeinhin gilt PdO als aktive Spezies bei der Methanoxidation, zumindest eine teilweise Reduktion von PdO führt verschiedenen Studien zufolge zu einer Erhöhung der Aktivität, reine Palladiumpartikel hingegen zeigten eine geringere Aktivität als PdO [22–24,30,66]. Wie bereits bei den Modellkatalysatoren in Abschnitt 4.1.4 diskutiert, ist die wahrscheinlichere Erklärung eine Legierungsbildung zwischen Platin und Palladium, welche die ohnehin schon geringen Wechselwirkungen zwischen Al_2O_3 und PdO weiter verschlechtert.

Um die Langzeitstabilität des Katalysators im Beisein von Wasser im Gasstrom zu untersuchen, wurde eine Probe von IK1 bei 400 °C für 120 Stunden einem Gemisch aus 3200 ppm Methan, 12 Vol.-% Wasser, 10 Vol.-% Sauerstoff in Stickstoff ausgesetzt und der Methanumsatz aufgezeichnet. Der resultierende Verlauf des Umsatzes ist in Abbildung 38 dargestellt.

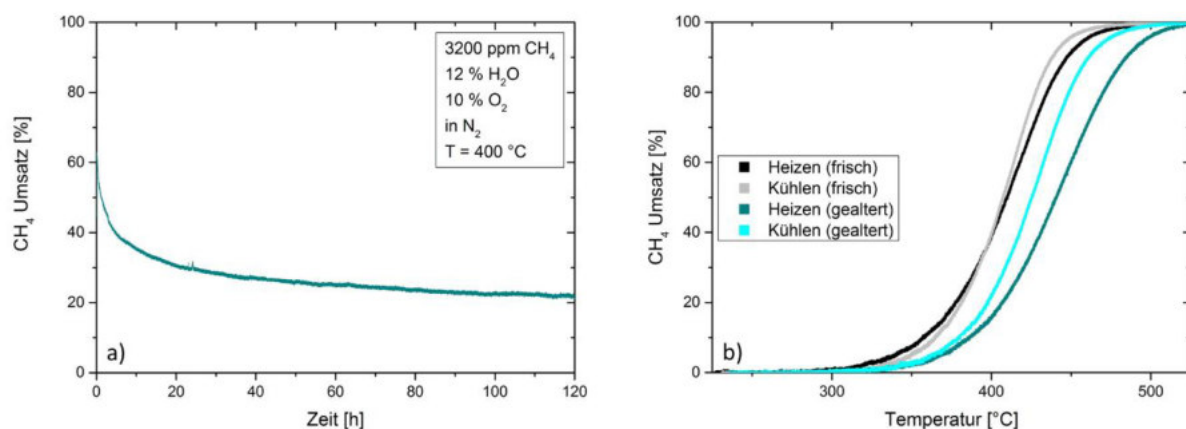


Abbildung 38: a) Langzeitalterungstest von IK1 im nassen Abgasstrom; b) Light-off Kurven im frischen und gealterten Zustand

Es ist offensichtlich, dass der Methanumsatz von IK1 innerhalb von 120 Stunden von 60 % um beinahe zwei Drittel auf circa 21 % sinkt. Auch andere Autoren konnten bereits eine Deaktivierung von Palladiumkatalysatoren in Gegenwart von Wasserdampf im Gasstrom beobachten^[79]. Wie bereits weiter oben ausführlich beschrieben und diskutiert, wird die Aktivität vermutlich hauptsächlich durch die Bildung von Hydroxylspezies der Form $\text{Pd}(\text{OH})_2$ auf der Katalysatoroberfläche beeinträchtigt.

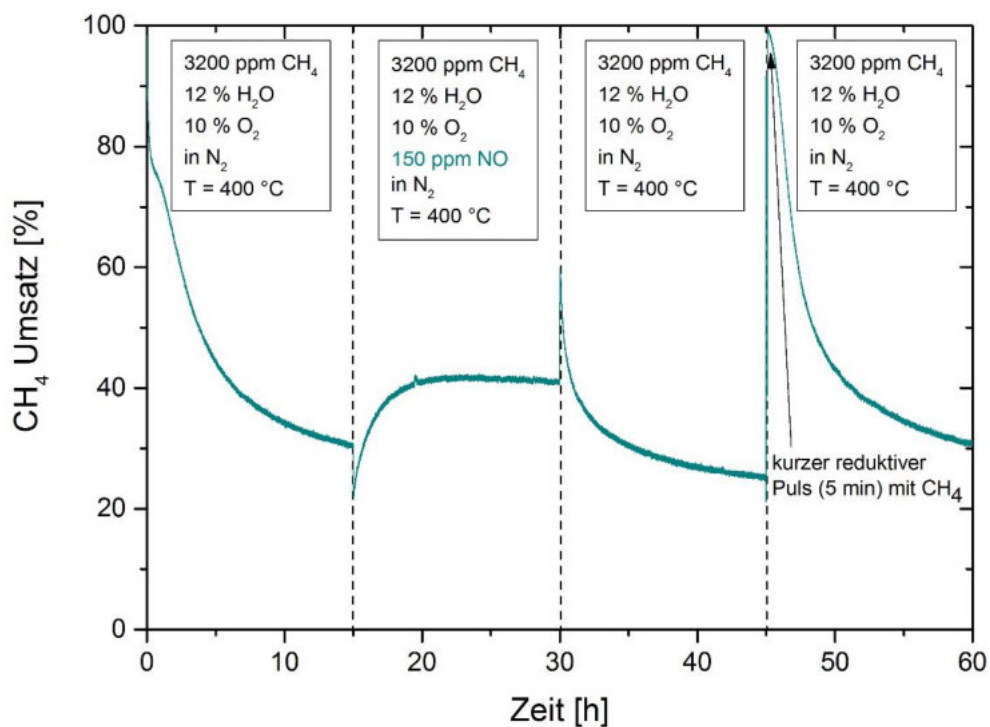


Abbildung 39: Regenerationstest im nassen Gasstrom, GHSV = $30'000 \text{ h}^{-1}$.

Abbildung 39 zeigt ein Regenerationsexperiment, bei dem versucht wurde, den schnell alternden Katalysator während des Betriebs zu regenerieren. Dazu wurde die Probe zunächst 15 Stunden lang dem wasserdampfhaltigen Gasstrom ausgesetzt, was mit erheblichen Aktivitätseinbußen einherging. Anschließend wurden für weitere 15 Stunden zusätzlich 150 ppm Stickstoffmonoxid beigemischt, was immerhin etwa zehn Prozentpunkte an Methanumsatz wiederherstellen konnte. Der positive Effekt von NO – und auch NO_2 – im nassen Gasstrom wurde bereits in der Literatur beschrieben, allerdings ist die Ursache des Effekts noch nicht abschließend geklärt^[73,80,81]. Öcal *et al.*^[80] konnten an einem Pd-

Hexaaluminat-Katalysator zeigen, dass sich große Mengen von NO (2,3 %) bei Temperaturen über 440 °C positiv auf die Aktivität auswirken. Sie gehen davon aus, dass dieser Effekt zunächst auf die Oxidation von NO zu NO₂ und die anschließende dissoziative Adsorption von NO₂ auf der Edelmetalloberfläche zurückzuführen ist. Das Stickstoffdioxid kann nun, so die These, entweder Palladiumatome oxidieren und das als aktive Phase angenommene PdO bilden, oder es bildet reaktive Sauerstoffradikale, die dann an der Methanoxidation teilnehmen.

Nach erneuter Alterung im nassen Gasstrom wurde der Katalysator durch einen fünfminütigen kurzen Puls mit Methan reduziert. *Arosio et al.* ^[65] konnten durch kurze (2 min), sauerstofffreie reduzierende Methanpulse (0,5 % CH₄, 2 % H₂O in He-Ar) bei 350 °C die Aktivität eines Pd/Al₂O₃-Katalysators vollständig wiederherstellen, der zuvor durch Wasser deaktiviert worden war. Gleiches Verhalten zeigt auch der hier untersuchte Pd-Pt/Al₂O₃-Katalysator: Ein fünfminütiger Methanpuls (3200 ppm CH₄, 12 % H₂O in N₂) bei 400 °C reicht aus, um einen vollständigen Umsatz zu erreichen. Damit übersteigt der Katalysator sogar seine Aktivität ganz zu Beginn des Experiments, als bei gleichen Bedingungen lediglich 80 % Methan umgesetzt werden konnten. Dieses Phänomen dürfte dem oben bereits beschriebenen Effekt der Vorreduktion geschuldet sein; wie in Abbildung 37 zu sehen ist, zeigt der reduzierte Katalysator im nassen Gasstrom eine höhere Aktivität als in vollständig oxidierten Form.

4.2.2 Einfluss von NO_x auf die Katalysatoraktivität

Um den Einfluss von Stickoxiden auf den Katalysator im trockenen Gasstrom zu untersuchen, wurde die Probe zunächst für je fünf Minuten einer Gaszusammensetzung von 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ in N₂ ausgesetzt. In fünfminütigem Rhythmus wurden alternierend je 200 ppm NO oder NO₂ zudosiert und anschließend wieder die Gasmischung ohne Zusatz von NO_x dosiert. Der Einfluss von Stickoxiden wurde bei drei verschiedenen Temperaturen untersucht: Bei 280 °C, 310 °C sowie 340 °C, was je einem Bereich mit geringem, mittlerem und hohem Umsatz entspricht. Abbildung 40 und Abbildung 41 zeigen die Ergebnisse der NO/NO₂-Testzyklen.

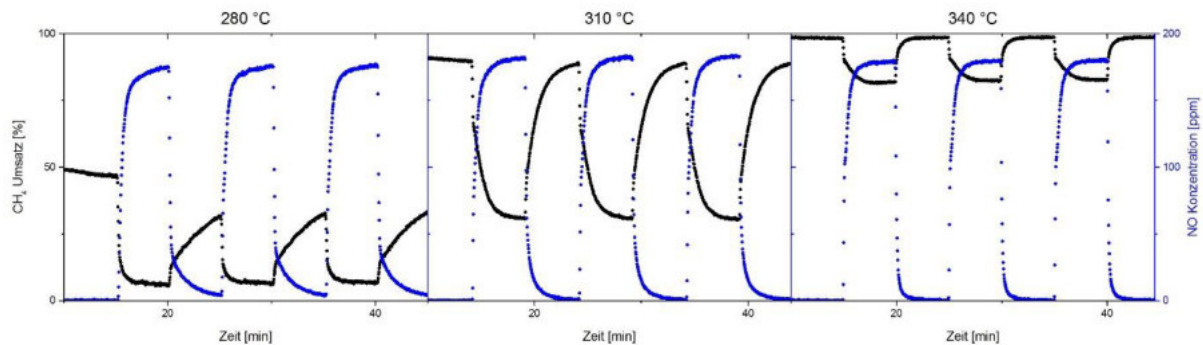


Abbildung 40: Testergebnisse des NO-Testzyklus; dargestellt ist neben dem Methanumsatz auch die am Reaktorausgang gemessene NO-Konzentration; GHSV = 30'000 h⁻¹, alternierend 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ in N₂ beziehungsweise 3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 200 ppm NO in N₂.

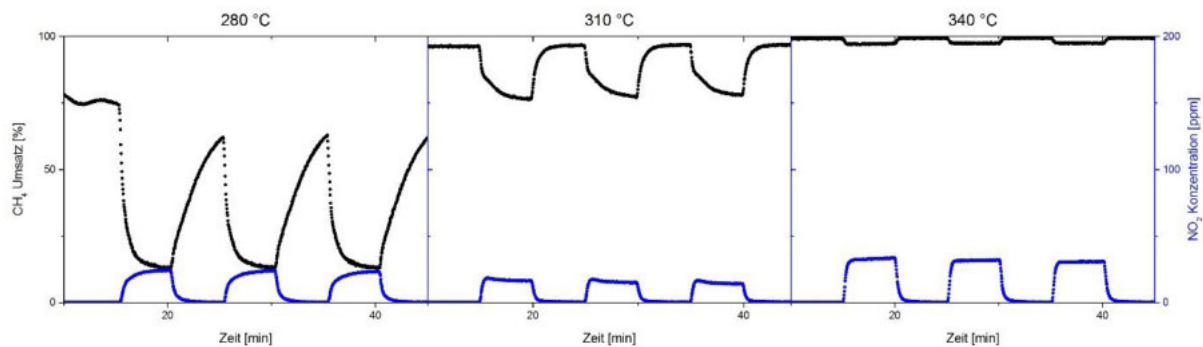


Abbildung 41: Testergebnisse des NO₂-Testzyklus; dargestellt ist neben dem Methanumsatz auch die am Reaktorausgang gemessene NO₂-Konzentration GHSV = 30'000 h⁻¹, alternierend 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ in N₂ beziehungsweise 3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 200 ppm NO₂ in N₂.

Es ist eindeutig eine Inhibierung der Methanoxidation infolge der Präsenz von NO beziehungsweise NO₂ zu erkennen. *Öcal et al.* ^[80] konnten an einem im trockenen Gasstrom getesteten Pd-Hexaaluminat-Katalysator bei 360 °C ebenfalls einen inhibierenden Effekt von NO beobachten. Bei höheren Temperaturen (440 °C) kehrte sich der Effekt um und NO hatte einen positiven Einfluss auf die Aktivität. Der eingesetzte Stickstoffmonoxidanteil lag mit 2,3 % jedoch weit über den hier dargestellten Untersuchungen mit 200 ppm NO im Gasstrom. Eine mögliche Erklärung für die inhibierende Wirkung von NO und NO₂ im trockenen Gasstrom bei geringen Temperaturen könnte sein, dass die NO_x-Moleküle auf den PdO-Partikeln adsorbieren und durch die Blockade von Adsorptionsplätzen die Adsorption von CH₄-Molekülen verhindern.

4.2.3 Einfluss von Schwefelverbindungen

Weit mehr noch als Wasser wirken sich Schwefelverbindungen im Gasstrom auf den Katalysator aus. Die Bildung von Sulfaten auf der Oberfläche des Katalysators lässt diesen schnell altern ^[82,83]. Da Schwefelverbindungen in geringen Mengen auch in realen Abgasen präsent sind, stellt die Vermeidung von Vergiftung durch Schwefel eine erhebliche Herausforderung an das Katalysatordesign dar. Um zu untersuchen, wie stark der Einfluss von SO_2 auf einen Katalysator mit dem sulfatbildenden Trägermaterial Aluminiumoxid ist, wurden zunächst zwei Light-offs im Modellgas (3200 ppm CH_4 , 12 Vol.-% H_2O , 10 Vol.-% O_2 in N_2) unter Zusatz von 2,5 ppm SO_2 durchgeführt. Die Light-off Kurven im Beisein von SO_2 sind in Abbildung 42 gezeigt.

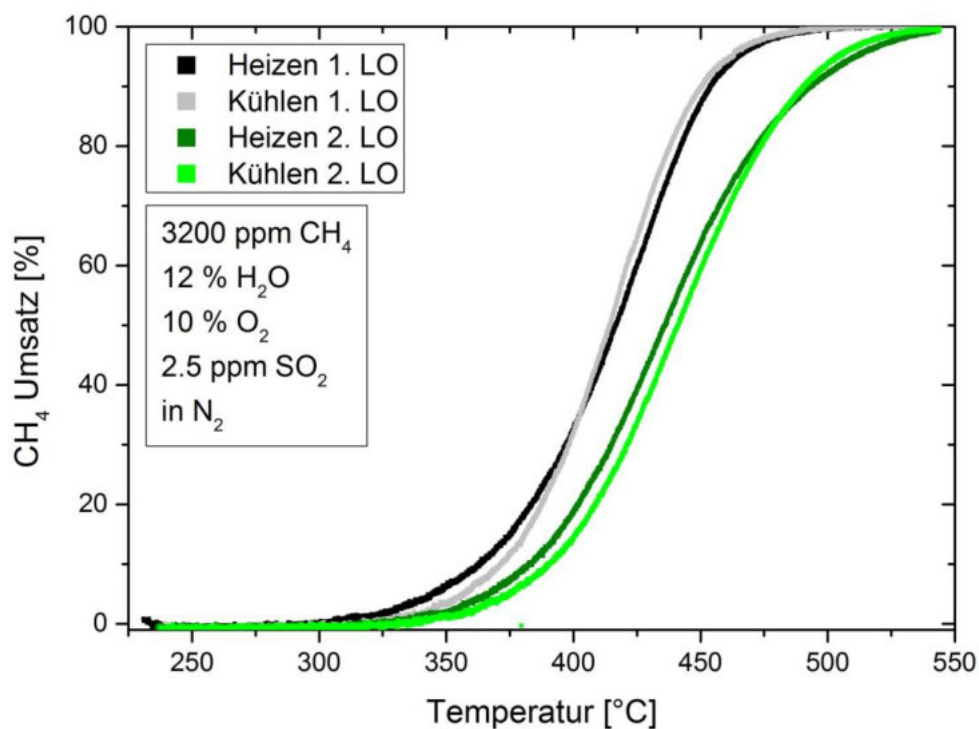


Abbildung 42: Methanumsatz über IK1 in Anwesenheit von 2,5 ppm SO_2 im Gasstrom; $\text{GHSV} = 30'000 \text{ h}^{-1}$.

Es ist bereits im zweiten Light-off eine deutliche Verschiebung des CH_4 -Umsatzes hin zu höheren Temperaturen erkennbar, der Katalysator altert also bereits binnen kurzer Zeit aufgrund des SO_2 -Zusatzes. T_{50} erhöht sich dabei im Vergleich zum ersten Light-off um etwa 20 °C.

Um die Schwefelresistenz des Katalysators über mehrere Stunden hinweg zu untersuchen, wurden der Reaktionsgasmischung je 2,5 ppm beziehungsweise 5 ppm Schwefeldioxid zugesetzt und der Katalysator dieser Gasmischung für 25 Stunden bei 400 °C beziehungsweise 450 °C ausgesetzt. Light-off Tests vor und nach der Alterung mit SO₂ dienten dazu, den Rückgang der Aktivität infolge des Schwefelzusatzes zu erfassen. Abbildung 43 zeigt die Vorgehensweise bei einem solchen Alterungstest.

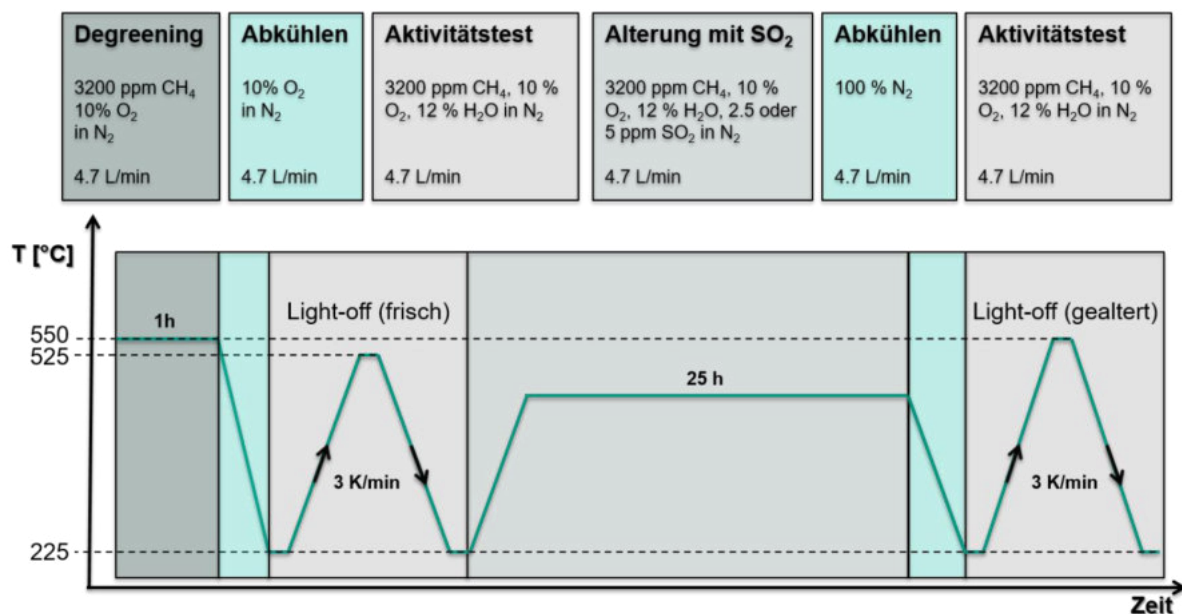


Abbildung 43: Ablauf von Alterungsexperimenten, um den Einfluss von Schwefelverbindungen zu untersuchen.

Nach einem einstündigen Degreening erfolgte zunächst ein Aktivitätstest im frischen Zustand, bevor die Probe gealtert wurde. Insgesamt wurden vier unterschiedliche Alterungsprozeduren durchgeführt: Um den Einfluss von Temperatur und SO₂-Konzentration festzustellen, wurde der auf IK1 (Pd-Pt/Al₂O₃) einwirkenden Reaktionsgasmischung aus Methan, Wasser und Sauerstoff bei 400 °C und 450 °C jeweils 2,5 ppm SO₂ und 5 ppm SO₂ für 25 Stunden zugesetzt. Anschließend erfolgte erneut ein Aktivitätstest des nun gealterten Katalysators. Abbildung 44 zeigt den Rückgang der Aktivität des Katalysators während des 25-stündigen Alterungsexperimentes sowie die Light-off Kurven im frischen sowie gealterten Zustand. Für jeden Messzyklus wurde stets eine neue Probe verwendet.

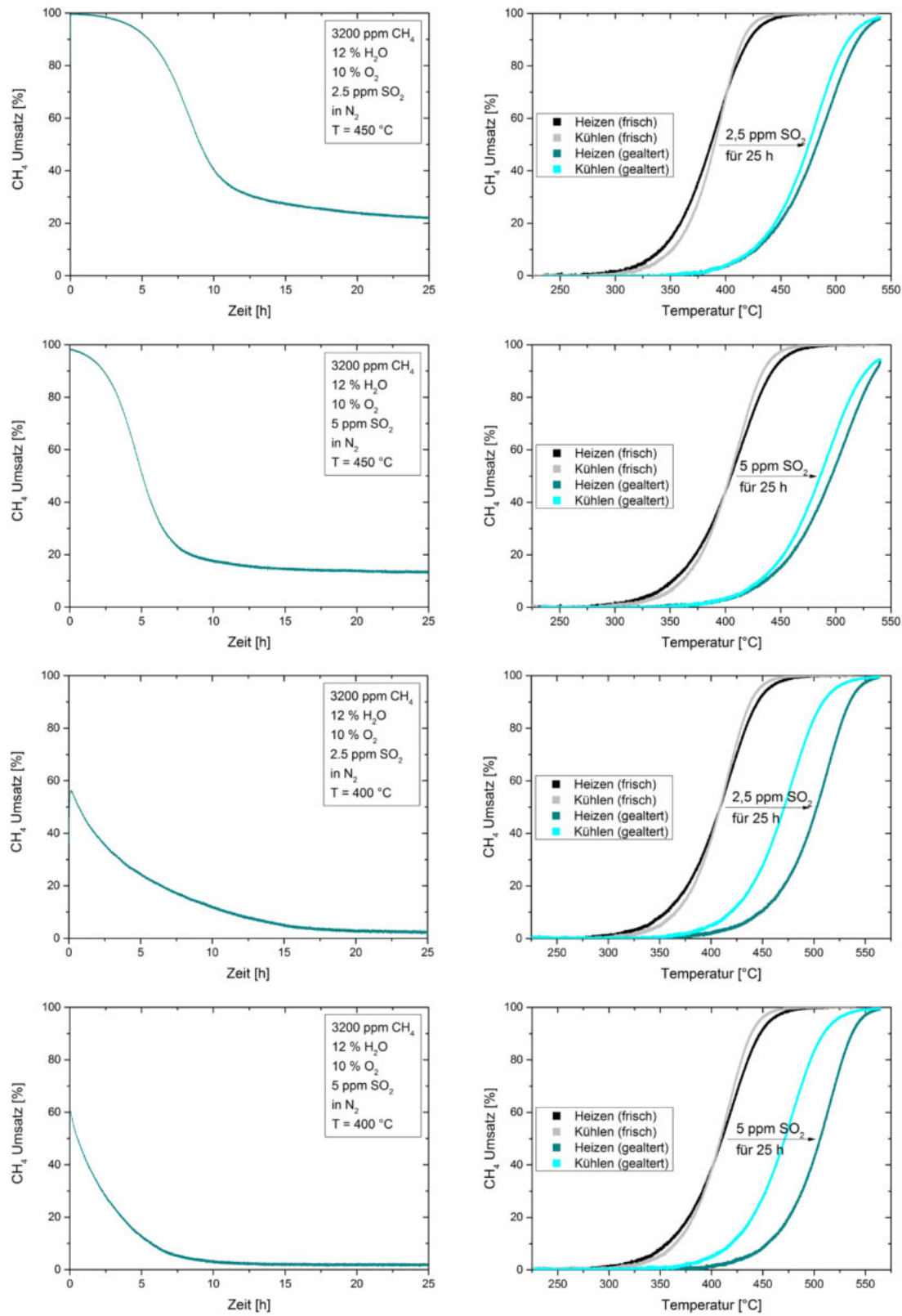


Abbildung 44: Ergebnisse der Langzeitalterungstests mit SO_2 ; links: Methanumsatz des Katalysators während der 25-stündigen Alterungsprozedur, die Bedingungen sind den Grafiken zu entnehmen, GHSV = 30'000 h⁻¹; rechts: Light-off Kurven im frischen und gealterten Zustand, 3200 ppm CH_4 , 10 % O_2 , 12 % H_2O in N_2 , GHSV = 30'000 h⁻¹.

Unabhängig von der Temperatur oder der SO_2 -Konzentration ist für alle Proben ein drastischer Rückgang der Aktivität über 25 Stunden hinweg zu beobachten. Je höher jedoch der SO_2 -Gehalt in der Reaktionsmischung, umso schneller stellen sich Aktivitätseinbußen ein. Dies dürfte auf eine schnellere Vergiftung des Katalysators infolge der erhöhten SO_2 -Konzentration zurückzuführen sein. Durchschnittlich benötigt die gealterte Probe 95°C mehr als die frische Probe, um 50 % Umsatz zu erreichen. Die Verschiebung von T_{50} hin zu höheren Temperaturen nach der Alterung ist jedoch unabhängig von der zuvor eingesetzten Schwefeldioxidkonzentration beziehungsweise der Temperatur während des Alterungsexperiments. Dies deutet eine Sättigung der Oberfläche mit SO_2 an, die nach 25 Stunden in jedem der vier getesteten Fälle eingetreten ist. Es scheint sich also lediglich – das lassen die links in Abbildung 44 dargestellten Kurven erkennen – die Zeit bis zur Sättigung des Katalysators mit SO_2 zu verändern. Dabei spielt offenbar weniger die Temperatur, sondern eher die SO_2 -Konzentration im Gasstrom die entscheidende Rolle. Bei genauem Vergleich der Light-off Kurven der vier getesteten Proben zeigen sich leichte Unterschiede von T_{50} , dies ist vermutlich auf eine ungleichmäßige Beschichtung der Proben zurückzuführen.

Honkanen et al. ^[84] untersuchten ebenfalls den Einfluss von SO_2 und H_2O auf die Aktivität eines Pd-Pt/ Al_2O_3 -Katalysators. Sie alterten Proben fünf Stunden lang bei 400°C in einer Gasmischung aus 100 ppm SO_2 , 10 % H_2O und 10 % O_2 in N_2 bei einer Raumgeschwindigkeit von $20'000\text{ h}^{-1}$. Dabei berichten sie von einer Verschiebung von T_{50} um 47°C und führten dies hauptsächlich auf die Bildung von Aluminiumsulfaten ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) zurück.

Die Regeneration des Katalysators setzt in allen im Rahmen dieser Masterarbeit untersuchten Fällen schon während des Kühlens der Aktivitätstests ein, was an der zu geringeren Temperaturen verschobenen Kühlkurve im gealterten Zustand erkennbar ist. Für die bei 400°C gealterten Proben kehrt die Aktivität schneller zurück, T_{50} der Kühlkurve ist bereits mehr als 30°C geringer als T_{50} der Heizkurve (beide Angaben gelten jeweils für den Aktivitätstest im gealterten Zustand). Die Differenz zwischen Heiz- und Kühlkurve im gealterten Zustand ist mit 10°C für die bei 450°C behandelten Proben deutlich geringer. Dieses Verhalten gibt bereits einen ersten Hinweis auf die gebildeten Schwefel-Verbindungen auf dem Katalysator, die sich abhängig von der Temperatur, bei welcher der Katalysator dem SO_2 -haltigen Gasstrom ausgesetzt wird, unterscheiden könnten. In der

untenstehenden Abbildung 45 ist die Desorption von SO_2 während des Light-off Tests der vier untersuchten Proben im gealterten Zustand dargestellt.

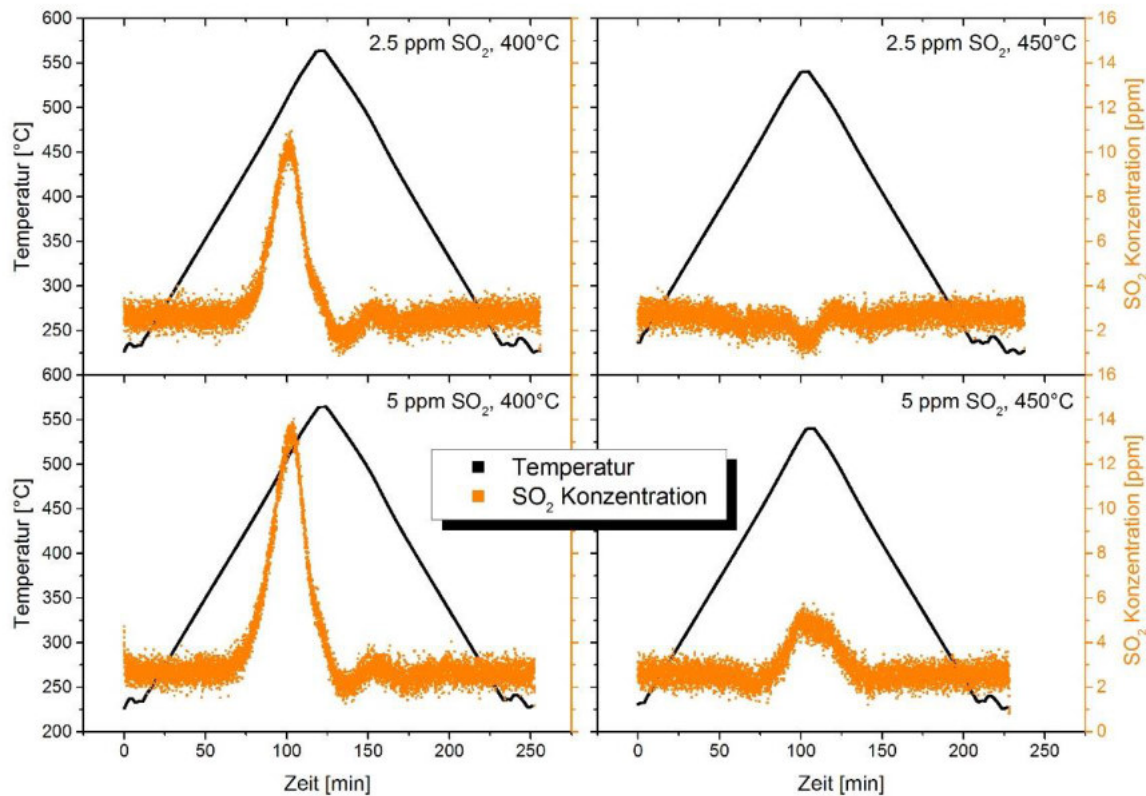


Abbildung 45: Desorption von SO_2 während des Light-offs im gealterten Zustand bei einer GHSV von $30'000 \text{ h}^{-1}$ in 3200 ppm CH_4 , $10 \% \text{ O}_2$, $12 \% \text{ H}_2\text{O}$ in N_2 ; in der oberen rechten Ecke jedes Graphen sind die relevanten Bedingungen während der vorangegangenen Alterung angegeben.

Es wird deutlich, dass der Katalysator zumindest zu einem kleinen Teil bereits während eines einfachen Light-offs leicht regeneriert werden kann. Mit steigender Temperatur desorbieren geringe Mengen an SO_2 vom Katalysator. Was sich jedoch unterscheidet, sind die desorbierten Mengen: Während von den bei 450°C gealterten Proben kaum Schwefeldioxid desorbiert, können während des Heizvorgangs der bei 400°C gealterten Proben in der Spitze mehr als 10 ppm detektiert werden. Diese Beobachtungen lassen die Vermutung zu, dass bei geringeren Temperaturen um 400°C vorwiegend SO_2 und SO_3 chemisorbiert wird, was auch leichter wieder entfernt werden kann, als die vermutlich bei 450°C gebildeten Sulfate, die aufgrund der stärkeren chemischen Bindungen weitaus schwerer wieder zu entfernen sind. Gewissheit über die entstandenen Spezies könnte durch den Einsatz von Methoden wie DRIFTS, XAS oder auch Raman-Spektroskopie erhalten werden.

4.2.4 Regeneration von Schwefelvergiftungen

Die Alterung des Katalysators ist während der 25-stündigen Langzeittests jedoch nicht ausschließlich auf SO_2 zurückzuführen, sondern zumindest teilweise auch dem im Gasstrom enthaltenen Wasser geschuldet. Die aus den oben beschriebenen Messergebnissen gewonnen Erkenntnisse führten zu dem in Abbildung 46 illustrierten Langzeitalterungstest, bei dem versucht wurde, den Alterungseffekt des Wassers zu verhindern.

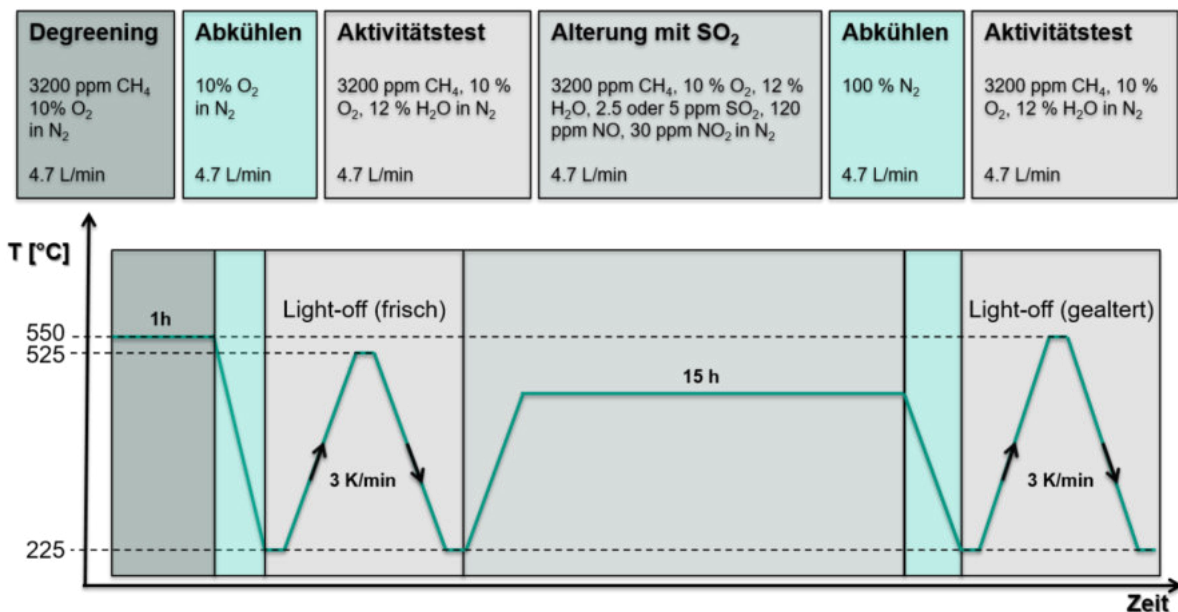


Abbildung 46: Langzeitalterungsexperiment zur Ermittlung des Einflusses von SO_2 ; vor dem Aktivitätstest im gealterten Zustand wurden drei verschiedene Regenerationstests durchgeführt, die jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in der Grafik dargestellt sind.

Wie Gremminger *et al.* ^[73] feststellten, unterdrückt der Zusatz von Stickoxiden zur Alterungsmischung den Alterungseffekt von Wasser auf Pd-Pt/ Al_2O_3 weitestgehend, sodass die Katalysatoralterung fast vollständig auf den Zusatz der Schwefelkomponente im Gasstrom zurückzuführen ist. Sie machten dabei ähnliche Beobachtungen wie in der von Öcal *et al.* ^[80] veröffentlichten Studie, die an einem Pd-Hexaaluminat-Katalysator zeigten, dass sich große Mengen von NO (2,3 %) bei Temperaturen über 440 °C positiv auf die Aktivität auswirken.

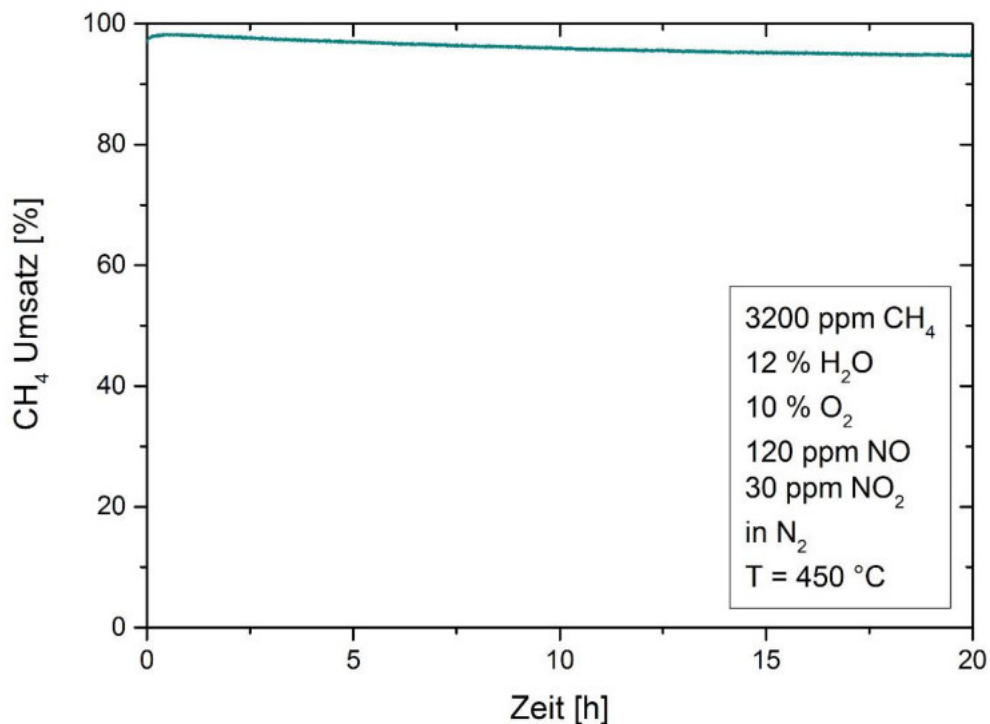


Abbildung 47: Verlauf des Methanumsatzes im nassen Gasstrom unter Zusatz von Stickoxiden; GHSV = 30'000 h⁻¹.

Wie Abbildung 47 zeigt, vermag der Zusatz von Stickoxiden die Katalysatoralterung infolge von Wasser nahezu vollständig zu unterdrücken. Von anfangs 98 % Methanumsatz kann der Katalysator auch nach 20 Stunden noch 95 % des Methans umsetzen.

Da ein mit Schwefelverbindungen vergifteter Katalysator nur noch einen geringen Umsatz zeigt, ist eine Strategie zur Regeneration und damit zur Wiederherstellung der Aktivität von Nöten. Um dies zu untersuchen, wurden drei verschiedene Tests durchgeführt: Beim ersten Test stellte ein gewöhnlicher Light-off in Reaktionsgasmischung den Regenerationsschritt dar. Für Test 2 wurde ein zusätzlicher Light-off ohne Methandosierung gefahren, für Test 3 bestand die Regeneration aus einem Light-off unter fetten (reduzierenden) Bedingungen gänzlich ohne Sauerstoff. Die Katalysatorregeneration unter reduzierenden Bedingungen geht auf Arbeiten von *Arosio et al.* ^[65,85] zurück. Darin wird von einer Regeneration von Pd/Al₂O₃ sowie Pd/Al₂O₃/CeO₂ nach Vergiftung durch Schwefel berichtet, wenn der Katalysator unter Ausschluss von Sauerstoff mit Methan reduziert wird.

Abbildung 48 zeigt die Abnahme der Aktivität während des 15-stündigen Alterungsexperiments. Da der Kurvenverlauf für alle drei Alterungsexperimente identisch war, wird lediglich eine der Kurven exemplarisch dargestellt.

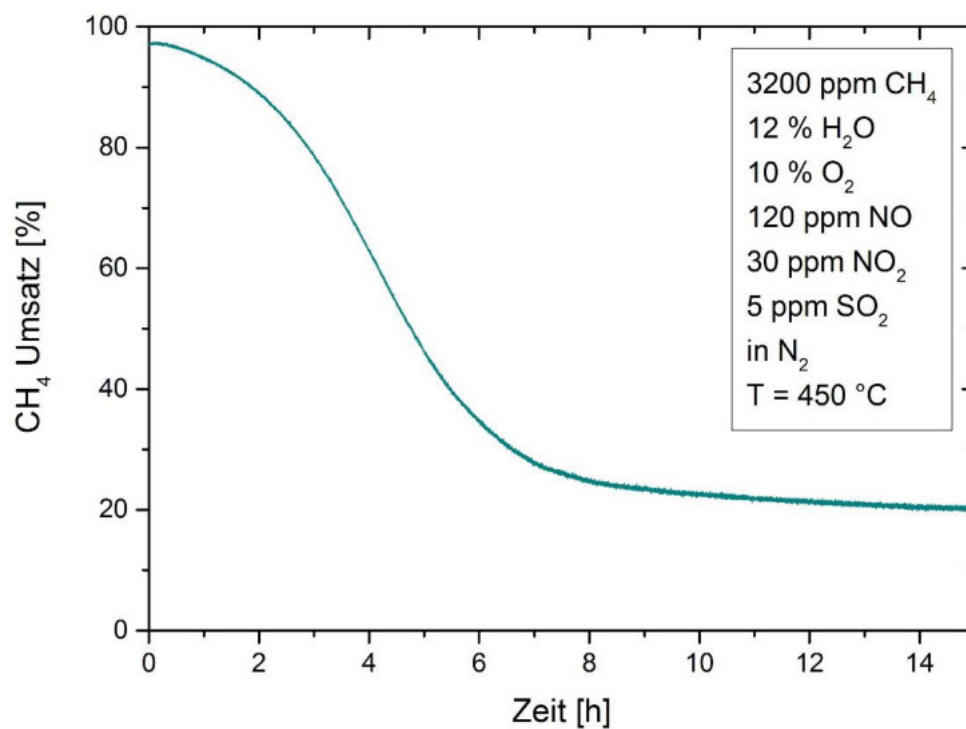


Abbildung 48: Alterungsprozess der IK1-Katalysatorproben für die Regenerationstests; GHSV = 30'000 h⁻¹.

Verglichen mit dem Alterungsexperiment ohne NO_x, bei dem nach 15 Stunden nur noch 14 % des Methans umgesetzt wurden, werden nach 15 Stunden unter NO_x Einfluss immerhin noch 20 % Umsatz erreicht. Insofern konnte die Dosierung von NO_x wie in der Literatur ^[73] berichtet die Deaktivierung durch Wasser deutlich mildern.

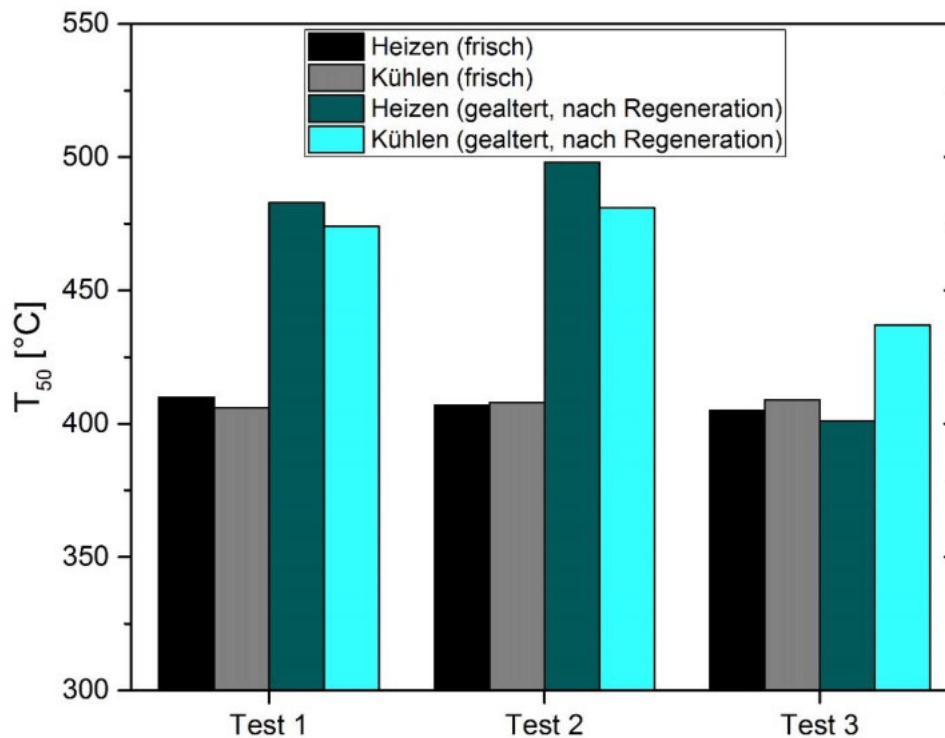


Abbildung 49: T_{50} der Aktivitätstests im frischen Zustand sowie im mit SO_2 , NO_x und H_2O gealterten Zustand. Die Aktivitätstests wurden bei einer GHSV von $30'000 \text{ h}^{-1}$ in einer Gaszusammensetzung von 3200 ppm CH_4 , 10 % O_2 , 12 % H_2O in N_2 durchgeführt. Test 1 = Regeneration mit Light-off in Reaktionsgasmischung, Test 2 = Regeneration mit Light-off ohne Methandosierung, Test 3 = Regeneration mit Light-off unter fetten Bedingungen.

In Abbildung 49 sind jeweils die T_{50} während der drei Aktivitätstests im frischen sowie gealterten Zustand einander gegenübergestellt. Den Aktivitätsmessungen im gealterten Zustand ist für Test 1 ein gewöhnlicher Light-off in Reaktionsgasmischung vorangegangen, für Test 2 beziehungsweise Test 3 wurde dieser durch einen Light-off ohne Methandosierung beziehungsweise einen Light-off unter fetten (reduzierenden) Bedingungen ersetzt. Es ist offensichtlich, dass ein Light-off ohne Zugabe von Methan keine Regeneration des Katalysators bewirken kann, T_{50} im gealterten Zustand liegt sogar leicht über dem Niveau von Test 1. Ein Light-off im fetten Gasgemisch hingegen steigert die Aktivität des Katalysators erheblich, der danach zumindest für den Heizvorgang des ersten Light-offs die ursprüngliche Aktivität im frischen Zustand wieder zu erreichen vermag. Auch wenn die Aktivität während des Abkühlvorgangs sowie während eines zweiten, an dieser Stelle nicht gezeigten Light-offs noch immer besser ist in Test 1 und 2, so ist der Katalysator dennoch nicht mehr so aktiv, wie während der Heizperiode des ersten Light-offs. Dieses Verhalten

dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die Desorption von auf den Edelmetallpartikeln adsorbiertem SO_2 deutlich schneller vonstattengeht, als der Spillover von auf dem Träger gebundenen Sulfaten zu den aktiven Zentren. *Luo et al.* ^[86] konnten dies an einem $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator nachweisen. Sie stellten fest, dass die Aktivierungsenergie der Desulfatisierung bei tiefen Temperaturen deutlich höher ist als bei hohen Temperaturen und führten dies darauf zurück, dass die gebundenen Sulfate erst zu den Edelmetallpartikeln diffundieren müssen, bevor sie desorbieren. Selbst bei hohen Temperaturen ist die Diffusion aufgrund der Stofftransportlimitierung im Feststoff deutlich langsamer als die Desorption von auf dem Edelmetall adsorbierten Schwefelverbindungen.

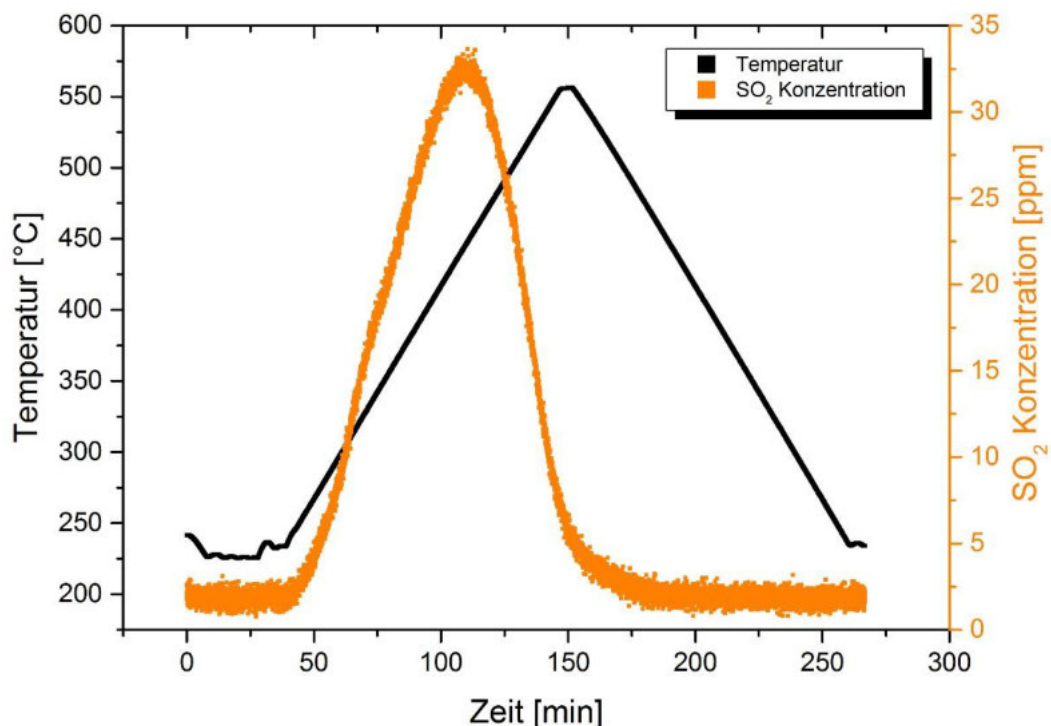


Abbildung 50: Desorption von SO_2 während des Regenerations-Light-offs unter fetten Bedingungen; GHSV = $30'000 \text{ h}^{-1}$, 3200 ppm CH_4 , $12 \text{ \% H}_2\text{O}$ in N_2 .

Wie Abbildung 50 deutlich macht, wird während des fetten Light-offs mehr SO_2 desorbiert – nämlich bis zu 34 ppm – als unter den in Abbildung 45 dargestellten mageren Bedingungen. Dies unterstreicht nochmals, warum die in Abbildung 49, Test 3 erkennbare Aktivität des Katalysators nach der Regeneration so hoch ist. *Xi et al.* ^[87] untersuchten ebenfalls ein mit Schwefel kontaminiertes $\text{Pd-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -System und konnten – ähnlich zu den oben

dargestellten Ergebnissen – während einer temperaturprogrammierten Desorption SO_2 nachweisen. Andere Arbeitsgruppen berichten von vergleichbaren Beobachtungen. *Luo et al.* ^[86] konnten an einem $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator analog zu den oben dargelegten Ergebnissen zu $\text{Pd-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ feststellen, dass fette reduktive Bedingungen die Desulfatisierung des Katalysators fördern. Darüber hinaus berichten sie von einem positiven Effekt von Wasser auf die Desulfatisierung. Diesen führen *Luo et al.* in Anlehnung an Erkenntnisse von *Saur et al.* ^[88] auf die Umwandlung von kovalent gebundenen $(\text{Al}_3\text{O}_3)\text{S}=\text{O}$ -Spezies in ionische $(\text{Al}_2\text{O}_2)\text{SO}(\text{OH})$ -Spezies zurück. Auch *Kim et al.* ^[89] konnten die von ihnen untersuchten Katalysatoren (Pd/ZrO_2 , $\text{Pd}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ und Pd/SiO_2) durch reduktive Behandlung regenerieren, wobei lediglich $\text{Pd}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ seine ursprüngliche Aktivität wieder zu erreichen vermochte. Die Autoren begründeten die erhöhte Schwefeltoleranz mit einer durch das SiO_2 verringerten Basizität des Trägermaterials.

Um zu überprüfen, ob der Rückgang der katalytischen Aktivität mit einer Verringerung der Dispersion einhergeht – wie es bereits in der Literatur von *Kolli et al.* ^[83] beobachtet wurde – wurden eine frische Probe sowie eine gealterte Probe mithilfe der oben bereits ausführlich beschriebenen Chemisorptionsmethode untersucht. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7: Chemisorptionsmessungen von IK1.

	IK1 (frisch)	IK1 (15h mit 5,0 ppm SO_2 gealtert) 1. Messung	IK1 (15h mit 5,0 ppm SO_2 gealtert) 2. Messung
Dispersion [%]	16,5	2,5	5,4

Wie zu erwarten war, sinkt die Dispersion des Katalysators in Folge der Schwefelvergiftung drastisch. Der Vergleich von erstem und zweitem Durchgang der Chemisorptionsmessungen zeigt, dass das Erhitzen der mit Schwefel vergifteten Probe auf 550 °C während der ersten Messung ausreichte, um den Katalysator teilweise zu regenerieren und die Dispersion von 2,5 % immerhin mehr als zu verdoppeln. Dies ist wie oben bereits geschildert auf eine Desorption von Sulfaten zurückzuführen.

4.3 Industriekatalysator 2

Industriekatalysator 2 (im Folgenden als Probe IK2 bezeichnet) ist ein von Industriepartnern zur Testung und Charakterisierung bereitgestellter Modellkatalysator. Dabei handelt es sich um ein Pd-Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂-System, welches auf einem Metallwabenkörper aufgebracht ist (200 cpsi, 100 g/ft³). Im Hinblick auf die Resistenz gegen beziehungsweise das Regenerationspotential nach Schwefelvergiftungen birgt dieses Katalysatorsystem großes Potenzial. So wurde in der Literatur bereits berichtet, dass es durch den Zusatz von Ceroxid oder auch Cer-Zirkon-Mischoxide zu Aluminiumoxid bereits bei geringeren Temperaturen zur Zersetzung von Sulfaten kommt, als dies für reines Aluminiumoxid der Fall wäre [82]. Das Trägermaterial, welches zur Präparation herangezogen wurde, ist das gleiche wie jenes, das zur Synthese der Ce_xZr_{1-x}O₂-basierten Modellkatalysatoren verwendet wurde. Es enthält neben den Hauptkomponenten CeO₂ und ZrO₂ auch geringe Zusätze an La₂O₃ sowie Y₂O₃ als Stabilisatoren.

4.3.1 Aktivität in einfachen Reaktionsgasmischungen

Wie bereits bei den vorangegangenen Tests wurde auch die Probe IK2 bei einer Raumgeschwindigkeit von etwa 30'000 h⁻¹ untersucht. Dabei wurde der Methanumsatz im oxidierten sowie im zuvor mit Methan vorreduzierten Zustand betrachtet, sowohl im trockenen Gasstrom als auch unter Zusatz von Wasserdampf. Die Ergebnisse sind in den untenstehenden Abbildungen illustriert.

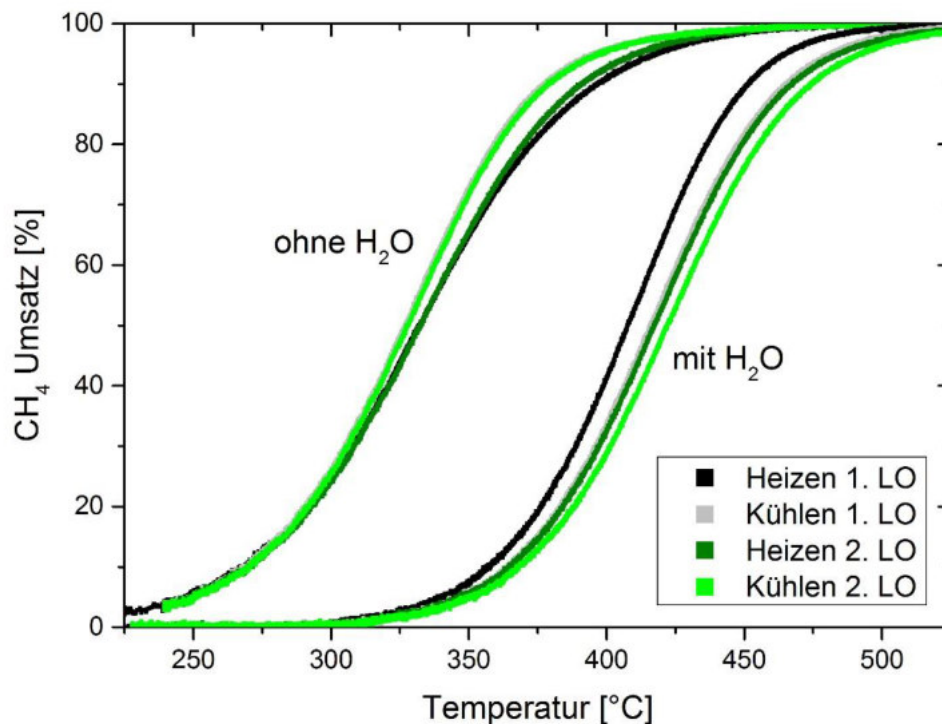


Abbildung 51: Methanumsatz über IK2 in Ab- und Anwesenheit von Wasser im Gasstrom; 2 Light-off Tests bei einer GHSV von 30'000 h⁻¹; ohne H₂O: 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ in N₂; mit H₂O: 3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 12 % H₂O in N₂.

Wie nach den vorangegangenen Tests zu den Modellkatalysatoren bereits zu erwarten war, ist der inhibierende Effekt von Wasser im Abgasstrom auf den Katalysator deutlich zu erkennen. Verglichen mit der Industrieprobe IK1, einem auf Cordierit aufgetragenen Pd-Pt/Al₂O₃-System, fällt der Rückgang der Aktivität etwas geringer aus. Während die Präsenz von Wasser bei IK1 T₅₀ um 105 °C erhöht, steigt T₅₀ für IK2 lediglich um 85 °C. Dies ist vermutlich auf die bereits unter Abschnitt 4.1.2 diskutierte erhöhte Sauerstoffmobilität des Cer-Zirkon-Mischoxid-Trägermaterials zurückzuführen, wie unter anderem von *Ciuparu et al.* [36–38] vorgeschlagen.

Auch IK2 zeigt eine temporär erhöhte Aktivität im Falle einer dem Light-off vorangegangenen Vorreduktion. Die Ergebnisse der Aktivitätstests im reduzierten Zustand im Vergleich mit dem oxidierten Katalysator sind in Abbildung 52 dargestellt.

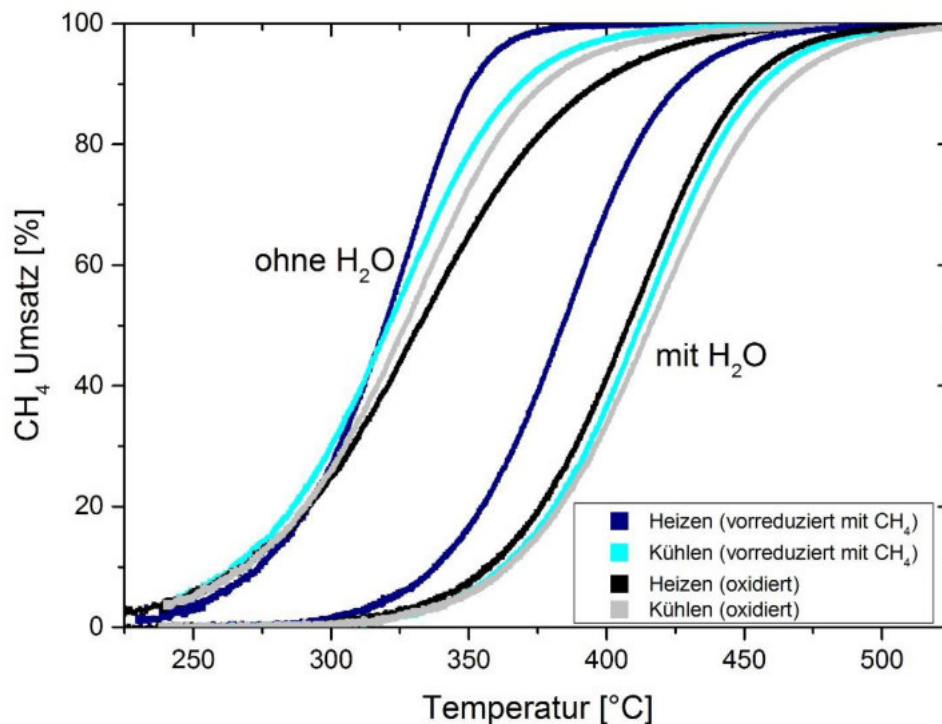


Abbildung 52: Methanumsatz über IK2 in Ab- und Anwesenheit von Wasser im Gasstrom. Vergleichend dargestellt ist die Katalysatoraktivität im oxidierten sowie für den mit 3200 ppm CH₄ in N₂ für 30 min bei 400 °C vorreduzierten Zustand; dargestellt ist je ein Light-off Test bei einer GHSV von 30'000 h⁻¹; Gaszusammensetzung ohne H₂O: 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ in N₂; Gaszusammensetzung mit H₂O: 3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 12 % H₂O in N₂.

4.3.2 Einfluss von Schwefelverbindungen

Die unter Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Langzeittests zu Probe IK1 hatten gezeigt, dass bereits eine einfache Reaktionsmischung aus Methan, Wasser und Sauerstoff in Stickstoff ausreicht, um den Katalysator altern zu lassen. Da möglichst lediglich der Alterungseffekt infolge der SO₂-Dosierung untersucht werden sollte, wurde – wie schon unter Abschnitt 4.2.2 erläutert – die Alterung durch das im Gasstrom enthaltene Wasser durch Zusatz von 120 ppm NO und 30 ppm NO₂ fast vollständig unterdrückt. Die untenstehende Abbildung beweist, dass die Probe IK2 über eine Dauer von 15 Stunden kaum Aktivität verliert, wenn neben Wasser auch Stickoxide präsent sind.

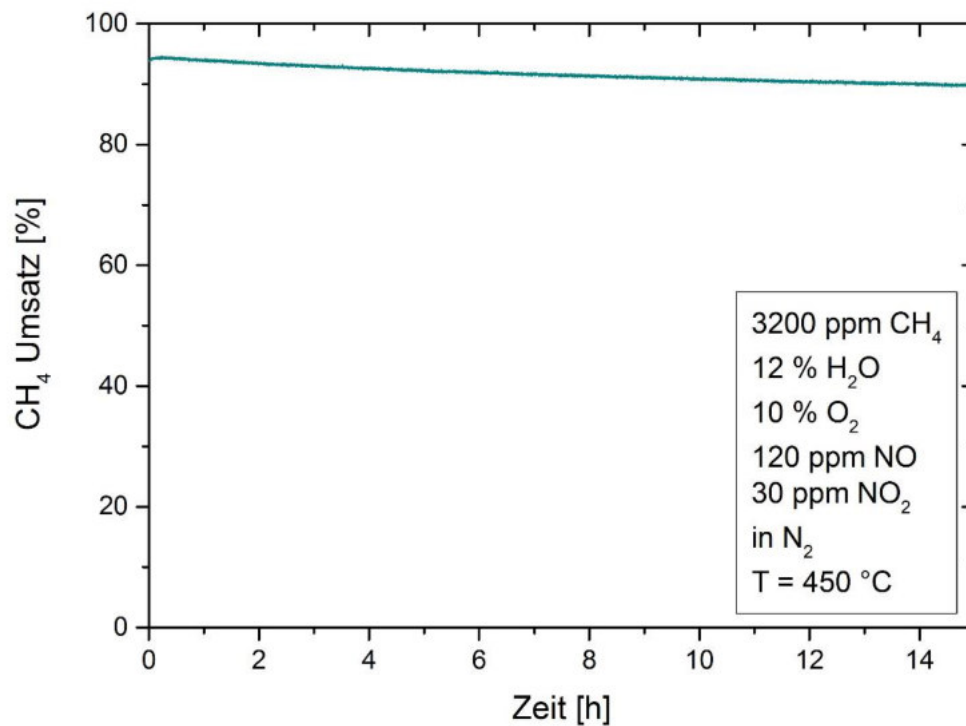


Abbildung 53: Verlauf des Methanumsatzes über Probe IK2 im 15-stündigen Langzeittest; der Alterungseffekt infolge von Wasser kann durch Zusatz von Stickoxiden fast vollständig unterdrückt werden; GHSV = 30'000 h⁻¹.

Um die Beständigkeit des Katalysators gegenüber Schwefelverbindungen zu untersuchen, wurde die Probe IK2 für 15 Stunden bei 450 °C einem Modellgas ausgesetzt, das 5 ppm SO₂ enthielt. Die exakte Zusammensetzung der Gasmischung ist Abbildung 54 zu entnehmen. Vor und nach dem 15-stündigen Alterungsexperiment wurde ein Light-off Test durchgeführt, um die Katalysatoraktivität vor und nach dem Einfluss von Schwefeldioxid vergleichen zu können.

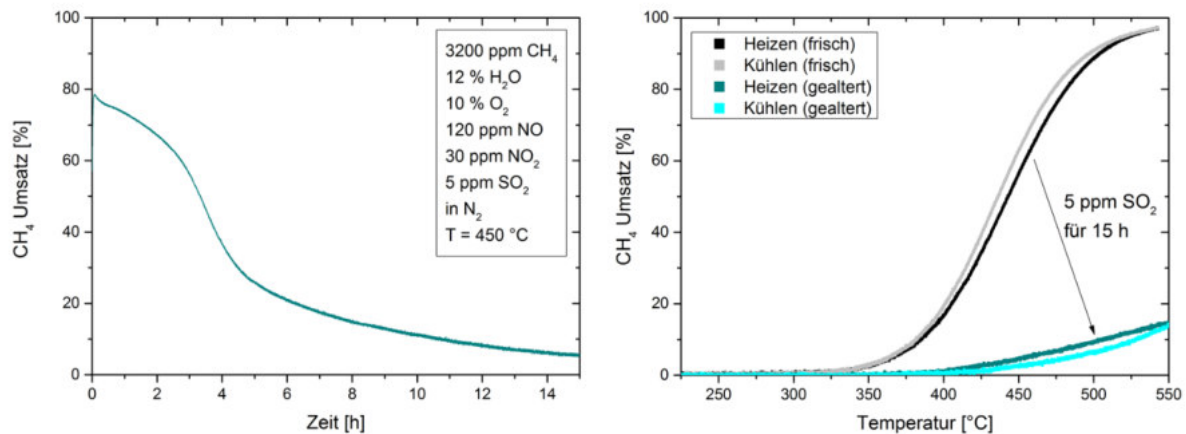


Abbildung 54: Langzeittest mit Schwefel (links) und die Light-off Tests im frischen sowie gealterten Zustand (rechts); GHSV = 30'000 h⁻¹; Bedingungen Light-off Test: 3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 12 % H₂O in N₂.

Das linke Schaubild in Abbildung 54 zeigt den zeitlichen Verlauf des Methanumsatzes im SO₂-haltigen Abgas. Dabei wird deutlich, dass der Katalysator schon nach kurzer Zeit erheblich an Aktivität verliert. Von den anfangs knapp 80 % Umsatz bleiben nach nur sechs Stunden lediglich 20 %, nach insgesamt 15 Stunden setzt der Katalysator nicht einmal mehr 6 % des im Gasstrom enthaltenen Methans um. Auch die in Abbildung 54 rechts dargestellten Light-off Kurven unterstreichen, wie stark das im Gasstrom enthaltene SO₂ den Katalysator in nur 15 Stunden verändert hat: Während die frische Probe eine typische Light-off Kurve liefert, erreicht der gealterte Katalysator selbst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen um 550 °C nicht einmal mehr 20 % Methanumsatz.

Damit erweist sich das auf einem Metallwaberkörper aufgebrachte Pd-Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂-System im Vergleich mit IK1 (Pd-Pt/Al₂O₃ auf Cordierit) als deutlich weniger stabil. Während die Probe IK1 bei gleichen Bedingungen eine Verschiebung von T₅₀ um knapp 100 °C in Folge des SO₂ im Gasstrom aufweist, kann für die Light-off Kurve von IK2 im gealterten Zustand kein T₅₀ mehr angegeben werden, da der Katalysator im getesteten – und für Anwendungen in der Abgaskatalyse realistischen – Temperaturbereich zwischen 225 °C und 550 °C keine 50 % Umsatz mehr erreicht. Die Ursache dieses markanten Unterschieds dürfte das verwendete Trägermaterial sein, da die aktive Phase in beiden Fällen das bimetallische System Palladium-Platin ist.

4.3.3 Regeneration von Schwefelvergiftungen

Da keine ausreichenden Probenmengen für weitergehende Untersuchungen mit IK2 zur Verfügung standen, wurde ein Regenerationstest mit dem selbst präparierten Modellkatalysator gleicher Zusammensetzung ($\text{Pd-Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$) in Pulverform durchgeführt. Die Proben unterscheiden sich lediglich dadurch, dass die Industrieprobe auf einem Metallwabekörper aufgebracht ist und der Modellkatalysator pulverförmig (Siebfraktion 125 - 250 μm) untersucht wurde. Dazu wurde der Modellkatalysator analog zur Vorgehensweise mit IK2 für 15 Stunden bei 450 °C einem Modellgas ausgesetzt, das 5 ppm SO_2 enthielt. Die exakte Zusammensetzung der Gasmischung ist Abbildung 54 (links) zu entnehmen. Dabei zeigte der Modellkatalysator in Pulverform bei gleichen Bedingungen ein identisches Alterungsverhalten wie die geträgerte Probe IK2, die Aktivitätsabnahme entspricht dem links in Abbildung 54 dargestellten Kurvenverlauf. Im Anschluss an die 15-stündige Alterung erfolgte ein Light-off bei fetten Bedingungen ohne Sauerstoff, um den Katalysator analog zur Vorgehensweise für IK1 zu regenerieren. Wie Abbildung 55 zeigt, werden wie schon für IK1 ($\text{Pd-Pt/Al}_2\text{O}_3$ auf Cordierit) währenddessen große Mengen an SO_2 frei.

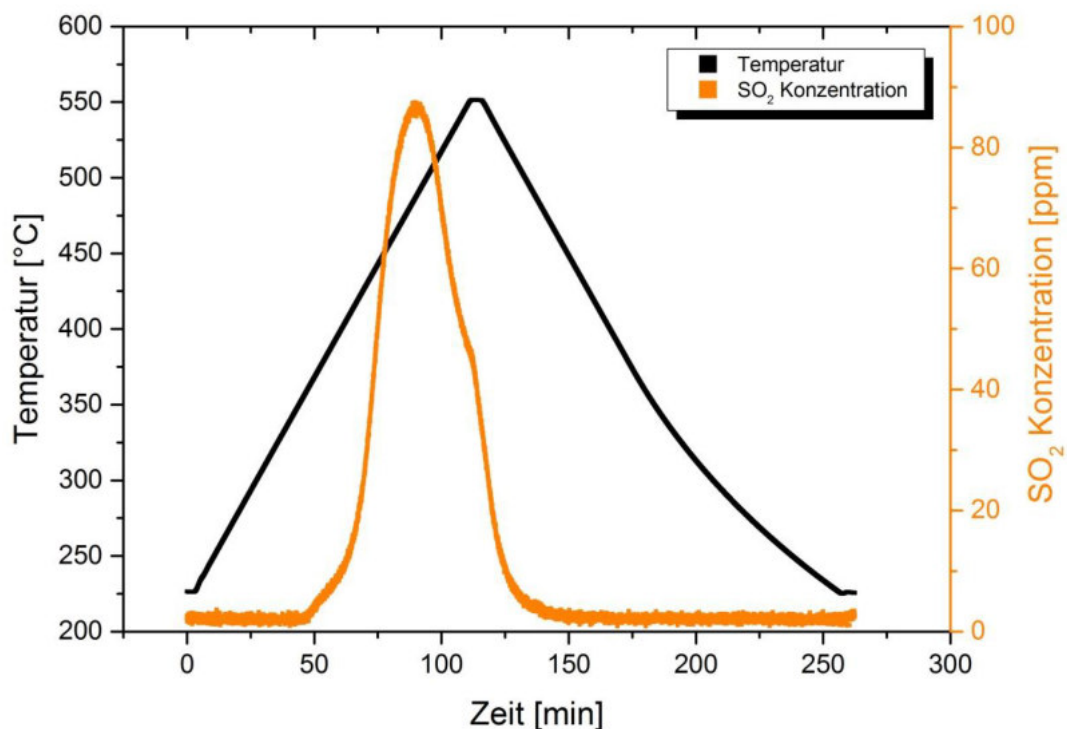


Abbildung 55: Desorption von SO_2 während des Regenerations-Light-offs von $\text{Pd-Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ unter fetten Bedingungen; GHSV = 30'000 h^{-1} , 3200 ppm CH_4 , 12 % H_2O in N_2 .

Während von der Al_2O_3 -basierte Probe maximal 35 ppm SO_2 desorbierten, gibt der auf einem Cer-Zirkon-Mischoxid-Träger aufgebrauchte Katalysator unter gleichen Bedingungen mit maximal knapp 90 ppm SO_2 deutlich mehr Schwefeldioxid ab.

Im frischen Zustand und nach der Regeneration wurden jeweils Aktivitätstests durchgeführt, um die Wirksamkeit des Light-offs unter fetten Bedingungen zu evaluieren. Die T_{50} dieser Aktivitätstests sind für IK1 ($\text{Pd-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ auf Cordierit) und $\text{Pd-Pt}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ in Abbildung 56 einander gegenübergestellt.

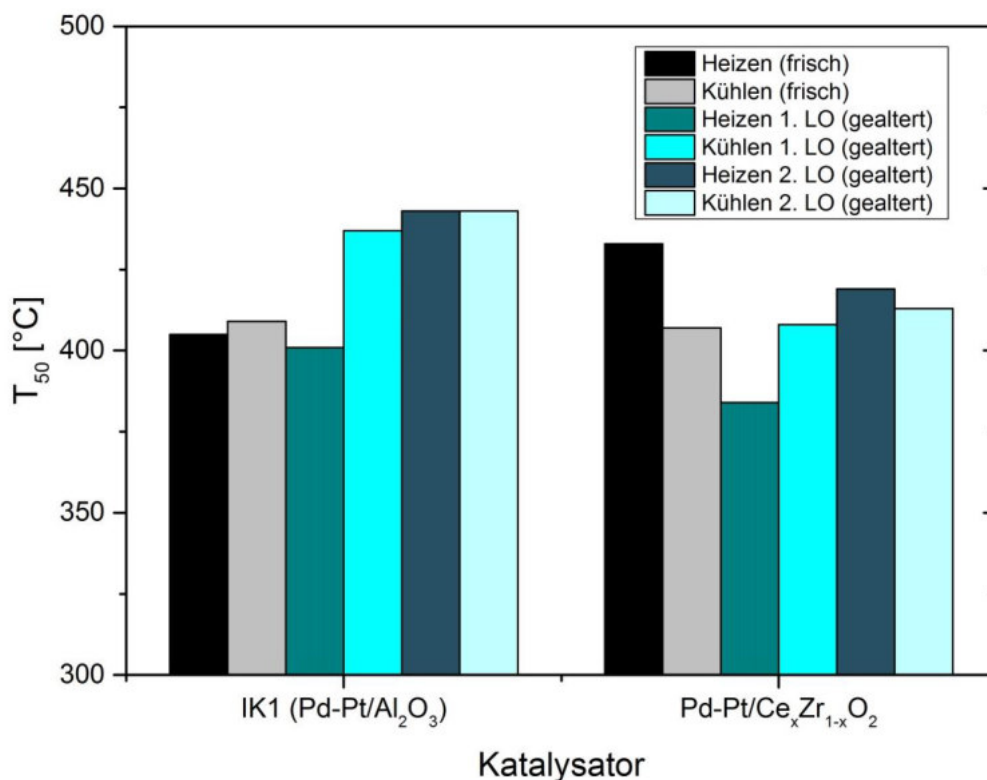


Abbildung 56: T_{50} der Aktivitätstests im frischen Zustand sowie im mit SO_2 , NO_x und H_2O gealterten Zustand; die Aktivitätstests wurden bei einer GHSV von $30'000 \text{ h}^{-1}$ in einer Gaszusammensetzung von 3200 ppm CH_4 , 10 % O_2 , 12 % H_2O in N_2 durchgeführt; vor den Light-off Tests im gealterten Zustand erfolgte eine Regeneration durch einen Light-off unter fetten Bedingungen.

Es wird deutlich, dass wie schon für $\text{Pd-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ die infolge von Schwefelvergiftung verlorene Aktivität durch einen Light-off unter fetten Bedingungen wiederhergestellt werden kann. Beide Katalysatorsysteme zeigen nach anfänglich geringen Werten für T_{50} während der ersten Heizkurve im gealterten Zustand eine Erhöhung der Aktivität während der Abkühlphase des ersten Light-offs. Dies ist wie oben bereits diskutiert vermutlich auf einen Spillover von Sulfaten vom Trägermaterial auf die aktive PdO-Phase zurückzuführen.

Während der bimetallische Katalysator auf Al_2O_3 jedoch während der Kühlkurve der ersten Light-offs und während des gesamten zweiten Light-offs durchgehend weniger Aktivität als der frische Katalysator zeigt, scheint der Katalysator auf $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ -Basis nach der Regeneration seine anfängliche Aktivität vollständig wiederzuerlangen; die T_{50} der gealterten Probe liegt im Bereich der Werte des frischen Katalysators.

Zusammenfassend zeigt IK2 ($\text{Pd-Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$) bei gleichen Bedingungen zwar stärkere Aktivitätseinbußen als IK1 ($\text{Pd-Pt/Al}_2\text{O}_3$), jedoch kann durch eine geeignete Regenerationsprozedur seine ursprüngliche Aktivität vollständig wiederhergestellt werden. Für IK1 ist eine Wiederherstellung der ursprünglichen Aktivität innerhalb angemessener Zeit nicht möglich. Dies unterstreicht die enorme Bedeutung des Trägermaterials, da die Katalysatoren ansonsten identisch sind. Sowohl Al_2O_3 als auch CeO_2 sind Literaturstudien zufolge in der Lage, Sulfate zu bilden beziehungsweise zu binden ^[83,90]. Da der $\text{Pd-Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ -Katalysator während des Regenerations-Light-offs jedoch beinahe die dreifache Menge SO_2 abgibt, scheint die Zersetzung von im Aluminiumoxid gespeicherten Schwefelverbindungen deutlich schwieriger zu sein. Um die gebildeten Sulfate näher untersuchen zu können, sollten in Zukunft Methoden wie DRIFTS, XAS oder auch Raman-Spektroskopie eingesetzt werden. *In situ* Experimente könnten dabei dazu beitragen, Alterungsmechanismen besser zu verstehen. Dies wiederum könnte die wissensbasierte Suche nach einem langfristig stabilen und regenerierbaren Trägermaterial erleichtern. Auch wenn ein ideales Katalysatorsystem noch nicht gefunden ist, gibt es verschiedene unkonventionelle, aber vielversprechende Ansätze. So gelangen *Guliaeff et al.* ^[91] beispielsweise die Synthese eines Pd-Pt-Zeolithen , der neben einer hohen Aktivität auch eine bemerkenswerte Resistenz gegenüber Schwefel aufweist. *Kim et al.* ^[89] fügten einem Pd/ZrO_2 -Katalysator ein zweites Trägermaterial in Form von SiO_2 hinzu, welches die Schwefeltoleranz erhöhte. Die Kombination verschiedener Materialien oder auch die Verwendung von in der Methankatalyse bislang ungenutzter Verbindungen können ein Mittel sein, um Alterungs- und Vergiftungserscheinungen abzumildern oder sogar gänzlich zu verhindern. Dies, gepaart mit effektiven Regenerationskonzepten, könnte der Schlüssel zu einem langfristig stabilen und hochaktiven Methanoxidationskatalysator sein, der auch realen Bedingungen ausgesetzt werden kann.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, einen Beitrag zum besseren Verständnis der bei der katalytischen Methanoxidation relevanten Faktoren zu leisten. Aus diesem Grund wurden zunächst pulverförmige Modellkatalysatoren sowohl mit herkömmlichen Methoden als auch mit einer roboterkontrollierten Anlage präpariert, charakterisiert und anschließend unter verschiedenen Bedingungen getestet. Dabei wurden sowohl bimetallische Pd-Pt-Katalysatoren auf Al_2O_3 , CeO_2 und $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ als auch reine Pd-basierte Proben synthetisiert, um den noch nicht vollständig aufgeklärten positiven wechselseitigen Effekt von Palladium und Platin zu untersuchen. Darüber hinaus wurde an edelmetallbasierten Proben von Industriepartnern auf zwei unterschiedlichen Trägermaterialien (Al_2O_3 und $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$) ein verstärkter Fokus auf die Untersuchung der De- und Reaktivierung unter gasmotortypischen Bedingungen gelegt.

Die im Rahmen dieser Masterarbeit erhaltenen Ergebnisse bestätigen die in der Literatur für Palladium-basierte Katalysatoren beschriebene Inhibierung der Methanoxidation infolge von Wasser – insbesondere auf Al_2O_3 als Trägermaterial. Die Verwendung von Trägermaterialien wie CeO_2 und $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ mit ausgeprägter Sauerstoffmobilität konnte die inhibierende Wirkung von Wasser zwar deutlich mindern, aber nicht vollständig eliminieren.

Eine vorab durchgeführte Reduktion der Katalysatoren wirkt sich positiv auf deren Aktivität aus. Dabei zeigte Pd-Pt/ CeO_2 sowohl in Abwesenheit als auch in Anwesenheit von Wasser die größte Aktivitätssteigerung. Durch die im Rahmen dieser Masterarbeit durchgeführten Experimente konnte gezeigt werden, dass es für eine 30-minütige Reduktion bei einer im Abgasstrom von Gasmotoren relevanten Temperatur von 400 °C keine Rolle spielt, ob H_2 , CO oder CH_4 als Reduktionsmittel verwendet werden. Wichtig scheint hauptsächlich die Existenz von geringen Mengen metallischen Palladiums zu sein, die durch eine Vorreduktion erzeugt werden und die Aktivität des Katalysators erhöhen.

Die bimetallischen Katalysatoren zeigten sowohl im oxidierten sowie im reduzierten Zustand ein ähnliches Verhalten wie die monometallischen Proben, zeichneten sich im Allgemeinen jedoch durch eine leicht erhöhte Aktivität aus. Wie in der Literatur berichtet, wirkt sich der Zusatz von Platin auf die PdO/Pd-Transformation aus. Dieses Phänomen könnte in Zukunft mittels *in situ* Experimenten (XAS, Raman) genauer untersucht werden. Die einzige

Ausnahme dieser Ergebnisse stellt Pd-Pt/ Al_2O_3 dar: Im trockenen Gasstrom erhöhte sich T_{50} infolge einer Reduktion entgegen der Erwartung um 20 °C. Dieses Verhalten ist möglicherweise auf eine Legierungsbildung von Palladium und Platin zurückzuführen, welche die Wechselwirkung mit dem Trägermaterial erschwert. Während CeO_2 und $\text{CeO}_x\text{ZrO}_{1-x}$ dies unter Umständen durch ihre hohe Sauerstoffmobilität ausgleichen können, kann Al_2O_3 kaum Einfluss auf den Oxidationszustand des Palladiums nehmen. Durch Röntgenabsorptionsspektroskopie könnten solche Thesen überprüft werden.

In simulierten Realabgasen (Zugabe von Kohlenwasserstoffen und NO_x) zeigten die Katalysatoren ein ähnliches Verhalten wie in den Modellgasen. Als stabilster Katalysator bei gleichzeitig hoher Aktivität erwies sich Pd-Pt/ CeO_2 , während die auf Al_2O_3 geträgerten Katalysatoren bereits nach kurzer Zeit erhebliche Alterungserscheinungen zeigten. Dadurch wurde deutlich, dass die Stabilität von Palladium-basierten Katalysatoren unter realen Bedingungen nicht nur durch den Zusatz von Platin, sondern auch durch den Einsatz eines Trägers mit hoher Sauerstoffmobilität verbessert werden kann. Den dynamischen Bedingungen in einem Realabgas mit zahlreichen Komponenten kann folglich am besten mit einem aufgrund der hohen Sauerstoffmobilität dynamisches System wie Pd-Pt/ CeO_2 begegnet werden.

Die Evaluation der Ergebnisse von Aktivitätstests und der Katalysatorcharakterisierung ergab eine gute Übereinstimmung der Eigenschaften von manuell präparierten Katalysatoren und den roboterassistiert synthetisierten Proben. Neben einer leicht größeren Dispersion konnte zum Teil auch eine minimal erhöhte Aktivität der mit dem Chemspeed-Roboter präparierten Substanzen beobachtet werden. Insbesondere eine homogene Durchmischung während der Trockenimprägnierung zu erreichen, stellte sich als kritischer Faktor während der Präparation heraus, den es zu optimieren galt. Zukünftige Projekte zur Katalysatorpräparation werden davon profitieren, dass nun die idealen Betriebsparameter des Roboters gefunden sind. Auf diese Weise kann die Stärke des Syntheseroboters, nämlich viele verschiedene Katalysatoren mit sehr definierter Zusammensetzung – auch durch Mehrfachimprägnierungen – in relativ kurzer Zeit zu präparieren, voll ausgenutzt werden.

Die Untersuchung der Industrieproben zeigte, dass schon der Zusatz von geringen Mengen Schwefeldioxid (2,5 - 5 ppm) dramatische Auswirkungen hat. Bereits nach 15 Stunden im schwefelhaltigen Gasstrom erreichten die Katalysatoren nur noch einen Bruchteil ihres

originären Umsatzes. Auch wenn es sich bei den Proben IK1 und IK2 noch um modellhafte Proben im industriellen Entwicklungsstadium handelt, zeigt der extreme Aktivitätsverlust nach nur 15 Stunden in schwefelhaltigem Gas, welche enorme Herausforderung selbst geringe Schwefelgehalte im Abgas von Motoren für die Abgaskatalyse darstellen. Umso wichtiger ist die Regeneration vergifteter Katalysatoren. Durch die Variation der Gaszusammensetzung (mager, fett, neutral) während der Regeneration in Form einer Temperaturrampe konnte gezeigt werden, dass ein Light-off unter reduzierenden Bedingungen ohne Sauerstoff den Pd-Pt/Al₂O₃-Katalysator unabhängig von den gewählten Alterungsbedingungen regenerieren kann. Allerdings wurde die ursprüngliche Aktivität innerhalb angemessener Zeit nicht mehr erreicht, was vermutlich auf einen Spillover von im Aluminiumoxid gebundenen Sulfaten auf das Edelmetall zurückzuführen ist. Der Pd-Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂-Katalysator hingegen konnte durch einen Light-off unter fetten Bedingungen vollständig und dauerhaft regeneriert werden, was die große Bedeutung des Trägermaterials für die Beständigkeit der Katalysatoren unterstreicht. Des Weiteren wurde deutlich, dass die Alterungsbedingungen erheblichen Einfluss auf die Art der gebildeten Schwefelverbindungen haben. Während die bei 400 °C gealterten Pd-Pt/Al₂O₃-Proben leichter SO₂ desorbierten und so leichter zu regenerieren waren, blieb die Vergiftung von bei 450 °C gealterten Proben während typischer Light-off Tests bestehen. Dies deutet darauf hin, dass bei geringeren Temperaturen SO₂/SO₃ eher chemisorbiert wird und erst bei höheren Temperaturen schwer zu regenerierende fest gebundene Sulfate gebildet werden. Durch den Einsatz von Methoden wie DRIFTS, XAS oder auch Raman-Spektroskopie kann die Natur der gebildeten Sulfate exakt ermittelt werden, *in situ* Messungen könnten einen Beitrag zur Aufklärung von Alterungsmechanismen leisten. Diese Erkenntnisse könnten schließlich zur Entwicklung neuer Regenerationskonzepte beitragen, um einen langfristigen Betrieb Palladium-basierter Katalysatoren zu ermöglichen. Die im Rahmen dieser Masterarbeit gewonnenen Informationen sollten als Ausgangspunkt weiterführender Untersuchungen genutzt werden, um stabile und hochaktive Katalysatorsysteme zu entwickeln, möglicherweise auch durch den Einsatz alternativer Trägermaterialien. So ergänzten Kim *et al.* ^[89] beispielsweise in einer aktuellen Studie einen Pd/ZrO₂-Katalysator mit SiO₂ als zweites Trägermaterial, was in einer erhöhten Schwefeltoleranz resultierte. Die Kombination von Trägermaterialien könnte ein geeigneter Weg sein, um langfristig stabile

Katalysatoren zu präparieren. Durch Trägermaterialien mit hoher Sauerstoffmobilität kann, wie auch in dieser Masterarbeit gezeigt, die Inhibierung durch Wasser verringert werden. Der Zusatz von Materialien wie SiO_2 kann unter Umständen die Schwefelresistenz und somit die Langzeitaktivität im realen Betrieb erhöhen. In Zukunft könnte der Fokus der Bemühungen um ein ideales Katalysatorsystem zur Methanoxidation dahingehend verschoben werden, dass die bereits bekannten und aufgeklärten Prozesse zum Design von Katalysatoren aus vielen verschiedenen Komponenten genutzt werden. Zusätzlich wurden im Rahmen dieser Masterarbeit Strategien aufgezeigt, die deaktivierten und mit Schwefel vergifteten Proben effizient zu regenerieren. Das durch diese Masterarbeit erweiterte Verständnis für bei der Methanoxidation ablaufende Alterungsprozesse, Wechselwirkungen zwischen aktiver Komponente und Trägermaterial sowie Regenerationsansätze kann dazu beitragen, bestehende Abgasnachbehandlungskonzepte zu verbessern und Katalysatoren zu optimieren.

Literaturverzeichnis

- [1] BP p.l.c., *BP Statistical Review of World Energy 2016*, London, **2016**.
- [2] M. Schlesinger, D. Lindenberger, C. Lutz, *Entwicklung der Energiemärkte - Energiereferenzprognose. Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie*, Basel/Köln/Osnabrück, **2014**.
- [3] G. Schaumann, K. W. Schmitz, *Kraft-Wärme-Kopplung*, 4. Aufl., Springer, Berlin, **2010**.
- [4] M. Nijboer, *The Contribution of Natural Gas Vehicles to Sustainable Transport*, Paris, **2010**.
- [5] *Statistisches Jahrbuch Deutschland 2015*, 1. Aufl., Statistisches Bundesamt, Wiesbaden, **2015**.
- [6] R. van Basshuysen, *Erdgas und erneuerbares Methan für den Fahrzeugantrieb. Wege zur klimaneutralen Mobilität*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2015**.
- [7] R. W. Howarth, *Energy Sci. Eng.* **2014**, 2, 47–60.
- [8] "Atmospheric concentration of carbon dioxide, methane and nitrous oxide", zu finden unter http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/atmospheric-concentration-of-carbon-dioxide-2#tab-chart_4, **2016**.
- [9] W. Klöpffer, *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.* **1990**, 2, 163–169.
- [10] J. Houghton (Hrsg.) *Climate change 1995, Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, **1996**.
- [11] P. Gélin, M. Primet, *Appl. Catal., B* **2002**, 39, 1–37.
- [12] D. Ciuparu, M. R. Lyubovsky, E. Altman, L. D. Pfefferle, A. Datye, *Catal. Rev.: Sci. Eng.* **2002**, 44, 593–649.
- [13] T. Choudhary, S. Banerjee, V. R. Choudhary, *Appl. Catal., A* **2002**, 234, 1–23.
- [14] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 5. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2014**.
- [15] a) S. Ponce, M. Peña, J. Fierro, *Appl. Catal., B* **2000**, 24, 193–205; b) P. Ciambelli, S. Cimino, S. de Rossi, M. Faticanti, L. Lisi, G. Minelli, I. Pettiti, P. Porta, G. Russo, M. Turco, *Appl. Catal., B* **2000**, 24, 243–253; c) L. Marchetti, L. Forni, *Appl. Catal., B* **1998**, 15, 179–187.

- [16] G. Saracco, F. Geobaldo, G. Baldi, *Appl. Catal., B* **1999**, *20*, 277–288.
- [17] a) R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbrini, C. Oliva, L. Forni, *Appl. Catal., B* **2000**, *28*, 55–64; b) C. Oliva, L. Forni, A. Vishniakov, *Spectrochim. Acta, Part A* **2000**, *56*, 301–307; c) C. Oliva, L. Forni, A. D'Ambrosio, F. Navarrini, A. D. Stepanov, Z. D. Kagramanov, A. I. Mikhailichenko, *Appl. Catal., A* **2001**, *205*, 245–252.
- [18] M. O'Connell, A. Norman, C. Hüttermann, M. Morris, *Catal. Today* **1999**, *47*, 123–132.
- [19] Z. Zhong, K. Chen, Y. Ji, Q. Yan, *Appl. Catal., A* **1997**, *156*, 29–41.
- [20] B. de Collongue, E. Garbowski, M. Primet, *Faraday Trans.* **1991**, *87*, 2493.
- [21] V. R. Choudhary, B. S. Uphade, S. G. Pataskar, A. Keshavaraja, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2393–2395.
- [22] J. N. Carstens, S. C. Su, A. T. Bell, *J. Catal.* **1998**, *176*, 136–142.
- [23] R. Burch, F. J. Urbano, *Appl. Catal., A* **1995**, *124*, 121–138.
- [24] A. Hellman, A. Resta, N. M. Martin, J. Gustafson, A. Trincherro, P.-A. Carlsson, O. Balmes, R. Felici, R. van Rijn, J. W. M. Frenken et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 678–682.
- [25] P. Mars, D. W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.* **1954**, *3*, 41–59.
- [26] a) D. Ciuparu, E. Altman, L. Pfefferle, *J. Catal.* **2001**, *203*, 64–74; b) J. Au-Yeung, K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* **1999**, *188*, 132–139.
- [27] C. A. Müller, M. Maciejewski, R. A. Koepfel, R. Tschan, A. Baiker, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 20006–20014.
- [28] C. A. Müller, M. Maciejewski, R. A. Koepfel, A. Baiker, *Catal. Today* **1999**, *47*, 245–252.
- [29] A. Y. Stakheev, A. M. Batkin, N. S. Teleguina, G. O. Bragina, V. I. Zaikovskiy, I. P. Prosvirin, A. K. Khudorozhkov, V. I. Bukhtiyarov, *Top. Catal.* **2013**, *56*, 306–310.
- [30] D. Ciuparu, L. D. Pfefferle, *Appl. Catal., A* **2001**, *218*, 197–209.
- [31] R. Kikuchi, S. Maeda, K. Sasaki, S. Wennerström, K. Eguchi, *Appl. Catal., A* **2002**, *232*, 23–28.
- [32] R. Gholami, M. Alyani, K. Smith, *Catalysts* **2015**, *5*, 561–594.
- [33] P. Gélín, L. Urfels, M. Primet, E. Tena, *Catal. Today* **2003**, *83*, 45–57.
- [34] R. Burch, F. J. Urbano, P. Loader, *Appl. Catal., A* **1995**, *123*, 173–184.
- [35] M. Alyani, K. J. Smith, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**.
- [36] D. Ciuparu, *Catal. Today* **2002**, *77*, 167–179.

- [37] D. Ciuparu, F. Bozon-Verduraz, L. D. Pfefferle, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3434–3442.
- [38] D. Ciuparu, E. Perkins, L. D. Pfefferle, *Appl. Catal., A* **2004**, *263*, 145–153.
- [39] S. Colussi, A. Trovarelli, G. Groppi, J. Llorca, *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 1263–1266.
- [40] M. Cargnello, J. J. Delgado Jaen, J. C. Hernandez Garrido, K. Bakhmutsky, T. Montini, J. J. Calvino Gamez, R. J. Gorte, P. Fornasiero, *Science* **2012**, *337*, 713–717.
- [41] J. Lampert, M. Kazi, R. Farrauto, *Appl. Catal., B* **1997**, *14*, 211–223.
- [42] D. L. Mowery, M. S. Graboski, T. R. Ohno, R. L. McCormick, *Appl. Catal., B* **1999**, *21*, 157–169.
- [43] A. M. Venezia, G. Di Carlo, G. Pantaleo, L. F. Liotta, G. Melaet, N. Kruse, *Appl. Catal., B* **2009**, *88*, 430–437.
- [44] L. S. Escandon, S. Ordonez, A. Vega, F. V. Diez, *J. Hazard. Mater.* **2008**, *153*, 742–750.
- [45] K. Narui, H. Yata, K. Furuta, A. Nishida, Y. Kohtoku, T. Matsuzaki, *Appl. Catal., A* **1999**, *179*, 165–173.
- [46] a) A. Ersson, H. Kušar, R. Carroni, T. Griffin, S. Järås, *Catal. Today* **2003**, *83*, 265–277; b) Y. Ozawa, Y. Tochihara, A. Watanabe, M. Nagai, S. Omi, *Appl. Catal., A* **2004**, *259*, 1–7.
- [47] G. Lapisardi, L. Urfels, P. Gélin, M. Primet, A. Kaddouri, E. Garbowski, S. Toppi, E. Tena, *Catal. Today* **2006**, *117*, 564–568.
- [48] P. Castellazzi, G. Groppi, P. Forzatti, *Appl. Catal., B* **2010**, *95*, 303–311.
- [49] K. Persson, A. Ersson, K. Jansson, J. Fierro, S. Jaras, *J. Catal.* **2006**, *243*, 14–24.
- [50] G. Corro, C. Cano, J. Fierro, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *315*, 35–42.
- [51] E. Marceau, X. Carrier, M. Che, O. Clause, C. Marcilly in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**.
- [52] I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of modern catalysis and kinetics*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [53] a) D. Herein in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**; b) W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2007**; c) L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung. Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, 2. Aufl., Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, **2009**.

- [54] G. Bergeret, P. Gallezot in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**.
- [55] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [56] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*.
- [57] A. V. Neimark, K. S. W. Sing, M. Thommes in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**.
- [58] a) A. K. Datye, P. L. Hansen, S. Helvig in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**; b) J. Thomas, T. Gemming, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie. Eine Einführung für den Praktiker*, Springer, Wien u.a., **2013**.
- [59] P. Larkin, *Infrared and Raman spectroscopy. Principles and spectral interpretation*, 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam, Boston, **2011**.
- [60] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie. Eine Einführung*, 4. Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2003**.
- [61] W. Kleist, J.-D. Grunwaldt in *Modern Applications of High Throughput R&D in Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: A. Hagemeyer, A. Volpe), Bentham Science Publishers, **2014**.
- [62] C. Karakaya, O. Deutschmann, *Appl. Catal., A* **2012**, *445-446*, 221–230.
- [63] a) C. Hauck, S. Tischer, L. Maier, O. Deutschmann, *Can. J. Chem. Eng.* **2014**, *92*, 1587–1596; b) D. Chan, A. Gremminger, O. Deutschmann, *Top. Catal.* **2013**, *56*, 293–297.
- [64] T. Tanabe, Y. Nagai, T. Hirabayashi, N. Takagi, K. Dohmae, N. Takahashi, S. Matsumoto, H. Shinjoh, J. N. Kondo, J. C. Schouten et al., *Appl. Catal., A* **2009**, *370*, 108–113.
- [65] F. Arosio, S. Colussi, G. Groppi, A. Trovarelli, *Catal. Today* **2006**, *117*, 569–576.
- [66] A. Baylet, P. Marecot, D. Duprez, P. Castellazzi, G. Groppi, P. Forzatti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 4607–4613.
- [67] P. Castellazzi, G. Groppi, P. Forzatti, A. Baylet, P. Marécot, D. Duprez, *Catal. Today* **2010**, *155*, 18–26.
- [68] W. R. Schwartz, D. Ciuparu, L. D. Pfefferle, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 8587–8593.

- [69] D. Ciuparu, N. Katsikis, L. Pfefferle, *Appl. Catal., A* **2001**, 216, 209–215.
- [70] S. Colussi, A. Gayen, M. Farnesi Camellone, M. Boaro, J. Llorca, S. Fabris, A. Trovarelli, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, 48, 8481–8484.
- [71] Y. Cao, R. Ran, X. Wu, B. Zhao, J. Wan, D. Weng, *Appl. Catal., A* **2013**, 457, 52–61.
- [72] J. Wan, R. Ran, X. Wu, Y. Cao, M. Li, D. Weng, K. Huang, *Catal. Today* **2015**, 253, 51–56.
- [73] A. T. Gremminger, Pereira de Carvalho, Hudson Wallace, R. Popescu, J.-D. Grunwaldt, O. Deutschmann, *Catal. Today* **2015**, 258, 470–480.
- [74] Y. Nagai, K. Dohmae, Y. Ikeda, N. Takagi, T. Tanabe, N. Hara, G. Guilera, S. Pascarelli, M. A. Newton, O. Kuno et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 9303–9306.
- [75] J.-D. Grunwaldt, M. Caravati, S. Hannemann, A. Baiker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 3037–3047.
- [76] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin u.a., **2007**.
- [77] J.-D. Grunwaldt, M. Maciejewski, A. Baiker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 1481–1488.
- [78] J.-D. Grunwaldt, N. van Vegten, A. Baiker, *Chem. Commun.* **2007**, 4635–4637.
- [79] a) R. Burch, *Catal. Today* **1997**, 35, 27–36; b) D. Roth, P. Gélin, M. Primet, E. Tena, *Appl. Catal., A* **2000**, 203, 37–45.
- [80] M. Öcal, R. Oukaci, G. Marcelin, B. W.-L. Jang, J. J. Spivey, *Catal. Today* **2000**, 59, 205–217.
- [81] P. Hurtado, S. Ordonez, H. Sastre, F. Diez, *Appl. Catal., B* **2004**, 47, 85–93.
- [82] X. Zi, L. Liu, B. Xue, H. Dai, H. He, *Catal. Today* **2011**, 175, 223–230.
- [83] T. Kolli, M. Huuhtanen, A. Hallikainen, K. Kallinen, R. L. Keiski, *Catal. Lett.* **2009**, 127, 49–54.
- [84] M. Honkanen, M. Kärkkäinen, T. Kolli, O. Heikkinen, V. Viitanen, L. Zeng, H. Jiang, K. Kallinen, M. Huuhtanen, R. L. Keiski et al., *Appl. Catal., B* **2016**, 182, 439–448.
- [85] F. Arosio, S. Colussi, A. Trovarelli, G. Groppi, *Appl. Catal., B* **2008**, 80, 335–342.
- [86] J.-Y. Luo, D. Kisinger, A. Abedi, W. S. Epling, *Appl. Catal., A* **2010**, 383, 182–191.
- [87] Y. Xi, N. Ottinger, Z. G. Liu in *SAE Technical Paper Series*, SAE International, Warrendale, **2016**.

- [88] O. Saur, M. Bensitel, A. M. Saad, J. C. Lavalley, C. P. Tripp, B. A. Morrow, *J. Catal.* **1986**, *99*, 104–110.
- [89] M.-Y. Kim, E. A. Kyriakidou, J.-S. Choi, T. J. Toops, A. J. Binder, C. Thomas, J. E. Parks, V. Schwartz, J. Chen, D. K. Hensley, *Appl. Catal., B* **2016**, *187*, 181–194.
- [90] M. Waqif, P. Bazin, O. Saur, J. C. Lavalley, G. Blanchard, O. Touret, *Appl. Catal., B* **1997**, *11*, 193–205.
- [91] A. Guliaeff, K. Wanning, F. Klose, G. Maletz, A. Tissler in *SAE Technical Paper Series*, SAE International, Warrendale, **2013**.

Danksagung

Mein Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank geht an

- Herrn Prof. Dr. Olaf Deutschmann und Herrn Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt für die Möglichkeit, diese Masterarbeit in ihren Arbeitskreisen beziehungsweise im Abgaszentrum Karlsruhe durchführen zu dürfen, sowie für die wissenschaftliche Betreuung während der Bearbeitungszeit dieser Masterarbeit.
- Andreas Gremminger für die spannende und interessante Aufgabenstellung, die hervorragende und engagierte Betreuung sowie die vielen produktiven Diskussionen.
- Dr. Maria Casapu für die Unterstützung bei wissenschaftlichen Fragestellungen.
- Angela Beilmann für die Durchführung der BET-Messungen sowie die Unterstützung bei den roboterkontrollierten Katalysatorpräparationen.
- Sven Lichtenberg für die Unterstützung bei technischen Fragestellungen, Umbauten der Versuchsanlage und für die stetige Verbesserung der Kontrollsoftware.
- Marc-André Serrer für die Durchführung von XRD-Messungen am KIT Campus Nord.
- Matthias Stehle für die Unterstützung bei der Durchführung der Raman-Spektroskopie.

Natürlich möchte ich mich auch bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitskreise für die ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre bedanken.

Darüber hinaus danke ich der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e. V. (FVV) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des CORNET-Projektes „Near to zero emissions for non-road mobile machinery 2020“ („Methan katalytisch II“). Johnson Matthey sowie Clariant, Interkat und Emitec danke ich für die Bereitstellung der Industriekatalysatoren 1 und 2.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) möchte ich für die Bewilligung des DFG-Antrages INST 121384/16-1 (High-Output Catalyst Development Platform), der die roboterkontrollierte Synthese mittels Trockenimprägnierung ermöglichte, sowie für die Bewilligung des DFG-Antrags INST 121384/73-1 danken, der die Beschaffung und Nutzung eines Raman-Spektrometers für *in situ*-Studien im Rahmen der Katalyse ermöglichte.

Anhang

A Raman-Spektren der Modellkatalysatoren

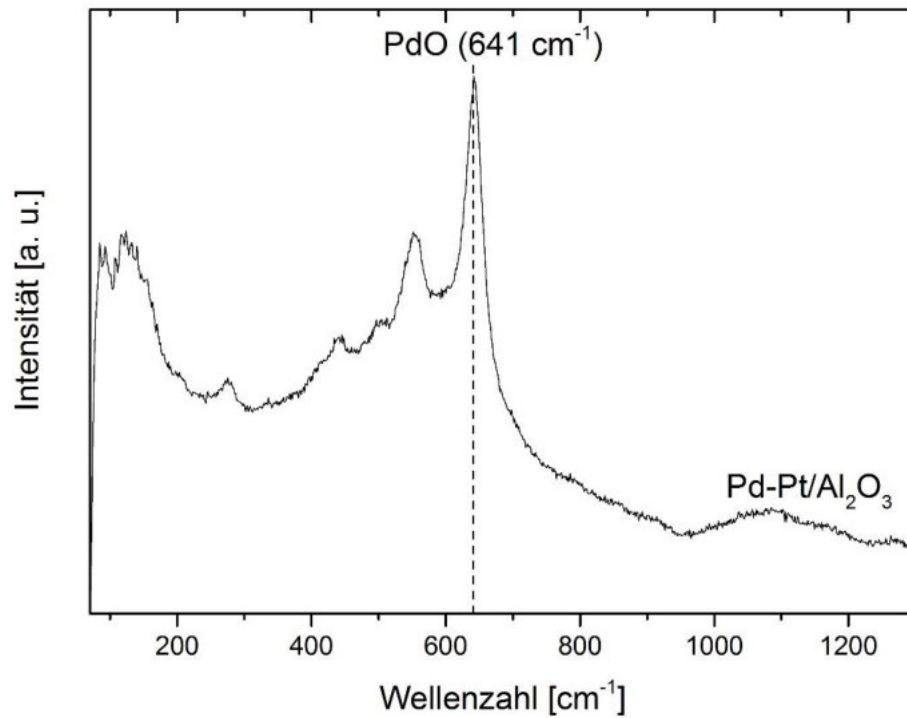


Abbildung 57: Raman-Spektrum von 2,4 w.-% Pd-Pt/Al₂O₃; Wellenlänge Laser: 532 nm, 10 % Laserleistung, 20 Sekunden Messzeit, 50-fache Vergrößerung, 5 Spektren akkumuliert.

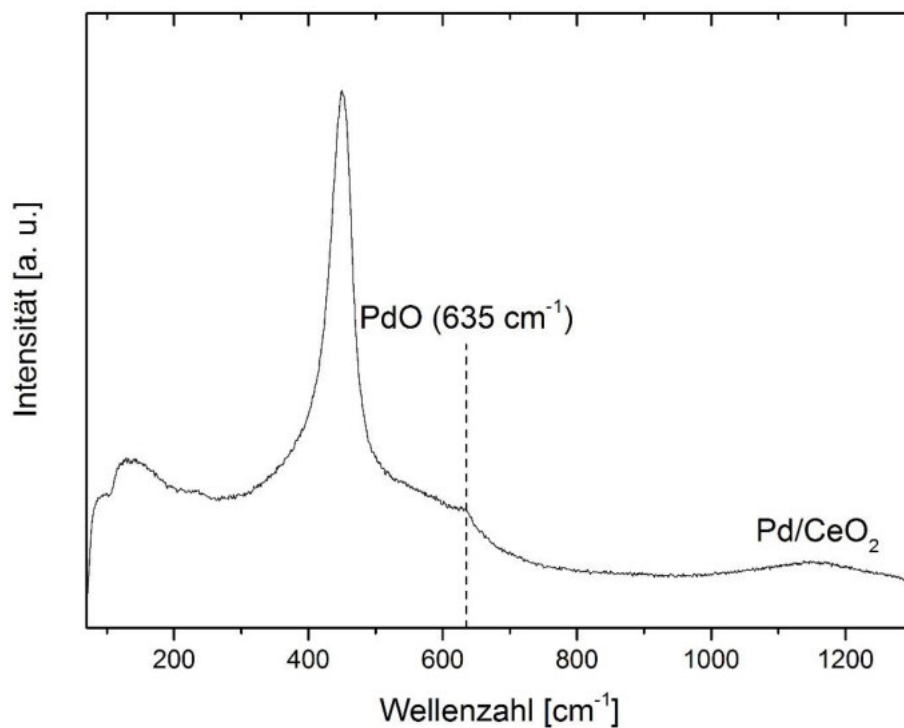


Abbildung 58: Raman-Spektrum von 2,4 w.-% Pd/CeO₂; Wellenlänge Laser: 532 nm, 10 % Laserleistung, 1 Sekunde Messzeit, 50-fache Vergrößerung, 5 Spektren akkumuliert.

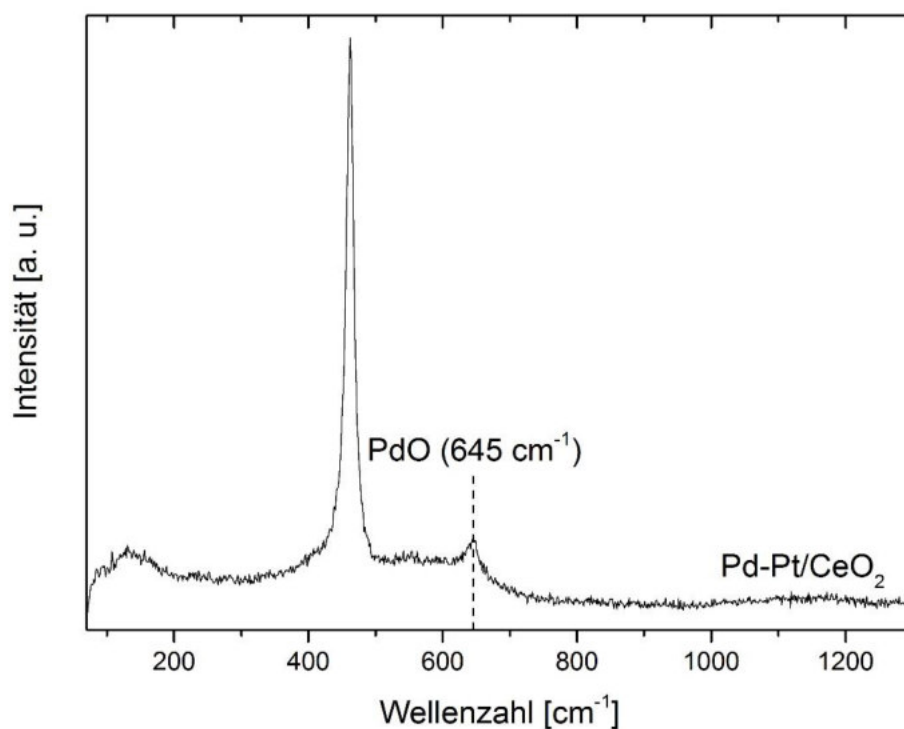


Abbildung 59: Raman-Spektrum von 2,4 w.-% Pd-Pt/CeO₂; Wellenlänge Laser: 532 nm, 10 % Laserleistung, 1 Sekunde Messzeit, 50-fache Vergrößerung, 5 Spektren akkumuliert.

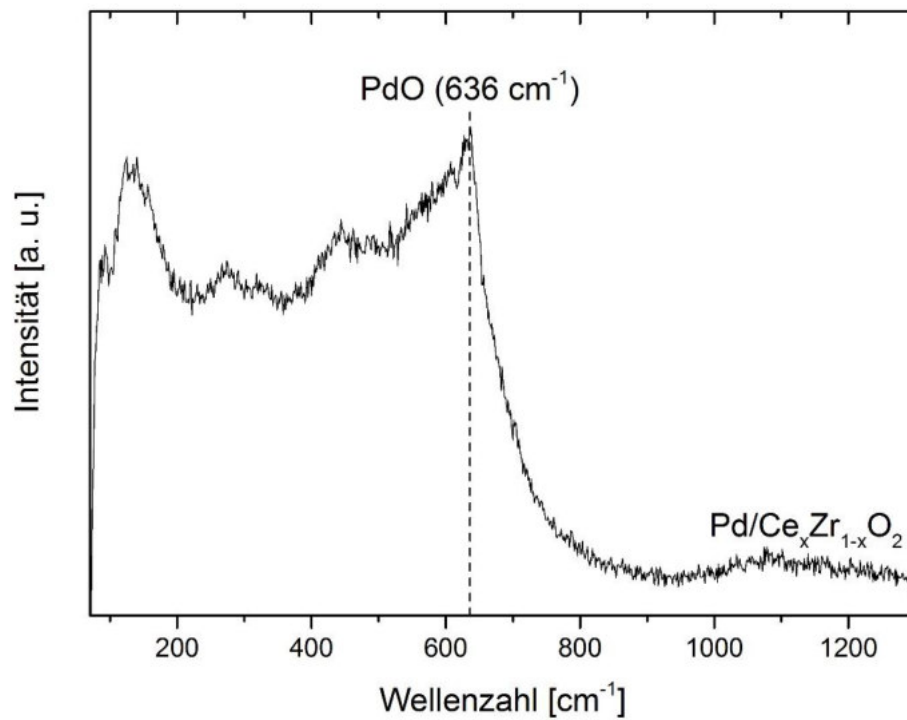


Abbildung 60: Raman-Spektrum von 2,4 w.-% Pd-Ce_xZr_{1-x}O₂; Wellenlänge Laser: 532 nm, 10 % Laserleistung, 1 Sekunde Messzeit, 50-fache Vergrößerung, 5 Spektren akkumuliert.

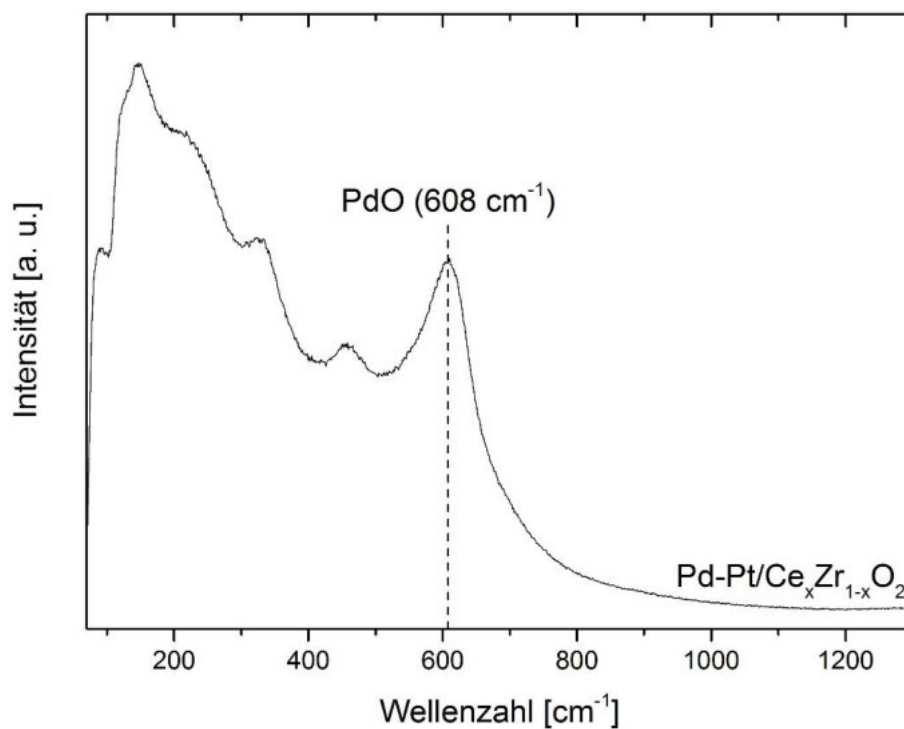


Abbildung 61: Raman-Spektrum von 2,4 w.-% Pd-Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂; Wellenlänge Laser: 532 nm, 10 % Laserleistung, 1 Sekunde Messzeit, 50-fache Vergrößerung, 5 Spektren akkumuliert.

B Ergebnisse der Aktivitätstests im vorreduzierten Zustand

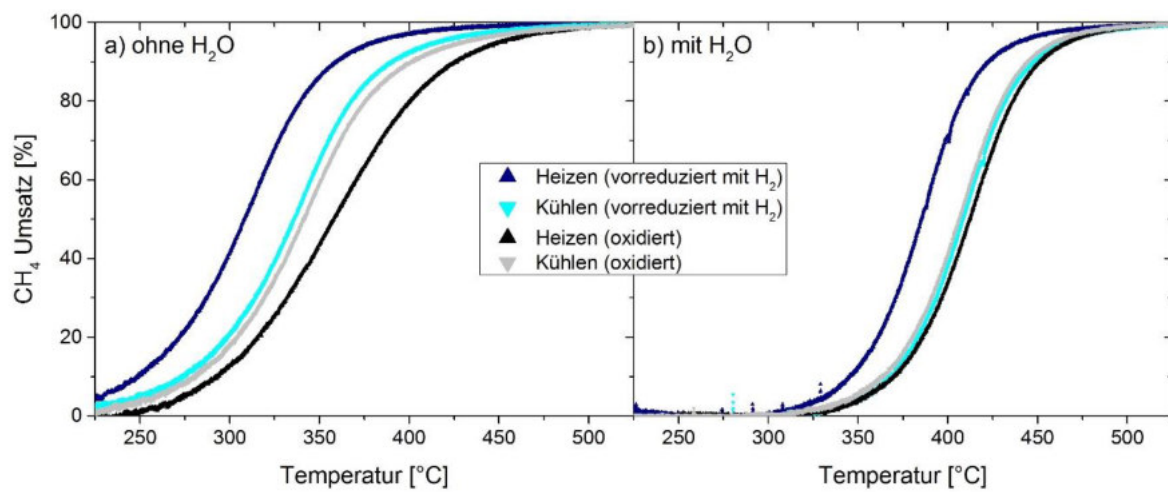


Abbildung 62: Light-off Kurven für Pd/CeO_2 (H); a) GHSV = $30'000 \text{ h}^{-1}$, Reaktionsgasmischung 3200 ppm CH_4 , 10 % O_2 in N_2 ; b) GHSV = $30'000 \text{ h}^{-1}$, Reaktionsgasmischung 3200 ppm CH_4 , 12 % H_2O , 10 % O_2 in N_2 .

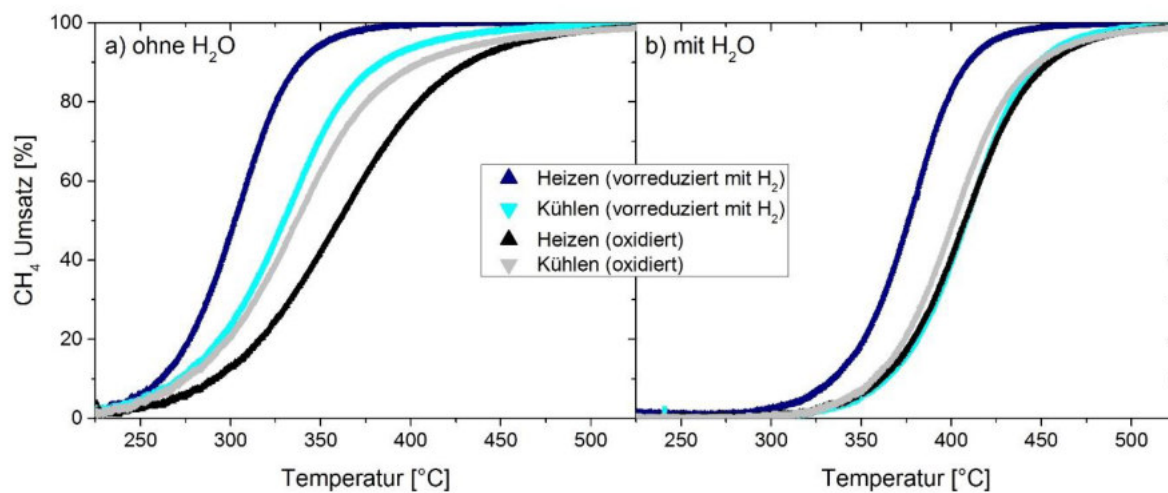


Abbildung 63: Light-off Kurven für Pd-Pt/CeO_2 ; a) GHSV = $30'000 \text{ h}^{-1}$, Reaktionsgasmischung 3200 ppm CH_4 , 10 % O_2 in N_2 ; b) GHSV = $30'000 \text{ h}^{-1}$, Reaktionsgasmischung 3200 ppm CH_4 , 12 % H_2O , 10 % O_2 in N_2 .

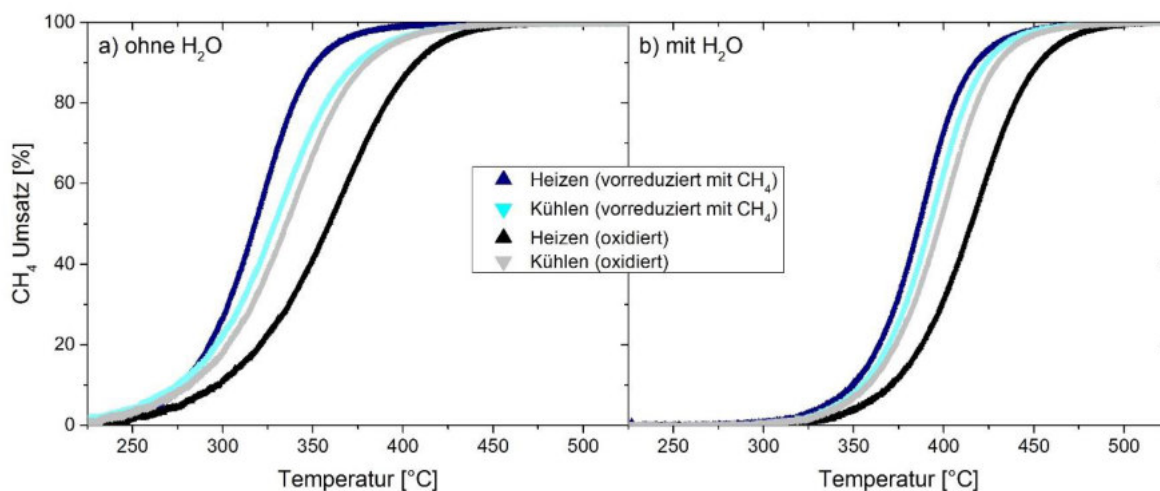


Abbildung 64: Light-off Kurven für Pd/CeO_xZr_{1-x}O₂; a) GHSV = 30'000 h⁻¹, Reaktionsgasgemisch 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ in N₂; b) GHSV = 30'000 h⁻¹, Reaktionsgasgemisch 3200 ppm CH₄, 12 % H₂O, 10 % O₂ in N₂.

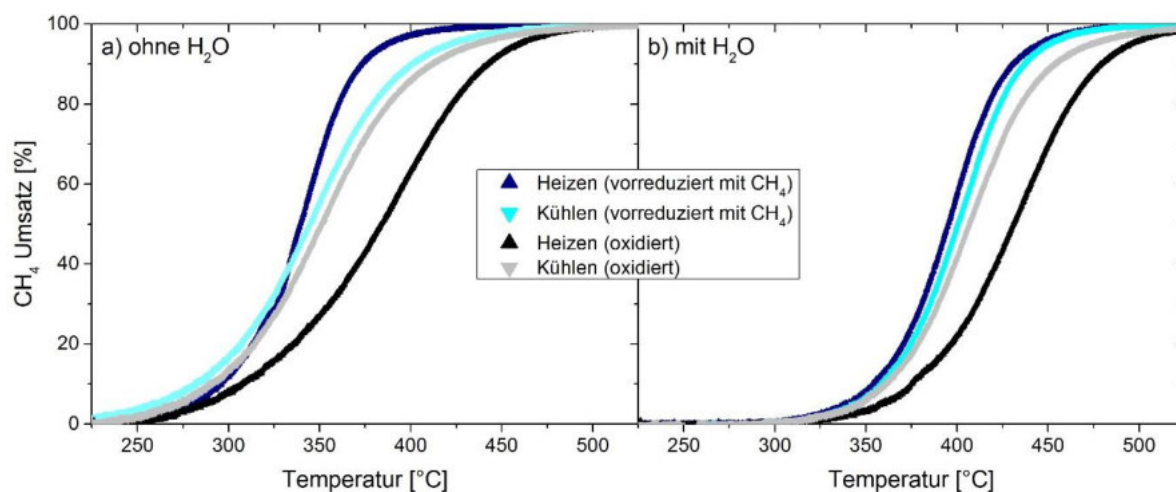


Abbildung 65: Light-off Kurven für Pd-Pt/CeO_xZr_{1-x}O₂; a) GHSV = 30'000 h⁻¹, Reaktionsgasgemisch 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ in N₂; b) GHSV = 30'000 h⁻¹, Reaktionsgasgemisch 3200 ppm CH₄, 12 % H₂O, 10 % O₂ in N₂.

C Ergebnisse der Light-off Tests im synthetischen Abgas

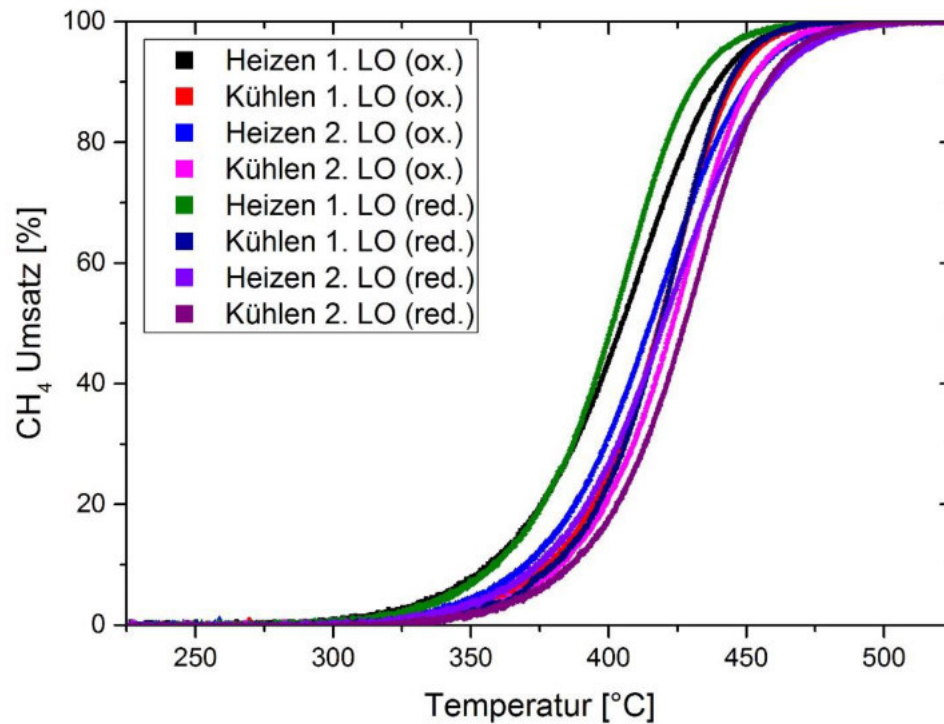


Abbildung 66: Realabgastest mit Pd-Pt/Al₂O₃; GHSV = 30'000 h⁻¹, 3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 12 % H₂O, 120 ppm NO, 30 ppm NO₂, 500 ppm CO, 200 ppm C₃H₆ in N₂, jeweils im oxidierten (ox.) und mit CH₄ bei 400 °C für 30 min vorreduzierten (red.) Zustand.

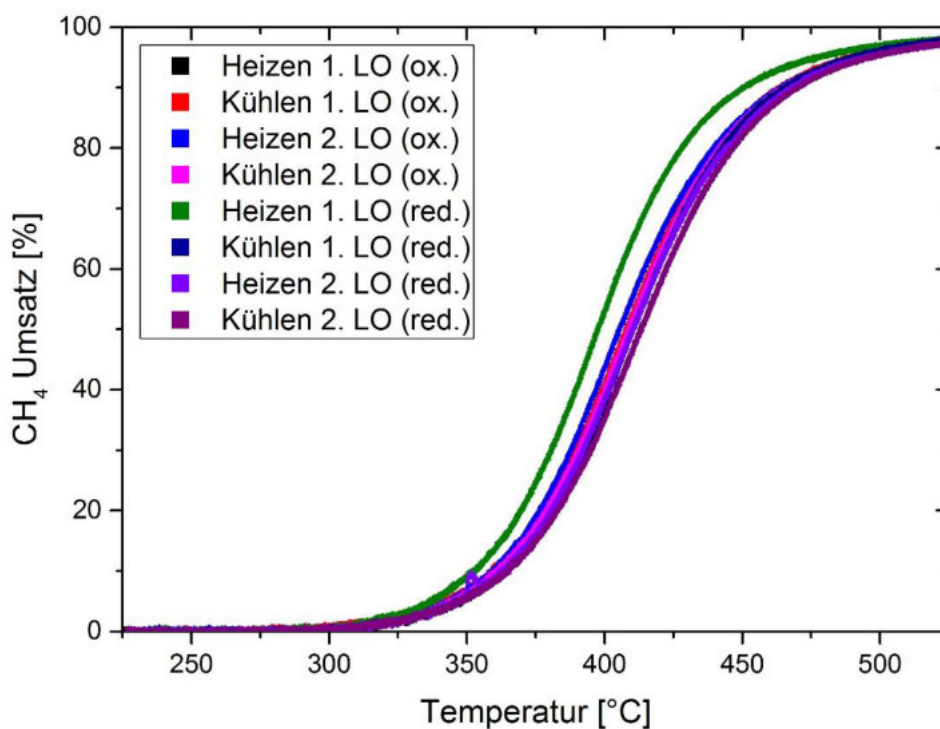


Abbildung 67: Realabgastest mit Pd/CeO₂; GHSV = 30'000 h⁻¹, 3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 12 % H₂O, 120 ppm NO, 30 ppm NO₂, 500 ppm CO, 200 ppm C₃H₆ in N₂, jeweils im oxidierten (ox.) und mit CH₄ bei 400 °C für 30 min vorreduzierten (red.) Zustand.

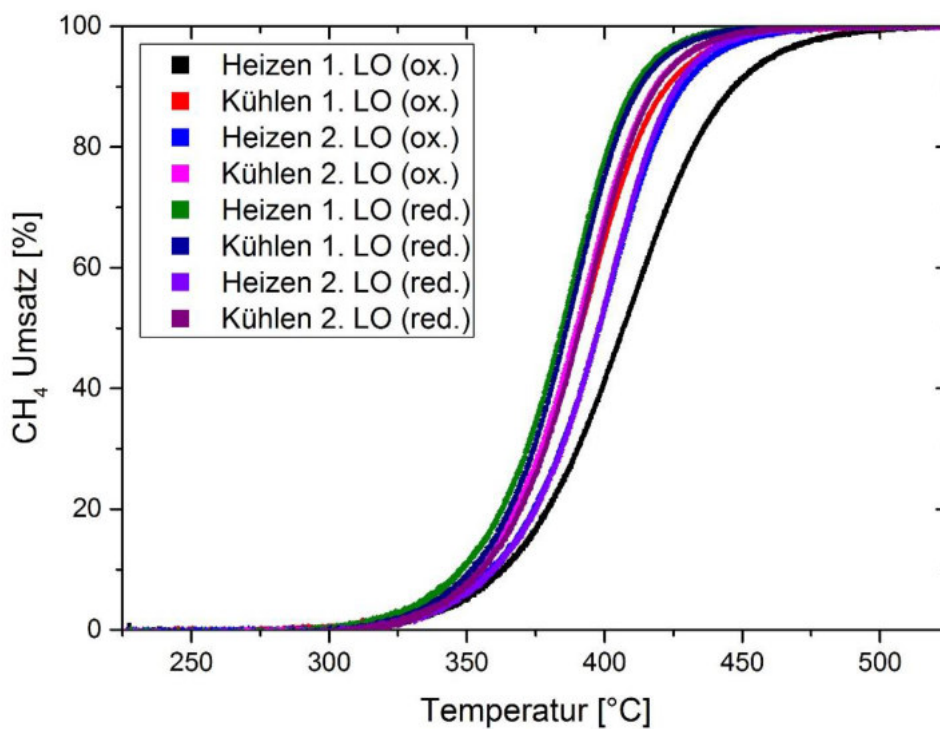


Abbildung 68: Realabgastest mit Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂; GHSV = 30'000 h⁻¹, 3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 12 % H₂O, 120 ppm NO, 30 ppm NO₂, 500 ppm CO, 200 ppm C₃H₆ in N₂, jeweils im oxidierten (ox.) und mit CH₄ bei 400 °C für 30 min vorreduzierten (red.) Zustand.

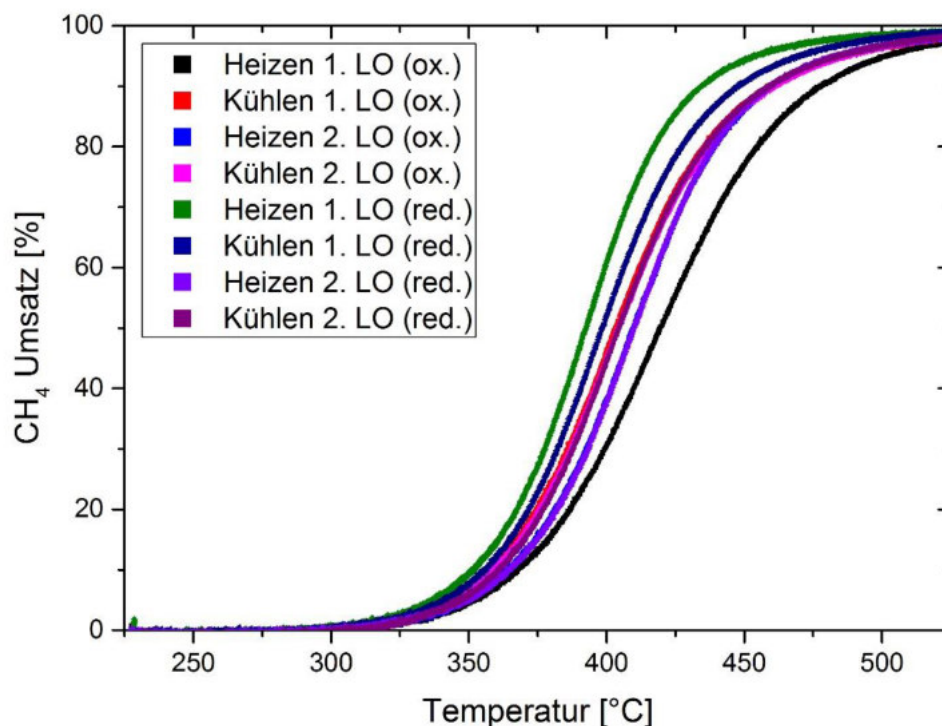


Abbildung 69: Realabgastest mit Pd-Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂; GHSV = 30'000 h⁻¹, 3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 12 % H₂O, 120 ppm NO, 30 ppm NO₂, 500 ppm CO, 200 ppm C₃H₆ in N₂, jeweils im oxidierten (ox.) und mit CH₄ bei 400 °C für 30 min vorreduzierten (red.) Zustand.

D Langzeitalterungstestergebnisse und Raman-Spektren der Modellkatalysatoren

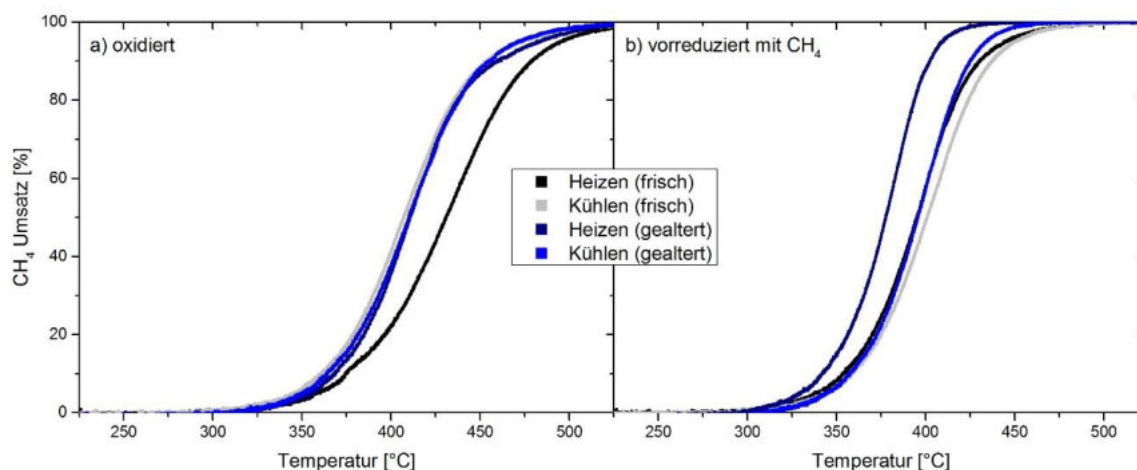


Abbildung 70: Light-off Kurven für Pd-Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ im frischen und gealterten Zustand; a) Aktivitätstest im oxidierten Zustand, b) Aktivitätstest im für 30 min bei 400 °C mit CH₄ vorreduzierten Zustand; GHSV = 30'000 h⁻¹, 3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 12 % H₂O in N₂.

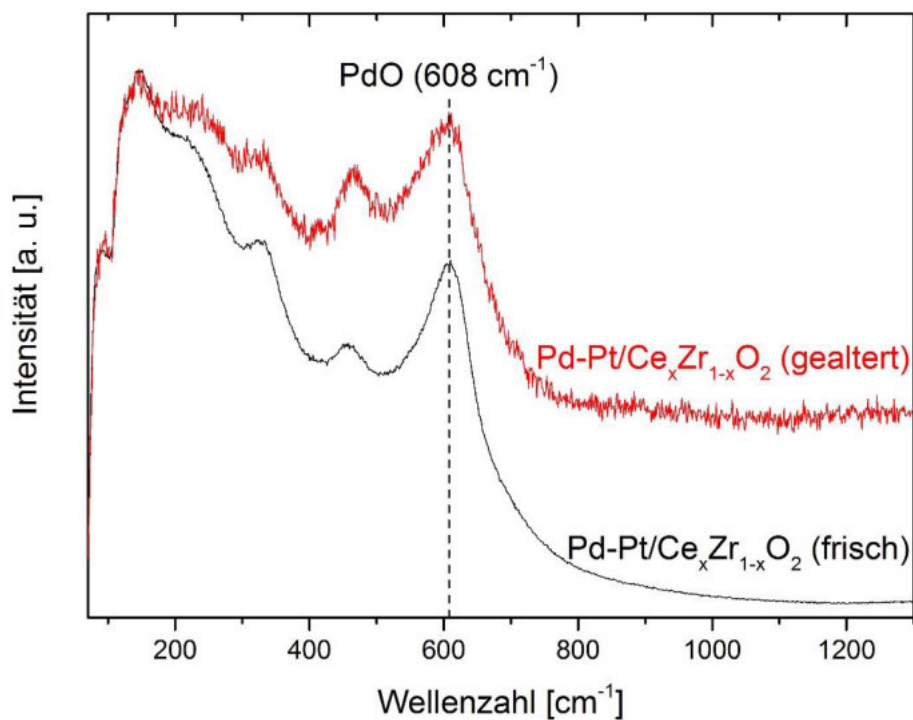


Abbildung 71: Raman-Spektrum von 2,4 w.-% Pd-Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ im frischen und 70 Stunden lang mit H₂O und CH₄ gealterten Zustand; Wellenlänge Laser: 532 nm, 10 % Laserleistung, 1 Sekunde Messzeit, 50-fache Vergrößerung, 5 Spektren akkumuliert.

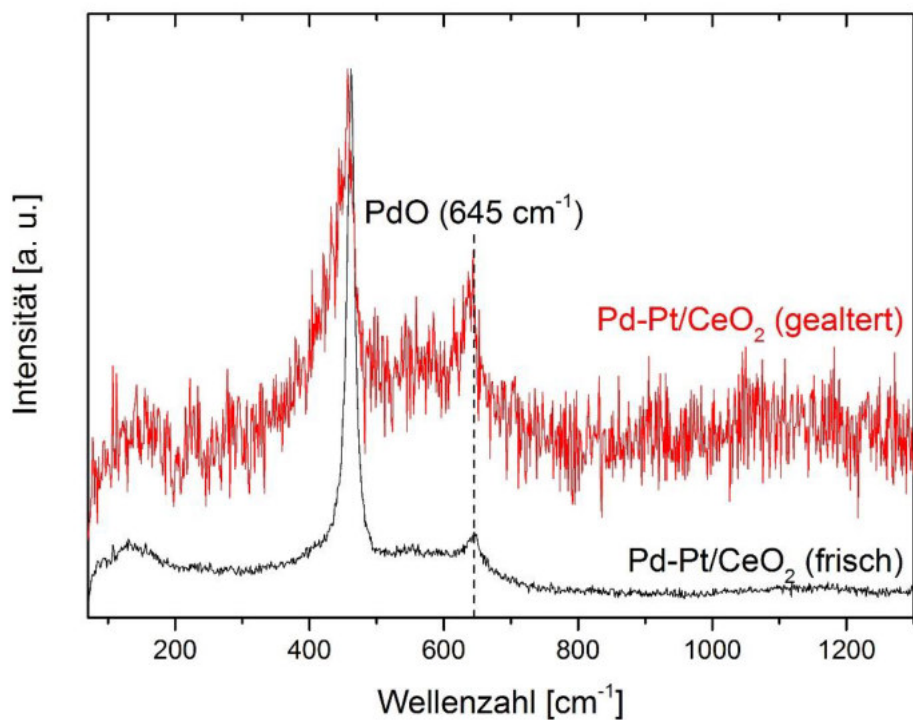


Abbildung 72: Raman-Spektrum von 2,4 w.-% Pd-Pt/CeO₂ im frischen und 70 Stunden lang mit H₂O und CH₄ gealterten Zustand; Wellenlänge Laser: 532 nm, 10 % Laserleistung, 1 Sekunde Messzeit, 50-fache Vergrößerung, 5 Spektren akkumuliert.