



Masterarbeit

**Experimentelle Untersuchungen an Oxidationskatalysatoren
zur Abgasnachbehandlung**

Vorgelegt von
Mario Eck

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (ITCP)
der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Erstgutachter: Prof. Dr. Olaf Deutschmann
Betreuer: Patrick Lott, M. Sc.

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 05.03.2018

Mario Eck

Inhalt

Erklärung	i
Inhalt	iii
Abkürzungsverzeichnis	v
Kurzfassung	vii
Abstract	ix
1. Einleitung	1
1.1 Hintergrund	1
1.2 Motivation und Zielsetzung	4
2. Grundlagen	5
2.1 Totaloxidation von Methan	5
2.2 Trägermaterial	7
2.3 Deaktivierungsprozesse	9
2.4 Charakterisierungsmethoden	13
2.4.1 Röntgendiffraktion	13
2.4.2 Raman-Spektroskopie	14
2.4.3 Infrarotspektroskopie (Gasanalytik)	14
2.4.4 Transmissionselektronenmikroskopie	15
3. Experimententeil	17
3.1 Experimenteller Aufbau	17
3.2 Synthese der Katalysatoren	20
3.3 Charakterisierungsmethoden	22
3.3.1 N ₂ -Physisorption	22
3.3.2 CO-Chemisorption	22
3.3.3 Röntgendiffraktion	23
3.3.4 Raman-Spektroskopie	23
3.3.5 Transmissionselektronenmikroskopie	24
3.4 Durchführung und Prozess der Aktivitätsmessungen	25
4. Ergebnisse und Diskussion	27
4.1 Aktivität in einfachen Reaktionsgasmischungen	27
4.2 Schwefelvergiftung der Katalysatoren	29
4.3 Katalysatoraktivität nach der Vergiftung	35
4.4 Temperaturprogrammierte Desorption und Reduktion	37
4.5 Charakterisierungen	43

4.6 Realitätsnahe Gaszusammenstellung.....	51
4.7 Regeneration der Systeme	54
4.8 Bildung unterschiedlicher Sulfate auf Pd-Pt/CeO ₂ -ZrO ₂	64
4.9 Kombination von Eigenschaften.....	68
5. Zusammenfassung und Ausblick	71
6. Danksagung.....	75
7. Literatur.....	77
8. Anhang	82
A Röntgendiffraktogramme weiterer Proben	82
B TEM Ergebnisse von Pd-Pt/CZ und Pd-Pt/Al ₂ O ₃	83
C Weitere Langzeitalterungstests.....	84

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CZ	Ce _x Zr _{1-x} O ₂ -Trägermaterial
DRIFT	Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (Diffuse Reflexions-Fourier-Transformationsinfrarotspektroskopie)
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
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)
NSC	NO _x -Speicherkatalysator
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TS	Transition state (Übergangszustand)
XAS	X-ray absorption spectroscopy (Röntgenabsorptionsspektroskopie)
XRD	X-ray diffraction (Röntgendiffraktion)

Formelzeichen	Bedeutung	Einheit
d_p	Partikeldurchmesser	m
D	Dispersion	%
T_{50}	Temperatur, bei der 50 % des Eduktes umgesetzt werden	°C
V	Volumen	m^3
w. %	Gewichtsprozent	%

Kurzfassung

Der Einsatz von Erdgas für Verbrennungsmotoren kann aufgrund der effizienten Verbrennung deren CO₂-Emissionen signifikant senken und so zum Klimaschutz beitragen. Aufgrund von unvollständiger Verbrennung können jedoch geringe Mengen an Methan, dem Hauptbestandteil von Erdgas, im Abgas enthalten sein. Da Methan einen weitaus stärkeren Treibhausgasereffekt als CO₂ hat, kommt der katalytischen Totaloxidation von Methan eine bedeutende Rolle zur Erfüllung der immer geringer werdenden Abgasgrenzwerte zu. Im wissenschaftlichen Fokus zur Umsetzung stabiler Kohlenwasserstoffe stehen aufgrund ihrer herausragenden Aktivität Katalysatoren auf Palladium- und Palladium-Platin-Basis. Weitere im Abgas befindliche Gase wie Wasserdampf und vor allem Spuren von Schwefelverbindungen – wie SO₂ – können derartige Katalysatoren jedoch nachhaltig vergiften und deaktivieren.

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde daher eine systematische Studie zur Schwefelvergiftung und Regeneration an den bimetallic Katalysatoren Pd-Pt/Al₂O₃ und Pd-Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ durchgeführt. Diese wurden mit SO₂ bei für Erdgasmotoren typischen Bedingungen im Labormaßstab gealtert, wobei zeitgleich der Einfluss von SO₂ auf den Umsatz verfolgt wurde. Light Off-Messungen im frischen und gealterten Zustand sowie eine temperaturprogrammierte Desorption unter verschiedenen Bedingungen vervollständigten das Experiment. Um die Vergiftung auch auf elementarer Ebene verstehen zu können, wurden die Katalysatoren zusätzlich mittels N₂-Physisorption, CO-Chemisorption, Raman-Spektroskopie, XRD und TEM charakterisiert. Nachdem ein tiefgehendes Verständnis über die Auswirkungen von SO₂ auf die beiden Katalysatorsysteme erworben wurde, konnten die Grundlagen zur Behebung des Problems geschaffen und Regenerationsstrategien getestet werden. Ein erster Ansatz hierzu war die Regeneration unter fetten Bedingungen, die für beide Katalysatorsysteme erfolgreich getestet wurden. Darüber hinaus wurde der Einfluss weiterer typischer Abgaskomponenten auf die Schwefelalterung herausgearbeitet. So ließ sich für Pd-Pt/Al₂O₃ eine Verbesserung in der Aktivität durch die Zugabe von NO_x erreichen, für Pd-Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ hingegen konnte unter dem Einfluss von NO_x kein positiver Effekt beobachtet werden. Darüber hinaus wurde ein Träger aus Aluminium-, Cer- und Zirkonoxid hergestellt, für den nach der Imprägnierung mit Edelmetallen durch die Kombination verschiedener Materialeigenschaften eine verbesserte Langzeitstabilität sowie ein erhöhtes Regenerationspotential angestrebt wurde.

Abstract

Natural gas is of great interest for the industry to balance their engines between power and less CO₂ exhaust. Nevertheless, there remains a low amount of unburnt gas in the form of methane, a strong greenhouse gas, which is emitted into the atmosphere. Due to tightening environmental legislation it is necessary to fully convert methane into less critical CO₂ and water. Therefore, the total oxidation of methane is of utmost importance from a scientific point of view. Palladium and Platinum catalysts turned out to be the most promising, however a major drawback is that these catalysts are significantly inhibited by water vapor and effectively poisoned by traces of sulfur in the exhaust gas stream.

To approach these problems, this master thesis aims to provide a set base of data, systematically built up for easier access. Thus, two catalysts, Pd-Pt/Al₂O₃ and Pd-Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂, were prepared and aged with SO₂ in a temperature range common for natural gas engines. The aging was studied on stream using IR and moreover Light Off tests and a temperature programmed desorption were performed. To understand the process of aging, the experiments were supported by characterization techniques such as N₂-physisorption, CO-chemisorption, Raman spectroscopy, XRD and TEM. Evaluating the data provided a broad knowledge base concerning SO₂ poisoning that can be used for derivation of regeneration strategies.

A first approach was a knowledge-based regeneration of both catalysts under rich conditions. After achieving successful regeneration, further tests were done to investigate the influence of NO_x on the deactivation process. Results show that Pd-Pt/Al₂O₃ underwent an improvement with NO_x in the gas stream. However, Pd-Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ was not significantly influenced by NO_x. Further regeneration tests as before were performed with NO_x in the gas feed. Pd-Pt/Al₂O₃ still showed its improvement as seen in the normal aging tests with NO_x. Albeit, Pd-Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ could not achieve regeneration as before without NO_x. Another attempt to solve the poisoning problem was improving the support of the catalyst systems. Therefore, a support containing Aluminum, Cerium and Zirconium oxide was prepared. Thus, the properties of the tested support systems could be combined and a potential improvement to regain activity after poisoning was shown.

1. Einleitung

1.1 Hintergrund

Ob Reisen, Gütertransport, oder einfach nur Mobilität besitzen – Kraftfahrzeuge sind seit über einem Jahrhundert nicht mehr aus unserem Alltag weg zu denken. Mit einer stetig wachsenden Weltbevölkerung ist auch der Bedarf an Kraftfahrzeugen längst nicht gedeckt, sodass der Bestand an Kraftfahrzeugen weltweit kontinuierlich wächst (siehe Abb. 1.1); mit ihm steigt jedoch auch die Menge an Abgasen, welches in die Umwelt freigegeben wird. Diese Problematik tritt jedoch nicht nur im Automobilsektor auf, sondern gilt ebenso für den Schiffsverkehr, die Landwirtschaft, oder die Nutzung von Baumaschinerie. Eine Umstellung auf emissionsfreie Fahrzeuge ist nach aktuellem Stand der Technik noch nicht vollständig möglich, sodass auch die moderne Gesellschaft nach wie vor auf die bislang unerreichte Leistung des Verbrennungsmotors angewiesen ist.

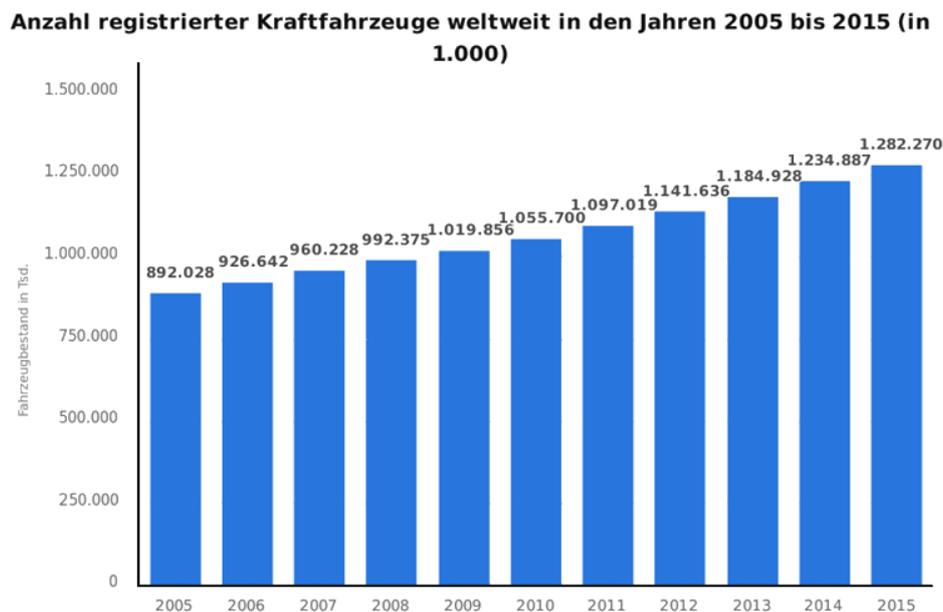


Abbildung 1.1: Infografik zum Bestand der Kraftfahrzeuge weltweit und deren Anstieg zwischen den Jahren 2005 und 2015. ^[1]

Aufgrund der immer strenger werdenden Emissionsregulationen^[2] müssen jedoch mittelfristig Alternativen gefunden werden. In den letzten Jahren zeichnete sich insbesondere Erdgas mit seinem enormen Potential in Wirtschaft, Umwelt und Effizienz als mögliche Lösung ab. Die

Nutzung von Erdgas in Magerverbrennungsmotoren kann bereits bei momentanem Stand der Technik zu einem ausgeglicheneren CO₂ Haushalt beitragen. Zudem ist Erdgas eine reichlich vorkommende Ressource mit einem weltweiten Vorrat von über 190 Billionen Kubikmetern.^[3] Einem weit verbreiteten Einsatz von Erdgas steht jedoch nicht der CO₂-Ausstoß entgegen, sondern die Menge an unverbranntem Methan, welches sich im Abgas von mit Erdgas betriebenen Motoren befindet. Mit einem kinetischen Durchmesser von 3,8 Å und dem höchsten Verhältnis von H zu C unter den Kohlenwasserstoffen, bildet Methan mit 85 – 95 % den Hauptbestandteil von Erdgas und ist, im Gegensatz zu CO₂, ein 20 - 25-mal stärkeres Treibhausgas.^[2] Damit Erdgas eingesetzt werden kann, muss folglich dafür gesorgt werden, dass das Methan vollständig – gegebenenfalls katalytisch – umgesetzt wird.

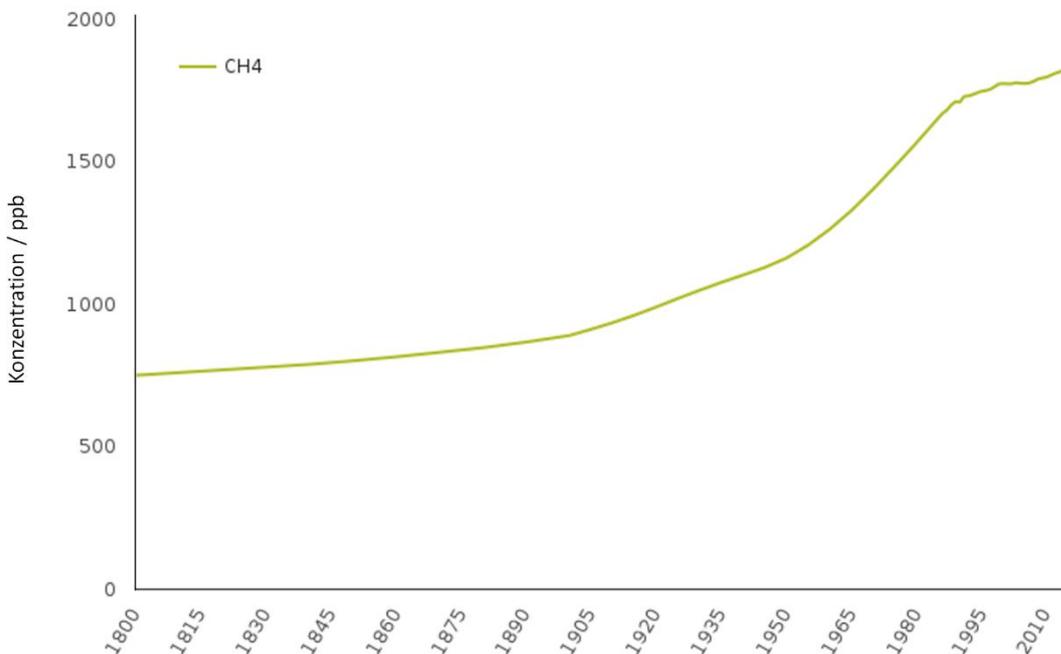


Abbildung 1.2: Infografik über den Anstieg von Methan in der Atmosphäre seit Beginn des 19. Jahrhunderts.^[4]

Wie Abbildung 1.2 zeigt, stieg der Methangehalt in der Atmosphäre in den vergangenen Jahrzehnten kontinuierlich an. Obwohl der Anstieg in den letzten 30 Jahren geringer wurde, ist es aus Gründen des Umweltschutzes notwendig diesen gänzlich zu unterdrücken. Daher ist die Verfügbarkeit eines Katalysators essentiell, der unter den Betriebsbedingungen eines Magerverbrennungsmotors eine möglichst effiziente Umsetzung des Abgases ermöglicht.

In vielen Jahren intensiver Forschung kristallisierte sich Palladium als der am besten geeignete Katalysator heraus. Palladium zeichnet sich zwar durch die initial höchste Katalysatoraktivität aus, ist jedoch während der Umsetzung von Methan den in einem Erdgasverbrennungsmotor erzeugten Abgasen ausgesetzt, die auf den Katalysator einwirken und diesen erheblich beeinflussen können. Zu diesen Bedingungen zählen die geringe Temperatur des Abgases von unter 500 – 550 °C, die Anwesenheit von SO_x (≈ 1 ppm) und NO_x, sowie große Mengen an Wasser (10 – 15 %) und Sauerstoff.^[5] Obwohl Palladium-basierte Katalysatoren in der Literatur bereits ausgiebig diskutiert wurden, sind noch nicht alle Deaktivierungsprozesse abschließend untersucht.

1.2 Motivation und Zielsetzung

Die Forschung zur vollständigen Umsetzung von Methan in Verbrennungsmotoren ist nach jahrelangen Arbeiten noch immer nicht abgeschlossen. Palladium ist zwar der am besten geeignete Katalysator, wenn an sich nur Methan umgesetzt werden müsste. Wie bereits erwähnt steht die Umsetzung im Abgas von Verbrennungsmotoren aber vor weiteren Reaktionsbedingungen und Problemen. Diese müssen durch Modifikationen des Katalysators auf atomarer Ebene angegangen werden.^[2] Solche Modifikationen liegen z.B. in Edelmetallkombinationen oder der Variation des Trägermaterials. Der Träger, auch Support genannt, kann einen großen Einfluss auf Stabilität und Aktivität haben. Dabei kann er auch helfen den Katalysator vor Vergiftung und Alterung zu schützen. Gerade durch die Anwesenheit von Schwefelverbindungen im Abgas kann der Katalysator nachhaltig negativ beeinflusst werden, was zur Verringerung der Aktivität bis hin zu totaler Inhibierung der katalytischen Totaloxidation von Methan führt. Im Rahmen dieser Masterarbeit soll mit unterschiedlichen Experimenten an bimetallischen Pd-Pt-Katalysatoren systematisch aufgeklärt werden, wie sich verschiedene Supportsysteme verhalten, wenn diese den Schwefelverbindungen während der Reaktion ausgesetzt sind. Dazu wurden Katalysatoren auf Basis verschiedener Trägermaterialien zunächst präpariert und anschließend umfassend charakterisiert und getestet. Weiterhin soll auch der Einfluss von anderen im Abgas enthaltenen Gasen gezeigt werden. Die erhaltenen Ergebnisse aus diesen Experimenten sollen dazu dienen, die Vorgänge während der Schwefelvergiftung zu verstehen und mögliche Gegenmaßnahmen zu entwickeln. Ziel dieser Arbeit ist daher auch die Durchführung und Auswertung von Regenerationsexperimenten für die Katalysatoren, die eine Basis für reale Anwendungen darstellen können.

2. Grundlagen

2.1 Totaloxidation von Methan

Methan (CH₄) soll mit Sauerstoff (O₂) zu Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Wasser umgesetzt werden. Die Umsetzung von CH₄ ist stark exotherm und verläuft nach Gleichung 2.1:



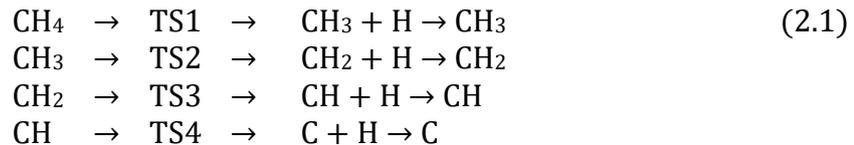
Das Methanmolekül ist ein symmetrischer und gesättigter Kohlenwasserstoff, in dem die Bindungsenergie zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff 416 kJ/mol beträgt.^[7] Dadurch wird das CH₄ stabilisiert und ist somit reaktionsträge. Unter zu Hilfenahme eines Katalysators ist es jedoch möglich CH₄ aus dem kontinuierlich fließenden Abgasstrom vollständig zu CO₂ und Wasser umzusetzen. Die Aktivierung einer C-H Bindung von Alkanen erfolgt vorzugsweise an einem einzelnen Oberflächenatom. Die Adsorptionsenergie von Alkanen ist gering, da sie keine freien Valenzelektronen besitzen und daher nur physisorbieren.^[8] Eine große Anzahl an verschiedenen Katalysatoren wurde dafür schon getestet. Allgemein gilt, dass CH₄ nah an die Oberfläche des Katalysators herankommen muss, damit die entsprechenden Valenzorbitale überlappen können. Nur so können Elektronen übertragen werden, welche die C-H Bindung schwächen. Die Repulsionsenergie wirkt dem entgegen, welche z.B. für Platin größer ist, als bei Palladium.^[8] Werden alle Faktoren mit einbezogen, ergeben sich daraus elementspezifische Aktivierungsenergien, welche für einige Metalle in Tabelle 2.1 zusammengefasst sind.

Tabelle 2.1: DFT erstellte Aktivierungsenergien auf rekonstruierten Oberflächen in kJ*⁻¹mol für CH₄ Abbau zu CH₃.^[8,9]

Co(0001)	100	Ni(111)	118–127
Rh(111)	67–70	Pd(111)	66
Ir(111)	40–91	Pt(111)	74–80

Ein weiterer Punkt ist, dass Metalle, die keine feste Bindung mit O₂ eingehen, wie z.B. Gold oder Platinmetalle, Oxidationsreaktionen katalysieren können.^[10] Auch hier sind Edelmetalle die erste Wahl und bieten die aktivste Spezies zur vollständigen Oxidation von Kohlenwasserstoffen.

Mit Erdgas-betriebene Motoren werden häufig im mageren Bereich betrieben. Das bedeutet, dass Sauerstoff im Überschuss vorliegt. Unter all diesen Bedingungen kristallisierte sich Palladium als der effektivste Katalysator unter den Edelmetallen heraus.^[6,8,10,11] Der geschwindigkeitslimitierende Schritt ist nicht mehr die alleinige Aktivierung von CH₄, sondern die Aktivierung von CH₄ an Palladium oder Palladiumoxid.^[6,12] Die Reaktionsschritte sind in Schema 2.1^[13] dargestellt.



Schema 2.1: Reaktionsschritte von CH₄ an der Oberfläche des Edelmetalls über einen Übergangszustand (TS).^[13]

Palladium (Pd) und Palladiumoxid (PdO) bilden hier ein wichtiges Gleichgewicht, wobei metallisches Palladium CH₄ besser adsorbiert und Palladiumoxid die aktive Spezies für die Oxidation darstellt. Diese These wurde von *Carsten et al.*^[14] vorgeschlagen. In deren Studie mit einem Pd/ZrO₂ Katalysator konnte festgestellt werden, dass die Aktivität mit dem Verhältnis von Palladiumoxid an der Oberfläche anstieg. Mit der Anwesenheit von reduziertem Palladium an der Oberfläche wurde die Aktivität weiter verstärkt, was für eine dissoziative Adsorption von CH₄ spricht. Dies stimmte mit den Ergebnissen von *Burch et al.*^[11] überein, welche ebenfalls einen Anstieg der Aktivität beobachteten, bis ein Optimum in der Abdeckung von Palladiumoxid auf der Oberfläche erreicht wurde. Vor allem bei niedrigen Temperaturen bildet kristallines Palladiumoxid den aktiveren Teil, während bei höheren Temperaturen auch metallisches Palladium der aktive Teil der Methanoxidation sein kann.^[6] Folglich wurden PdO und PdO-Pd Paare als aktive Spezies deklariert.^[15–17] *Grunwaldt et al.*^[15] zeigten in *in situ*-Studien den Verlauf der Methanoxidation in Temperaturbereichen bis 900 °C. Dort zeigte sich ein Hysterese-artiger Verlauf des Umsatzes, der auf die Reduktion und Reoxidation von Pd zurückzuführen ist. CH₄ konnte erst dann wieder umgesetzt werden, wenn sich nach der Reduktion ausreichend PdO gebildet hatte.

Es wurde vorgeschlagen, dass CH₄ an den Sauerstoff-freien Stellen adsorbiert.^[12,18] Die Aktivierung der Kohlenstoff-Wasserstoffbindung benötigt somit eine freie Stelle zum Adsorbieren

und ein Sauerstoffatom an der Oberfläche.^[12] Darüber hinaus hängt die Aktivität des Pd-basierten Katalysators von weiteren Faktoren ab. Dazu gehören das Trägermaterial, die Phase von Pd, die Gaszusammensetzung sowie der Verlauf früherer Reaktionen des Katalysators. Zusätzlich dazu wurde herausgefunden, dass das Hinzufügen von Platin in kleinen Mengen einen positiven Effekt sowohl auf die Aktivität als auch auf die Stabilität hat.^[19]

2.2 Trägermaterial

In dieser Arbeit spielt der Träger des Katalysators eine wichtige Rolle. Durch Variation des Trägers wurden unterschiedliche Effekte erzielt. Daher soll hier auf die Rolle und Eigenschaften des Trägermaterials eingegangen werden.

Der größte Teil an heterogenen Katalysatoren gehört zu den Trägerkatalysatoren. Träger, oder auch Supports, sind poröse Feststoffe, meist verschiedene Metalloxide wie Aluminiumoxid, Silicagel oder Zeolithe. Der Träger alleine ist häufig zwar katalytisch inaktiv, kann aber zur Gesamtaktivität beitragen. Dies geschieht z.B. durch Beeinflussung von Gleichgewichten, wie das von Pd und PdO durch die Übertragung von O₂ zwischen katalytischer Spezies und ihrem Trägermaterial. Eine große Oberfläche des Trägers ist für eine gute Verteilung der aktiven Komponente wichtig.^[8,10] Aber auch andere Eigenschaften und Verbesserungen können mit einem Träger erzielt werden. Die Träger in dieser Arbeit dienen alle jeweils spezifischen Aufgaben, um den Katalysator an sich zu verbessern. Aluminiumoxid (Al₂O₃) zeichnet sich durch seine große spezifische Oberfläche aus, Ceroxid (CeO₂) dient als verbesserter Sauerstoffspeicher und Zirkonoxid (ZrO₂) hilft die thermische Stabilität zu erhöhen.^[20]

In der Literatur wird darauf hingewiesen, dass die Aktivierung von CH₄ und die katalytische Leistung mit der Azidität des Trägers zusammenhängen. Azide Träger, wie Al₂O₃, erleichtern dabei die Reoxidation von metallischem Palladium durch Erhöhung der Elektrophilie.^[21] Aber auch Sauerstoffspeicher, wie CeO₂ oder Titanoxid (TiO₂), geben Kontrolle über das Redoxverhalten der Edelmetalle, und somit auch Kontrolle über die Aktivität. CeO₂ als Träger übergibt O₂ an das Palladium, welcher dann weiter zur Oxidation von CH₄ genutzt werden kann.^[21] Eine gute Sauerstoffmobilität sowohl für Oxidation, als auch Reduktion ist dadurch gewährleistet.

Eine weitere Rolle spielt die thermische Behandlung des Katalysator-Träger-Systems. Der inerte Träger kann mit der Aktivkomponente aktive Phasen ausbilden.^[20] Diese chemische Interaktion ist vor allem für Katalysatoren mit mehreren Aktivierungsschritten wichtig. Die Bildung von Verbindungen mit dem Träger beeinflusst die Reduzierbarkeit sowie die Reaktivität.

2.3 Deaktivierungsprozesse

Wie bereits angesprochen ist die vollständige Oxidation von CH_4 von mehreren Faktoren abhängig. Um den Katalysator effizient und stabil zu gestalten, müssen daher mehrere Dinge berücksichtigt werden. Dazu gehört auch die Deaktivierung des Katalysators. Wird die katalytische Aktivität und Selektivität des Katalysators über die Zeit verfolgt, kann eine mehr oder weniger ausgeprägte Abnahme des Umsatzes mit der Zeit beobachtet werden. Prinzipiell bedeutet das, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zu einem beliebigen Zeitpunkt im Verlauf des Prozesses geringer ist, als zu Beginn des Katalysatoreinsatzes.^[10]

Bei der Oxidation von CH_4 entstehen die Produkte Wasser und CO_2 in hohen Konzentrationen. Jedoch hat gerade die hohe Konzentration an Wasser, einerseits im Verlauf der Reaktion gebildet, andererseits aus dem Abgas selbst kommend, einen starken Einfluss auf das gerade angesprochene Problem. Relativ früh erkannten *Cullis et al.*^[22], dass von den entstehenden Produkten Wasser die Reaktion inhibiert, während CO_2 hingegen keine Auswirkung auf die Reaktion hat. Wasser wirkt sich auf die thermische Stabilität der Metalle und des Trägers aus.

Verschiedenste Autoren haben bereits den Vorgang der Deaktivierung diskutiert, der sich auf die Interaktion von Wasser mit der aktiven Spezies PdO bezieht. Das meist untersuchte System ist ein Palladiumkatalysator mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Träger. Die schwerwiegende Deaktivierung erfolgt durch die Konkurrenzreaktion mit adsorbiertem Wasser, woraus auch die weniger aktive Spezies $\text{Pd}(\text{OH})_2$ nach Gleichung 2.2 resultiert.^[20,22]



Somit stört Wasser prinzipiell die Reaktion auf drei verschiedene Arten.^[20] Die einfachste Art ist die Inhibierung der Reaktion durch einfache Adsorption von Wasser und somit einem Besetzen der aktiven Stellen. CH_4 kann nicht mehr adsorbieren und folglich bleibt eine Umsetzung aus. Eine andere Art ist die Bildung von Hydroxylen. Für die Reaktion von CH_4 zu CO_2 wird O_2 benötigt, welcher vom PdO geliefert wird. Haben sich aber durch das Wasser Hydroxyle gebildet, kann eine Weitergabe von O_2 nicht erfolgen und die Umsetzung zu CO_2 bleibt ebenfalls aus. Findet die Reaktion in einem Temperaturbereich von $T > 500 \text{ }^\circ\text{C}$ statt, kann Wasser zum Sintern der Edelmetallpartikel beitragen.^[20] Dispersion und somit auch Oberfläche würden kleiner werden, was sich in einer Verringerung der Aktivität widerspiegelt.



Abbildung 2.1: a) Normaler Ablauf der katalysierten Oxidation von CH_4 . b) Verschiedene Möglichkeiten der Wasserinhibierung und Deaktivierung. Von links: Adsorption von Wasser und Blockieren der aktiven Stellen, Bildung von inaktiven Spezies, und Sintern der Katalysatorpartikel.^[20]

Der Deaktivierung durch Wasser kann entgegengewirkt werden, da die Desorption von Wasser ab einer Temperatur von 450 °C stark begünstigt wird. Folglich sinkt der Einfluss von Wasser auf die katalytische Totaloxidation von CH_4 mit steigender Temperatur. Aber auch durch Variation des Trägers kann geholfen werden, da neben dem Edelmetall auch hier eine Interaktion stattfindet. *Ciuparu et al.*^[6] konnten mittels *in situ* FTIR Spektroskopie beobachten, dass Träger mit hoher Sauerstoffmobilität die Desorption von Hydroxylen beschleunigen können.

Neben der Deaktivierung durch Wasser gibt es noch weitere Faktoren, welche dem Katalysator schaden. Diese sind unter anderem Vergiften, selektives Vergiften und Legieren. Schwefel spielt dabei eine wichtige Rolle. Dieser kann die Eigenschaften eines Katalysators erheblich verändern, wobei hierbei vor allem die Verringerung der Aktivität zu erwähnen ist. Aber auch einer Verringerung der Aktivierungsenergie kann erzielt werden, abhängig von der Trägerspezies.^[23]

Die teilweise Deaktivierung von Palladium ist ein nicht zu unterschätzendes Hindernis in der Herstellung eines guten Katalysators. *Mowery et al.*^[24] zeigten, dass es durch Schwefel im Abgas schnell zu einem Verlust der Aktivität kommt. Die Tests wurden an einem echten Abgasmotor durchgeführt, was zu einer Mischung aus mehreren Spezies im Abgasstrom führt. Durch verschiedene Charakterisierungstechniken wurden außer Schwefel aber keine anderen Spezies gefunden, die einen deaktivierenden Effekt verursachen könnten. Im Abgas kann Schwefel in Form von H_2S oder SO_2 auftreten.^[24,25,23] Wird zwischen den beiden Spezies verglichen, besteht kein nennenswerter Unterschied in der Stärke der Deaktivierung. *Mowery et al.*^[24] fanden darüber hinaus einen Zusammenhang zwischen Wasser und der Schwefelvergiftung. Dabei wurden Katalysatorproben zunächst alleine Wasser oder SO_2 ausgesetzt, später wurden

sowohl Wasser als auch SO_2 gleichzeitig dosiert. Während die Gaskomponenten auf den Katalysator einwirkten, wurde der Methanumsatz gemessen. Dabei fielen Aktivitätsverlust und Wiederherstellung schlechter aus, wenn sowohl Wasser als auch SO_2 im Gasstrom vorhanden waren. Vermutet wurde ein von Wasser induziertes Übertragen von SO_x Spezies vom Träger auf das PdO. Dadurch wurde die Bildungsrate von PdSO_4 erhöht und eine nachhaltige Vergiftung beschleunigt.

Um die Effekte der Schwefelvergiftung zu vermindern stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Entweder wird die Katalysatorzusammensetzung durch Einsatz von weiteren Edelmetallen verändert, was beispielsweise in bimetallicen Effekten resultiert^[26], oder aber die Interaktionen mit dem Träger werden durch eine gezielte Wahl des Trägermaterials gesteuert.^[27]

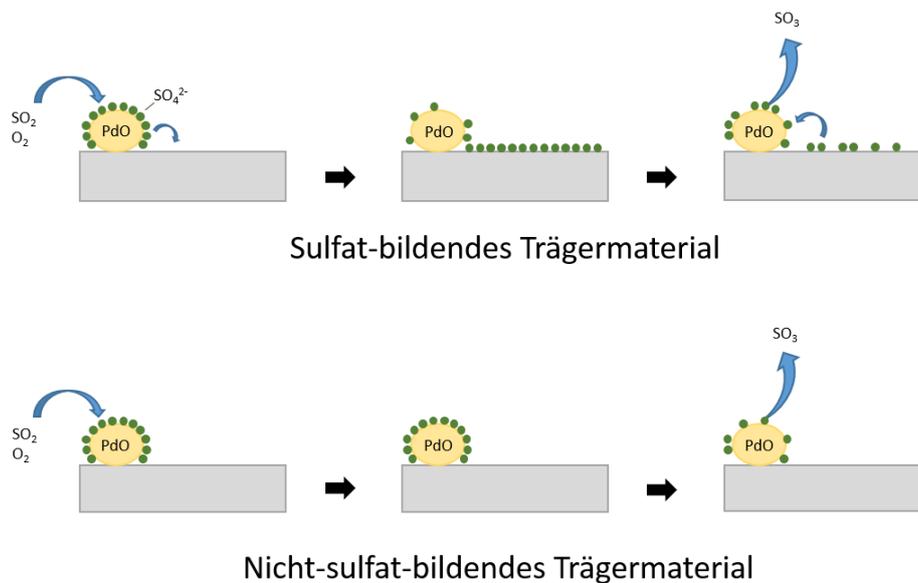


Abbildung 2.2: Vorgeschlagener Mechanismus von *Lampert et al.*^[27] zur Bildung von Sulfaten auf Edelmetall und Träger.

Lampert et al.^[27] fanden heraus, dass Palladiumoxid SO_2 zu SO_3 umwandelt. Mit einem Träger, der in der Lage ist Sulfate zu bilden, absorbiert neben dem Palladiumoxid vor allem der Träger das SO_3 . Da der Träger die Schwefelspezies auffängt, wird das Palladiumoxid vor Deaktivierung geschützt. Wird SO_2 aus dem Gasstrom entfernt, beginnt SO_3 wieder auf das Palladiumoxid überzugehen. Vom Katalysator aus kann es dann wieder entfernt werden.

Kann der Support keine Sulfate bilden, bleibt als einziges Ziel für das SO_3 das Palladiumoxid und die Deaktivierung erfolgt somit schneller. Wird SO_2 wieder entfernt, kann eine Regeneration aber schneller und vollständiger erfolgen.

Palladium ist Platin in der Umsetzung von CH_4 überlegen, es ist allerdings anfälliger für Schwefelvergiftung. *Lee et al.*^[26] konnten für die Umsetzung von n-Hexan zeigen, dass Palladium, aber auch Platin als eigenständiger Katalysator von Schwefel vergiftet wird. Ein bimetallischer Katalysator aus beiden Metallen hingegen zeigte eine deutlich höhere Resistenz. Langzeitmessungen unter 500 ppm SO_2 endeten in 50 % mehr Aktivität für das Bimetall, als von Platin alleine.

Sharma et al.^[28] simulierten Phasendiagramme aus der freien Energie für sowohl Metall, Oxid und Sulfat von Platin und Palladium. Dabei wird deutlich, dass stabiles PtSO_4 außerhalb von normalen Drücken bei Raumtemperatur und höheren Temperaturen liegt. Die Bildung von PdSO_4 ist somit klar stärker favorisiert, als die von PtSO_4 .

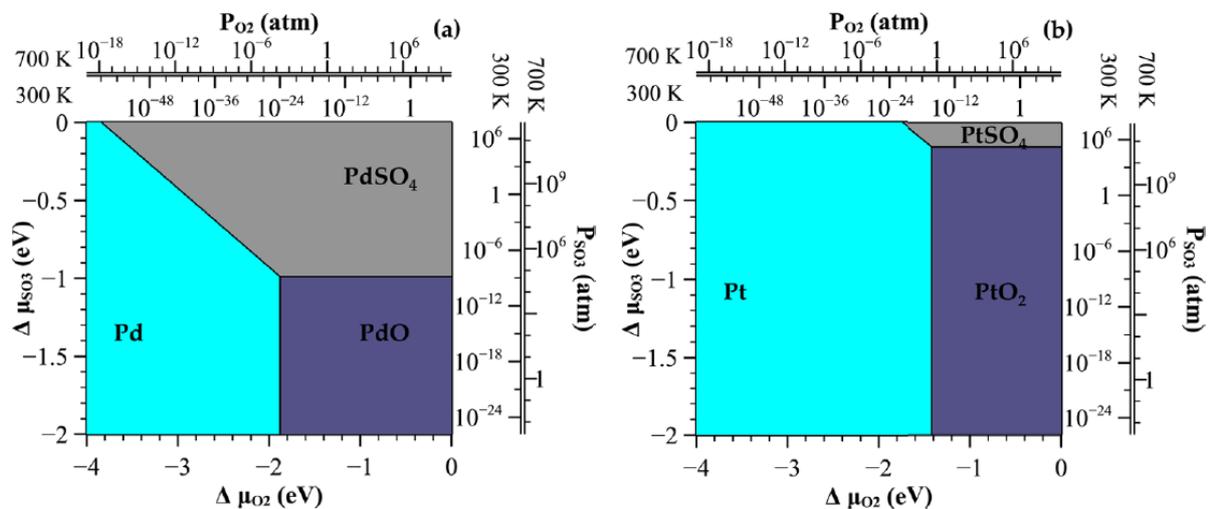


Abbildung 2.3: Phasendiagramme von Palladium und Platin (Bulk phase). a) Diagramm von Pd, PdO und PdSO_4 b) Diagramm von Pt, PtO_2 und PtSO_4 . Die chemischen Potentiale wurden übertragen in einen Druckbereich für zwei verschiedene Temperaturen.^[28]

Wird daher ein bimetallischer Katalysator verwendet, werden zuerst an Palladium Sulfate gebildet, während Platin immer noch aktive Stellen besitzt. Diese können von CH_4 genutzt werden, um zu adsorbieren.

2.4 Charakterisierungsmethoden

2.4.1 Röntgendiffraktion

Eine der Charakterisierungsmethoden der Katalysatorsysteme ist Röntgendiffraktion (X-Ray Diffraction, XRD). Röntgendiffraktion wird zur Identifizierung von kristallinen Phasen in Katalysatoren oder zum Erhalt von Partikelgrößen verwendet. Die dafür verwendeten Röntgenstrahlen sind masselose elektromagnetische Wellen der Wellenlänge λ von 10^{-3} bis 10^1 nm. Erzeugt wird die Strahlung mit Hilfe einer Glühkathode. Von dort werden Elektronen im Hochvakuum auf eine Anode gefeuert. Diese beschleunigten Elektronen werden beim Auftreffen abgebremst. Dabei entsteht zu 98 - 99 % Wärme. Ein kleiner Anteil dieser Elektronen werden im kernnahen Feld abgebremst und treten dort in Wechselwirkung. Diese Impulsänderung sorgt für eine Bahnänderung, wodurch Energie frei wird. Diese Energie ist die hochfrequente Röntgenstrahlung. Sie ist für jede Elektronenquelle spezifisch und hat ein eigenes charakteristisches Spektrum. Diese charakteristische Strahlung (hier: Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung) wird für die Charakterisierung verwendet.

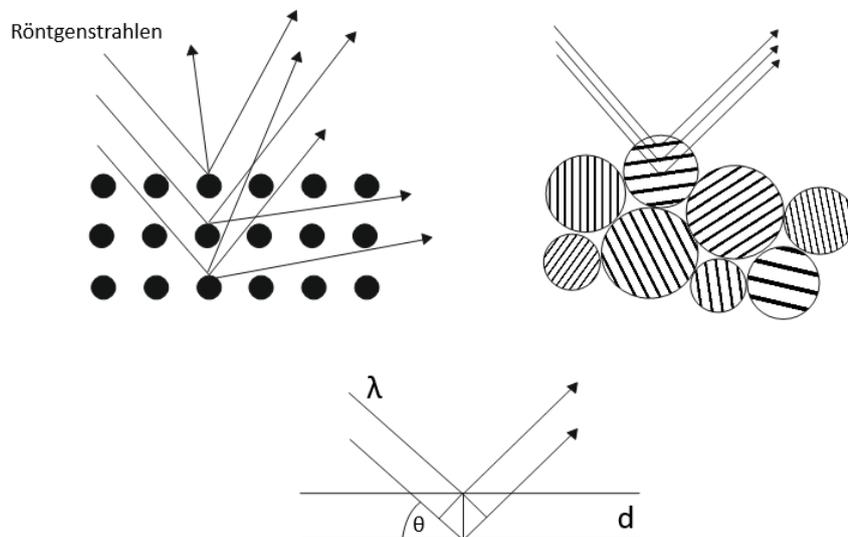


Abbildung 2.5: Darstellung der Reflexion von Röntgenstrahlung am Kristallgitter von Partikeln und dem Zustandekommen der Bragg-Gleichung.^[29]

Die Beugung der Röntgenstrahlen tritt bei der Streuung von Röntgenstrahlen an Atomen in einer sich wiederholenden Gerüststruktur auf, wie sie in Abbildung 2.5 dargestellt ist. Durch

Phaseninterferenzen der gestreuten Strahlung können mit Hilfe der Bragg-Gleichung (Gleichung 2.3) strukturspezifische Abstände abgeleitet werden.

$$n\lambda = 2d \sin \theta ; n = 1, 2, \dots \quad (2.3)$$

In der Gleichung repräsentiert λ die Wellenlänge, d den Abstand zwischen den Ebenen, θ den Einfallswinkel und n die Folge der Reflexion.^[29,30]

2.4.2 Raman-Spektroskopie

Raman-Spektroskopie ist eine Technik, die sich mit der Vibration von Molekülen befasst. Sie macht sich zunutze, dass Materie unter bestimmten Voraussetzungen mit elektromagnetischer Strahlung wechselwirken kann. Wird beispielsweise eine Probe, deren Polarisierbarkeit sich durch Molekylvibrationen ändern kann, mit monochromatischem Licht, in der Regel einem Laser bestrahlt, so kommt es zu einem Energietransfer zwischen Licht und Materie und umgekehrt. Durch diesen Energietransfer kann eine kleine Anzahl an Photonen Energie hinzugewinnen oder verlieren. Dieser Energieunterschied resultiert in einer Verschiebung der Wellenlänge des Lichtstrahls. Diese sogenannte Raman-Verschiebung kann detektiert werden und liefert ein Spektrum, durch dessen Analyse Stoffgruppen und Moleküle identifiziert werden können.^[31]

2.4.3 Infrarotspektroskopie (Gasanalytik)

Wie auch Raman-Spektroskopie befasst sich Infrarotspektroskopie mit Schwingung und Rotation von Molekülen. Licht (dazu gehört auch Infrarot) wird als elektromagnetische Strahlung klassifiziert. Abhängig von der Wellenlänge besitzt diese Strahlung unterschiedliche Energien, die von einem Molekül absorbiert werden können und zu einer Übertragung der Energie führen. Um die Energien der infraroten Strahlung aufnehmen zu können, muss das Molekül ein Dipolmoment besitzen. Ist dieses vorhanden, kann die Strahlung absorbiert werden und in Molekülschwingungen übertragen werden. Der Verlust an Intensität durch die Absorption kann detektiert werden, wobei das dadurch erhaltene Absorptionsspektrum charakteristisch

für einen bestimmten Stoff ist. Ebenso kann anhand der Intensität der Banden auch eine quantitative Aussage zu den detektierten Stoffen erhalten werden. Durch Verwendung von Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometern kann daher eine schnelle und präzise Analytik der Modellgase während des Experiments vollzogen werden.^[31]

2.4.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Eine weitere Charakterisierungsmethode ist die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Diese kann zur Bestimmung von Dispersion und Partikelgröße genutzt werden. Dabei können die Edelmetallpartikel auf dem Träger direkt betrachtet werden. Die TEM funktioniert genauso wie normale Lichtmikroskopie, wobei statt Photonen Elektronen verwendet werden. Elektronen haben eine charakteristische Wellenlänge von weniger als 100 pm, wodurch sich eine atomare Auflösung erzielen lässt. Aus einer Elektronenkanone wird der Elektronenstrahl auf die Probe abgefeuert. Abhängig von der Dicke der Probe kann ein Teil des Strahls ohne Energieverlust hindurchgelangen. Da die Abschwächung des Strahls von der Dicke und Dichte der Probe abhängig ist, kann somit ein zweidimensionales Bild der Probe erzeugt werden.

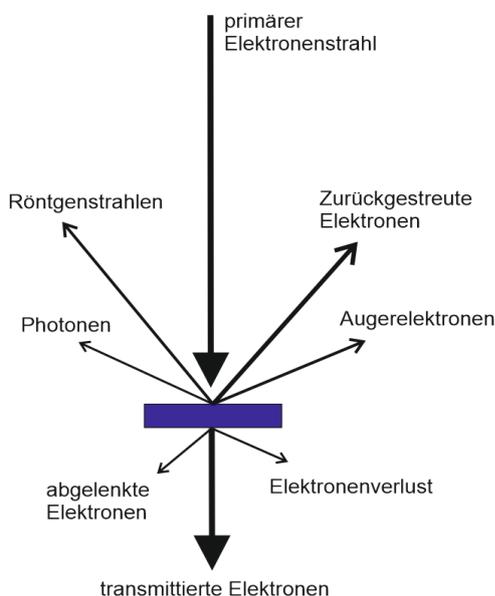


Abbildung 2.6: Wechselwirkung zwischen dem primären Elektronenstrahl und der Probe.^[30]

Wie in der Abbildung ebenfalls zu sehen ist, bietet der Beschuss einer Probe mit Elektronen verschiedene weitere Möglichkeiten zur Analyse. Die emittierten Röntgenstrahlen sind von besonderem Interesse, da diese für jedes Element charakteristisch sind. Damit ist eine Feststellung der chemischen Zusammensetzung möglich. Diese Technik wird auch EDX genannt.^[30]

3. Experimentalteil

3.1 Experimenteller Aufbau

Für die Aktivitätsmessungen wurde die in Abbildung 3.1 dargestellte NSC-Anlage des Abgaszentrums Karlsruhe benutzt. Mit Hilfe dieser Anlage kann ein synthetischer Abgasstrom erzeugt werden, in dem alle relevanten Gase eines Erdgasverbrennungsmotors dosiert werden können. Die Dosierung der Gase wird durch Massendurchflussregler (Mass Flow Controller, MFC, Firma Bronkhorst) bewerkstelligt und das gasförmige Wasser wird mit Hilfe einer kontrollierten Verdampfeinheit (Controlled Evaporator Mixer, CEM, Firma Bronkhorst) erzeugt. Stickstoff wird durch Verdampfen von Flüssigstickstoff aus einem Vorratstank erhalten und der Sauerstoff wird als Druckluft über einen Kompressor bereitgestellt. Die restlichen Gase werden aus Druckgasflaschen erhalten. Die Analyse des Abgasstroms wird mit einem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (FTIR, Typ MG2030, Firma MKS) durchgeführt. Der Gesamtfluss betrug bei allen Messungen 1 L/min, wobei die Flussrate in der Anlage prinzipiell in einem Bereich von 0,5 – 10 L/min variabel eingestellt werden kann. Da es sich bei den Katalysatoren um Pulver handelt, wurden für die Untersuchungen Quarzglasreaktoren (Qsil GmbH) mit einer Länge von 70 cm und einem Innendurchmesser von 8 mm verwendet. Die Reaktoren befinden sich in einem Ofen (Carbolite Gero GmbH), der Temperaturen von bis zu 900 °C erreichen kann. Für die Realisierung von konstant steigenden und fallenden Temperaturrampen kann der Ofen durch Eurotherm-Regler kontrolliert werden. Für die Messungen wurden die Temperaturrampen der Aufheiz- und Abkühlprozesse auf 3 K/min gesetzt. Für die TPD auf 900 °C wurde eine Rampe von 5 K/min verwendet. Die Messung der Temperatur wird geregelt durch Thermoelemente vom Typ N. Gemessen wurde vor und nach dem Katalysator und die Katalysatortemperatur ergibt sich durch Mittelung der beiden Temperaturen. Für die Darstellung der Messergebnisse im Rahmen der Auswertung wurde stets die Eingangstemperatur gewählt. Die gesamte Steuerung von Gasdosierung, Ofen und Regelung der Temperatur sowie die Kontrolle und Aufzeichnung der gemessenen Daten wurde mit Hilfe einer Labview-Software (National Instruments) durchgeführt.



Gase	CH ₄ , CO, CO ₂ , NH ₃ , NO, NO ₂ , O ₂ , Luft, N ₂ , H ₂ , H ₂ O, C ₃ H ₆ , SO ₂
Temperatur	RT – ≈900 °C
Druck	1 atm
Gasfluss	0,5 – 10 slpm
Analytik	FTIR

Abbildung 3.1: NSC-Anlage im Abgaszentrum Karlsruhe, an der die Messungen durchgeführt wurden, und die Spezifikationen.

In Abbildung 3.2 ist das Fließdiagramm der NSC-Anlage dargestellt. An der NSC-Anlage stehen drei verschiedene Ebenen zur Gasdosierung zur Verfügung. Diese können durch ein gesondertes Ventil jeweils hinzugeschaltet werden. Der Stickstoff stammt jeweils aus der selben Quelle und dient als Trägergas. Die unteren Ebenen können zusätzlich per Dreiwegeventil zum Reaktor oder direkt ins Abgas geleitet werden. Dies ermöglicht z. B. Gaspulse, welche in dieser Arbeit allerdings nicht verwendet wurden. Das Einstellen der Gase erfolgt über einen Bypass und wird mit dem FTIR kontrolliert. Der Gasfluss in das FTIR hinein wird durch Nadelventile geregelt und variiert. Durch einen Rohrbündelwärmetauscher wird der in der Reaktionsmischung enthaltene Wasserdampf kondensiert und von den Gasen, welche ins Abgas geleitet werden, gesondert abgetrennt. Damit Wasser nicht schon vorher in den Leitungen kondensiert, ist die gesamte Anlage auf 130 °C temperiert. Höhere Temperaturen vor den Vorheizstrecken sind zwar möglich, fördern jedoch Gasphasenoxidationsreaktionen, wie beispielsweise die Bildung von NO₂ aus NO.

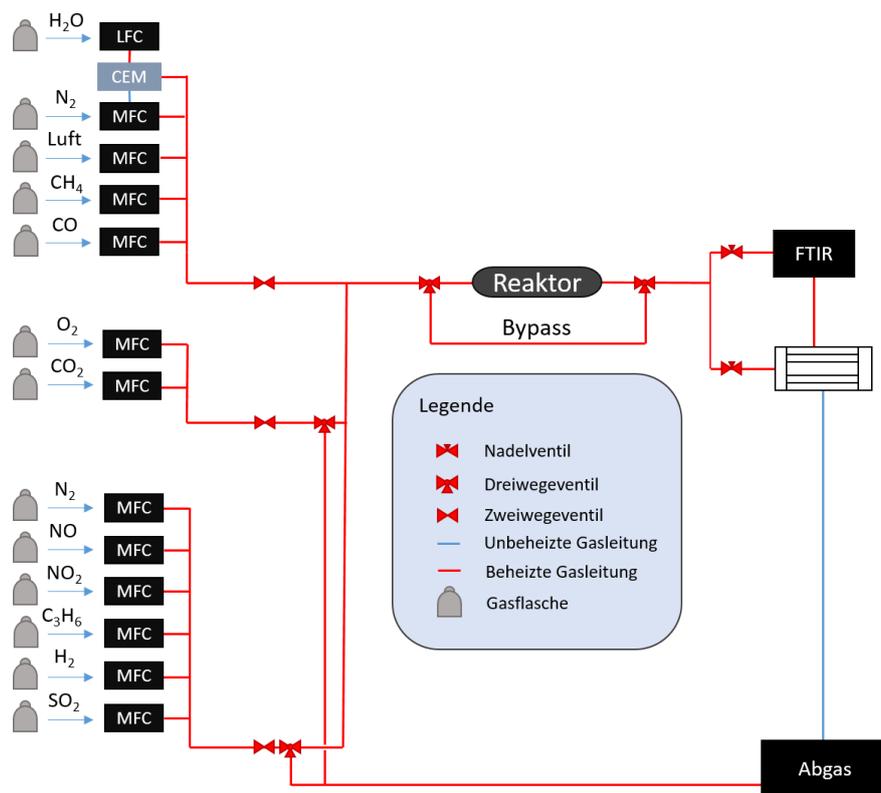


Abbildung 3.2: Vereinfachtes Fließdiagramm der NSC-Anlage.

3.2 Synthese der Katalysatoren

Die Träger für die Katalysatoren sind $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und ein Cer-Zirkon-Mischoxid (CZ). Beide sind kommerziell erhältlich und wurden vor weiterer Bearbeitung bei 700 °C über 5 Stunden hinweg kalziniert. Die Zusammensetzung des Mischoxids ist 30 % CeO_2 , 60 % ZrO_2 , 5 % Y_2O_3 und 5 % La_2O_3 . Die beiden letztgenannten Stoffe dienen in der Mischung als Stabilisatoren. Des Weiteren wurde ein dritter Träger verwendet, der als Versuch diente, die Eigenschaften der beiden vorher genannten Träger zu kombinieren. Dieser Aluminium-Cer-Zirkonoxid-Träger wurde mit Hilfe der Sol-Gel-Methode hergestellt.^[32] Die Massenanteile für Al, Ce und Zr betragen 14:1:1.

Die verwendeten Edelmetalle waren Palladium und Platin. Ein bimetallischer Katalysator kristallisierte sich in der Literatur als eine Notwendigkeit für stabile und aktive Systeme heraus.^[33] Zudem ist auf das Verhältnis der Edelmetalle zu achten. Vorangegangene Arbeiten^[34,35] zeigten, dass ein Verhältnis der Massen von Pd und Pt von 5 zu 1 die besten Ergebnisse aufweist, was die vorher erwähnten Faktoren betrifft. Die Gesamtbeladung betrug 2,4 w.-%. Damit ist die Verteilung zum Erreichen des Verhältnisses von 5 zu 1 gegeben durch 2 % Palladium und 0,4 % Platin. Die Katalysatoren wurden mittels Trockenimprägnierung (IWI) hergestellt. Für die Imprägnierung bestand die Möglichkeit einen Syntheseroboter zu verwenden oder händisch zu imprägnieren. Für den CZ-Träger und das Aluminium-Cer-Zirkonoxid sind die Imprägnierungen händisch vollzogen worden, für die Katalysatoren auf Al_2O_3 -Basis wurde der Roboter verwendet. Durch BET-Messungen wurde das Porenvolumen bestimmt. Die Precursor wurden in destilliertem Wasser, welches der Menge des Porenvolumens entsprach, gelöst. Nach vorsichtigem Aufbringen und Vermischen von Lösung und Träger wurde das erhaltene Pulver im Trockenofen bei 70 °C getrocknet. Der getrocknete Träger wurde dann für 5 Stunden in einem Muffelofen bei 550 °C kalziniert. Der Träger aus Al_2O_3 bestehend wurde ebenfalls durch Trockenimprägnierung behandelt, aber dafür wurde der Syntheseroboter (High-Output Catalyst Platform mit Accelerator SLT106 Parallel Synthesizer, SLT CATIMPREG, Chemspeed Technologies) verwendet. Der Roboter besteht aus drei Hauptbestandteilen. Einer Feststoff-Dosiereinheit, einer Flüssigkeits-Dosiereinheit und einer variablen Zahl an Glasreaktoren ($V_{\text{Reaktor}} \approx 16 \text{ cm}^3$). Die Glasreaktoren sind temperiert und können bei Bedarf auch evakuiert werden. Um Feststoff und Flüssigkeit gut durchmischen zu können, befinden sich die Reaktoren auf einer Rüttelplatte. Durch die Zuhilfenahme des Roboters,

ist es möglich innerhalb kurzer Zeit relativ viele verschiedene Katalysatoren herzustellen. Die ist insbesondere zur Nutzung von Katalysator-Screenings ein großer Vorteil. Die große Präzision des Syntheseroboters liefert darüber hinaus Katalysatoren mit sehr definierter Zusammensetzung, die jederzeit reproduzierbar sind.

Tabelle 3.1: Verwendete Chemikalien zur Herstellung der Pulverkatalysatoren. Angaben zu Hersteller, Reinheit und zusätzliche Informationen

Stoff	Hersteller und Reinheit/Informationen
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	SASOL Germany GmbH; Porenvolumen 0,85 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)	Chempure Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH; 3,33 w.-% Pd in Wasser
$(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$	Alfa Aesar
$\text{CeNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar; 99,5 %
$\text{ZrNO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich; 99 %
$\text{AlNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich; ≥ 98 %
Ethanol	EMPARTA ACS; 99,5 %
Propylenoxid	Sigma Aldrich; 99 %

3.3 Charakterisierungsmethoden

3.3.1 N₂-Physisorption

Die Oberfläche der Katalysatorsysteme ist ein wichtiger Faktor um Rückschlüsse auf beispielsweise Porengröße und/oder Formen ziehen zu können. Daher wurden sie mit BET-Messungen untersucht. Alle Messungen wurden mit dem kommerziell erhältlichen Absorptionsmessgerät Belsorp-mini II (Rubotherm) bei einer Temperatur von -196 °C (fl. Stickstoff) durchgeführt. Um Unreinheiten zu entfernen, wurden die Proben vorher bei 300 °C für 2 Stunden im Vakuum ausgeheizt.

3.3.2 CO-Chemisorption

Für die Chemisorptionsmessungen, mit CO als Analysegas, wurde eine hauseigene Strömungsanlage verwendet.^[36] Diese wurde für die Adsorption und Desorption von CO₂ unter atmosphärischem Druck designt. Die zu untersuchende Probe befindet sich in einem Quarzglasrohr. Sowohl Pulver (vergleiche hierzu auch Abbildung 3.3) als auch Monolithen und Presslinge können gemessen werden. Der Reaktor befindet sich in einem temperaturkontrollierten Ofen, in dem Temperaturrampen gefahren werden können. Die Temperatur wird von einem K-Typ Thermoelement (NiCr-Ni, 3 mm Dicke) kontrolliert. Die verwendeten Gase sind N₂, Luft, H₂ und CO, welche aus Gasflaschen bezogen werden. Die Dosierung wird durch MFCs (MKS) geregelt. Der Ausgang ist zur Analytik mit einem Infrarotdetektor (IR, BINOS 100, Emerson Process) verbunden. Dieser misst ausschließlich die Spezies CO und CO₂ im Gasstrom.

Zur Ermittlung der Edelmetalldispersion wurden ein spezielles Verfahren angewandt. Dabei wurden die Gase auf einen Gesamtfluss von 0,5 L/min eingestellt (Standardbedingung). Der Katalysator mit Al₂O₃ als Trägermaterial wurde zuerst 15 Minuten mit 1 % CO in Luft bei 500 °C vorbehandelt. Dann wurde der Katalysator für 20 Minuten bei 500 °C nur in Luft oxidiert. Nach Abkühlen auf 400 °C in N₂, wurde dem Gasstrom 5 % H₂ hinzugefügt und für eine Stunde lang reduziert. Dann wurde wieder nur unter Stickstoffatmosphäre auf Raumtemperatur gekühlt. Als die Probe Raumtemperatur erreicht hat, wurden dem Stickstoffstrom 1 % CO hinzugefügt. Der Katalysator wurde dann eine Stunde lang durch Adsorption des Sondenmoleküls

behandelt. Danach wurde wieder mit reinem N₂ so lange gespült, bis keine CO oder CO₂ Spezies im Gasstrom mehr detektiert werden konnte. War jegliches CO entfernt, begann das Aufheizen der Probe auf 550 °C mit einer Temperaturrampe von 30 K/min. Die am IR-Detektor gemessenen Werte für CO und CO₂ wurden aufgezeichnet und daraus konnte dann die Dispersion berechnet werden. Das genutzte Verfahren entspricht daher einer temperaturprogrammierten Desorption (TPD).

3.3.3 Röntgendiffraktion

Die Katalysatorsysteme wurden unter anderem mit Röntgendiffraktion (XRD) analysiert. Dafür wurde ein Bruker D8 Advance Pulverdiffraktometer verwendet. Der 2 θ -Bereich der Diffraktogramme reichte von 20 ° bis 90 °. Ein Schritt mit einer Weite von 0,017 ° wurde alle zwei Sekunde gemessen. Verwendet wurde eine Röntgenkathode mit Cu K α -Strahlung (Wellenlänge 154 pm), wobei die K β -Strahlung mit einem Nickel-Filter herausgefiltert wurde.

3.3.4 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie wurde an einem Renishaw inVia Reflexion-Spektrometer-System (mit Leica DM2500 Mikroskop) durchgeführt. Dabei wurde ein Helium-Neon Laser mit einer Leistung von 17 mW bei 633 nm verwendet. Typischerweise wurden die Daten in einem Spektralbereich der Raman-Streuung von 100 - 1.200 cm⁻¹ mit einem 1.800 Linien/mm-Gitter aufgenommen. Für die Aufnahmen der Referenzen wurden die Spektren an mindestens drei verschiedenen Punkten aufgenommen und anschließend gemittelt. Die Laserintensität wurde je nach Streuintensität auf 5 % oder 10 % eingestellt. Die Aufnahmedauer je Spektrum lag im Bereich von 1 - 5 Minuten, wobei ein Objektiv mit 50-facher Vergrößerung verwendet wurde. Für die Aufnahme der Katalysatorspektren wurden mehrere Tausend Spektren mit defokussiertem Laser aufgenommen und wie oben beschrieben bearbeitet. Zusätzlich wurde ein Rauschfiltern durchgeführt und die erhaltenen Daten anschließend gemittelt.

3.3.5 Transmissionselektronenmikroskopie

HAADF-STEM wurde zusammen mit EDXS genutzt um die Edelmetallpartikel zu untersuchen. Die Experimente wurden an einem FEI Osiris ChemiSTEM-Mikroskop bei 200 keV durchgeführt, das mit einem Burker Quantax System (XFlash Detektor) für EDXS ausgestattet ist. Die EDX-Spektren wurden mit dem FEI Softwarepaket „TEM imaging and analysis“ (TIA) Version 4.7 SP3 ausgewertet. Mit Hilfe von TIA wurden die Elementkonzentrationen auf Basis einer verfeinerten Cramerschen Regel berechnet, die Korrekturen für die Detektorabsorption und Hintergrundsubtraktion enthält. EDX Spektren, die durch Scannen eines rechteckigen Bereichs mit einzelnen Nanopartikeln erhalten wurden, wurden zur Bestimmung der durchschnittlichen chemischen Zusammensetzung genutzt. Durch Anwendung eines Driftkorrekturprogramms wurden EDXS Linienprofile mittels Kreuzkorrelation von mehreren Bildern aufgenommen und analysiert, sodass eine Ortsauflösung von weniger als einem Nanometer möglich war. Um die Verteilung der Pd-Pt-Partikel ermitteln zu können, wurden EDXS Elementkarten von Pd (Pd- $L_{\alpha 1}$ Linie) und Pt (Pt- $L_{\alpha 1}$ Linie) aufgenommen und die erhaltenen Karten anschließend mit der ESPRIT Software (Version 1.9) von Bruker analysiert.

3.4 Durchführung und Prozess der Aktivitätsmessungen

Bei allen verwendeten Katalysatoren handelt es sich um Pulverkatalysatoren. Die Aktivitätsmessungen wurden in einem dafür vorgesehenen Quarzglasrohrreaktor (Innendurchmesser: 8 mm) durchgeführt. Die Bettlänge betrug, je nach verwendeter Spezies, etwa 1,5 - 2 cm, wobei 300 mg des vorher präparierten Pulverkatalysators (Siebfraktion 125 - 250 μm) mit 700 mg Quarzsand (Siebfraktion 125 - 250 μm) vermischt wurden. Wie in Abbildung 3.3 zu sehen, wurde das Bett mit Glaswolle an der gewünschten Stelle innerhalb des Glasrohrs festgehalten. Nachdem der Reaktor präpariert war, mussten die Gase eingestellt werden, damit während der Messung die gewünschten Konzentrationen für die Aktivitätsmessungen verwendet werden konnten.



Abbildung 3.3: Darstellung des Pulverkatalysatorbetts. 300 mg Katalysator und 700 mg SiO_2 von Glaswolle in einem Quarzglasrohrreaktor eingebettet.

Das Programm für die Messung beginnt für alle Proben mit einem Degreening bei 550 °C in einer Gasmischung aus 3200 ppm CH_4 und 10 % O_2 in N_2 . Das Degreening stabilisiert^[37] den Katalysator und sorgt dafür, dass der Katalysator in allen Messungen gleichen Startbedingungen ausgesetzt war, um einen Vergleich zu ermöglichen.

Dann wurde ein Light Off im Bereich von 225 °C bis 550 °C gefahren, um die Aktivität des Katalysators festzustellen. Der Reaktionsgasmischung wurden zu den 3200 ppm CH_4 und 10 % O_2 in N_2 zusätzlich noch 12 % Wasser beigefügt. Da Wasser auch während der Schwefelalterung anwesend ist, kann so die Aktivität vor und nach der Vergiftung mit SO_2 verglichen werden, welche nur durch die Schwefelvergiftung verändert wurde. Nach dem Light Off wurde

die Langzeitvergiftung mit SO_2 durchgeführt. Die Katalysatoren wurden 15 Stunden lang bei $400\text{ }^\circ\text{C}$, $450\text{ }^\circ\text{C}$ und $500\text{ }^\circ\text{C}$ vergiftet. Dies entspricht realistischen Betriebstemperaturen eines Erdgasmotors.^[38]

Nach der Vergiftung folgten ein weiterer Light Off und eine temperaturprogrammierte Desorption (TPD). Mit Hilfe der TPD konnten die Schwefelspezies desorbieren und somit Rückschlüsse auf die Menge sowie Stabilität adsorbierter Schwefelspezies sowie den Grad der Vergiftung gezogen werden. Das Verfahren ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

Degreening 3200 ppm CH_4 10 % O_2 in N_2	Abkühlen 10 % O_2 in N_2	1. Light Off 3200 ppm CH_4 10 % O_2 12 % H_2O in N_2	Alterung 3200 ppm CH_4 10 % O_2 12 % H_2O 5 ppm SO_2 in N_2	2. Light Off 3200 ppm CH_4 10 % O_2 12 % H_2O in N_2	TPD in N_2
---	---	--	---	--	-------------------------------

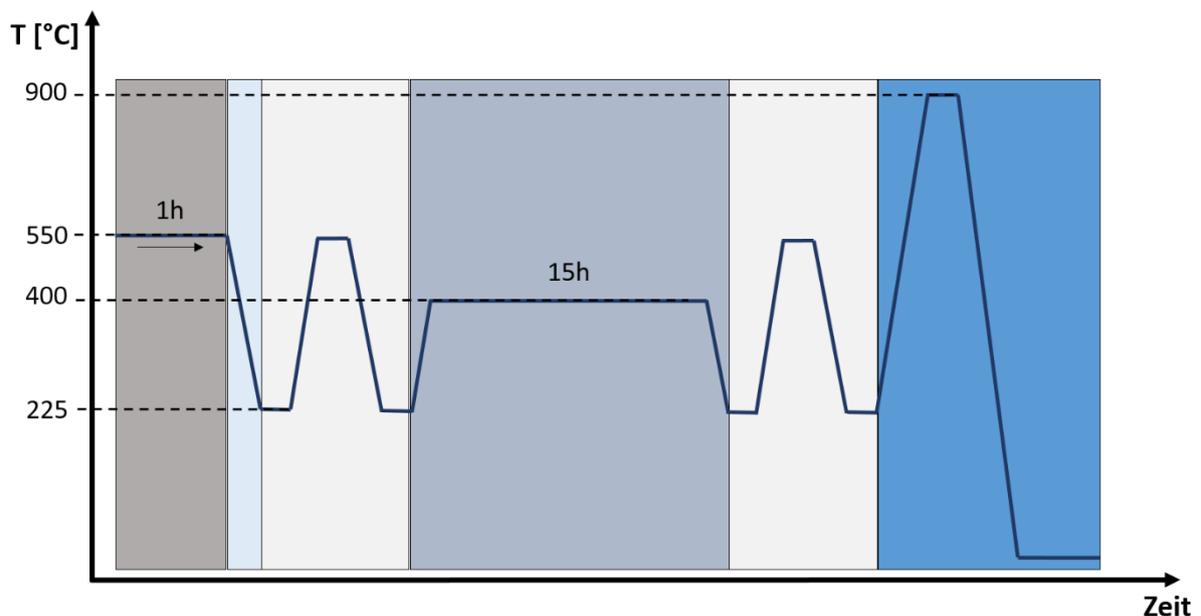


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Ablaufs einer Messung. Zuerst erfolgte ein Degreening bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ in 3200 ppm CH_4 , 10 % O_2 in N_2 . Dann wurde in 10 % O_2 und N_2 abgekühlt. Erster Light Off von $225\text{ }^\circ\text{C}$ bis $550\text{ }^\circ\text{C}$ in 3200 ppm CH_4 , 12 % H_2O , 10 % O_2 in N_2 . Es folgt die Alterung bei verschiedenen Temperaturen in 3200 ppm CH_4 , 5 ppm SO_2 , 12 % H_2O , 10 % O_2 in N_2 . Danach ein zweiter Light Off, wieder von $225\text{ }^\circ\text{C}$ bis $550\text{ }^\circ\text{C}$ in 3200 ppm CH_4 , 12 % H_2O , 10 % O_2 in N_2 . Abschließend erfolgt eine TPD in N_2 . GHSV = $80'000\text{ h}^{-1}$.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Aktivität in einfachen Reaktionsgasmischungen

Das Ziel dieser Arbeit liegt im Verständnis und der Optimierung von Methanoxidationskatalysatoren während der Schwefelvergiftung. Dazu erfolgte die experimentelle Herangehensweise streng systematisch. Alle Katalysatoren erhielten die gleiche Vorbehandlung (Degreening) und es wurden Light Off-Tests durchgeführt, um die Aktivität des Katalysators zu kontrollieren. Als Vorbehandlung wurden die Katalysatoren eine Stunde lang einer Gasmischung aus 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ in N₂ bei 550 °C ausgesetzt. Durch diese Vorbehandlung erhielten alle Katalysatoren den gleichen Ausgangspunkt und wiesen zu Beginn der Experimente eine identische Stabilität auf.^[37] Eine rein thermische Behandlung hätte dabei nicht ausgereicht.^[39] Dass eine Vorbehandlung Auswirkungen auf den Katalysator hat, konnten auch *Burch et al.*^[40] zeigen. Dabei wurde auch festgestellt, dass der Katalysator sogar „abspeichert“, in welcher Form die Vorbehandlung stattfand, weshalb die Vorbehandlung sinnvoll gewählt werden sollte. Da sich Wasser in der Vorbehandlung bereits signifikant negativ auf die Pd-basierten Katalysatoren auswirken kann,^[40] wurde eine wasserfreie Gaszusammensetzung für die Vorbehandlung gewählt. Der Katalysator sollte nicht zu viel an Aktivität einbüßen, bevor die eigentlichen Tests durchgeführt wurden. Danach erfolgte der erste Light Off. Der Light Off dient dazu, die initiale Aktivität des Katalysators einschätzen zu können und anschließend die Auswirkungen der Alterung durch Schwefel sehen und vergleichen zu können. Diese Aktivitätsmessung erfolgte in einer einfachen Modellgasmischung aus 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ und 12 % Wasser in N₂ bei einer GHSV von etwa 80'000 h⁻¹.^[41]

Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, besitzt Wasser einen inhibierenden Effekt auf den Katalysator.^[20,42,43] Eine Arbeit von *Persson et al.*^[43] zeigt dabei die starke Wirkung von Wasser im Gasstrom auf den Umsatz von CH₄ über einem Pd/Al₂O₃-Katalysator. Der verwendete Träger Al₂O₃ wurde auch in dieser Masterarbeit verwendet. Werden die Ergebnisse nun miteinander verglichen, zeigt sich der inhibierende Effekt von Wasser bei dem auf Al₂O₃ geträgerten Katalysator an der Verschiebung der Light-Out Kurve zu höheren Temperaturen im Vergleich zu wasserfreien Bedingungen. *Ciuparu et al.*^[39] untersuchten ebenfalls die Auswirkungen von Wasser auf Methanoxidationskatalysatoren. Während sie auf dem von ihnen verwendeten

Träger ZrO_2 ebenfalls einen inhibierenden Effekt von Wasser beobachten konnten, wiesen andere Quellen darauf hin, dass die Verwendung von ZrO_2 eher zu Stabilität und Resistenz gegenüber der Bildung von Hydroxylen führt.^[20,42] Abbildung 4.1 zeigt keine größeren Unterschiede zwischen Light Off und Light Out für den Pd-Pt/CZ Katalysator. Wasser scheint daher keinen kontinuierlich verschlechternden Effekt auf den Katalysator zu besitzen. Deshalb kann von der Annahme ausgegangen werden, dass ZrO_2 und CeO_2 ,^[44,45] in diesem Fall die Resistenz gegenüber dem Einfluss von Wasser erhöhen.

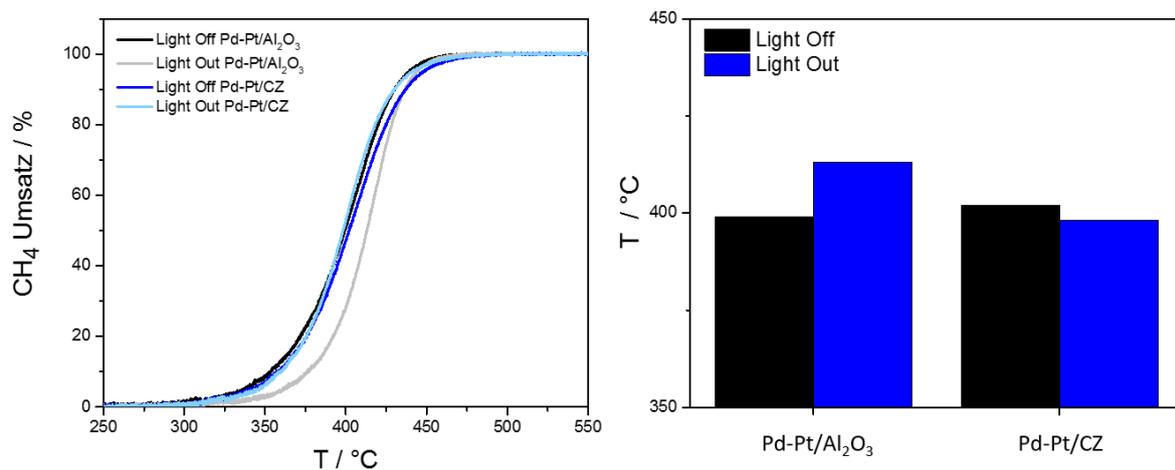


Abbildung 4.1: a) Light Off Kurven der Katalysatorsysteme Pd-Pt/Al₂O₃ und Pd-Pt/CZ nach dem Degreening in 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ und 12 % H₂O in N₂. GHSV = 80'000 h⁻¹. b) Vergleich der entsprechenden T₅₀ zwischen Light Off und Light Out.

Anhand des Light Off-Tests können die verwendeten Systeme untereinander schon verglichen werden. Jeder Träger hat unterschiedliche Auswirkungen auf das katalytische Verhalten und kann daher zu unterschiedlichen Aktivitäten beitragen. Im Light Off zeigen sich keine großen Unterschiede für die beiden Katalysatorsysteme, sowohl der Katalysator auf Al₂O₃, als auch auf CZ zeigen eine gute Aktivität in den Temperaturbereichen, in denen ein realistischer Einsatz stattfindet.^[38] Im Light Out hingegen, also der Abkühlkurve, zeichnet sich der bereits angesprochene Aktivitätsverlust bei Pd-Pt/Al₂O₃ ab, der auf die Anwesenheit von Wasser im Gastrom zurückzuführen ist.

Wird dieser Fall genauer betrachtet, zeigt sich eine Verschlechterung der T₅₀ um 14 °C, wobei T₅₀ per Definition der Temperatur mit einem Umsatz von 50 % des CH₄ entspricht. Allein durch Wasser wurde in der kurzen Zeit des Light Offs (ca. 1,5 h) die Aktivität des Katalysators bereits

verschlechtert. Ein Punkt, der nicht sonderlich für einen langfristigen Einsatz in realen Applikationen spricht, da Wasser als Verbrennungsprodukt von Kohlenwasserstoffen im Abgasstrom nicht vermieden werden kann. In Abbildung 4.1, b) ist zu erkennen, dass sich die Aktivität des CZ Katalysators hingegen sogar verbesserte. Die Resistenz von CZ gegenüber Wasser bestätigt sich und das System bietet sich daher als gute Grundlage für weitere Tests an. Da Abgas aber nicht nur aus dieser einfachen Gasmischung besteht und zudem über einen längeren Zeitraum hinweg auf den Katalysator einwirkt, folgte nach dem Light Off/Light Out Zyklus direkt eine Alterung mit der Schwefelspezies SO_2 , welche die Untersuchung des Kernaspekts in dieser Arbeit ermöglichen soll.

4.2 Schwefelvergiftung der Katalysatoren

Die Katalysatoren wurden 15 Stunden lang bei verschiedenen, für reale Anwendungen charakteristischen Temperaturen^[38] mit Schwefeldioxid (SO_2) gealtert. Die Alterung ist dabei den Experimenten von *Gremminger et al.*^[46] nachempfunden. Die Modellgasmischung bestand aus 3200 ppm CH_4 , 5 ppm SO_2 , 10 % O_2 und 12 % Wasser in N_2 , die Alterungstemperaturen betragen 400, 450 und 500 °C. Wichtig hierbei ist, dass Wasser weiterhin im Gasstrom vorhanden ist. Zum einen ist Wasser ein Produkt der Totaloxidation von CH_4 und kann daher nicht umgangen werden, zum anderen entsteht es bereits als Verbrennungsprodukt im Motor. *Mowery et al.*^[24] fanden heraus, dass Wasser mit den Schwefelverbindungen wechselwirkt und so maßgeblich zur Vergiftung mit SO_2 beiträgt. Dabei wurde ein System mit PdO auf Al_2O_3 bei verschiedenen Temperaturen betrachtet. Während für 460 °C noch kein großer Unterschied zwischen Vergiftung durch Wasser und Vergiftung durch beide Komponenten bestand, zeigte sich bei 520 °C ein Unterschied in der Regeneration des Katalysators. Nachdem Wasser und SO_2 abgeschaltet wurden, konnte der Katalysator nur noch wenig an Aktivität zurückgewinnen. Um also die Vergiftung durch SO_2 zu verstehen muss Wasser als Mindestanforderung im Gasstrom vorhanden sein.

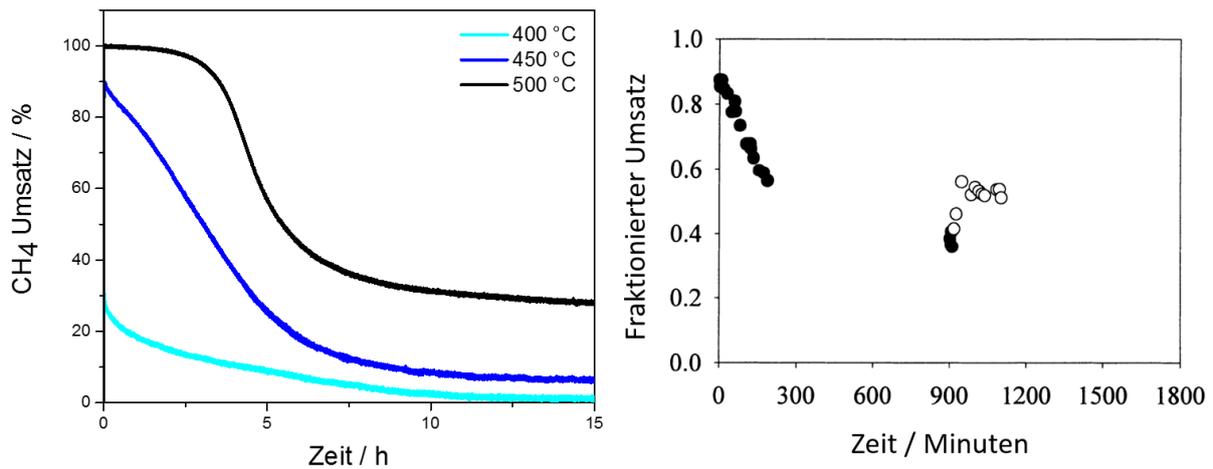


Abbildung 4.2: links) Umsatzkurven von Pd-Pt/Al₂O₃ während der 15-stündigen Alterung in 3200 ppm CH₄, 5 ppm SO₂, 10 % O₂ und 12 % H₂O in N₂, durchgeführt bei 400 °C, 450 °C und 500 °C, GHSV = 80'000 h⁻¹. rechts) Umsatzverlauf eines Pd/Al₂O₃ Monoliths bei 520 °C in 800 ppm CH₄, 10 ppm SO₂, 6,5 % O₂ und 9 % H₂O in N₂, GHSV = 700'000 h⁻¹. Messung und Ergebnisse wurden von *Mowery et al.*^[24] erstellt.

Wird zuerst Pd-Pt/Al₂O₃ betrachtet, kann auch ein Vergleich mit dem Katalysator von *Mowery et al.*^[24] gezogen werden. Bei beiden Katalysatoren zeigt sich für Temperaturen ab ≥ 500 °C ein recht ähnlicher Kurvenverlauf. Nach 5 Stunden wurde ein Umsatz von etwas unter 60 % erreicht und es stellt sich nach einigen Stunden ein Umsatz von ungefähr 30 % ein – ein Aktivitätsplateau, welches stabil zu sein scheint. Im Gegensatz zu dem bei 460 °C getesteten Katalysator von *Mowery et al.*^[24] zeigt sich bei allen getesteten Temperaturen, dass SO₂ einen starken negativen Einfluss auf den Umsatz hat, welcher kontinuierlich sinkt, solange sich SO₂ im Gasstrom befindet. Weiterhin zeigt Abbildung 4.2 den immensen Einfluss der Temperatur, was in stark unterschiedlichen Kurvenverläufen resultiert. Bei 400 °C kann der Katalysator nach den 15 Stunden fast kein CH₄ mehr umsetzen. Dies hat verschiedene Gründe: Zum einen benötigt die Oxidation von CH₄ gewisse Temperaturen^[27] und weiterhin können mit SO₂ im Gasstrom Reaktionen mit anderen Spezies nicht ausgeschlossen werden. Die noch vorhandene Aktivität bei höheren Temperaturen kann möglicherweise auf andere Weise erklärt werden. *Lampert et al.*^[27] vermuteten einen Spill-Over-Mechanismus. Da Al₂O₃ ein Sulfat-bildender Träger ist, kann das Edelmetall seine Schwefelspezies an den Träger übertragen. Weiterhin erkannte *Summers et al.*^[47], dass die Adsorption von SO₂ auf Al₂O₃ temperaturabhängig ist. Bei höheren Temperaturen kann weniger SO₂ direkt auf dem Träger adsorbieren, weswegen

dieser – unter der Annahme eines Spill-Over-Mechanismus – mehr Platz hat, um die vom Edelmetall kommenden Schwefelspezies aufzunehmen. Zum anderen muss auch der inhibierende Effekt von Wasser beachtet werden. Bis zu 450 °C wird Wasser in nennenswertem Maße adsorbiert, mit steigender Temperatur ist jedoch die Desorption von Wasser begünstigt.^[20] Der Effekt einer normalen Inhibierung durch Wasser ist auf Al₂O₃ sehr ausgeprägt. Um den Effekt durch Schwefel komplett darzustellen, wurden die gleichen Experimente auch ohne SO₂ im Gasstrom durchgeführt. Dadurch soll zudem gezeigt werden, dass, entgegen den Ergebnissen von *Mowery*, mit SO₂ im Gasstrom der Verlust an Aktivität größer ist.

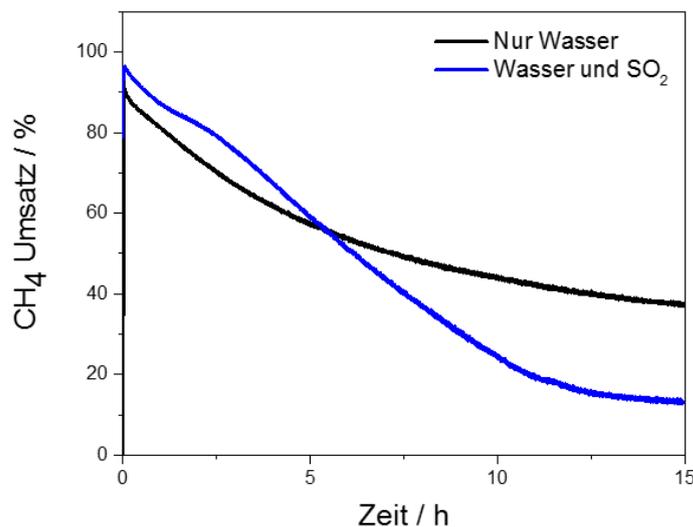


Abbildung 4.3: Umsatzkurven des Pd-Pt/Al₂O₃ Katalysators während der 15 stündigen Alterung bei 450 °C in 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ und 12 % H₂O in N₂, GHSV = 80'000 h⁻¹. Die schwarze Kurve repräsentiert die Alterung nur mit Wasser, die blaue zeigt die Messung, die zusätzlich 5 ppm SO₂ enthielt.

Werden nun beide Experimente verglichen, so zeigt sich der große Einfluss von SO₂ auf die Katalysatoraktivität. Die leichten Unterschiede in der initialen Katalysatoraktivität können wahrscheinlich durch die Verwendung verschiedener Katalysatorchargen erklärt werden. Nach etwa sechs Stunden in schwefelhaltiger Atmosphäre sinkt die katalytische Aktivität rasant, bis sie nach etwa 13 Stunden auf einem Plateau anzukommen scheint. In weiterführenden Experimenten könnte untersucht werden, ob dieses Plateau längerfristig stabil ist und ob die beteiligten Spezies, insbesondere die Schwefelspezies, ein dynamisches Verhalten zeigen. Für derartige operando-Studien sind Methoden wie beispielsweise die Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray absorption spectroscopy, XAS) prädestiniert.

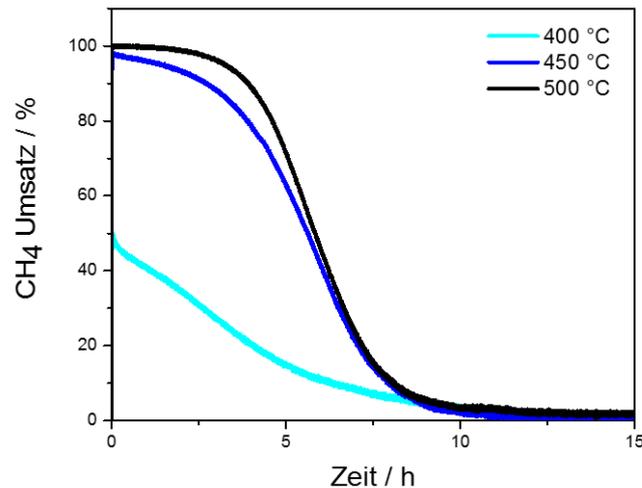


Abbildung 4.4: Umsatzkurven von Pd-Pt/CZ während der 15 Stunden Alterung in 3200 ppm CH₄, 5 ppm SO₂, 10 % O₂ und 12 % H₂O in N₂, durchgeführt bei 400, 450 und 500 °C, GHSV = 80'000 h⁻¹.

Auch für den Pd-Pt/CZ Katalysator wurden Alterungstests bei den drei abgastypischen Temperaturen durchgeführt. Dabei weist dieser Katalysator im Vergleich zu Pd-Pt/Al₂O₃ deutliche Unterschiede im Verhalten während der Vergiftung auf. In Abbildung 4.4 ist der Kurvenverlauf von CZ zu sehen. Dieser beginnt mit einem anfangs höheren Umsatz, der in den ersten Stunden bei 450 °C und 500 °C erhalten bleibt. Bemerkenswert ist jedoch, dass die Vergiftung durch SO₂ am Ende stärker ausfällt als für den auf Al₂O₃ geträgerten Katalysator. Am Ende des Alterungstests weisen die Katalysatoren infolge des im Gasstrom präsenten SO₂ nur noch eine Aktivität von 1 - 2 % auf. Der Träger besteht hauptsächlich aus CeO₂ und ZrO₂, die sich durch eine hohe Sauerstoffmobilität auszeichnen und dadurch für eine langfristige Stabilität in wässriger Atmosphäre sorgen sollen.^[20] Dennoch muss aufgrund der Ergebnisse von *Ciuparu et al.*^[39,48] darauf geachtet werden was der Einfluss von Wasser auf den Pd-Pt/CZ Katalysator ist.

Wie bereits angesprochen, ist eine Temperatur ab 450 °C günstig für die schnelle Desorption von Wasser.^[20] Dies wird auch von weiteren Quellen bestätigt.^[45,49] Demnach reicht eine Temperatur von 450 °C aus, um den inhibierenden Effekt von Wasser zu umgehen. Weiterhin war bereits im Light Off zu sehen, dass eine Umsetzung von Methan bei 450 °C fast vollständig erreicht werden konnte. Unter diesen Vorgaben sollte Wasser ab 450 °C keinen Einfluss auf den Pd-Pt/CZ Katalysator haben. Daher ist zu erwarten, dass der Umsatz bei der 450 °C Alterung und der 500 °C Alterung ähnlich verläuft. Und in der Tat weisen beide Kurven für diese Temperaturen einen ähnlichen Verlauf auf. Demnach ist der dargestellte Verlust der Aktivität nur SO₂ zuzuschreiben.

Für 400 °C ist ein negativer Einfluss von Wasser auf den Pd-Pt/CZ Katalysator nicht auszuschließen. Wenn Wasser an der Verschlechterung der Aktivität beteiligt sein sollte, würde eine falsche Schlussfolgerung entstehen. Da die Vergiftung durch SO₂ gezeigt werden soll, muss der Effekt durch Wasser vorher vollständig geklärt sein. Deshalb wurde auch bei 400 °C eine Messung ohne SO₂ im Gasstrom durchgeführt. Wie in Abbildung 4.5 zu sehen ist, ist der Einfluss von Wasser nach der Behauptung von Ciuparu zwar vorhanden, aber dieser ist im Rahmen des für diese Arbeit verwendeten Zeitrahmens von 15 Stunden vernachlässigbar gering. Nach Ablauf der 15 Stunden des Testlaufs kann zwar ein leicht negativer Trend im Methanumsatz erkannt werden, dieser ist jedoch weniger gravierend als der Aktivitätsverlust infolge von im Gasstrom enthaltenen SO₂.

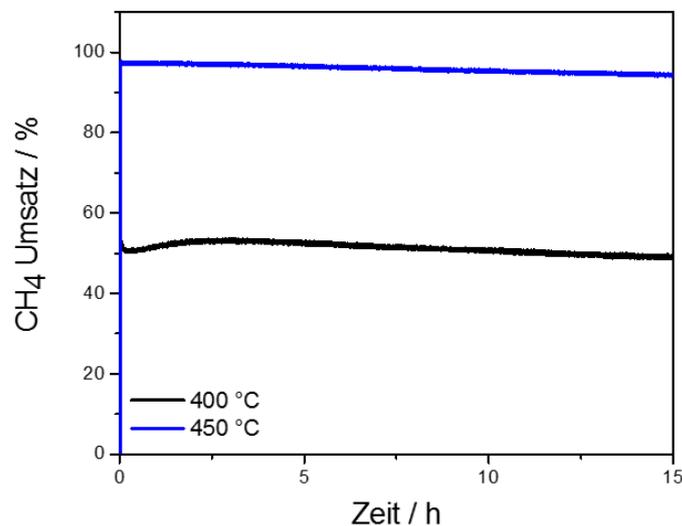


Abbildung 4.5: Umsatzkurven von Pd-Pt/CZ während der 15 Stunden Alterung bei 400 °C und 450 °C, in 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ und 12 % H₂O in N₂, GHSV = 80'000 h⁻¹.

Obwohl Pd-Pt/CZ in den Light Off Tests unter schwefelfreien Bedingungen ein vielversprechendes Verhalten zeigte, ist das Ergebnis des Langzeittests ernüchternd. Die in Tabelle 4.1 zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass Pd-Pt/CZ zwar eine gute Resistenz gegenüber Wasser aufweist, durch SO₂ jedoch bereits nach 15 Stunden gänzlich deaktiviert wird. Der auf Al₂O₃ geträgerte Katalysator hingegen wird stark durch Wasser und SO₂ beeinflusst. Er besitzt in dem für die Anwendung wichtigen Temperaturbereich von etwa 450 °C aber immerhin noch etwas Aktivität nach der Vergiftung. Um folglich die Deaktivierung infolge von SO₂, einem der gravierendsten Katalysatorgifte überhaupt^[23,50], zu mildern, sind beide Trägermaterialien nicht ideal, weshalb auf der Suche nach einem funktionierenden und langlebigen Katalysator

möglicherweise auf eine Kombination beider Materialien gesetzt werden muss (vergl. hierzu Kapitel 4.9).

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Umsätze vor und nach der Alterung für Pd-Pt/Al₂O₃ und Pd-Pt/CZ bei den gemessenen Temperaturen 400, 450 und 500 °C.

	Pd-Pt/Al ₂ O ₃ Start	Pd-Pt/Al ₂ O ₃ Ende	Pd-Pt/CZ Start	Pd-Pt/CZ Ende
400 °C	31 %	1 %	49 %	1 %
450 °C	95 %	13 %	97 %	1 %
500 °C	100 %	28 %	100 %	3 %

Für beide Katalysatorsysteme gilt, dass nach 10 - 12 Stunden Vergiftung mit SO₂ die minimale Aktivität erreicht wird.

4.3 Katalysatoraktivität nach der Vergiftung

Nachdem die Katalysatoren für 15 Stunden mit Schwefeldioxid vergiftet wurden, konnte ein zweiter Light Off die Auswirkungen und Möglichkeiten zur weiteren Nutzung aufzeigen.

In Abbildung 4.6 sind die Light Off-Kurven für beide Katalysatorproben jeweils im frischen und gealterten Zustand zu sehen. Die Gasmischung enthält kein SO_2 mehr. Durch einfaches entfernen des SO_2 , konnten die Ausgangsaktivität nicht wiederhergestellt werden, es liegt folglich eine nachhaltige Vergiftung vor. Bei Pd-Pt/ Al_2O_3 konnte für den bei 400 °C gealterten Katalysator durch Erwärmen auf 550 °C trotzdem wieder 100 % Umsatz erzielt werden. Die bei 450 und 500 °C gealterten Katalysatoren schafften nur noch 90 % oder leicht darüber. Positiv hingegen ist, dass nach dem Aufheizen auf 550 °C die Light Out Kurve zu niedrigeren Temperaturen verschoben wurde. Der Katalysator scheint also Aktivität zurückgewonnen zu haben.

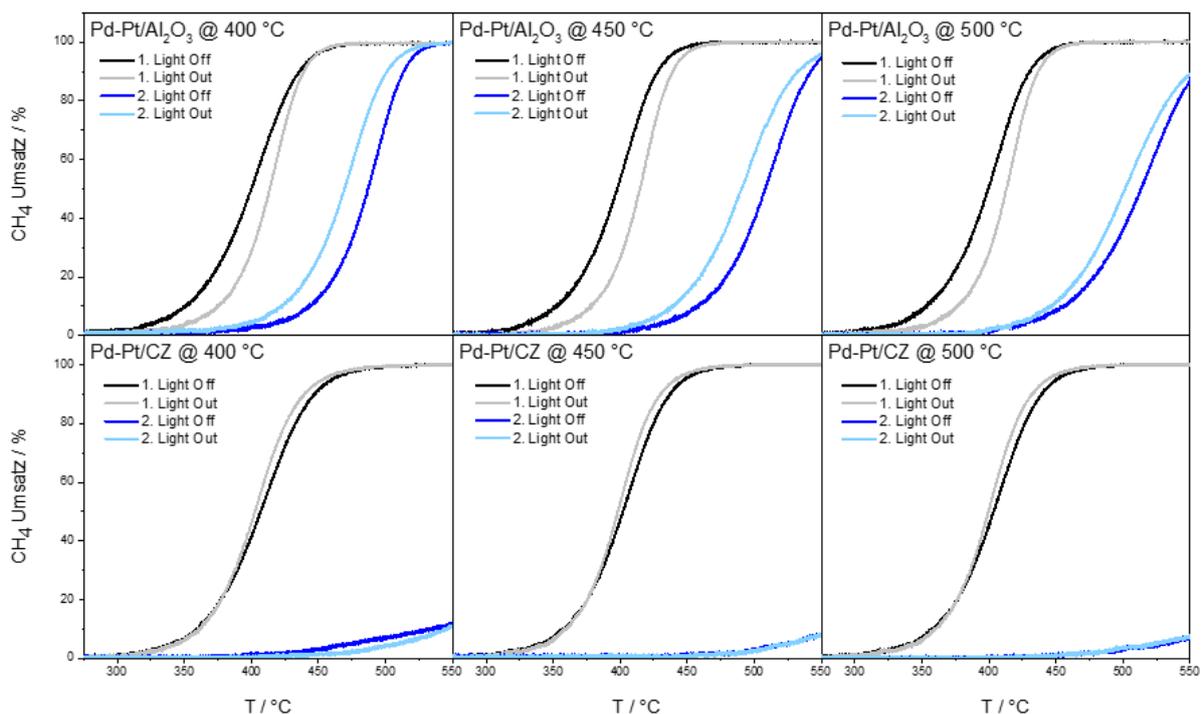


Abbildung 4.6: Vergleich der Light Off-Kurven von Pd-Pt/ Al_2O_3 und Pd-Pt/CZ vor der Alterung (1. Light Off) und nach der Alterung (2. Light Off). In 3200 ppm CH_4 , 10 % O_2 und 12 % H_2O in N_2 , durchgeführt von 225 bis 550 °C, GHSV = 80'000 h^{-1} .

Pd-Pt/CZ hingegen erreichte selbst bei Temperaturen von 550 °C nur noch einen Umsatz von 10 %. Die Schwefelvergiftung scheint hier eine permanentere Deaktivierung des Katalysators

verursacht zu haben, da sich auch nach dem Erreichen von 550 °C die Aktivität während des Light Out, entgegen des Verhaltens von Pd-Pt/Al₂O₃, nicht verbesserte.

Nachdem sich kein SO₂ mehr im Gasstrom befindet, konnte für beide Katalysatorsysteme eine Desorption von SO₂ während des Light Offs nachgewiesen werden (siehe Abbildung 4.7). Die Sulfate auf dem Träger können wieder über das Palladium abgegeben werden^[24], wobei die Desorptionstemperaturen je nach Trägermaterial variieren. Dadurch wird die unterschiedliche Stabilität der Sulfate von Aluminium sowie von Cer und Zirkon noch einmal deutlich. Bei Al₂O₃ desorbiert die Schwefelspezies bereits bei 500 °C während bei CZ die Desorption erst bei 550 °C langsam beginnt.

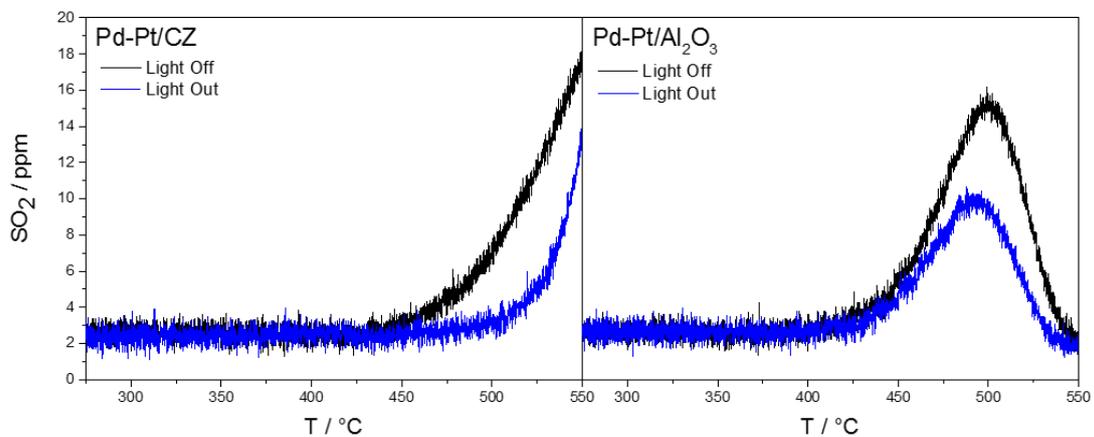


Abbildung 4.7: Freigabe von SO₂ im Light Off nach der Alterung bei 450 °C für Pd-Pt/CZ und Pd-Pt/Al₂O₃. In 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ und 12 % H₂O in N₂, durchgeführt von 225 bis 550 °C, GHSV = 80'000 h⁻¹.

Durch die Abgabe von SO₂ kann der Katalysator wieder an Aktivität zurückgewinnen, was sich an der verbesserten Light Out-Kurve von Pd-Pt/Al₂O₃ zeigt. Bei Pd-Pt/CZ scheint hingegen die Menge an desorbierter Schwefelspezies nicht auszureichen, um eine Verbesserung in der Light Out-Kurve zu erzielen. Eine weitere mögliche Erklärung könnte ein unterschiedlicher Desorptionsmechanismus sein: Während Pd-Pt/Al₂O₃ im Zuge der Alterung große Mengen SO₂ im Trägermaterial speicherte und so die Edelmetallspezies schützte, dürfte die Vergiftung der Edelmetallspezies in Pd-Pt/CZ schneller vorangeschritten sein, da das Sulfat-bildende Potential des Trägers geringer war. Da nun die aktiven Zentren, über die vermutlich auch die Desorption von im Träger gespeicherten Schwefelverbindungen abläuft, blockiert sind, kann weder Schwefel abtransportiert werden, noch kann CH₄ umgesetzt werden.

4.4 Temperaturprogrammierte Desorption und Reduktion

Nach der zweiten Aktivitätsmessung erfolgte eine temperaturprogrammierte Desorption (TPD). Dabei wurden die schwefelgealterten Katalysatorproben unter inerten Bedingungen (N_2 -Fluss) auf 900 °C geheizt und die Menge an desorbiertem SO_2 aufgezeichnet. Die desorbierte Menge an SO_2 sowie die Desorptionstemperaturen variierten dabei je nach Katalysator und Alterungsbedingungen; bei Pd-Pt/ Al_2O_3 war die desorbierte SO_2 -Menge sogar stark davon abhängig, bei welcher Temperatur der Katalysator gealtert wurde. Bei Pd-Pt/CZ war dieser unterschied weniger ausgeprägt, aber zumindest sichtbar. Für die Proben, die bei 400 °C und 450 °C gealtert wurden, wurde in der TPD die gleiche Menge an desorbiertem SO_2 aufgezeichnet und konnten auch die gleiche Art an Spezies aufweisen. Dieses Verhalten steht dem Verhalten der Alterung entgegen. Während bei der Alterung die bei 450 °C und 500 °C gealterten Proben gleich verliefen, zeigen jetzt die bei 400 °C und 450 °C gealterten Proben dasselbe Verhalten. Bei allen drei Proben zeigten sich Maxima im TPD-Profil bei mehreren Temperaturen, was auf verschiedene Spezies an Sulfaten hindeuten könnte. Es könnte beispielsweise die Zersetzung von Bulk- und Oberflächensulfaten angenommen werden, aber auch unterschiedliche Desorptionstemperaturen für auf Cer beziehungsweise Zirkon gebildete Schwefelverbindungen sind denkbar.

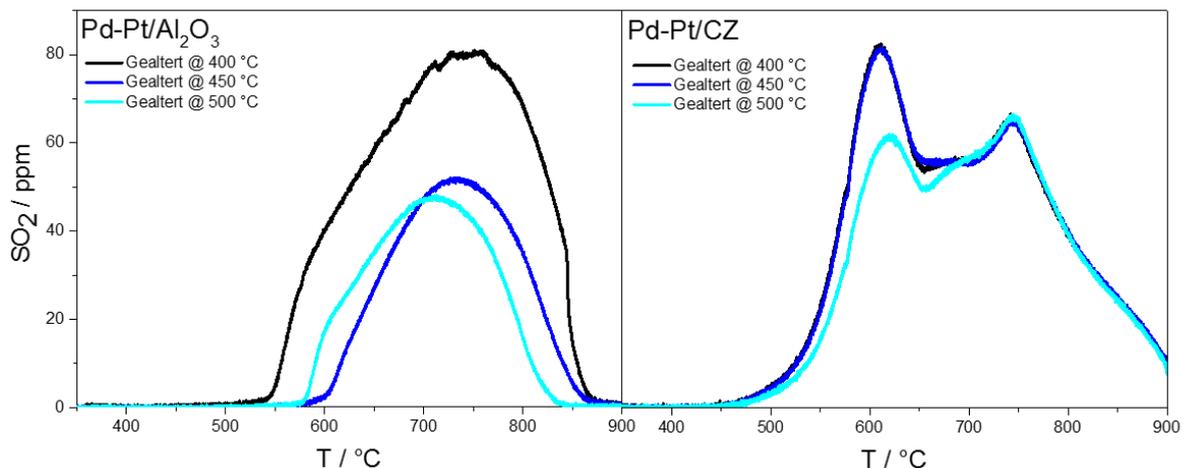


Abbildung 4.8: TPD in N_2 von 300 °C bis 900 °C . links) Vergleich der SO_2 Freisetzung bei Pd-Pt/ Al_2O_3 gealtert bei 400 , 450 und 500 °C in 3200 ppm CH_4 , 5 ppm SO_2 , 10 % O_2 und 12 % H_2O in N_2 . rechts) Vergleich der SO_2 Freisetzung bei Pd-Pt/CZ gealtert bei 400 , 450 und 500 °C in 3200 ppm CH_4 , 5 ppm SO_2 , 10 % O_2 und 12 % H_2O in N_2 . GHSV = $80'000\text{ h}^{-1}$.

Wilburn et al.^[50] haben die Desorption von Sulfat-Spezies auf Al_2O_3 bereits genauer untersucht. Dabei verwendeten sie einen mit Wasser und Hitze gealterten Katalysator, der mit SO_2 gesättigt wurde. Vor allem der signifikante Einfluss der Partikelgröße auf die Schwefelalterung kam im Rahmen der Studie zum Vorschein. Je kleiner die Edelmetallpartikel waren, desto besser oxidierten die adsorbierten Sulfitpezies^[27] und mit dem Al_2O_3 -Träger konnten Oberflächen- und Bulksulfate gebildet werden. Größere Edelmetallpartikel hingegen tendieren dazu, Spezies zu bilden, welche schon leicht bei niedrigen Temperaturen desorbieren können.

Zusätzlich wurde mittels DRIFT Messungen aufgeklärt, aus welchen Spezies das TPD-Profil zusammengesetzt ist.^[50] Im Gegensatz zu CZ besteht der Al_2O_3 -Träger nur aus einem Trägermaterial, dennoch ist das Signal relativ breit. Das kommt daher, dass Sulfate unterschiedliche Desorptionstemperaturen besitzen, abhängig davon, ob sie von der Oberfläche oder dem Bulk desorbieren. In der Studie wurden Palladium und Platin betrachtet, wobei je nach Edelmetall das Maximum der Desorption von Oberflächensulfaten bei 675 °C oder 707 °C lag. Für Bulksulfate lag das Maximum bei ca. 820 °C – relative schwach davon beeinflusst, welches Edelmetall auf dem Träger vorherrschte. Für einen Vergleich zwischen Studie und dieser Arbeit müssen die Ergebnisse von *Wilburn et al.*^[50] zusammengefasst werden. Das Ergebnis für Platinpartikel auf dem Al_2O_3 -Träger zeigt mehr Bulksulfate. Die in der TPD von Pd-Pt/ Al_2O_3 erhaltenen Signale besitzen von ihrem Aussehen ebenfalls mehr Bulksulfate als Oberflächensulfate, obwohl das Verhältnis von Platin zu Palladium 1:5 ist. Eine mögliche Schlussfolgerung hierbei ist, dass Platin selbst in kleinen Mengen die dominantere Spezies ist, wenn es um die Bildung von Sulfat-Spezies auf dem Trägermaterial geht. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von EDX-Messungen in Kapitel 4.5. Betrachtet wurden in der Studie nur, wie sich die Schwefelspezies in Abhängigkeit der Partikelgröße bilden und anschließend wieder desorbieren. Die Frage welchen Einfluss die Alterungstemperatur auf die Menge der gebildeten Sulfate hat, bleibt dabei allerdings offen.

Da sich Literaturquellen bei den Desorptionstemperaturen für Cersulfat und Zirkonsulfat, je nach Spezies, überschneiden^[51–55], wurde auch eine Messung mit nur CeO_2 als Träger durchgeführt, um einen Einblick zu erlangen, welche Signale von desorbierten Cersulfaten stammen.

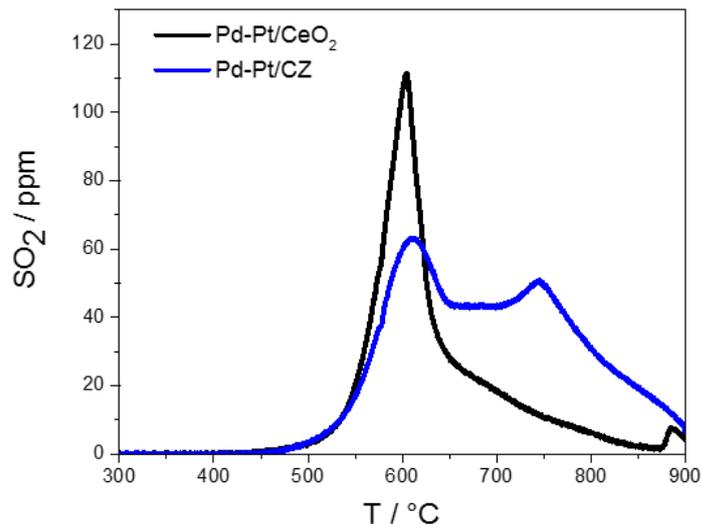


Abbildung 4.9: TPD in N_2 . GHSV = $80'000 \text{ h}^{-1}$. Vergleich der SO_2 Freisetzung bei Pd-Pt/CZ und Pd-Pt/ CeO_2 . Beide wurden bei 450 °C in 3200 ppm CH_4 , 5 ppm SO_2 , 10 % O_2 und 12 % H_2O in N_2 gealtert.

Werden die TPDs der beiden Träger miteinander verglichen, zeigt sich eindeutig, von welchem Oxid welches Signal stammt. Daher ist es auszuschließen, dass das Signal des Mischoxides von nur einem Teil des Trägers stammt.

Ying *et al.*^[51] untersuchten die thermische Zersetzung von $Ce(SO_4)_2$. Eine Reduktion des Sulfats begann bei 459 °C , was sich mit den Ergebnissen der TPD deckt, in der ebenfalls bei etwa 460 °C die Desorption von SO_2 beginnt. Der nächste Zerfallsschritt wurde aber erst ab einer Temperatur von 750 °C beobachtet. Dies erklärt die immer noch nicht beendete Desorption in der Messung mit CeO_2 , aber nicht das Maximum bei 600 °C . Für diesen Temperaturbereich unterscheiden sich die Quellen. Tagawa *et al.*^[52] berichten von einer Zersetzung von $Ce_2(SO_4)_3$ in einem Temperaturbereich von $630 - 650 \text{ °C}$. Eine neuere Studie von Poston Jr. *et al.*^[53] hingegen ergab Zersetzungstemperaturen sowohl für $Ce(SO_4)_2$ als auch für $Ce_2(SO_4)_3$ zwischen 550 und 650 °C . Ab einer Temperatur von 800 °C konnten keine weiteren Schwefelspezies des Cers, wie z.B. das Oxysulfat, detektiert werden. Zudem zeigte sich auch, dass Oberflächensulfate auf Cer sogar dann weiterhin bestanden, als für den Bulk genutzte Charakterisierungstechniken bereits eine vollständige Zersetzung zu CeO_2 anzeigten. Unter zu Hilfenahme dieser Daten ist es verständlich, dass die Desorption von SO_2 bis hin zu 900 °C verläuft.

Der Bereich zwischen den zwei Maxima in der TPD von Pd-Pt/CZ ist nicht genau definiert. Nachdem geklärt wurde, welches Signal von den mit Cer gebildeten Sulfaten stammt, kann die

gesamte TPD betrachtet werden. Wie bereits erwähnt, geben verschiedene Autoren unterschiedliche Zersetzungstemperaturen für Cer- und Zirkonsulfate an.^[51–55] Bei 600 °C desorbieren zwar die meisten Schwefelspezies vom CeO₂-Träger, die Desorption ist danach jedoch noch nicht gänzlich beendet und trägt somit auch zum zweiten Maximum in der TPD von Pd-Pt/CZ bei.

Ahmed et al.^[55] konnten in thermogravimetrischen Experimenten für verschiedene Zirkonsulfate einen Unterschied in der Zersetzungstemperatur von 50 °C feststellen, wobei entweder α -Zr(SO₄)₂ oder β -Zr(SO₄)₂ vorlag. Auf Grund der Breite des TPD-Signals und der Komplexität der Sulfat-Bildung ist anhand der reinen TPD-Messung noch nicht abschließend erklärbar, welche Spezies tatsächlich vorliegt. Hierfür wäre eine genaue spektroskopische Betrachtung notwendig, die jedoch der Zeitrahmen dieser Masterarbeit nicht zulässt.

Gerade für reale Gasmotoren sind Temperaturen von bis zu 900 °C im Abgas, noch dazu unter inerten Bedingungen, kaum realisierbar. Mehrere Studien konnten jedoch belegen, dass die Desorption von Schwefelspezies durch ein Anfetten des Gasgemisches begünstigt wird^[56,57], was sogar als potentielle Regenerationsstrategie am Forschungsmotor validiert werden konnte.^[46] Neben der Desorption im Stickstoffstrom wurde daher auch eine temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) in 3200 ppm CH₄/N₂ durchgeführt. Auf diese Weise sollen Einblicke in die Abläufe auf dem Katalysator während einer möglichen Regeneration in fetten Bedingungen gewonnen werden. Vor der Durchführung der TPR wurden die untersuchten Proben bei 450 °C in einer Atmosphäre aus 3200 ppm CH₄, 5 ppm SO₂, 10 % O₂, und 12 % Wasser in N₂ für 15 Stunden gealtert.

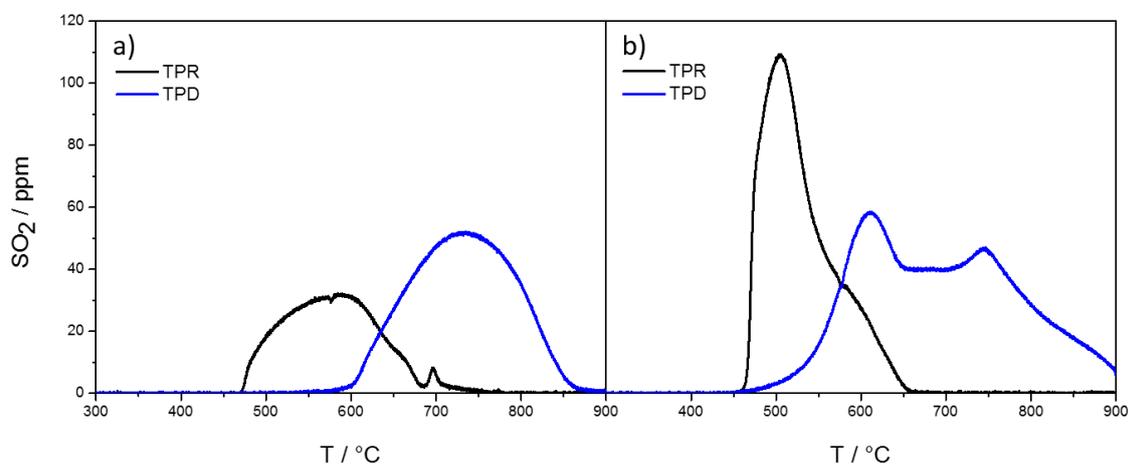


Abbildung 4.10: a) Pd-Pt/Al₂O₃: Vergleich von TPD in N₂ und TPR in 3200 ppm CH₄ in N₂. Beide gealtert bei 450 °C. b) Pd-Pt/CZ: Vergleich von TPD in N₂ und TPR in 3200 ppm CH₄ in N₂. Beide gealtert bei 450 °C. GHSV = 80'000 h⁻¹.

Zunächst soll das Verhalten von Pd-Pt/Al₂O₃ betrachtet werden. Das Signal während der TPR behält im Vergleich zur TPD zwar die gleiche Form, insgesamt beginnt die Desorption jedoch bereits bei ca. 460 °C und besitzt ein Maximum bei etwa 560 °C. Zusätzlich zeigt sich während der TPR ein weiterer kleiner Peak bei 700 °C. *Arosio et al.*^[57] betrachteten einen Pd/Al₂O₃ Katalysator und führten eine TPR unter fetten Bedingungen durch, mit dem Ziel den Katalysator zu regenerieren. Dabei beobachteten sie eine leichte Freigabe von SO₂ bei 500 °C während bei 550 °C und 600 °C größere Mengen freigesetzt wurden. Der in dieser Arbeit gemessene Katalysator besteht jedoch im Gegensatz zum System von *Arosio et al.* auch noch zu einem Fünftel

aus Platin (bezogen auf die Edelmetallmenge). Dieser Zusatz führt im Vergleich zu *Arosios* Ergebnissen zu einer Verschiebung des Starts der TPR um 70 °C hin zu niedrigeren Temperaturen. Auch das Maximum hat sich um 30 °C verschoben und liegt bei 590 °C. Wird also von einer durchschnittlichen Temperatur von 450 °C im Abgas ausgegangen, muss für eine Regeneration durch fetten Betrieb mindestens eine Temperaturerhöhung von 20 °C erfolgen um die Desorption überhaupt zu ermöglichen.

Am Pd-Pt/CZ-Katalysator zeigt der Vergleich der TPR mit der TPD sofort einen deutlichen Unterschied in der Form des Signals. Die Signale sind im Vergleich zur TPD nicht nur zu geringeren Temperaturen verschoben, sondern auch das Signal als solches wird zusammengestaucht. Durch eine reduzierende Atmosphäre scheinen die Sulfate von Zirkon signifikant früher zu desorbieren. Insgesamt passt der Verlauf der Form auf Ergebnisse von *Waqif et al.*^[58], in welchen die Sulfat-Bildung von CeO₂ untersucht wurde. Dabei zeigte sich eine Abhängigkeit von der Menge an aufgebrachtener Schwefelspezies und Kalzinierungstemperatur des CeO₂. Dennoch muss beachtet werden, dass das Signal weiterhin durch eine Mischung verschiedener Sulfat-Spezies von Cer und Zirkon zustande kommt. Daher ist eine tiefergehende Interpretation des Signals ohne weitere Charakterisierungen nicht möglich. Im Hinblick auf mögliche reale Anwendungen bleibt festzuhalten, dass die Reduktion bei ca. 460 °C beginnt und anschließend einen steilen Anstieg erfährt. Dies ermöglicht nicht nur ein schnelleres Starten der Regeneration durch eine Erhöhung der Temperatur, sondern auch eine stärkere Reduktion, da keine weitere Erhöhung der Temperatur benötigt wird, um das Maximum der Desorption zu erreichen und so den Katalysator möglichst schnell und effizient von Schwefelvergiftungen zu befreien.

Obwohl beide untersuchten Katalysatorsysteme schnell vergiftet werden und im Fall von Pd-Pt/CZ nach der Vergiftung auch während anschließender Light Off-Tests keinen Umsatz mehr erzielen können, zeigen die Ergebnisse der TPD und TPR, dass sich durchaus effiziente Regenerationsmethoden im Temperaturbereich des Abgases von Erdgasmotoren entwickeln lassen. Pd-Pt/CZ scheint hinsichtlich der bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen stattfindenden Regeneration in einer fetten Atmosphäre für reale Anwendungen eher geeignet zu sein: Zwar deaktiviert der Katalysator schneller, die einfachere Regeneration macht diesen Nachteil jedoch wieder wett. Dieser Unterschied zwischen Pd-Pt/CZ und Pd-Pt/Al₂O₃ in

der Regeneration könnte über den Spillover-Effekt erklärt werden. *Gremminger et al.*^[46] haben sich ebenfalls mit diesem Verhalten auseinander gesetzt. Sie erklärten die schlechtere Regeneration des Pd-Pt/Al₂O₃-Katalysator mit dem starken Spillover-Effekt von Al₂O₃. Nachdem das Edelmetall regeneriert wurde, können Schwefelspezies vom Träger auf das Edelmetall übertragen werden und somit rückvergiften. Dieser Effekt ist bei Pd-Pt/CZ nicht so stark ausgeprägt wie bei Pd-Pt/CZ, was in einer besseren und nachhaltigeren Regeneration resultiert.

4.5 Charakterisierungen

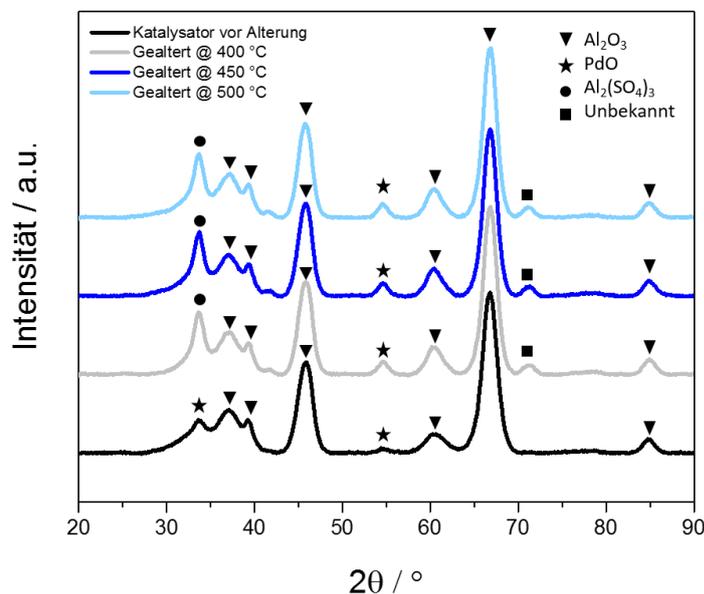


Abbildung 4.11: Diffraktogramm von Pd-Pt/Al₂O₃. Gemessen wurden eine frische Referenzprobe und für 15 Stunden bei 400, 450 und 500 °C in 3200 ppm CH₄, 5 ppm SO₂, 10 % O₂ und 12 % H₂O in N₂ gealterte Proben.

Um die Vergiftung durch SO₂ genauer zu untersuchen und besser verstehen zu können, wurden verschiedene Charakterisierungsmethoden angewandt. Um sowohl frische als auch gealterte Katalysatorproben umfangreich untersuchen zu können, wurden Pd-Pt/Al₂O₃ und Pd-Pt/CZ jeweils in Form von Pulver in Keramikscheibchen auf die gleiche Weise gealtert wie in den oben bereits beschriebenen Aktivitätstests. In einem ersten Schritt wurden die schwefelvergifteten Proben nach der Alterung mithilfe von Röntgendiffraktion (XRD) untersucht. In den Aktivitätstests zeigte Pd-Pt/Al₂O₃ in Abhängigkeit von der Alterungstemperatur deutliche

Unterschiede im Umsatzverlauf. Wird jedoch das Diffraktogramm betrachtet, können keine nennenswerten Unterschiede zwischen den bei verschiedenen Temperaturen gealterten Katalysatoren festgestellt werden. Vielmehr sind nach der Vergiftung für alle Proben neue oder verstärkte Reflexe bei 33, 54 und 71 ° sichtbar. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass SO₂ den Al₂O₃ Träger unabhängig von der Temperatur jeweils auf die gleiche Art vergiftet. Unterschiede in der Aktivität während der Umsetzung von CH₄ könnten daher allein durch die Einwirkung von Wasser auf den Katalysator und dessen unterschiedlichen Einfluss in Abhängigkeit von der Temperatur entstanden sein. Denkbar ist jedoch auch, dass amorphe Bereiche des Katalysators Veränderungen aufweisen, die in einem Röntgendiffraktogramm, das lediglich kristalline Bereiche abbilden kann, nicht sichtbar sind. Darüber hinaus können mittels XRD lediglich hinreichend große Partikel untersucht werden. Sind die Edelmetallpartikel, welche möglicherweise durch SO₂ bei unterschiedlichen Temperaturen unterschiedlich beeinflusst wurden zu klein, worauf die im Folgenden gezeigten TEM-Ergebnisse hinweisen, so können diese Veränderungen mittels Röntgendiffraktion nicht nachvollzogen werden.

Um genaueren Aufschluss über die Zusammensetzung der Proben zu erhalten, wurden die Diffraktogramme mit Strukturen aus der Literatur verglichen. Dabei konnte jedoch keine vollständige Übereinstimmung gefunden werden. Zwar kann aus einigen Quellen^[59] der Reflex bei 33 ° einer Al₂(SO₄)₃-Struktur zugeordnet werden, aber der in der Literatur häufig vorkommende und stärker ausgeprägte Reflex dieser Struktur bei 25 ° fehlt völlig. Ebenfalls wurde in Betracht gezogen, dass mit Wasser Verbindungen aus sowohl Sulfaten als auch Hydroxylen gebildet wurden. In der Literatur wurden dazu auch keine Übereinstimmungen gefunden. Für PdSO₄ wurden bessere Übereinstimmungen für die Reflexe bei 33 ° und 54 ° gefunden.^[28,60] Aber auch PdO besitzt einen Reflex bei 33 °, was dafür spricht, dass noch nicht vergiftete Stellen vorhanden sind. Dennoch befindet sich in der Literatur ein Reflex im Bereich 20 - 25 °, welcher nicht in den gemessenen Proben auftaucht. Auch von der Menge an Palladium ist es schwer den ganzen Reflex PdSO₄ zuzuschreiben.

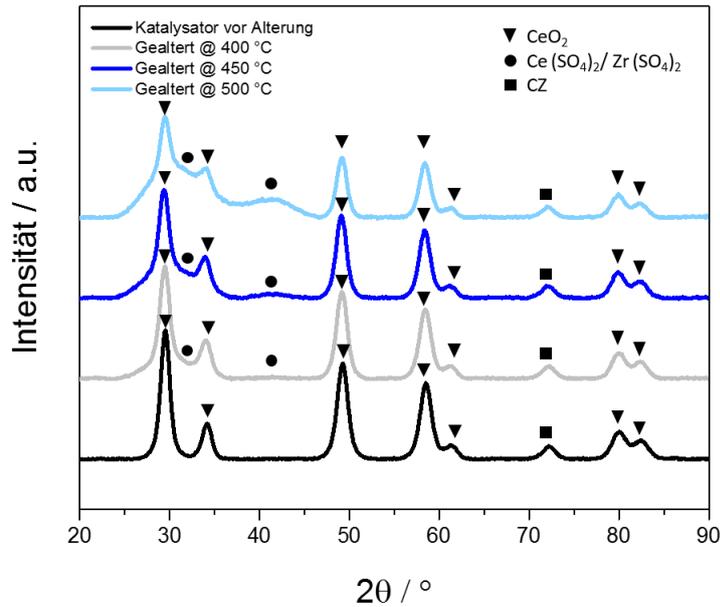


Abbildung 4.12: Diffraktogramm von Pd-Pt/CZ. Gemessen wurden eine frische Referenzprobe und für 15 Stunden bei 400, 450 und 500 °C in 3200 ppm CH_4 , 5 ppm SO_2 , 10 % O_2 und 12 % H_2O in N_2 gealterte Proben.

Bei Pd-Pt/CZ hingegen ist das Verhalten gegenläufig zu dem von Pd-Pt/ Al_2O_3 : Es zeigten sich kaum temperaturabhängige Unterschiede in der Alterung, dafür weist jedoch das Diffraktogramm deutliche Unterschiede für die verschiedenen Proben auf. Mit steigender Alterungstemperatur werden die Reflexe zwischen 25 ° und 45 ° breiter, was auf zunehmende Defekte in der Kristallstruktur hindeuten kann. Wenn bereits bekannte Strukturen aus der Literatur zum Vergleich genutzt werden, zeigen sich vor allem im niedrigen Bereich Übereinstimmungen. Zwischen 25 ° und 50 ° besitzen $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ und vor allem $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ eine größere Menge Reflexe.^[60,61] Der bereits angesprochene Trend zeigt, dass abhängig von der Temperatur die Vergiftung durch SO_2 stärker verläuft, je höher die Temperatur war. Im Gegensatz zu Pd-Pt/ Al_2O_3 weisen die zunehmend breiter werdenden Reflexe darauf hin, dass die Kristallstruktur selbst angegriffen wird. Auch wenn die beobachteten Anomalien weitere Untersuchungen hinsichtlich Temperatur- und Langzeitstabilität sowie des Einflusses auf die katalytisch aktiven Partikel erfordern, ist zumindest die Eignung des CZ-Trägers für reale Anwendungen in Zweifel zu ziehen. In den abgastypischen Temperaturbereichen sollte ein Trägermaterial unter allen denkbaren Gaszusammensetzungen stabil sein, da Veränderungen im beobachteten Maße irreversibel sein dürften und so eine möglicherweise nachhaltige Zerstörung des Katalysators zur Folge hätten.

Die physikalische Adsorption trägt zur Aufklärung der Mechanismen nur eine untergeordnete Rolle, kann aber zur strukturellen Aufklärung dienen. Damit sind Bestimmungen von Oberflächengröße, Porengröße und -Volumen, bis hin zur Porenform abgedeckt.^[10] Stickstoff-Absorption wurde für die Katalysatorsysteme durchgeführt und sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Für Pd-Pt/Al₂O₃ liegen Vergleiche zur Literatur vor, wobei eine Oberfläche von ca. 190 m²g⁻¹ angegeben ist.^[35,62] Erzielt wurden nach der Imprägnierung nur knappe 166 m²g⁻¹.

Tabelle 4.2: BET Oberflächen von Pd-Pt/Al₂O₃, Pd-Pt/CZ, Pd-Pt/CeO₂, CZ, AICZ und Literaturangaben zu Pd-Pt/Al₂O₃.

	PdPt/Al ₂ O ₃	PdPt/CZ	CZ	AICZ	PdPt/Al ₂ O ₃ ^[35,62]
BET-Oberfläche [m ² g ⁻¹]	165,8	74,56	74,23	217,2	194,4
BET-Porengröße [cm ³ g ⁻¹]	0,40	0,29	0,39	0,25	0,45

Werden die Katalysatoren untereinander verglichen, fällt auf, dass Pd-Pt/CZ eine weitaus geringere Oberfläche hat als Pd-Pt/Al₂O₃. Auch das Porenvolumen ist kleiner. Dennoch ist die Eigenschaft der Selbstdispersion von CeO₂ trotz der geringen Oberfläche stark genug, um das Potential einer besseren Dispersion der Edelmetallpartikel zu ermöglichen, als dies für Al₂O₃ der Fall ist.

Für Pd-Pt/CZ wurde Raman-Spektroskopie genutzt, um einen genaueren Einblick auf die Veränderung der SO_2 -Vergiftung zu erhalten. In Abbildung 4.13 sind die Ramanspektren von Träger, imprägniertem Katalysator und schwefelgealtertem Katalysator zu sehen.

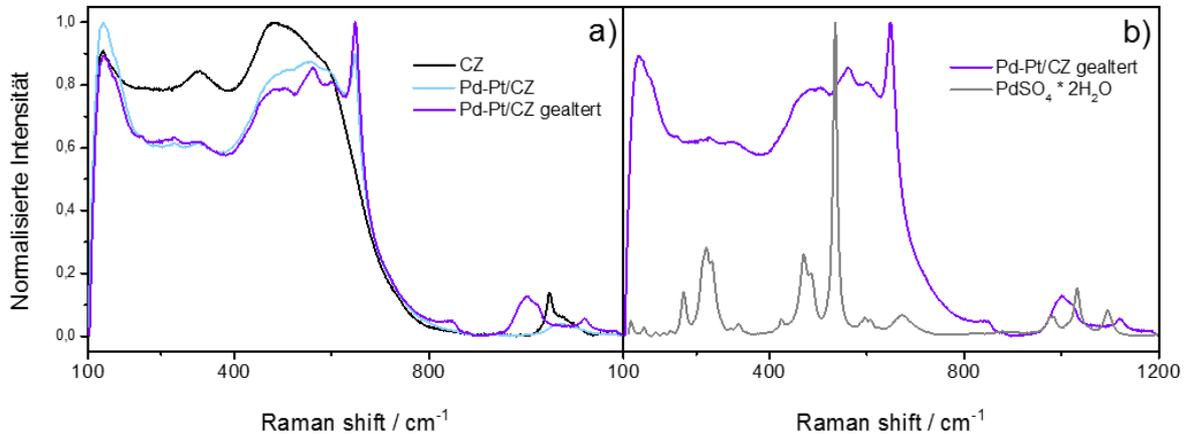


Abbildung 4.13: a) Raman-Spektren von CZ (schwarz), Pd-Pt/CZ (hellblau) und Pd-Pt/CZ gealtert (lila) für 15 Stunden in 3200 ppm CH_4 , 5 ppm SO_2 , 10 % O_2 und 12 % H_2O in N_2 ; GHSV = $80'000 \text{ h}^{-1}$, bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$. b) Vergleich der Raman-Spektren von Pd-Pt/CZ gealtert und $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (grau).

Durch Imprägnieren und Kalzinieren der Probe sind merkliche Unterschiede entstanden, was an dem Bereich zwischen 170 und 600 cm^{-1} zu erkennen ist. Auch das Signal bei 1050 cm^{-1} verschwindet. Der auffälligste Peak, der Träger und imprägnierten Katalysator unterscheidet, liegt bei 650 cm^{-1} . Dieser kann PdO zugeordnet werden. In Abbildung 4.13 ist darüber hinaus ein Spektrum für das als Referenzsubstanz verwendete PdSO_4 gezeigt. Der Peak bei 535 cm^{-1} könnte zur Struktur des Gesamtsignals beitragen. Dennoch ist im Bereich $\leq 600 \text{ cm}^{-1}$ durch das Signal vom Träger eine genauere Bestimmung erschwert. Daher wird der Peak bei 1000 cm^{-1} zur Aufklärung genutzt. Dieser tritt nur bei der gealterten Probe auf und weist Übereinstimmungen mit der gemessenen PdSO_4 -Referenz auf. In der Literatur finden sich ebenfalls Übereinstimmungen für Sulfate von Cer und Zirkon. *Choi et al.*^[63] haben für Messungen an einem Cer-enthaltenden Katalysator Sulfate im Bereich $950\text{-}1050 \text{ cm}^{-1}$ zuordnen können. Speziell präpariertes $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ wurde von *Li et al.*^[64] untersucht. Auch hier konnte ein Signal zwischen 1025 und 1100 cm^{-1} festgestellt werden. Anhand dieser Referenzen kann von einer starken Sulfat-Bildung sowohl auf dem Träger als auch auf dem Edelmetall ausgegangen werden.

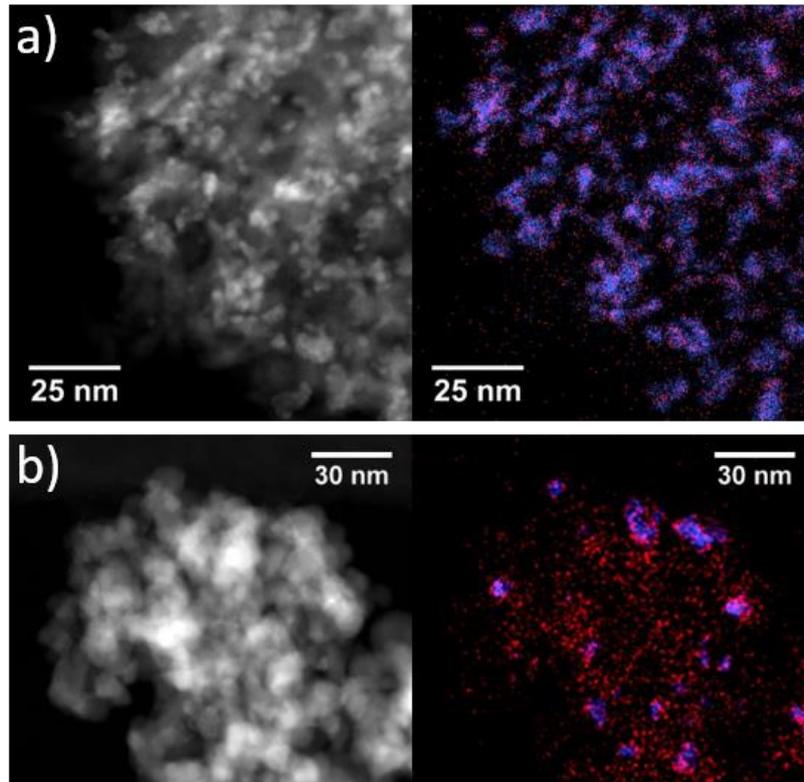


Abbildung 4.14: TEM-Bilder der Katalysatoren aufgenommen vor der Alterung. a) Pd-Pt/Al₂O₃: HAADF STEM links und EDX-Scans von Pd (blau) und Pt (rot). b) Pd-Pt/CZ: HAADF STEM links und EDX-Scans von Pd (blau) und Pt (rot).

Um belastbare Informationen über die Oberfläche des Katalysators und dessen Morphologie zu gewinnen, wurden Pd-Pt/Al₂O₃ und Pd-Pt/CZ mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. Die Katalysatorsysteme vor der Alterung sind in Abbildung 4.14 zu sehen. Die TEM-Aufnahmen wurden im HAADF-Modus aufgenommen, die Edelmetallpartikel erscheinen dabei als helle Punkte. Den Aufnahmen nach konnten durch die Präparation zahlreiche fein verteilte Edelmetallpartikel erzielt werden. Für Pd-Pt/Al₂O₃ entstand eine quasi homogene Verteilung, für Pd-Pt/CZ hingegen ergaben sich leichte Agglomerationen. Die erhaltenen Ergebnisse können genutzt werden um neben der Chemisorption die Dispersion und Partikelgröße der Edelmetalle zu ermitteln. Dabei ergab sich für Pd-Pt/Al₂O₃ ein durchschnittlicher Partikeldurchmesser von $4,5 \pm 1,5$ nm und für Pd-Pt/CZ von $5,3 \pm 2,8$ nm. Unter zu Hilfe-nahme von Gleichung 4.1^[65] kann dann annäherungsweise die Dispersion bestimmt werden. Dispersion und Partikelgröße besitzen einen entscheidenden Anteil zur Bestimmung von Aktivität und auch Grad der Vergiftung.^[50]

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

d_p Durchmesser eines Edelmetallpartikels
 D Edelmetalldispersion

Die aus den TEM-Aufnahmen erhaltenen Ergebnisse sind den aus der Chemisorption erhaltenen Daten in Tabelle 4.3 gegenübergestellt. In den EDX Aufnahmen ist zu sehen, dass fast alle Nanopartikel aus einer Pd-reichen Pd-Pt-Legierung bestehen. Dabei ist Pt fein über den Pd-Partikeln verteilt. Weiterhin kann auf beiden Trägern außerhalb der Nanopartikel eine feine Verteilung von Pt-Partikeln beobachtet werden.

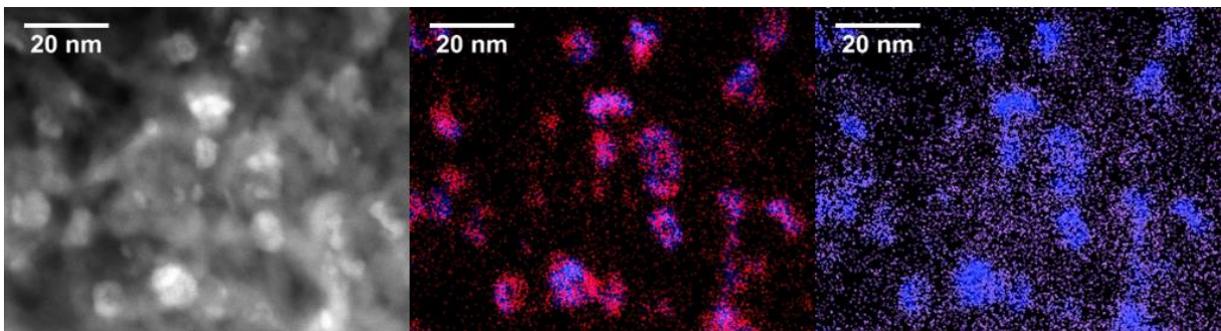


Abbildung 4.15: TEM-Bilder von Pd-Pt/Al₂O₃ aufgenommen nach der Alterung. HAADF-STEM links, EDX-Scans von Pd (blau) und Pt (rot) in der Mitte und EDX-Scans von Pd (blau) und S (lila) rechts.

Wird der EDX-Scan von Pd und Pt betrachtet, dann zeigt sich, dass die feine Verteilung von Pt durch die Alterung aufgelöst wurde. Es kam zur Agglomeration der Pt-Partikel an den Rändern der Nanopartikel. Dadurch hat sich entsprechend auch der Durchmesser der Nanopartikel leicht vergrößert und liegt im Mittel bei $6,5 \pm 2,5$ nm. Der EDX-Scan von Pd und S zeigt die Auswirkungen der SO₂-Vergiftung. Fast alle Nanopartikel sind mit Schwefelverbindungen kontaminiert. Die Schwefelkonzentration ist jedoch am Übergang zwischen Edelmetallpartikel und Träger am höchsten, was auf den oben bereits diskutierten Spillover-Mechanismus zurückschließen lässt. Die restliche Verteilung von Schwefelspezies korreliert mit der Verteilung von Pt. Dies zeigt, dass durch eine hohe Dispersion und kleine Edelmetallpartikel zwar eine hohe Aktivität erreicht werden kann, im Nachhinein jedoch die Vergiftung großflächiger und nachhaltiger werden kann.

Zur Bestimmung der Dispersion wurde auch CO-Chemisorption durchgeführt. Anhand der adsorbierten CO-Moleküle konnten die Oberflächenatome der Edelmetalle festgestellt werden, was Rückschlüsse auf die Verteilung des Edelmetalls liefert. Mit Hilfe von Gleichung 4.1 konnte für Pd-Pt/Al₂O₃ aus der Dispersion auch die Partikelgröße berechnet werden. Pd-Pt/CZ wurde aufgrund von Spillover-Effekten von CO auf den Träger nicht durch Chemisorption charakterisiert.

Tabelle 4.3: Dispersion und Partikelgröße der Edelmetalle auf Pd-Pt/Al₂O₃ und Pd-Pt/CZ vor der Alterung

	Partikelgröße (TEM)	Dispersion (TEM)	Partikelgröße (Chemisorption)	Dispersion (Chemisorption)
Pd-Pt/Al ₂ O ₃	4,5 nm	24,7 %	5,3 nm	21,1 %
Pd-Pt/CZ	5,3 nm	20,9 %	-	-

Wenn die Standardabweichung der TEM-Ergebnisse von 1,5 nm mit einbezogen werden, passen die Partikelgrößen von CO-Chemisorption und TEM gut zueinander. Eine Dispersion von etwas über 20 % ist jedoch nicht optimal für die Aktivität eines Katalysators. Sind die Edelmetallpartikel zu groß kann das eine Verringerung des Umsatzes bedeuten.^[50] Wie aber auch schon die TEM-Ergebnisse zeigen, werden Schwefelspezies bevorzugt an den Grenzen zwischen Partikel und Träger gebildet. Denkbar zur Verbesserung der Schwefelresistenz wären daher eine Kombination von großen Partikeln, die SO₂ abfangen können und kleine fein dispergierte Partikel, die den Schwefel schnell an den Träger abgeben können und dann weiterhin aktive Stellen zur Oxidation besitzen.

4.6 Realitätsnahe Gaszusammenstellung

Bisher wurden die Katalysatoren unter einfachen Bedingungen getestet. Im Abgas eines Erdgasverbrennungsmotors befinden sich aber noch andere Gase, die ebenfalls berücksichtigt werden müssen. Darunter fallen die Stickstoffoxide (NO_x). Stickoxide können je nach Bedingungen unterschiedliche Wirkungen auf die katalytischen Eigenschaften haben. Daher haben sich bereits verschiedene Gruppen mit den Eigenschaften von Stickoxiden auf die Reaktion beschäftigt.^[66–69] Je nach Bedingung hatte NO ^[67–69] oder NO_2 ^[66] einen größeren Einfluss auf die Reaktion, es konnte jedoch bei allen Versuchen eine positive Wirkung auf die Katalysatoraktivität festgestellt werden, wenn neben Wasser auch NO_x im Gasstrom vorhanden war.

Auch in dieser Arbeit soll der Einfluss von NO_x und womöglich dessen positiver Effekt betrachtet werden. Dazu wurde der gleiche Testablauf wie bei den in Kapitel 4.2 beschriebenen Alterungsversuchen angewandt, wobei dem Gasstrom noch NO_x zugesetzt wurde. Die resultierende Zusammensetzung des Modellgases bestand aus 3200 ppm Methan, 5 ppm SO_2 , 120 ppm NO , 30 ppm NO_2 , 10 % O_2 , 12 % H_2O in N_2 , im dem für beide Katalysatorsysteme eine Alterung bei 450 und 500 °C durchgeführt wurde.

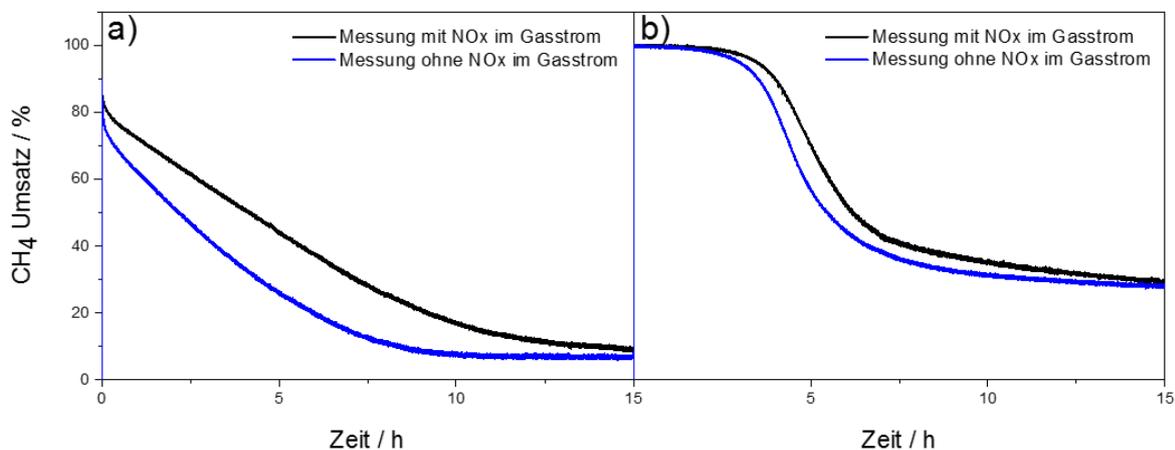


Abbildung 4.16: Umsatz von CH_4 während der Alterung mit SO_2 an $\text{Pd-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ bei 450 °C (a) und 500 °C (b). Gemessen wurde 3200 ppm CH_4 , 5 ppm SO_2 , 120 ppm NO , 30 ppm NO_2 , 10 % O_2 , 12 % H_2O in N_2 (schwarz) und 3200 ppm CH_4 , 5 ppm SO_2 , 10 % O_2 , 12 % H_2O in N_2 (blau). $\text{GHSV} = 80'000 \text{ h}^{-1}$.

Zuerst werden wieder die Ergebnisse von $\text{Pd-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ betrachtet. Für die Messungen wurde eine neue Katalysatorcharge genutzt und nicht die von den zuvor durchgeführten Alterungs-

versuchen in Kapitel 4.2. Wie *Wilburn et al.*^[50] zeigen konnten, haben Unterschiede in der Partikelgröße starke Auswirkungen auf das Alterungsverhalten des Katalysators. Daher wurde eine weitere Referenzmessung (Modellgas, ohne Zugabe von NO_x) aus der neuen Katalysatorcharge durchgeführt, damit die Ergebnisse direkt miteinander verglichen werden können.

Es ist eindeutig zu erkennen, dass bei der Messung mit NO_x im Gasstrom die Alterung wesentlich langsamer verläuft und länger CH₄ umgesetzt werden kann als im stickoxidfreien Modellgas. NO_x hat demnach eine positive Wirkung auf die Reaktion. *Sadokhina et al.*^[68] untersuchten ebenfalls den Einfluss von NO auf die Oxidation von CH₄. Hier stellte sich heraus, dass die Wirkung abhängig von den anderen Gasen im Abgasstrom ist. NO alleine hat eine inhibierende Wirkung auf die katalytischen Fähigkeiten von Palladium. Befindet sich aber auch Wasser im Gasstrom, so konnte NO die Umsetzung von CH₄ verbessern, wenn der gesamte Verlauf betrachtet wird. Für diesen Effekt machen sie die Interaktion zwischen den Hydroxyl-Gruppen und dem NO verantwortlich. Demnach wird, Gleichung 4.2 entsprechend, HNO₂ gebildet.^[70] Mit dieser Spezies kann nun wiederum das Methanmolekül interagieren, wodurch die Aktivität des Katalysators gesteigert wird.



Die Formierung dieser Spezies verläuft dabei relativ langsam, weswegen die Aktivität des Katalysators nicht konstant gehalten werden kann. Die Vergiftung verläuft folglich langsamer, kann jedoch nicht gänzlich verhindert werden. Darüber hinaus spielt auch die Temperatur eine entscheidende Rolle. Während für 450 °C noch eine deutliche Verbesserung zu erkennen ist, nimmt der positive Effekt von NO bei 500 °C merkbar ab. *Torkashvand et al.*^[71] zeigten, dass mit zunehmender Temperatur der Einfluss von Wasser geringer wird. Nimmt dieser Einfluss ab, wird auch der positive Effekt von NO geringer. Ein Grund dafür kann die bereits angesprochen begünstigte Desorption von Hydroxyl-Gruppen sein. Sind kaum Hydroxyl-Gruppen mehr vorhanden, kann NO auch nicht mehr mit diesen reagieren. *Gremminger et al.*^[67] konnten ebenfalls feststellen, dass NO_x zu einer Verbesserung der Langzeitaktivität beitragen. In einem Langzeittest konnten diese sogar zur Reaktivierung des Katalysators genutzt werden. Die durchgeführten Tests verliefen jedoch ohne den Zusatz von SO₂. Werden diese Ergebnisse mit den Messungen des Pd-Pt/Al₂O₃-Katalysators verglichen, so zeigt sich, dass NO vermutlich durch seine positive Wirkung mit Wasser die Alterung verzögern, aber nicht verhindern kann.

Sowohl unter Einfluss von Stickoxid als auch im Modellgas erreicht der Katalysator letztlich nach 15 Stunden eine Aktivität von etwa 10% (450°C) bzw. 30% (500°C). Der Kurvenverlauf mag sich durch den positiven Einfluss der Stickoxide verändern, der Endzustand des Katalysators scheint nach ausreichender Alterungsdauer jedoch identisch.

Bedingung für diesen positiven Effekt ist vorhandenes Wasser im Gasstrom. NO_x hat aber nicht immer einen positiven Einfluss auf die Reaktion. *Marchionni et al.*^[72] stellten einen negativen Einfluss von NO fest, da durch Zusatz von NO der Umsatz um 40 °C zu höheren Temperaturen verschoben wurde.

Wasser ist, wie in den vorangegangenen Kapiteln bereits ausführlich diskutiert, insbesondere für den Pd-Pt/ Al_2O_3 Katalysator ein starker Inhibitor. Der Grund liegt verschiedenen Studien zufolge in den gebildeten Hydroxyl-Gruppen.^[20] Die Vergiftung der katalytisch aktiven Spezies erfolgt für diesen Katalysator folglich nicht nur durch SO_2 , sondern auch durch Wasser. NO kann mit den Hydroxyl-Gruppen zu HNO_2 Spezies reagieren^[68,70], und somit helfen die Alterung zu verlangsamen, sodass der Katalysator hauptsächlich von SO_2 beeinflusst wird. Unter dieser Annahme wird nun der Pd-Pt/CZ Katalysator betrachtet. Wie bereits diskutiert wird dieser weit weniger stark von im Gasstrom enthaltenem Wasser beeinflusst. Der bisherigen Argumentation folgend sollte daher der Zusatz von NO keinen ausgeprägten positiven Effekt besitzen. Die Ergebnisse der Tests von Pd-Pt/CZ sind in Abbildung 4.17 dargestellt.

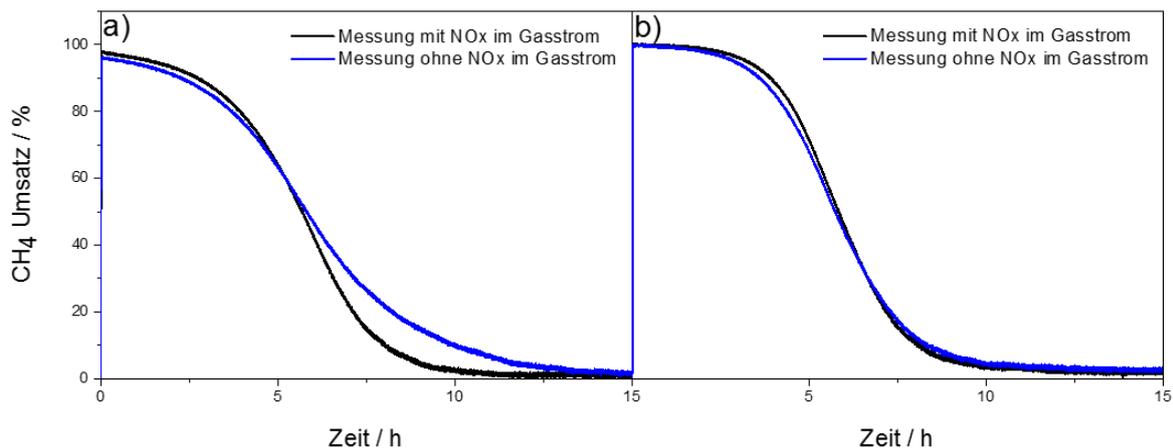


Abbildung 4.17: Umsatz von CH_4 während der Alterung mit SO_2 an Pd-Pt/CZ bei 450 °C (a) und 500 °C (b). Gemessen wurde 3200 ppm CH_4 , 5 ppm SO_2 , 120 ppm NO, 30 ppm NO_2 , 10 % O_2 , 12 % H_2O in N_2 (schwarz) und 3200 ppm CH_4 , 5 ppm SO_2 , 10 % O_2 , 12 % H_2O in N_2 (blau). GHSV = 80'000 h^{-1} .

Wie angenommen zeigt NO_x im Gasstrom für Pd-Pt/CZ am Anfang keinen merklichen Effekt. Bei der für 450 °C gemessenen Probe wurde ab der sechsten Stunde lediglich ein minimal stärkerer Umsatz verzeichnet als ohne NO_x . Zwar wird der Umsatz durch die Anwesenheit von Wasser bei Verwendung von CZ als Trägermaterial nicht signifikant verschlechtert, das bedeutet im Umkehrschluss allerdings nicht, dass die für Pd/ Al_2O_3 vorgeschlagene Reaktion über die HNO_2 -Spezies nicht auch bei CZ abläuft. Weiterhin beginnt ab 450 °C erst die begünstigte Desorption von Wasser. Daher könnte es sein, dass die vorgeschlagene Reaktion (Gleichung 4.2), nicht nur die Verhinderung der Inhibierung von Wasser über einen alternativen Reaktionsweg widerspiegelt, sondern auch, dass durch die Bildung von HNO_2 -Spezies eine Alternative für die Umsetzung von CH_4 gegeben ist.

4.7 Regeneration der Systeme

Wie die vorangegangenen Experimente zeigen, verliert der Katalysator auf Dauer seine Aktivität. Um dem entgegen zu wirken wurde mit Regenerationsexperimenten versucht die Aktivität des Katalysators wiederherzustellen.

Wie bereits diskutiert ist für die Vergiftung durch Schwefel der Träger wichtig. Die Deaktivierung des Katalysators wird verlangsamt, wenn der Träger in der Lage ist Sulfat-Spezies bilden zu können.^[27,73] Um den Katalysator nun zu regenerieren, ist auch eine Regeneration des Trägers notwendig. Unter einer oxidierenden Atmosphäre stellte sich die Reaktivierung des Katalysators durch thermische Behandlung aber schwieriger heraus, wenn der Träger Sulfate gebildet hat.^[56,73] Daher ist es nötig die stabilen Sulfat-Spezies auf dem Träger abzubauen. Für die verschiedenen Trägermaterialien gibt es verschiedene Mechanismen, wie diese reaktiviert werden können.

Dabei muss auf die Temperatur und die verschiedenen Gaszusammensetzungen geachtet werden. Einfache thermische Behandlung unter mageren Bedingungen führten für *Lampert et al.*^[27] nur zu mäßigem Erfolg. *Arosio et al.*^[56] hingegen beobachteten eine temperaturabhängige Regeneration nach reduktiven CH_4 -Pulsen. Es wurde festgestellt, dass CH_4 für diese Regenerationsmethode eine Schlüsselrolle spielt. Durch Helimpulse, die nach dem CH_4 folgten, wurde kein SO_2 mehr freigelassen. Daher entstand die Schlussfolgerung, dass die Reduktion

der Trägersulfate über eine Aktivierung an der Palladiumoberfläche durch CH_4 in Gang gesetzt wird. Abbildung 4.18 soll diesen Vorgang skizzieren.

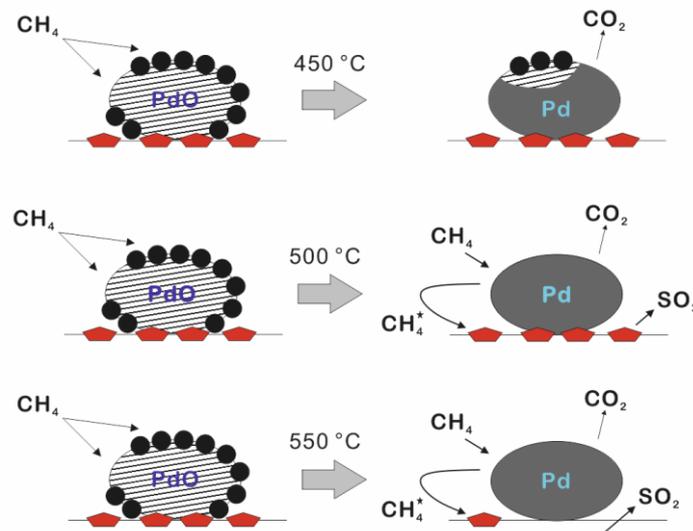


Abbildung 4.18: Vorgeschlagener Mechanismus von Arosio et al.^[56] zur Regeneration von Pd/Al₂O₃.

Diese Methodik wurde von Gremminger et al.^[46] wieder aufgegriffen. Der dort verwendete Katalysator war mit Platin dotiert, wies aber keine Veränderung im ursprünglichen Regenerationsverhalten eines normalen Palladiumkatalysators auf. Regeneration unter mageren Bedingungen wurde nicht erreicht. Dafür bestätigten sich auch die Ergebnisse von Arosio, dass unter fetten Bedingungen eine Regeneration der Aktivität wiedererlangt werden kann.^[46,56] Daher wurde in dieser Arbeit mit einem gleichen Katalysator versucht diese Regeneration nachzustellen und Schlussfolgerungen zu ziehen. Der von Gremminger et al.^[46] vorgestellte Versuch an einem Pd-Pt/Ceroxid-Zirkonoxid Katalysator diente als Vorlage für die Messungen.

Nach einer Vorbehandlung, begann die Alterung mit Schwefel bei 450 °C. Die Zusammensetzung des Gastroms betrug 3200 ppm CH_4 , 10 % O_2 , 12 % Wasser, 5 ppm SO_2 , in N_2 . Dann wurde nach den ersten 15 Stunden auf 500 °C hochgeheizt und O_2 aus dem Gastrom genommen. Wie in Abbildung 4.19 zu sehen ist, konnte der Katalysator unter Sauerstoffmangel CH_4 nicht umsetzen. Nach einer Stunde fetter Behandlung des Katalysators wurde auf 450 °C gekühlt und O_2 in den Gastrom wieder hinzugeführt. Der Katalysator konnte wie erwartet CH_4 wieder vollständig umsetzen. Anfänglich erzielte dieser sogar einen höheren Umsatz als zu Beginn der ersten 15 Stunden. Dies könnte damit erklärt werden, dass das Palladiumoxid zu Palladium reduziert wurde. Wird O_2 wieder in den Gastrom hinzugefügt, kommt es zu einer

Reoxidation zu Palladiumoxid. Da aber nicht alle Ressourcen zur Reoxidation verwendet werden können, bleiben Stellen mit metallischem Palladium zurück. Nach *Carstens et al.*^[14] ist die Adsorption von CH_4 dort bevorzugt. Ebenfalls in der Abbildung ist eine starke Freigabe von SO_2 zu sehen. Dies entspricht den Erwartungen nach dem von *Arosio* aufgestellten Regenerationsmechanismus.^[56] Durch Erhöhen der Temperatur auf 500 °C kann CH_4 über das Palladium die Trägersulfate regenerieren, was sich in einer Freigabe von SO_2 widerspiegelt.

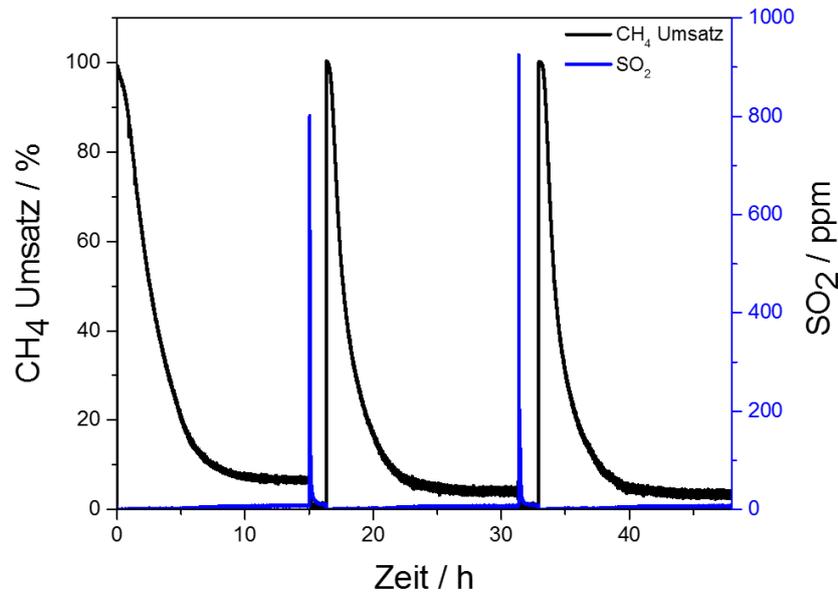


Abbildung 4.19: Regenerationsexperiment von Pd-Pt/ Al_2O_3 in 3200 ppm CH_4 , 5 ppm SO_2 , 10 % O_2 und 12 % H_2O in N_2 , durchgeführt bei 450 °C , GHSV = $80'000\text{ h}^{-1}$. Nach 15 Stunden für eine Stunde Regeneration in 3200 ppm CH_4 , 5 ppm SO_2 und 12 % H_2O in N_2 bei 500 °C , was in einer Freisetzung von SO_2 (blau) resultiert. Nach 15 weiteren Stunden folgte eine zweite Regeneration in 3200 ppm CH_4 , 5 ppm SO_2 und 12 % H_2O in N_2 bei 550 °C .

Obwohl durch die Regeneration eine höhere Startaktivität erzielt wurde, verliert der Katalysator schneller seine Aktivität, als im anfänglich vorbehandelten Zustand. Dies ist eine Folge der bereits angesprochenen Reduktion von Palladium. Da Palladiumoxid benötigt wird^[5,14–17], um Methan umzusetzen, können nach der Reduktion zu Palladiumoxid möglicherweise nicht mehr lange genug Ressourcen für eine vollständige Umsetzung gestellt werden. Nach Ablauf der zweiten 15 Stunden wurde diesmal auf 550 °C hochgeheizt. In Übereinstimmung mit *Arosio* zeigte sich eine stärkere Freigabe von SO_2 bei erhöhten Temperaturen.^[56] Bei erneutem Start der Alterung konnte der Katalysator ebenfalls wieder vollständig regeneriert werden, zeigte aber keinen signifikanten Unterschied zum Regenerationsschritt bei 500 °C . Dies weist darauf hin, dass der Katalysator selbst nicht weiter regenerierbar war, sondern diesmal der

Träger selbst besser regeneriert wurde. Einerseits zeigt dies den Temperaturbereich auf, der nötig ist, um auch den für die Katalyse wichtigen Träger zu regenerieren, aber andererseits, weist es auch die Grenzen auf, da der Katalysator selbst reduziert wird und daher nicht mehr in seiner vollen Effizienz genutzt werden kann. Auch zeigt sich bei genauerem Hinsehen, dass, trotz vermeintlich vollständiger Regeneration, die Aktivität des Katalysators über längere Zeit hinweg langsam abnimmt. Eine Studie von *Kinnunen et al.*^[74] macht klar, dass es auf längere Zeit durch die eben angesprochene Reduktion zu Pd⁰ zum Sintern der Partikel kommen kann, was den langsamen Aktivitätsverlust über die Zeit erklären könnte.

Der Pd-Pt/CZ Katalysator wurde auf die gleiche Weise getestet. Das Modellgas bestand aus der gleichen Zusammensetzung wie für die Tests mit Pd-Pt/Al₂O₃. In Abbildung 4.18 werden die zwei verschiedenen Katalysatorsysteme miteinander verglichen. Das Verhalten in den ersten 15 Stunden entspricht den bereits diskutierten Ergebnissen. Nach der ersten Regeneration durch Sauerstoffentzug und Temperaturerhöhung auf 500 °C konnte die Aktivität zu 100 % wiedergewonnen werden. Dabei ist zu sehen, dass Pd-Pt/CZ auch weiterhin länger die Aktivität halten kann, als der Al₂O₃ Träger. Da das Anteilverhältnis auf Seiten des ZrO₂ liegt, kann davon ausgegangen werden, dass der Träger kein starker Sulfat-Bildner wie Al₂O₃ ist und daher leichter zu regenerieren ist. Andererseits ist durch CeO₂ auch ein besserer Sauerstoffüberträger zur Reoxidation des reduzierten Palladiums gegeben.^[75,76] Eine Studie von *Farrauto et al.*^[76] bestätigt, dass CeO₂ als Träger unter den richtigen Bedingungen leichter Palladium wieder oxidieren kann. Ein weiterer Unterschied zum Al₂O₃ fällt nach dem zweiten Regenerationsschritt auf. Im Gegensatz zu Al₂O₃ zeigt sich hier ein signifikanter Unterschied, bei welcher Temperatur die Regeneration stattfindet. Ein Umsatz von 90 % wird nach einer Stunde für 500 °C und nach 2 Stunden für 550 °C Regenerationstemperatur erreicht. Wird in Kapitel 4.4 die TPR von CZ betrachtet, so liegt das Maximum der Desorption zwischen 500 und 550 °C. Durch die höhere Temperatur scheint daher eine vollständigere Regeneration stattgefunden zu haben. Der Verlauf der Umsatzkurven ist für beide Temperaturen gleich. Dies eröffnet für den Pd-Pt/CZ Katalysator die Möglichkeit, unter dieser gestellten Gaszusammensetzung, durch eine Kombination von reduktiver Atmosphäre und entsprechender Temperatur, länger eine gute Aktivität zu besitzen, als der Al₂O₃ Träger. Dies führt ebenfalls zu einem schonenderen Umgang mit dem Katalysator, da weniger Regenerationszyklen benötigt werden.

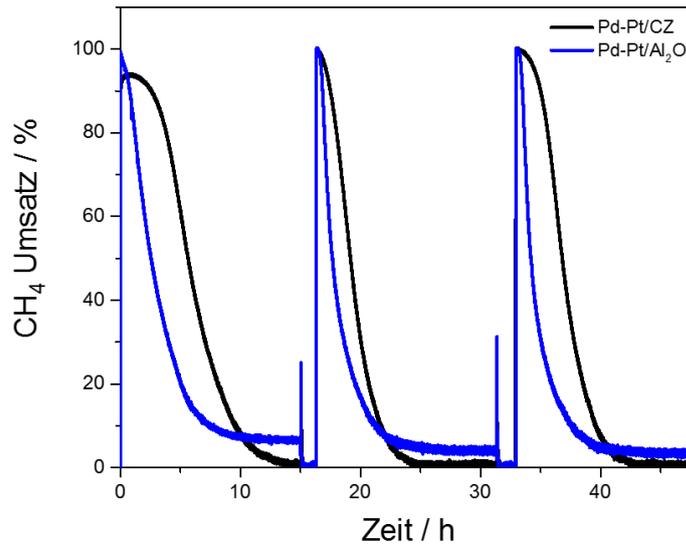


Abbildung 4.20: Vergleich des Umsatzes von CH₄ zwischen Pd-Pt/Al₂O₃ und Pd-Pt/CZ in 3200 ppm CH₄, 5 ppm SO₂, 10 % O₂ und 12 % H₂O in N₂, durchgeführt bei 450 °C, GHSV = 80'000 h⁻¹. Regeneration nach jeweils 15 Stunden in 3200 ppm CH₄, 5 ppm SO₂ und 12 % H₂O in N₂ bei 500 °C und 550 °C.

Für die Regeneration wurde auch wieder eine Messung mit NO und NO₂ in der Gasmischung durchgeführt. Das Modellgas bestand aus 3200 ppm CH₄, 10 % O₂, 12 % Wasser, 5 ppm SO₂, 120 ppm NO, 30 ppm NO₂ in N₂. Die Ergebnisse sind für Al₂O₃ in Abbildung 4.21 und für CZ in Abbildung 4.22 veranschaulicht. Wie bereits festgestellt, hat NO_x einen positiven Einfluss auf die Aktivität. Und wie erwartet, weist in diesem Experiment NO_x im Gasstrom auch einen positiven Effekt auf die Aktivität auf. Dieser resultiert in einem um 15 % höheren Umsatz am Ende der ersten 15 Stunden. Für die Regeneration selber kann ebenfalls ein Unterschied festgestellt werden. Obwohl sich kein Sauerstoff mehr im Gasstrom befindet, wird ein Umsatz von 10 % erzielt. Dies kann mehrere Gründe haben, wie z.B. die erhöhte Temperatur^[46] oder Reaktionen mit NO_x.^[77] Nach der Reduktion steigt der Umsatz auf 100 % an und kann weiterhin länger die Aktivität behalten, als ohne NO_x im Gasstrom. Dennoch zeigt sich auch hier, dass durch die Reduktion zwar Aktivität zurückgewonnen, der Katalysator aber auf die Dauer beschädigt wurde. Nicht nur sinkt der Umsatz wieder schneller, sondern auch der Minimalumsatz nimmt von Regenerationsschritt zu Regenerationsschritt ab. Einen signifikanten Unterschied in der Temperatur des regenerativen Impulses gab es nicht.

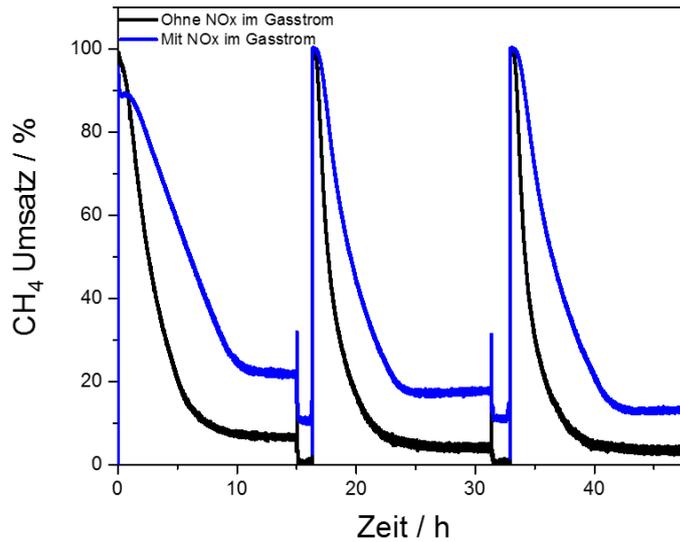


Abbildung 4.21: Vergleich des Umsatzes von CH₄ bei Pd-Pt/Al₂O₃ in 3200 ppm CH₄, 5 ppm SO₂, 10 % O₂ und 12 % H₂O in N₂, durchgeführt bei 450 °C, GHSV = 80'000 h⁻¹. Regeneration nach jeweils 15 Stunden in 3200 ppm CH₄, 5 ppm SO₂ und 12 % H₂O in N₂ bei 500 °C und 550 °C. Schwarze Linie ohne NO_x im Gasstrom, blaue Linie mit 120 ppm NO und 30 ppm NO₂ im Gasstrom.

Zwar trägt NO_x im Gasstrom für den Pd-Pt/CZ Katalysator nicht sonderlich viel zur Verbesserung bei, es ist aber auch nicht hinderlich. Wie Abbildung 4.22 veranschaulicht, verlaufen die ersten 15 Stunden der Alterung den Erwartungen entsprechend. Umsätze während der Reduktion sind hier ebenfalls durch die steigende Temperatur zu erklären.

Dann aber ist, im Gegensatz zum Aluminiumträgersystem, eine Regeneration unter Anwesenheit von NO_x bei dem CZ Träger nach der bisher untersuchten Methode nicht gelungen. Obwohl NO_x keinen starken positiven Einfluss auf die Alterung hat, wie bei dem Al₂O₃ Träger, ist es umso mehr von Bedeutung, dass unter dem Einfluss von NO_x keine Regeneration stattfinden konnte. *Gremminger et al.*^[46] konnten dieses Verhalten ebenfalls beobachten. Eine Erklärung oder Zusammenhänge wurden noch nicht gefunden. Dies wirft die Vermutung auf, dass entweder die Vergiftung nachhaltiger verläuft, wenn NO_x anwesend ist, oder die Regeneration für den Pd-Pt/CZ Katalysator verläuft über andere Reaktionsmechanismen, als für die Al₂O₃-basierten Systeme angenommenen.

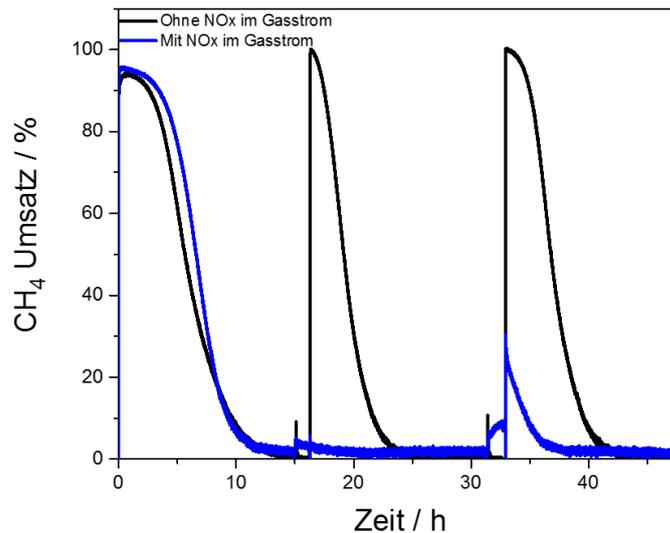
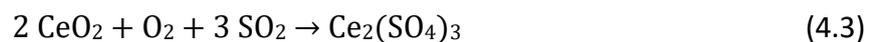


Abbildung 4.22: Vergleich des Umsatzes von CH₄ bei Pd-Pt/CZ in 3200 ppm CH₄, 5 ppm SO₂, 10 % O₂ und 12 % H₂O in N₂, durchgeführt bei 450 °C, GHSV = 80'000 h⁻¹. Regeneration nach jeweils 15 Stunden in 3200 ppm CH₄, 5 ppm SO₂ und 12 % H₂O in N₂ bei 500 °C und 550 °C. Schwarze Linie ohne NO_x im Gasstrom, blaue Linie mit 120 ppm NO und 30 ppm NO₂ im Gasstrom.

Die Regeneration des Pd-Pt/CZ Katalysators wird daher ein wenig anders betrachtet. Das Verhältnis der Anteile liegt mit 30:60 auf Seite des ZrO₂. Da ZrO₂ im Wesentlichen als Stabilisator und zur Resistenz vor Schwefelvergiftung beiträgt^[78], wird der Grund für die Vergiftung des Katalysators im CeO₂ gesucht. Eine Antwort findet sich im Reaktionsmechanismus der Vergiftung. *Smirnov et al.*^[79] zeigte mit einer XPS-gestützten Studie, dass unter der Anwesenheit von SO₂ und Sauerstoff aus Cer(IV)oxid, nach Gleichung 4.3, Cer(III)sulfat gebildet wird.



Für eine Regeneration wird sich das exzellente Redoxverhalten von CeO₂ nun zunutze gemacht. Es ist bekannt, dass Cer(III)sulfat unter abnehmender Fugazität von Sauerstoff zu Cer(IV)oxid zerfällt.^[80] Wird also eine Regeneration durch Entzug von Sauerstoff eingeleitet, kann Cer(III)sulfat unter Freigabe von SO₂ zu Cer(IV)sulfat und Ceroxid reagieren.



Auf diese Art ist auch eine Regenerationsmethode gegeben, durch die vorerst keine weitere thermische Behandlung nötig ist. Das neu gebildeten Cer(IV)sulfats besitzt eine wesentlich ge-

ringere Zersetzungstemperatur, weshalb es unter weiterer Freilassung von SO_3 zu Ceroxosulfat reagiert.^[53] Das Ceroxosulfat bleibt bis zu Temperaturen von $650\text{ }^\circ\text{C}$ bestehen, was somit stärkerer thermischer Behandlung bedarf, um dieses zu entfernen. In einem weiteren Experiment zeigt sich das regenerative Verhalten. Nach einer Konditionierung begann die Alterung mit $450\text{ }^\circ\text{C}$. Nach 30 Minuten wurde für eine Minute ein regenerativer Puls durch Sauerstoffentzug durchgeführt. Dies wurde über mehrere Stunden hinweg wiederholt.

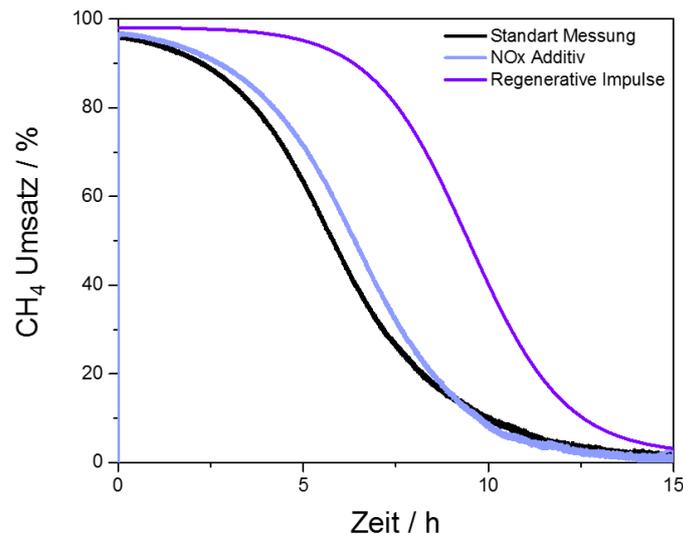
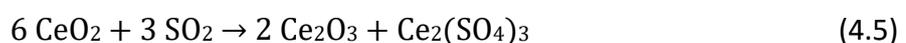


Abbildung 4.23: Vergleich von verschiedenen Messungen zur Verbesserung der Aktivität. Gemessen wurde Pd-Pt/CZ bei $450\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{GHSV} = 80'000\text{ h}^{-1}$. schwarz) 3200 ppm CH_4 , 5 ppm SO_2 , 10 % O_2 und 12 % H_2O in N_2 . blau) + 120 ppm NO und 30 ppm NO_2 . violett) 3200 ppm CH_4 , 5 ppm SO_2 , 10 % O_2 und 12 % H_2O in N_2 und zusätzlich alle 30 Minuten entfernen von O_2 aus dem Gasstrom.

Das Ergebnis, zu sehen in Abbildung 4.23, zeigt, wie durch die regenerativen Pulse, selbst ohne Temperaturveränderung, die Aktivität zurückgewonnen werden konnte und somit der Umsatz im Allgemeinen hoch bleibt. Der Katalysator wurde wie erwartet regeneriert und konnte länger aktiv bleiben. Da der Katalysator langsam beginnt seine Aktivität zu verlieren, kann dies als eine Bestätigung der Annahme durch entstehendes Cer(IV)sulfat sein. Wird SO_2 hingegen betrachtet, zeigt sich keine signifikante Freigabe. In Abbildung 4.24 ist zu erkennen, dass erst am Ende, nachdem der Katalysator kaum CH_4 mehr umsetzen kann, zu den Pulsen auch SO_2 frei wird. Die Vermutung hier ist, dass das frei gewordene SO_2 sofort wieder adsorbiert, nach Gleichung 4.5.^[79]



Der Schwefelspezies ist genug Zeit gegeben sich wieder im Bulk einzulagern, wodurch die Oberfläche unberührt bleibt. CeO_2 besitzt eine hervorragende Sauerstoffmobilität^[17,81], wodurch eine Reoxidation von Palladium gewährleistet bleibt. Zwar besitzt CeO_2 einen schwächeren Spillover-Effekt als Al_2O_3 , es kann dennoch Sulfate bilden und dem Edelmetall Schwefelspezies abnehmen.^[27,46] Ist kein Platz mehr im Bulk vorhanden, wird auch die Oberfläche besetzt, was darin resultiert, dass SO_2 nicht mehr gelagert werden kann und mit dem reduzierenden Puls freigegeben wird, was sich in den Ergebnissen widerspiegelt.

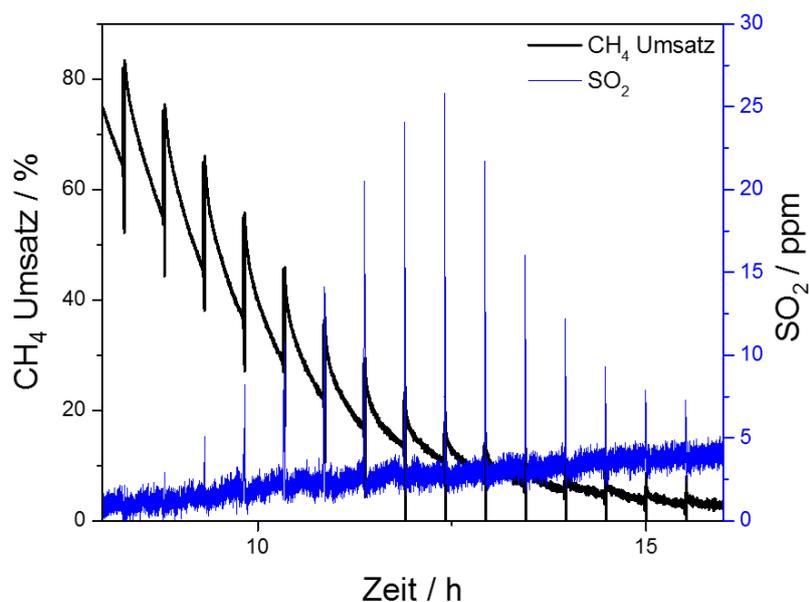


Abbildung 4.24: Ausschnitt aus dem Alterungsprozess von Pd-Pt/CZ in 3200 ppm CH_4 , 5 ppm SO_2 , 10 % O_2 und 12 % H_2O in N_2 , GHSV = $80'000 \text{ h}^{-1}$, mit regenerativen Pulsen bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$. SO_2 Freigabe erfolgte ab 10 Stunden bei jedem Puls (blau).

Dabei gibt das Maximum an, dass keine weiteren Schwefelspezies mehr eingelagert werden können. Die Abnahme bestätigt die langsame vollständige Vergiftung der noch übrigen Oberfläche. Eine genauere Überprüfung dieser Vermutung könnte in weiterführenden Experimenten untersucht werden. Adäquate versuche dazu sind operando-Studien wie beispielsweise XAS. Dabei kann auf die Oxidationsstufe geachtet werden, die sich durch Entzug von O_2 von III auf IV ändert. Die Erkenntnis, dass die Regeneration auf diese Weise stattfindet, kann helfen zu verstehen, warum, durch die Anwesenheit von NO_x , im Gasstrom keine Regeneration erfolgt.

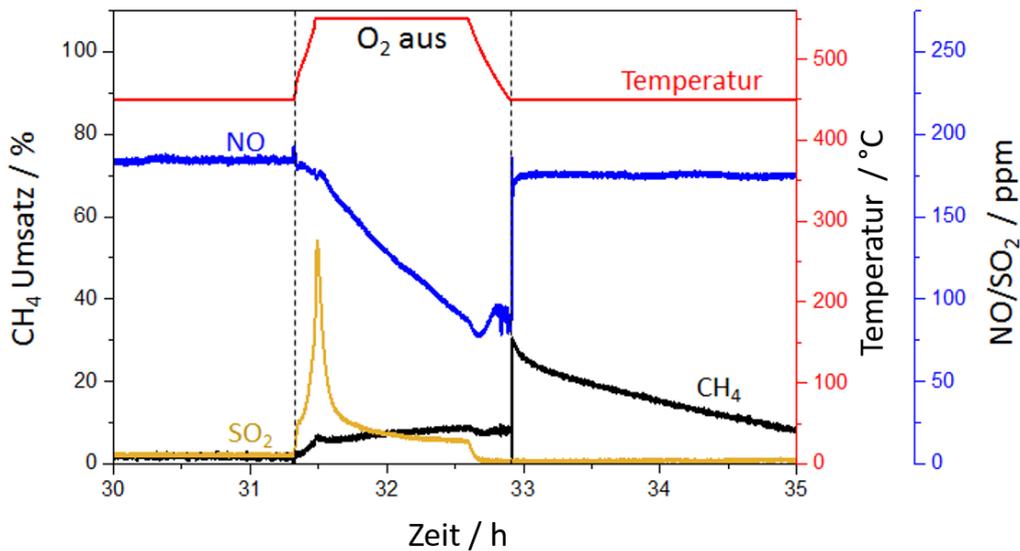


Abbildung 4.25: Ausschnitt aus der Messung von Pd-Pt/CZ in 3200 ppm CH₄, 5 ppm SO₂, 120 ppm NO, 30 ppm NO₂, 10 % O₂ und 12 % H₂O in N₂, durchgeführt bei 450 °C, GHSV = 80'000 h⁻¹, während dem zweiten Regenerationsschritt.

Wenn der Bereich der Regeneration genauer betrachtet wird, zeigen sich mehrere Dinge. Die Konzentration von NO im Gasstrom nimmt rapide ab, nachdem SO₂ durch den Entzug von Sauerstoff frei wird. Ebenfalls wird CH₄ wieder zu wenigen Prozent umgesetzt. Die Menge an SO₂ im Gasstrom zeigt erst eine starke Freigabe und danach stellt sich eine kontinuierliche SO₂ Menge ein. Eine Interaktion von mehreren Vorgängen liegt daher nahe. NO scheint entweder direkt umgesetzt zu werden oder zu adsorbieren. Ceroxid besitzt die Eigenschaften eines Speicherkatalysators.^[82] Daher könnte das neu gebildete Ceroxid während der Abwesenheit von Sauerstoff mit NO in Wechselwirkung treten und Cernitrit bilden. Um die kontinuierliche Abnahme zu erklären, bietet sich der Umsatz von CH₄ an. Wie bereits erwähnt ist NO_x in der Lage Kohlenwasserstoffe ebenfalls umzusetzen. Die langsame Freigabe von SO₂ lässt vermuten, dass die gesamte Regeneration auf PdPt/CZ nicht eine einfache schnelle Reaktion ist, sondern mit vielen weiteren Reaktionen im Gleichgewicht liegt. Aufgrund der Temperatur und der daraus folgenden Reaktionen, gelingt die Regeneration bei 550 °C besser, weshalb ein Umsatz nach dem fetten Betrieb von anfänglichen 30 % erzielt werden kann. Dennoch kann das Palladium nicht mehr auf einen funktionierenden Träger zurückgreifen und verliert somit wieder schnell an Aktivität.

4.8 Bildung unterschiedlicher Sulfate auf Pd-Pt/CeO₂-ZrO₂

Während den Messungen zur Untersuchung der Pd-Pt/CZ Proben traten verschiedene Unregelmäßigkeiten auf. Um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen, wurden stets mehrere Messungen durchgeführt. Dabei ist es in einem Fall nicht gelungen die Messergebnisse der Alterung zu reproduzieren (vergleiche hierzu Abbildung 4.26). Wird die im Anschluss an die Alterung bei 500 °C durchgeführte TPD der Messungen betrachtet fällt auf, dass der Anteil der verschiedenen Spezies in den Messungen unterschiedlich zu sein scheint. Wie in Kapitel 4.4 bereits diskutiert, erscheinen grundsätzlich mehrere Schwefelspezies in der TPD von Pd-Pt/CZ. Wie Abbildung 4.26, b zu entnehmen ist, haben sich in den beiden dargestellten Messungen allerdings unterschiedliche Mengen verschieden stabiler Sulfate gebildet. Während für Messung 2 zwei Maxima im TPD-Profil erkennbar sind (bei etwa 620 °C und 750 °C), gibt es nur ein einziges stark ausgeprägtes Maximum für Messung 1 bei etwa 750 °C. Der Interpretation aus den vorangegangenen Kapiteln folgend stehen unterschiedliche Maxima für die unterschiedlichen Spezies auf Cer und Zirkon. Während also in Messung 2 zwei unterschiedliche Spezies zu etwa gleichen Teilen gebildet wurden, dominiert in Messung 1 die Spezies mit höherer Zersetzungstemperatur. Da der Katalysator in der ersten dargestellten Messung (Abbildung 4.26, a) im Gegensatz zur zweiten Messung fast 15 Stunden lang eine konstant hohe Aktivität zeigt, scheint es eine Korrelation zwischen Katalysatoraktivität und während der Vergiftung gebildeter Spezies zu geben.

Wie in Abbildung 4.26, b) dargestellt, beginnt die Desorption von SO₂ in der 1. Messung erst bei etwa 600 °C. *Ahmed et al.*^[55] untersuchten in ihrer Studie die Schwefelvergiftung von ZrO₂-Proben. Sie stellten eine Desorptionstemperatur von etwa 600 °C fest, bei der die Zersetzung von Zirkonsulfaten begann und infolgedessen SO₂ frei wurde. Da auch in der vorliegenden Messung Nr. 1 die Desorption erst bei 600 °C startet, scheint das SO₂-Signal hauptsächlich auf die Zersetzung von Zirkonsulfat zurückzuführen zu sein. Dennoch kann eine Desorption von Cersulfaten nicht gänzlich ausgeschlossen werden, denn die in Kapitel 4.4 gezeigte TPD für einen Pd-Pt/CeO₂-Katalysator weist zwar das Maximum der Desorption bei 600 °C auf, die TPD setzt sich aber auch bei höheren Temperaturbereichen noch fort.

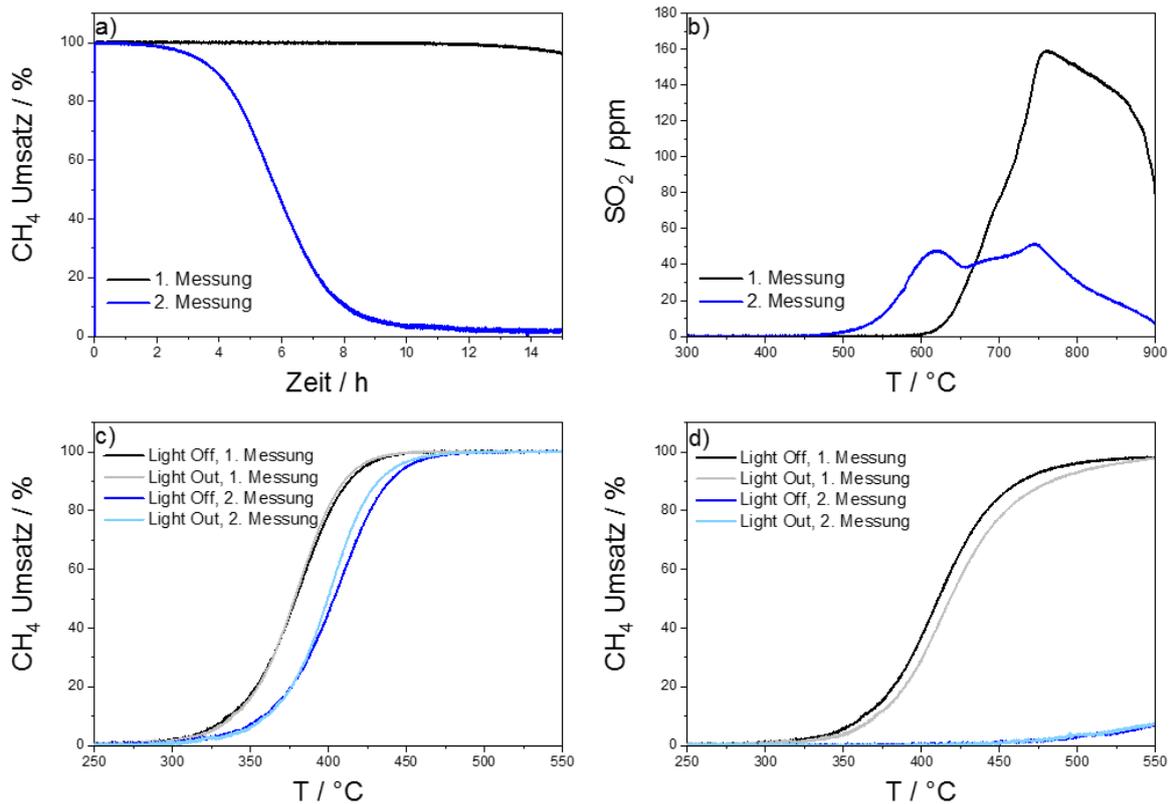


Abbildung 4.26: Pd-Pt/CZ: a) Vergleich des CH₄ Umsatzes von erster und zweiter Messung in 3200 ppm CH₄, 5 ppm SO₂, 10 % O₂ und 12 % H₂O in N₂ bei 500 °C. b) Vergleich der TPD in N₂ von erster und zweiter Messung. c) Vergleich der Light Offs vor der Alterung. d) Vergleich der Light Offs nach der Alterung. Light Offs in 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ und 12 % H₂O in N₂. GHSV (alle Messungen) = 80'000 h⁻¹.

Selbst wenn SO₂ auch in der 1. Messung auf CeO₂ adsorbiert ist, liegt der größere Anteil der Sulfate vermutlich als Zr(SO₄)₂ vor. CeO₂ scheint somit nicht von der Vergiftung betroffen und kann folglich weiterhin als Träger die Oxidation von CH₄ unterstützen. Isotopenstudien^[18] haben ergeben, dass für die Umsetzung von CH₄ Sauerstoff aus dem Palladiumoxidgitter genutzt wird. Darüber hinaus wurde herausgestellt, dass die Rate, in der Sauerstoff wieder in das Gitter eingebaut wird, langsamer ist, als die Umsetzung von CH₄. Als Promotor für die Reoxidation des Palladiums ist CeO₂ bereits bekannt.^[17,81] Weiterhin wird diese These von *Farrauto et al.*^[76] gestützt, die den Einfluss des Trägers untersucht haben und ebenfalls auf die reoxidierenden Eigenschaften von CeO₂ hinwiesen. Dass nur ZrO₂ von SO₂ vergiftet wurde und CeO₂ weiterhin seine Aufgabe als Sauerstoffüberträger durchführen kann, ist daher von Vorteil und vermutlich der Grund, warum der Katalysator über die vollen 15 Stunden hinweg nicht nennenswert an Aktivität verloren hat. Auch im Light Off danach erreicht der Katalysator wieder fast vollen Umsatz im gemessenen Temperaturbereich.

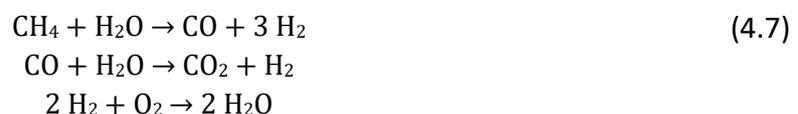
Damit ist ein erstaunlicher Einblick in das Verhalten des CZ-Trägers gewährt. Wenn es gelingt, dass während der Vergiftung mit SO_2 nur Spezies auf ZrO_2 gebildet werden und CeO_2 weiterhin das Edelmetall unterstützen kann, kann die Stabilität und Langzeitaktivität des Katalysators signifikant verbessert werden. Gelingt dies, wäre nicht nur der negative Einfluss von Wasser auf die Aktivität erheblich abgemildert, wie er insbesondere bei Al_2O_3 auftritt^[24], sondern der Katalysator behält auch in der Gegenwart von SO_2 seine Aktivität, anstatt diese gänzlich zu verlieren, wie es in den anderen Messungen der Fall war.

So interessant dieses Ergebnis auch ist, so konnte leider nicht festgestellt werden, warum der Katalysator auf diese Weise reagiert hat und scheinbar nur ZrO_2 besetzt wurde. Es wurden alle Einstellungen akribisch überprüft. Die MFCs haben die richtigen Mengen dosiert und für die Messungen wurden Katalysatorproben aus derselben Charge in gleicher Menge wie die übrigen Proben verwendet. Im FTIR war SO_2 sichtbar, die den Alterungstests auf dem Reaktorstrang voran- und nachgeschalteten Bypassmessungen zeigten die gewünschte Gaszusammensetzung an. Die TPD beweist eindeutig die Existenz einer Schwefelvergiftung. Schon vor der Vergiftung ist allerdings am Light Off zu erkennen, dass der Katalysator eine bessere Aktivität besitzt. Daher kann davon ausgegangen werden, dass in der einfachen Gasmischung von CH_4 , O_2 und Wasser bereits Hinweise gefunden werden können.

Im Allgemeinen ist die ablaufende Reaktion gegeben durch:



Es kann aber auch zu unterschiedlichen Nebenreaktionen kommen, wie die Wasserdampf-Reformierung und die Wassergas-Shift-Reaktion:^[68,83]



Für die Reaktion wurde die Temperatur vor und nach dem Katalysatorbett aufgezeichnet. Werden die Daten nun genauer betrachtet, zeigt sich, dass bei dieser Reaktion die Temperatur durchgängig gleichbleibt, obwohl die Oxidation von CH_4 eine stark exotherme Reaktion ist, und dementsprechend eine Temperaturerhöhung nach dem Katalysatorbett zu erwarten ist.

Eine mögliche Erklärung könnten die Nebenreaktionen sein. Gerade die Wasserdampf-Reformierung ist eine endotherme Reaktion mit $\Delta H_{298} = 250 \text{ kJ/mol}$.^[84] Ein häufigeres Auftreten dieser Nebenreaktionen würden erklären, warum die freiwerdende Energie der Oxidation sich nicht in einer Temperaturerhöhung widerspiegelt. Weiterhin ist während der Vergiftung durch SO_2 und der Anwesenheit von H_2 nicht ausgeschlossen, dass sich Intermediate bilden nach:^[85]



Hierbei müsste geklärt werden, ob sich diese Spezies nun vornehmlich auf ZrO_2 anlagert. Genauere Schlussfolgerungen sind aufgrund der unklaren Datenlage nicht möglich, was einen Fehler in der Durchführung oder Anlage somit nicht ausschließt.

4.9 Kombination von Eigenschaften

Nach Abschluss der systematischen Studie zu den Eigenschaften von Pd-Pt/Al₂O₃ und Pd-Pt/CZ Katalysatoren unter Einfluss von Schwefeldioxid, wurde versucht, die Eigenschaften beider Katalysatoren zu kombinieren. *Shin et al.*^[32] haben für Katalysatoren zur CO Oxidation einen Träger aus Aluminium-Cer-Zirkonium Oxid (ACZ, Massenverhältnis 14:1:1) verwendet. Dieser Träger zeigte im Rahmen der durchgeführten Experimente ein vielversprechendes Ergebnis. Aktivitätsmessungen von frischem und gealtertem Katalysator wiesen einen Unterschied in deren T₅₀ von 48 °C auf. Zur Erinnerung, der Aktivitätsunterschied von T₅₀ bei den getesteten Katalysatoren lag bei 90 °C für Pd-Pt/Al₂O₃, die Proben auf CZ-Basis erreichten sogar bei 550 °C nur noch einen Umsatz von etwa 10 % nach der Alterung.

Daher wurde mit der im Artikel von *Shin et al.* beschriebenen Sol-Gel Methode ein Aluminium-Cer-Zirkonium Oxid hergestellt.^[32] Anschließend wurde das erhaltene Trägermaterial mittels Trockenimprägnierung wie schon die zuvor getesteten Katalysatoren mit 2,4 wt.-% Palladium und Platin (Massenverhältnis 5:1) beladen. Der erhaltene Katalysator wurde schließlich in einer Reaktionsgasmischung aus 3200 ppm CH₄, 5 ppm SO₂, 120 ppm NO, 30 ppm NO₂, 10 % O₂, 12 % H₂O in N₂ einem Alterungstest unterzogen, dem Light Off-Experimente im frischen und gealterten Zustand vor- beziehungsweise nachgeschaltet waren.

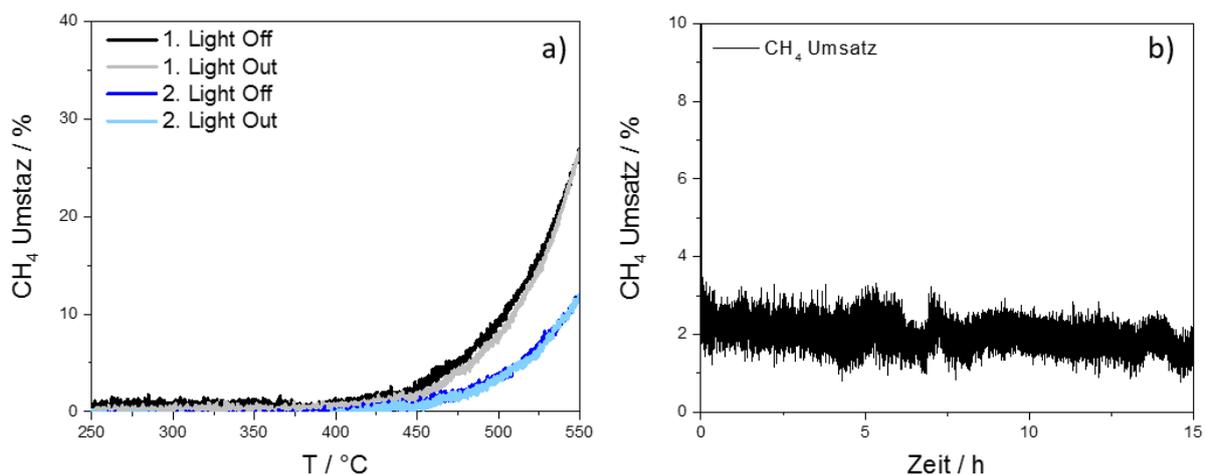


Abbildung 4.27: a) Light Off-Kurven in 3200 ppm CH₄, 10 % O₂ und 12 % H₂O in N₂ von Pd-Pt/ACZ vor (schwarz, 1. Light Off/Light Out) und nach (blau, 2. Light Off/Light Out) der Alterung. b) CH₄ Umsatz von Pd-Pt/ACZ während der Alterung in 3200 ppm CH₄, 5 ppm SO₂, 10 % O₂ und 12 % H₂O in N₂ bei 450 °C; GHSV = 80'000 h⁻¹.

Die Auswertung zeigte, dass die die Materialkombination nicht den erhofften Effekt erzielen konnte. Abbildung 4.27, a) zeigt die Light Off-Kurven. Im ersten Light Off, welcher vor der Vergiftung im frischen Zustand durchgeführt wurde, konnte im gemessenen Temperaturbereich lediglich ein maximaler Umsatz von 27 % erreicht werden. In Abbildung 4.27, b) ist der Verlauf des Umsatzes während der Vergiftung zu sehen. Da die Alterung bei 450 °C stattfand, ist der Umsatz, wie im Light Off bereits zu erahnen ist, nicht hoch genug, um eine zuverlässige und relevante Aussage über das Alterungsverhalten zu treffen. Im Light Off nach der Vergiftung wurden bei der höchsten gemessenen Temperatur von 550 °C nur noch 12 % erreicht.

Obwohl von der Zusammensetzung her ein leistungsstarker Katalysator erwartet worden war, besitzt dieser nicht die erhoffte Aktivität. Das Trägermaterial selbst konnte nach der gegebenen Methode^[32] problemlos hergestellt werden und wies eine Oberfläche von 217,2 m²/g auf. Dieser Wert entspricht in etwa dem erwarteten Bereich des Literaturwerts von 249 m²/g, allerdings besitzt das eigens hergestellte ACZ mit 0,47 cm³g⁻¹ im Vergleich zum Literaturwert fast das doppelte Porenvolumen. Der Grund für die geringe Aktivität könnte der Porendurchmesser sein, denn ACZ hat nur winzige Poren mit einem Durchmesser von 4 nm. Im Vergleich dazu hat CZ ganze 21 nm Durchmesser. Wird von Partikelgrößen von 2-6 nm^[68] ausgegangen, wird der Platz der Pore alleine vom Edelmetall eingenommen. Eine einfache Trockenimprägnierung könnte folglich keine geeignete Präparationsmethode sein, um die kleinen Poren ebenfalls zu besetzen, deren Größe von 4 nm demnach nicht ausreichend ist. Genauere Charakterisierungen konnten aus Zeitgründen im Rahmen dieser Masterarbeit nicht durchgeführt werden, sind aber angesichts des vielversprechenden Ansatzes, nämlich der Kombination von Materialeigenschaften, unbedingt in der Zukunft nachzuholen.

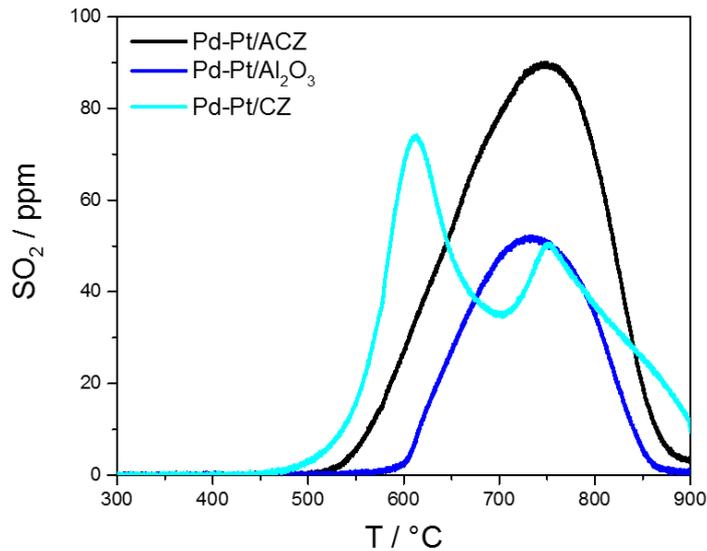


Abbildung 4.28: Vergleich der TPD in N_2 von Pd-Pt/ Al_2O_3 , Pd-Pt/CZ und Pd-Pt/ACZ. Alle Proben wurden in 3200 ppm CH_4 , 5 ppm SO_2 , 10 % O_2 und 12 % H_2O in N_2 bei 450 °C gealtert; GHSV = $80'000\text{ h}^{-1}$.

Dennoch ergeben sich auch positive Resultate. Pd-Pt/ACZ besitzt im Vergleich zu Pd-Pt/CZ zwar eine geringere Gesamtaktivität vor der Vergiftung, erzielte jedoch am Ende der Vergiftung im zweiten Light Off 2 - 4 % mehr Umsatz. Dadurch ist der Katalysator ohne Regeneration nach einer Vergiftung durch SO_2 effektiver als Pd-Pt/CZ. Weiterhin wurde eine Verbesserung in der Verschiebung der Light Off Kurven nach der Vergiftung angestrebt. Wenn die Light Offs der Katalysatorsysteme mit Al_2O_3 und CZ als Träger betrachtet werden, liegen die Umsatzkurven bei T_{10} zwischen ersten und zweiten Light Off mindestens 100 °C auseinander. Hingegen weist Pd-Pt/ACZ zwischen ersten und zweiten Light Off einen Unterschied von 40 °C auf. Dass Pd-Pt/ACZ Schwefelspezies gebildet hat, ist in Abbildung 4.28 zu erkennen. Das Signal der TPD weist eine ähnliche Form auf wie Pd-Pt/ Al_2O_3 , was von dem dominierenden Aluminiumanteil stammt. In Regenerationstests sollte folglich untersucht werden, ob es gelingen kann, einen Katalysator auf ACZ-Basis herzustellen, der einerseits langsamer altert und der andererseits seine Aktivität nach der Vergiftung durch Schwefelverbindungen besser zurückgewinnen kann. Positiv hervorzuheben ist, dass Pd-Pt/ACZ eine bessere Endaktivität aufweist als Pd-Pt/CZ. Da weitere Charakterisierungen ausstehen, um die Güte der Imprägnierung sowie die Eignung des Trägermaterials für Methanoxidationskatalysatoren festzustellen, bleibt eine abschließende Bewertung an dieser Stelle offen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es Pd-Pt/Al₂O₃ und Pd-Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ zur Methanoxidation im Hinblick auf ihr Verhalten während der Alterung in schwefelhaltigem Abgas systematisch zu untersuchen und Grundlagen zum Verständnis zu schaffen. In einem ganzheitlichen Ansatz, welcher Präparation, Charakterisierung und Durchführung von Aktivitätsmessungen der Katalysatoren an der NSC-Anlage des Abgaszentrum Karlsruhe umfasst, lag der Augenmerk bei dieser Arbeit auf der Vergiftung der Katalysatoren durch SO₂. Durch transiente Umsatzmessungen (Light Off-Tests) vor und nach der Vergiftung kann die Auswirkung der Vergiftung herausgearbeitet werden. In den Light Off Tests wurden die Katalysatoren unter für Erdgasmotoren typischen Arbeitstemperaturen von 400 °C - 500 °C getestet und zeigen ab 430 °C einen Umsatz von 90 % (T₉₀). Es zeigte sich aber auch, dass der Umsatz bei Pd-Pt/Al₂O₃ während des Abkühlens leicht zu höheren Temperaturen verschoben wurde. Wie sich in den Alterungsversuchen herausstellte, hat Wasser im Gasstrom einen inhibierenden Effekt auf Pd-Pt/Al₂O₃, welcher durch Zusammenwirken mit SO₂ verstärkt wird. Der anfänglich vielversprechende Pd-Pt/CZ Katalysator zeigt eine Resistenz gegenüber Wasser im Gasstrom, wird jedoch stark von SO₂ beeinflusst, was in einem 1 %-igen Umsatz am Ende der 15-stündigen Alterung resultierte. Im Gegensatz dazu wies Pd-Pt/Al₂O₃ nach der 15-stündigen Alterung in Abhängigkeit von der gewählten Alterungstemperatur noch eine Restaktivität auf. Nach der Alterung wurde SO₂ aus dem Gasstrom entfernt und ein zweiter Light Off Test durchgeführt. Dieser zeigte die nachhaltige Vergiftung durch SO₂. Pd-Pt/Al₂O₃ konnte abhängig von der Alterungstemperatur bei 550 °C noch einen Umsatz von über 90 % erzielen, die Aktivität im Vergleich zum frischen Katalysator nahm jedoch erheblich ab, was sich in einer Verschiebung von T₅₀ um ca. 100 K hin zu höheren Temperaturen zeigte. Der Pd-Pt/CZ Katalysator hingegen war nachhaltiger vergiftet und erzielte selbst bei 550 °C nur noch 10 % Umsatz.

Basierend auf der Erkenntnis dieser Versuche zur SO₂-Vergiftung wurden weitere Versuche zur Problemfindung und -Lösung durchgeführt. In der Literatur wurden bereits vielversprechende Ansätze zur Regeneration diskutiert: Durch Entfernen der Sulfat-Spezies kann die Aktivität des Katalysators zurückgewonnen werden. Daher wurden TPR-Versuche durchgeführt, die eine SO₂-Freisetzung in dem für reale Gasmotoren interessanten Temperaturbereich zeigen. Der Pd-Pt/CZ Katalysator desorbiert bereits SO₂ bei Temperaturen unter 500 °C, wodurch

eine gute Ausgangsposition für einen praktikablen Regenerationsprozess gewährleistet ist. Im Fall von Pd-Pt/Al₂O₃ werden hingegen Temperaturen über 500 °C benötigt. In den darauffolgenden Regenerationsexperimenten wurde nach der Vergiftung durch SO₂ für eine Stunde O₂ aus dem Gasstrom entfernt. Für beide Katalysatoren konnte direkt nach Zugabe von O₂ ein initialer Umsatz von 100 % erzielt werden. Basierend auf den erfolgreichen Regenerationsexperimenten in einer einfachen Modellgasmischung wurden in einem nächsten Schritt auch Regenerationsexperimente in realistischere Gasmischung betrachtet. Dazu wurde NO_x in den Gasstrom eingespeist und das Regenerationsverhalten wieder untersucht. NO bietet in wasserhaltiger Atmosphäre einen unterstützenden Effekt für Al₂O₃-geträgerte Katalysatoren. Dieser Ansatz wurde genutzt. Einfache Alterungsversuche bestätigten den Effekt für Pd-Pt/Al₂O₃, jedoch wurden keine Auswirkungen auf den Pd-Pt/CZ Katalysator festgestellt. In den Regenerationsexperimenten hat sich der positive Effekt von NO besonders hervorgehoben. Im Gegensatz dazu konnte für den Pd-Pt/CZ Katalysator in Gegenwart von NO_x keine Regeneration mehr erzielt werden. Als eine mögliche Erklärung, dass eine Regeneration unter Anwesenheit von NO_x nicht möglich ist, kann die Speichereigenschaft von CeO₂ angesehen werden. Unter der Abwesenheit von O₂ speichert CeO₂ das vorhandene NO und daher kann weder O₂ zur Reoxidation an das Palladium gegeben werden, noch können Sulfate vom Edelmetall aufgenommen werden.

Um in der einfachen Modellgasmischung eine Verbesserung im Wiedergewinn der Aktivität nach der Vergiftung durch SO₂ hervor zu bringen wurde im Rahmen dieser Masterarbeit auch die Synthese eines neuartigen Trägers für die Totaloxidation von Methan durchgeführt. Dabei dienen die Ergebnisse von Pd-Pt/Al₂O₃ und Pd-Pt/CZ als Vorlage. Beide Träger besitzen für die Totaloxidation von Methan unterschiedliche Vorteile. Der hergestellte Pd-Pt/AlCeZrO₂-Katalysator soll diese Vorteile kombinieren. Der Katalysator konnte diese Erwartungen nicht gänzlich erfüllen. Dabei war nicht die Vergiftung das Problem, sondern die niedrige Initialaktivität des Katalysators. Dennoch, werden Light Off-Tests vor und nach der Vergiftung verglichen, kann eine Verbesserung im Wiedererlangen der Aktivität erkannt werden. Eine Verschiebung der Umsatzkurven zu höheren Temperaturbereichen fiel geringer aus als bei den anderen Katalysatorsystemen. Weitere Tests zu diesem Katalysator können sich daher als vielversprechend erweisen.

Die Totaloxidation von Methan ist bereits seit Jahren ein viel beachtetes Thema in Wissenschaft und Forschung, dennoch ist noch immer kein optimaler Katalysator gefunden. Das Ziel dieser Masterarbeit war es, auf Basis grundlegender Untersuchungen zur Schwefelvergiftung von Methanoxidationskatalysatoren den Grundstein zur Verbesserung bekannter Systeme zu legen. Hierfür wurden Pd-Pt/Al₂O₃ und Pd-Pt/CZ systematisch für Verbrennungsmotoren relevanten Temperaturbereich untersucht und die Probleme der Katalysatoren in Bezug auf die Schwefelvergiftung und die Interaktionen mit anderen im Abgas enthaltenen Gase herausgearbeitet. Darüber hinaus wurden auch Ansätze und Anregungen zur Behebung dieser Problematik untersucht, um ein grundlegendes Verständnis der ablaufenden Vorgänge zu erwerben. Vielversprechende Möglichkeiten bieten regenerative Methoden im fetten Betrieb des Motors oder möglicherweise auch weitere Verbesserungen an dem gesamten System, in dem durch Optimierung der Wechselwirkungen zwischen Edelmetall und Träger die verschiedenen Eigenschaften der Materialien umfangreich ausgenutzt werden können. In dieser Arbeit wurden zu dieser Thematik außerdem ein neuartiger Träger aus einem Aluminium-, Cer- und Zirkon-Mischoxid präpariert und entsprechende Aktivitätstests durchgeführt. Dieser konnte einen besseren Rückgewinn der Aktivität vorweisen als die anderen getesteten Katalysatorsysteme. Die ablaufenden Mechanismen während Vergiftung und Regeneration sind jedoch noch nicht völlig verstanden. Diese benötigen eine Aufklärung mittels *in situ*- und operando-spektroskopischer Methoden wie beispielsweise DRIFT Messungen oder die Röntgenabsorptionsspektroskopie, um den Verlauf der Sulfat-Bildung und die Interaktionen von SO₂ mit dem Edelmetall und dem Träger aufzuklären. Im Laufe dieser Arbeit konnten verschiedene Phänomene beobachtet werden, für die nur spekulative verstandesbasierte Erklärungen gegeben werden konnten. Obwohl nicht immer eine abschließende Erklärung für die vielen beobachteten Phänomene geliefert werden konnte, sind die Ergebnisse dieser Masterarbeit dennoch richtungsweisend für zukünftige Forschungen hinsichtlich der Schwefelvergiftung von Methanoxidationskatalysatoren.

6. 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.

Patrick Lott 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.

Matthias Stehle für die Durchführung der Raman-Spektroskopie.

Florian Maurer für die Unterstützung bei XRD-Messungen und die vielen wissenschaftlichen Diskussionen.

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

7. Literatur

- [1] OICA, "Anzahl registrierter Kraftfahrzeuge weltweit in den Jahren 2005 bis 2015", zu finden unter <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/244999/umfrage/weltweiter-pkw-und-nutzfahrzeugbestand/>.
- [2] O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt, *Chemie Ingenieur Technik* **2013**, 85, 595.
- [3] US Government, "The World Factbook. Washington, DC: Central Intelligence Agency, 2017", zu finden unter <https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/geos/xx.html>.
- [4] European Environment Agency, "Atmospheric concentration of Methane", zu finden unter https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/atmospheric-concentration-of-carbon-dioxide-2#tab-chart_2.
- [5] P. Gélin, M. Primet, *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, 39, 1.
- [6] D. Ciuparu, M. R. Lyubovsky, E. Altman, L. D. Pfefferle, A. Datye, *Catalysis Reviews* **2002**, 44, 593.
- [7] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 5. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2014**.
- [8] R. A. van Santen, *Modern heterogeneous catalysis. An Introduction*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2017**.
- [9] a) Z.-P. Liu, P. Hu, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 1958; b) G. Henkelman, H. Jónsson, *Physical review letters* **2001**, 86, 664.
- [10] W. Reschetilowski, *Einführung in die Heterogene Katalyse*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2015**.
- [11] R. Burch, P. K. Loader, *Applied Catalysis B: Environmental* **1994**, 5, 149.
- [12] K.-i. Fujimoto, F. H. Ribeiro, M. Avalos-Borja, E. Iglesia, *Journal of Catalysis* **1998**, 179, 431.
- [13] Q. Qi, X. Wang, L. Chen, B. Li, *Applied Surface Science* **2013**, 284, 784.
- [14] J. N. Carstens, S. C. Su, A. T. Bell, *Journal of Catalysis* **1998**, 176, 136.
- [15] J.-D. Grunwaldt, N. van Vegten, A. Baiker, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2007**, 4635.

- [16] A. K. Datye, J. Bravo, T. R. Nelson, P. Atanasova, M. Lyubovsky, L. Pfefferle, *Applied Catalysis A: General* **2000**, *198*, 179.
- [17] S. Colussi, A. Trovarelli, G. Groppi, J. Llorca, *Catalysis Communications* **2007**, *8*, 1263.
- [18] J. Au-Yeung, K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *Journal of Catalysis* **1999**, *188*, 132.
- [19] a) K. Narui, H. Yata, K. Furuta, A. Nishida, Y. Kohtoku, T. Matsuzaki, *Applied Catalysis A: General* **1999**, *179*, 165; b) Y. Ozawa, Y. Tochiwara, A. Watanabe, M. Nagai, S. Omi, *Applied Catalysis A: General* **2004**, *259*, 1.
- [20] R. Gholami, M. Alyani, K. Smith, *Catalysts* **2015**, *5*, 561.
- [21] A. I. Osman, J. K. Abu-Dahrieh, F. Laffir, T. Curtin, J. M. Thompson, D. W. Rooney, *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *187*, 408.
- [22] C. F. Cullis, T. G. Nevell, D. L. Trimm, *Journal of the Chemical Society* **1971**, 1406.
- [23] T. Yu, *Applied Catalysis B: Environmental* **1998**, *18*, 105.
- [24] D. L. Mowery, M. S. Graboski, T. R. Ohno, R. L. McCormick, *Applied Catalysis B: Environmental* **1999**, *21*, 157.
- [25] P. Albers, J. Pietsch, S. F. Parker, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, *173*, 275.
- [26] J. Lee, H. Rhee, *Journal of Catalysis* **1998**, *177*, 208.
- [27] J. K. Lampert, M. Kazi, R. Farrauto, *Applied Catalysis B: Environmental* **1997**, *14*, 211.
- [28] H. N. Sharma, V. Sharma, A. B. Mhadeshwar, R. Ramprasad, *The journal of physical chemistry letters* **2015**, *6*, 1140.
- [29] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, G. Teichert, *Moderne Röntgenbeugung*, 1. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2005**.
- [30] I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of modern catalysis and kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim Germany, **2003**.
- [31] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy. Principles and Spectral Interpretation*, 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam, Boston, **2011**.
- [32] H. Shin, M. Baek, Y. Ro, C. Song, K.-Y. Lee, I. K. Song, *Applied Surface Science* **2018**, *429*, 102.
- [33] H. Yamamoto, H. Uchida, *Catalysis Today* **1998**, *45*, 147.
- [34] P. Castellazzi, G. Groppi, P. Forzatti, *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *95*, 303.
- [35] P. Lott, *Masterarbeit*, KIT, Karlsruhe, **2016**.
- [36] C. Karakaya, O. Deutschmann, *Applied Catalysis A: General* **2012**, *445-446*, 221.

- [37] A. Knafl, S. B. Busch, M. Han, S. V. Bohac, D. N. Assanis, P. G. Szymkowicz, R. D. Blint, *Characterizing Light-Off Behavior and Species-Resolved Conversion Efficiencies During In-Situ Diesel Oxidation Catalyst Degreening*, *SAE Technical Paper Series*, **1**, **2006**.
- [38] J. de Wit, K. Johansen, P. L. Hansen, H. Rossen, N. B. Rasmussen, "Catalytic emission control with respect to CH₄ and CO for highly efficient gas fueled decen-tralized heat and power production", zu finden unter https://www.dgc.dk/sites/default/files/filer/publikationer/C0001_catalytic_emission_control.pdf.
- [39] D. Ciuparu, L. Pfefferle, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *209*, 415.
- [40] R. Burch, F. J. Urbano, *Applied Catalysis A: General* **1995**, *124*, 121.
- [41] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids*, Springer, New York, **2004**.
- [42] C. Chen, Y.-H. Yeh, M. Cargnello, C. B. Murray, P. Fornasiero, R. J. Gorte, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3902.
- [43] K. Persson, L. D. Pfefferle, W. Schwartz, A. Ersson, S. G. Järås, *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, *74*, 242.
- [44] H. Shinjoh, *Catal Surv Asia* **2009**, *13*, 184.
- [45] D. Ciuparu, E. Perkins, L. Pfefferle, *Applied Catalysis A: General* **2004**, *263*, 145.
- [46] A. Gremminger, P. Lott, M. Merts, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, O. Deutschmann, *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *218*, 833.
- [47] J. C. Summers, *Environ. Sci. Technol.* **1979**, *13*, 321.
- [48] D. Ciuparu, N. Katsikis, L. Pfefferle, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *216*, 209.
- [49] a) W. R. Schwartz, D. Ciuparu, L. D. Pfefferle, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 8587; b) R. Burch, F. J. Urbano, P. K. Loader, *Applied Catalysis A: General* **1995**, *123*, 173.
- [50] M. S. Wilburn, W. S. Epling, *Applied Catalysis A: General* **2017**, *534*, 85.
- [51] Y. Ying, Y. Rudong, *Thermochimica Acta* **1992**, *202*, 301.
- [52] H. Tagawa, *Thermochimica Acta* **1984**, *80*, 23.
- [53] J. A. Poston, R. V. Siriwardane, E. P. Fisher, A. L. Miltz, *Applied Surface Science* **2003**, *214*, 83.
- [54] N. S. Kotsarenko, V. P. Shmachkova, *Kinetics and Catalysis* **2002**, *43*, 280.
- [55] M. A. K. Ahmed, H. Fjellvag, A. Kjekshus, *Acta Chemica Scandinavia* **1999**, *53*, 24.
- [56] F. Arosio, S. Colussi, G. Groppi, A. Trovarelli, *Catalysis Today* **2006**, *117*, 569.
- [57] F. Arosio, S. Colussi, G. Groppi, A. Trovarelli, *Top Catal* **2007**, *42-43*, 405.

- [58] M. Waqif, P. Bazin, O. Saur, J. C. Lavalley, G. Blanchard, O. Touret, *Applied Catalysis B: Environmental* **1997**, *11*, 193.
- [59] T. Dahmen, R. Gruehn, *Zeitschrift fuer Kristallographie (1979-2010)* **1993**, *204*, 57.
- [60] C. Li, K. Daimon, Y. Murase, E. Kato, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **1988**, *96*, 980.
- [61] B.Y. Kuznetsov, M. A. Porai-Koshits, D. L. Rogachev, L. M. Dikareva, *Zhurnal Strukturnoi Khimii* **1974**, *15*, 465.
- [62] X. Fan, F. Wang, T. Zhu, H. He, *Journal of Environmental Sciences* **2012**, *24*, 507.
- [63] J.-S. Choi, W. P. Partridge, M. J. Lance, L. R. Walker, J. A. Pihl, T. J. Toops, C. E.A. Finney, C. S. Daw, *Catalysis Today* **2010**, *151*, 354.
- [64] C. Li, M. Li, *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33*, 301.
- [65] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Hrsg.) *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2008**.
- [66] M. Öcal, R. Oukaci, G. Marcelin, B. W.-L. Jang, J. J. Spivey, *Catalysis Today* **2000**, *59*, 205.
- [67] A. T. Gremminger, H. W. Pereira de Carvalho, R. Popescu, J.-D. Grunwaldt, O. Deutschmann, *Catalysis Today* **2015**, *258*, 470.
- [68] N. Sadokhina, G. Smedler, U. Nylén, M. Olofsson, L. Olsson, *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *200*, 351.
- [69] P. Hurtado, S. Ordez, H. SASTRE, F. DIEZ, *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, *47*, 85.
- [70] H. Sjövall, R. J. Blint, L. Olsson, *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *92*, 138.
- [71] B. Torkashvand, A. Gremminger, S. Valchera, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, O. Deutschmann in *SAE Technical Paper Series*, SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States, **2017**.
- [72] V. Marchionni, M. Nachtegaal, A. Petrov, O. Kröcher, D. Ferri, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2016**, *712*, 12051.
- [73] P. Gélin, L. Urfels, M. Primet, E. Tena, *Catalysis Today* **2003**, *83*, 45.
- [74] N. M. Kinnunen, J. T. Hirvi, K. Kallinen, T. Maunula, M. Keenan, M. Suvanto, *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *207*, 114.
- [75] K. Persson, A. Ersson, S. Colussi, A. Trovarelli, S. G. Järås, *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *66*, 175.

-
- [76] R. J. Farrauto, J. K. Lampert, M. C. Hobson, E. M. Waterman, *Applied Catalysis B: Environmental* **1995**, *6*, 263.
- [77] M. Shelef, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 209.
- [78] a) T. Luo, R.J. Gorte, *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, *53*, 77; b) T. M. Onn, L. Arroyo-Ramirez, M. Monai, T.-S. Oh, M. Talati, P. Fornasiero, R. J. Gorte, M. M. Khader, *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *197*, 280.
- [79] M. Y. Smirnov, A. V. Kalinkin, A. V. Pashis, A. M. Sorokin, A. S. Noskov, K. C. Kharas, V. I. Bukhtiyarov, *The journal of physical chemistry. B* **2005**, *109*, 11712.
- [80] T. Luo, *Journal of Catalysis* **2002**, *210*, 397.
- [81] P. O. Thevenin, E. Poceroba, L. J. Pettersson, H. Karhu, I. J. Väyrynen, S. G. Järås, *Journal of Catalysis* **2002**, *207*, 139.
- [82] M. O. Symalla, A. Drochner, H. Vogel, S. Philipp, S. Eckhoff, *Chemie Ingenieur Technik* **2007**, *79*, 1311.
- [83] Z. Li, G. B. Hoflund, *Journal of Natural Gas Chemistry* **2003**, *12*, 153.
- [84] X. Zhu, H. Wang, Y. WEI, K. LI, X. CHENG, *Journal of Rare Earths* **2010**, *28*, 907.
- [85] P. Dagaut, F. Lecomte, J. Mieritz, P. Glarborg, *Int. J. Chem. Kinet.* **2003**, *35*, 564.

8. Anhang

A Röntgendiffraktogramme weiterer Proben

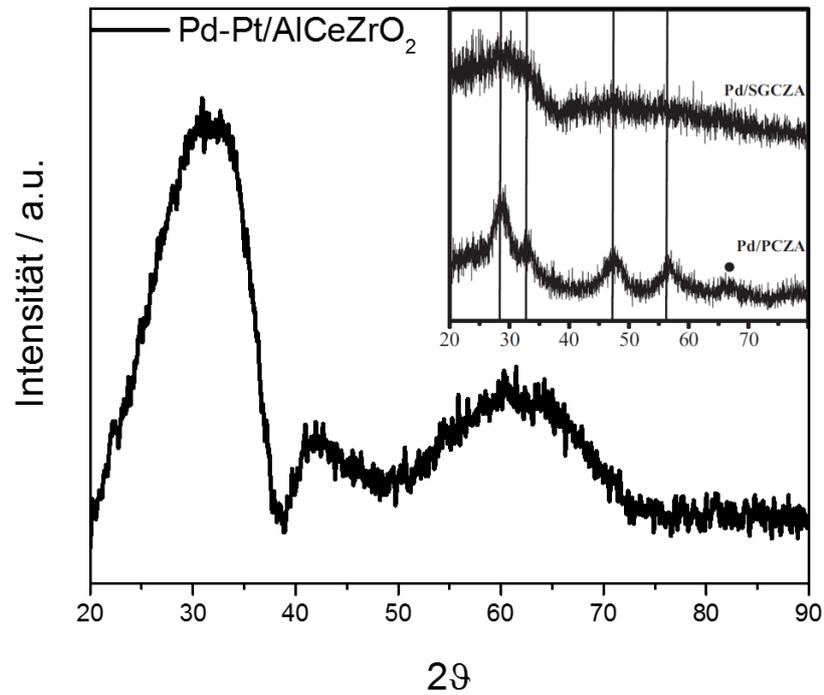


Abbildung 8.1: Diffraktogramm von Pd-Pt/ACZ. Gemessen wurde eine frische Probe des durch die Sol-Gel-Methode hergestellten Katalysators. Ebenfalls gezeigt ist ein Diffraktogramm von *Shin et al.*^[32] deren Pd/SGCZA-Katalysator als Vergleich genutzt werden kann.

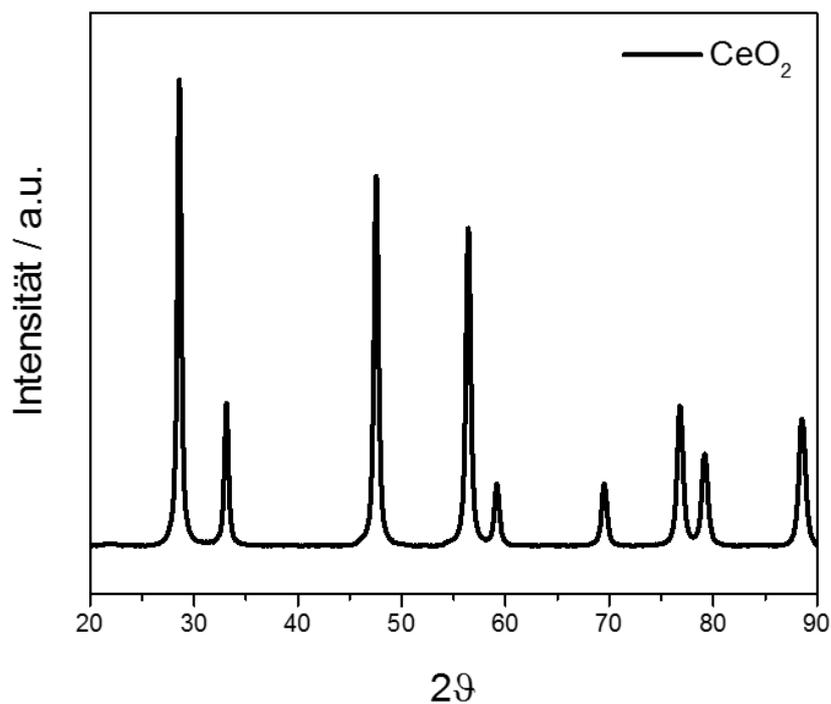


Abbildung 8.2: Diffragktogramm von CeO₂.

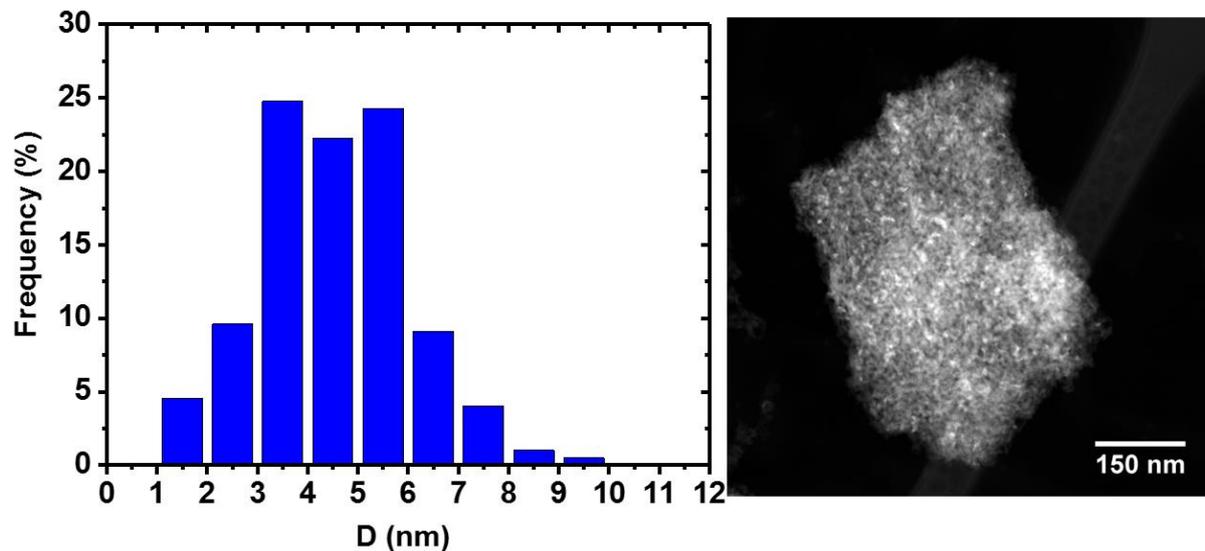
B TEM Ergebnisse von Pd-Pt/CZ und Pd-Pt/Al₂O₃

Abbildung 8.3: Histogramm und HAADF-STEM-Aufnahme von Pd-Pt/Al₂O₃. Das Histogramm wurde aus 198 Pd-Pt Nanopartikel erstellt. Es ergab sich eine enge Verteilung mit einem mittleren Durchmesser von $D = 4,5 \pm 1,5$ nm. Die HAADF-Aufnahme zeigt einen größeren Bereich mit Partikel von $D < 10$ nm.

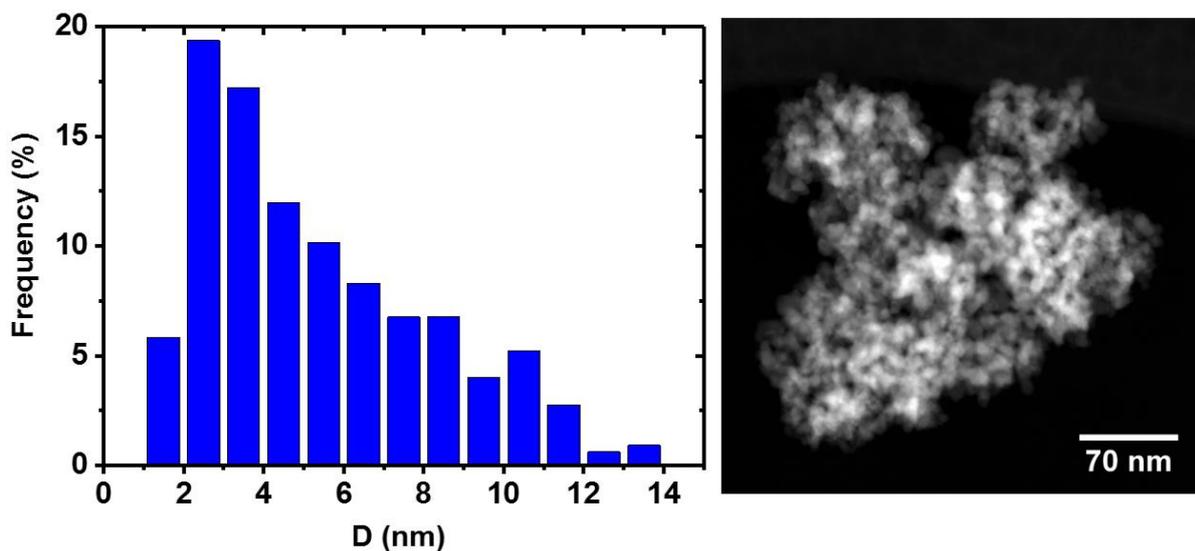


Abbildung 8.4: Histogramm und HAADF-STEM-Aufnahme von Pd-Pt/CZ. Das Histogramm wurde aus 325 Pd-Pt Nanopartikel erstellt. Es ergab sich eine Verteilung mit einem mittleren Durchmesser von $D = 5,3 \pm 2,8$ nm. Die HAADF-Aufnahme zeigt einen größeren Bereich mit Partikel von $D < 15$ nm.

C Weitere Langzeitalterungstests

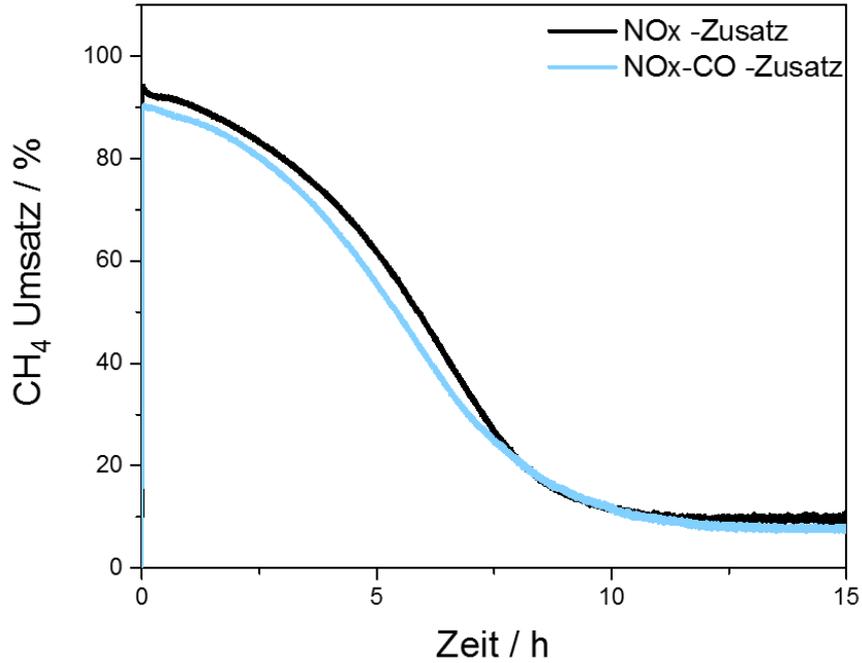


Abbildung 8.5: Umsatz von CH_4 während der Alterung mit SO_2 an Pd-Pt/ Al_2O_3 bei 450 °C. Gemessen wurde in 3200 ppm Methan, 5 ppm SO_2 , 120 ppm NO, 30 ppm NO_2 , 10 % O_2 , 12 % H_2O in N_2 (schwarz) und 3200 ppm CH_4 , 5 ppm SO_2 , 120 ppm NO, 30 ppm NO_2 , 500 ppm CO, 10 % O_2 , 12 % H_2O in N_2 (hellblau). GHSV = 80'000 h^{-1} .

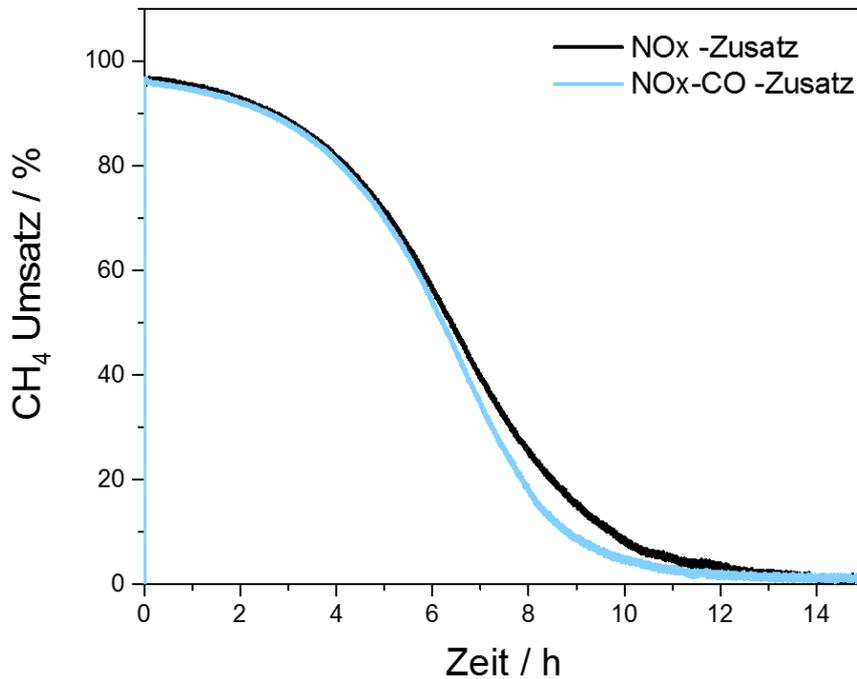


Abbildung 8.6: Umsatz von CH_4 während der Alterung mit SO_2 an Pd-Pt/CZ bei 450 °C. Gemessen wurde in 3200 ppm Methan, 5 ppm SO_2 , 120 ppm NO, 30 ppm NO_2 , 10 % O_2 , 12 % H_2O in N_2 (schwarz) und 3200 ppm CH_4 , 5 ppm SO_2 , 120 ppm NO, 30 ppm NO_2 , 500 ppm CO, 10 % O_2 , 12 % H_2O in N_2 (hellblau). GHSV = 80'000 h^{-1} .

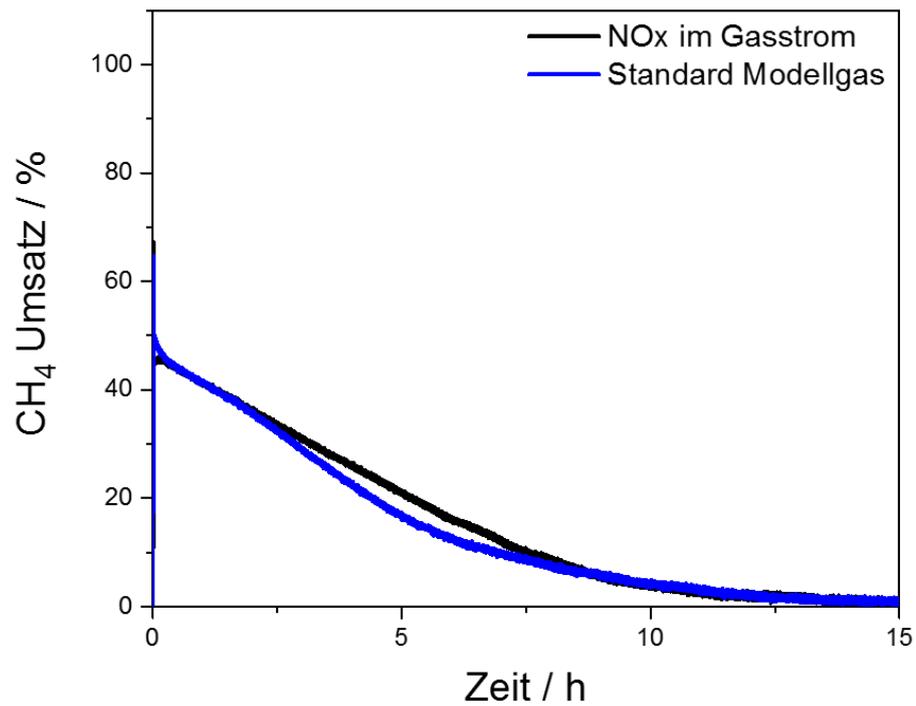


Abbildung 8.7: Umsatz von CH₄ während der Alterung mit SO₂ an Pd-Pt/CZ bei 400 °C. Gemessen wurde in 3200 ppm Methan, 5 ppm SO₂, 120 ppm NO, 30 ppm NO₂, 10 % O₂, 12 % H₂O in N₂ (schwarz) und 3200 ppm CH₄, 5 ppm SO₂, 10 % O₂, 12 % H₂O in N₂ (blau). GHSV = 80'000 h⁻¹.