

# Experimentelle Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Gaskomponenten auf die Aktivität und Alterung eines Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Methan-Oxidationskatalysators

Diplomarbeit

# Andreas Gremminger

Karlsruhe, August 2013

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie Fakultät für Chemie und Biowissenschaften Karlsruher Institut für Technologie

Arbeitskreis Prof. Dr. Olaf Deutschmann Arbeitskreis Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt

## Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Diplomarbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet, sowie wörtliche und sinngemäße Zitate als solche gekennzeichnet zu haben. Die Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Karlsruhe, den 30. August 2013

#### Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinen beiden Betreuern Prof. Dr. Olaf Deutschmann und Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt für die Möglichkeit die vorliegende Diplomarbeit in ihren beiden Arbeitskreisen im Bereich der Abgaskatalyse anfertigen zu können und für die Betreuung während der Bearbeitungszeit.

Weiterhin gilt mein Dank folgenden Personen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Sven Lichtenberg und Jochen Schütz für den Aufbau der Versuchsanlage und die praktischen Hilfen rund um deren erstmaligen Betrieb,

der gesamten Abgaskatalyse-Gruppe, allen voran Denise Chan und Dr. Maria Casapu, für die große Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima,

Dr. Hudson Carvalho, Dr. Dmitry Doronkin, Dr. Henning Lichtenberg und Dr. Maria Casapu sowie der gesamten Spektroskopie-Gruppe für die enorme Unterstützung rund um die Durchführung und Auswertung der Röntgenabsorptionsexperimente,

den Synchrotronstrahlungsquellen SOLEIL, Paris; ANKA, Karlsruhe und ESRF, Grenoble für die Bereitstellung von Messzeit sowie dem BMBF-Projekt "Materialien in Aktion (Mat-Akt)" für die finanzielle Unterstützung zum Aufbau von *in situ* Infrastruktur,

Angela Beilmann und Kathrin Schäfer für die Durchführung der BET-Messungen bzw. der Chemisorptionsmessungen,

Konstantin Hengst für die Durchführung der XRD-Messungen am KIT Campus Nord,

der Forschungsvereinigung Verbrennungsmaschinen e.V. (FVV) für die finanzielle Unterstützung dieser Diplomarbeit, sowie in diesem Zuge der Firma Heraeus für die Bereitstellung des Katalysatormaterials,

meinen Mit-Diplomanden Andreas Gänzler, Benjamin Mutz, Enrico Japke und Julius Rischard für die große Diskussionsbereitschaft während und nach der Arbeitszeit.

# Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung					
ANKA	Angströmquelle Karlsruhe (Synchrotronstrahlungsquelle)					
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy (Energiedispersive					
	Röntgenspektroskopie)					
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility					
	(Synchrotronstrahlungsquelle)					
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure					
	(Röntgenabsorptionsfeinstrukturanalyse)					
GHSV	Gas hourly space velocity (Raumgeschwindigkeit)					
Konz.	Konzentration					
MFC	Mass flow controller (Massendurchflussregler)					
Mtoe	Megatonne Öleinheit = 41,87 10 <sup>9</sup> MJ					
NGV	Natural gas vehicle (Erdgasfahrzeug)					
NO <sub>x</sub>	Stickoxide (NO, NO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O)					
ppm	Parts per million (Ein Millionstel)					
SOLEIL	Source optimisée de lumière d'énergie intermédiaire du LURE					
	(Synchrotronstrahlungsquelle)					
SO <sub>x</sub>	Schwefeloxide (SO <sub>2,</sub> SO <sub>3</sub> )					
RTEM	Raster-Transmissionselektronenmikroskopie					
TOF	Turnover frequency (Umsatzzahl)					
XANES	X-ray absorption near edge structure (Röntgen-Nahkanten-					
	Absorptions-Spektroskopie)					
XAS	X-ray absorption spectroscopy					
	(Röntgenabsorptionsspektroskopie)					
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy					
	(Röntgenphotoelektronenspektroskopie)					
XRD	X-ray diffraction (Röntgenbeugung)					

#### Kurzfassung

Auf dem Gebiet der katalytischen Abgasnachbehandlung stellt die oxidative Minderung von Methan, welches von erdgasbetriebenen Motoren ausgestoßen wird, eine große Herausforderung verglichen mit anderen Kohlenwasserstoffen dar. Neben den erforderlichen hohen Temperaturen für die katalytische Umsetzung von Methan zu Kohlenstoffdioxid und Wasser im Abgasstrang, ist vor allem die Langlebigkeit der Katalysatoren ein bisher nur unzureichend gelöstes bzw. erforschtes Problem. Alterungserscheinungen, ausgelöst durch physikalische oder chemische Veränderungen, beeinträchtigen die Aktivität und somit die Lebensdauer von Methan-Oxidationskatalysatoren.

In der vorliegenden Arbeit wurden experimentelle Untersuchungen an einem Modellkatalysator<sup>1</sup> bestehend aus Pd und Pt auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durchgeführt. An einer Labortestanlage wurden kinetische Messungen zum Umsatzverhalten des Katalysators bezüglich der vollständigen Oxidation von Methan durchgeführt. Dabei wurde der Einfluss der Methankonzentration, der Raumgeschwindigkeit sowie verschiedener typischer Abgaskomponenten, wie Kohlenwasserstoffe, NO, NO<sub>2</sub>, CO und SO<sub>2</sub> untersucht wurde. Weiterhin wurde die Langzeitaktivität des Katalysators durch Dauerbetrieb von 100 h bei 450 °C in unterschiedlichen Gasatmosphären untersucht, um eventuelle Alterungserscheinungen durch einen Verlust an Methanumsatz über die Zeit quantitativ beziffern zu können. Alle Gaskonzentrationen wurden an die Realabgaszusammensetzung mager betriebener Gasmotoren angelehnt (Sauerstoffüberschuss, große Mengen Wasser etc.). Um Unterschiede vor und nach der Alterung feststellen zu können, wurde der frische und gealterte Katalysatoren durch XAS (Röntgenabsorptionsspektroskopie), XRD (Röntgenbeugung), N<sub>2</sub>-Physisorption, CO-Chemisorption und RTEM (Raster-Transmissionselektronenmikroskopie) charakterisiert.

Die Charakterisierung des frischen Katalysators ergab, dass sich hauptsächlich fein verteilte Partikel mit einem Durchmesser d < 5 nm auf dem Trägermaterial befinden. Diese Partikel bestehen aus einer Pd-reichen Pd-Pt-Legierung oder reinem Pd. Zusätzlich konnten große Partikel bis  $d \cong 60$  nm beobachtet werden, die aus einer homogenen Legierung der beiden Edelmetalle bestehen und deren Platingehalt mit steigender Partikelgröße steigt.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Hierbei handelt es sich ausschließlich um einen vereinfachten Modelkatalysator zur Aufklärung von Alterungserscheinungen bezüglich der Methanoxidation. Der Katalysator entspricht keinem realen technischen System zur abgasseitigen Nachbehandlung von Methan.

Messungen der katalytischen Aktivität zeigten, dass der Methanumsatz nicht von der Methankonzentration im Volumenstrom beeinflusst wird, jedoch durch eine Erhöhung der Raumgeschwindigkeit deutlich abnimmt. Die Light-Off-Temperatur wurde durch die verschiedenen Gaskomponenten nur leicht bis gar nicht beeinflusst. Eine Ausnahme bildete die Anwesenheit von SO<sub>2</sub>, welches die Aktivität des Katalysators während der Umsatzmessung durch Vergiftung negativ beeinflusst.

Im Dauerbetrieb hingegen ergab sich ein großer Einfluss der Gasstromzusammensetzung. Unter Anwesenheit von SO<sub>2</sub> wird das Verhalten maßgeblich durch die Schwefelkomponente beeinflusst und der Katalysator verliert sehr schnell an Aktivität. Doch auch unter mageren Bedingungen, nur in Anwesenheit von Methan oder zusätzlicher Kohlenwasserstoffe, fällt der Methanumsatz im Laufe der Zeit deutlich ab. Bei der Zugabe von NO, NO<sub>2</sub> und CO konnte dieser Alterungsprozess nicht beobachtet werden. Durch Reaktivierungsmessungen wurden die positiven Eigenschaften von NO und NO<sub>2</sub> bestätigt. Es konnte die Aktivität eines in Methan/Wasser/Sauerstoff/Stickstoff gealterten Katalysators durch Zugabe von Stickoxiden zu einem erheblichen Teil regeneriert werden. Für Proben die in Anwesenheit von SO<sub>2</sub> gealtert wurden, wird eine Blockierung der Edelmetalle als Ursache angenommen.

Alle anderen Proben weisen weder starke Sinterungserscheinungen noch Änderungen in der Washcoatstruktur auf. Auch eine Reduktion des PdO konnte nicht beobachtet werden, die den Umsatzrückgang erklären könnte. Durch *in-situ-*XAS-Experimente konnten die getroffenen Annahmen unterstützt werden. Unter Reaktionsbedingungen wurde nur eine schwache Reduktion von PdO beobachtet und der Methanumsatz blieb bis zu hohen Temperaturen erhalten. Pt liegt sowohl in reduzierter als auch in oxidierter Form vor. Reversibel und zum Teil irreversibel inhibierende Effekte durch Wasser werden als Ursache für die Abnahme der Aktivität angenommen.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung 1				
	1.1	Hint	tergrund	1	
	1.2	Met	han	3	
	1.3	Gas	smotor	5	
	1.4	Ziel	setzung	8	
2	Sta	ind d	er Technik	9	
	2.1	Übe	ergangsmetalloxide	9	
	2.2	Ede	Imetall	11	
3	Exp	perim	nentelles	18	
	3.1	Kata	alysator	18	
	3.2	Kata	alytische Messungen	19	
	3.2	.1	Anlagenaufbau	19	
	3.2	.2	Einfluss der Methankonzentration	21	
	3.2	.3	Einfluss verschiedener Gaskomponenten	24	
	3.2	.4	Langzeitaktivität	25	
	3.2	.5	Leerrohrmessung	25	
	3.2	.6	Raumgeschwindigkeit	25	
	3.2	.7	Reaktivierung	26	
	3.3	Cha	arakterisierung	26	
	3.3	.1	N <sub>2</sub> -Physisorption	26	
	3.3	.2	CO-Chemisorption	27	
	3.3	.3	Röntgenbeugung (XRD)	29	
	3.3	.4	Transmissionselektronenmikroskopie	30	
	3.3	.5	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)	32	
4	Erg	jebni	sse	36	
	4.1	Lee	rrohrmessungen	36	
	4.2	Einf	fluss der Methankonzentration	37	
	4.3	Einf	fluss der Raumgeschwindigkeit	40	

4.4	Einfluss CO <sub>2</sub>
4.5	Dauerbetrieb reines Methan 42
4.6	Einfluss von NO, NO <sub>2</sub> und CO 43
4.7	Einfluss der Kohlenwasserstoffe 46
4.8	Einfluss von NO, NO <sub>2</sub> , CO und SO <sub>2</sub>
4.9	Reaktivierung
4.10	$N_2$ -Physisorption
4.11	CO-Chemisorption51
4.12	Einblick mittels XRD52
4.13	Struktur basierend auf RTEM 53
4.14	Beobachtungen mittels XAS 55
5 Dis	skussion
5.1	Hysterese
5.2	Einfluss Methankonzentration 59
5.3	Einfluss Raumgeschwindigkeit 60
5.4	Einfluss CO <sub>2</sub>
5.5	Alterung 63
5.6	In-situ-XAS Experimente
6 Fa	zit und Ausblick70
7 Lite	eraturverzeichnis

# 1 Einleitung

#### 1.1 Hintergrund

Eine ansteigende Weltbevölkerung gepaart mit zunehmender Industrialisierung und weltweit steigendem Wohlstand sind unweigerlich verknüpft mit einem gesteigerten Energieverbrauch der Menschheit. Allein in den Jahren 1971 bis 2010 hat sich die weltweite Primärenergieerzeugung etwa verdoppelt (s. Abbildung 1) und es gibt keine Anzeichen, dass sich dieser Trend in absehbarer Zeit umkehrt [1]. Neben der Atomenergie und regenerativen Energieformen spielen fossile Energieträger weiterhin die größte Rolle bei der Bereitstellung von Primärenergie. Aufgrund deren Begrenztheit ist eine effiziente Nutzung ein wichtiger Faktor für eine weiterhin gesicherte Energieversorgung. Die Nutzung von Erdgas spielt dabei eine wichtige Rolle. Durch die Erschließung neuer Gasvorkommen, vermehrt auch unkonventioneller Lagerstätten, bildet sich ein wachsender Markt für dessen Nutzung [2].





Aufgrund eines steigenden Angebotes von Erdgas, besonders in den USA, aber auch aufgrund spezifischer Vorteile gegenüber anderen Brennstoffen, rückt die Nutzung in Verbrennungsmotoren verstärkt in den Fokus [3]. Gasmotoren erstrecken sich dabei über einen breiten Anwendungsbereich. Stationäre Gasmotoren kommen beispielsweise in Blockheizkraftwerken vor und erreichen durch eine Kraft-Wärme-Kopplung äußerst beeindruckend Wirkungsgrade. Auch im mobilen Bereich sind Gasmotoren bereits im Einsatz. So zum Beispiel in Erdgasfahrzeugen (NGV, Natural Gas Vehicles), die entweder verflüssigtes (LNG) oder durch hohen Druck komprimiertes Erdgas (CNG) mit sich führen und als Treibstoff nutzen. Neben dem angesprochenen Erdgas als Treibstoff, dessen Hauptbestandteil Methan ist, besteht auch die Möglichkeit andere Gase wie beispielsweise Klärgas, Biogas oder Grubengas zu verwenden [4].

Ein Vorteil erdgasbetriebener Gasmotoren gegenüber Benzin- und Dieselmotoren liegt in einem besseren Verhältnis von Leistung zu CO<sub>2</sub>-Emissionen. im Vergleich zu langkettigeren Kohlenwasserstoffen besitzt Methan ein höheres Wasserstoff-zu-Kohlenstoff-Verhältnis, wodurch bei dessen Verbrennung ein größerer Teil der Energie durch die Reaktion zu unproblematischem Wasser gewonnen werden kann. Mit Blick auf die EU Verordnung Nr. 443/2009, die einen Flottenausstoß für neue PKW von 95 g CO<sub>2</sub>/km in der EU ab 2020 vorsieht [5], bietet die Verwendung von Gasmotoren eine interessante Möglichkeit für PKW-Hersteller dieses Ziel zu erreichen. Hinzukommt, dass erdgasbetriebene Gasmotoren im Vergleich zu Diesel- und Benzinmotoren ein deutlich schadstoffärmeres Abgas erzeugen. Sie emittieren praktisch keine Partikel und erheblich weniger Stickoxide als vergleichbare Dieselmotoren. Aus diesem Grund wird auch der verstärkte Einsatz von Gasmotoren auf Schiffen in Betracht gezogen, um schärfere NO<sub>x</sub>und SO<sub>x</sub>-Grenzwerte im Marinebereich, die durch die "IMO Tier III" (International Maritime Organization) im Jahr 2016 in Kraft treten sollten, zu erreichen.

Bei der vollständigen Verbrennung von Methan ergibt sich folgende Reaktionsgleichung:

$$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2 O \tag{1}$$

Bei dieser exothermen Reaktion ( $\Delta H^0 = -802,4$  KJ/mol) wird die im Methan gespeicherte chemische Energie in Form von Wärme und Volumenarbeit freigesetzt. Im Verbrennungsmotor wird diese Energie zum Teil in Bewegungsenergie umgewandelt und kann zum Betrieb eines Stromgenerators oder zur Fortbewegung in Kraftfahrzeugen genutzt werden. Neben Kohlenstoffdioxid und Wasser kommt es aufgrund von unvollständiger Verbrennung auch zur Emission von Formaldehyd, Kohlenmonoxid und insbesondere unverbranntem Methan. Letzteres zeigt eine etwa 23 mal größere Treibhausaktivität (GWP, Global Warming Potential) als CO<sub>2</sub> [6] und sollte deshalb möglichst vollständig aus dem Abgas von Verbrennungskraftmaschinen entfernt werden. Hinzu kommt, dass Methan bereits Einzug in die Grenzwertregelung gefunden hat, was z.B. in den EURO Abgasgrenzwerten der Europäischen Union für LKWs und Busse mit Gasmotoren (s. Tabelle 1) zu erkennen ist. Weiterhin ist zu erwarten, dass Methan auch bei stationär betriebenen Gasmotoren zukünftig in die Abgasgrenzwerte einbezogen wird bzw. strenger reguliert wird und evtl. auch im Diesel und Benzinmotorenbereich eine Unterscheidung der ausgestoßenen Kohlenwasserstoffe Einzug in die gesetzlichen Regelungen findet.

	EURO III	EURO IV	EURO V	EEV*
Methan	1,6	1,1	1,1	0,65

**Tabelle 1:** Grenzwerte für Methan im ETC-Fahrzyklus in g/KWh für LKW und Busse mitErdgasmotor. \*EEV = Enhanced Environmentally Friendly Vehicle [7].

Aus diesen aufgeführten Gründen ist die Entfernung von Methan aus dem Abgas von Verbrennungsmotoren ein wichtiges Mittel zum Umweltschutz und ein entscheidender Faktor für die Zukunftsfähigkeit von Gasmotoren. Um dieses Ziel zu erreichen, ist ein Abgasnachbehandlungssystem in Form eines Oxidationskatalysators unabdingbar. Dieser ermöglicht es, das klimaschädliche Methan im Abgasstrang des Gasmotors katalytisch beschleunigt zu Kohlenstoffdioxid und Wasser umzusetzen. An solch einen Katalysator stellen sich besonders bei hocheffizienten, magerbetriebenen Gasmotoren wichtige Anforderungen. Langlebigkeit und hohe Aktivität bei vergleichsweise niedrigen Abgastemperaturen müssen gewährleistet werden um eine ökologische und ökonomische Betriebsweise des Gesamtsystems erreichen zu können.

#### 1.2 Methan

Methan ist ein farb- und geruchloses Gas aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Es ist das kleinste Alkan und besitzt in deren homologen Reihe die größte C-H-Bindungsenergie von 431 KJ/mol [8]. Es befindet sich als natürlich vorkommendes Gas, das sich beispielsweise bei Verwesungs- oder Verrottungsprozessen bildet, mit einer Konzentration von etwa 1,8 Vol.-ppm in der Luft [9]. Für den Menschen spielt Methan als Energieträger eine wichtige Rolle und ist aus unterschiedlichen Quellen zugänglich.

**Erdgas** besteht zu 45 bis nahezu 100% aus Methan, je nach Förderquelle. Man unterscheidet beispielsweise "Trockenes Erdgas" aus überwiegend Methan von "Nassem Erdgas" mit einem erhöhten Anteil an Ethan, Propan sowie Butan. Weitere Erdgasbestandteile können H<sub>2</sub>S (Saures Erdgas), CO<sub>2</sub>, Helium, Stickstoff oder Wasser sein. Erdgaslagerstätten befinden sich meist in der Nähe von Kohlelagerstätten als Trockenes Erdgas oder in Domen über Erdöl, da der Entstehungsprozess des Erdgases mit dem von Kohle und Erdöl verknüpft ist. Das Erdgas wird durch Bohrungen gefördert

und über Pipelines oder Schifftransporte dem entsprechenden Verbraucher zugeführt [10]. Strömt das Gas dabei von selbst, d.h. durch den eigenen Druck, nach oben, spricht man von konventionellem Erdgas. Befindet sich das Gas beispielsweise in dichten Gesteinsschichten (Tight Gas, Shale Gas) oder Kohleflözen, muss das Gas unter größerem technischen Aufwand gefördert werden und wird deshalb als "unkonventionelles Gas" bezeichnet. [11]

**Biogas/Deponiegas/Klärgas** sind Zersetzungsprodukte unterschiedlicher kohlenstoffhaltiger Ausgangsstoffe wie beispielsweise Stallmist, Stroh, Hausmüll oder Abwasser. Auch diese Gase enthalten neben anderen Begleitgasen wie CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O einen hohen Anteil Methan. [4]

**Power to Gas** ist die Möglichkeit aus elektrischem Strom über den Weg einer Elektrolyse von Wasser zu Wasserstoff und einer anschließenden Methanisierung mit CO<sub>2</sub> Methan zu synthetisieren. Dies ist besonders dann sinnvoll, wenn hohe Stromspitzen abgefangen werden müssen. Der Prozess ermöglicht es überschüssigen Strom, beispielsweise bei starkem Wind aus Windkraftädern, in Form von chemischer Energie im Methan zu speichern. Dieses Methan kann dann in das Erdgasnetz eingespeist werden und einer entsprechenden Verwendung zugeführt werden. [12]

Methan gelangt durch viele verschiedene Prozesse gasförmig in die Atmosphäre. Neben natürlichen Verursachern, wie z.B. Waldbränden, geologischen Ausstößen, Feuchtgebieten oder wilden Tieren, ist ein Großteil der Methanemissionen anthropogenen Ursprungs.



**Abbildung 2:** Entwicklung der atmosphärischen Methankonzentration seit 1750 bis 2010 in ppm [13].

Zu diesen zählen u.a. die Förderung von Erdgas/Erdöl und deren Betrieb in Verbrennungsanlagen. Abbildung 2 zeigt die Methankonzentration in der Atmosphäre in

den letzten 260 Jahren. Ein Anstieg der Konzentration ist mit dem Aufkommen der Industrialisierung Ende des 19. Jahrhunderts zu erkennen, welcher sich bis in die heutige Zeit fortgesetzt und noch verstärkt hat. Problematisch bei einer erhöhten Methankonzentration ist dessen Treibhausaktivität. Durch das Absorbieren kurzwelliger IR-Strahlung, welche von der Erde abgestrahlt wird, ergibt sich eine Erhöhung der Temperatur der Atmosphäre und durch Rückstrahlung und Konvektion auch der Erdoberfläche [9]. Dieses natürliche Phänomen ermöglicht erst eine mittlere Oberflächentemperatur der Erde von 15 °C, allerdings ist ein Anstieg zu verzeichnen, der als Erderwärmung bezeichnet wird. Diese Erwärmung, mit all ihren Auswirkungen, wird in direkten Zusammenhang zu einer erhöhten Konzentration von Treibhausgasen gesetzt. Trotz der geringen Konzentration des Methans in der Atmosphäre, hat es doch einen gewissen Anteil am Treibhauseffekt. Auf Grund der relativ großen Anzahl an Schwingungsfreiheitsgraden des CH<sub>4</sub>-Moleküls besitzt es ein 23 Mal höheres Global Warming Potential als CO<sub>2</sub> und verweilt für etwa 12 Jahre in der Atmosphäre bevor es zu CO<sub>2</sub> und Wasser abgebaut wird [6].

#### 1.3 Gasmotor

Gasmotoren besitzen eine lange Geschichte. Sie wurden bereits 1860 von Lenoir entwickelt und bildeten somit die erste Art von Verbrennungskraftmaschinen.





Abbildung 3: Definition der Brennverfahren von Gasmotoren, abgeändert aus [14].

**Otto-Gasmotoren** werden vergleichbar mit Otto-Benzinmotoren durch eine Zündkerze fremdgenzündet und das Gas-Luft-Gemisch wird außerhalb des Brennraums gebildet.

**Diesel-Gasmotoren** entsprechen weitestgehend den Otto-Gasmotoren, unterscheiden sich jedoch in der Art und Weise wie das außerhalb der Brennkammer gebildete Gemisch aus Gas und Luft gezündet wird. Hier wird das brennbare Gasgemisch nicht durch eine Zündkerze zur Verbrennung gebracht, sondern durch Einspritzen von Dieselkraftstoff, dem sogenannten Zündöl. Eine Besonderheit dieser Motoren ist die Möglichkeit die Zündölmenge auf 100 % zu steigern und so einen Dieselbetrieb realisieren zu können. Diese Motoren werden dementsprechend auch als Dual-Fuel Motoren bezeichnet und finden überall dort Anwendung, wo beide Kraftstoffe vorhanden sind und ein störungsfreier Betrieb gewährleistet sein muss.

**Gas-Dieselmotoren** besitzen eine innere Gemischbildung, d.h. das Gas wird unter Hochdruck in den Brennraum eingeblasen, in welchem zuvor Luft verdichtet wird. Das entstehende heterogene Gemisch wird durch Einspritzen einer kleinen Menge an Dieselkraftstoff selbstgezündet.

Als Kraftstoff für Gasmotoren kommen verschiedene Gase, bzw. Gasgemische in Frage. Diese zeichnen sich durch unterschiedliche Heizwerte, Flammgeschwindigkeiten und Klopffestigkeiten aus. Die Klopffestigkeit für gasförmige Brennstoffe wird durch die sogenannte Methanzahl (MZ) angegeben und ist vergleichbar mit der Oktanzahl bei Benzin ein Maß für Tendenz zu unerwünschten Frühzündungen. Reines Methan erhält dabei einen Wert von 100, was einer hohen Klopffestigkeit entspricht, wohingegen reiner Wasserstoff eine MZ von Null erhält, was einer starken Tendenz zur unkontrollierten Selbstzündung entspricht. Je nach verwendetem Gaskraftstoff müssen die Motoren unterschiedlich konzipiert bzw. modifiziert werden. Gase mit einem hohen Anteil an CO<sub>2</sub>, wie z.B. Biogas, Klärgas oder Deponiegas, haben eine sehr hohe Methanzahl, was eine hohe Verdichtung zulässt. Gleichzeitig mindert der Inertgasgehalt jedoch die Zündwilligkeit des Gas-Luftgemisches und setzt den Heizwert herab.

Gasmotoren können sowohl stöchiometrisch als auch mager betrieben werden. Diese Betriebsarten haben einen entscheidenden Einfluss auf die Emissionen von Gasmotoren. [4, 14]



Abbildung 4: Emissionen in Abhängigkeit des Luftverhältnisses [14].

Unter stöchiometrischen Bedingungen ( $\lambda = 1$ ) ergibt sich für die Emissionen von Stickoxiden (NO<sub>x</sub>), Kohlemonoxid (CO) und unverbrannten Kohlenwasserstoffen (HC) ein akzeptables lokales Minimum der 3 Hauptschadstoffe. In diesem Fall ist ein 3-Wege-Katalysator analog zu Benzinmotoren einsetzbar um die Schadstoffe nachmotorisch weiter zu reduzieren.

Mit steigender Luftzahl ( $\lambda > 1,1$ ) fällt der Ausstoß von Stickoxiden, aufgrund einer verringerten Verbrennungstemperatur. Auch die Emission von unverbrannten Kohlenwasserstoffen und CO nimmt ab, da diese aufgrund des größeren Sauerstoffgehalts im Brennraum leichter oxidiert werden können. Wie in Abbildung 4 zu erkennen, ergibt sich bei etwa  $\lambda \approx 1,6$  ein globales Minimum für den Ausstoß der Schadstoffe.

Diese beiden Luftverhältnisse ( $\lambda = 1$  und  $\lambda \approx 1.6$ ) stellen die Betriebspunkte für emissionsoptimierte Motoren dar. Betrachtet man jedoch den Wirkungsgrad der Motoren, so sind noch stärker abgemagerte Motoren die effizienteren und können durch Turboaufladung des Brenngemisches in Großmotoren sogar den effektiven Wirkungsgrad von Dieselmotoren übertreffen. Wirkungsgradoptimierte Motoren emittieren aber auch einen hohen Anteil an un- bzw. unvollständig verbrannten Kohlenwasserstoffen. Hauptgründe dafür können eine niedrigere Verbrennungstemperatur, Flammlöschen an Wänden und Spalten (guenching) oder Leckage von Gasgemisch durch geschlossene Auslassventile sein [4, 15, 16]. Für erdgasbetriebene Motoren, sowie für alle weiteren mit methanhaltigen Kraftstoffen betriebenen Motoren bedeutet das eine erhöhte Emission von unverbranntem Methan. In solchen Fällen ist der Einsatz eines Oxidationskatalysators unabdinglich.

#### 1.4 Zielsetzung

Ziel dieser Diplomarbeit ist es, durch experimentelle Untersuchungen die Einflüsse verschiedener Gaskomponenten bzw. deren Konzentrationen auf die Aktivität eines Pd/Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators im Hinblick auf die katalytische Methanoxidation zu bestimmen und zu erklären. Angelehnt an typische Abgaszusammensetzungen mager betriebener Gasmotoren sollen Gaskomponenten identifiziert werden, die zu einer verringerten Aktivität und zur Alterung des Katalysators führen und deren Wirkmechanismen bestimmt werden. Dazu werden kinetische Messungen an Katalysatorwabenkörpern durchgeführt, die von der Firma Heraeus zur Verfügung gestellt werden. Bei diesen Messungen werden verschiedene Gaskomponenten variiert und letztendlich ein reales Motorabgas simuliert. Neben einfachen Umsatzmessungen sollen in Langzeitversuchen von 100 h wichtige Erkenntnisse über das Alterungsverhalten gewonnen werden. Besonderes Augenmerk wird auf die Charakterisierung der frischen und gealterten Katalysatoren gelegt (XRD (Röntgenbeugung), XAS (Röntgenabsorption), N<sub>2</sub>-Physisorption, CO-Chemisorption, RTEM-EDX (Raster-Transmissionselektronenmikroskopie mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie)). Durch diese Korrelation von Charakterisierung des Katalysators und dessen Aktivität soll ein besseres Verständnis hinsichtlich der Alterungsmechanismen von Methanoxidationskatalysatoren unter möglichst realitätsnahen Bedingungen gewonnen werden, die bisher nicht vollständig verstanden sind. Aufbauend auf diesen grundlegenden Kenntnissen können Versuche unternommen werden, Katalysatoren entweder mit speziellen Eigenschaften zu synthetisieren und dadurch resistent gegen inhibierende Einflüsse zu machen, oder die Katalysatoren durch gezielte Behandlung während des Betriebes zu reaktivieren.

### 2 Stand der Technik

Die vollständige katalytische Oxidation von Methan zu Wasser und Kohlenstoffdioxid stellt ein lange untersuchtes Thema in der Forschung dar und wurde in einigen Übersichtsartikeln zusammenfassend dargestellt [17, 18]. Für gewöhnlich besteht ein Katalysator im Bereich der Abgasnachbehandlung aus einem Trägermaterial, das eine hohe Oberfläche bereitstellt, und einer darauf verteilten katalytisch aktiven Komponente. Als aktive Systeme haben sich 2 unterschiedliche Varianten herausgestellt. Zum einen kann die Verbrennung des Methans durch Edelmetalle, vor allem Pt und Pd, katalysiert werden, zum anderen zeigen auch die Oxide weiterer Übergangsmetalle wie zum Beispiel Nickel, Kobalt, Kupfer oder Mangan katalytische Aktivität. Allen aktiven Systemen gemeinsam ist eine starke Abhängigkeit von weiteren Faktoren. Neben dem aktiven Metall selbst wird die Aktivität des Katalysators maßgeblich durch Trägermaterial, Oxidationszustand, Promotoren, Herstellung und Gaszusammensetzung beeinflusst.

#### 2.1 Übergangsmetalloxide

Katalytische Systeme auf der Basis von Übergangsmetalloxiden haben im Vergleich zu edelmetallhaltigen Katalysatoren den großen Vorteil des günstigen Preises. Nachteilig jedoch ist die im Allgemeinen geringere spezifische katalytische Aktivität der Übergangsmetalloxide. In vielen Untersuchungen wurden Kombinationen von Übergangsmetalloxiden untersucht [19, 20] und unterschiedliche Parameter verändert um aktive Systeme zu identifizieren. Im Folgenden werden exemplarisch heraustretende Ergebnisse aufgeführt, die besonders den Einfluss der Gaszusammensetzung hervorheben oder den Dauerbetrieb bzw. Alterungserscheinungen der Katalysatoren untersuchen.

Aufgrund seiner ausgeprägten Redox-Aktivität zeigt Mangan in unterschiedlichster Kombination mit weiteren Metalloxiden eine hohe katalytische Aktivität. *Choudharry et al.* [21] untersuchten Mn dotiertes  $ZrO_2$  in verschiedenen Mengenverhältnissen. Die Aktivität bzgl. der Methanoxidation der Katalysatoren konnte mit der Reaktivität des Gittersauerstoffs korreliert werden. Durch TPR-Experimente (Temperaturprogrammierte Reduktion) mit H<sub>2</sub> wurde diese bestimmt (O<sub>Gitter</sub> + H<sub>2</sub>  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>O). Mn-Dotierung erhöht dabei die Mobilität des Gittersauerstoffes und stabilisiert die aktivere kubische Form des ZrO<sub>2</sub>. Als aktivstes System zur Oxidation von 1 Vol.-% CH<sub>4</sub> in Luft erwies sich ein Mn/ZrO<sub>2</sub>-Verhältnis von 0,25. Dieser Katalysator zeigte auch eine konstante Daueraktivität (ca. 70% Umsatz) bei einer Raumgeschwindigkeit von 51000 cm<sup>3</sup>/gh (1 Vol.-% CH<sub>4</sub> in Luft, 500 °C) ohne Abnahme der Aktivität über 50 h. Li et al. [22] berichteten über ungeträgerte CoMn-Oxide sowie auf mesoporösem amorphem Siliciumdioxid (MCM-41 und Al-MCM-41) geträgerte Katalysatoren. Größte Aktivität zeigte CoOx > CoMn<sub>2</sub> > CoMn > MnO<sub>x</sub> im trockenen Gasstrom aus 0,5 % CH<sub>4</sub> und 1,5 % O<sub>2</sub> in Argon. Überraschenderweise nahm für die Co-Mn Mischoxide die Aktivität im unteren Temperaturbereich bei der Zugabe von 5 % Wasser erheblich zu. Auch geträgerte Proben zeigten diesen ungewöhnlichen positiven Effekt des Wasserdampfs. Weiterhin wurde die Langzeitaktivität der geträgerten CoMn-Katalysatoren unter 0,5 % CH4. 1,5 % O<sub>2,</sub> 5 % H<sub>2</sub>O in Argon bei 500°C untersucht. Nach einer kurzen Abnahme der Aktivität konnte über 24 h ein konstanter Umsatz (89 % für CoMn-MCM41 bzw. 68% für CoMn-Al-MCM41) erzielt werden. Genauere Erklärungen für den positiven Einfluss des Wassers wurden nicht gemacht. Auer et al. [23] untersuchten den Einfluss verschiedener anorganischer Gase sowie VOCs (Volatile Organic Compounds) auf das Umsatzverhalten eines La<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>CoO<sub>3</sub>-Katalysators und konnten keinen inhibierenden Effekt von Hexan, Toluol oder Ethin im Gasstrom feststellen. Dies wurde durch den deutlich unterschiedlichen Temperaturbereich für die katalytische Umsetzung der einzelnen höheren Kohlenwasserstoffe im Vergleich zum Methan erklärt. Einzig die Zugabe von Ethylen beeinflusste den Umsatz schwach negativ. Der Einfluss anorganischer Moleküle auf den Methanumsatz wirkte sich zum Teil bedeutend größer aus. Während CO, NO und NH<sub>3</sub> die Temperatur bei 50 % Umsatz (LOT, Light Off Temperatur) nicht beeinflussten, erhöhte SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> die LOT um 70, 50 bzw. 5 °C. Durch XPS- und XRD-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass schwefelhaltige Verbindungen mit dem Katalysator La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bilden, welches die für die katalytische Aktivität wichtige Perowskit-Struktur zerstört. Schwefelvergiftungen blieben dauerhaft, während inhibierende Effekte durch H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub> reversibel waren. Interessante Ergebnisse auf dem Gebiet der Übergangsmetalloxide lieferten Zhang et al. MnO<sub>x</sub>-NiO-Katalysatoren 2013 [24]. Sie untersuchten in unterschiedlichen Mengenverhältnissen, welche durch gemeinsame Fällung hergestellt wurden. Ein molares Verhältnis (n(Mn)/(n(Mn)+n(Ni))) von 0,13 stellte das aktivste System dar. Dieser Katalysator ist bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen aktiv (Gasstrom: 1 Vol.-% CH<sub>4</sub>, 19 Vol.-% O<sub>2</sub> in Ar, Raumgeschwindigkeit: 30000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>) und kann sich zumindest unter trockenem Gasstrom mit edelmetallhaltigen Katalysatoren messen. Bei 450 °C findet voller Umsatz statt und die Temperatur, bei der 90 % des Methans oxidiert werden (T<sub>90</sub>) liegt bei 396 °C (vgl. 5 Gew.-% Pd/MgAlO<sub>2</sub>; 1 % CH<sub>4</sub> in Luft; 20000 h<sup>-1</sup>; T<sub>90</sub> = 477 °C [25]). Unklar bleibt jedoch der Einfluss von Wasser, welches zwingend im Abgasstrang enthalten ist, und wie lange der Katalysator die hohe Aktivität unter Reaktionsbedingungen aufrechterhalten kann.

#### 2.2 Edelmetall

Neben Untersuchungen zur katalytischen Verbrennung von Methan mit Gold [26] und Rhodium als aktive Spezies liegt der Fokus der Forschung auf platin- und besonders palladiumhaltigen Katalysatoren. Allgemein bestätigt hat sich, dass die höchste Aktivität bei niedrigen Temperaturen Pd-basierte Katalysatoren bieten, was in den vergangenen Jahren intensiv untersucht wurde und auch in einigen Übersichtsartikeln verdeutlicht wird [27, 28]. Trotz der vielen Untersuchungen mit Palladium-basierten Katalysatoren sind noch viele Phänomene ungeklärt. Bei Vergleichen von experimentellen Daten aus unterschiedlichen Publikationen. kommt erschwerend hinzu. dass die Reaktionsbedingungen große Auswirkungen auf die Ergebnisse der Untersuchungen haben. Trägermaterial, Gaszusammensetzung, Vorbehandlung, Partikelgröße, Precursor in der Synthese etc. beeinflussen die Aktivität des Systems und erschweren direkte Vergleiche. Da Palladium das mit Abstand aktivste Element darstellt und der in dieser Diplomarbeit untersuchte Katalysator zum Großteil aus Palladium besteht, wird im Folgenden genauer auf die katalytische Methanoxidation durch Palladium eingegangen.

Allgemein bestätigt werden konnte, dass die aktive Form aus oxidiertem Palladium besteht und der Oxidationszustand des Palladiums der Grund für ein Hystereseverhalten des Methanumsatzes während Aufheiz- und Abkühlkurve im hohen Temperaturbereich ist. Farrauto et al. [29] zeigten bereits 1992 durch thermogravimetrische Messungen an einen PdO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator, dass ab ~ 800 °C das PdO zu thermodynamisch stabilerem, metallischem Pd reduziert wird (in Luft) und gleichzeitig der Methanumsatz fällt. Während des Abkühlens wird die Reoxidation erst bei etwa 600°C beobachtet, was mit einem Ansteigen des Methanumsatzes einhergeht. Gleiches Verhalten konnte auch von Grunwaldt et al. [30] an einem durch Flammspray-Pyrolyse hergestellten Pd/ZrO<sub>2</sub> beobachtet werden. Unter Anwendung verschiedener Katalysator in-situ Charakterisierungsmethoden (XAS und XRD) konnte die Veränderung des Pd-Zustands parallel zum Umsatzverhalten untersucht werden. Es zeigte sich, dass der zu Beginn weitestgehend in oxidierter Form vorliegende Katalysator ab etwa 720 °C stark an Aktivität verliert und gleichzeitig das PdO zu metallischem Pd reduziert wird. Zusätzlich zeigt sich, dass bei der Reduktion ein Sintern der Partikel auftritt. Während des Abkühlens verschiebt sich die Reoxidation des Pd zu niedrigeren Temperaturen (< 600 °C) und der Methanumsatz steigt wieder. Datye et al. [31] schlossen aus TEM,

XPS und XRD Messungen während der Reduktion und Reoxidation eines Pd/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>– Katalysators auf eine inhibierende amorphe PdO Schicht während der Abkühlphase, die es erschwert, dass die vollständig kristallinen Pd-Partikel reoxidiert werden. Weiterhin konnte eine Abhängigkeit der Reduktionstemperatur bzw. Reoxidationstemperatur vom verwendeten Trägermaterial gefunden werden, was den kinetischen Charakter des Hystereseeffektes unterstreicht [32]. *Colussi et al.* [33] zeigten, dass die Zugabe von 10 % CeO<sub>2</sub> als Promotor zu einem Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –Katalysator die Reoxidation des Pd bei hohen Temperaturen begünstigt. Dies gilt für Partikel die in Kontakt mit dem CeO<sub>2</sub> stehen, während Pd-Partikel, die nur auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verteilt sind, keine erhöhte Reoxidationsbereitschaft zeigen. Dies führte zu unterschiedlichen Peaks in einer temperaturprogrammierten Oxidation (TPO).

Trotz der vielen Untersuchungen, die auf eine erhöhte Aktivität des PdO im Vergleich zu metallischem Pd<sup>0</sup> hinweisen, zeigten auch beispielsweise *Ciuparu et al.* [34], dass ein leicht reduzierter Katalysator höhere Aktivität als der vollständig oxidierte aufweist. Dies wurde durch Pulsexperimente an Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> untersucht. Es wurde auch festgestellt [35, 36], dass zuvor reduzierte Katalysatoren auf Basis von Palladium je nach Reduktionstemperatur eine höhere Aktivität unter mageren Reaktionsbedingungen zeigen, als bereits vollständig oxidierte. Dies wird jedoch nicht mit dem Vorhandensein metallischen Palladiums begründet, sondern durch veränderte Eigenschaften der Palladiumoxidphase nach der Reoxidation unter Reaktionsbedingungen.

Als Reaktionsmechanismus für die Methanoxidaiton auf PdO wird, zumindest zum Teil, ein Mars-van-Krevelen-Mechanismus angenommen. *Ciuparu et al.* sowie *Au-Yeung et al.* [37, 38] konnten durch Isotopenexperimente an PdO/ZrO<sub>2</sub>-Katalysatoren zeigen, dass vornehmlich CO<sub>2</sub> aus Gittersauerstoff des Katalysators gebildet wird, was einem Redoxmechanismus wie dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus [39] entspricht. Beide konnten weiterhin zeigen, dass unter Reaktionsbedingungen, bei denen die Methanoxidation stattfindet, kaum Austauschreaktionen zwischen Gasphasensauerstoff und Gittersauerstoff auftreten, die zu Isotopengemischen (<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O) hätten führen müssen.

*Müller et al.* [35] untersuchten mit einem durch isotopenmarkiertem Sauerstoff (<sup>18</sup>O) oxidierten Pd-ZrO<sub>2</sub>-Katalysator die Verteilung der Oxidationsprodukte in einem Massenspektrometer. Sie gelangten weniger eindeutig zu dem Ergebnis, das ein Redoxmechanismuses vorliegt als *Ciuparu* und *Au-Yeung*. In Pulsexperimenten mit 1 % CH, 4 % <sup>16</sup>O<sub>2</sub> in Helium fanden sich 20 % markiertes CO<sub>2</sub>, sowie in geringer Prozentzahl markiertes H<sub>2</sub>O im Produktstrom. Es wurde daraus geschlossen, dass die Entstehung des Wassers durch eine *normale* Oberflächenreaktion mit Sauerstoff aus der

Gasphase erklärt werden kann. Die Entstehung des isotopenmarkierten CO<sub>2</sub> könnte auch auf Austauschprozessen zwischen bereits auf durch normale Oberflächenreaktionen (Langmuir-Hinshelwood oder Eley-Rideal) gebildetem CO<sub>2</sub> und dem <sup>18</sup>O des Katalysators entstanden sein. Für niedrige Temperaturen ist dieser Austausch unwahrscheinlicher als für höhere Temperaturen und *Müller et al.* schlussfolgerten trotz dieser Möglichkeit der markierten CO<sub>2</sub>-Entstehung, dass der Redoxmechanismus einen großen Einfluss haben muss.

In Zusammenhang mit der Reaktivität des Gittersauerstoffs steht auch die postulierte Partikelgrößenabhängigkeit der Reaktion. Müller et al. [35] konnten zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit pro spezifischer Palladiumoberfläche (TOF, turnover frequency) für größere Partikel zunimmt. Mit steigender Partikelgröße fällt jedoch die spezifische PdO-Oberfläche, d.h. die Dispersion nimmt ab. Untersucht wurden PdO-ZrO<sub>2</sub>-Katalysatoren, wobei durch Reduktionsschritte bei unterschiedlichen Temperaturen PdO-Partikeldurchmesser verschieden aroße mittlere erzielt wurden. Bei Umsatzmessungen mit 1 % CH<sub>4</sub>, 4 % O<sub>2</sub> in He konnte gezeigt werden, dass große PdO (~ 13 nm) Partikel aktiver sind als kleine Partikel (~ 5 nm). Dies wurde auf einen geringeren Einfluss des Supports bei großen Partikeln zurückgeführt. Stakheev et al. [40] brachten ähnliche Ergebnisse mit einem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator zu Tage. Weiterhin zeigte sich für einen Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator eine geringe Verbesserung der TOF beim Wachstum kleiner Partikel von 1 nm bis 3 nm und daraufhin keine Erhöhung mit steigender Partikelgröße, was einer Strukturinsensitivität entspricht. Für PdO-Partikel jedoch die TOF um eine Größenordnung verbessert, wurde wenn der Parikeldurchmesser von 1 auf 20 nm ansteigt. Dieser Effekt wird einer verringerten Pd-O Bindungsstärke in größeren Partikeln zugeordnet, da relativ betrachtet weniger Wechselwirkung mit dem Support vorhanden ist, was durch XPS-Messungen bestätigt werden konnte. Die verringerte Pd-O Bindungsstärke begünstigt im Bild des Mars-van-Krevelen-Mechanismus die katalytische Aktivität des PdO durch gesteigerte Sauerstoffmobilität. Castellazzi et al. [41] konnten ähnliche Beobachtungen mit Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> machen und diese durch TPR-Experimente und Raman-Spektroskopie einer schwereren Reduzierbarkeit "kleiner" PdO-Partikel zuordnen. Betrachtet man jedoch die Gesamtaktivität des Systems spielt auch die Dispersion der Edelmetalle eine erhebliche Rolle, da an umso mehr kleinen Partikeln mit geringerer spezifischer Aktivität dennoch eine höherer Gesamtumsatz realisiert werden kann. Abbildung 5 verdeutlicht dieses Zusammenspiel zwischen Dispersion und Struktursensitivität der katalytisch beschleunigten Reaktion.



**Abbildung 5:** Methanumsatz als Funktion der Temperatur für  $Pd/Al_2O_3$  und  $Pt/Al_2O_3$  mit unterschiedlicher Partikelgröße (Zahlen in Klammern = Partikelgröße in nm). Gaszusammensetzung: 0,5 Vol.-% CH<sub>4</sub>, 9 Vol.-% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>; GHSV = 60 000 h<sup>-1</sup> [40].

Die katalytische Reaktion von Methan zu Kohlenstoffdioxid und Wasser ist zudem weiterhin abhängig von der Gaszusammensetzung. Besonders interessant sind dabei Gase, die typischerweise im Abgas von Verbrennungsmotoren enthalten sind. Ein wichtiger Einflussgeber ist Wasser. In unzähligen Untersuchungen wurde festgestellt, dass Wasser einen massiven negativen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators ausübt und gleichzeitig eine Alterung verursacht. Da die katalytische Verbrennung selbst als Reaktionsprodukt Wasser enthält, ist eine inhibierende Wirkung auch in trockenem Gasstrom zu erkennen. Allgemein wird als Grund für den negativen Effekt die Bildung von inaktivem, blockierendem Pd(OH)<sub>2</sub> angenommen, was bereits 1972 von Cullis et al. [42] durch thermodynamische Überlegungen vorgeschlagen wurde. Ciuparu et al. [43] konnten durch DRIFTS-Messungen (diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy) an einem PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator adsorbierte Hydroxyle nachweisen. Diese blockieren die aktiven Zentren und erschweren eine Reoxidation des Pd. Es wurde weiterhin festgestellt, dass Hydroxide, die durch die Reaktion von Methan entstehen deutlich wahrscheinlicher sind, als Hydroxide die durch die Reaktion mit zugeführtem Wasserdampf entstanden sind. Weiterhin konnte eine Abhängigkeit des inhibierenden Effekts durch Wasser von dem verwendeten Supportmaterial festgestellt werden. Je größer die Sauerstoffmobilität auf der Oberfläche des Trägermaterials ist, desto resistenter ist der Katalysator gegenüber dem Einfluss von Wasser. Dies legt nahe, dass Hydroxide auf der Oberfläche des Trägers verantwortlich für einen geringeren Sauerstoffaustausch zwischen Edelmetall und Träger sind und somit die Aktivität negativ beeinflusst wird. Dies wurde auch von Schwartz et al. [44] experimentell bestätigt. Escandon et al. [45] konnte eine teilweise Reversibilität des inhibierenden

Effektes von Wasser an einem Pd-CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Katalysator feststellen. Katalysatoren wurden sowohl in Anwesenheit von externem Wasser, als auch unter trockenen Reaktionsbedingungen längere Zeit bei 550 °C untersucht. Beide Katalysatoren verloren an Aktivität, wobei die Abnahme in Anwesenheit von Wasser verstärkt war. Nach 15 h wurde das Wasser entfernt bzw. zudosiert. Es konnte eine Aktivitätsverbesserung für den Katalysator festgestellt werden, der bisher unter wasserdampfhaltiger Atmosphäre im Einsatz war und zwar auf einen Wert, der dem in trockener Atmosphäre entspricht. Der Katalysator, bei welchem Wasser zugeschaltet wurde, zeigte eine stärkere Aktivitätsabnahme als zuvor.

Es konnte also durch Entfernen des Wassers im Reaktionsstrom eine Verbesserung der Aktivität erreicht werden, jedoch wurde nicht die anfängliche hohe Konvertierungsrate zu Beginn des Experimentes erreicht. Abbildung 6 verdeutlicht diese Experimente anschaulich.

Neben Wasser können auch andere Bestandteile die Aktivität des Katalysators beeinflussen. Schwefelverbindungen, wie sie zum Teil in erheblichem Maße in Erdgas vorkommen können, führen zur Vergiftung des Katalysators und reduzieren seine Aktivität drastisch. Als Ursache wird u.a. die Bildung von Sulfaten und/oder Sulfiten mit der katalytisch aktiven Komponente verantwortlich gemacht. PdO ist dabei in der Lage unter mageren Bedingungen SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> zu oxidieren [46]. SO<sub>3</sub> adsorbiert stark an der PdO-Oberfläche und es kommt zur Bildung von PdSO<sub>4</sub>. *Mowery et al.* konnten dies durch XPS Messungen bestätigen [47]. Trägermaterialien, die selbst Sulfate bilden können, wie beispielsweise Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beeinflussen die Vergiftungserscheinung. Dieser Support wirkt wie eine Senke für die Schwefelkomponente, in dem es selbst Sulfate bildet. Sie verzögern also bis zu einem gewissen Grad die Deaktivierung des Katalysators. *Yu et al.* [48] konnten an einem Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator neben der direkten Vergiftung der aktiven Pd-Zentren zusätzlich eine Abnahme der spezifischen Oberfläche feststellen. Dies wurde auf die Bildung von Aluminiumsulfaten zurückgeführt, welche die Porenzugänglichkeit erschweren und so die Anzahl aktiver Zentren reduzieren.



**Abbildung 6:** Methanumsatz des Pd/ZrO<sub>2</sub>-Ce-Katalysators über 30 h (TOS = time on stream) in Anwesenheit bzw. Abwesenheit von Wasserdampf im Gasstrom. Gaszusammensetzung: wet feed: 5000 Vol.-ppm CH<sub>4</sub>, 20000 Vol.-ppm H<sub>2</sub>O in Luft; dry feed: 5000 Vol.-ppm CH<sub>4</sub> in Luft. a) wet-dry-wet-Wechsel. b) dry-wet-dry-Wechsel [45].

Aus diesen aufgezeigten Studien zu grundlegenden Eigenschaften und Mechanismen der Methanoxidation über Pd-Katalysatoren erkennt man, wie komplex und sensitiv die Reaktion ist. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen gibt es sehr viele Veröffentlichungen, die durch Wahl bzw. Modifikation des Trägermaterials (Zeolithe, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> etc.), Zugabe weiterer Elemente wie Lanthanoide (La, Ce) und Übergangsmetallen (V, Cr, Mn) oder spezielle Synthesemethoden (Flammspray, Sol-Gel, etc.) diese Wirkmechanismen versuchen zu beeinflussen. Cargnello et al. [49] konnte beispielsweise durch eine aufwendige, nasschemische Synthese nanostrukturierte Pd-CeO<sub>2</sub>-Partikel herstellen, die auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufgebracht wurden. Die aktiven Partikel bilden eine Kern-Hülle-Struktur. Dabei sind kleine Pd-Partikel (ca. 2 nm) von einer Hülle aus kristallinem CeO<sub>2</sub> umgeben. Dieser Katalysator zeigte eine außerordentlich hohe Aktivität bei niedrigen Temperaturen und kann einen hohen Umsatz bis in sehr hohe Temperaturbereiche von 850 °C aufrecht erhalten. Als Erklärung für die herausragenden positiven Effekte der CeO2-Hülle werden mehrere Faktoren angeführt. Aufgrund ihrer geringen Größe ist es wahrscheinlich, dass das CeO<sub>2</sub> unter mechanischer Spannung steht, was die Sauerstoffmobilität erhöhen könnte. Weiterhin wird spekuliert, dass die geringe Kristallgröße des CeO<sub>2</sub> einige Fehlstellen verursacht und dadurch eine gesteigerte Reduktionsbereitschaft erreicht werden kann. Es zeigt sich also dass die aktive Spezies Palladium durch gezielte Wechselwirkung mit weiteren Bestandteilen in ihren Eigenschaften beeinflusst werden kann. Offen in dieser interessanten Veröffentlichung bleibt die Resistenz gegen Einflussfaktoren wie Wasser oder Schwefel und wie lange der Katalysator seine hohe Aktivität aufrechterhalten kann.

Neben diesem speziellen und im Großmaßstab bisher nicht herstellbaren Katalysator mit optimierten Eigenschaften haben sich für den praktischen Gebrauch, d.h. im Einsatz unter realitätsnahen Abgasbedingungen bimetallische Katalysatoren als beste Wahl erwiesen. Durch die Zugabe von Platin können Palladiumkatalysatoren zum einen bei tiefen Temperaturen (< 600 °C) eine höhere Aktivität aufweisen [50] und zum anderen wird die Widerstandsfähigkeit gegen Alterungserscheinungen gestärkt. Narui et al. [51] konnte an einem Pt-Pd/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator mit molarem Verhältnis Pt zu Pd von 0,2 und einem Pd/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator zeigen, dass der bimetallische Katalysator einen größeren Methanumsatz bei 350 °C zeigt und diesen über längere Zeit aufrecht erhalten kann im Vergleich zu dem Katalysator, der nur Palladium enthält. Durch TEM-Messungen konnte dabei festgestellt werden, dass die Zugabe von Pt dazu führt, dass Edelmetallpartikel unter Reaktionsbedingungen deutlich weniger sintern. Strobel et al. [52] konnten diesen positiven Effekt von kleinen Mengen Pt (4 Gew.-%) auf Sinterungserscheinungen bei hohen Temperaturen ebenfalls beobachten. Weiterhin wurde durch thermogravimetrische Messungen gezeigt, dass Pt-Zugaben zu einer erhöhten Bereitschaft zur Reduktion des PdO zu metallischem Pd<sup>0</sup> bei geringerer Temperatur führen. Ersson et al. [53] konnten dieses Verhalten durch TPO-Messungen bestätigen.

# 3 Experimentelles

### 3.1 Katalysator

Alle experimentellen Untersuchungen wurden an einem Katalysator<sup>2</sup> aus Palladium und Platin auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durchgeführt. Es kamen dabei sowohl geträgerte Wabenkörper als auch pulverförmiges Material zum Einsatz. Dankenswerterweise wurde das gesamte Katalysatormaterial von der Firma Heraeus zur Verfügung gestellt. Für kinetische Untersuchungen in einem Quarzglasreaktor wurden Bohrkerne von 1 Zoll Durchmesser und 500 mm Länge angefertigt. Die genauen Spezifikationen des Katalysators sind in Tabelle 2 enthalten.

Zusammensetzung	Pd:Pt 5:1 auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Beladung	100 g/ft <sup>3</sup>
Zelldichte	400 cpsi (cells per square inch)
Stoffmengenverhältnis Edelmetall	9,17:1 Pd:Pt

 Tabelle 2: Spezifikationen des Wabenkörperkatalysators.

Neben Experimenten mit Wabenkörpern wurden auch in-situ-Untersuchungen in kleinen Quarzglaskapillaren durchgeführt. Hierfür wurde ein Pulver verwendet, welches dem Washcoat der geträgerten Katalysatoren entspricht (im weiteren Verlauf "Washcoatpulver" genannt). Es wurde durch Eindampfen der Suspension erhalten, mit welcher die Wabenkörper beschichtet wurden. Einzig die Kalzinierungstemperatur von 450 °C im Vergleich zu 650 °C unterscheidet das Washcoatpulver von den geträgerten Proben. Das Washcoatpulver enthält 2,37 Gew.-% Edelmetalle in einem 5:1 Pd:Pt. Massenverhältnis von Als Edelmetallprecursor wurden in der Katalysatorsynthese die entsprechenden Nitrate des Platins bzw. des Palladiums eingesetzt.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Hierbei handelt es sich ausschließlich um einen vereinfachten Modelkatalysator zur Aufklärung von Alterungserscheinungen bezüglich der Methanoxidation. Der Katalysator entspricht keinem realen technischen System zur abgasseitigen Nachbehandlung von Methan.

#### 3.2 Katalytische Messungen

#### 3.2.1 Anlagenaufbau

Kinetische Untersuchungen zum Umsatzverhalten und Alterungsverhalten der Katalysatoren wurden an einem neu aufgebauten Katalysatorprüfstand durchgeführt. Die Anlage (SCR III) wurde während der Bearbeitungszeit dieser Diplomarbeit fertiggestellt und nach einigen Test- und Optimierungsläufen zum ersten Mal für wissenschaftliche Messungen verwendet. Mit einer solchen Anlage ist es prinzipiell möglich unterschiedlichste Gaszusammensetzungen und Volumenflüsse darzustellen, welche bei verschiedenen Temperaturen über Katalysatorproben geleitet werden können und in nachgeschalteten Geräten online analysiert werden. Durch das Verwenden synthetischer Gase lässt sich an solch einem System ein Realabgas nachempfinden. Dabei sind an der neuen Anlage Volumenflüsse von 10 L/min bis 100 L/min, sowie ein Temperaturbereich von Raumtemperatur bis ~ 900 °C realisierbar. Ein vereinfachtes Fließschema der Anlage ist Abbildung 8 zu entnehmen.

Die Gasdosierung wird durch 14 Massendurchflussregler (Mass-Flow-Controller, MFC, Firma Bronkhorst) vorgenommen. Diese arbeiten nach dem Bypass-Prinzip, bei welchem Temperaturdifferenzen aufgrund unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeit ausgenutzt werden, um den Volumenfluss zu regulieren. Zur Verwendung kommen synthetisch hergestellte Gase aus Druckgasflaschen bzw. gasförmiger Stickstoff durch Verdampfen aus einem Flüssigstickstofftank und Druckluft über einen Kompressor. Für die Dosierung von gasförmigem Wasser kommt eine kontrollierbare Verdampfereinheit (Controlled Evaporator and Mixer, CEM, Firma Bronkhorst) zum Einsatz. Die Gasdosierung findet vollständig computergesteuert mit Hilfe eines LabView-Programmes (National Instruments) statt. Das so dosierte Gasgemisch gelangt über temperierte Edelstahlrohre entweder über den Reaktor oder über einen Bypass in die Analytik bzw. in einen Abgasstrang. Über pneumatische Ventile lässt sich zwischen diesen beiden Routen wählen. Weiterhin wird die Dosierung von SO<sub>2</sub> und NO getrennt von den anderen Gasen vorgenommen. Die beiden Gase werden separat kalt geführt und erst kurz vor dem Katalysator mit dem restlichen Gasstrom vermischt.

Herzstück der verwendeten Testanlage ist ein 1600 mm langer, zylindrischer Quarzglasreaktor mit 40 mm Innendurchmesser (siehe Abbildung 7). Er ist liegend montiert fast vollständig von einem 1400 mm langem Strahlungsofen (Katalysatortestofen, Firma Reetz) umgeben, der gleichzeitig als Halterung für den Reaktor dient. Durch gleichmäßig gewickelte Heizdrähte mit einem Abstand von ca. 5 mm, die unmittelbar den Quarzglasreaktor umschließen, kann der Reaktor auf die gewünschte Temperatur gebracht werden. Der Ofen selbst besteht aus zwei unterschiedlich regelbaren Heizzonen, einer Zone, die als Vorheizstrecke zu bezeichnen ist, und einer Zone in der sich der Katalysator befindet. Der Ofen verfügt weiterhin über ein eingebautes Kühlsystem, welches durch durchströmende Pressluft betrieben wird. An einem offenen Ende des Reaktors wird das Gas zugeführt und durchströmt diesen zuerst in der Vorheizzone. Diese zeichnet sich durch ein Verdrängerrohr aus, welches im Reaktor einen Ringspalt erzeugt durch welchen das Gas strömt und dadurch entlang der Reaktorwand gleichmäßig aufgeheizt werden kann. Die Temperaturregelung des Ofens findet mit Hilfe von Thermoreglern (2202e, Firma Eurotherm) statt. Diese steuern sowohl die Heizleistung der Widerstandsdrahtheizwicklungen, als auch den Pressluftfluss im Falle von Kühlvorgängen durch Öffnen oder Schließen eines Magnetventils. Im weiteren Verlauf ist der komplette Reaktorraum dem Gas zugänglich und durchströmt dabei den Katalysator. Dieser kann mit Hilfe eines Keramikprobenhalters im Reaktor platziert werden. Der Katalysatorbohrkern wird in diesem mittels Keramikfasermatte oder Quarzglaswolle fixiert, um einen Bypass zu verhindern. Ca. 2 mm vor und 3 mm hinter dem Katalysator, ieweils in zentrierter, mittlerer Position, findet die Temperaturaufzeichnung mit Hilfe von Typ-N Thermoelementen (NiCrSi-NiSi, d = 0.5 mm) statt. Die Temperaturregelung der beiden Heizzonen des Ofens wird über das Eingangsthermoelement (T<sub>ein</sub>) vorgenommen, welches dem Gasstrom zugewandt ist. Beide Heizzonen besitzen die gleiche Leistungsaufnahme und werden auch gleichmäßig über einen Thermoregler angesteuert, sodass über den gesamten Ofenraum ein konstanter Wärmeeintrag stattfindet. Diese Steuerung der Heizzonen ermöglichte die bisher geringste Temperaturdifferenz vor und hinter dem Katalysator bei 12,5 L/min Gasfluss.



Abbildung 7: Schematische Darstellung des verwendeten Quarzglasreaktors mit Ofen.

Nach Verlassen des Reaktors wird der Gasstrom in 2 verschiedene Flüsse aufgeteilt. Ein kleiner Gasstrom gelangt in die Gasanalytik, welche aus einem FT-IR (MultiGas Analyzer 2030, Firma MKS) und einem Sauerstoff-Messgerät (Magnos 16, Firma

Hartmann & Braun) besteht. Der größere Anteil des Gases gelangt über einen gesonderten Weg in die Abluft. Bevor dieser die Anlage verlässt wird in einem Wärmetauscher das im Gasstrom enthaltene Wasser auskondensiert und gesammelt um unerwünschte Wasseransammlungen und Druckverluste im Abluftsystem zu vermeiden. Der Wärmetauscher wird mit einem 0,6 KW Kühlaggregat (Firma Approvis) auf die gewünschte Temperatur gebracht und ist in der Lage einen Volumenstrom von 100 L/min mit einem Wasseranteil von 10 Vol.-% auf eine raumluftübliche Luftfeuchtigkeit zu trocknen. Weiterhin befindet sich im Abgasstrang der Anlage ein automatisch gesteuertes Nadelventil, mit welchem sich computergesteuert ein gewünschter Gegendruck in der Anlage einstellen lässt. Mit Hilfe von diesem und einem weiteren Nadelventil im Analytikstrang lässt sich ein konstanter Volumenstrom durch das FT-IR und Magnos einstellen, um Messungen bei immer gleichbleibenden Bedingungen in den jeweiligen Analysegeräten gewährleisten zu können.

#### 3.2.2 Einfluss der Methankonzentration

Um den Einfluss der Methankonzentration auf das Umsatzverhalten der Katalysatoren zu bestimmen wurden Messungen mit drei verschiedenen Methankonzentrationen (1000, 2000 und 3200 Vol.-ppm) durchgeführt.

Der Bohrkern wurde, wie in 3.2 beschrieben, mit Keramikfasermatte im Probenhalter fixiert und die Thermoelemente vor und hinter dem Wabenkörper positioniert. Vor jeder Messung, was auch für alle im Folgenden beschriebenen katalytischen Messungen gilt, wurden die Katalysatorbohrkerne vorkonditioniert. Dazu wurde der Bohrkern für eine Stunde einem Volumenstrom von 12,5 L/min aus 12 Vol.-% Wasser in Luft bei 500 °C ausgesetzt. Dies soll einen einheitlichen Ausgangszustand aller Proben ermöglichen.

Die Umsatzmessungen wurden bei einer Raumgeschwindigkeit (GHSV, Gas Hourly 30000 h<sup>-1</sup> durchgeführt, Space Velocity) von was bei den verwendeten Volumenfluss Bohrkernabmessungen einem von 12,5 L/min entspricht. Um wurden die abgasähnliche Bedingungen zu erhalten, unausweichlichen Abgasbestandteile N<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zusätzlich zu Methan und Sauerstoff dosiert. Die genaue Gaszusammensetzung ist Tabelle 3 zu entnehmen und ähnelt dem idealisierten Abgas eines mager betriebenen Gasmotors. Durch Kontrolle über das FT-IR wurden die Gase über den Bypass eingestellt.

Gas	Konzentration
CH <sub>4</sub>	1000 / 2000 / 3200 Volppm
O <sub>2</sub>	10 Vol%
H <sub>2</sub> O	12 Vol%
CO <sub>2</sub>	6 Vol%
N <sub>2</sub>	Rest

Tabelle3:GaszusammensetzungderUmsatzmessungenzurBestimmungdesMethankonzentrationseinflusses.



Abbildung 8: Vereinfachtes Fließschema der Anlage zur Messung der katalytischen Aktivität.

Eine einzelne Messung bestand aus zwei temperaturgesteuerten Aufheiz- und Abkühlkurven. Bei einer Starttemperatur von ca. 170 °C wurde mit 3 K/min die Temperatur bis zu einem Wert von 480 °C (480 °C am Eingangsthermoelement) erhöht und am Endpunkt für ca. 10 Minuten gehalten. Daraufhin wurde die Temperatur mit 3 K/min gesenkt, was jedoch besonders im Temperaturbereich von 300 bis 170 °C, aufgrund ungenügender Kühlleistung, nicht mit dieser Geschwindigkeit erreicht werden konnte. Nach Erreichen von 170 °C wurde der Zyklus wiederholt oder der Katalysator im Stickstoffstrom abgekühlt. Für die einzelnen Methankonzentrationen wurden jeweils neue Bohrkerne, d.h. insgesamt drei, verwendet, um Alterungserscheinungen durch vorherige Messungen ausschließen zu können.

#### 3.2.3 Einfluss verschiedener Gaskomponenten

Um eventuelle begünstigende oder inhibierende Effekte auf die katalytische Aktivität des Oxidationskatalysators durch die Anwesenheit weiterer Gase im Testgemisch zu erkennen, wurden Umsatzmessungen wie in 3.3.2 mit einer Methankonzentration von 3200 Vol.-ppm durchgeführt. Zusätzlich wurden jedoch verschiedene Gasatmosphären dargestellt. Dabei orientierte sich die Auswahl und Konzentration der Beimischung an den typischen Abgaswerten für mager betriebene, stationäre Gasmotoren. Zu Beginn wurde der Einfluss des CO<sub>2</sub> untersucht. Dazu wurde wie in 3.3.2 vorgegangen, jedoch wurde der CO<sub>2</sub>-Anteil von 6 Vol.-% auf null reduziert und durch Stickstoff ersetzt. Weiterhin wurden wie in Tabelle 4 aufgeführt komplexere Gasmischungen dargestellt, um den Einfluss von abgastypischen Bestandteilen wie Stickoxiden, unverbrannten Kohlenwasserstoffen und Schwefel zu untersuchen. Dabei wurde die Raumgeschwindigkeit von 30000 h<sup>-1</sup> beibehalten und eine konstante Konzentration von 12 Vol.-% H<sub>2</sub>O, 10 Vol.-% O<sub>2</sub>, 3200 Vol.-ppm CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub> als Trägergas verwendet.

	Gaskonzentrationen [Volppm]							
Katalysator	CH4	СО	NO	NO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C₂H₄	C₃H <sub>6</sub>	SO <sub>2</sub>
MOC_anorg	3200	500	120	30	0	0	0	0
MOC_KW	3200	0	0	0	175	25	25	0
MOC_anorg+S	3200	500	120	30	0	0	0	2,5
### 3.2.4 Langzeitaktivität

Nach der Umsatzmessung in der jeweiligen Gaszusammensetzung wurde mit einem weiteren Bohrkern die Daueraktivität untersucht. Dazu wurde der Katalysator bei 450 °C für 100 h getestet. Die Gaszusammensetzung und Gasgeschwindigkeit der einzelnen Dauerversuche ist analog zu 3.2.3 und kann Tabelle 4 entnommen werden. Weiterhin wurde auch ein Dauerbetrieb ohne Schadstoffe durchgeführt. Dieser wurde mit 3200 Vol.-ppm Methan, 12 Vol.-% Wasser, 6 Vol.-% CO<sub>2</sub> in Stickstoff durchgeführt (MOC\_Methan). Während der gesamten Zeit wurde die Gaszusammensetzung durch das FTIR analysiert und aufgezeichnet, was ein vollständig zeitlich aufgelöstes Profil über das Umsatzverhalten des Katalysators gewährleistet.

Vor und nach dem jeweiligen Dauerbetrieb wurde eine gewöhnliche Umsatzmessung mit einer Heiz- und Kühlkurve aufgezeichnet, um Alterungseffekte nach den 100 h quantifizieren zu können. Weiterhin wurde ein Teil der gealterten Proben einer vollständigen physikalisch-chemischen Charakterisierung (siehe 3.4) unterzogen.

#### 3.2.5 Leerrohrmessung

Um Gasphasenreaktionen oder Reaktionen an der Oberfläche des Keramikprobenhalters, der Thermoelemente oder der Reaktorinnenwand ausschließen zu können, wurden zwei Leerrohrmessungen durchgeführt. Die Gaszusammensetzung entspricht der aus 3.2.2 bzw. 3.2.3 MOC\_anorg. Die Leerrohrmessungen wurden durch eine Aufheizphase mit einer Heizrate von 5 K/min bis 660 °C durchgeführt.

### 3.2.6 Raumgeschwindigkeit

Die Bohrkerne, die einem Dauerbetrieb ausgesetzt waren, sowie ein konditionierter Katalysator, wurden nach diesen Messungen mit Hilfe einer Diamantkreissäge in zwei kleinere Stücke zerteilt. Mit den so erhaltenen zwei cm langen Bohrkernen wurden ebenfalls Umsatzmessungen (eine Heiz- und Kühlkurve) in der jeweiligen Gaszusammensetzung durchgeführt. Hierbei wurde der Volumenstrom von 12,5 L/min beibehalten, was aufgrund der veränderten Katalysatorvolumina einer Raumgeschwindigkeit von 75000 h<sup>-1</sup> entspricht.

$$GHSV = \frac{\dot{V}}{V_{Kat}} = \tau^{-1}$$
(2)

 $\dot{V}$  = Volumenstrom am Katalysatoreingang

 $V_{Kat}$  = Katalysatorvolumen

 $\tau$  = hydrodynamische Verweilzeit

### 3.2.7 Reaktivierung

Mit einem weiteren Bohrkern wurden Reaktivierungsversuche durchgeführt. Der Katalysator wurde bei 450 °C wechselnd unterschiedlichen Gaszusammensetzungen ausgesetzt, wobei eine dauerhafte Analyse der Reaktanden stattfand. Zu Beginn wurde der Katalysator für 25 h unter folgender Gaszusammensetzung gealtert: 12 Vol.-% H<sub>2</sub>O, 10 Vol.-% O<sub>2</sub>, 3200 Vol.- ppm CH<sub>4</sub> in N<sub>2</sub>. Daraufhin wurde das Methan für etwa 12 h aus dem Gasstrom entfernt und durch die entsprechende Menge Stickstoff ersetzt und nach der angegebenen Zeit wieder zugegeben. Nach weiteren 10 h unter sauberen Reaktionsbedingungen wurden der Gasmischung etwa 120 Vol.-ppm NO und 30 Vol.-ppm NO<sub>2</sub> zugegeben. In dieser Gaszusammensetzung wurde die Reaktion weitere 14 h betrieben und nach insgesamt 61 h beendet.

# 3.3 Charakterisierung

## 3.3.1 N<sub>2</sub>-Physisorption

Die spezifische Oberfläche, sowie das Porenvolumen der Katalysatorproben wurden mit Hilfe von N<sub>2</sub>-Physisorption nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller (BET) bestimmt.

Ist der Platzbedarf eines adsorbierten Gasmoleküls bekannt, kann durch die Bestimmung dessen Stoffmenge die Oberfläche des Adsorbens ermittelt werden, falls eine vollständige Bedeckung durch eine Monolage des Adsorbatmoleküls vorliegt. Um diese Stoffmenge zu bestimmen wird eine Adsorptions/Desorptions-Isotherme des Gas/Feststoff-Systems, in diesem Falle Stickstoff bei dessen Siedepunkt von -196 °C und dem Katalysator, aufgenommen. Basierend auf einem Modell von Brunauer, Emmett und Teller [54] lässt sich daraus die adsorbierte Stoffmenge der Monolage bestimmen. Mit der Kenntnis über den Platzbedarf eines N<sub>2</sub>-Moleküls, welcher bei -196 °C bei 0,162 nm<sup>2</sup> liegt, kann die Oberfläche des Festkörpers als sogenannte BET-Oberfläche (S<sub>BET</sub>) berechnet werden. [55, 56]

Weiterhin kann anhand der Form der Adsorptions-/Desorptionsisotherme ein Rückschluss auf den Mechanismus der Porenfüllung und dadurch auf die Art der Poren geschlossen werden. Ausgehend von dem Phänomen der Porenkondensation kann eine Porengrößenabschätzung eines mesoporösen Feststoffes (2-50 nm Durchmesser der Poren) gemacht werden. Innerhalb der Mesoporen wird das Sorptionsverhalten des Adsorbtiv nicht ausschließlich durch die Wechselwirkung mit der festen Oberfläche sondern auch durch Wechselwirkung mit weiteren Fluidteilchen bestimmt. Es kann unterhalb des Sättigungsdampfdruckes zur Kondensation des Gases in den Poren kommen, welche zu einem Hystereseeffekt in der Adsorptions-/Desorptionsisotherme führt (Typ IV, nach IUPAC). [55]

Die Physisorptionsmessungen wurden an dem Washcoat der einzelnen Proben durchgeführt. Dafür wurde dieser mechanisch vom monolithischen Wabenkörper abgetragen. Die Messungen wurden an einem Adsorptionsmessgerät der Firma Rubotherm GmbH (Belsorp-mini II) durchgeführt. Vor der eigentlichen Adsorptionsmessung mit N<sub>2</sub> bei -196 °C wurden die pulverförmigen Proben für zwei Stunden bei 300 °C im Vakuum ausgeheizt.

### 3.3.2 CO-Chemisorption

Mit Hilfe von CO-Chemisorptionsmessungen wurde die Edelmetalldispersion der Katalysatoren bestimmt. Dabei definiert sich die Dispersion *D* als Verhältnis von oberflächenzugänglichen Edelmetallatomen zum Gesamtgehalt an Edelmetall auf der Probe.

$$D = \frac{n_{Oberfl \ \ddot{a}che}}{n_{gesamt}} \tag{3}$$

Zur Ermittlung der Dispersion wird die Edelmetalloberfläche der untersuchten Substanz vollständig mit einer Monolage des Sondenmoleküls, in diesem Falle mit CO, belegt. Ist die Adsorptionsstöchiometrie zwischen CO und Edelmetall bekannt, kann durch Bestimmung der Stoffmenge an adsorbiertem CO und der Kenntnis über die Edelmetallbeladung, die Dispersion bestimmt werden. Um verlässliche Werte zu erhalten, sollten die Edelmetalle in einem einheitlich reduzierten Zustand vorliegen und möglichst frei von Ablagerungen wie z.B. Ruß sein. Das stöchiometrische Verhältnis zwischen Adsorbens und Adsorbat ist dabei nicht ganz trivial zu bestimmen. Für CO-Moleküle besteht die Möglichkeit sowohl eine lineare (1:1; CO:Metall), als auch eine verbrückende bzw. überdachte (1:2 bzw. 1:3; CO:Metall) Verbindung mit den Edelmetallen einzugehen. Die Häufigkeit der einzelnen Stöchiometrien ist von unterschiedlichen Faktoren, wie beispielsweise dem Edelmetall selbst, Temperatur und Druck, aber auch von der Art der Adsorptionsplätze und dadurch von der Größe des Edelmetallpartikels abhängig. [55, 57]

Für die beiden Edelmetalle Platin und Palladium wird in der vorliegenden Arbeit, wie in vielen Veröffentlichungen üblich [58-60], ein Verhältnis von 1:1 angenommen.

Die Durchführung der Chemisorptionsmessungen erfolgte direkt an geträgerten Wabenkörpern an einer Messanlage des Abgaszentrum Karlsruhe. Es wurde ein frischer konditionierter Katalysator als Vergleichswert, sowie Katalysatoren nach dem Dauerbetrieb bei 450 °C (siehe 3.2.3) untersucht. Methodisch wurde das Verfahren der temperaturprogrammierten Desorption (TPD) angewandt. Dabei wird der Katalysator bei Raumtemperatur mit CO gesättigt. Die Menge an CO wird daraufhin dadurch bestimmt, dass das CO durch kontrollierte Erhöhung der Temperatur wieder desorbiert wird und dessen Konzentration im Gasstrom analysiert wird.

Dazu wurden die Bohrkerne ( $l \approx 20$  mm; d  $\approx 25$  mm) mit Quarzglaswolle in einem Quarzglasreaktor (d = 26 mm) fixiert. Der Reaktor ist in einem elektrischen Ofen der Firma Gero positioniert, welcher mit Hilfe eines Typ-K Thermoelementes und Temperaturreglern der Firma Eurotherm gesteuert wird. Die Einstellung der Volumenströme erfolgte mittels Massendurchflussreglern der Firma MKS und die Detektion der Sondenmoleküle CO und dessen Oxidationsprodukt CO<sub>2</sub> wurden mit einem nichtdispersiven Infrarotsensor (BINOS 1000, Rosemount Analytical) überwacht.

Zunächst wurden die Proben in einem Volumenstrom von 0,5 L/min Luft bei 400 °C für 15 min oxidiert, um eventuelle Ablagerungen zu entfernen. Daraufhin wurden die Proben in einem Gemisch aus 4 Vol.-% H<sub>2</sub> in Stickstoff bei 400 °C für 60 Minuten reduziert. Die Probe wurde im Stickstoffstrom auf Raumtemperatur abgekühlt (~ 15 min) und daraufhin in einem Gasstrom aus 1 Vol.-% CO in N<sub>2</sub> für 60 Minuten mit dem Sondenmolekül CO gesättigt. Um reversibel adsorbierte CO-Mengen zu entfernen wurde der Reaktor im Anschluss für etwa 30-45 Minuten mit Stickstoff gespült. Es folgte die temperaturprogrammierte Desorption des Kohlenmonoxids durch Erhöhen der Temperatur mit 20 K/min auf 400 °C. Die Stoffmenge des chemisorbierten CO kann mit Kenntnis des Volumenstromes und der Konzentration der Austrittgase bei der TPD berechnet werden.

Aus der Dispersion der Edelmetallpartikel lässt sich unter der Einführung einiger Vereinfachungen eine mittlere Partikelgröße berechnen. Unter der Annahme, dass sphärische Partikel vorliegen, kann mit Hilfe folgender Formel der mittlere Partikeldurchmesser d berechnet werden. [55]

$$D = \frac{V_M * 6}{d * A_M} \tag{4}$$

D = Dispersion

*V<sub>m</sub>* = Volumen des Metallatoms im Festkörper

 $A_M$  = Oberfläche des Metallatoms auf einer polykristallinen Oberfläche

d = mittlerer Partikeldurchmesser

Das Volumen der einzelnen Edelmetallatome ist über folgende Gleichung mit der Dichte des Metalls verknüpft.

$$V_M = \frac{M_M}{\rho_M * N_A} \tag{5}$$

 $M_M$  = Molare Masse des Edelmetalls

 $\rho_M$  = Dichte des Edelmetalls

 $N_A$  = Avogadro-Konstante

Die Oberfläche eines einzelnen Atoms kann unter Berücksichtigung und Gewichtung einzelner Gitterebenen ebenfalls berechnet werden und werden im folgenden nach [55] verwendet. Da in den untersuchten Katalysatoren sowohl Pd, als auch Pt enthalten sind, wird deren Mengenverhältnis von 9,17:1 Pd:Pt berücksichtig und ein mittleres Volumen bzw. mittlere Oberfläche für die einzelnen Atome verwendet. Nach Einsetzen der Konstanten für die beiden Metalle ergibt sich folgende Gleichung zur Berechnung des mittleren Partikeldurchmesser *d* aus der Dispersion *D*:

$$d = \frac{11,14}{D} \tag{6}$$

#### 3.3.3 Röntgenbeugung (XRD)

Mit Hilfe von XRD-messungen wurden kristalline Phasen der Katalysatoren identifiziert.

Die Wellenlänge von Röntgenstrahlen (~ 1 pm – 10 nm) liegt im Bereich des Gitterabstands kristalliner Festkörper. Aufgrund der periodischen Anordnung der einzelnen Atome im Kristall wirkt dieser wie ein Beugungsgitter für Röntgenstrahlen. Die einfallenden Röntgenstrahlen werden an den Elektronenschalen der Atome kohärent

gestreut und interferieren miteinander. Ob konstruktive Interferenz in dem dreidimensionalen Netzwerk aus Atomen auftritt, hängt bei gegebener Wellenlänge der Röntgenstrahlung davon ab, wie diese auf die Gitterebene des Kristalls trifft. Die Bedingung für konstruktive Interferenz wird durch die Bragg-Gleichung beschrieben. Unter Variation des Glanzwinkels beim Einsatz monochromatischer Röntgenstrahlung wird nun die Intensität ermittelt. Für jede kristalline Phase ergibt sich somit ein charakteristisches Diffraktogramm aus Reflexen, welche mit einer Datenbank abgeglichen werden können um die Phasen zu identifizieren. Weiterhin kann mit Hilfe der Bragg-Gleichung der Netzebenenabstand berechnet werden. [55, 61]

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{7}$$

n = Beugungsordnung (n = 0,1,2,3...)

 $\lambda$  = Wellenlänge der Röntgenstrahlung

d = Netzebenenabstand

 $\theta$  = Glanzwinkel (Winkel zwischen Röntgenstrahl und Netzebene)

In der vorliegenden Arbeit wurden Röntgendiffraktionsmessungen an einem Diffraktometer der Firma PANalytical nach der Debye-Scherrer Methode unter ständiger Rotation der pulverförmigen Probe durchgeführt. Die Röntgenstrahlung wurde durch eine Kupferanode erzeugt und hat eine Wellenlänge von 0,154 nm (Cu K<sub>a</sub>-Strahlung). Zur Eliminierung der Cu K<sub>β</sub>-Strahlung kommt ein Nickelfilter zum Einsatz. Es wurde ein Winkelbereich von 2 Theta = 20 bis 80 ° mit einer Schrittweite von 0,017 ° und einer Messzeit pro Schritt von einer Sekunde untersucht.

#### 3.3.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Elektronenmikroskopie bietet die Möglichkeit die Morphologie des Katalysators zu untersuchen. Das Prinzip der Transmissionselektronenmikroskopie entspricht im wesentlichem dem eines Lichtmikroskops, jedoch werden anstatt sichtbarem Licht, ein Elektronenstrahl mit wesentlich geringerer Wellenlänge verwendet, was zu einer Auflösung von typischerweise etwa 0,3 nm führt. Die Wellenlänge der Elektronen ist über die de-Broglie-Beziehung mit deren Geschwindigkeit verknüpft und kann dementsprechend eingestellt werden. In einem Elektronenmikroskop werden von einer Kathode Elektronen emittiert und durch elektromagnetische Linsen fokussiert. Der Elektronenstrahl trifft im Vakuum auf eine sehr dünne, elektronendurchlässige Probe und durchdringt (Transmission) diese zum Teil. Da die Abschwächung des Elektronenstrahls abhängig von der Dichte und der Dicke der Probe ist, wird er von schwereren Elementen stärker geschwächt. Über weitere Linsen wird der durchdringende Strahl auf einen Schirm geleitet. Dadurch erhält man ein zweidimensionales Bild der Oberfläche. Eine Erweiterung ist die sogenannte Rastertransmissionselektronenmikroskopie. Dabei kann die Probe in kleinen Schritten durch den Elektronenstrahl abgefahren werden. Zur Detektion schwerer Elemente wird häufig die Methode des "high angle annular dark field" (HAADF) angewandt. Dabei werden unter hohen Winkeln gestreute Elektronen detektiert. Diese Methode erreicht einen höheren Kontrast und bietet die Möglichkeit das Volumen von Paritkeln und die Verteilung verschiedener Atompositionen (Ecke, Kante, Fläche) von Partikeln zu bestimmen. Aufgrund der Tatsache, dass die Helligkeit mit der ein Partikel erscheint davon abhängig ist, wie viele Atome er enthält, kann mit Hilfe des ermittelten Durchmessers das Volumen bestimmt werden. Nimmt man nun eine spezielle Partikelgeometrie an, kann durch die Kenntnis über das Volumen des Partikels auch die Anzahl an Kanten oder Ecken im Partikel bestimmt werden. Um diese in der Katalyse sehr hilfreichen Informationen zu erlangen, wird jedoch eine Kalibrierung bezüglich der Helligkeit und dem entsprechenden Partikelvolumen benötigt. [61]

Zur Analyse der einzelnen Elemente wurde auf das Verfahren der EDX zurückgegriffen. Durch die Wechselwirkung der Atome mit dem Elektronenstrahl wird für die einzelnen Elemente charakteristische Röntgenstrahlung emittiert. Diese kann direkt analysiert werden und man erhält so eine elementaufgelöste Abbildung der Oberfläche. [61]

Die Messungen und deren Auswertung wurden am Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) an der Fakultät für Physik von Herrn Dr. Radian Popescu durchgeführt.

STEM-Bilder wurden im HAADF-Modus an einem Abberations-korrigierten Mikroskop (FEI Titan<sup>3</sup> 80-300) mit einer Beschleunigungsspannung von 300 keV durchgeführt. EDX-Signale wurden mit einem Si(Li)-Detektor aufgenommen und mit der FEI-Software "TEM imaging and analysis" (TIA) ausgewertet.

Untersucht wurden 2 Proben. Das Washcoatpulver und der Washcoat des MOC\_Methan (Katalysator nach 100 h Dauerbetrieb in Methan, Sauerstoff, Wasser und Stickstoff). Dazu wurde das pulverförmige Katalysatormaterial mit Hilfe eines Ultraschallbads in hochreinem Wasser dispergiert. Ein kleiner Teil davon wurde auf den Probenhalter, bestehend aus einer amorphen Kohlenstoffschicht auf einem Kupfergitter, aufgebracht,

wodurch nach Verdunsten des Wassers ein sehr dünner Film mit Katalysatorpartikeln zurückbleibt und untersucht werden kann.

### 3.3.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Röntgenabsorptionsspektroskopie bietet eine sehr vielschichtige Möglichkeit heterogene Katalysatoren zu untersuchen und dabei Informationen über die elektronische Struktur und nähere Umgebung atomarer Bestandteile zu erlangen. Neben *ex-situ-*Messungen besteht zudem die Möglichkeit Proben *in-situ* unter Reaktionsbedingungen untersuchen zu können [62], da kein Hochvakuum nötig ist, wie bei XPS oder ein stark verminderter Druck wie bei TEM Messungen. Weiterhin gibt es keine Einschränkungen bezüglich der Kristallinität der Proben, wie es bei der Röntgendiffraktometrie verlangt wird.

Die Absorption von Röntgenstrahlung lässt sich wie die Absorption elektromagnetischer Strahlung allgemein durch das Lambert-Beersche Gesetz beschreiben, welches die Verringerung von Strahlungsintensität beim Durchtritt durch eine homogene Substanz mathematisch erfasst.

$$I_1 = I_0 e^{-\mu d} \tag{8}$$

*I* = Intensität (vor und hinter der Probe)

 $\mu$  = linearer Absorptionskoeffizient

d = Dicke der Probe

Der lineare Absorptionskoeffizient zeigt eine Wellenlängenabhängigkeit der durchdringenden Strahlung und sinkt für gewöhnlich mit steigender Energie der Röntgenstrahlung. Besitzt die eintreffende Röntgenstrahlung jedoch eine ausreichend hohe Energie um kernnahe Elektronen der Atome in der Probe auszulösen (Photoeffekt), erhält man eine abrupte Zunahme des Absorptionskoeffizienten. Dieser Sprung wird auch als Absorptionskante bezeichnet und je nach Schale des Elektrons K-Kante (1s) oder L-Kante (2s, 2p) genannt. Der energetische Bereich in der Nähe dieser Kanten (XANES, X-ray Absorption Near Edge Structure) bildet die Grundlage für die Nahkantenabsorptionsspektroskopie und bietet die Möglichkeit Informationen über die elektronischen Begebenheiten des absorbierenden Atoms zu erlangen. Mit steigender Energie der Röntgenphotonen erhalten die ausgelösten Elektronen zusätzlich kinetische Energie. Diese Elektronen wechselwirken mit den Elektronenschalen umgebender

Atome und können dort gestreut werden. Im Bild des Elektrons als Welle nach dem Welle-Teilchen-Dualismus interferieren die ausgehenden Elektronenwellen des absorbierenden Atoms mit der rückgestreuten Elektronenwelle. Dabei kann konstruktive oder destruktive Interferenz auftreten, was abhängig von der Energie der Photoelektronen und somit von der Energie der einfallenden Röntgenstrahlung ist. Da die Interferenzeffekte die Wahrscheinlichkeit der Absorption beeinflussen und damit den Absorptionskoeffizienten erhöhen bzw. erniedrigen eraibt sich hinter der Absorptionskante (bei höherer Energie) eine oszillierende Struktur (EXAFS, Extended Xray Absorption Fine Structure). In diesem Bereich lassen sich Informationen über die Art der nächsten Nachbarn und deren Abstand erhalten. [55, 56, 63]

Röntgenabsorptionsmessungen werden für gewöhnlich an Synchrotronstrahlungsquellen durchgeführt. Diese gewähren Röntgenstrahlung in einem breiten Energiebereich mit äußerst hoher Intensität. Der generelle Aufbau für eine solche Messung ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt. Mit Hilfe eines Monochromators wird die benötigte Wellenlänge bzw. Energie der Röntgenstrahlung eingestellt. Vor und hinter der Probe wird mittels Ionisationskammern die Intensität der Strahlung gemessen (Transmission) bzw. durch eine dritte Ionisationskammer neben der Probe die durch Fluoreszenz erzeugte Strahlung gemessen. [56]



**Abbildung 9:** Schematischer Aufbau einer *in-situ*-XAS Messung an einer Synchrotronstrahlungsquelle. Gezeigt ist eine Kapillare, die als *in-situ*-Zelle Verwendung findet sowie die online Gasanalyse durch Massenspektrometrie oder Gaschromatographie. Zusätzlich zu sehen ist ein postitions-sensitiver Röntgendiffraktometer [64].

XAS Experimente wurden an drei unterschiedlichen Synchrotronstrahlungsquellen durchgeführt. An der XAS-Beamline des ANKA (*Angströmquelle Karlsruhe*) in Karlsruhe,

der SNBL (Swiss Norwegian Beamline) des ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) in Grenoble und der SAMBA Beamline (*Spectroscopy Applied to Material Based on Absorption*) an der Synchrotronstrahlungsquelle SOLEIL (*Source optimisée de lumière d'énergie intermédiaire du LURE*) in der Nähe von Paris.

### SOLEIL:

Alle Versuche wurden mit dem Washcoatpulver an der Pd K-Kante durchgeführt. Es wurden sowohl *in-situ*-Messungen als auch *ex situ* Messungen zur Charakterisierung des Katalysators durchgeführt. In-situ-Messungen wurden in einer Quarzglaskapillare mit 2 mm Durchmesser vorgenommen. Dazu wurde das Katalysatorpulver auf eine Korngröße von 100 bis 200 µm gebracht und mit Hilfe von Quarzglaswolle ein etwa 1 cm langes Katalysatorbett in der Kapillare fixiert. Es wurde ein Volumenfluss von 50 mL/min eingestellt, der folgende Gase enthielt: 4000 Vol.-ppm CH<sub>4</sub>, 10 Vol.-% O<sub>2</sub>, ~ 2 Vol.-% H<sub>2</sub>O in He. Dies entspricht einer Raumgeschwindigkeit von etwa 80000 h<sup>-1</sup>. Bei gleichzeitiger Analyse der Reaktionsprodukte durch einen Massenspektrometer und der Aufnahme von XAS-Spektren wurde mit einer Temperaturrampe von 5 K/min die Temperatur von Raumtemperatur auf 770°C erhöht.

## ANKA:

Auch hier wurden Experimente mit dem Washcoatpulver durchgeführt. Als Mikroreaktor kam eine 3 mm dicke Quarzglaskapillare zum Einsatz, in welcher der Katalysator (32 mg, Siebfraktion 100 – 200  $\mu$ m) durch Quarzglaswolle fixiert wurde. Der zugeführte Volumenstrom während des Experimentes bestand aus 4000 Vol.-ppm CH<sub>4</sub>, 10 Vol.-% O<sub>2</sub>, 6 Vol.-% CO<sub>2</sub>, ~ 2 Vol.-% H<sub>2</sub>O in He (GHSV = 80000 h<sup>-1</sup>). Die Temperatur wurde mit 5 K/min von Raumtemperatur auf 830 °C erhöht, wobei XAS-Spektren an der Pt-L<sub>3</sub>-Kante aufgenommen wurden. Hier wurde ebenfalls mittels Massenspektrometrie der Reaktionsverlauf verfolgt.

### ESRF:

In-situ-Messungen wurden analog zu den Messungen in SOLEIL durchgeführt. Zusätzlich wurden ex-situ Messungen an dem Washcoatpulver, dem konditionierten Katalysator, sowie dem Katalysator nach 100 h Dauerbetrieb in Methan (MOC\_Methan) durchgeführt. Dazu wurden diese pulverförmigen Proben in einer Quarzglaskapillare (d = 3 mm) fixiert und mit He durchspült. Die Katalysatoren wurden sowohl in ihrem Originalzustand, sowie nach Reduktion durch Wasserstoff in Helium (75 mL/min) bei Raumtemperatur untersucht. Zur Analyse der Daten wurde das Programm Athena und Arthemis von IFEFFIT [65] verwendet. Die Spektren werden energiekalibriert, der Hintergrund abgezogen und normalisiert. Um XANES-Daten zu interpretieren, werden die gewonnen Spektren durch Linearkombination von bekannten Referenzspektren angepasst. Dadurch kann auch die Zusammensetzung der Probe aus verschiedenen Phasen bestimmt werden. Für die Auswertung von EXAFS-Daten ist der Aufwand deutlich höher. Die energieabhängigen Oszillationen der Intensität werden in Abhängigkeit der Wellenzahl k als sogenannte EXAFS-Funktion Spektrum aus dem extrahiert. Durch eine k-gewichtete Fouriertransformation, die je nach k den Einfluss leichterer Atome verstärkt, wird eine abstandsabhängige Funktion erhalten. Aus dieser Funktion können die "Verursacher" der Rückstreuung identifiziert werden und ein theoretisches Modell abgeleitet werden. Durch Verwendung von Referenzdaten (berechnet oder experimentell ermittelt) wird dann eine möglichst genaue Übereinstimmung zwischen dem angenommenen theoretischen Modell und den Messdaten durch Änderung verschiedener Parameter durchgeführt. Dadurch lassen sich Koordinationszahlen, Bindungsabstände und Bindungsnachbarn bestimmen. [61]

# 4 Ergebnisse

### 4.1 Leerrohrmessungen

Die 1. Leerohrmessung in Abwesenheit jeglicher Schadgase ergab keine Änderung der Konzentrationen über den gesamten Temperaturbereich, wodurch für die folgenden Messungen davon ausgegangen werden kann, dass die ablaufenden Reaktionen einzig auf die Anwesenheit des Katalysators zurückzuführen sind. In Anwesenheit von CO, NO und NO<sub>2</sub> konnten jedoch Reaktionen beobachtet werden.



**Abbildung 10:** Ergebnisse der Leerrohrmessung mit 12 Vol.-% H<sub>2</sub>O, 10 Vol.-% O<sub>2</sub>, 3200 Vol.ppm CH<sub>4</sub>, 500 Vol.-ppm CO, 120 Vol.-ppm NO, 30 Vol.-ppm NO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>. GHSV = 30000  $h^{-1}$ .

Ab etwa 520 °C beginnt der Umsatz des Methans zu steigen und gleichzeitig steigt auch die Konzentration von CO<sub>2</sub>, CO und Formaldehyd stark an, was auf eine unvollständige Verbrennungsreaktion schließen lässt. Bereits ab 470 °C werden geringe Mengen Formaldehyd gebildet, was darauf hinweist, dass hier bereits Partialoxidationen des Methans stattfinden. Zusätzlich zu Formaldehyd werden auch etwa 1 Vol.-ppm Methanol, Ameisensäure und Acetaldehyd bei der höchsten Temperatur detektiert. NO und NO<sub>2</sub> laufen ab etwa 500 °C dem thermodynamischen Gleichgewicht entgegen.

### 4.2 Einfluss der Methankonzentration

Abbildung 11 zeigt die erste Umsatzmessung mit 1000 Vol.-ppm Methan. Wie zu sehen ist, konnte eine geleichmäßige Temperaturrampe während der Aufheizphase erreicht werden. Ab etwa 50 % Methanumsatz (grüne Kurve) steigt die Temperatur hinter dem Katalysator ( $T_{aus}$ ) aufgrund der Exothermie der Reaktion langsam im Vergleich zur Gaseintrittstemperatur ( $T_{ein}$ ) überproportional an.



**Abbildung 11:** Umsatzmessung mit 12 Vol.-% H<sub>2</sub>O, 10 Vol.-% O<sub>2</sub>, 6 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 1000 Vol.-ppm CH<sub>4</sub> in N<sub>2</sub>. 1. Messung. GHSV = 30000 h<sup>-1</sup>.

Wasser und Kohlenstoffdioxid wurden konstant bei 12 bzw. 6 Vol.-% gehalten (nicht in der Abbildung). Es wurden neben den Reaktionsprodukten Wasser und Kohlenstoffdioxid auch die Konzentration anderer möglicher Verbrennungsprodukte durch IR-Spektroskopie überwacht. Zu keinem Zeitpunkt wurde eine unvollständige Verbrennung festgestellt, die zu Kohlenmonoxid, Formaldehyd, Methanol oder ähnlichem hätte führen können. Es ergibt sich also eine Selektivität bezüglich der Totaloxidation von 100 % im betrachteten Temperaturbereich.

Während der Abkühlphase wurde der Reaktionsverlauf ebenfalls verfolgt. In diesem Fall konnte jedoch keine lineare Temperaturrampe erreicht werden. Weiterhin ist die Temperaturdifferenz zwischen T<sub>ein</sub> und T<sub>aus</sub> deutlich größer als während der Aufheizphase. Diese beiden Sachverhalte lassen sich auf die Schwierigkeit zurückführen, den Reaktor gleichmäßig und in definierter Zeitskala zu kühlen. Die vorhandene Druckluftkühlung erzeugt besonders im Bereich zwischen 300 °C und Raumtemperatur keinen ausreichenden Temperaturunterschied, um die Kühlrate von 3 K/min zu erreichen. Die größere Temperaturdifferenz lässt sich durch eine nicht gleichmäßige Verteilung der Kühlluftversorgung über den Reaktor erklären.



**Abbildung 12:** Umsatzmessungen für 3 verschiedene Methankonzentrationen in 12 Vol.-% H<sub>2</sub>O, 10 Vol.-% O<sub>2</sub>, 6 Vol.-% CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>. 1. Messung des jeweiligen Katalysators (Aufheiz- und Abkühlkurve) aufgetragen gegen T<sub>ein</sub> (a,c,e) und T<sub>mittel</sub> (b,d,f). a,b) = 1000 Vol.-ppm CH<sub>4</sub>. c,d) = 2000 Vol.-ppm CH<sub>4</sub>. e,f) = 3200 Vol.-ppm CH<sub>4</sub>.

Der Einfluss verschiedener Methankonzentrationen ist in Abbildung 12 zu erkennen. Hier ist jeweils die 1. Messung (d.h. Aufheiz- und Abkühlkurve) für drei verschiedene Konzentrationen zu sehen. Links ist der Umsatz jeweils gegen die Gaseintrittstemperatur aufgetragen, rechts jeweils gegen das arithmetische Mittel aus  $T_{ein}$  und  $T_{aus}$ , was einer mittleren Temperatur des Katalysators entspricht. Deutlich zu erkennen ist, dass unterhalb von 325 °C keinerlei Methan umgesetzt wird. Die Form der Umsatzkurve entspricht der für katalytische Reaktionen typischen S-Form. Betrachtet man den Verlauf des Umsatzes gegenüber der Gaseintrittstemperatur  $T_{ein}$ , so verschiebt sich mit steigender Methankonzentration der Umsatz hin zu geringeren Temperaturen (s. Abbildung 13 a. Bezieht man jedoch die Gasaustrittstemperatur hinter dem Katalysator mit ein, ergibt sich, dass die Methankonzentration keinen nennenswerten Einfluss auf die Aktivität des Katalysators zeigt (Abbildung 13 b).



**Abbildung 13:** Umsatz der 1. Messung (12 Vol.-% H<sub>2</sub>O, 10 Vol.-% O<sub>2</sub>, 6 Vol.-% CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>) mit verschiedenen Methankonzentrationen gegen a)  $T_{ein}$  und b)  $T_{mittel}$ .

Weiterhin ist eine leichte Hysterese zwischen Aufheiz- und Abkühlkurve in Abbildung 12 b, d und f zu erkennen, bei welcher die Light-Off-Temperatur während des Abkühlens um etwa 7 K zu höheren Temperaturen verschoben ist. Weiterhin ist zwischen der ersten und der zweiten Messung für alle Konzentrationen zu erkennen, dass die mittlere Light-Off-Temperatur um etwa 5 – 14 K zu höheren Temperaturen verschoben ist (siehe Tabelle 5).

1. Messung	Konz. CH <sub>4</sub>	T <sub>ein</sub>	T <sub>aus</sub>	T <sub>mittel</sub>		
T <sub>50</sub> Aufheizen	1000 Volppm	n 396 °C 401 °C		398 °C		
	2000 Volppm	2000 Volppm 391 °C		397 °C		
	3200 Volppm	382 °C	412 °C	397 °C		
T₅₀ Abkühlen	1000 Volppm 395 °C 415 °C		405 °C			
	2000 Volppm	390 °C	418 °C	404 °C		
	3200 Volppm	380 °C	429 °C	405 °C		
Ļ	Aktivitätsverlust von erster zur zweiten Messung					
2. Messung	Konz. CH <sub>4</sub>	T <sub>ein</sub>	T <sub>aus</sub>	T <sub>mittel</sub>		
T <sub>50</sub> Aufheizen	1000 Volppm	403 °C	410 °C	407		
	2000 Volppm	401 °C	413 °C	407		
	3200 Volppm	396 °C	427 °C	411 °C		
T₅₀ Abkühlen	1000 Volppm	401 °C	419 °C	409 °C		
	2000 Volppm	399 °C	420 °C	409 °C		
	3200 Vol -ppm	387 °C	431 °C	409 °C		

**Tabelle 5:** Übersicht über die  $T_{50}$ -Temperaturen der Messungen zum Einfluss der Methankonzentration.

## 4.3 Einfluss der Raumgeschwindigkeit



Abbildung 14: Umsatzmessung (Aufheiz- (blauer Pfeil) und Abkühlkurve (roter Pfeil)) bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten bei gleichbleibender Gaszusammensetzung (12 Vol.-%  $H_2O$ , 10 Vol.-%  $O_2$ , 6 Vol.-%  $CO_2$ , 3200 Vol.-ppm  $CH_4$  in  $N_2$ ).

Abbildung 14 zeigt anschaulich die Veränderung der Katalysatoraktivität bei Erhöhung der Raumgeschwindigkeit von 30000 auf 75000 h<sup>-1</sup>. Deutlich zu erkennen ist die, wie in 4.2 beschriebene, Hysterese des Umsatzes für Aufheiz- und Abkühlkurve. Weiterhin zeigt sich, dass eine Erhöhung der Raumgeschwindigkeit um den Faktor 2,5 eine starke Umsatzminderung bewirkt. Die Temperaturen für 50 % Umsatz sind für die erhöhte GHSV um durchschnittlich ~ 30 K zu höheren Temperaturen verschoben. Weiterhin ist zu erkennen, dass bei einer Raumgeschwindigkeit von 75000 h<sup>-1</sup> für die angefahrenen 480 °C T<sub>ein</sub> kein Vollumsatz, sondern maximal 92 % Methankonversion erreicht werden.

Betrachtet man jedoch die Menge an umgesetztem Methan bezogen auf das Katalysatorvolumen und somit die Menge an Edelmetall, erzielt der Katalysator bei hoher Raumgeschwindigkeit bessere Werte. Dies kann durch die turnover frequency (TOF) beschrieben werden und kann im Falle einer kontinuierlichen Reaktionsführung wie folgt definiert werden:

$$TOF = \frac{\Delta c}{V_{Kat}} \tag{9}$$

Δc = Differenz der Methankonzentration vor und nach dem Katalysator

V<sub>Kat</sub> = Katalysatorvolumen

In Abbildung 15 ist die TOF für beide Messungen dargestellt. Das Volumen des kleineren Katalysators wurde auf 1 festgelegt. Deutlich zu sehen ist, dass die TOF bis ca. 400 °C für beide Raumgeschwindigkeiten fast identisch verlaufen. Mit steigender Temperatur stellt sich für eine GHSV von 30000 h<sup>-1</sup> ein konstanter Wert von ~ 1300 ein, TOF (Faktor 1/2,5der was der maximalen maximalen erreichbaren Konzentrationsdifferenz) bei diesem Katalysatorvolumen entspricht. D.h. hier wird das komplette Methan umgesetzt. Die TOF für die Messung bei 75000 h<sup>-1</sup> übersteigt ab 400 °C die der Messung bei 30000 h<sup>-1</sup> deutlich und endet bei einer TOF von etwa 3000.



**Abbildung 15:** Turnover frequency bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten. Gaszusammensetzung 12 Vol.-% H<sub>2</sub>O, 10 Vol.-% O<sub>2</sub>, 6 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 3200 Vol.-ppm CH<sub>4</sub> in N<sub>2</sub>. Volumen des Katalysators bei GHSV = 30000 h<sup>-1</sup> auf 1 normiert.



#### 4.4 Einfluss CO<sub>2</sub>

**Abbildung 16:** Vergleichsmessungen in Anwesenheit (rot) und Abwesenheit (schwarz) von 6 Vol.-% CO<sub>2</sub> in folgender Gaszussammensetzung: 12 Vol.-% H<sub>2</sub>O, 10 Vol.-% O<sub>2</sub>, 3200 Vol.-ppm CH<sub>4</sub> in N<sub>2</sub>. a) GHSV = 30000 h<sup>-1</sup>; b) GHSV = 75000 h<sup>-1</sup>.

Durch Messungen in Abwesenheit von CO<sub>2</sub> wurde dessen Einfluss auf das Umsatzverhalten des Katalysators untersucht. Wie in Abbildung 16 zu sehen ist, unterscheidet sich die Umsatzkurve in Anwesenheit und Abwesenheit von CO<sub>2</sub> nur marginal. In Tabelle 6 sind zudem die Light-Off-Temperaturen der einzelnen Katalysatoren aufgelistet. Gemittelt über alle 3 Messungen ergibt sich eine Differenz der Light-Off-Temperatur von 3 K.

	Light-Off-Temperatur [°C]							
Katalysator		In Anwesenheit von			In Abwesenheit von			ΔT <sub>m</sub>
		CO <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>				
		T <sub>ein</sub>	T <sub>aus</sub>	T <sub>m</sub>	T <sub>ein</sub>	T <sub>aus</sub>	T <sub>m</sub>	
GHSV = 30000 h <sup>-1</sup>	Heizen	382	410	396	383	418	401	5 K
1. Messung	Kühlen	380	429	405	384	430	407	2 K
GHSV = 30000 h <sup>-1</sup>	Heizen	396	427	411	395	329	412	1 K
2. Messung	Kühlen	387	431	409	391	437	414	5 K
GHSV = 75000 h <sup>-1</sup>	Heizen	409	442	425	412	439	425	0 K
1. Messung	Kühlen	416	457	437	421	445	433	4 K

Tabelle 6: Light-Off-Temperaturen in Anwesenheit und Abwesenheit von CO2.

# 4.5 Dauerbetrieb reines Methan

Die Umsatzmessung vor dem 100 h Betrieb ist in Abbildung 17 b (schwarz) zu sehen. Sie entspricht im Allgemeinen der Umsatzmessung aus 4.2 für 3200 Vol.-ppm Methan, wobei sich die Light-Off-Temperaturen nur um 2 K unterscheiden. Die darauf folgende Langzeitmessung ist in Abbildung 17 a zu sehen. Es wurde zwar eine Gaseintrittstemperatur von 450°C angestrebt, die Temperaturregelung verursachte jedoch eine leichte Schwankung zwischen 450 und 460 °C und erzeugte eine durchschnittlich Temperatur von 455 °C Tein. Zu Beginn ergibt sich ein Methanumsatz von 97 %, was dem Umsatz der 2. Messung mit der gleichen Methankonzentration aus 4.3 für diese Temperatur entspricht. Wie die Abbildung zeigt, nimmt der Methanumsatz stetig ab und fällt nach 100 h auf einen Umsatz von 68 %, was einem Aktivitätsverlust von 30 % entspricht. Damit einher geht auch eine Abnahme der mittleren Katalysatortemperatur von anfänglich ~ 492 °C auf ~ 482 °C. Eine Umsatzmessung nach der Alterung ergibt eine deutliche Verschiebung des Umsatzes hin zu höheren Temperaturen. Die mittlere Temperaturdifferenz für die Light-Off-Temperatur liegt bei 42 K. Ebenfalls zu sehen ist der negative Einfluss der Erhöhung der



Raumgeschwindigkeit um den Faktor 2,5. Die mittlere Temperaturdifferenz für die Light-Off-Temperatur liegt bei 30 K

**Abbildung 17:** Ergebnisse des 100 h Dauerbetriebes mit 12 Vol.-% H<sub>2</sub>O, 10 Vol.-% O<sub>2</sub>, 6 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 3200 Vol.-ppm CH<sub>4</sub> in N<sub>2</sub>. a) Dauerbetrieb für 100 h bei 455 °C T<sub>ein</sub>, b) Umsatzmessungen vor und nach dem Dauerbetrieb, c) Vergleich der Umsatzmessungen des gealterten Katalysators für unterschiedliche GHSV.

## 4.6 Einfluss von NO, NO<sub>2</sub> und CO

Die durchgeführten Umsatzmessungen unter der Zugabe von NO, NO<sub>2</sub> und CO sind exemplarisch in Abbildung 18 zu sehen. Kohlenmonoxid wird nach Umschalten auf den Reaktor vollständig oxidiert (nicht gezeigt). Weiterhin wird das NO<sub>2</sub> fast vollständig verbraucht, wobei zu keiner Zeit Ammoniak (NH<sub>3</sub>) oder Lachgas (N<sub>2</sub>O) in den Grenzen der Messgenauigkeit am Reaktorausgang detektiert wurde. Die Konzentration des NO von 120 Vol.-ppm wird bis zu einer Temperatur von 400 °C kaum verändert, außer einer kleinen Abnahme zwischen 200 und 300 °C, die mit einer leichten Erhöhung der NO<sub>2</sub> Konzentration einhergeht. Im Bereich von 400 bis 450 °C steigt die NO<sub>2</sub> Konzentration auf die anfänglichen 30 Vol.-ppm an und fällt dann langsam mit steigender Temperatur. Zusammen mit der Änderung von NO<sub>2</sub> verändert sich in entgegengesetzter Richtung auch die Konzentration des NO.



**Abbildung 18:** Erste Umsatzmessung unter folgender Gaszusammensetzung: mit 12 Vol.-% H<sub>2</sub>O, 10 Vol.-% O<sub>2</sub>, 3200 Vol.-ppm CH<sub>4</sub>, 500 Vol.-ppm CO, 120 Vol.-ppm NO, 30 Vol.-ppm NO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>. GHSV =  $30000 \text{ h}^{-1}$ .

Ab einer Temperatur von 450 °C beginnt die Konzentration des Formaldehyds von anfänglich 0 Vol.-ppm auf etwa 1 Vol.-ppm bei der maximalen Temperatur von 520 °C zu steigen. Neben Formaldehyd und CO<sub>2</sub> wurden keine weiteren Verbrennungsprodukte detektiert. Der Methanumsatz wurde nur unwesentlich beeinflusst. Auch hier zeigte sich eine Abnahme der Aktivität von der ersten zur zweiten Messung, wenn auch weniger ausgeprägt als für die Messungen ohne Stickoxide. Für die Messung der Langzeitaktivität ergibt sich ein leicht anderes Bild. Hier zeigte sich bei der vorab durchgeführten Umsatzmessung eine gesteigerte Aktivität des Katalysators im Vergleich zur Messung mit reinem Methan. Der Verlauf von NO, NO<sub>2</sub>, CO und Formaldehyd entspricht qualitativ dem in Abbildung 18 gezeigten. Die darauffolgende 100 h andauernde Messung bei 450 °C ist in Abbildung 19 zu sehen. Auch hier lag die Gaseintrittstemperatur entgegen der gewünschten 450° C im Durchschnitt bei 452 °C, was einer mittleren Katalysatortemperatur von ~ 492 °C entspricht.

Der Methanumsatz liegt zu Beginn der Reaktion bei etwa 98 % und ändert sich im Laufe der 100 h minimal um einen Prozentpunkt auf etwa 97 %. Die mittlere Temperatur veränderte sich ebenfalls nur minimal. Die Konzentrationen von NO, NO<sub>2</sub>, CO und Formaldehyd bleiben annähernd konstant bei ~ 118, ~22, 10 und 1 Vol.-ppm.

Eine erneute Umsatzmessung nach der Alterung zeigte nur eine leichte Veränderung der Umsatzkurve im Vergleich zur Messung vor dem Dauerbetrieb. Es zeigt sich jedoch ein Hystereseverhalten für die NO- und NO<sub>2</sub>-Konzentration während Aufheiz- und Abkühlphase. Während des Abkühlens ist die NO Konzentration deutlich erhöht und die NO<sub>2</sub> Konzentration niedriger als während der Aufheizkurve.



**Abbildung 19:** Ergebnisse der 100 h Langzeitmessung bei 452 °C mit 12 Vol.-% H<sub>2</sub>O, 10 Vol.-% O<sub>2</sub>, 3200 Vol.-ppm CH<sub>4</sub>, 500 Vol.-ppm CO, 120 Vol.-ppm NO<sub>2</sub>, 30 Vol.-ppm NO in N<sub>2</sub>. GHSV =  $30000 \text{ h}^{-1}$ .

Allgemein kann ein stark positiver Effekt der anorganischen Gase NO, NO<sub>2</sub> und CO auf die Langzeitaktivität des Katalysators festgestellt werden.



**Abbildung 20:** Umsatzmessung nach 100 h Dauerbetrieb. Gaszusammensetzung: 12 Vol.-% H<sub>2</sub>O, 10 Vol.-% O<sub>2</sub>, 3200 Vol.-ppm CH<sub>4</sub>, 500 Vol.-ppm CO, 120 Vol.-ppm NO<sub>2</sub>, 30 Vol.-ppm NO in N<sub>2</sub>. GHSV =  $30000 \text{ h}^{-1}$ .

### 4.7 Einfluss der Kohlenwasserstoffe

Der Einfluss von Ethan, Ethen und Propen auf das Umsatzverhalten bzgl. Methan ist in Abbildung 21 zu sehen. Im Vergleich zu einer Messung in Abwesenheit der Kohlenwasserstoff ergibt sich nur eine leichte Verschiebung der Light-Off-Temperatur um etwa 2 K (Abbildung 21 grün und schwarz).



**Abbildung 21:** 1. Umsatzmessung in Anwesenheit von 170 Vol.-ppm Ethan, 25 Vol.-ppm Ethen und 25 Vol.-ppm Propen. In Grün zum Vergleich die Umsatzmessung ohne Kohlenwasserstoffe. Weitere Gaszusammensetzung: 12 Vol.-% H<sub>2</sub>O, 10 Vol.-% O<sub>2</sub>, 3200 Vol.-ppm CH<sub>4</sub>, in N<sub>2</sub>. GHSV = 30000 h<sup>-1</sup>.

Gleichzeitig zeigt sich, dass Propen bereits zu Beginn der Messung unterhalb von 200 °C vollständig über dem Katalysator oxidiert wird. Ethen dagegen wird erst ab 300 °C vollständig umgesetzt und Ethan besitzt eine Light-Off-Temperatur von etwa 365 °C. Auch hier konnten keine Produkte einer unvollständigen Verbrennung wie beispielsweise CO detektiert werden. Die zweite Umsatzmessung zeigt wie zu erwarten eine Verschiebung der Umsatzkurve zu höheren Temperaturen, die jedoch im Bereich der bisher durchgeführten Messungen ohne Kohlenwasserstoffe liegt.

Die Dauerbetriebsmessung wurde bei 450 °C T<sub>ein</sub> durchgeführt, was zu Beginn einer mittleren Temperatur von ~ 491 °C entspricht. Im Laufe der Zeit fällt diese Temperatur auf 472 °C. Zu Beginn liegt der Methanumsatz bei 96 %, was etwa dem Wert der vorangegangenen Umsatzmessung bei dieser mittleren Temperatur (491 °C) entspricht (97 %). Wie in Abbildung 22 a zu sehen, nimmt der Methanumsatz stark ab, wobei nach etwa 50 h ein Wendepunkt auftritt.



**Abbildung 22:** a) 100 h Dauerbetrieb mit 12 Vol.-%  $H_2O$ , 10 Vol.-%  $O_2$ , 3200 Vol.-ppm CH<sub>4</sub>, 175 Vol.-ppm C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 25 Vol.-ppm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und 25 Vol.-ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> in N<sub>2</sub> GHSV = 30000 h<sup>-1</sup>. b) Umsatzmessungen vor und nach dem Dauerbetrieb in gleicher Gaszusammensetzung wie in a).

Im weiteren Verlauf scheint sich der Umsatz einem konstanten Wert von etwa 25-30 % anzunähern. Der Methanumsatz am Ende der Messung liegt bei 37 %. Zu sehen ist auch, dass sowohl Ethen als auch Propen über die gesamte Zeit komplett umgesetzt werden. Bezüglich der Ethanoxidation verliert der Katalysator ebenfalls an Aktivität. Von den zugegebenen 175 Vol. ppm werden zu Beginn 170 Vol.-ppm und nach 100 h nur noch 140 Vol.-ppm umgesetzt, was einem Umsatzrückgang von 21 % entspricht. Die Vergleichsmessung nach dem Dauerbetrieb ergibt ein unerwartetes Bild im Vergleich zu vorherigen Messungen. Wie Abbildung 22 b verdeutlicht, ist die Umsatzkurve nach der Alterung (blau) nur leicht zu höheren Temperaturen verschoben, weist jedoch eine ausgeprägte Hysterese auf. Der Temperaturunterschied der mittleren Light-Off-Temperaturen (Mittelwert aus Aufheiz- und Abkühlphase) liegt nur bei 15 K (Vgl. MOC\_Methan:  $\Delta T = 30$  K)

#### 4.8 Einfluss von NO, NO<sub>2</sub>, CO und SO<sub>2</sub>

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchung zum Einfluss von NO<sub>2</sub>, NO, CO und SO<sub>2</sub> sind in Abbildung 23 grafisch zusammengefasst und unterscheiden sich sehr deutlich von den Ergebnissen aus 4.6. Die Menge an SO<sub>2</sub> konnte aufgrund der Nachweisgrenze des FT-IR nur ungenau eingestellt werden, dürfte aber aufgrund des eingestellten Volumenflusses zwischen 2,5 und 3,5 Vol.-ppm liegen. Trotz der geringen Konzentration im Gasstrom konnten Änderungen der Schwefeldioxidkonzentration analytische festgestellt werden und geben zumindest qualitative Informationen über den Verlauf des SO<sub>2</sub>. Durchgeführte Umsatzmessungen zeigen, dass bereits geringe Mengen SO<sub>2</sub> das Umsatzverhalten bereits beeinflussen. In Abbildung 23 a ist zu sehen,

dass sich bereits die erste Umsatzmessung stark von der Messung unterscheidet, die lediglich Wasser, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Methan enthält. Die Light-Off-Temperatur ist bei der ersten Messung um 11 K erhöht, bei der zweiten Messung sogar um 45 K. Der Verlauf der Stickoxide ist für beide Messungen ähnlich und verhält sich qualitativ wie in 4.6. Kohlenmonoxid wird in der ersten Messung noch vollständig umgesetzt, wobei während der Abkühlphase bereits ein Umsatzrückgang zu erkennen ist. In der zweiten Messung findet nur noch oberhalb von 240 °C eine vollständige Oxidation von CO statt. Während des 100 h Dauerbetriebes zeigt sich, dass die Aktivität des Katalysators innerhalb der ersten 5 h stark abnimmt (Abbildung 23 b). Danach ist die Abnahme des Methanumsatzes deutlich langsamer, findet aber bis zum Ende der Messung statt.



**Abbildung 23:** Experimentelle Ergebnisse zu Versuchen in folgender Gaszusammensetzung: 12 Vol.-% H<sub>2</sub>O, 10 Vol.-% O<sub>2</sub>, 3200 Vol.-ppm CH<sub>4</sub>, 500 Vol.-ppm CO, 120 Vol.-ppm NO<sub>2</sub>, 30 Vol.-ppm NO, 2,5 Vol.-ppm SO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>. GHSV = 30000 h<sup>-1</sup>. a) Umsatzmessung Durchgang 1 und 2 plus Umsatzmessung aus 4.2 bei gleicher Methankonzentration zum Vergleich. b) 100 h Dauerbetrieb. c) Umsatzmessungen vor und nach dem Dauerbetrieb. d) Schwefelkonzentration während den Umsatzmessungen vor und nach dem Dauerbetrieb.

Deutlich zu sehen ist auch, dass der Katalysator zu Beginn nur einen Umsatz von 57 % liefert. Über die Dauer der 100 h fällt dieser Umsatz auf etwa 9 %. Es wurde eine Gaseintrittstemperatur  $T_{ein}$  von durchschnittlich 454 °C erzielt, was zu Beginn der

Reaktion einer mittleren Temperatur von etwa 475 °C entspricht. Diese mittlere Temperatur fällt entsprechend dem Verlauf des Methanumsatzes relativ schnell und liegt am Ende des Versuches bei ~ 460 °C. In Abbildung 23 b ist ebenfalls zu sehen, dass die Konzentration des SO<sub>2</sub> ein gegenläufiges Verhalten zum Methanumsatz zeigt. Während zu Beginn kein SO<sub>2</sub> detektiert werden kann, steigt die SO<sub>2</sub>-Konzentration rasch auf einen konstanten Endwert an und eine Art Sättigung des Katalysators mit SO<sub>2</sub> stellt sich ein.

Der Vergleich der beiden Umsatzmessungen vor und nach der Alterung ist in Abbildung 23 c zu sehen. Wie erwartet ist der Umsatz nach dem Dauerbetrieb zu deutlich höheren Temperaturen verschoben, wobei nicht einmal 50 % Umsatz bei den angefahrenen 480 °C T<sub>ein</sub> erreicht werden. Weiterhin ist ein verändertes Verhalten der Stickoxide zu erkennen. Bei der 1. Umsatzmessung ist deren Verlauf noch wie in 0 beschrieben. Während der 2. Messung jedoch wird das NO<sub>2</sub> vollständig verbraucht und das NO verändert über den gesamten Temperaturbereich die eingestellten 120 Vol.-ppm nicht. Interessant ist auch der Verlauf der Schwefelkonzentration während der beiden Messungen. Ab 400 °C wird eine starke Abnahme der Schwefeldioxidkonzentration in der ersten Messung verzeichnet, was auf eine Reaktion des SO<sub>2</sub> (Oxidation oder Absorption) hindeutet. Nach der Alterung, in der 2. Umsatzmessung findet ab 400 °C jedoch eine enorme Steigerung der SO<sub>2</sub>-Konzentration weit über die ursprünglich dosierten Konzentrationen hinaus statt und könnte auf die Freisetzung von SO<sub>2</sub> aus Sulfaten hindeuten.

### 4.9 Reaktivierung

Die Reversibilität der Alterungserscheinungen ist in Abbildung 24 verdeutlicht. Es zeigt sich, dass die Entfernung von Methan aus dem Gasstrom zu einer Reaktivierung des Katalysators führt.

Während nach 25 h unter Reaktionsbedingungen der Umsatz auf 80 % fällt, steigt dieser nach 12 stündiger Abwesenheit von Methan auf einen Wert von etwa 90 %. In den folgenden 10 h unter Reaktionsbedingungen fällt der Umsatz erneut und erreicht einen Wert von 74 %. Durch die Zugabe von NO und NO<sub>2</sub>, die während der verbleibenden 14 h eine konstante Konzentration von ~120 bzw. 30 Vol.-ppm beibehalten, konnte die Aktivität des Katalysators gesteigert werden und ein Umsatz von 88 % erreicht werden. Zusätzlich zu sehen ist, dass die anfängliche Abnahme des Umsatzes sich mit der aus 4.7 vergleichen lässt (hellblau und schwarz), obwohl dort zusätzliche Kohlenwasserstoffe

im Gasstrom enthalten sind. Die Umsatzkurve für die Messung in Methan, allerdings in Anwesenheit von 6 Vol.-% CO<sub>2</sub>, hingegen fällt wesentlich langsamer (dunkelblau).



**Abbildung 24:** Umsatzkurve während der Reaktivierungsmessung und Vergleichskurven aus 4.5 und 4.7.

### 4.10 N<sub>2</sub>-Physisorption

Die Ergebnisse der BET-Messung sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Zusätzlich zeigt Abbildung 25 exemplarisch die Adsorptions-/Desorptionsisotherme einer Messung, die repräsentativ für alle Messungen steht.





Der Verlauf der Isotherme entspricht dem TYP IV nach IUPAC, welcher typisch für mesoporöse Stoffe wie  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist. Weiterhin zeigt sich eine Hysteresekurve nach dem Typ H1 (IUPAC), welche bei Materialien auftritt, die eine gleichmäßige Verteilung gleichartiger Poren aufweisen [55].

Katalysator	S <sub>BET</sub> [m²/g]	V <sub>Pore</sub> [cm³/g]	d <sub>pore</sub> [nm]
Washcoatpulver	145	0,47	13
Washocoat Monolith	120	0,38	13
Washcoat Monolith konditioniert	125	0,40	13
Washcoat MOC_Methan	140	0,39	12
Washcoat MOC_anorg	130	0,44	13
Washcoat MOC_KW	130	0,42	13
Washcoat MOC_anorg+S	140	0,47	13

Es zeigen sich nur minimale Veränderungen nach den unterschiedlichen Alterungsatmosphären. Selbst der schwefelbehandelte Katalysator zeigt keinen nennenswerten Unterschied zu den anderen Proben. Besonders aufgrund der Tatsache, dass das Washcoatmaterial mechanisch vom Wabenkörper getrennt wurde und dadurch auch kleine Mengen an Cordierit (vgl. 4.12) in der Probe enthalten sein können, sind die Ergebnisse mit einer gewissen experimentellen Fehlerwahrscheinlichkeit behaftet.

# 4.11 CO-Chemisorption

Die Ergebnisse der Chemisorptionsmessungen sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Katalysator	Dispersion	Dispersion	Dispersion	d <sub>Partikel</sub>
	Messung 1	Messung 2	Durchschnitt	[nm]
Monolith konditioniert	8,3 %	7,6 %	7,9 %	14,1
MOC_Methan	7,4 %	7,8 %	7,6 %	14,7
MOC_anorg	6,4 %	6,5 %	6,5 %	17,1
MOC_KW	6,1 %	5,9 %	6,0 %	18,6
MOC_anorg+S	1,0 %	1,0 %	1,0 %	(111,4)

 Tabelle 8: Ergebnisse der CO-Chemisorptionsmessungen.

Besonders auffallend ist die große Dispersionsabnahme für den schwefelbehandelten Katalysator. Hier sinkt die berechnete Dispersion um 80 % auf nur noch 1 %. In diesem Fall kann davon ausgegangen werden, dass durch die Chemisorption nicht die Edelmetalldispersion im Sinne einer Partikelverteilung bestimmt wird, sondern die nicht blockierten Edelmetalle bestimmt werden. Deshalb sagt auch der berechnete Partikeldurchmesser nichts über die Größe der Edelmetallpartikel aus. Die Veränderungen während anderer Alterungsvorgänge sind dagegen nur unwesentlich. Während für den MOC\_Methan die Dispersion weitestgehend gleich bleibt, nimmt sie für den MOC\_anorg und MOC\_KW um 1,4 bzw. 1,9 Prozentpunkte ab.



### 4.12 Einblick mittels XRD



Die Röntgendiffraktogramme des Washcoatpulvers, des konditionierten Monoliths und von zwei gealterten Proben sind in Abbildung 26 zu sehen. Es zeigt sich, dass die Entfernung des Washcoats vom Trägermaterial nicht selektiv durchgeführt werden konnte. Für alle drei Proben, die von Wabenkörpern entfernt wurden, zeigen sich Reflexe für das keramische Trägermaterial Cordierit (Mg/Al-Silikat). Zusätzlich werden wie erwartet starke Reflexe für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefunden. Reflexe bei 2  $\theta$  = 71,5 °; 61 °; 55 °; und 34 ° können von PdO oder PtO stammen. Aufgrund der geringen Pt-Beladung dürften hier nur Reflexe des PdO bzw. von Pd-Pt-Mischkristallen zu sehen sein. Trotz der teilweisen Überlagerung durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konnte durch Reduzieren des Katalysators festgestellt werden (nicht gezeigt), dass diese Reflexe PdO zuzuteilen sind.

Zwischen den einzelnen Proben jedoch sind keine nennenswerten Unterschiede der Diffraktogramme festzustellen.

# 4.13 Struktur basierend auf RTEM

Die Ergebnisse der Elektronenmikroskopie für das unbehandelte Washcoatpulver und den Washcoat, der vom MOC\_Methan entfernt wurde, werden im Folgenden dargestellt:

# Washcoatpulver:

Die Analyse der STEM Bilder zeigt, dass der Großteil der Partikel gleichmäßig verteilt ist und einen Durchmesser < 5 nm aufweist (siehe Abbildung 27). Eine Elementaranalyse von 75 dieser Nanopartikel (angedeutet in grün in Abbildung 27) ergibt, dass sich sowohl reine Palladiumpartikel als auch legierte Partikel aus Palladium und Platin auf dem Träger verteilt finden. Die mittlere Zusammensetzung der kleinen Nanopartikel liegt bei  $Pd_{95\pm5}Pt_{5\pm2}$ , wobei die Zusammensetzung zwischen  $Pd_{89\pm5}Pt_{11\pm2}$  und  $Pd_{100}Pt_0$  schwankt. Wird über mehrere große Bereiche eine Elementaranalyse durchgeführt, erhält man einen guten Eindruck der mittleren Elementverteilung. Diese liegt bei  $Pd_{94\pm2}Pt_{6\pm2}$  und liegt in der Größenordnung der theoretischen Verteilung von ~  $Pd_{90}Pt_{10}$ .



Abbildung 27: HAADF-RTEM Aufnahmen des Washcoatpulvers.

Neben fein verteilten kleinen Partikeln befinden sich auch einige größere Partikel mit einem Durchmesser bis etwa 10 nm und einige wenige bis zu 60 nm (siehe Abbildung 27 rot) auf dem Träger. Eine Elementaranalyse dieser großen Partikel zeigt, dass es sich um gleichmäßige Legierungen aus Pt und Pd handelt (Abbildung 28). Mit steigender Partikelgröße steigt deren Platingehalt. So liegt die chemische Zusammensetzung für ~ 10 nm große Partikel bei  $Pd_{79\pm4}Pt_{21\pm4}$  und für ~ 60 nm große bei  $Pd_{36\pm3}Pt_{64\pm3}$ . Neben diesen wenigen großen, gleichmäßig legierten Partikeln befinden sich auch sehr unregelmäßige große Partikel (~ 50 nm) in der Probe. Die gewonnen Daten bestätigen die durch Röntgendiffraktometrie erhaltenen Ergebnisse. Für die gewonnen Edelmetall-Reflexe sind große Partikel > 5 nm notwendig, um die Röntgenbeugung an den Gitterebenen zu ermöglichen.



**Abbildung 28:** EDX-Scan eines ca. 50 nm großen Partikels und dessen homogene Elementzusammensetzung entlang der gezeigten Linie.

#### Probe nach Dauerbetrieb in reinem Methan:

Auch der gealterte Katalysator weist viele kleine, fein verteilte Partikel mit Durchmessern < 5 nm auf. Die EDX-Analyse von 40 dieser kleinen Partikel ergibt unterschiedlich legierte Partikel mit Elementzusammensetzungen von Pd<sub>100</sub>Pt<sub>0</sub> bis Pd<sub>84±6</sub>Pt<sub>16±4</sub> und einer mittleren Zusammensetzung von Pd<sub>93±5</sub>Pt<sub>7±3</sub>. Dies stimmt auch sehr gut mit der gemittelten Gesamtzusammensetzung von Pd<sub>92±2</sub>Pt<sub>8±3</sub> überein, die durch Analyse einiger großer Bereich erhalten wird. Auch Partikel mit einem Durchmesser von etwa 10 bis 20 nm, die eine homogene Legierung aus Pd und Pt mit einem Verhältnis von Pd<sub>80±4</sub>Pt<sub>20±4</sub> bis Pd<sub>56±3</sub>Pt<sub>44±3</sub> bilden, befinden sich verteilt auf dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger. Für einige wenige Partikel im Größenbereich von 15 bis 30 nm zeigt sich jedoch eine andere Situation. Wie in Abbildung 29 zu sehen ist, bestehen diese Partikel nicht mehr aus einer homogenen Legierung, sondern bilden Kern-Hülle-Partikel. Die Partikel besitzen eine etwa 3 nm große, Pd-reichere Hülle und einen Pt-reicheren Kern. Dabei gibt es sowohl Partikel mit überwiegend Pt oder Pd in der Gesamtzusammensetzung. Die Hülle enthält

jedoch immer einen höheren Pd-Gehalt als der Kern. Weiterhin konnten im Vergleich zu dem vorher beschriebenen Washcoatpulver keine Partikel > 30 nm entdeckt werden.



**Abbildung 29:** Links: HAADF-TEM-Aufnahme eines Edelmetallpartikels auf der gealterten Probe. Rechts: Elementverteilung entlang der Rasterrichtung (oben) und die daraus abgeleiteten Kern-Hülle-Struktur des Partikels auf MOC\_Methan (unten).

# 4.14 Beobachtungen mittels XAS

Röntgenabsorptionsmessungen an der Pd-K-Kante zeigen, dass das Palladium im frischen Katalysator in oxidierter Form vorliegt. Die Analyse der EXAFS-Daten ergibt, dass die Umgebung des Palladiums, der einer PdO-Referenz entspricht. Der Einfluss von Nachbarn in weiteren Koordinationsschalen jedoch ist deutlich weniger ausgeprägt, als für ein bulk-Material, was auf kleine Partikel schließen lässt. In Abbildung 30 a ist die Absorptionskante des Palladiums bei Raumtemperatur und bei ~ 770°C, am höchsten Punkt der Temperaturrampe, unter Reaktionsbedingungen zu sehen. Es zeigt sich eine leichte Änderung des XANES-Spektrums, was mit der Reduktion von PdO zu Pd<sup>0</sup> erklärt werden kann. Eine Linearkombination der XANES-Spektren während der Umsatzmessung, d.h. während verschiedener Temperaturen, ermöglicht die Abschätzung des Pd/PdO Verhältnisses. Das Ergebnis ist in Abbildung 30 b gezeigt und durch die online Überwachung des Methankonzentrationsverlaufes (Produktion von CO<sub>2</sub>) durch ein Massenspektrometer ergänzt. Aufgrund der Tatsache, dass das Massenspektrometer nicht kalibriert ist, werden nur relative Änderungen der Konzentrationen bestimmt. Gezeigt ist auch der "Gütegrad" der Übereinstimmung zwischen den Messdaten und der Linearkombination (Fehlerbalken der einzelnen Punkte), der mit steigender Temperatur abnimmt.

Es zeigt sich, dass während der Reaktion nur wenig reduziertes Palladium vorliegt, bzw. eine schnelle Reoxidation stattfinden muss. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Verhältnis von PdO/Pd zu etwa 80/20.



**Abbildung 30:** a) Normalisiertes XANES Spektrum des Washcoatpulvers während der Methanoxidation bei RT und 770°C unter folgender Gasatmosphäre: 4000 Vol.-ppm CH<sub>4</sub>, 10 Vol.-% O<sub>2</sub>, ~ 2 Vol.-% H<sub>2</sub>O in He. b) Ergebnisse der Linearkombination während der Aufheizphase (schwarz und rot) und Verlauf der CO<sub>2</sub>-Zunahme (=Methanumsatz).

Aus den XANES Spektren der Messung an der Pt-L<sub>3</sub>-Kante, die am ANKA aufgenommen wurden, ergibt sich, dass Pt zu Beginn bei Raumtemperatur sowohl in oxidierter als auch in reduzierter Form vorliegt. Durch eine Linearkombination aus Pt und PtO<sub>2</sub> lassen sich die tatsächlichen XANES-Spektren während des Temperaturanstieges unter Reaktionsbedingungen annähern. Ab einer Temperatur von etwa 750 °C verschiebt sich das Verhältnis in Richtung der reduzierten Pt-Spezies (Abbildung 31 a). Aus den EXAFS-Daten geht jedoch eine deutlich stärker ausgeprägte Sauerstoff-Platin-Bindung hervor, als es aus den XANES-Daten bei Raumtemperatur zu erwarten ist (Abbildung 31 b). Weiterhin ist bei hohen Temperaturen kein Signal für eine Pt-Pt-Bindung in den EXAFS-Daten zu erkennen, jedoch für eine Pt-O-Bindung. Die Bindungslänge scheint jedoch größer zu sein, als die bei Raumtemperatur ermittelte.

Für die 3 untersuchten Proben Washcoatpulver, Washcoat konditioniert und MOC\_Methan wurden 2 unterschiedliche *ex-situ* Messungen durchgeführt. Zum einen wurden diese in ihrem Originalzustand und einmal nach Reduktion in Wasserstoff charakterisiert. Die Analyse der EXAFS-Daten ergibt im Originalzustand für alle 3 Proben eine oxidierte Pd-Spezies mit Koordinationszuständen analog zu PdO. Auch hier ist die Anzahl der Nachbaratome stark reduziert, woraus auf kleine Partikel geschlossen

werden kann. Der konditionierte und gealterte Katalysator zeigt jedoch eine leicht erhöhte Anzahl an Nachbarn im Vergleich zum unbehandelten Washcoatpulver.



**Abbildung 31:** a) Linearkombination der XANES-Spektren des Washcoatpulvers während der Methanoxidation von Raumtemperatur bis ~ 840 °C unter folgender Gasatmosphäre: 4000 Vol.-ppm CH<sub>4</sub>, 10 Vol.-% O<sub>2</sub>, ~ 2 Vol.-% H<sub>2</sub>O in He. b) Fouriertransformiertes und k2-gewichtetes Spektrum des Washcoatpulvers bei Raumtemperatur und Höchsttemperatur, sowie Vergleichsspektren von Pt und PtO<sub>2</sub>.

Dies ist ein Zeichen für eventuelle Sinterungserscheinungen und eine Erhöhung der Partikelgröße. Zur Anpassung der Daten der reduzierten Proben wurde auf 2 unterschiedliche Modelle zurückgegriffen. Zum einen eine Anpassung, die nur auf Pd-Atomen als Rückstreuverursachern beruht (Modell 1) und zum anderen auch die Einbeziehung von Pt-Nachbarn (Modell 2). Die Einbeziehung von Pt, d.h. die Annahme einer Legierung durch das Modell 2 liefert gute Übereinstimmungen der Anpassung mit den gewonnenen EXAFS-Daten. Die so gewonnenen Daten und sich daraus ergebenden Verhältnisse von Pd zu Pt sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Die Ergebnisse aus dem Modell 2 decken sich mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.13 und dürften deshalb die tatsächlichen Begebenheiten besser widerspiegeln als das Model 1. **Tabelle 9:** Ergebnis der EXAFS-Daten-Auswertung für die reduzierten Proben MOC\_Methan, Washcoatpulver und Washcoat konditioniert. Zwei unterschiedliche Modelle zur Anpassung der Messdaten wurden angewandt.

Probe		Schale	Element	Anzahl Nachbarn	Abstand [Å]
MOC_Methan (gealtert)	Modell 1	1.	Pd	10,2 ± 0,6	2,75 ± 0,01
	Modell 2	1.	Pt	1,8 ± 0,7	$2,73 \pm 0,02$
		2.	Pd	$8,7 \pm 0,6$	2,74 ± 0,01
Washcoatpulver unbehandelt	Modell 1	1.	Pd	8,6 ± 0,7	2,73 ± 0,01
	Modell 2	1.	Pt	1,1 ± 0,8	$2,73 \pm 0,04$
		2.	Pd	$7,7 \pm 0,8$	2,75 ± 0,01
Washcoat	Modell 2	1.	Pt	1,7 ± 0,7	2,73 ± 0,01
konditioniert		2.	Pd	$8,5 \pm 0,6$	2,74 ± 0,02

## 5 Diskussion

### 5.1 Hysterese

Für die angesprochene Hysterese des Methanumsatzes während Aufheiz- und Abkühlkurve kommen zwei Gründe in Betracht. Zum einen kann, wie bereits erwähnt, die Abkühlkurve nicht so gleichmäßig erfolgen wie gewünscht. Dies führt zu einer leichten Verschiebung des realen Temperaturverlaufs und zu einer größeren Differenz zwischen T<sub>ein</sub> und T<sub>aus</sub>, wodurch auch die gemittelte Katalysatortemperatur etwas beeinflusst sein dürfte. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass der Katalysator im Temperaturbereich der angefahrenen 480 °C T<sub>ein</sub> bereits Alterungserscheinungen unter Reaktionsbedingungen zeigt, und deshalb bereits während der Abkühlphase verminderte Aktivität aufweist. Dafür spricht auch die Tatsache, dass während der zweiten Messung eine deutlich geringere Aktivität zu verzeichnen ist und hier die Hysterese schwächer bis gar nicht auftritt. Es kann also davon ausgegangen werden, dass der Katalysator während seines Erstbetriebes einen Verlust an katalytischer Aktivität erfährt, obwohl dieser bei 500 °C in feuchter Luft konditioniert wurde. Abbasi et al. [66] konnten unter ähnlicher Gaszusammensetzung an einem Pt-Pd-Katalysator diesen Hystereseeffekt zwischen Aufheiz und Abkühlphase ebenfalls zeigen. Allerdings wurde hier eine Temperatur von 650 °C (~ 150 °C mehr als in dieser Arbeit) erreicht, was den Alterungsprozess beschleunigen dürfte.

Für die in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen dürften beide Erklärungen einen Anteil an den tatsächlichen Vorgängen besitzen.

## 5.2 Einfluss Methankonzentration

Es konnte experimentell gezeigt werden, dass die Methankonzentration unter den gewählten Bedingungen keinen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators zeigt. Geht man davon aus, dass Transportprozesse bei diesen Temperaturen vernachlässigbar sind und die Reaktion ausschließlich durch die Kinetik kontrolliert ist, entspräche dies einer Reaktion erster Ordnung bezüglich der Methankonzentration. Mit steigender Methankonzentration nimmt also die Reaktionsgeschwindigkeit linear zu:

$$v = \frac{dc_{CH_4}}{dt} = f(c_{CH_4}^1)$$
(10)

#### v = Reaktionsgeschwindigkeit

 $c_{CH_4}$  = Methankonzentration

#### t = Zeit

Diese Ergebnisse decken sich mit Werten aus der Literatur [66-68]. *Abbasi et al.* [66] konnten identisches Verhalten an einem Pt/Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator feststellen, hier lag jedoch der Platingehalt bei 80 %. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, dass die Methankonzentration einen Einfluss auf die Aktivität besitzt, wenn kein externes Wasser im Reaktionsgemisch enthalten ist. Dies wurde auf den inhibierenden Effekt des während der Reaktion entstehenden Wassers zurückgeführt, welches mit steigender Methankonzentration ebenfalls steigt. *Groppi et al.* [69] untersuchten einen PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator und kamen ebenfalls zu dem Entschluss, dass eine Reaktionsordnung von 1 bzgl. der Methankonzentration vorliegt. Obwohl sie Umsatzminderungen mit steigender Methankonzentration (trockener feed) feststellen konnten, wurde dieser Effekt ebenfalls auf das entstehende Wasser zurückgeführt. Gleichzeitig wurde festgestellt, dass die externe Wasserkonzentration einen Einfluss auf die Aktivität einnimmt und zwar selbst bei Temperaturen von 400 bis 600 °C.

Sicherlich ist bei den durchgeführten Experimenten die Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur von der Kinetik kontrolliert. Die Porosität des γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägermaterials führt dazu, dass Diffusionsprozesse (Knudsen-Diffusion, Fick'sche Diffusion) einen Anteil an der globalen Reaktionsgeschwindigkeit besitzen. Hinzu kommt der äußere Stofftransport von der Gasphase zur Katalysatoroberfläche. Im Allgemeinen wird eine Reaktion aber erst bei hohen Temperaturen maßgeblich von Stofftransportprozessen beeinflusst. In erster Näherung kann diese Vereinfachung gemacht werden und beschreibt die gemachten Beobachtungen gut.

### 5.3 Einfluss Raumgeschwindigkeit

Die gewonnen Ergebnisse zeigen, dass mit steigender Raumgeschwindigkeit im Temperaturbereich des Anspringens der katalytischen Oxidation der Umsatz erniedrigt wird. Erhöht man die Raumgeschwindigkeit, verkürzt sich gleichzeitig die hydrodynamische Verweilzeit  $\tau$  (vgl. Gleichung 2). Es steht weniger Zeit für die Reaktion
selbst und den Stofftransport innerhalb der Katalysatorporen zur Verfügung und der Umsatz nimmt ab. Um einen Vollumsatz zu erreichen muss bei erhöhter Raumgeschwindigkeit auch die Temperatur deutlich erhöht werden.

Betrachtet man jedoch die umgesetzte Menge Methan pro Edelmetallatom, d.h. pro Katalysatorvolumen, zeigt sich, dass eine erhöhte Raumgeschwindigkeit die turnover frequency im besagten Temperaturbereich wenig beeinflusst. D.h. es wird pro Edelmetall ähnlich viel Methan oxidiert wie bei einer niedrigen Raumgeschwindigkeit. Der prozentuelle Anteil des Methans am Gesamtstrom ist jedoch geringer. Steigert man die Temperatur, übertrifft die turnover frequency des kleinen Katalysators, die des großen um ein Vielfaches (bei gleichem Volumenstrom). In diesem Temperaturbereich spielt die Methankonzentration eine große Rolle. Wie in 5.2 bereits gezeigt, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Methankonzentration. In diesem Temperaturbereich ist die Methankonzentration über dem Katalysator bei hoher Raumgeschwindigkeit größer und somit kann pro Edelmetallzentrum mehr Methan umgesetzt werden.

Hier können also zwei Fälle unterschieden werden. Zum einen ein möglichst hoher Umsatz bei niedrigen Temperaturen und zum anderen eine möglichst hoher Umsatz bei möglichst geringem Katalysatoreinsatz. Diese beiden Optionen werden je nach Anwendungsgebiet und Reaktionsbedingungen gegeneinander abgewogen. Sind die Temperaturen hoch genug, dass die Reaktion nicht mehr durch die Kinetik kontrolliert wird oder spielt weniger ein hoher Umsatz, als vielmehr die reine Produktmenge die größte Rolle, ist eine hohe Raumgeschwindigkeit wirtschaftlicher. Müssen möglichst vollständige Umsätze bei geringer Temperatur erzielt werden muss eine niedrige Raumgeschwindigkeit realisiert werden. In der Abgasnachbehandlung sind beide Fälle von wichtiger Bedeutung. Der Einsatz von Edelmetallen ist sehr kostspielig und sollte so gering wie möglich ausfallen. Andererseits sind die Abgastemperaturen moderner Gasmotoren so gering (~ 400 °C), dass die Grenzwerte nur mit ausreichenden Mengen an Edelmetall eingehalten werden können. Es muss also ein Kompromiss dieser beiden Faktoren gefunden werden, um den Anforderungen effizienter Gasmotoren bei niedriger Temperatur gerecht zu werden und dennoch ressourcenschonend zu handeln.

# 5.4 Einfluss CO<sub>2</sub>

Die festgestellten minimalen Differenzen in der Aktivität zwischen den Gaszusammensetzungen mit und ohne CO<sub>2</sub> können auf unterschiedlichen Gründen

beruhen. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass die einzelnen Bohrkerne nicht zu 100 % gleichmäßige identische Beladungen bzw. Abmessungen besitzen und so ein kleiner Unterschied zwischen den einzelnen Messungen nicht ausgeschlossen werden kann. Weiterhin ist es denkbar, dass durch das Ersetzen von CO<sub>2</sub> durch N<sub>2</sub> im Gasstrom, die Wärmekapazität leicht verringert wird, und sich so die Gasaustrittstemperatur etwas erhöht. Aufgrund der geringen Unterschiede in den Umsatzkurven kann jedoch davon ausgegangen werden, dass CO<sub>2</sub> die Reaktion nicht negativ beeinflusst. Dieses Verhalten stimmt mit dem Inertgascharakter des Kohlenstoffdioxids überein. Fujimoto et al. [68] konnten ähnliche Beobachtungen an einem Pd/ZrO2-Katalysator machen. Es wurde erklärt, dass CO<sub>2</sub> die Reaktion erst beeinflusst, wenn die Konzentration deutlich über der, des Wassers liegt, was jedoch unter Realabgasbedingungen nicht vorkommt. Ahlström-Silversand et al. [70] konnten auch ohne Wasser im Gasgemisch über einem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Katalysator keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit feststellen wenn 10 - 20 % CO<sub>2</sub> im Temperaturbereich von 300 bis 425 °C anwesend waren. Dementgegen stehen Beobachtungen von Burch et al [71]. Sie konnten an einem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator zeigen, dass unter trockenen Bedingungen bis 400 °C, Kohlenstoffdioxid die Reaktion negativ beeinflusst. In Anwesenheit von Wasserdampf zeigte sich jedoch wie bei Fujimoto et al. und den hier präsentierten Ergebnissen, dass das CO<sub>2</sub> keinen negativen Effekt aufweist. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass ein negativer Effekt des CO<sub>2</sub> durch adsorptive Blockierung aktiver PdO-Zentren, von dem deutlich stärker inhibierenden Effekt des Wassers überdeckt wird.

Die gewonnen Messdaten werfen jedoch die Frage auf, ob das  $CO_2$  die Langzeitaktivität bzw. die Alterung des Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators unter den gewählten mageren Bedingungen beeinflusst. Wie gezeigt, ergibt sich ein Unterschied in der Aktivitätsabnahme in An- und Abwesenheit von 6 Vol.-% CO<sub>2</sub> unter sonst gleichen Bedingungen. Für Messungen ohne CO<sub>2</sub> zeigt sich eine schnellere Abnahme des Methanumsatzes (siehe Abbildung 24), was einem positiven Effekt des CO<sub>2</sub> entspräche. In der Literatur wurde unter ähnlichen Bedingungen nur ein minimal negativer Effekt von 0,8 Vol.-% CO<sub>2</sub> in einem Versuch über 50 h bei 450°C beobachtet. Hier wurde jedoch ein reiner Pd-Katalysator verwendet und kein externes Wasser zugegeben [72]. Ein positiver Effekt von CO<sub>2</sub> wurde nach intensiver Recherche bisher nicht beobachtet und sollte deshalb in Zukunft durch Wiederholungsmessungen überprüft werden.

## 5.5 Alterung

Es konnte gezeigt werden, dass unter fast allen betrachteten Gasatmosphären, eine starke Abnahme der Methankonversion festgestellt wird. Eine Ausnahme ergibt sich in Anwesenheit von CO, NO und NO<sub>2</sub>. Betrachtet man die Alterungsprozesse müssen zwei unterschiedliche Szenarien separat betrachtet werden. Ist Schwefel in der Gaszusammensetzung anwesend, wird die Aktivität maßgeblich durch diese Schwefelkomponente dominiert. Aber auch in Abwesenheit von SO<sub>2</sub> verliert der Katalysator im Laufe der Zeit an Aktivität, was sich mit Ergebnissen aus der Literatur deckt [45, 53, 73].

#### Methan und Kohlenwasserstoffe:

Selbst Reaktionsbedingungen die nur Methan, Wasser und CO<sub>2</sub> enthalten führen zu einer Abnahme der Aktivität. Der Vergleich der spezifischen Oberfläche des frischen und gealterten Katalysator (MOC\_Methan) zeigt keine maßgeblichen strukturellen Veränderungen. Dieser Sachverhalt ist konsistent mit Ergebnissen von Hurtado et al. [72] und ist der Stabilität des γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im betrachteten Temperaturbereich bis max. 600 °C geschuldet, der für eine Phasenumwandlung zu gering ist. Auch der Oxidationszustand des Palladiums verändert sich nicht oder nur sehr unwesentlich, was durch XAS-Ergebnisse und XRD-Ergebnisse bestätigt wird. Die Alterungstemperatur von etwa 480 °C liegt auch deutlich unterhalb der Temperatur einer ausgeprägten Phasenumwandlung von PdO zu Pd, wie die in-situ-XAS-Messungen zeigen. Es muss also ein anderes Phänomen für die starke Alterung verantwortlich sein. Betrachtet man den Unterschied, der durch Chemisorption ermittelten Edelmetalldispersion, ergibt sich eine minimale Abnahme der Dispersion und gleichzeitig nach Gleichung (6) eine erhöhte Partikelgröße. Diese Unterschiede sind aber nur marginal und innerhalb der Messgenauigkeit. Zudem muss in Betracht gezogen werden, dass die Edelmetallpartikelgröße während der Vorbehandlung beeinflusst werden könnte. Es ist durchaus möglich, dass bei 400°C bei der reduktiven Behandlung mit Wasserstoff eine Veränderung der Partikelgröße hervorgerufen wird und somit die Ergebnisse der Chemisorptionsmessung verfälschen. TEM-Messungen unterstützen jedoch die Ergebnisse und zeigen, dass auch nach der Alterung der Großteil der Partikel < 5 nm ist und sich fein verteilt auf dem Träger befindet. Um die berechneten Partikelgrößen zu überprüfen und somit den Erfolg der Chemisorptionsmessung zu bestätigen muss in Zukunft eine genaue Partikelgrößenverteilung aus den Aufnahmen der Elektronenmikroskopie bestimmt werden. Es scheint jedoch, als wären die aus der Dispersion berechneten Partikeldurchmesser tendenziell zu hoch. Grund dafür könnte

zum einen sein, dass die Stöchiometrie von Pd zu CO eher im Bereich 2:1 liegt als bei den angenommenen 1:1. Weiterhin beruht die Formel zur Berechnung auf vereinfachenden Annahmen besonders bzgl. der Partikelgeometrie.

Die Tatsache, dass keine merkliche Dispersionsabnahme festgestellt werden kann, deckt sich mit Ergebnissen von *Narui et al.* [51], welche eine erhöhte Sinterungsbeständigkeit für Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme beobachtet haben und diese auf die Anwesenheit von Pt zurückführen.

Einzige nennenswerte Unterschiede, die zwischen dem frischen und dem in reinem Methan gealterten Katalysator festgestellt werden konnten, sind Veränderungen der Partikelzusammensetzung großer Edelmetallpartikel, die durch RTEM-EDX-Experimente festgestellt wurden. Die Tatsache, dass die Hülle von Pd-Pt-Partikeln reicher an Palladium ist, konnte auch von *Tao et al.* [74] festgestellt werden, und wird auf eine geringere Oberflächenspannung des Pd zurückgeführt. Gleichzeitig wurde unter oxidativen Bedingungen aber auch die Bildung von PdO in der Hülle des Partikels festgestellt.

Es erscheint unwahrscheinlich, dass die Bildung dieser Kern-Hülle-Partikel den Methanumsatz nennenswert beeinflusst, denn die Anzahl dieser großen Partikel ist im Vergleich zu den unverändert vorhandenen kleinen Partikeln relativ gering. Hinzu kommt, dass keine Hinweise vorliegen, die eine Anreicherung von Pd in der Hülle überhaupt für einen so ausgeprägten Aktivitätsverlust verantwortlich machen könnten.

Eine Verkokung des Katalysators wird unter den sauerstoffreichen Bedingungen und der Tatsache, dass keine Produkte einer unvollständigen Verbrennung detektiert wurden, prinzipiell ausgeschlossen. Der Grund für die starke Aktivitätsabnahme während des Dauerbetriebs, aber auch zwischen zwei Umsatzmessungen, dürfte vielmehr auf den inhibierenden Effekt von Wasser zurückzuführen sein. Wie mehrfach in der Literatur gezeigt wurde, beeinflusst Wasser die Aktivität von Pd und Pd/Pt-Katalysatoren auch bis in hohe Temperaturbereiche von 600 °C negativ [75]. Dies wird auf die Bildung von Hydroxiden sowohl auf der katalytisch aktiven Oberfläche als auch auf dem Support zurückgeführt. Diese Hydroxide blockieren die aktiven Zentren und erschweren einen Sauerstoffaustausch zwischen Support und Edelmetall. Die Desorption dieser Pd-OH-Spezies unter Bildung von metallischen Pd wird aufgrund der hohen Stabilität in einigen Veröffentlichungen als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen [76]. *Ciuparu et al.* [43] konnten feststellen, dass die Bildung von Pd-OH durch die Reaktion mit Methan bei 350 °C wesentlich schneller stattfindet als durch die Adsorption von Wasser aus der Gasphase. Dies könnte auch der Grund sein, weshalb eine teilweise

Reaktivierung des hier untersuchten Katalysators in Anwesenheit von Wasser, aber in Abwesenheit von Methan, stattfindet. Unter diesen Bedingungen könnten blockierende Hydroxide nur noch durch die dissoziative Adsorption von Wasser aus der Gasphase gebildet werden und nicht mehr fest gebunden durch die Oberflächenreaktion mit Methan. Dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht von Hydroxidbildung und Desorption in Richtung des unbedeckten Katalysators. Dies könnte auch der Grund sein, warum der Katalysator in Anwesenheit von Ethan, Ethen und Propen eine schnellere Methanumsatzabnahme zeigt, als ausschließlich in Anwesenheit von Methan. Die drei Kohlenwasserstoffe werden bereits bei geringeren Temperaturen vollständig umgesetzt. Während des Dauerbetriebs könnten somit schneller Oberflächenhydroxide gebildet werden. Dieser Unterschied zwischen der Anwesenheit und Abwesenheit der Kohlenwasserstoffe sollte jedoch erneut überprüft werden. So konnte zwar eine stärkere Abnahme des Umsatzes gegenüber dem MOC\_Methan beobachtet werden, aber gleichzeitig wurde auch ein Unterschied zwischen dem MOC Methan und einer analogen Messung ohne CO<sub>2</sub> festgestellt. Hier sollte erneut der Einfluss des CO<sub>2</sub> bedacht werden wenn der MOC\_KW mit dem MOC\_Methan verglichen wird.

# Stickoxide:

Die Messungen in Anwesenheit von CO, NO und NO<sub>2</sub> zeigen bereits ohne Katalysator ab hohen Temperaturen eine Abnahme der Methankonzentration. Es zeigt sich, dass ab etwa 530 °C Gasphasenreaktionen in Betracht gezogen werden müssen. Dieses Ergebnis ist durchaus interessant, denn es bedeutet, dass die Methanreduzierung selbst ohne Anwesenheit eines Katalysators durch Stickoxide bei hohen Temperaturen > 600 °C realisiert werden könnte. Dabei entstehen jedoch weitere Schadstoffe, da keine Totaloxidation des Methans stattfindet.

Die Temperatur, bei der die Reaktion einsetzt, ist in etwa die höchste Temperatur, die in den katalytischen Umsatzmessungen erreicht wurde. Der Einfluss auf den Umsatz sollte allerdings in diesem Temperaturbereich vernachlässigbar klein sein. Dass allerdings tatsächlich Gasphasenreaktion stattfinden zeigt sich durch die Anwesenheit von Formaldehyd als Reaktionsprodukt bei hohen Temperaturen. Da unter keinen anderen Bedingungen Formaldehyd detektiert wurde, ist es möglich, dass es durch eine Gasphasenreaktion aus unverbranntem Methan und NO<sub>2</sub> bzw. NO hinter dem Katalysator gebildet wird. Eine Entstehung vor oder auf dem Katalysator ist unwahrscheinlich, weil dieser im Temperaturbereich in dem Formaldehyd detektiert wird, höchstwahrscheinlich auch dieses oxidieren würde.

CO wird bereits bei niedrigen Temperaturen < 200 °C vollständig über dem Katalysator oxidiert. Dieses Verhalten konnte auch von *Hurtado et al.* [72] an einem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator festgestellt werden und deckt sich mit der allgemeinen Kenntnis über die deutlich leichtere katalytische Oxidierbarkeit des Kohlenmonoxids im Vergleich zu Methan.

In der ersten Umsatzmessung konnte kein positiver Effekt von NO oder NO2 auf die Aktivität des Katalysators im Vergleich zu deren Abwesenheit beobachtet werden. Hurtado et al. [72] konnten unter Zugabe von 60 Vol.-ppm NO<sub>2</sub> eine Verschiebung der Umsatzkurve zu niedrigeren Temperaturen feststellen, allerdings ohne die Anwesenheit von Wasser. Dieser positive Effekt wurde in dieser Arbeit nur für die an einem zweiten Bohrkern durchgeführte Umsatzmessung vor dem Dauerbetrieb festgestellt. Hier könnte möglicherweise eine leichte Inhomogenität in der Katalysatorbeschichtung die Ursache sein oder eine nicht ganz konstante NO-Konzentration die evtl. während der Messung des zweiten Bohrkerns leicht erhöht gewesen sein könnte. Zur eindeutigen Klärung des Einflusses auf die Umsatzkurve sollte eine dritte Vergleichsmessung durchgeführt werden. Die Ergebnisse aus der Langzeitmessung zeigen jedoch eindeutig einen positiven Effekt von NO und NO<sub>2</sub>, welche in der Lage sind, die Alterung des Katalysators vollständig zu verhindern. Diese Tatsache wurde nach dem bisherigen Kenntnisstand nicht in der öffentlich zugänglichen Literatur beschrieben. Zwar wird ein positiver Einfluss von NO<sub>2</sub> durchaus festgestellt, aber nicht in diesem Ausmaß: Hurtado et al. [72] untersuchten an einem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator den Einfluss verschiedener Gase während der Oxidation von 2,5 Vol.-% Methan in synthetischer Luft. Über einen Zeitraum von 50 h bei 450 °C wurde in Abwesenheit jeglicher Schadgase eine Umsatzabnahme von 7,9 % verzeichnet. Unter Anwesenheit von 60 ppm NO<sub>2</sub> sank der Umsatz nur noch um 6,2 %. Diese Beobachtung liegt weit entfernt von denen in dieser Diplomarbeit gezeigten Effekten, jedoch können weitere Einflüsse wie die Anwesenheit von Pt oder eine andere Partikelgrößenverteilung einen Unterschied hervorrufen.

Aus den Charakterisierungsdaten des Katalysators können leider keine erklärenden Faktoren gewonnen werden; im Gegenteil, die Struktur bleibt bestehen. Einzig die Chemisorptionsmessung zeigt, dass die Dispersion während des Dauerbetriebes abgenommen hat. Dieser Sachverhalt sollte jedoch wie bereits erwähnt durch weitere Charakterisierungsmethoden überprüft werden. Eine geringere Dispersion hätte größere Pd-Partikel zur Folge. Aufgrund der postulierten Struktursensitivität wäre es deshalb denkbar, dass eine gesteigerte Aktivität auftritt. Jedoch ist mit steigender Partikelgröße auch eine Abnahme an zugänglicher katalytisch aktiver Oberfläche verbunden, so dass der positive Effekt einer erhöhten Partikelgröße durch den Verlust an aktiven Zentren überdeckt werden dürfte. Weiterhin könnte dadurch auch nicht erklärt werden, warum der Katalysator unter diesen Bedingungen nicht altert.

Öcal et al. [77] konnten an einem Katalysator aus Palladium auf verschiedenen modifizierten Aluminiumoxiden eine Verbesserung der CH<sub>4</sub>-Oxidation in Anwesenheit von NO feststellen. Trotz der deutlich größeren Mengen NO, die verwendet wurden (2,4 % CH<sub>4</sub>, 6 % O<sub>2</sub> und 2,3 % NO), ist die gegeben Erklärung dennoch in Betracht zu ziehen. Es wird erklärt, dass zum einen durch die dissoziative Adsorption von NO<sub>2</sub> eine schnellere Reoxidation von Pdº-Stellen erfolgen kann, da die Adsorption von NO2 aufgrund eines größeren "sticking-coefficient" wahrscheinlicher ist, als die von O2. Zum anderen kann die Dissoziation von NO2 zu radikalischem Sauerstoff auf der Katalysatoroberfläche stattfinden. Diese Radikale könnten selbst nun die Methanoxidation einleiten.

Es ist denkbar, dass auf diese Weise ein anderer Reaktionsmechanismus zugänglich gemacht wird, der nicht mehr oder weniger durch die beschriebenen Vergiftungserscheinungen während der Methanoxidation beeinflusst wird. Denkbar wäre auch, dass aufgrund des Vorhandenseins von Sauerstoffradikalen auf der Oberfläche des PdO die Bildung von Pd(OH)<sub>2</sub> umgangen wird. Dazu müssten aber große Mengen dieser radikalischen Spezies vorhanden sein, um das im Überschuss vorhandene Methan auf diese Weise zu oxidieren.

In der Reaktivierungsmessung wird der positive Einfluss der Stickoxide bestätigt. Die Reaktivierung scheint jedoch einem Wert entgegen zu streben, der nicht dem zu Beginn beobachteten Umsatz entspricht. Es scheint, als wären aufgetretene Alterungserscheinungen nur zu einem gewissen Grad reversibel bzw. durch Stickoxide aufzuheben. Eine vollständige Reaktivierung von Katalysatoren, die unter Einfluss von Methan und Wasser gealtert wurden, konnte durch Reduktion des Katalysators erreicht werden. Castellazi et al. [41] konnten zeigen, dass durch kurze Reduktion von PdO-Partikeln mit Methan die Aktivität des Katalysators unter mageren Bedingungen wieder vollständig hergestellt werden kann.

#### Einfluss von NO, NO<sub>2</sub>, CO + SO<sub>2</sub>:

Ergebnisse in Anwesenheit von SO<sub>2</sub> zeigen deutlich, wie anfällig Pd-Katalysatoren gegenüber Vergiftungserscheinungen durch Schwefelkomponenten sind. Der hier beobachtete starke Umsatzrückgang in Anwesenheit von SO<sub>2</sub>, wird durch ähnliche Ergebnisse in der Literatur bestätigt [78-80]. Die starke Abnahme der CO-Aufnahmefähigkeit in den Chemisorptionsmessungen nach der Alterung deutet auf eine

Blockierung der Pd-Partikel durch Bildung von Sulfaten hin und ist weniger auf eine Sinterung der Partikel zurückzuführen [72]. Aufgrund dieser Tatsache sind auch die berechneten Partikeldurchmesser aus der Dispersion nicht aussagekräftig. Durch BET-Messungen wurde kein Verlust an spezifischer Oberfläche festgestellt, wodurch die Zugänglichkeit zu Edelmetallpartikeln durch Bildung von Sulfaten mit dem Trägermaterial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht gestört sein dürfte. Leider konnte kein experimenteller Beweis für das Vorhandensein von PdSO<sub>4</sub> erbracht werden.

PdSO<sub>4</sub> konnte jedoch von *Mowery et al.* [47] durch IR-Messungen an einem 6 Gew.-% Pd/y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nachgewiesen werden. Im Röntgendiffraktogramm konnte diese PdSO<sub>4</sub>-Spezies nicht gefunden werden und wird daher nur auf eine Oberflächenschicht zurückgeführt. Dem entgegen stehen Ergebnisse von Colussi et al. [78]. An einem Katalysator mit zwei Gew.-% Palladium auf y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, was dem hier untersuchten relativ nahe kommen dürfte, wurde keine Beleg für die Anwesenheit von Pd(SO)<sub>4</sub> gefunden was durch eine geringere Pd-Beladung erklärt wird. Ein Einfluss von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen auf die Pd-Partikel wurde jedoch durch Pd-CO und dessen IR-Banden bestätigt. Einigkeit in der öffentlich zugänglichen Literatur besteht jedoch darin, dass das Trägermaterial eine entscheidende Rolle spielt. Das hier verwendete Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist aufgrund seiner Azidität in der Lage Sulfate zu bilden. Dadurch wird die Vergiftung der aktiven Zentren verzögert, aber auch ein Sauerstoffaustausch zwischen Trägermaterial und aktiver Spezies verhindert [44]. Eine Bildung von Aluminiumsulfat dürfte auch in diesem Fall eingetreten sein. Diese Sulfate dürften auch der Grund für die in Abbildung 23 d gezeigte starke Zunahme der SO<sub>2</sub> Konzentration ab ca. 400°C während der 2. Messung sein. Der aus dem Dauerversuch mit SO<sub>2</sub> gesättigte Katalysator zeigt mit Beginn der einsetzenden Methankonversion auch eine erhöhte Desorption von SO<sub>2</sub> über das Maß der zugeführten Mengen SO<sub>2</sub> hinaus. Dies kann durch einen Zerfall der Aluminiumsulfate erklärt werden.

Zwar wurde in vielen Veröffentlichungen gezeigt, dass Aluminiumsulfate für gewöhnlich erst bei Temperaturen > 600 °C zerfallen [79], und somit hier nicht in Betracht kommen, jedoch werden die meisten Desorptionsversuche nicht unter Reaktionsbedingungen durchgeführt. Colussi et al. [78] konnten einen Unterschied der SO<sub>2</sub>-Desorptionstemperaturen für unterschiedliche Gasatmosphären feststellen. Es wurde die in situ Bildung von Wasser bzw. die katalytische Aktivierung des Methans dafür verantwortlich gemacht, dass SO<sub>2</sub> bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen von ~ 400 °C von einem vergifteten Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator desorbiert. Somit ist es sehr wahrscheinlich, dass dies im hier betrachteten Fall als Erklärung für die hohe SO2-Konzentration gegeben werden kann.

#### 5.6 In-situ-XAS Experimente

In den durchgeführten in-situ-Experimenten wurde ein besonderer Fokus auf den Oxidationszustand der Edelmetalle gelegt. In keiner der beiden Messungen an der Pd-K-Kante wurde eine scharfe Reduktion des PdO beobachtet, wie es in der Literatur für hohe Temperaturen beschrieben ist [30, 52, 53]. Größtes Problem bei den Messungen war es, eine ausreichend hohe Temperatur im Katalysatorbett zu realisieren. Mit maximal 770 °C am Synchrotron SOLEIL und etwa 750 °C im analogen Versuch am Synchrotron ESRF (Ergebnisse nicht gezeigt) wurde ein eventueller Umschlagpunkt zu metallischem Pd und dadurch zu einem eventuellen Umsatzeinbruch verfehlt. Durch thermogravimetrische Messungen stellten Strobel et al. [52] an Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren fest, dass mit steigendem Platingehalt die thermische Stabilität des PdO abnimmt. Bei vergleichbarem Pt-Pd-Mengenverhältnis, wie dem in dieser Arbeit untersuchten, wurde der Beginn der Reduktion bei etwa 770°C ermittelt. Im Unterschied zu den hier gemachten Versuchen wurde jedoch die Thermogravimetrie in Luft durchgeführt. Es sollte also durch wiederholende Experimente mit etwas höheren Temperaturen ( $\rightarrow$  850 °C) unter Reaktionsbedingungen, die sich immerhin durch externes Wasser von den meist beschriebenen Gasatmosphären unterscheiden, überprüft werden, ob der Katalysator doch noch reduziert wird. Dennoch konnten hilfreiche Schlüsse aus den Messungen gezogen werden. Die partielle Reduktion des PdO zeigte keinen Einfluss auf den Methanumsatz im betrachteten Temperaturbereich bis ca. 770 °C. Es ist also zu erwarten, dass diese leichte Reduktion nicht oder nicht ausschließlich für das Altern des Katalysators während eines 100 h Dauerbetriebes verantwortlich gemacht werden kann. Hinzukommt, dass der unter reinem Methan gealterte Katalysator keine Reduktion des PdO bei ex-situ-XAS-Messungen aufweist. Die Temperaturen während der Umsatzmessungen und während des Dauerbetriebes erreichten max. 550°C und sind somit weit entfernt von einer starken Reduktion des PdO, die nicht einmal bei 770 °C beobachtet werden konnte.

# 6 Fazit und Ausblick

Die in dieser Arbeit gewonnen Beobachtungen und Ergebnisse geben einen aufschlussreichen Einblick in die Sensitivität des Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators gegenüber Gaskomponenten im Reaktionsstrom. Trotz seiner optimierten Zusammensetzung konnte gezeigt werden, dass der Katalysator selbst unter den unvermeidbaren Abgaskomponenten Wasser, CO<sub>2</sub>, Sauerstoff und Stickstoff einen starken Aktivitätsverlust aufweist. Zurückgeführt wurde diese Deaktivierung auf Wasser, sowohl aus dem Abgasstrang selbst, als auch durch die Oxidation von Methan. Dass das aus Methan gebildete Wasser oder die Reaktion selbst einen entscheidenden Einfluss auf die Alterung haben, konnte durch Reaktivierung unter hydrothermalen Bedingungen gezeigt werden. Um diesen Verdacht weiter experimentell zu bestätigen, könnten *in-situ*-DRIFTS oder Raman Messungen durchgeführten werden, die Aufschluss über adsorbierte OH-Spezies und weitere Phasen geben könnten.

Durch die Anwesenheit von SO<sub>2</sub>, welches je nach Güte oder Herkunft des verwendeten Erdgases zum Betrieb eines Gasmotors im Abgasstrang enthalten sein kann, wurde der Katalysator massiv vergiftet und der Methanumsatz erheblich minimiert. Der Katalysator ist innerhalb kurzer Zeit nicht mehr in der Lage Methan aus dem Abgas zu entfernen und somit ungeeignet für einen Dauereinsatz unter solchen Bedingungen. Die Art der Vergiftung wird auf eine Blockierung der aktiven Edelmetallzentren zurückgeführt und sollte in Zukunft beispielsweise durch Infrarotspektroskopie eindeutig identifiziert werden. Die Reversibilität der Schwefelvergiftungen könnte durch geeignete Versuche, wie hohe Temperaturen oder reduzierende Bedingungen überprüft werden.

Eine sehr interessante Beobachtung wurde bezüglich des Einflusses von Stickoxiden in dieser Arbeit gemacht. Geringe Mengen von NO und NO<sub>2</sub> (nur ca. 5 % der Methankonzentration) sorgen dafür, dass der Katalysator kaum über einen längeren Zeitraum kaum an Aktivität verliert. Dieses Ergebnis ist nach bisherigem Kenntnisstand in der Literatur so noch nicht beobachtet worden und könnte auf eine beschleunigte Reoxidation des Pd oder die Bildung hochreaktiver Sauerstoffradikale zurückgeführt werden. Isotopenmarkierte Versuche oder Variationen der einzelnen Stickoxidkonzentrationen könnten hier eine Möglichkeit bieten, den Mechanismus dieses Effekts besser zu verstehen und so allgemein zu einer Reaktivierungsstrategie von Pdbasierten Methanoxidationskatalysatoren zu gelangen.

Der Einfluss von geringen Mengen anderer Kohlenwasserstoffe und von CO<sub>2</sub> konnte nicht abschließend geklärt werden. Hier sollten einige Wiederholungsmessungen zur Klärung der Unstimmigkeiten bezüglich positivem Effekt von CO<sub>2</sub> oder negativem Einfluss kleiner Mengen langkettigerer Kohlenwasserstoffe durchgeführt werden.

Die gewonnen Erkenntnisse bilden eine wichtige Grundlage für eventuelle Reaktivierungsmöglichkeiten des Katalysators. Zum einen konnte gezeigt werden, dass durch lange Phasen in Abwesenheit von Methan die Aktivität des Katalysators gesteigert werden kann. Möglicherweise kann dieser Effekt noch weiter genutzt werden, wenn auch das Wasser für längere Zeit entfernt wird, d.h. ein Spülen des Katalysators in reiner Luft angewandt wird. Zum Anderen sind Stickoxide in der Lage den Aktivitätsverlust eines Katalysators zu minimieren bzw. umzukehren. Es ist auch denkbar, dass eine reduktive Behandlung die Aktivität des gealterten Katalysators steigert. Positive Untersuchungen dahingehend wurden bereits für verschiedene Pd-basierende Katalysatoren in der Literatur beschrieben [41, 81, 82]. Durchgeführt werden können diese Versuche an bereits vorhandenen, gealterten Bohrkernen, die durch CO-Chemisorption charakterisiert wurden. Hier wurden die Katalysatoren bereits durch eine reduktive Vorbehandlung mit Wasserstoff vollständig reduziert. Die Proben sind darüber hinaus durch Umsatzmessungen charakterisiert und können so leicht auf eine Reaktivierung überprüft werden.

Um den Einfluss der Gase noch besser verstehen zu können, sollten in Zukunft verstärkt *in-situ-*Messungen in den jeweiligen Gasatmosphären gemacht werden. Durch die Kombination von XAS, XRD, IR- und Raman-Spektroskopie könnten so beispielsweise sowohl Oberflächenphänomene, als auch Veränderungen des Oxidationszustandes mit katalytischen Daten gekoppelt werden.

Die in dieser Diplomarbeit gewonnen Ergebnisse verdeutlichen, wie viele Hürden für einen dauerhaften Einsatz von Pd-Pt-Katalysatoren im realen Betrieb zu überwinden sind und wie anfällig diese gegenüber Alterungen sind. Gleichzeitig konnte aber auch gezeigt werden, dass es Möglichkeiten gibt, die Katalysatoralterung unter Umständen zu verlangsamen oder gar ganz aufzuheben.

# 7 Literaturverzeichnis

- 1.International Energy Agency. Key World Energy Statistics. 2012 [access:<br/>29. August 2013]; Available from:<br/>http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/kwes.pdf.
- 2. International Energy Agency. *Natural Gas Information*. 2011, Paris. ISBN: 978-92-64-10265-1
- 3. Deutschmann, O. and J.-D. Grunwaldt, *Abgasnachbehandlung in mobilen Systemen: Stand der Technik, Herausforderungen und Perspektiven.* Chemie Ingenieur Technik, 2013. **85**(5): p. 595-617.
- 4. Merker, G.P., C. Schwarz, and R. Teichmann, *Grundlagen Verbrennungsmotoren* 6. ed. 2012, Weinheim: Vieweg + Teubner Verlag.
- Verordnung (EG) Nr. 443/2009 des europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Festsetzung von Emissionsnormen für neue Personenkraftwagen im Rahmen des Gesamtkonzepts der Gemeinschaft zur Verringerung der CO<sub>2</sub>-Emissionen von Personenkraftwagen und leichten Nutzfahrzeugen, 2009.
- 6. Riedel, E. and H.-J. Meyer, *Anorganische Chemie*. 11 ed. 2013, Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH.
- 7. Umweltbundesamt. *Abgasgrenzwerte für LKW und Busse*. [access: 25. August 2013] Available from: http://www.umweltbundesamt-daten-zur-umwelt.de/umweltdaten/public/theme.do?nodeldent=2363.
- 8. Huheey, J.E., E.A. Keiter, and R.L. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität.* 3. ed. 2003, Berlin: Walter de Gruyter & Co.KG.
- 9. Jacobson, M.Z., *Air Pollution and Global Warming*. 2. ed. 2012, New York: Cambridge University Press.
- 10. Baerns, M., et al., *Technische Chemie*. 1. ed. 2006, Weinheim: Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KgaA.
- 11. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Energierohstoffe 2009 Reserven, Ressourcen, Verfügbarkeit. 2009, Hannover. ISBN: 978-3-9813373-1-0
- 12. Specht, M., et al., Speicherung von Bioenergie und erneuerbarem Strom im Erdgasnetz, in Jahrestagung des ForschungsVerbunds Erneuerbare Energien in Kooperation mit der Agentur für Erneuerbare Energien2009: Berlin.
- 13. European Environmen Agency. *Atmospheric concentration of Methane* [access: 12. August 2013] Available from: http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/atmospheric-concentration-of-ch4-ppb-1#tab-european-data.
- 14. Mollenhauer, K. and H. Tschöke, *Handbuch Dieselmotoren*. 2007: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- 15. Warnatz, J., U. Maas, and R.W. Dibble, Verbrennung: Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung. 3. ed. 2001, Berlin Heidelberg: Springer.
- 16. Gruden, D., *Umweltschutz in der Automobilindustrie: Motor, Kraftstoffe, Recycling.* 1. ed. 2008, Wiesbaden: Vieweg + Teubner.

- 17. Gelin, P. and M. Primet, *Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review.* Applied Catalysis B-Environmental, 2002. **39**(1): p. 1-37.
- Choudhary, T.V., S. Banerjee, and V.R. Choudhary, *Catalysts for combustion of methane and lower alkanes.* Applied Catalysis a-General, 2002. 234(1-2): p. 1-23.
- 19. Qiao, D.S., et al., Effect of water vapor on the CO and  $CH_4$  catalytic oxidation over  $CeO_2$ - $MO_x$  (M=Cu, Mn, Fe, Co, and Ni) mixed oxide. Journal of Rare Earths, 2010. **28**(5): p. 742-746.
- 20. Huang, L., et al., *Promotional effect of*  $CeO_2$  and  $Y_2O_3$  on  $CuO/ZrO_2$  catalysts for methane combustion. Journal of Rare Earths, 2012. **30**(2): p. 123-127.
- 21. Choudhary, V.R., B.S. Uphade, and S.G. Pataskar, Low temperature complete combustion of dilute methane over Mn-doped ZrO<sub>2</sub> catalysts: factors influencing the reactivity of lattice oxygen and methane combustion activity of the catalyst. Applied Catalysis A: General, 2002. **227**(1): p. 29-41.
- 22. Li, W.B., Y. Lin, and Y. Zhang, *Promoting effect of water vapor on catalytic oxidation of methane over cobalt/manganese mixed oxides.* Catalysis Today, 2003. **83**(1-4): p. 239-245.
- 23. Auer, R., et al., *Catalytic combustion of methane in the presence of organic and inorganic compounds over La*<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>CoO<sub>3</sub> catalyst. Applied Catalysis B-Environmental, 2002. **39**(4): p. 311-318.
- 24. Zhang, Y.G., et al., *Catalytic performance of MnO<sub>x</sub>-NiO composite oxide in lean methane combustion at low temperature.* Applied Catalysis B-Environmental, 2013. **129**: p. 172-181.
- 25. Tanasoi, S., et al., *Transition metal-containing mixed oxides catalysts derived from LDH precursors for short-chain hydrocarbons oxidation.* Applied Catalysis A: General, 2011. **395**(1–2): p. 78-86.
- 26. Gluhoi, A.C. and B.E. Nieutwenhuys, *Catalytic oxidation of saturated hydrocarbons on multicomponent Au/Al*<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *catalysts Effect of various promoters.* Catalysis Today, 2007. **119**(1-4): p. 305-310.
- 27. Ciuparu, D., et al., *Catalytic combustion of methane over palladium-based catalysts.* Catalysis Reviews-Science and Engineering, 2002. **44**(4): p. 593-649.
- 28. Centi, G., Supported palladium catalysts in environmental catalytic technologies for gaseous emissions. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, 2001. **173**(1-2): p. 287-312.
- 29. Farrauto, R.J., et al., *Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane.* Applied Catalysis A: General, 1992. **81**(2): p. 227-237.
- 30. Grunwaldt, J.D., N. van Vegten, and A. Baiker, *Insight into the structure of supported palladium catalysts during the total oxidation of methane.* Chemical Communications, 2007(44): p. 4635-4637.
- 31. Datye, A.K., et al., *Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd <-> PdO transformation on alumina supports.* Applied Catalysis a-General, 2000. **198**(1-2): p. 179-196.
- 32. Farrauto, R.J., et al., *Thermal decomposition and reformation of PdO catalysts; support effects.* Applied Catalysis B-Environmental, 1995. **6**(3): p. 263-270.

- 33. Colussi, S., et al., The effect of  $CeO_2$  on the dynamics of Pd-PdO transformation over  $Pd/Al_2O_3$  combustion catalysts. Catalysis Communications, 2007. **8**(8): p. 1263-1266.
- 34. Ciuparu, D. and L. Pfefferle, *Methane combustion activity of supported palladium catalysts after partial reduction.* Applied Catalysis a-General, 2001. **218**(1-2): p. 197-209.
- Müller, C.A., et al., Combustion of methane over palladium/zirconia: effect of Pd-particle size and role of lattice oxygen. Catalysis Today, 1999. 47(1-4): p. 245-252.
- 36. Burch, R. and F.J. Urbano, *Investigation of the active state of supported palladium catalysts in the combustion of methane.* Applied Catalysis a-General, 1995. **124**(1): p. 121-138.
- 37. Ciuparu, D., E. Altman, and L. Pfefferle, *Contributions of Lattice Oxygen in Methane Combustion over PdO-Based Catalysts.* Journal of Catalysis, 2001. **203**(1): p. 64-74.
- 38. Au-Yeung, J., et al., *Isotopic Studies of Methane Oxidation Pathways on PdO Catalysts.* Journal of Catalysis, 1999. **188**(1): p. 132-139.
- 39. Mars, P. and D.W. van Krevelen, *Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts.* Chemical Engineering Science, 1954. **3**, **Supplement 1**(0): p. 41-59.
- Stakheev, A.Y., et al., Particle Size Effect on CH<sub>4</sub> Oxidation Over Noble Metals: Comparison of Pt and Pd Catalysts. Topics in Catalysis, 2013.
  56(1-8): p. 306-310.
- 41. Castellazzi, P., et al., Role of Pd loading and dispersion on redox behaviour and  $CH_4$  combustion activity of  $Al_2O_3$  supported catalysts. Catalysis Today, 2010. **155**(1-2): p. 18-26.
- 42. Cullis, C.F., T.G. Nevell, and D.L. Trimm, *Role of the catalyst support in the oxidation of methane over palladium.* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1972. **68**(0): p. 1406-1412.
- Ciuparu, D., E. Perkins, and L. Pfefferle, *In situ DR-FTIR investigation of surface hydroxyls on γ-Al*<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported PdO catalysts during methane combustion. Applied Catalysis A: General, 2004. **263**(2): p. 145-153.
- 44. Schwartz, W.R., D. Ciuparu, and L.D. Pfefferle, *Combustion of Methane* over Palladium-Based Catalysts: Catalytic Deactivation and Role of the Support. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(15): p. 8587-8593.
- 45. Escandon, L.S., et al., *Effect of hydrothermal ageing on the performance of Ce-promoted PdO/ZrO<sub>2</sub> for methane combustion.* Catalysis Communications, 2008. **9**(13): p. 2291-2296.
- 46. Lampert, J.K., M.S. Kazi, and R.J. Farrauto, *Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles.* Applied Catalysis B: Environmental, 1997. **14**(3–4): p. 211-223.
- Mowery, D.L., et al., Deactivation of PdO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxidation catalyst in leanburn natural gas engine exhaust: aged catalyst characterization and studies of poisoning by H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub>. Applied Catalysis B-Environmental, 1999. **21**(3): p. 157-169.
- 48. Yu, T.C. and H. Shaw, *The effect of sulfur poisoning on methane oxidation over palladium supported on gamma-alumina catalysts.* Applied Catalysis B-Environmental, 1998. **18**(1-2): p. 105-114.

- Cargnello, M., et al., *Exceptional Activity for Methane Combustion over Modular Pd@CeO<sub>2</sub> Subunits on Functionalized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Science, 2012.
  **337**(6095): p. 713-717.
- 50. Lapisardi, G., et al., Superior catalytic behaviour of Pt-doped Pd catalysts in the complete oxidation of methane at low temperature. Catalysis Today, 2006. **117**(4): p. 564-568.
- 51. Narui, K., et al., Effects of addition of Pt to PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst on catalytic activity for methane combustion and TEM observations of supported particles. Applied Catalysis a-General, 1999. **179**(1-2): p. 165-173.
- 52. Strobel, R., et al., *Flame-made alumina supported Pd-Pt nanoparticles: Structural properties and catalytic behavior in methane combustion.* Catalysis Letters, 2005. **104**(1-2): p. 9-16.
- 53. Ersson, A., et al., *Catalytic combustion of methane over bimetallic catalysts a comparison between a novel annular reactor and a high-pressure reactor.* Catalysis Today, 2003. **83**(1-4): p. 265-277.
- 54. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers.* Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
- 55. Ertl, G., et al., *Handbook of heterogeneous catalysis*. 2. ed. 2008: Wiley VCH-Verlag GmbH.
- 56. Chorkendorff, I. and J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of modern catalysis and kinetics.* 2. ed. 2007, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- 57. Anderson, J.A. and M.F. Garcia, *Supported metals in catalysis*. Vol. 5. 2005: Imperial College Press London.
- 58. Yoshida, H., et al., *Support effect on methane combustion over palladium catalysts.* Applied Catalysis B-Environmental, 2007. **71**(1-2): p. 70-79.
- 59. Gao, D.N., et al., *Catalytic activity of Pd/Al*<sub>2</sub>O<sub>3</sub> toward the combustion of *methane*. Catalysis Communications, 2008. **9**(15): p. 2583-2587.
- Fan, X., et al., Effects of Ce on catalytic combustion of methane over Pd-Pt/Al2O3 catalyst. Journal of Environmental Sciences-China, 2012. 24(3): p. 507-511.
- 61. Niemantsverdriet, J.W., *Spectroscopy in catalysis*. 3. ed. 2007, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- 62. Grunwaldt, J.-D., et al., X-ray absorption spectroscopy under reaction conditions: suitability of different reaction cells for combined catalyst characterization and time-resolved studies. Physical Chemistry Chemical Physics, 2004. **6**(11): p. 3037-3047.
- 63. Bauer, M. and H. Bertagnolli, *X-ray absorption spectroscopy the method and its applications.* Bunsen-Magazin, 2007. **6/2007**: p. 216 231.
- 64. Grunwaldt, J.-D. and B. Clausen, *Combining XRD and EXAFS with on-Line Catalytic Studies for in situ Characterization of Catalysts.* Topics in Catalysis, 2002. **18**(1-2): p. 37-43.
- 65. Ravel, B. and M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. Journal of Synchrotron Radiation, 2005. **12**(4): p. 537-541.
- 66. Abbasi, R., et al., *Kinetics of methane combustion over Pt and Pt–Pd catalysts.* Chemical Engineering Research and Design, 2012. **90**(11): p. 1930-1942.

- 67. van Giezen, J.C., et al., *The effect of water on the activity of supported palladium catalysts in the catalytic combustion of methane.* Catalysis Today, 1999. **47**(1–4): p. 287-293.
- 68. Fujimoto, K., et al., *Structure and reactivity of PdO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, catalysts for methane oxidation at low temperatures.* Journal of Catalysis, 1998. **179**(2): p. 431-442.
- 69. Groppi, G., et al., *High-temperature combustion of CH*<sub>4</sub> over PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: *kinetic measurements in a structured annular reactor.* Chemical Engineering Science, 2001. **56**(3): p. 831-839.
- 70. Ahlström-Silversand, A.F. and C.U.I. Odenbrand, *Combustion of methane over a Pd-Al*<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> *catalyst, catalyst activity and stability.* Applied Catalysis A: General, 1997. **153**(1–2): p. 157-175.
- 71. Burch, R., F.J. Urbano, and P.K. Loader, *Methane combustion over palladium catalysts: The effect of carbon dioxide and water on activity.* Applied Catalysis A: General, 1995. **123**(1): p. 173-184.
- 72. Hurtado, P., et al., *Combustion of methane over palladium catalyst in the presence of inorganic compounds: inhibition and deactivation phenomena.* Applied Catalysis B-Environmental, 2004. **47**(2): p. 85-93.
- 73. Roth, D., et al., *Catalytic behaviour of Cl-free and Cl-containing Pd/Al*<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *catalysts in the total oxidation of methane at low temperature.* Applied Catalysis a-General, 2000. **203**(1): p. 37-45.
- 74. Tao, F., et al., *Reaction-Driven Restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd Core-Shell Nanoparticles.* Science, 2008. **322**(5903): p. 932-934.
- 75. Eriksson, S., M. Boutonnet, and S. Jaras, *Catalytic combustion of methane in steam and carbon dioxide-diluted reaction mixtures.* Applied Catalysis a-General, 2006. **312**: p. 95-101.
- Burch, R., D.J. Crittle, and M.J. Hayes, *C–H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogeneous catalysts.* Catalysis Today, 1999. 47(1–4): p. 229-234.
- 77. Öcal, M., et al., Steady-state isotopic transient kinetic analysis on Pdsupported hexaaluminates used for methane combustion in the presence and absence of NO. Catalysis Today, 2000. **59**(1–2): p. 205-217.
- 78. Colussi, S., et al., Study of sulfur poisoning on  $Pd/Al_2O_3$  and  $Pd/CeO_2/Al_2O_3$  methane combustion catalysts. Catalysis Today, 2010. **155**(1–2): p. 59-65.
- Zi, X., et al., The durability of alumina supported Pd catalysts for the combustion of methane in the presence of SO<sub>2</sub>. Catalysis Today, 2011. 175(1): p. 223-230.
- 80. Ordonez, S., et al., *Methane catalytic combustion over Pd/Al*<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *in presence of sulphur dioxide: development of a deactivation model.* Applied Catalysis a-General, 2004. **259**(1): p. 41-48.
- 81. Arosio, F., et al., *Regeneration of S-poisoned Pd/Al*<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *catalysts for the combustion of methane.* Catalysis Today, 2006. **117**(4): p. 569-576.
- Bounechada, D., et al., Effect of periodic lean/rich switch on methane conversion over a Ce-Zr promoted Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the exhausts of natural gas vehicles. Applied Catalysis B-Environmental, 2012. 119: p. 91-99.