

"Reaktionstechnische Untersuchungen von mittels überkritischer Reaktivabscheidung (SFRD) für die selektive Oxidation von Kohlenmonoxid (PROX) hergestellten Katalysatoren"

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und
Verfahrenstechnik des
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Sebastian Lang

aus Karlsruhe

Referent: Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Michael Türk
Tag der mündlichen Prüfung: 12.3.2018

Danksagung

Der wesentliche Teil der vorliegenden Arbeit entstand in der Zeit von 2007 bis 2011 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für chemische Verfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

Zuvorderst möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki bedanken für die Projektkonzeption und die Gelegenheit diese Arbeit am Institut für chemische Verfahrenstechnik durchführen zu können.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Michael Türk vom Institut für technische Thermodynamik des KIT möchte ich für die Übernahme des Koreferats danken. Außerdem gilt ihm mein Dank für die wertvollen Ratschläge und Beiträge aus seiner Gruppe zum Thema SFRD.

Meine besonders herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. Hans-Günther Lintz für die Durchsicht des Manuskriptes.

Des weiteren gilt mein Dank Frau Marlene Crone für ihren Rat und Sachverstand bei der Durchführung der SFRD-Präparationen.

Grundlegend wichtige Beiträge und Erkenntnisse konnten auch Herr Santiago Onel und Frau Julia Thümmel zur vorliegenden Arbeit im Rahmen ihrer Diplomarbeiten beitragen.

Auch Herr Lukas Metzger und Herr Andreas Müller konnten im Rahmen ihrer Studienarbeiten wichtige Teile zum Gelingen dieser Arbeit beitragen.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei allen Kollegen und Freunden bedanken, die mich in dieser Zeit am Institut begleitet haben. Danke.

Inhaltsverzeichnis	Referent: Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki I
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Michael Türk	 I
1. Einleitung	 1
1.1. Hintergrund	 1
1.2. Das PROX-Verfahren	 6
1.3. Zielsetzung	 7
2. Grundlagen	 9
2.1. Keramische Schwämme	 9
2.2. Katalysatoren für PROX	 9
2.3. Herstellungsmethoden für PROX-Katalysatoren	 10
2.4. Das SFRD-Verfahren	 12
2.5. Die Eigenschaften von PROX-Katalysatoren	 14
2.5.1. Die Eigenschaften von CeO ₂	 15
2.5.2. CuO/CeO ₂ -Katalysatoren	 17
2.5.3. Pt/CeO ₂ -Katalysatoren	 19
2.5.4. Au/CeO ₂ -Katalysatoren	 20
3. Experimentelles und Methoden	 21
3.1. Katalysatorpräparation	 21
3.1.1. Präparation der Substrate	 21
3.1.2. Präparation durch Reaktivabscheidung aus überkritischem Fluid (SFRD)		22
3.1.3. Naßchemische Präparation von CuO/CeO ₂ Katalysatoren	 28
3.2. Reaktionstechnische Untersuchungen	 29
3.3. N ₂ -Adsorption	 37
3.4. Quecksilberporosimetrie	 37
3.5. Bestimmung der Adsorptionsplätze mittels temperaturprogrammierter Desorption (TPD)	 38
3.6. Bestimmung der Kupferoberfläche	 39

3.7.	Elektronenmikroskopie.....	41
3.7.1.	REM und EDX	41
3.7.2.	TEM und EDX.....	42
3.7.3.	STEM-HAADF.....	43
3.8.	Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)	45
4.	Ergebnisse I: Charakterisierung physikalischer und chemischer Eigenschaften	47
4.1.	Ergebnisse der N ₂ -Adsorption	47
4.2.	Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie	51
4.3.	Ergebnisse der temperaturprogrammierten Desorption (TPD).....	52
4.4.	Ergebnisse der Bestimmung der Kupferoberfläche	56
4.5.	Ergebnisse der Analyse mit REM und EDX	58
4.6.	Ergebnisse der Analyse mit TEM und EDX.....	61
4.7.	Ergebnisse der Analyse mit STEM-HAADF	64
4.8.	Diskussion Elektronenmikroskopie	67
4.9.	Ergebnisse der TPR-Analyse.....	68
5.	Ergebnisse II: Reaktionstechnische Untersuchungen	72
5.1.	Pt/CeO ₂	72
5.2.	Au/CeO ₂	74
5.3.	Pt-CuO/CeO ₂	75
5.3.1.	Einfluss des Platinanteils	76
5.3.2.	Einfluss des Kupferanteils	77
5.3.3.	Variation der Eingangskonzentrationen.....	80
5.3.4.	Zusatz von CO ₂ und H ₂ O.....	82
5.3.5.	Standzeitverhalten.....	85
5.3.6.	Vergleich mit nasschemischer Präparation.....	86
5.3.7.	Literaturvergleich	87
6.	Ergebnisse III: Modellierung der Reaktionskinetik.....	90

6.1.	Stand der Literatur	90
6.2.	Anpassung unter PROX-Bedingungen	91
6.2.1.	Reaktormodell.....	94
6.2.2.	Parameteranpassung	94
6.2.3.	Evolution der Modelle	97
7.	Zusammenfassung und Ausblick	105
8.	Summary and Outlook.....	109
9.	Literaturverzeichnis	112
10.	Abkürzungsverzeichnis.....	123
11.	Symbolverzeichnis	124
Anhang.....	126
A	Abschätzungen zu Stoff- und Wärmetransport.....	126
A.1	Berechnung der Bodensteinzahl	126
A.2	Abschätzung zum äußeren Stofftransport.....	131
A.3	Abschätzung zum inneren Stofftransport	134
B	Einfluss der In-Situ-Reduktion	137
C	Katalysatordaten	137
D	Einfluss von Pt auf SFRD-Präparation	140
E	Ergebnisse der Modellierung.....	141
F	Stoffeigenschaften Ceria-Sol.....	144
G	Matlab-Code	146
G.1	Hauptprogrammteil "Mainz.m".....	146

1. Einleitung

1.1. Hintergrund

Die Brennstoffzelle ist eine effiziente Technik zur Stromerzeugung. Sie ist in der Lage aus der Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff elektrische Energie zu gewinnen. Das Produkt dieser Reaktion ist Wasser. Dabei gilt die Brennstoffzelle als eine besonders elegante oder direkte Form der Stromerzeugung, da Wirkungsgradeinbußen durch Umwandlung in mechanische Energieformen vermieden werden.

Das Funktionsprinzip einer Wasserstoff-Brennstoffzelle entspricht dem einer galvanischen Zelle, also einer Batterie. Dabei läuft stets eine Redoxreaktion an zwei räumlich getrennten Elektroden ab, wobei die Oxidation der Anode und die Reduktion an der Kathode abläuft. Durch die Trennung der elektrochemischen Potentiale der Teilreaktionen wird eine Spannung erzeugt die einen Stromfluss zwischen den Elektroden erzwingt. Im Gegensatz zu einer Batterie wo Reaktanden als Feststoff oder Flüssigkeit in einem geschlossenen System vorliegen, werden im Falle einer Brennstoffzelle die Reaktanden kontinuierlich als Gas zugeführt.

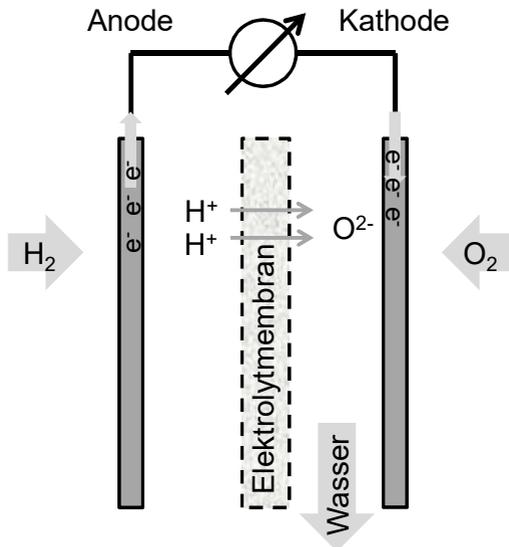
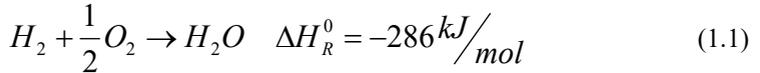


Abbildung 1-1 Funktionsprinzip einer Wasserstoffbrennstoffzelle

Die Bruttogleichung der Reaktion lautet:



Die verschiedenen Bauformen von Brennstoffzellen unterscheiden sich vor allem anhand der eingesetzten Elektrolyte und der daraus resultierenden unterschiedlichen Betriebstemperaturen. Man unterscheidet Hoch- und Niedertemperaturbrennstoffzellen. Zu den Niedertemperaturbrennstoffzellen zählen:

- die alkalische Brennstoffzelle (AFC)
- die phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC)
- die Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle (PEMFC).

Im Fall der AFC dient wässrige KOH-Lösung als Elektrolyt wodurch die Betriebstemperatur auf $T \leq 100 \text{ °C}$ begrenzt ist. Die PAFC haben eine Betriebstemperatur zwischen 160 °C und 200 °C . Im Falle der PEMFC beträgt der Betriebstemperaturbereich $60 \text{ °C} \leq T \leq 120 \text{ °C}$, da die perfluorierte Polymermembran im Betrieb feucht gehalten werden muss [1].

Zu den Hochtemperaturbrennstoffzellen zählen:

- die Schmelzkarbonatbrennstoffzelle (Molten Carbonate Fuel Cell MCFC)
- die oxidkeramische Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell SOFC)

Diese weisen einen Arbeitsbereich von 500 °C bis 1000 °C auf.

Generell gilt: je höher die Betriebstemperatur ist, desto toleranter ist die Brennstoffzelle gegenüber möglichen Verunreinigungen des Wasserstoffs. Gleichzeitig bedeuten höhere Temperaturen aber auch höhere Anforderungen an das Material und eine reduzierte Lebensdauer.

Zusätzlich zur Betriebstemperatur lassen sich Brennstoffzellen anhand ihres Einsatzzweckes unterscheiden. Dabei wird zwischen mobilen und stationären/ortsfesten Anwendungen der Brennstoffzellen unterschieden. Mobile Anwendungen gliedern sich wiederum in solche für Transportanwendungen als primäre Antriebsenergiequelle und solche für sogenannte portable Anwendungen, die den Bereich von Anwenderelektronik bis hin zu Hilfsstromaggregaten (APUs) abdecken. Dabei stellt der Bereich der portablen Anwendungen den mit Abstand größten Markt für Brennstoffzellen dar [2].

Besonders hervorzuheben ist jedoch die stationäre Anwendung der Brennstoffzellen als Möglichkeit zur dezentralen Energieversorgung. Diesem Markt sagt der Branchenanalyst *Fuel Cell Today* sehr gute Wachstumschancen voraus (s. auch Abbildung 1-2).

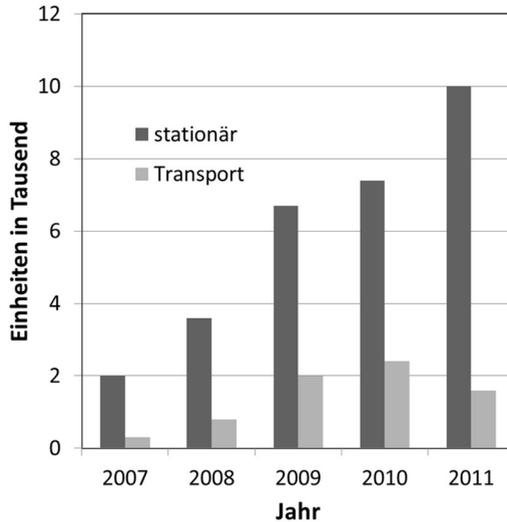


Abbildung 1-2 Verkaufte Brennstoffzellen nach Jahr und Anwendungsgebiet ohne Darstellung des dominierenden Bereichs portabler Anwendungen. [2]

Brennstoffzellen können rein zur Stromerzeugung eingesetzt werden oder in Form sogenannter Mikro-Kraft-Wärme-Kopplungsanlage (μ KWK) mit hohem energetischen Gesamtwirkungsgrad von bis zu 90 % [3]. Die PEMFC besitzt gegenüber den anderen Brennstoffzellentypen viele Vorteile [4]:

- Lageunabhängigkeit: Neigung und Beschleunigungskräfte in mobilen Anwendungen beeinflussen den Elektrolyten nicht
- Kurze Startphase: Die Betriebstemperatur ist schnell erreicht
- Schnelle Ansprechzeit bei Lastwechsel
- Höchste Stromdichte im Vergleich mit anderen Brennstoffzellentypen
- Kein Einsatz korrosiver oder toxischer Medien

Aus diesen Gründen kommen fast ausschließlich PEMFCs im stationären Betrieb zum Einsatz. So beträgt etwa der Anteil der PEMFC an der Gesamtzahl der 2010 verkauften Brennstoffzellen >95% [5].

Als entscheidender Nachteil der PEMFC gilt die hohe Anforderung an die Reinheit des Einsatzgases. Dies betrifft insbesondere den Gehalt an Kohlenstoffmonoxid (CO).

Der Wasserstoff zum Einsatz in der Brennstoffzelle kann prinzipiell aus allen Kohlenwasserstoffen erzeugt werden, wobei die notwendigen Verfahren sich abhängig vom Brennstoffzellentyp unterscheiden. Abbildung 1-3 bietet hierzu einen Überblick. Dabei sind unterschiedliche Formen der Biomasse, die im Rahmen eines sogenannten Waste-to-Energy-Kreislaufes als Energiequelle erschließbar sind, sowie auch fossile Kohlenwasserstoffquellen denkbar.

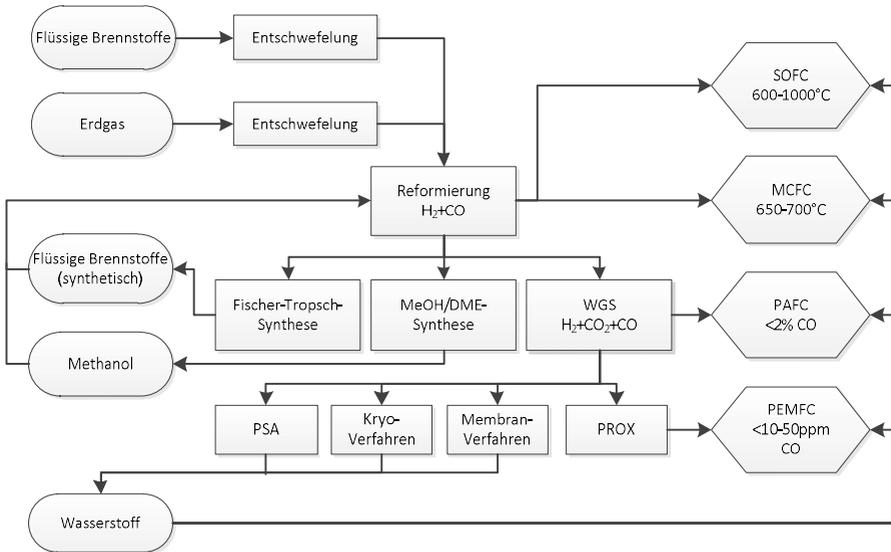


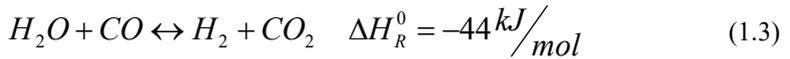
Abbildung 1-3 Verfahrenszusammenhänge in der Wasserstoffwirtschaft (nach [6])

Im einfachsten Fall ist Methan in Form von Erdgas einsetzbar. Hierzu muss das Methan zunächst entschwefelt werden, was zum Beispiel mit adsorptiven Verfahren gelingen kann [7]. Anschließend erfolgt eine Dampfreformierung nach Gl. (1.2). Dabei kommen Temperaturen von 800 - 900 °C zum Einsatz [8]. Als Katalysator wird hochdisperses Nickel auf keramischen Trägern verwendet. Auch CeO₂ ist als Katalysator geeignet.



Alternativ kann auch eine autotherme Reformierung (beispielsweise von Ethanol [9]) oder die Direktoxidation von Methan durchgeführt werden. Daran schließt sich eine

Wassergasshiftreaktion (Gleichung (1.3)) an. In diesem Schritt wird der Kohlenmonoxidgehalt reduziert und zusätzlicher Wasserstoff generiert.



Diese reversible Reaktion ist leicht exotherm, weswegen niedrige Gleichgewichtskonzentrationen an CO nach dem Prinzip von LeChatelier nur bei niedrigen Temperaturen erreicht werden können. Gleichzeitig sinkt aber auch die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur. Um nun mit vertretbar kurzer Verweilzeit zu geringen Konzentrationen zu kommen, wird der Wassergas-Shift-Prozess zweistufig ausgestaltet. Die Hochtemperatur(HT)-WGS-Stufe wird auf FeCr-Katalysatoren durchgeführt und ergibt einen CO-Anteil am Austritt von etwa 2%. Die Austrittstemperatur beträgt etwa 350 °C. Die zweite Stufe (LT-WGS-Stufe) wird bei Temperaturen von 180-200 °C und mit Cu-Zn-Al-Katalysatoren betrieben. Der Anteil an CO am Austritt variiert zwischen 2 % und < 0,5 % [7]. In Abbildung 1-4 ist die Konzentration von CO im thermodynamischen Gleichgewicht dargestellt. Rein thermodynamisch ist also selbst bei idealen Bedingungen und $T \approx 200 \text{ °C}$ eine Grenze von 100 ppm nicht unterschreitbar.

Beim Einsatz des Gases in einer PEMFC gilt es nun zu vermeiden, dass das verbliebene CO an der Pt-Anode der Brennstoffzelle chemisorbiert und diese somit deaktiviert. Dies macht einen zusätzlichen Verfahrensschritt nötig. CO lässt sich einerseits mit physikalischen Verfahren vom Wasserstoff trennen (s. Abbildung 1-3). Andererseits bietet sich gerade bei Anwendung in kleinem Maßstab die Möglichkeit CO durch eine chemische Umwandlung zu entfernen. Ein solches Verfahren ist das PROX-Verfahren.

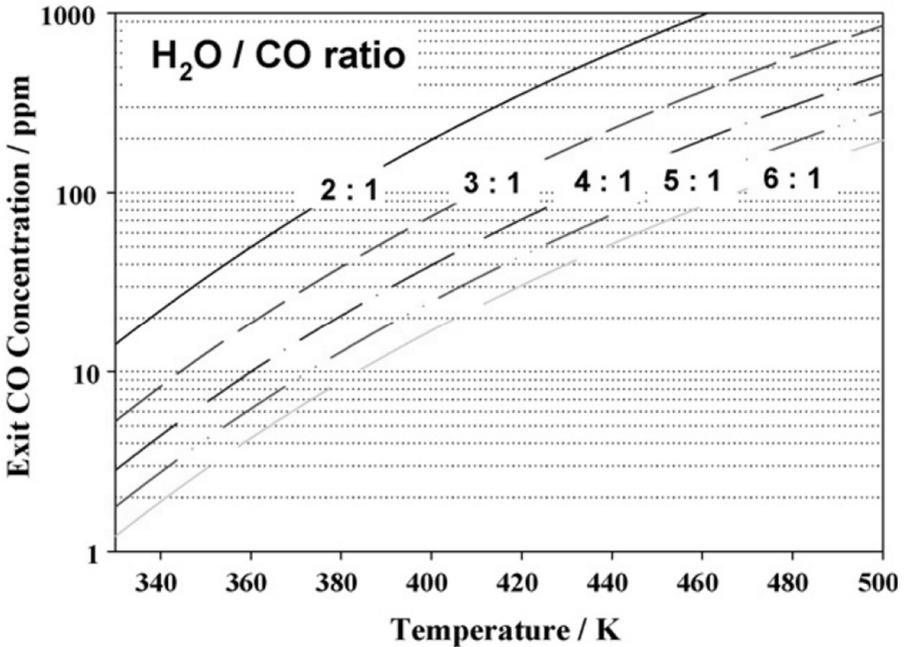


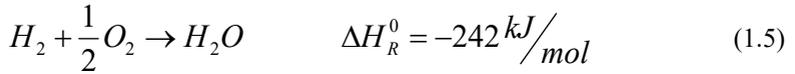
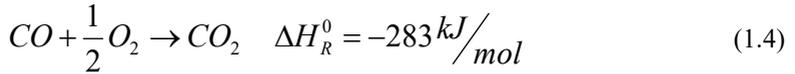
Abbildung 1-4 Molare Gleichgewichtskonzentration von CO bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Eintrittsverhältnissen an einer Wassergas-Shift-Stufe [10]

1.2. Das PROX-Verfahren

Die präferentielle Oxidation von CO bei Anwesenheit von H₂ (PROX) als Aufreinigungsschritt vor der Brennstoffzelle wurde das erste Mal 1993 von Oh und Sinkevitch [11] vorgestellt. Jedoch wurde das Verfahren bereits im Jahre 1960 von Brown et al. [12] vorgeschlagen, um Wasserstoff zur Ammoniaksynthese von CO zu reinigen.

Das Ziel des Verfahrens ist es, den Kohlenmonoxidgehalt nach der Wassergas-Shift-Stufe bis unter einen Grenzwert von 10-50 ppm [13] zu verringern. Die Zielkonzentration ist abhängig von der Betriebstemperatur der PEMFC, wobei höhere Betriebstemperaturen auch höhere CO-Konzentrationen erlauben, da bei höheren Betriebstemperaturen aufgrund des günstigeren Sorptionsgleichgewichts an der Anode der Brennstoffzelle eine höhere Konzentration CO toleriert werden kann. Spezielle, in der Literatur nicht näher spezifizierte Anodenlegierungen sollen darüber hinaus einen Grenzwert von 100 ppm ermöglichen [10].

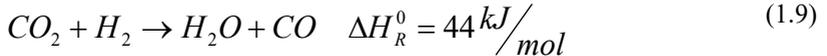
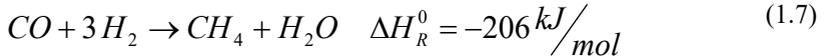
Die PROX-Reaktion verläuft nach Gleichung (1.4) mit ihrer Konkurrenzreaktion Gleichung (1.5).



Beide Gleichungen lassen sich als einfaches Reaktionsnetz zusammenfassen:



Folgende Reaktionen können zusätzlich ablaufen:



Die Reaktion der Wasserbildung (Gl.1.9) ist die dominanteste Konkurrenzreaktion.

Die Methanisierungen von CO und CO₂ (Gleichungen (1.7) und (1.8)) sind aufgrund des erhöhten Wasserstoffverbrauchs unerwünscht. Die Reverse-Wassergas-Shift-Reaktion (Gl.(1.9)) muss verhindert werden, da durch sie Kohlenmonoxid entsteht. Der umgekehrte Fall der WGS-Reaktion wird durch den großen Wasserstoffüberschuss im PROX-Gemisch vermieden. Um diese Anforderungen zu erfüllen, muss ein passender Katalysator gewählt werden.

1.3. Zielsetzung

Aus einer vorangegangenen Arbeit [14] war ein Herstellungsverfahren (SFRD; s. Kapitel 3.1.2) bekannt, welches es ermöglichte Metallnanopartikel fein verteilt auf der Oberfläche oxidischer Trägerschichten aufzubringen. Erste Erfolge konnten so bei der

Herstellung hochaktiver Katalysatoren zur Oxidation von Kohlenstoffmonoxid erzielt werden.

In der vorliegenden Arbeit sollte nun das Wissen über überkritische Reaktivabscheidungen (SFRD) genutzt und in einer technisch relevanten Anwendung zum Einsatz gebracht werden. Diese Anwendung, das PROX-Verfahren, benötigt langzeitstabile und effiziente Katalysatoren. Dies setzt voraus, dass das gewählte System eine hohe Aktivität, Selektivität und Vergiftungsresistenz aufweist.

Es sollte nun der Frage nachgegangen werden, ob es durch den Einsatz von SFRD möglich wäre, die Eigenschaften von PROX-Katalysatoren im Vergleich zu bisher bekannten Exemplaren zu verbessern, oder auch neuartige Stoffsysteme zu finden, welche erst durch den Herstellungsweg die gewünschten Eigenschaften erhalten würden. Konkret sollten so Katalysatoren geschaffen werden, die den bis dato geläufigen Pt-Monometall-Katalysatoren überlegen waren.

Ein weiterer Vorteil des Herstellungsverfahrens lag darin, dass es ermöglicht katalytisch aktive Beschichtungen in komplexe räumliche Strukturen einzubringen. Dieser Vorteil sollte durch den Einsatz keramische Schwämme als Trägermaterial demonstriert werden, da diese Strukturen deutliche Vorteile gegenüber Partikelschüttungen hinsichtlich Druckverlust und Wärmeübertragung bieten.

Durch die Kombination von makro- und mikrokinetischen Untersuchungen mit oberflächenanalytischen Methoden sollte darüberhinaus ein tieferes Verständnis zwischen Aktivität, Selektivität und Vergiftungsresistenz einerseits und Oberflächenzusammensetzung und Größe der Metallpartikeln andererseits entwickelt werden.

Dazu wurde in mehreren Kampagnen eine Vielzahl an Katalysatoren hergestellt. Dabei sollte Zusammensetzung sowie Herstellungsparameter gezielt variiert werden um so die während reaktionskinetischer Untersuchungen in einer Technikumsanlage ermittelten Katalysatoreigenschaften zu beeinflussen. Die Technikumsversuche sollten von umfangreichen Analysen zur Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften des Katalysators begleitet werden. Weiterhin wurde angestrebt die Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit in einer Modellkinetik abzubilden.

2. Grundlagen

2.1. Keramische Schwämme

Ein Schwamm ist eine räumliche Struktur die aus untereinander vernetzten Hohlräumen besteht. Sie wird gestützt von einem Feststoffgerüst, welches sich untergliedert in Stege und Knotenpunkte, an denen die Stege zusammenlaufen. Die Hohlräume selbst werden Zellen oder auch Poren genannt.

Keramische Schwämme, wie sie in dieser Arbeit Verwendung fanden, werden nach dem Replika-Verfahren hergestellt, welches von Schwartzwalder und Somers [15] erstmals patentiert wurde

Ihr Haupteinsatzgebiet haben diese keramischen Schwämme in der Gießereitechnik, wo sie als Filter für Metallschmelzen Verwendung finden [16]. Weitere Anwendungen, in denen sich keramische Schwämme finden, sind in Form von Hochtemperaturisolierungen [17] und Filter für heiße korrosive Gase in Industrieanlagen [18]. Erst in jüngerer Zeit haben keramische Schwämme Verwendung als Trägermaterial für Katalysatoren gefunden [19, 20].

Im Kontext der Anwendung als Katalysatorträger gelten vernetzte keramische Schwämme als den verbreiteteren Katalysatorschüttungen überlegen, da bei Durchströmung der Schwämme ein geringerer Druckverlust auftritt [21]. In dieser Eigenschaft ähneln Schwämme Wabenkörpermonolithen, deren radiale Wärmeleitfähigkeit jedoch wiederum geringer ist. Als weiterer mit Wabenkörpermonolithen gemeinsamer Vorteil gilt, dass die strukturelle Integrität der keramischen Schwämme auch bei auskondensierendem Wasser erhalten bleibt, anders als dies bei Katalysatorpellets oder Presslingen der Fall wäre [7]. Diese Eigenschaft ist bei häufigen Start-/Stop-Zyklen als Träger eines PROX-Katalysators im Einsatzverbund mit Brennstoffzellen ein Vorteil.

2.2. Katalysatoren für PROX

Es gibt in der Literatur eine Vielzahl von Katalysatoren zum Einsatz für die PROX-Reaktion. Eine Zusammenfassung bieten die Übersichtsarbeiten von Park et al. [10], López et al. [22] und Bion et al. [23]. In der Regel bestehen geeignete Katalysatoren zum größeren Teil aus einem Oxid und zu einem kleineren Teil aus (Edel-)Metall. Dazu finden noch verschiedene Promotoren Verwendung. PROX-Katalysatoren lassen sich anhand der Metalle in vier Gruppen einteilen:

- Pt-basierte Katalysatoren
- Au-basierte Katalysatoren
- Cu-basierte Katalysatoren

- Sonstige (Pd,Rh,Ru,Ir,Co)

Als Oxide finden Al_2O_3 , MnO_x , SiO_2 , MgO , Fe_2O_3 , ZrO_2 und CeO_2 Verwendung. Dabei sticht vor allem das CeO_2 aufgrund seiner Redox-Eigenschaft (s. Kapitel 2.5.1) und der Vielzahl es betreffenden Veröffentlichungen hervor.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Katalysatoren der ersten drei Gruppen auf CeO_2 und Al_2O_3 hergestellt. Diese Auswahl basierte auf den Berichten aus der Literatur und ließen das größte Anwendungspotential erwarten.

2.3. Herstellungsmethoden für PROX-Katalysatoren

Aus der Literatur sind mehrere verschiedene Herstellungsrouten für CuO/CeO_2 -Katalysatoren bekannt. Im Folgenden sind die aus der Literatur bekannten Herstellungsverfahren aufgeführt. Jede Methode ist mit einer Abkürzung referenziert um die spätere Erwähnung in dieser Arbeit zu vereinfachen.

Die verschiedenen Methoden lassen sich grob anhand der Vermischung von CuO und CeO_2 unterscheiden. Je nach Herstellungsweg kann ein Mischkristallgitter erzeugt werden oder es werden von einander klar abgrenzbare Oberflächenbeschichtungen erzeugt.

Bei erstgenannter Variante werden Kupfer und Cer durch einen einstufigen Verfahrensschritt in intensiven Kontakt miteinander gebracht. Folgende einstufige Verfahren sind aus der Literatur bekannt:

Co-Fällung (CP)

Unter Co-Fällung wird das gleichzeitige Ausfällen aus einer wässrigen Lösung aus $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ mit NaOH . [24], Na_2CO_3 [25] oder KOH [26] verstanden. Anschließend erfolgen Präparationsschritte zum Waschen, Trocknen und Kalzinieren. Eine Variante ist das Ausfällen mit Hexamethylentetramin (HMT) [27]. Eine weitere Unterart ist die Co-Fällung unter Abscheidung in ein poröses Silica-Trägermaterial (SACOP) [28]. Beide Varianten sollen ein Versintern während des Kalzinierens verhindern. Auch eine Gelierung mit Harnstoff vor der Co-Fällung wird berichtet (UGC) [29, 30].

Sol-Gel Peroxo (SGP)

Diese Methode liegt den Veröffentlichungen der Gruppe um Prof. Janez Levez der Universität Ljubljana zugrunde [25, 31, 32, 33]. Hierbei werden zunächst jeweils CuCl_2 und CeCl_3 mit H_2O_2 zur Reaktion gebracht und anschließend vermischt. Überschüssiges Wasserstoffperoxid wird verdampft. Nach Trocknen wird ein Pulver erhalten mit einer BET-Oberfläche von $27 \text{ m}^2/\text{g}$. Es wird von einer feineren Verteilung des Kupfers berichtet, als dies mit einer Co-Fällung gelänge. Zudem wird ein enger Kontakt zwischen Cu und Ce hergestellt.

Sol-Gel Chelating (SGC)[26] [34]

Diese Methode unterscheidet sich von der Sol-Gel-Peroxo-Methode (SGP) durch die Verwendung von Cetyltrimethylammoniumbromid ($C_{19}H_{42}BrN$) anstatt von H_2O_2 und Ethanol als Lösemittel. Durch die so geschaffene Chelat-Komplexierung des Kupfers, soll eine hohe Dispersion des Kupfers erzeugt werden. Die Methode ergibt im direkten Vergleich aktivere Katalysatoren als nach der Co-Fällung.

Mikroemulsionsmethode (ME) [35]

Dies ist die Herstellungsmethode, die sämtlichen Veröffentlichungen der Gruppe um Martínez-Arias zum Thema PROX zugrunde liegt. Dies geschieht durch Mischen zweier Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen, aus denen Kupfer- und Cerkationen ausgefällt werden. Nach zentrifugieren, waschen, trocknen und kalzinieren wird ein Pulver mit einer BET-Oberfläche A_{BET} zwischen $130 \text{ m}^2/\text{g}$ und $150 \text{ m}^2/\text{g}$ erhalten [36].

Urea-nitrates combustion (COMB)

Hierbei handelt es sich um eine Methode, die von Avgouropoulos et al. entwickelt wurde. Dabei werden Kupfernitrat, Cernitrat und Harnstoff miteinander gezündet [37]. Es werden vergleichsweise kleine BET-Oberflächen von maximal $39 \text{ m}^2/\text{g}$ erhalten [38, 39].

single step citrate (SSC) [40]

Diese Methode ähnelt der Urea-nitrates-combustion mit dem Unterschied der Verwendung von Zitronensäure anstelle von Harnstoff. Die erhaltenen Oberflächen sind mit $A_{BET} = 78 \text{ m}^2/\text{g}$ größer als bei der Urea-Nitrates Combustion.

citrate hydrothermal method (CHM)

Nach dieser Methode von Avgouropoulos et al. [39] werden Kupferacetat und Ceracetat mit Zitronensäure in wässriger Lösung und unter Druck zur Reaktion gebracht. Das erhaltene Pulver hatte eine Oberfläche $A_{BET} = 66 \text{ m}^2/\text{g}$.

Zu den zweistufigen Verfahren, bei denen zunächst das fertige Substrat vorliegt bzw. hergestellt wird und dann in einem zweiten Schritt das Aktivmetall aufgebracht wird, zählen:

deposition precipitation (Fällung auf Substrat) (DP)

Diese Methode ist der Co-Fällung sehr ähnlich. Anstatt gleichzeitig aus einer Lösung wird hierbei die Aktivmetallkomponente durch Ausfällen auf ein bereits festes Substrat (CeO_2) abgeschieden. Die Phasen im Katalysator sind also klar voneinander getrennt [41, 42].

Imprägnierung (IMP) [24]

Die Aufbringung des Kupfers geschieht durch Eintauchen des Substrates in wässrige $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung. Unter Imprägnierungsmethoden fallen solche bei denen zunächst das Oxid hergestellt wird. In einem zweiten Schritt wird dann die Metallkomponente aus einer Lösung aufgebracht.

SMAI [43]

Das Akronym SMAI steht für solvated metal atom impregnation. Dabei wird der Dampf eines bis(Toluol)-Kupfer-Komplexes in Vakuum auf einem CeO_2 -Trägermaterial abgeschieden. Damit ähnelt diese Methode einer chemical vapour deposition (CVD), bei der gasförmige Reaktanden durch Reaktion auf einer Substratoberfläche feste Schichten ausbilden. Im direkten Vergleich mit einem via Imprägnierung hergestellten Katalysator zeigt der SMAI-Katalysator höhere Aktivität für die CO-Oxidation

Sämtliche Herstellungsmethoden streben die feine Verteilung des Aktivmetalls in der Oxidmatrix an. Die Einflussparameter auf eine hohe Aktivität des Katalysators stellen sich dabei teilweise widersprüchlich dar. Auch gibt es in der Literatur keine eindeutige Erkenntnis darüber, welche Herstellungsmethode die aktivsten Katalysatoren ergibt.

2.4. Das SFRD-Verfahren

Eine vielversprechende Art der Aufbringung kleinster Katalysatorpartikel stellt die Reaktivabscheidung aus überkritischem Fluid dar. Bei diesem Verfahren werden organische Metallkomplexe in einem überkritischem Fluid gelöst. Nach der Abscheidung auf einem Substrat werden die Komplexe entweder thermisch oder chemisch reduziert. Als Reduktionsmittel dient Wasserstoff oder ein Alkohol [44]. Die Verwendung eines überkritischen Fluids als Lösungsmittel hat viele Vorteile gegenüber der Abscheidung aus der Gas- oder Flüssigphase. So bieten überkritische Fluide eine geringe Viskosität, eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit und die Abwesenheit von Oberflächenspannung. Diese Eigenschaften, die auch einer Gasphase zueigen wären, vereinen überkritische Fluide zusätzlich mit einer Dichte, die der von Flüssigkeiten ähnlich ist und die somit ähnlich gute Löslichkeiten zur Folge hat. Darüber hinaus sind besonders die Stoffeigenschaften Viskosität und Dichte in der Nähe des kritischen Punktes sehr stark mit der Temperatur und dem Druck korreliert, so dass diese Eigenschaften leicht justierbar sind. Im Kontext der vorliegenden Arbeit bedeutet dies, dass über die Wahl des Betriebspunktes anhand von Druck und Temperatur die Löslichkeit abzuschheidender Metallkomplexe in CO_2 definiert werden konnte.

CO_2 ist als überkritisches Fluid geeignet, da es sich auch in zahlreichen industriellen Prozessen aufgrund geringer kritischer Werte für Druck und Temperatur ($T_C = 31,06 \text{ }^\circ\text{C}$; $p_C = 73,8 \text{ bar}$) etabliert hat. Zu diesen Anwendungen zählen die Entkoffeinierung von

Kaffee [45], die Hopfenextraktion [46] und die Herstellung von Aerogelen [47]. CO_2 ist zudem chemisch inert, ungiftig und gasförmig bei Umgebungsbedingungen, was das Abtrennen des Fluids erleichtert.

Gemeinsam mit metallorganischen Verbindungen bilden überkritische Fluide sogenannte asymmetrische Mischungen. Das Phasendiagramm einer solchen Mischung aus einer leichtflüchtigen Komponente (1) und einer schwerflüchtigen Komponente (2) ist in Abbildung 2-1 dargestellt. Der Betriebsbereich, definiert durch Druck und Temperatur, der für die Abscheidung von Partikeln relevant ist, ist schraffiert dargestellt. In diesem Bereich liegt die fluide, leichtflüchtige Substanz (1) (z.B. CO_2) mit darin gelöster, schwerflüchtiger Substanz (2) (Metallkomplex) im Gleichgewicht mit der festen Substanz (2) vor. Mit Überschreiten der Linie $S_2\text{LG}$ wird das Gemisch durch zusätzliches Auftreten einer flüssigen Phase aus geschmolzener Substanz (2) mit darin gelöster Substanz (1) zum dreiphasigen System.

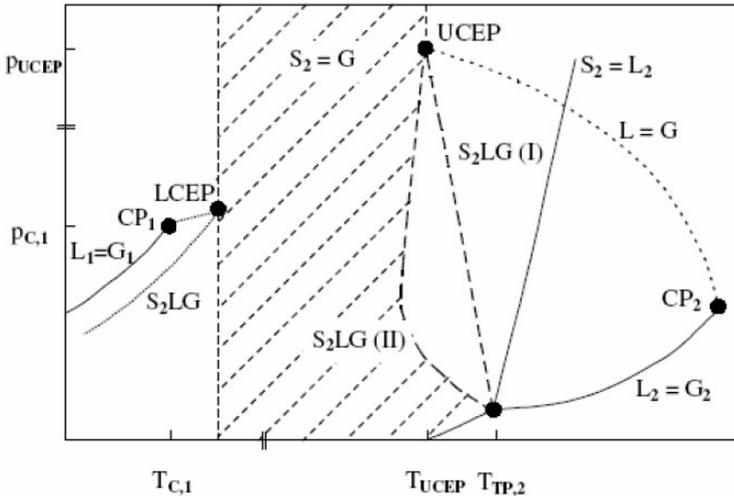


Abbildung 2-1 schematisches Phasendiagramm einer asymmetrischen Mischung [48]

Das Auftreten einer flüssigen Phase der schwerflüchtigen Substanz ist für die Erzeugung von diskreten Partikeln nachteilig und unerwünscht, da so nach dem Abscheiden und Erstarren eine zusammenhängende Schicht entsteht. Dagegen ist dieses Verhalten jedoch zur Erzeugung eines Films notwendig und erwünscht. Der $S_2\text{LG}$ -Linie kommt daher für die Auslegung des SFRD-Prozess besondere Bedeutung zu. Der Betriebspunkt zur Erzeugung von Partikeln sollte somit stets links der $S_2\text{LG}$ -Linie liegen. Der umgekehrte Fall ist

gegeben, wenn die Erzeugung von Dünnschichten gewünscht ist. Dann liegt der Betriebspunkt rechts der Linie.

2.5. Die Eigenschaften von PROX-Katalysatoren

Aus dem Verfahrenszusammenhang der Wasserstoffaufbereitung (s. Abbildung 1-3) ergeben sich drei spezifische Anforderungen an PROX-Katalysatoren.

Zum einen muss der PROX-Katalysator bei niedrigen Temperaturen ausreichend aktiv sein. Der untere Grenzwert wird durch die Feedtemperatur der Brennstoffzelle gegeben. Die Obergrenze wird durch die Austrittstemperatur der vorangehenden Wassergas-Shift-Stufe bestimmt.

Im selben Temperaturfenster muss ein PROX-Katalysator zudem eine hohe Selektivität S_{CO_2,O_2} für die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid (s. Gl.1.4) aufweisen.

Der dritte Aspekt betrifft die Stabilität des Katalysators. Ein PROX-Katalysator sollte langlebig sein und keiner Deaktivierung unterliegen.

Diese drei Eigenschaften von PROX-Katalysatoren finden sich in der Literatur in unterschiedlicher Ausprägung. Im Folgenden soll daher versucht werden die physikalisch-chemischen Eigenschaften von PROX-Katalysatoren mit deren Leistungsfähigkeit (Aktivität, Selektivität und Stabilität) in Verbindung zu bringen.

In der Literatur finden sich hierzu zumeist phänomenologische Betrachtungen, die PROX-Katalysatoren anhand ihrer Herstellungsmethode charakterisieren. Die beobachtete höhere Leistungsfähigkeit eines Katalysators im Vergleich zu einem Anderen wird dann der besseren Herstellungsmethode zugeschrieben. Die Schwierigkeit in der Interpretation einer solchen Beobachtung besteht darin, dass sich mit dem Ändern der Präparationsmethode selten gezielt eine physikalisch-chemische Eigenschaft alleine ändert. Bei der Vielzahl der verschiedenen Zusammensetzungen und Methoden ergeben sich so in der Gesamtheit der Veröffentlichungen zu PROX-Katalysatoren oftmals widersprüchliche Interpretationen hinsichtlich vorteilhafter physikalisch-chemischer Eigenschaften. Eine Diskussion der physikalisch-chemischen Eigenschaften der PROX-Katalysatoren geht also eng einher mit einer Betrachtung der zugrundeliegenden Herstellungsmethoden. Eine systematische Betrachtung der wichtigsten Methoden befindet sich in Kapitel 2.3.

Als allgemein anerkannt gilt, dass eine hohe Dispersion des Metalls auf dem Oxid zu einer hohen Aktivität des Katalysators führt, da die Oxidationsreaktion von CO nach einem "dual-site"-Mechanismus abläuft (s. Kap. 2.5.1; 2.5.3; 2.5.4). Das eigentliche aktive Zentrum der Reaktion befindet sich an der Grenze zwischen Metall und Oxid [49, 50]. Durch eine größere Dispersion des Metalls auf der Oberfläche des Oxids werden mehr aktive Zentren geschaffen und so die Aktivität des Katalysators erhöht [51, 52].

Kalziniertemperatur

Djinovic et al. [53] stellten fest, dass zu hohe Kalziniertemperaturen ($> 450\text{ }^{\circ}\text{C}$) zu einem Verlust der BET-Oberfläche bei mit der Co-Fällungsmethode (CP) hergestellten CuO/CeO₂-Katalysatoren führt. In gleicher Weise sind auch nach der gleichen Methode geschaffene Au/CeLaO_x-Katalysatoren [54] empfindlich für zu hohe Temperaturen während des Kalzinierens.

Herstellungsweg

Der Herstellungsweg bedingt die Dispersion beziehungsweise die Art des Kontaktes zwischen CeO₂ und CuO. Dabei fanden Avgouropoulos et al. [39] folgende Rangfolge für die gemessenen Aktivitäten: COMB $>$ CP $>$ CHM $>$ IMP

Matinez-Arias et al. [55] fanden zudem den Herstellungsweg nach der Mikroemulsionsmethode (ME) der Referenz der nasschemischen Präparation (IMP) überlegen.

Promotoren

Platin kann als Promotor für die CO-Oxidation auf CuO/CeO₂-Katalysatoren (IMP und CP) wirken. Andere Edelmetalle wie Ruthenium und Palladium, bewirken jedoch einen Rückgang der Aktivität [56]. Es wird an anderer Stelle jedoch auch von einem Rückgang der Aktivität durch Pt-Zugabe berichtet [34] (SGC-Methode). Die Zugabe von Platin erhöht auch bei Ko et al. [57] bei einem Gehalt von 0,05 wt% die Aktivität der CO-Oxidation wohingegen Ruthenium gegenteiliges bewirkt. Beide Promotoren verschlechtern die Selektivität zu CO₂.

Dotierung

Nach Chen et al. [58] führt die Dotierung des CeO₂ mit Sn⁴⁺ zu verstärkter PROX-Aktivität, was auf eine verstärkte Mobilität des Sauerstoffs innerhalb des Oxid-Gitters zurückgeführt wird.

Reductive Regeneration

Razeghi et al. [59] weisen darauf hin, dass eine kurze Reduktion des CuO/CeO₂-Katalysators (CP) eine anfängliche Aktivitätssteigerung bewirkt (vgl. Anhang B).

2.5.1. Die Eigenschaften von CeO₂

Cer ist ein Seltenerd-Metall. Sein Vorkommen ist im Vergleich zu den anderen seltenen Erden häufig. 50% der Seltenerdvorkommen der Erde besteht aus Ceroxid. Daher und auch weil es aufgrund seiner unterschiedlichen Oxidationszustände leicht abzutrennen ist, handelt es sich um ein im Vergleich mit anderen seltenen Erden preiswertes Material. Es werden drei verschiedene Oxide gebildet. Das goldgelbe Ce(III)-Oxid, das bläuliche

Ce(III,IV)-Mischoxid und das hellgelbe Ce(IV)-Oxid (CeO_2). Die Kristallstruktur des CeO_2 entspricht der sogenannten Fluorit-Struktur, wobei die Kationen (Ce^{4+}) ein kubisch flächenzentriertes Gitter bilden und die tetraedrischen Zwischenräume von jeweils einem Anion (O^{2-}) besetzt sind. Dadurch ist jedes Kation von acht Anionen in Form der Ecken eines Würfels umgeben. Sowohl Cer, als auch Ce_2O_3 sind pyrophor [60]. Stoffdaten von CeO_2 sind in Tabelle 2-1 gegeben.

Tabelle 2-1 Stoffdaten von CeO_2 [61]

Molmasse/ g/mol	O_2-Anteil / % m/m	Gitterstruktur	Gitterkonstante /nm	a	Dichte /g/cm³
172,1188	18,59%	Fluorit-Struktur	0,5395		7,13

Cerioxid hat in den letzten Jahren vor allem in der Autoabgaskatalyse Verbreitung gefunden [62]. CeO_2 ist deshalb besonders für diese Art der Katalyse geeignet, da es in der Lage ist leicht Sauerstoff abzugeben und auch wiederaufzunehmen und dabei zwischen seinen Oxidationszuständen (Ce(III)-Ce(IV)) zu wechseln. Somit ist es in der Lage als Promotor in modernen Drei-Wege-Katalysatoren auf wechselnde Abgaszusammensetzungen zu reagieren und so bei fetten Treibstoffgemischen Sauerstoff zur Oxidation von CO und unverbrannten Kohlenwasserstoffen zur Verfügung zu stellen. Im Fall magerer Brennstoffgemische reoxidiert das CeO_2 und befördert gleichzeitig die Reduktion von NO_x [63].

Diese Eigenschaft des CeO_2 war bereits Gegenstand vieler Forschungsarbeiten. So zeigten Putna et al. [64], dass Sauerstoff zwischen 800 K und 1200 K aus dem CeO_2 -Gitter desorbiert. Die Aufbringung von Rhodium verschiebt diese Desorption zu niedrigeren Temperaturen. Diese Möglichkeit zur thermischen Reduktion des CeO_2 wird im $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ -Verfahren [65] zur Wasserdissoziation mittels Sonnenenergie genutzt.

Weiterhin ist bekannt, dass CeO_2 bei 300-400°C durch CO und H_2 reduzierbar ist und ein Gleichgewicht mit umgebendem Sauerstoff eingeht. Die Anwesenheit von Platin verstärkt dabei die Reduktion [66]. Die Reoxidation von reduziertem Ceria wiederum erfolgt bereits bei Raumtemperatur und über die Bildung von Superoxiden als Zwischenschritt [67].

Defekte in der Gitterstruktur des Ceroxid befördern die Bildung von Sauerstofffehlstellen. Diese führen zu einer gesteigerten Mobilität des Sauerstoffs innerhalb des Gitters. Zudem haben diese Sauerstofffehlstellen die Fähigkeit aufliegende Nanopartikel der Übergangsmetalle zu stabilisieren [68, 69].

Die Größe der CeO_2 -Partikel hat daher auch einen Einfluss auf die Sauerstoffmobilität, da sie ab einem Durchmesser von 20 nm mit geringer werdender Partikelgröße zunehmend Gitterfehler in Form von Punktdefekten aufweisen [70].

2.5.2. CuO/CeO₂-Katalysatoren

CuO/CeO₂-Katalysatoren sind in der Lage zahlreiche Reaktionen zu katalysieren. Dazu zählen beispielsweise die Reduktion von NO_x [71], die Verbrennung von CO und Methan [72], die Wassergas-Shift-Reaktion [53, 73, 74] die Reduktion von SO₂ mit CO [75], Methanolsynthese [76] und die nasse Oxidation von Phenol (CWO) [77]. Die Mehrzahl der Veröffentlichungen zu diesem Katalysator befassen sich jedoch mit seiner Anwendung im PROX-Verfahren.

strong metal-support interaction

Ein wichtiges Konzept zur Beschreibung der Wirksamkeit von CuO/CeO₂-Katalysatoren, stellen die Strong metal support interactions (SMSI) dar, die wiederum mit der Dispersion des Metalls korrelieren [78, 79].

Auf leicht reduziertem Ceroxid (CeO_{1,9} respektive CeO_{1,8}) entwickeln Silbernanopartikel außergewöhnlich starke Haftkräfte, was sich in einer Adsorptionswärme von bis zu 270 kJ/mol äußert. Diese Eigenschaft des „strong metal-support bonding“ wird auch den anderen Übergangsmetallen wie Kupfer zugeschrieben. Als weiterer Effekt wird berichtet, dass durch die starke Adhäsion bei gleichzeitig fehlender Passung der Metallgitter mit dem zugrundeliegenden Oxidgitter eine mechanische Spannung entsteht, auf die das Ceroxidgitter entweder mit Kontraktion oder Expansion antwortet. Dadurch wird der umliegende Gitterbereich wiederum mit gegenläufiger Bewegung reagieren und so die Bindung der aufliegenden Silberatome untereinander schwächen, wodurch der Bildung größerer Silberagglomerate entgegengewirkt wird [68].

Das Konzept der SMSI bedeutet im Falle der CuO/CeO₂-Katalysatoren auch, dass eine hohe Dispersion nicht zwangsläufig zu einer hohen Aktivität führt. So berichten Gurbani et al. [41] von einer DP-Präparation die, im direkten Vergleich mit einer IMP-Präparation zwar eine höhere Dispersion aufwies, dabei aber eine geringere Aktivität zeigte. Dies wird mit zu kleinen Nanopartikeln und zu starken metal-support interactions erklärt, die die Zahl der interfacial sites reduzieren. Demnach wäre die höhere Dispersion des Kupfers im Ceroxid, wie sie im Falle des DP-Katalysators vorliegt, nicht der entscheidende Einflussfaktor für eine hohe Aktivität.

Aktive Spezies:

Moretti et al. [50] fanden Cu⁺- und Cu²⁺-Spezies (gemäß [37]) und machen Cu-O-Ce Spezies als aktive Zentren aus. Damit stimmt auch die Beobachtung in der Literatur überein, dass die Bildung von Cu⁺-Carbonylen unmittelbar der Oxidation von CO vorausgeht [80].

In einer Vergleichsstudie unter Einsatz von DRIFTS und STEM HAADF zwischen den Präparationsmethoden ME und IMP wurden die auf der Oberfläche befindlichen Spezies als relevant für die Oxidation befunden. Die Reduzierbarkeit der Kupferoxidpartikel auf der

Oberfläche korreliert positiv mit der Aktivität des Katalysators. Im Falle der über Imprägnierung (IMP) hergestellten Proben findet sich Kupfer fast ausschließlich auf der Oberfläche des Cerdioxids. Im Falle der ME-Präparation ergibt sich ein Mischoxidgitter bei gleichzeitiger Segregation von Kupfer auf der Katalysatoroberfläche (mit TEM HAADF dargestellt). Der CP-Katalysator zeigt eine höhere Aktivität als die Vergleichsprobe. Allerdings werden in der betreffenden Arbeit lediglich Selektivitäten von maximal 80% auf den CP-Proben erreicht. Die per Imprägnierung hergestellten Proben erreichen eine Selektivität von 100 % bei 100 °C [51].

Deaktivierung

Marban et al. [28] fanden eine Deaktivierung des mit der CP-Methode hergestellten Katalysators bereits nach wenigen Stunden bei $T \geq 175^\circ\text{C}$. Mittels *in operando* XPS konnte hierfür eine Carbonatbildung auf der Oberfläche verantwortlich gemacht werden. Ab 200°C wurde zusätzlich eine Versinterung von Cu^{2+} -Spezies erkannt.

In ihrer Studie über die physischen und chemischen Eigenschaften von Ce-Cu-Mischoxiden berichten Wang et al.: In $\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ Mischoxiden ist Kupfer viel schwerer reduzierbar als reines CuO oder Cu_2O . Das Kupfer in diesen Mischoxiden besitzt zudem eine höhere Oxidationsstufe als in reinem CuO oder Cu_2O . Durch das dotieren mit Cu, jedoch, wird die Sauerstofffehlstellendichte und die Gitterdefektdichte im Gitter erhöht, wodurch sich auch die Mobilität des Sauerstoffs erhöht. Cu-dotiertes Ceria besitzt bessere Redox-Eigenschaften und eine größere Sauerstoffspeicherkapazität als reines Cerdioxid. Cu in einer Ceria-Gitterstruktur lässt sich viel schwerer reduzieren als Kupferoxid (CuO oder Cu_2O). Bei Reduktion des inkorporierten Kupfers wird von einer Induktionszeit berichtet, bevor vollständig metallisches Kupfer beobachtet werden kann [36].

Diese Beobachtung harmoniert mit der Erkenntnis zunehmender Kupfersegregation auf der Oberfläche mischoxidisch präparierter Katalysatoren mit zunehmender Kalzinertemperatur, wie sie in XRD-Spektren von Co-Fällungs-Katalysatoren auftrat [81].

Mechanismus

Die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid an verschiedenen Metallkatalysatoren auf leicht reduzierbaren Oxiden ist eine gründlich erforschte katalytische Reaktion. Daher herrscht in der Literatur Übereinstimmung, dass bei der CO-Oxidation an diesen Katalysatoren von einem „dual-site“ Mechanismus (Abbildung 2-2) auszugehen ist. Die Reaktion findet also an der Dreiphasengrenze zwischen Oxid (hier: Ceroxid), einem Edelmetall oder Übergangsmetall (in dieser Arbeit: Platin, Gold oder Kupfer) und der Gasphase statt. Wobei das Kohlenmonoxid an der Metalloberfläche adsorbiert, während der Sauerstoff auf dem leicht reduzierbaren Oxid adsorbiert und an der Oberfläche oder, wie besonders im Falle von CeO_2 , im Oxidgitter zur Dreiphasengrenze migriert.

Sedmak et al. [31] kommen zu dem Schluss, dass CO und H_2 nicht um Sorptionsplätze auf CuO/CeO_2 -Katalysatoren konkurrieren. Dies stimmt auch mit der Beobachtung überein,

dass H₂-Oxidation und CO-Oxidation auf zwei unterschiedlichen aktiven Zentren stattfinden, wie Martinez-Arias et al. in einer *in operando* DRIFTS-Studie herausfanden [82].

Als aktivitätsfördernd werden strong metal-support interactions (SMSI) angesehen. Zudem gilt eine hohe Dispersion der Kupferspezies als vorteilhaft.

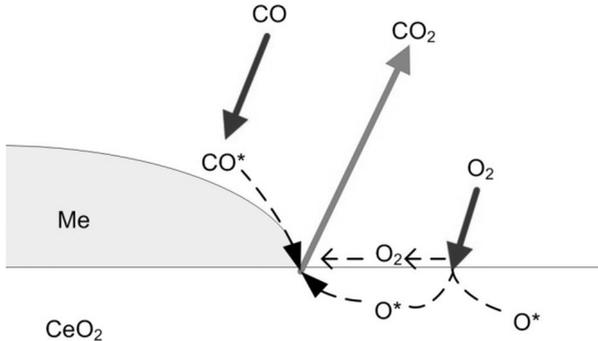


Abbildung 2-2 Reaktionsmechanismus der CO-Oxidation auf Me/CeO₂

2.5.3. Pt/CeO₂-Katalysatoren

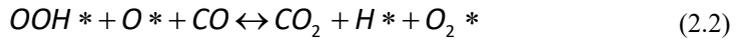
Pt/CeO₂-Katalysatoren sind sehr aktiv für die CO-Oxidation [83]. Allerdings kann unter den Bedingungen des PROX-Prozesses lediglich eine Selektivität S_{CO_2, O_2} von etwa 50 % erreicht werden.

Kandoi et al. [84] zeigen anhand von quantenmechanischen Berechnungen unter Anwendung der Dichtefunktionaltheorie, dass Kupfer und Gold selektivere PROX-Katalysatoren sind, als Platin. Sie machen hierfür die Konkurrenz der Teilreaktionen $CO + O \rightarrow CO_2$ und $H + O \rightarrow HO$ um dieselben aktiven Zentren verantwortlich. Die Unterschiede in den Aktivierungsenergiebarrieren der beiden Teilreaktionen fallen im Falle von Platin zugunsten der H-Oxidation aus und im Falle von Gold und Kupfer zugunsten der CO-Oxidation.

Der Pt/Ceria Katalysator verändert seine Oberfläche je nach ablaufender Reaktion. Das heißt, die Präparation schafft keine definierten aktiven Zentren, sondern diese richten sich nach Bedarf ein. Das bedeutet auch, dass sich die Aktivierungsenergie ändert. [85]

2.5.4. Au/CeO₂-Katalysatoren

Eine Besonderheit von Au/CeO₂-Katalysatoren besteht darin, dass Wasserstoff die CO-Oxidation befördert. Nach Quinet et al. [86, 87] ist hierfür ein Reaktionspfad verantwortlich der über die Bildung eines (OOH*)-Intermediärs auf der Goldoberfläche funktioniert. Die Existenz dieses Intermediärs wurde das erste Mal von Barton und Podkolzin [88] berichtet. Es bildet sich gemäß Gleichung (2.1) aus auf der Goldoberfläche adsorbiertem O₂ und dissoziativ adsorbiertem H₂.



Die Oxidation von CO findet nach Gleichung (2.2) statt

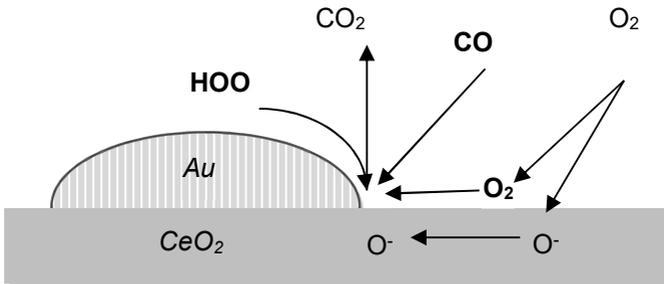


Abbildung 2-3 Sonderfall des Reaktionsmechanismus der CO-Oxidation unter PROX-Bedingungen auf Au/CeO₂ nach [86-88] unter Bildung eines OOH-Intermediärs

3. Experimentelles und Methoden

3.1. Katalysatorpräparation

3.1.1. Präparation der Substrate

Die Mehrzahl der untersuchten Katalysatoren wurde auf zylindrischen, keramischen Schwämmen der Firma *Vesuvius* aufgebracht. Die Schwämme bestanden aus α -Al₂O₃ und besaßen eine Porendichte von 20 PPI ("pores per linear inch") bei einem nominellen Leerraumanteil von 80 %. Einige Kenngrößen der verwendeten Schwammart finden sich in Tabelle 3-1.

Tabelle 3-1 Kenngrößen des verwendeten Schwammsubstrats

Höhe /mm	Durchmesser /mm	Porendichte /PPI	nomineller Leerraumanteil/%	S _{BET} /m ² /g
50	15	20	80	0,4

Eine Ausnahme bildeten flache Substrate in der Form eines flachen Quaders, deren einfache geometrische Struktur sich besser zur Aufarbeitung bei TEM/HAADF-Analysen eignen sollte. Diese wurden aus kommerziellen α -Al₂O₃-Kacheln gefertigt (vgl. Anhang C)

Die Schwämme wurden zunächst zersägt, indem an Anfang und Ende des Zylinders eine etwa zwei Millimeter dicke Scheibe abgetrennt wurde. Anschließend wurde der Zylinder auf halber Höhe zerteilt. Die so erhaltenen Stücke wurden in destilliertem Wasser in einem Ultraschallbad gereinigt. Daraufhin erfolgte ein gleichartiger Reinigungsschritt in Aceton anstelle von destilliertem Wasser. Jedem der so generierten, etwa 2 cm hohen Schwammsubstrate wurde eine fortlaufende Nummer vergeben. Die Stücke wurden gewogen und die Höhe mithilfe eines Messschiebers als Mittelwert von drei Messwerten bestimmt.

Den Schwämmen wurde durch fünfminütiges Eintauchen in ein nitratstabilisiertes Sol der Firma *Nyacol* ein Washcoat aus Ceroxid (Stoffdaten siehe Tabelle 2-1) aufgebracht. Die Eigenschaften des Sols finden sich im Anhang F.

Nach dem Eintauchen erfolgte ein Ausblasen der Poren des Schwammes mithilfe eines leichten Stickstoffstromes, wodurch überschüssiges Sol entfernt wurde. Daraufhin wurde der Schwamm viertelstündlich über einen Zeitraum von vier Stunden gewendet, so dass sich während des Trocknungsprozesses das Sol gleichmäßig verteilen konnte. Nach dem Trocknen wurde das beschichtete Substrat im Muffelofen in Luftatmosphäre bei 400 °C

gebrannt, wodurch sich ein Xerogel ausbildete. Im Anschluss wurde das Gewicht durch Wägung bestimmt. Einen Überblick über die präparierten Proben findet sich in Anhang C.

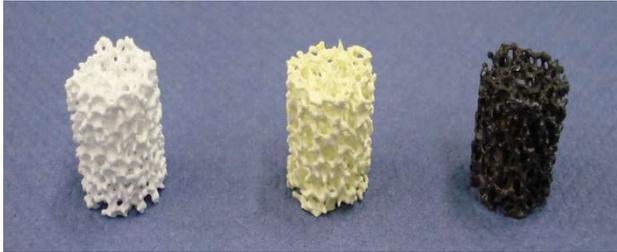


Abbildung 3-1 Schwammkatalysator in seinen drei Präparationsstadien: unbeschichtet (links); mit CeO_2 -Beschichtung (mittig); nach Beschichtung mit CuO (rechts)

Es wurde darüberhinaus auch ein Substrat in Pulverform für TEM-Analysen hergestellt. Dazu wurden 10 ml des CeO_2 -Sols im Kalzinierofen eingedampft und gebrannt, so dass ein feines, gelbes Pulver erhalten wurde.

3.1.2. Präparation durch Reaktivabscheidung aus überkritischem Fluid (SFRD)

Es wurden Katalysatoren aus drei verschiedenen Metallkomplexen hergestellt (s. Tabelle 3-2). Dabei wurden folgende Kombinationen gewählt:

1. $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$
2. $\text{Cu}(\text{tmhd})_2$
3. $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2 + \text{Cu}(\text{tmhd})_2$ (sequentiell)
4. $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2 + \text{Cu}(\text{tmhd})_2$ (simultan)
5. $\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PPh}_3$

Eine Auflistung der resultierenden Katalysatoren findet sich in Anhang C.

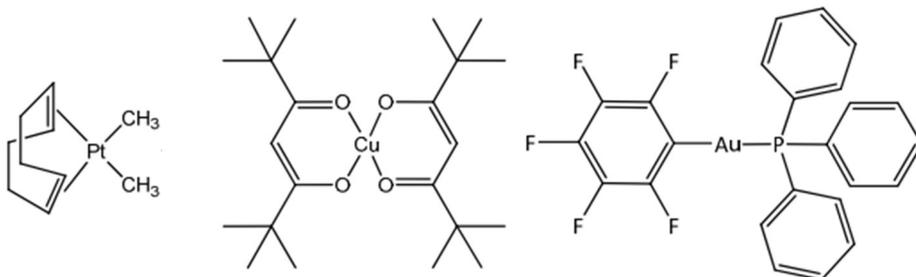


Abbildung 3-2 Strukturformeln der eingesetzten Komplexmoleküle (von links: Pt(COD)Me₂, Cu(tmhd)₂, Au(C₆F₅)PPh₃)

Der Kupferkomplex sowie der Platinkomplex wurden von der Firma *ABCR GmbH* bezogen. Beide Substanzen verfügten über eine Reinheit von 99%.

Der Goldkomplex wurde von der Arbeitsgruppe um Prof. Roesky am Institut für Anorganische Chemie des KIT synthetisiert.

Während des Abscheidvorgangs galt es zu beachten, dass je nach Wahl des eingesetzten Metallkomplexes dessen Schmelztemperatur (s.Tabelle 3-2) auch während der Reduktionsphase nicht überschritten würde. Eine rein thermische Reduktion ist daher bei der Erzeugung von Partikeln ausgeschlossen. Im Falle des Kupferkomplexes ist auch die Reduktion mit Wasserstoff schwierig, da im Vergleich zum Platinkomplex Pt(COD)Me₂ höhere Temperaturen zur Reduktion nötig sind. Blackburn et al. [89] berichten von einer Reduktionstemperatur von 200°C „oder niedriger“. An anderer Stelle [90] wird von einem Temperaturbereich zwischen 180°C und 220°C berichtet, um den Kupferkomplex Cu(tmhd)₂ mit H₂ zu reduzieren. Diese Temperatur bewegt sich jedoch im Bereich der Schmelztemperatur des Komplexes (s.Tabelle 3-2). Zudem bewirken die hohen Drücke während der SFRD-Präparation eine Absenkung der Schmelztemperaturen. So erniedrigt sich die Schmelztemperatur im System CO/Cu(tmhd)₂ um -3,7 K/MPa [91].

Tabelle 3-2 Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Metallkomplexe

Name	Abkürzung	M [g/mol]	T _{Schmp} [K]
Dimethyl(1,5-cyclooctadien)platin(II)[91]	Pt(COD)Me ₂	333,34	380,0
Bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)kupfer(II)[91]	Cu(tmhd) ₂	430,05	472,4
Pentafluorophenyl(triphenylphosphine)gold[92]	Au(C ₆ F ₅)PPh ₃	626,30	444,6

Aus der Literatur ist jedoch auch bekannt, dass eine reaktive Abscheidung von Kupfer aus $\text{Cu}(\text{tmhd})_2$ auf Siliziumwafern mit vorhandenen Pd-Clustern schon bei Temperaturen kleiner als 200°C gelang. Die Pd-Cluster agierten hier als Keime für die Kupferabscheidung [89]. Vermutlich können also Edelmetallkeime eine Reduktion mit H_2 katalysieren.

Die SLG-Linien des Platin- und Kupferkomplexes sind in Abbildung 3-3 gezeigt.

Ein weiterer Zusammenhang, der zur Auslegung des SFRD-Prozesses bekannt sein muss, betrifft die Löslichkeit des organischen Metallkomplexes im überkritischen Fluid. Diese ist abhängig von der Dichte des Fluids und somit von Druck und Temperatur. Die Löslichkeit des Kupferkomplexes und des Platinkomplexes in CO_2 ist in Abbildung 3-4 dargestellt.

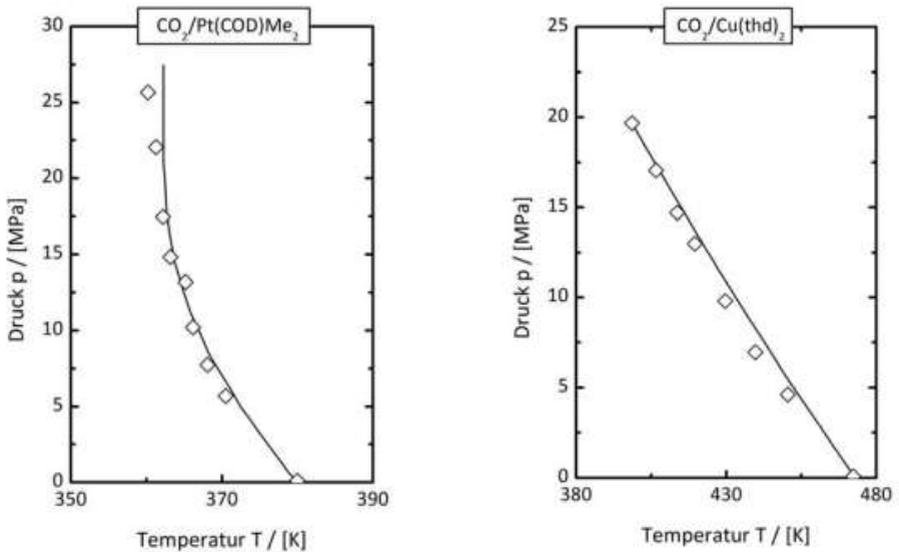


Abbildung 3-3 SLG-Linien für $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ und $\text{Cu}(\text{tmhd})_2$ nach [93]. Die Symbole stellen Messpunkte dar. Linien geben die Berechnung gemäß Zustandsgleichung von Peng und Robinson wider.

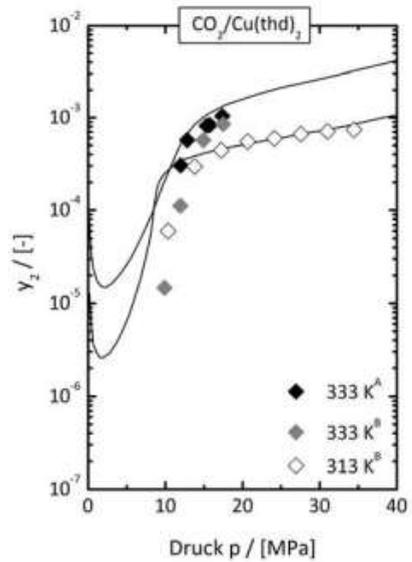
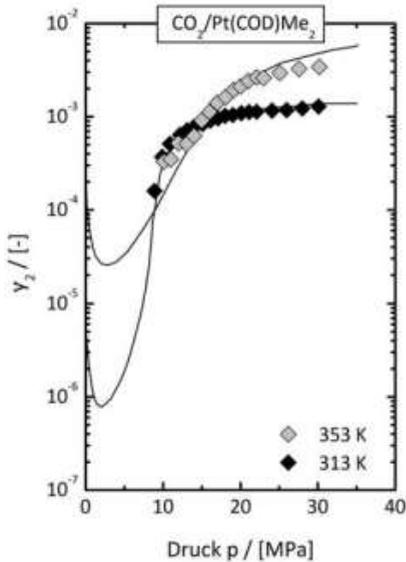


Abbildung 3-4 Gleichgewichtisothermen für die binären Systeme Pt(COD)Me₂/CO₂ und Cu(tmhd)₂/CO₂ nach [93]

Durchführung

Der Aufbau des Versuchsstandes ist in Abbildung 3-5 gezeigt. Der als Reaktor gekennzeichnete Druckbehälter wurde, wie in Abbildung 3-6 dargestellt, mit dem jeweiligen Metallkomplex, dem Substrat und einem Rührfisch befüllt. Die Massen von Metallkomplex und Substrat wurden vor dem Einbau mit einer hochpräzisen Waage (Mettler Toledo AT201, Genauigkeit 0,05 mg) erfasst. Anschließend wurde der Druckbehälter über Ventil V3 evakuiert bis auf einen Druck 0,12 mbar. Nach Befüllen mit CO₂ auf 50 bar, wurde der Reaktor auf 80 °C aufgeheizt. Um die Siedelinie nicht kurzzeitig zu überschreiten, wurde erst dann der Druck im Reaktor mit Hilfe der Spindelpresse SP-1 isotherm auf 155 bar erhöht. Nach 20 Stunden, nachdem sich ein Sorptionsgleichgewicht zwischen Substratoberfläche und überkritischer Phase eingestellt hatte, wurde ein definierter Teil des CO₂ durch H₂ ersetzt. Dies geschah, indem mithilfe der Spindelpresse SP-2 der vorgespannte Wasserstoff in den Reaktor gepresst wurde, während gleichzeitig von der anderen Seite mithilfe von Spindelpresse SP-1 CO₂ entfernt wurde. Dabei wurde eine maximale Druckschwankung von 0,5 bar toleriert. Nach Ablauf von zwei Stunden wurde der Reaktor zunächst durch langsames Öffnen des Ventils V-4 entspannt und anschließend aktiv mit Hilfe eines Ventilators auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Nach Entnahme der Katalysatoren aus dem Reaktor, wurde die Gewichtszunahme durch Wägung

bestimmt. Das Ergebnis dieser Wägungen wurde jedoch aufgrund einer fortdauernden Gewichtsänderung der Proben nicht weiterverwendet. Dieser Effekt konnte besonders stark auf Proben mit Platinanteil beobachtet werden. Als Ursache für diese Gewichtsänderung muss die Adsorption von CO₂ bzw. H₂O aus der Atmosphäre, sowie die Reoxidation von zuvor reduziertem CeO₂ gesehen werden. (vgl. Kapitel 2.5.1)

Vor der reaktionstechnischen Untersuchung wurden die Proben unter Umgebungsluft und bei 450°C kalziniert. Dieser Kalzinierungsschritt war notwendig um auf dem Katalysator verbliebene organische Reste abzubrennen und eine vollständige Reoxidation des Katalysators zu gewährleisten. Als Folge kam es dadurch zu einer durchschnittlichen Gewichtsabnahme von 5,9% bezogen auf das Gewicht der Aktivmasse von Pt-CuO/CeO₂-Katalysatoren zum Zeitpunkt nach SFRD bei einer Probengesamtheit von 16 Schwämmen. Dadurch ergibt sich ein gravimetrischer Abscheidegrad $(m_{Cu+mPt})/(m_{Cu+mPt})_{Vorlage}$ zu durchschnittlich 53,6%. Der verbliebene Anteil Vorlage schied sich an den Innenoberflächen des Reaktors ab. Tabelle 3-3 enthält einen Vergleich der drei Größen, die zur Bewertung der Abscheidung zur Verfügung standen. Vor dem Kalzinieren wog der Katalysator mehr, als bei vollständiger Abscheidung der vorgelegten Metalle in reduzierter Form möglich gewesen wäre.

Tabelle 3-3 Abscheidegrade am Beispiel von CeCu45Pt002-II

	Abscheidegrad gravimetrisch vor Kalzinieren	Abscheidegrad gravimetrisch nach Kalzinieren	Abscheidegrad gemäß ICP-Analyse
CeCu45Pt002-II	166%	49%	64%

Um eine Vergleichbarkeit der katalytischen Aktivitäten zu gewährleisten, wurde im Folgenden der per SFRD aufgebrauchte Anteil aus der eingewogenen Masse der Metallkomplexe errechnet. Dazu wurde die Aktivmasse m_{aktiv} unter der Annahme eines konstanten Abscheidegrades von 64% der in der Komplexeinwaage enthaltenen reinen Metalle errechnet.

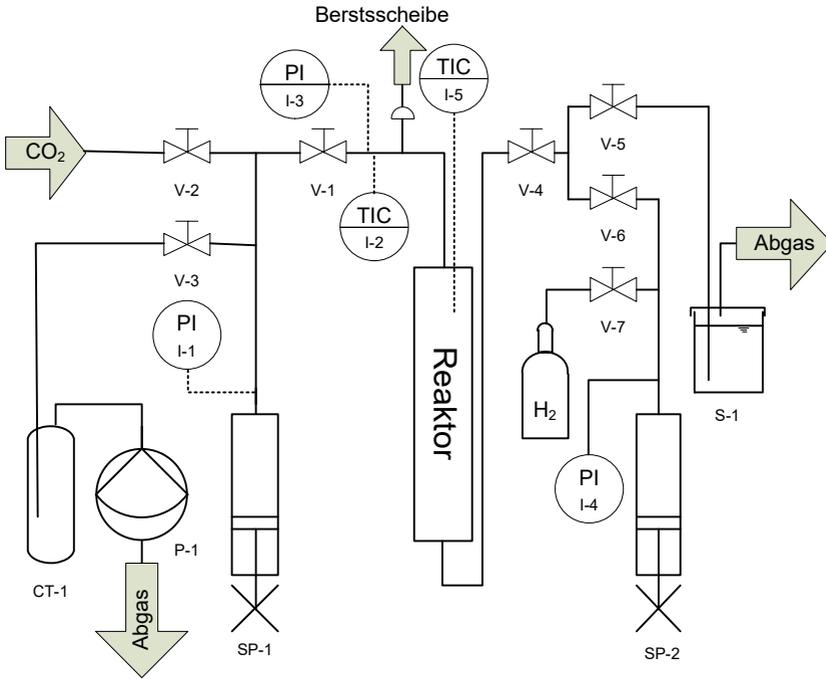


Abbildung 3-5 Vereinfachtes R&I-Fließbild der SFRD-Präparationsanlage. Der Reaktor befindet sich tatsächlich in horizontaler Anordnung.

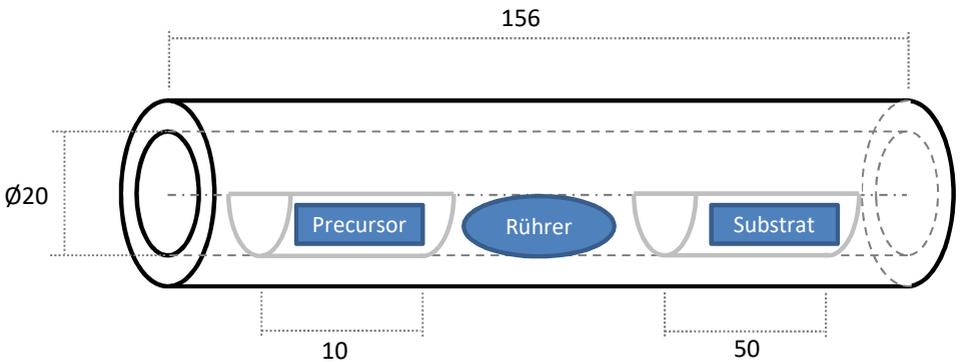


Abbildung 3-6 Anordnung im SFRD-Reaktor (Längenmaße in mm, Abbildung nicht maßstabsgetreu). Reaktorvolumen: 49cm³

Im Laufe der Versuche stellte sich heraus, dass die Abscheidung des Kupfers aus $\text{Cu}(\text{tmhd})_2$ nicht so leicht gelang, wie dies bei Platin aus $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ der Fall war. Das Problem ergab sich aus der schlechten Reduzierbarkeit des Kupferkomplexes. Bei alleiniger Vorlage von $\text{Cu}(\text{tmhd})_2$ ergab sich eine nur unzureichende Beschichtung des Schwammkörpers. Dies äußerte sich in einem „schmutzig-gelben“ Erscheinungsbild des Schwammes nach der SFRD. Zudem zeigte sich eine geringere Aktivität, als zu erwarten gewesen wäre. Dieses Problem konnte dadurch behoben werden, dass zusätzlich zum Kupferkomplex geringste Mengen ($<0,5$ mg) des Platinkomplexes zur Precursorvorlage hinzugegeben wurden. Dadurch ergaben sich deutlich gleichmäßigere Abscheidungen (vgl. Anhang D).

3.1.3. Nasschemische Präparation von CuO/CeO_2 Katalysatoren

Neben solchen Katalysatoren, die nach dem SFRD-Verfahren hergestellt wurden, wurde eine Reihe Vergleichsproben mittels einer konventionellen nasschemischen Präparationsmethode hergestellt. Hierzu wurde eine 7,34 molare wässrige Lösung aus Kupfernitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) angesetzt. In diese Lösung wurden zuvor mit Cerdioxid beschichtete Schwämme für fünf Minuten eingetaucht. Anschließend wurden die Schwämme mit einem schwachen Stickstoffgasstrom ausgeblasen und während des Trocknens über eine Stunde hinweg im Minutentakt gewendet. Abschließend wurden die Proben im Kalzinierofen bei 450°C gebrannt. Bei zehnfacher Verdünnung der Lösung gelang es eine Massenbeladung einzustellen, die mit der Beladung der via Reaktivabscheidung aus überkritischem Fluid (SFRD) präparierten Proben (s. Kapitel 3.1.2) vergleichbar war.

Tabelle 3-4 Details der nasschemisch präparierten Proben

Probe	Massenbeladung $\text{CuO}/\%$ m/m	$m_{\text{CeO}_2}/\text{g}$
Cu20	1,74	0,106
CeCu45NC-IIa	0,28	0,222
CeCu45NC-IIb	0,29	0,205

3.2. Reaktionstechnische Untersuchungen

Aktivität und Selektivität der Katalysatoren wurden durch kontinuierliche Messungen in einem differentiell betriebenen Rohrreaktor bestimmt. Das Fließbild der Versuchsanlage ist in Abbildung 3-7 dargestellt. Der Eduktstrom wurde aus den Gasen CO, H₂, O₂, und N₂ vorgemischt und anschließend durch den Reaktor geführt. Alternativ konnte der Eduktstrom auch im Bypass-Betrieb am Reaktor vorbeigeführt werden um so die Eintrittskonzentrationen messen zu können. Zur Gasdosierung dienten Massendurchflussregler (MFC) (*Brooks (MFC-1 bis MFC-4)*).

Eine Besonderheit des Aufbaus stellt der Vorreaktor (*Carbonylreaktor*) dar, den der CO-Strom vor dem Einmischen in den Hauptstrom passieren muss. Da sich bei einer Versorgung mit CO aus Gasflaschen auch immer Eisencarbonyle bilden, ist es notwendig diese vor dem Kontakt mit dem Katalysator thermisch zu zersetzen, da sonst Eisenablagerungen auf dem Katalysator die Folge wären. Dies gelingt durch überströmen einer Glasperlenschüttung bei 350 °C.

Zur Datenerfassung und Anlagensteuerung wurde eine Anwendung auf Basis der grafischen Programmiersprache *Labview* erstellt. Die Datenerfassung und Anzeige arbeitete kontinuierlich und schrieb im Intervall von 5 oder 10 Sekunden folgende Messdaten:

- Volumenströme der Komponenten CO, CO₂, H₂, N₂ und O₂ sowie der Luftstrom zum Nachverbrenner aus Messung der MFCs
- Stoffmengenanteile im Eduktstrom $y_{\text{CO,ein}}$, $y_{\text{O}_2,\text{ein}}$ und $y_{\text{CO}_2,\text{ein}}$ aus der Messung im Bypassbetrieb
- Stoffmengenanteile im Produktstrom $y_{\text{CO,aus}}$, $y_{\text{O}_2,\text{aus}}$ und $y_{\text{CO}_2,\text{aus}}$ aus der Messung im Reaktorbetrieb
- Temperaturen im Reaktor $T_{\text{R},1}$ und $T_{\text{R},2}$
- Temperatur in Reaktorvorheizung T_{V}
- Druck im Reaktor p_{R}
- Umgebungstemperatur T_{U}

Die Stoffmengenanteile y_{CO} und y_{CO_2} wurden mit einem Infrarotspektrometer *Uras14* der Firma *ABB* gemessen. Der Sauerstoffmengenanteil y_{CO} wurde mittels eines Analysator *Magnos206* desselben Herstellers gemessen. Beide Analysatormodule waren über eine gemeinsame Basiseinheit der Serie *AO2020* verknüpft.

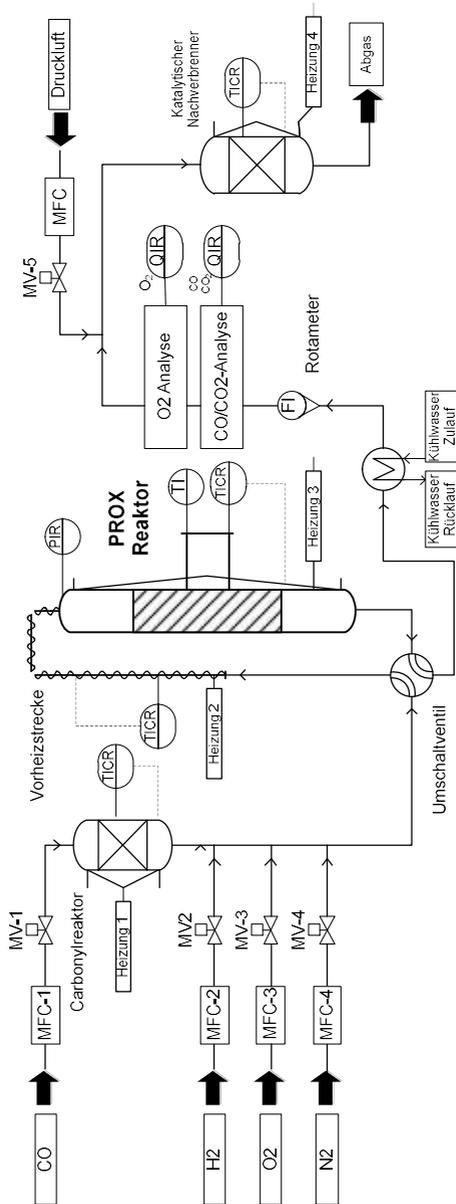


Abbildung 3-7 Fließbild der PROX-Anlage im Normalbetrieb

Aus den Messdaten errechnete sich der Umsatz X_A im Reaktor zu:

$$X_A = \frac{y_{A,0} - y_A}{y_{A,0}} = \frac{\dot{N}_{A,0} - \dot{N}_A}{\dot{N}_{A,0}} \quad (3.1)$$

Die Selektivität $S_{P,A}$ ergibt sich allgemein zu:

$$S_{P,A} = \frac{y_P - y_{P,0}}{y_{A,0} - y_A} \quad (3.2)$$

Sie bezeichnet den Anteil des abreagierenden Edukts A der zum Produkt P reagiert. Die Präferenz der PROX-Reaktion lässt sich anhand der Selektivität S_{CO_2,O_2} ausdrücken. Unter der Annahme, dass CO ausschließlich zu CO_2 reagiert, lässt sich Gl.(3.2) umformen zu:

$$S_{CO_2,O_2} = \frac{0,5 \cdot (y_{CO,0} - y_{CO})}{y_{O_2,0} - y_{O_2}} \quad (3.3)$$

Weiterhin wurde mit der Luftzahl λ eine Größe aus der Verbrennungstechnik gewählt, um das Verhältnis von Sauerstoff und CO im Feed im Vergleich zum stöchiometrischen Bedarf der CO-Oxidation zu beschreiben.

$$\lambda = \frac{y_{O_2}}{y_{O_2, \text{ stöchiometrisch}}} \quad (3.4)$$

Der Reaktor war so dimensioniert, dass er als idealer Propfstromreaktor bilanziert werden konnte. Folgende Bedingungen wurden durch den Versuchsaufbau gewährleistet:

- eine kontinuierliche Durchströmung
- die Vernachlässigbarkeit radialer Gradienten in Druck, Temperatur und Konzentration
- die Vernachlässigbarkeit axialer Vermischung
- ein stationärer Betrieb, d.h. Stoffströme am Eintritt des Reaktors sowie Druck und Temperaturverteilung unterliegen keiner zeitlichen Änderung

Eine Abschätzung zum Ausmaß der axialen Vermischung anhand der Bodensteinzahl, findet sich im Anhang 0.

Zur Bilanzierung des Reaktors wurden die Messstellen nur im stationären Betrieb ausgewertet.

Für ein differentielles Volumenelement des Reaktors ($V = Sdz$) ergibt sich folgende Stoffbilanz:

$$\dot{N}_{i,z} - \dot{N}_{i,z+dz} = -r_i S dz \quad (3.5)$$

mit

$$dX_i = \frac{d\dot{N}_i}{\dot{N}_{i,0}} \quad (3.6)$$

und

$$\dot{N}_{i,0} = C_{i,0} \cdot \dot{V}_0 \quad (3.7)$$

ergibt sich aus der Bilanz (3.5):

$$C_{i,0} \int_0^{X_{i,L}} \frac{dX_i}{-r_i} = \frac{V}{\dot{V}_0} = \tau \quad (3.8)$$

Im Falle heterogen katalysierter Reaktionen besitzt die Definition der Verweilzeit τ nach Gleichung (3.8) jedoch nur eingeschränkte Aussagekraft, da die Reaktion nicht im Volumen des Reaktors stattfindet, sondern auf der Oberfläche des Katalysators. Da jedoch die tatsächlich an der Reaktion beteiligte Oberfläche nicht experimentell zugänglich ist, wird stattdessen eine massenbezogene Verweilzeit definiert:

$$\tau_{\text{mod}} = \frac{m_{\text{aktiv}}}{\dot{V}} \quad (3.9)$$

$$\text{Mit } \dot{V} = f(T_R; p_R)$$

Die Größe m_{aktiv} bezeichnet in dieser Arbeit die Masse des fertig beschichteten und kalzinierten Schwammkatalysators im Zustand kurz vor Einbau in den Reaktor abzüglich des Gewichts des blanken Al_2O_3 -Trägerschwammes.

Mit Gleichung (3.9) ergibt sich aus (3.8) zu:

$$C_{i,0} \int_0^{X_{i,L}} \frac{dX_i}{-r_i} = \frac{m_{\text{aktiv}}}{\dot{V}} = \tau_{\text{mod}} \quad (3.10)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich in erster Näherung durch eine Kinetik erster Ordnung ausdrücken. Dies ist zutreffend, solange sich die Konzentration des Sauerstoffs nicht limitierend auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirkt, also im Bereich ausreichend geringer Umsätze X_{CO} und ausreichend hoher Selektivitäten S_{CO_2, O_2} .

$$-r_{CO} = k_{m,eff} \cdot C_{CO} \quad (3.11)$$

Nach Einsetzen von (3.11) in (3.10) und Integrieren, ergibt sich:

$$\ln\left(\frac{1}{1 - X_{CO}}\right) \cdot \frac{1}{k_{m,eff}} = \tau_{mod} \quad (3.12)$$

Der massenbezogene Geschwindigkeitskoeffizient $k_{m,eff}$ kann so errechnet werden und als Maß für die Aktivität des Katalysators herangezogen werden. Bei Abwesenheit von inneren sowie äußeren Stofftransporthemmnissen (s. Anhang A2 und A3) ist der beobachtete Geschwindigkeitskoeffizient $k_{m,eff}$ mit dem intrinsischen Geschwindigkeitskoeffizienten k_m identisch.

Die Temperaturabhängigkeit von k_m kann mit der Arrheniusgleichung beschrieben werden:

$$k_m = k_{m,\infty} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (3.13)$$

Die darin implizit enthaltene Aktivierungsenergie E_A wird bei Kenntnis der Messgröße T so berechenbar.

Je nach benötigter Katalysatormenge wurde im Experiment die Bettlänge variiert, wobei im Falle doppelter Bettlänge, stets nur Schwammstücke derselben SFRD-Batch kombiniert wurden. Bei einer Bettzusammensetzung aus vier Stücken wurden lediglich solche gleicher Herstellungsbedingungen kombiniert. Für die größeren Bettlängen stand ein Reaktionsrohr zur Verfügung, dessen Temperaturmessstutzen weiter auseinanderlagen (s. Abbildung 3-8). Die gezeigte Aufbau der Packung mit inerten Schwamm- und Kugelschichten vor und nach der katalytischen Schicht soll gewährleisten, dass Strömungs- sowie Temperaturprofil beim Übergang in die katalytische Schicht bereits ausgeprägt sind und so Einlaufeffekte vermieden werden.

Während der Messung unter Einfluss von H_2O und CO_2 im Eduktgemisch, wurde die Versuchsanlage um einen MFC zu Dosierung von CO_2 ergänzt. Zudem wurde der Stickstoffstrom mit Wasser gesättigt (s. Abbildung 3-9). Die Wasserbeladung des Stickstoffs wurde über die Temperatur im Kondensator variiert.

Tabelle 3-5 Kondensatortemperaturen und Wasseranteil in der Gasphase unter Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts

Temperatur in °C	10	18	22	25
Molarer Wasseranteil y_{H_2O} in %	1,4	1,84	2,02	2,36

Tabelle 3-6 Versuchsparameter

Parameter	Symbol	Variationsbereich
Volumenstrom	\dot{V}_0	330...800 ml/min
Reaktortemperatur	T_R	80...150 °C
Katalysatormasse	m_{Aktiv}	81...800 mg
Stoffmengenanteile		
CO	y_{CO}	0,25...1,5 %
CO ₂	y_{CO_2}	0...28%
H ₂ O	y_{H_2O}	0...2,36 %
H ₂	y_{H_2}	42 %
Luftzahl	λ	1...4
N ₂	y_{N_2}	Rest

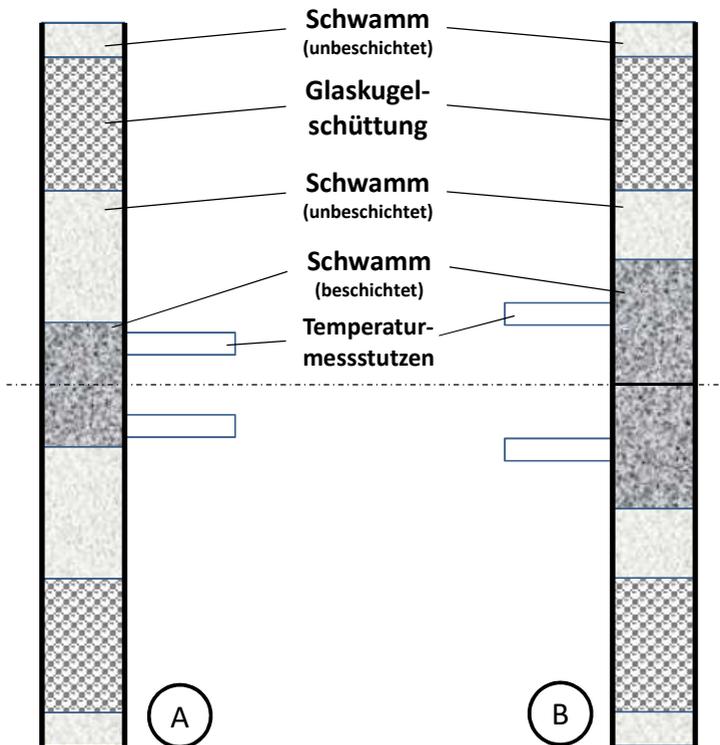


Abbildung 3-8 Packungsanordnung des Rohrreaktors mit Variante A für einfache Bettlänge und B für doppelte/vierfache Bettlänge.

Während sämtlicher Messungen wurden die Temperaturen von Carbonylreaktor sowie Nachverbrenner auf konstante Werte von 350°C bzw. 250°C eingeregelt. Zu jedem Messpunkt wurde zunächst der Bypassstrom gemessen. Nach dem Einstellen einer stationären Zusammensetzung wurde durch betätigen des pneumatisch gesteuerten Umschaltventils der Gasstrom durch den Reaktor geleitet. Daraufhin wurde wiederum das Einstellen des stationären Betriebs abgewartet, bevor Messdaten zur Auswertung herangezogen wurden. Die typische Wartedauer betrug dabei 3-5 min je Messpunkt bevor Stationarität erreicht wurde.

3.3. N₂-Adsorption

Die Physisorption von N₂ ist eine häufig angewandte Methode um Aufschluss über das Ausmaß und die Porenstruktur von Feststoffoberflächen zu erhalten. Im Falle von Katalysatoren können mittels N₂-Adsorption die spezifische Oberfläche und die Porenradienverteilung bestimmt werden.

Die Experimente wurden an einer Apparatur vom Typ *ASAP2010* der Firma *Micromeritics* durchgeführt. Ein Problem, das im Zusammenhang mit dieser Apparatur auftrat, war, dass es nicht möglich war Katalysatoren auf Schwämmen am Stück in den Probenkolben einzubringen. Dazu musste zunächst ein spezielles Probenbehältnis angefertigt werden, das es ermöglichte Schwämme zerstörungsfrei in die Apparatur einzubringen. So war es möglich Proben auch nach Charakterisierung mittels N₂-Adsorption noch zu reaktionstechnischen Versuchen verwenden zu können.

Zur Vorbereitung der Oberfläche wurden die Proben in Vakuum bei 350°C ausgeheizt und anschließend bei 77 K mit Stickstoff beladen.

Die Adsorptionsisotherme wurde nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller [94] ausgewertet. Daraus ergibt sich die in Monolage adsorbierte Stoffmenge Stickstoff n_m in Mol. Dazu wurde die vereinfachte BET-Gleichung angewandt, welche die Adsorption in Monolage in Abhängigkeit des Druckes beschreibt:

$$n_m = \frac{a_{BET}}{N_A \sigma} \left(\frac{p_s}{p_s - p} \right) \quad (3.14)$$

Mit Kenntnis der effektiven molekularen Querschnittsfläche eines Stickstoffmoleküls $\sigma = 0,162 \text{ nm}^2$ und für $p \rightarrow 0$ lässt sich die Oberfläche der Probe berechnen zu:

$$a_{BET} = n_m N_A \sigma \quad (3.15)$$

Die Auswertung der Porenradienverteilung erfolgte gemäß der Methode von Barret, Joyner und Halenda [95].

3.4. Quecksilberporosimetrie

Diese Analysemethode wird eingesetzt um Porenradienverteilungen zu messen. Dabei wird Quecksilber in die Hohlräume einer porösen Probe gepresst. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass es sich bei Quecksilber um ein nicht benetzendes Fluid handelt. Daher muss Druck ausgeübt werden um Poren zu füllen. Unter der Annahme zylindrischer Poren kann der Porenradius mithilfe der Washburn-Gleichung [96] berechnet werden zu:

$$r_p = -\left(\frac{2\gamma}{p}\right)\cos\theta \quad (3.16)$$

Hierbei ist γ die Oberflächenspannung von Quecksilber und θ der Randwinkel.

Es wurden in Anlehnung an die vorliegende Quelle [96] für die Oberflächenspannung $\gamma = 0,485 \text{ N/m}$ und den Randwinkel $\theta = 130^\circ$ als Werte angenommen.

Die Messungen wurden an einem Gerät der Firma *Micromeritics* durchgeführt. Als Probe wurde der nur mit Ceria beschichtete Schwamm *Ce01-Ib* eingesetzt. Vor dem Einbringen in die Versuchsanordnung wurde der Schwamm in grobe Stücke zerbrochen.

3.5. Bestimmung der Adsorptionsplätze mittels temperaturprogrammierter Desorption (TPD)

Der Mechanismus von Reaktionen auf festen Katalysatoroberflächen umfasst stets eine Adsorption der Edukte bei anschließender Desorption der Produkte. Die TPD ist eine Charakterisierungsmethode, die es erlaubt, die chemische Beschaffenheit der Oberfläche eines Katalysators und seiner aktiven Zentren zu identifizieren und zu quantifizieren. Dabei wird die Zahl und Art der Adsorptionsplätze der Oberfläche durch Beaufschlagung mit einem geeigneten Molekül bestimmt. Für Metalloxide eignet sich hierfür CO_2 , welches auf basischen O^{2-} -Ionen adsorbiert. Im vorliegenden Fall ist CO_2 als Sorptiv besonders geeignet, da es zudem als Reaktionsprodukt der PROX-Reaktion auftritt.

Durchführung

Die TPD-Analysen wurden an einem *Micromeritics AutoChem 2910* mit angeschlossenem Quadrupol-Massenspektrometer (*Pfeiffer Vakuum QMG422*) durchgeführt. Als Probe wurde Katalysatormasse vom Typ *CeCu38Pt002-II* verwendet, nachdem an dieser bereits reaktionstechnische Untersuchungen durchgeführt worden waren (s. Kapitel 5).

Um die Proben in die Apparatur einbringen zu können, war es notwendig, die Schwämme zu zerkleinern indem sie mit Mörser und Pistill in grobe Stücke zerbrochen wurden.

Es wurde das Desorptionsverhalten von CO und CO_2 sowohl einzeln, als auch nach Adsorption in unterschiedlicher Reihenfolge, untersucht. Hierzu wurde die Probe zunächst definiert bei Raumtemperatur (27°C) mit dem Adsorptiv ($1\%\text{CO}$ in N_2 bzw. $1\%\text{CO}_2$ in N_2) bei 20 ml/min überströmt. Anschließend wurde die Probe mit Helium gespült und nachfolgend bei fortwährender Überspülung mit Helium mit einer Heizrate von $2,5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ bzw. $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ aufgeheizt. Eine Haltezeit wurde bei 200°C eingerichtet, um zwei sich überlagernde Peaks zu trennen.

Aus der Auftragung von Desorptionsrate über Temperatur lässt sich nach Falconer und Schwarz [97] die Desorptionsenthalpie nach folgender Gleichung aus der Breite des Peaks bei dreiviertel der Peakhöhe $w_{3/4}$ und der Peaktemperatur T_P bestimmen:

$$\frac{E_d}{R \cdot T_P} = -1 + \left[1 + \frac{2,353 \cdot T_P^2}{w_{3/4}^2} \right]^{1/2} \quad (3.17)$$

Bei Desorption im Umgebungsdruckbereich muss mit dem Phänomen der Readsorption gerechnet werden [98]. Readsorption hat eine Verbreiterung der rechten Peakflanke zur Folge. Deshalb wurde zur Auswertung die linke Peakflanke an der Senkrechten zur Peaktemperatur gespiegelt und $w_{3/4}$ berechnete sich zu:

$$w_{3/4}^* = 2 \cdot (x_P - x_1(y = 0,75 \cdot y_P)) \quad (3.18)$$

Die desorbierte Stoffmenge n_{des} wurde durch Integration der Desorptionskurve über der Zeit gemäß folgender Gleichung bestimmt:

$$n_{des} = \int \dot{N}_{CO_2,des}(t) \cdot dt \quad (3.19)$$

3.6. Bestimmung der Kupferoberfläche

Die freie Kupferoberfläche wurde nach einer Methode nach Scholten und Konvalinka [99] untersucht. Dabei wird der Umstand ausgenutzt, dass N_2O selektiv auf metallischem Kupfer adsorbiert und dieses dabei oxidiert.

Zunächst wird die Kupferoberfläche vollständig reduziert. Anschließend wird der Kupferanteil des Katalysators mit N_2O oxidiert. Die Zersetzung von N_2O erfolgt selektiv an der Cu-Oberfläche nach folgender Reaktionsgleichung (Gl.(3.20)):



Während der Oxidation des Oberflächenkupfers wird N_2O zu N_2 umgesetzt. Bei kontinuierlicher Überströmung der Kupferoberfläche mit N_2O kann anfänglich ein Verbrauch an N_2O gemessen werden. Nach der vollständigen Oxidation der Oberfläche wird kein N_2O mehr umgesetzt und das Austrittssignal des N_2O entspricht wieder dem Eintrittssignal vor Kontakt mit dem Katalysator. Aus dem Vergleich dieses Konzentrations-Zeit-Verlaufes mit dem Fall der Überströmung des vollständig oxidierten Katalysators, lässt

sich nach Gl.(3.21) die verbrauchte Stoffmenge N_2O berechnen. Diese ist wiederum proportional zur Cu-Oberfläche gemäß Gl.(3.22).

$$n_{N_2O,red} = \frac{\dot{V}_{ges} \cdot p_0}{R \cdot T_0} \cdot \frac{\int_{t_{ox}}^{t_{end}} c_{N_2O} \cdot dt - \int_{t_{red}}^{t_{ox}} c_{N_2O} \cdot dt}{100} \quad (3.21)$$

$$A_{Cu} = \frac{N_A \cdot n_{N_2O}}{5 \cdot 10^{18} m^{-2}} \quad (3.22)$$

Dabei wird angenommen, dass bei Temperaturen niedriger als $100^\circ C$ nur Oberflächenkupfer ausschließlich zu Cu(I) oxidiert. Somit entspricht jedes adsorbierte O-Atom (und damit jedes umgesetzte N_2O -Molekül) zwei Oberflächenkupferatomen. Wenn man den spezifischen Platzbedarf von Cu_2O kennt, lässt sich so die spezifische Cu-Oberfläche berechnen.

Auf die Frage nach der geeigneten Temperatur bei der die N_2O Oxidation durchzuführen sei, gibt es in der Literatur keine eindeutige Antwort. Chinchin et al. [100] berichten über verschiedene Meinungen in der Literatur. Die Bulkoxidation beginnt je nach Quelle zwischen $70^\circ C$ und $150^\circ C$. Neuere Studien [101, 102] zeigen, dass es durch Messung des entstandenen N_2 möglich ist, die Bulkoxidation von der Oberflächenoxidation zu unterscheiden. Man unterscheidet dabei eine schnelle Oberflächenoxidation, und eine langsame diffusionslimitierte Bulkoxidation. Jensen et al. [102] beobachteten eine stärkere Bulkoxidation mit steigender Temperatur und empfehlen für genaue Messungen Temperaturen unter $90^\circ C$.

Durchführung

Zur N_2O -Chemisorption wurde die in Kapitel 3.2 beschriebene Versuchsanlage umgerüstet. Es wurde ein Zweiwegeventil hinzugefügt, um zwischen N_2 und He als Inertgas wählen zu können. Ferner wurde ein weiterer MFC verwendet um N_2O aus einer Gasflasche zu dosieren. Beide MFCs wurden auf die jeweiligen Gase kalibriert. Zur Messung der N_2O -Konzentration wurde ein zusätzlicher N_2O -BINOS der Firma Hartmann und Braun mit den vorhandenen Analysegeräten in Reihe geschaltet. Zur Verringerung der Totzeit wurde die Kühlfalle umgangen und das Abgas zuerst durch den N_2O -BINOS geleitet.

Um eine vollständige Reduktion des Kupfers zu Beginn der Versuche zu gewährleisten, wurde der Katalysator in Wasserstoffatmosphäre reduziert. Unter Bezug auf Ohlinger [103] wurde von einer notwendigen Reduktionszeit von vier Stunden ausgegangen. Die H_2 -

Konzentration wurde in regelmäßigen Intervallen von 3 Vol-% in He erhöht bis reiner Wasserstoff bei einem Volumenstrom von 330 ml/min durch den Reaktor strömte. Die Reduktionstemperatur betrug 240 °C. Der Katalysator wurde anschließend mit Inertgas He überströmt um adsorbiertes H₂ zu entfernen und anschließend abgekühlt.

Die N₂O-Oxidation wurde bei 80°C, einem Volumenstrom von 100 ml/min und einer Konzentration von 800 ppm N₂O in He durchgeführt.

Die zur Auswertung notwendigen Integrationen wurden mit der Software *Origin* durchgeführt.

3.7. Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie ermöglicht es die Struktur und Morphologie von Katalysatoren in einer Größenordnung von Mikrometern bis hin zur atomaren Ebene aufzuklären. Bei Beschuss der Probe mit Elektronen entstehen primäre Wechselwirkungen in Form zurückgestreuter, abgelenkter oder transmittierter Elektronen. Sekundäre Effekte, die ebenfalls detektiert und interpretiert werden können, kommen durch aus der Probe emittierter Photonenstrahlung oder Elektronen zustande.

In Rahmen dieser Arbeit wurden vier verschiedene elektronenmikroskopische Verfahren angewandt:

- REM
- TEM
- EDX
- STEM-HAADF.

3.7.1.REM und EDX

Die Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops (engl. scanning electron microscope) beruht auf einem Elektronenstrahl, der mithilfe eines Magnetfeldes schrittweise über die Probenoberfläche geführt wird. Bei diesem Verfahren wird ein Signal sowohl aus Sekundärelektronen, als auch aus zurückgestreuten Elektronen generiert. Die Sekundärelektronen entstammen dabei lediglich den Atomen der Probe in wenigen Nanometern Tiefe und sind somit in der Lage die Topografie der Probe wiederzugeben. Dem Detektor zugeneigte Flächen erscheinen dabei heller als dem Detektor abgewandte Flächen (Neigungskontrast). Anhand zurückgestreuter Elektronen kann zusätzlich ein Materialkontrastbild erzeugt werden, das von der mittleren Ordnungszahl der enthaltenen Elemente abhängt. Schwerere Elemente strahlen mehr Elektronen zurück und erscheinen dadurch heller. Jedoch wird der Materialkontrast gerade bei unebener Probenoberfläche

stark von der Topographie beeinflusst, so dass die Aussagekraft des Materialkontrastes auf einer rauen Oberfläche eingeschränkt ist.

Im Zusammenhang mit REM-Untersuchungen wird oftmals die in den Atomen der Probe durch Emission von Sekundärelektronen entstehende Röntgenstrahlung mit ausgewertet. Die emittierte Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist dabei innerhalb eines Elements orbitalspezifisch. Anhand der sich ergebenden charakteristischen Zusammensetzung der durch die Orbitale des Ursprungselements definierten Wellenlängen, können die angestrahlten Elemente identifiziert werden. Diese Methode trägt den Namen EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie).

Durchführung

Die Analysen wurden am Labor für Elektronenmikroskopie (LEM) des KIT durchgeführt. Dabei kam ein Mikroskop vom Typ *LEO 1530 Gemini* zum Einsatz. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden sowohl von auf Schwämmen präparierten Proben, als auch von auf Plättchen präparierten Proben durchgeführt. In Tabelle 3-7 ist die Zusammensetzung der Proben gegeben. Während das Verhältnis der Cu-Komplexmasse zur Ceroxidmasse während der SFRD-Präparation beider Proben miteinander vergleichbar ist, so unterscheiden sich die Proben hinsichtlich der eingesetzten Platinkomplexmasse. Aufgrund der komplexen Geometrie des Schwammes, musste zur Analyse ein Steg des Schwammes herausgebrochen werden. Die Plättchenprobe konnte zerstörungsfrei analysiert werden. Da die Elektronenmikroskopie eine Leitfähigkeit der Probenoberfläche voraussetzt, wurden beide Proben mit Kohlenstoff bedampft.

Tabelle 3-7 Zusammensetzung der mit REM und STEM untersuchten Proben

SFRD-Batch	Cerioxid- masse im Experiment/g (Summe)	Masse Cu- Komplex /mg (Summe)	Masse Pt- Komplex /mg (Summe)	geom. Oberfläche Al ₂ O ₃ /cm ²	Schichtdicke CeO ₂ /μm	m _{Cu-Komplex} /m _{CeO2} (Summe)
CeCu14Pt011-P	0,0852	33,52	0,46	3,255	17,626	393,43
CeCu42Pt065-II	0,14329	52,97	4,44	34,43	4,54	369,67

3.7.2. TEM und EDX

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie wird die Probe von parallel geführten Elektronenstrahlen durchstrahlt. Durch Auswertung der abgelenkten Elektronen ergibt sich ein Massendickenkontrast, der durch die stärkere Streuung an Elementen höherer

Ordnungszahl sowie größeren Probendicken zustande kommt. Voraussetzung für den Einsatz der Methode ist eine maximale Probendicke von 100nm.

Durchführung

Es wurde ein Mikroskop vom Typ *Philips CM 200 FEG/ST* verwendet. Als Probe wurde ein eigens beschichtetes CeO_2 -Pulver verwendet, welches modellhaft die Zusammensetzung des realen Schwammkatalysators darstellen und gleichzeitig eine Durchstrahlbarkeit gewährleisten sollte. Die Präparation des Pulvers ist in Kapitel 3.1.1 beschrieben. Das Pulver wurde in einem Wasser/Aceton-Gemisch aufgeschwemmt und auf einem mit löchrigem Kohlenstofffilm bespannten Goldgitter (genannt Grid) abgeschieden (siehe Abbildung 3-10).

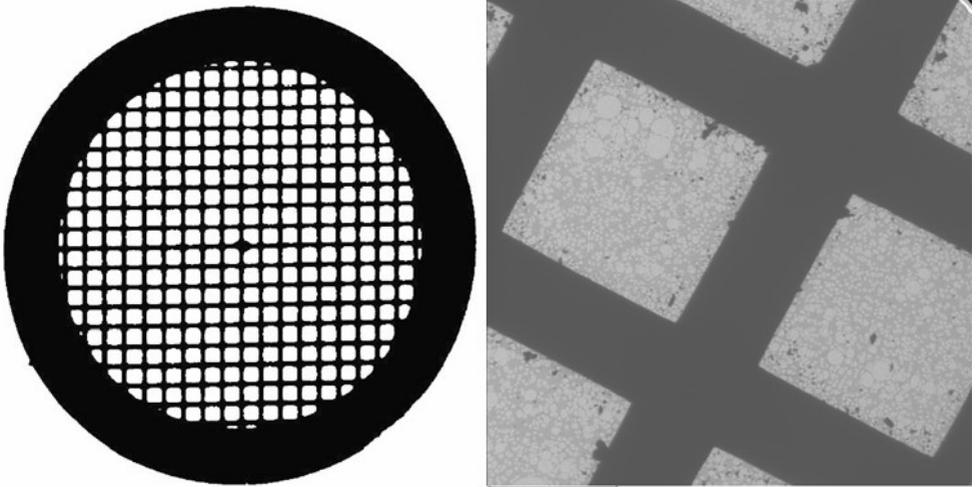


Abbildung 3-10 TEM-Grid (links), TEM-Aufnahme eines Grids mit löchriger Kohlefolie (rechts)

3.7.3.STEM-HAADF

STEM steht für scanning transmission electron microscopy. Bei diesem bildgebendem Verfahren wird, anders als bei der TEM, ein konvergenter Elektronenstrahl genutzt um die Oberfläche der Probe abzurastern. Die Verwendung eines fokussierten Strahls eröffnet die Möglichkeit zu einer Vielzahl von Methoden [104]. Die für die heterogene Katalyse bedeutendste ist jedoch die HAADF-Methode. Die Methode erlaubt es aus in steilem Winkel gestreuten Elektronen einen Massenkontrast zu erzeugen. Simultan zur Bilderzeugung kann aus dem transmittierten Anteil der Strahlung die elementare

Zusammensetzung an der Position der Sonde bestimmt werden. Die Ortsauflösung wird dabei von den Abmessungen der Sonde bestimmt. Somit kann die Methode zur Identifikation der Elemente nanoskaliger Kristallite eingesetzt werden. [51]

Durchführung

Die Methode erfordert dünne durchstrahlbare Proben mit einer Stärke im Bereich von 50 nm. Ein Stück aus Probe P1 (s. Tabelle 3-7) wurde mittels FIB-Schnittpräparation (focused ion beam) auf die passenden Maße gebracht. Hierzu wurde die Oberfläche einer „Scholle“, wie sie in Abbildung 4-13 zu erkennen ist, mit einer Schicht Wolfram bedeckt und so markiert. Diese Markierung ist in Abbildung 3-11 als Erhebung erkennbar. Das darunter befindliche quaderförmige Volumen wurde bis zu einer Tiefe von etwa 5 µm mit einem Ga-Ionenstrahl herausgeschnitten, aus der Schicht der Probe *CeCu₁₄Pt₀₁₁-P* herausgelöst und an einem Probenträger befestigt (Abbildung 3-12 links und Mitte). Daraufhin wurde die Probe durch den parallel zur Schnittfläche geführten Ionenstrahl gedünnt. Das Ergebnis dieses Schrittes ist in Abbildung 3-12 rechts dargestellt. Links ist der Probenträger aus Molybdän zu sehen. In der Mitte ist die Vergrößerung eines Zahnes des Probenträgers zu sehen, an dessen Flanke die Probe angeklebt ist. Rechts ist der gedünnte Schnitt zu sehen. Diese Präparation wurde an einem kombinierten REM/FIB-System (*ZEISS EsB 1540 Crossbeam*) durchgeführt.

Es wurden insgesamt sieben Stellen auf der Probe analysiert. Das verwendete Elektronenmikroskop war vom Typ *FEI Titan 80-300 Cubed*. Es wurden Hellfeld als auch Dunkelfeldaufnahmen gemacht.

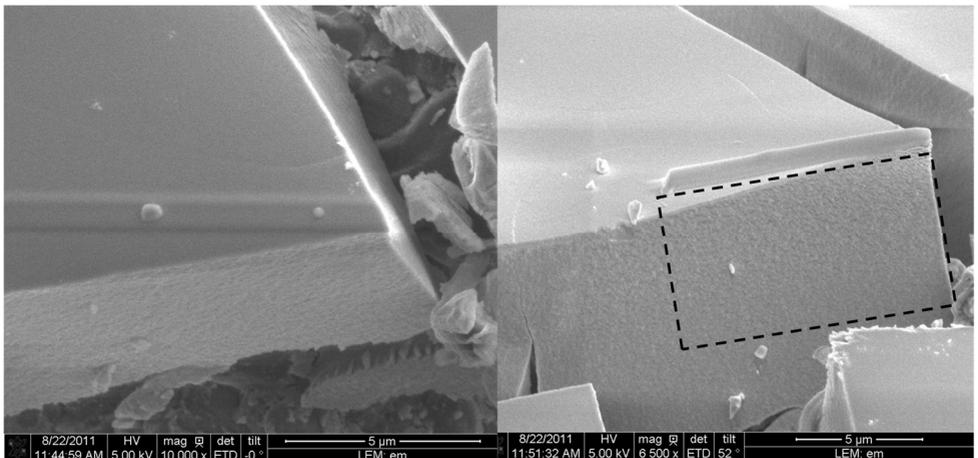


Abbildung 3-11 Darstellung des ausgeschnittenen Bereiches

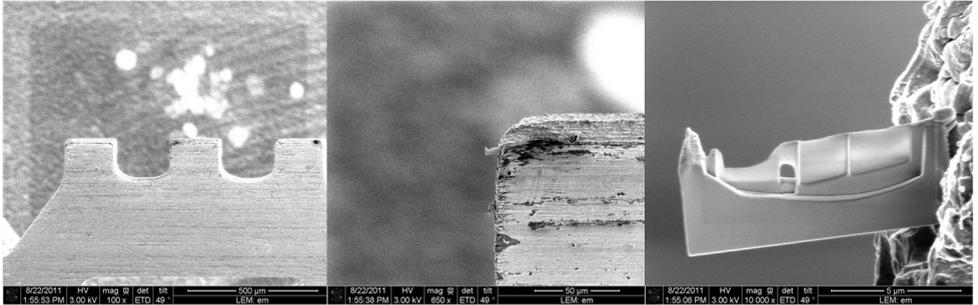


Abbildung 3-12 Befestigung des ausgeschnittenen am Probenträger

3.8. Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)

Die temperaturprogrammierte Reduktion mit H_2 ist eine Methode, die Aufschluss über die Beschaffenheit oxidischer Oberflächen gibt. Die Probe wird kontinuierlich mit einem wasserstoffhaltigen Inertgasgemisch überströmt und dabei mit definierter Rate aufgeheizt. Die Reduktion der Oberfläche bewirkt eine Abnahme von Wasserstoff beziehungsweise eine Zunahme von H_2O im austretenden Gasstrom und kann gemessen werden. Relevante Größen sind hierbei die Temperatur sowie die verbrauchte Menge H_2 beziehungsweise die gebildete Menge H_2O .

Aus der Literatur für Cu-Ce-Katalysatoren ist bekannt, dass die Reduzierbarkeit der Kupferspezies mit zunehmender Dispersion zunimmt. Gute Reduzierbarkeit ist gleichbedeutend mit niedrigen Reduktionstemperaturen, was wiederum mit einer hohen PROX-Aktivität korreliert [39, 43, 72, 105].

Durchführung

Die Messung wurde an einem *Micromeritics 2910* Versuchsaufbau durchgeführt. Ein online quadrupol Massenspektrometer (*Pfeiffer Vakuum QMG422*) diente als Detektor. Nach Ausheizen für 1h bei $400^\circ C$ in einem Heliumstrom um adsorbiertes Wasser zu entfernen, wurde die Probe mit $25 \text{ ml}_{NTP}/\text{min}$ von 5 % H_2 in Argon überströmt. Die Temperatur wurde dabei mit $10^\circ C/\text{min}$ bis auf $900^\circ C$ erhöht. Als Messsignale wurden die Temperatur sowie die MS-Signale von Wasser und H_2 ausgewertet.

Die die auf Al_2O_3 -Schwämmen aufgebracht Proben mussten um sie in das Probenröhrchen der TPR-Apparatur einfüllen zu können zerbrochen werden. Tabelle 3-8 zeigt, um welche Proben es sich handelte.

Tabelle 3-8 Zuordnung der TPR-Proben

Probe	präpariert aus
I	Ce01-Ia
II	Cu1000
III	CeCu165NC
IV	CeCu41

4. Ergebnisse I: Charakterisierung physikalischer und chemischer Eigenschaften

4.1. Ergebnisse der N₂-Adsorption

Ein Beispiel für eine Adsorptionsisotherme findet sich in Abbildung 4-1. Die Form der Kurve entspricht der einer Physisorptionsisotherme vom Typ IV gemäß IUPAC-Definition. Zudem weist der Verlauf dieser Kurve eine leichte Hysterese auf. Dies deutet auf ein plattenartiges Gefüge mit schlitzförmigen Poren hin [96].

Der Zusammenhang zwischen Aktivmasse des Katalysators und Oberfläche ist in Abbildung 4-2 anhand von 19 Messpunkten dargestellt. Die massenspezifische BET-Oberfläche lässt sich als Regression aus diesen Daten zu 84,4 m²/g erhalten. Es konnte kein Einfluss der SFRD-Präparation auf die BET-Oberfläche der CeO₂-beschichteten Schwämme festgestellt werden.

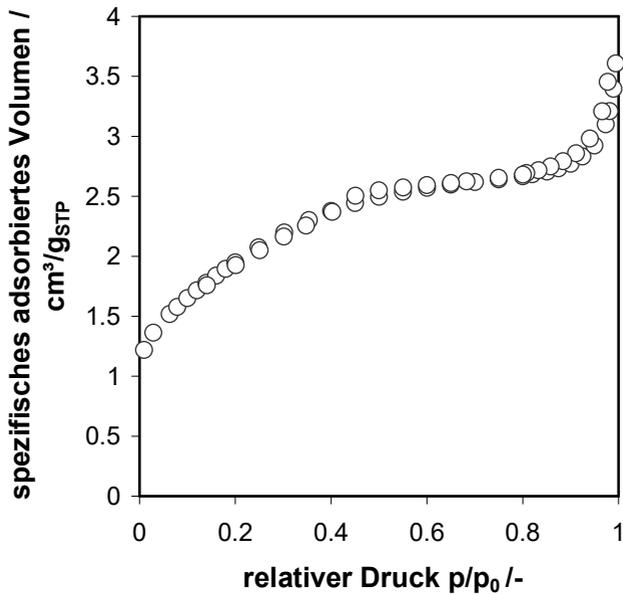


Abbildung 4-1 Isothermen der Ad- und Desorption von N₂ auf Pt-CuO/CeO₂/Al₂O₃ Katalysatoren. Hier dargestellt: Katalysator *CeCu15Pt001-II*.

Tabelle 4-1 Ergebnisse der N₂-Adsorptionsmessungen

Probe	S _{BET} bez. m _{Probe} [m ² /g]:	Fehler +/- [m ² /g]	m _{aktiv} [g]	Kalzinier- temperatur [°C]	S _{BET} bez. m _{aktiv} [m ² /g]	A _{Probe} [m ²]
CeCu15Pt001-II	5,6574	0,0143	0,44364	400	75,16	33,35
CeCu36Pt002-II	3,0223	0,0062	0,21218	400	73,47	15,59
CeCu33Pt002b-II	3,1099	0,0228	0,17118	400	85,60	14,65
CeCu71Pt002-II	3,1607	0,014	0,20891	400	74,29	15,52
CeCu22-II	6,718	0,0534	0,2422	400	116,83	28,30
CeCu32-II	3,492	0,0109	0,21831	400	88,20	19,26

CeCu74-II	2,9259	0,0089	0,1632	400	87,62	14,30
CeCu21-II	5,5402	0,0163	0,2622	400	89,23	23,40
CeCu17-II	9,2016	0,022	0,3216	400	128,35	41,28
CeCu19Pt001-II	5,3198	0,0133	0,35466	400	82,90	29,40
CeCu42Pt065-II	2,0406	0,0059	0,16002	400	62,61	10,02
CeCu40Pt002-II	3,5007	0,0078	0,15351	400	106,66	16,37
CeCu35Pt002-II	2,7964	0,0127	0,18188	400	72,37	13,16
CeCu45Pt002b-II	3,8659	0,0118	0,20908	400	99,99	20,91
CeCu58Pt002-II	2,7883	0,0161	0,18239	400	78,72	14,36
CeCu39Pt003-II	2,9008	0,0045	0,18674	400	77,39	14,45
CeCu33Pt003-II	3,5	0,0208	0,25054	400	78,82	19,75
CeCu20-II	3,919	0,0132	0,2677	400	78,56	21,03
CeCu15Pt001-II	7,0579	0,0137	0,44364	400	93,40	41,44

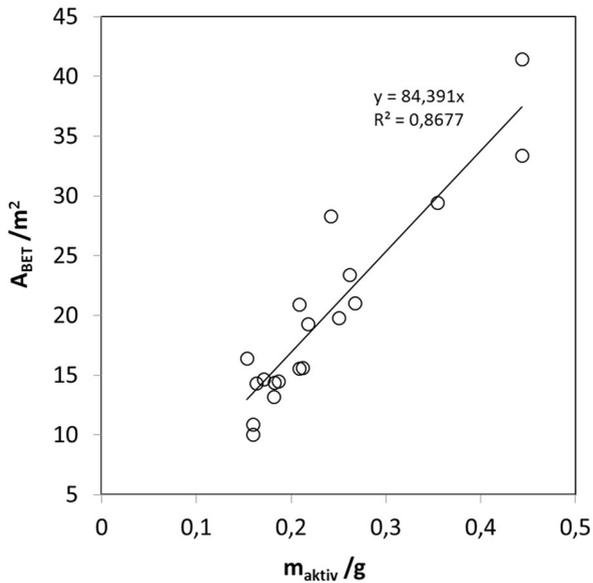


Abbildung 4-2 Mit BET-Methode berechnete Oberfläche der Katalysatoren als Funktion der Aktivmasse m_{Aktiv}

Die Porenradienverteilung und die spezifische Oberfläche der Katalysatoren blieben auch nach Durchführung der reaktionstechnischen Messungen unverändert. Weiterhin war spezifische Oberfläche der Schwammproben unabhängig davon, ob die Proben vor oder nach dem Beschichten in überkritischem Fluid oder vor oder nach der PROX Reaktion analysiert wurden. In Abbildung 4-3 ist der Zusammenhang zwischen Porenradien und spezifischer Oberfläche von Katalysator *CeCu15Pt001-II* dargestellt. Der größte Beitrag zur Gesamtoberfläche stammt darin von Poren mit einem Durchmesser von 2-3 nm. Diese Beobachtung stimmt mit den Erkenntnissen aus der STEM-HAADF-Analyse (s. Kap.3.7.3) überein, wobei ersichtlich wird, dass die CeO_2 -Schicht der Katalysatoren eine Porenstruktur in dieser Größenordnung aufweist. Auch in der Literatur finden sich übereinstimmende Ergebnisse [81].

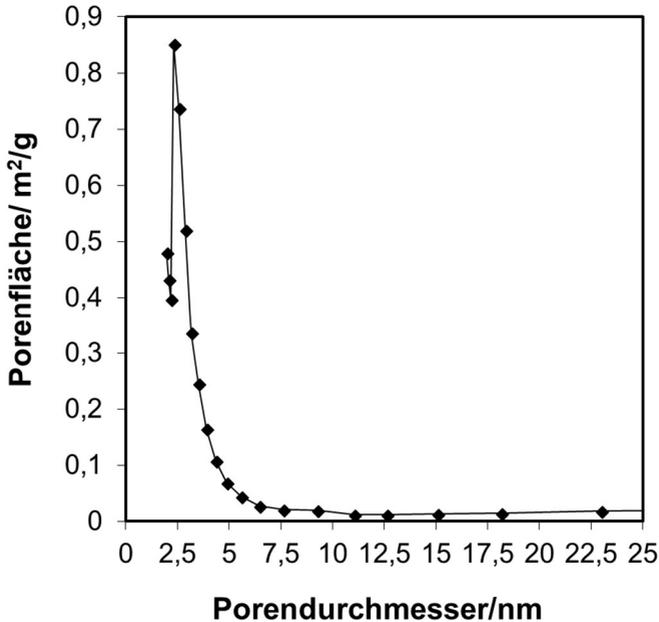


Abbildung 4-3 Beitrag zur spezifischenGesamtoberfläche als Funktion des Porendurchmessers am Beispiel der Probe *CeCu15Pt001-II*.

4.2. Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie

In Abbildung 4-4 ist das Intrusionsvolumen als Funktion des logarithmischen Porendurchmessers sowie die erste Ableitung dieser Funktion dargestellt. Es können drei Bereiche identifiziert werden.

Der Volumenbeitrag der Poren um etwa 60 μm entstammt den Zwischenräumen des Haufwerks des zerstoßenen Schwammes.

Der größte Volumenbeitrag liegt im Bereich von 100 bis 600nm und ist den Schrumpfungsrissen der Ceria-Washcoat zuzuschreiben, wie sie in Abbildung 4-10 zu erkennen sind.

Der kleinste Volumenanteil wird von Poren im Nanometerbereich gebildet und wird vermutlich durch Zwickelvolumina des versinterten nanoskaligen CeO_2 -Sols gebildet. Jedoch befindet sich das Hg-Poro-Verfahren hier am Rande seines Messbereiches. Aber auch die BJH-Auswertung der N_2 -Adsorption weist auf das Vorhandensein einer

bedeutenden Anzahl Poren eines Durchmessers von 2-3 nm hin (siehe Kapitel 4.1). Dieser Wert findet sich auch bei der STEM-Analyse der CeO₂-Schicht in Kapitel 3.7.3 gestützt.

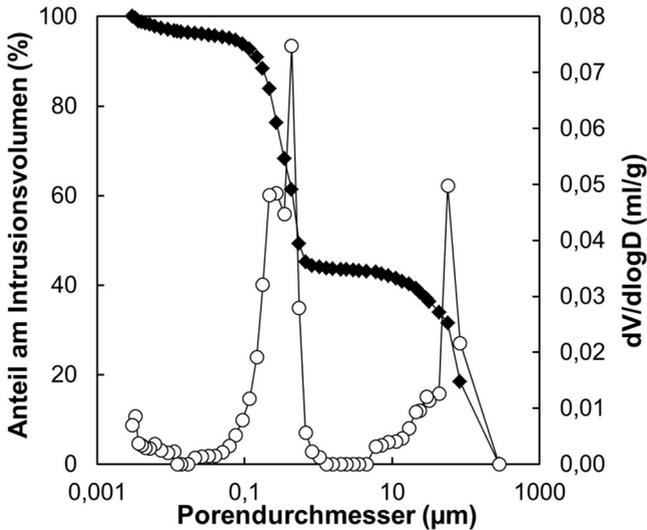


Abbildung 4-4 In die Probe eingedrungenes Quecksilbervolumen aufgetragen als Anteil am gesamten Intrusionsvolumen und als differentieller Beitrag dargestellt über den logarithmierten Porendurchmesser. Daten der Probe Schwamm *Ce01-Ib*.

4.3. Ergebnisse der temperaturprogrammierten Desorption (TPD)

Bei beiden untersuchten Proben fiel das Vorhandensein zweier Peaks auf. Diese wurden durch Einrichten einer Haltezeit im Temperaturprogramm voneinander abgegrenzt (s. Abbildung 4-5).

Aus der Literatur ist bekannt, dass CO₂ auf der freien CeO₂-Oberfläche chemisorbiert und eine Desorption frühestens bei 200 °C einsetzt, wie Bueno-Lopez et al. [106] bei Versuchen mit isotope markiertem C¹⁸O₂ zeigten.

Zudem konnte nach Sättigung mit CO kein desorbierendes CO detektiert werden. Adsorbiertes CO desorbiert als CO₂. Da in der Gasphase während der TPD kein Sauerstoff vorhanden ist, muss der hierfür benötigte Sauerstoff dem Redoxkreislauf aus CuO und CeO₂ entstammen.

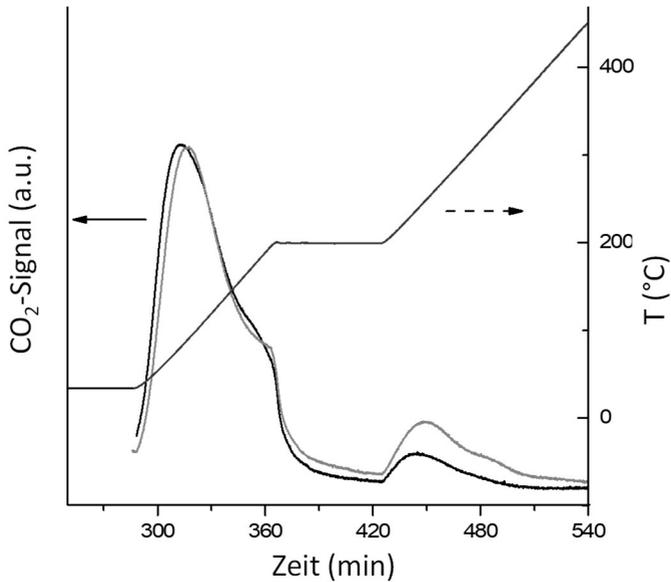


Abbildung 4-5 CO₂-Signal und Temperaturprogramm bei Desorption von Katalysator *CeCu38Pt002-IIa* nach vorheriger Sättigung mit CO₂ (schwarze Linie) und CO (graue Linie)

Eine weitere Erkenntnis ist in Abbildung 4-6 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass schon bei Umgebungsbedingungen CO₂ auf Pt-CuO/CeO₂-Katalysatoren adsorbiert vorliegt und sich vom Katalysator ohne vorherige Beladung CO₂ desorbieren lässt.

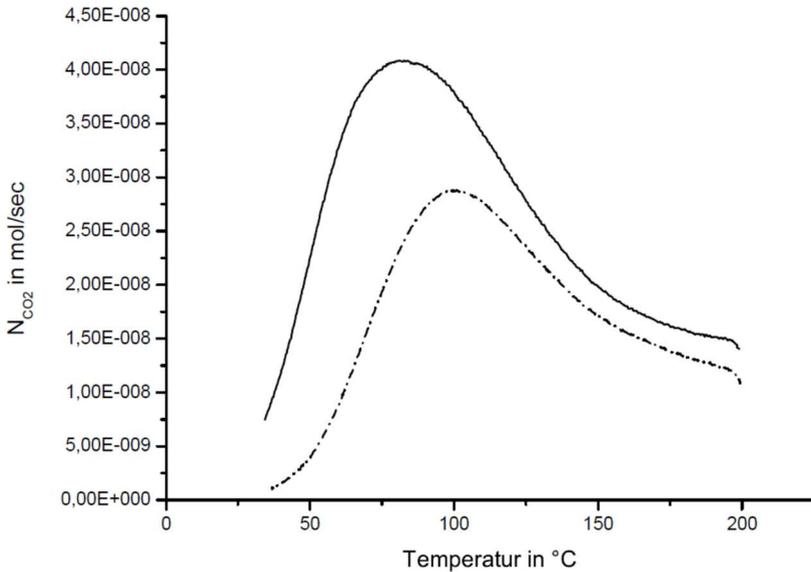


Abbildung 4-6 Vergleich der Desorption von CO₂ bei vorangegangener Sättigung mit CO₂ (-) und bei Adsorption von CO₂ aus Atmosphäre (-.-) anhand des ersten Peaks auf Katalysator *CeCu38Pt002-IIb*.

Abbildung 4-7 und Abbildung 4-8 zeigt die desorbierten Stoffmengen an CO₂. Im Falle zweier adsorbierter Substanzen, stellt die Reihenfolge der Kategorienbeschriftungen auch die zeitliche Abfolge der Experimente dar. Es sind je drei Experimente mit Adsorption von CO₂ dargestellt, eines mit Adsorption von CO, eines mit konsekutiver Adsorption von CO₂ und CO und eines mit konsekutiver Adsorption von CO und CO₂. In Abbildung 4-8 ist zudem der Fall ohne vorherige Aufsättigung („Helium“) gezeigt, der auch in Abbildung 4-6 im zeitlichen Verlauf dargestellt ist. Von beiden Proben desorbiert etwa die gleiche Menge CO₂ unabhängig davon, ob zuvor CO oder CO₂ adsorbiert wurde. Die Reihenfolge der Adsorption von CO und CO₂ hat keinen Einfluss auf die desorbierte Menge CO₂ und auch der Signalverlauf unterscheidet sich nicht. Das bedeutet, dass zuvor Adsorbiertes CO₂ als auch durch Oxidation von CO entstandenes CO₂ miteinander in Konkurrenz um dieselben Adsorptionsplätze auf dem Katalysator stehen. Eine Hemmung der CO-Oxidationsreaktion durch vorhandenes und entstehendes CO₂ muss also erwartet werden.

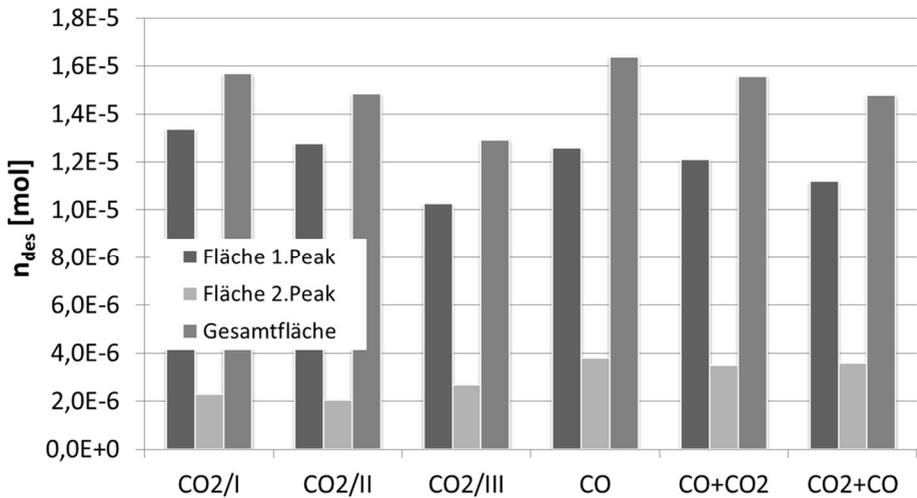


Abbildung 4-7 Desorbierte Stoffmenge CO₂ von Katalysator *CeCu38Pt002-IIa* kategorisiert nach Art und Reihenfolge der während des Sättigungsvorganges verwendeten Gase

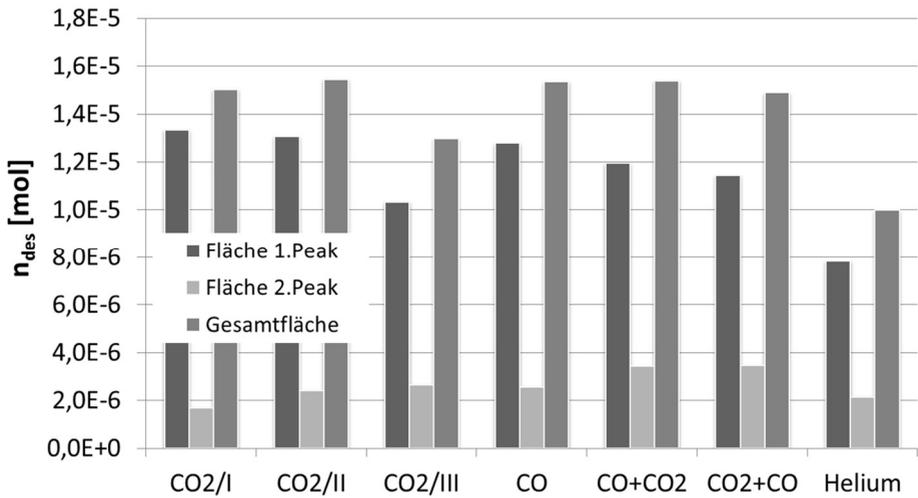


Abbildung 4-8 Desorbierte Stoffmenge CO₂ von Katalysator *CeCu38Pt002-IIb* kategorisiert nach Art und Reihenfolge der während des Sättigungsvorganges verwendeten Gase

Aus den Spektren der Desorption von CO₂ wurden nach Gl.(3.17) die Aktivierungsenergie der Desorption anhand des ersten Peaks bestimmt (s. Tabelle 4-2). Aufgrund des Vorhandenseins von Readsorption muss jedoch davon ausgegangen werden [97], dass es sich weniger um die Aktivierungsenergie der reinen Desorption E_d handelt, als vielmehr um die Aktivierungsenergie des Sorptionsgleichgewichts, also die Adsorptionswärme ΔH_{CO₂}. Die so erhaltenen Werte konnten schließlich in Kapitel 6 zur Anpassung der Hemmung durch CO₂ verwendet werden.

Tabelle 4-2 Desorptionsenthalpien E_{d,CO₂} in J/mol aus verschiedenen Experimenten aus Auswertung des ersten Desorptionspeaks

Experiment	CeCu38Pt002-IIa	CeCu38Pt002-IIb
CO ₂ /I	7811	8443
CO ₂ /II	7537	7429
CO ₂ /III	8684	8364

4.4. Ergebnisse der Bestimmung der Kupferoberfläche

Gemessen wurden die Katalysatoren *CeCu27Pt135-II*, *CeCu38Pt002-IIb*, *CeCu45Pt002-IIa* und *CeCu45Pt002-IIb*. Bei Katalysator *CeCu38Pt002-IIb* wurde auch nach Wiederholung keine erkennbare Flächendifferenz gemessen. Diese Beobachtung bleibt unerklärlich, da der Katalysator *CeCu38Pt002-IIb* eine vergleichbare Zusammensetzung wie *CeCu45Pt002-IIa* und *CeCu45Pt002-IIb* aufweist.

Die Ergebnisse der Katalysatoren sind in Tabelle 4-3 zusammengefasst. Es wurden unerwartet große Werte der Oberflächen erhalten.

Tabelle 4-3 Ergebnisse der N₂O-Chemisorption

Katalysator	m _{Katalysator}	m _{Cu,max}	n _{N₂O,sorp}	A _{Cu} /m _{Kat}	A _{Cu} /m _{Cu}
	[g]	[mg]	[mol]	[m ² /g]	[m ² /g]
<i>CeCu27Pt135-II</i>	1,64042	2,67	1,61·10 ⁻⁴	19,4	7270
<i>CeCu38Pt002-IIb</i>	2,6946	4,01	N.N.	N.N.	N.N.
<i>CeCu45Pt002-IIa</i>	2,69951	4,14	3,23·10 ⁻⁵	1,44	936
<i>CeCu45Pt002-IIb</i>	2,56348	4,12	2,37·10 ⁻⁵	1,11	694

In Abbildung 4-9 ist exemplarisch der Konzentrationsverlauf auf Katalysator *CeCu45Pt002-IIa* dargestellt. Zu erwarten gewesen wäre eine Verzögerung der Durchbruchzeit bei Überströmen des reduzierten Katalysators und somit eine idealerweise rechteckige Differenzfläche. Der Verlauf zeigt jedoch eine „Schulter“, durch die ein großer Teil der Differenzfläche zustande kam. Solch ein Verhalten wurde in der Literatur bisher nicht berichtet. Sowohl Katalysator *CeCu45Pt002-IIa* als auch *CeCu45Pt002-IIb* zeigten diesen Verlauf. (Abb. 4.10) Katalysator *CeCu27Pt135-II* zeigte dagegen eine noch stärkere Abflachung der Kurve, was zu einer größeren Differenzfläche führte, obwohl weniger Cu als in den Katalysatoren *CeCu45Pt002-IIa* und *CeCu45Pt002-IIb* vorhanden ist. Diese Methode scheint daher für die Bestimmung einer Cu-Oberfläche des Pt-CuO/CeO₂-Katalysators nicht geeignet zu sein. Es wurde im Rahmen dieser Arbeit ein nur mit CeO₂ beschichteter Schwamm, mit dieser Methode gemessen, aber es wurde keine Reaktion mit N₂O nach vorheriger Reduktion gemessen. Entscheidend scheinen daher die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Metallkomponenten des Katalysators zu sein.

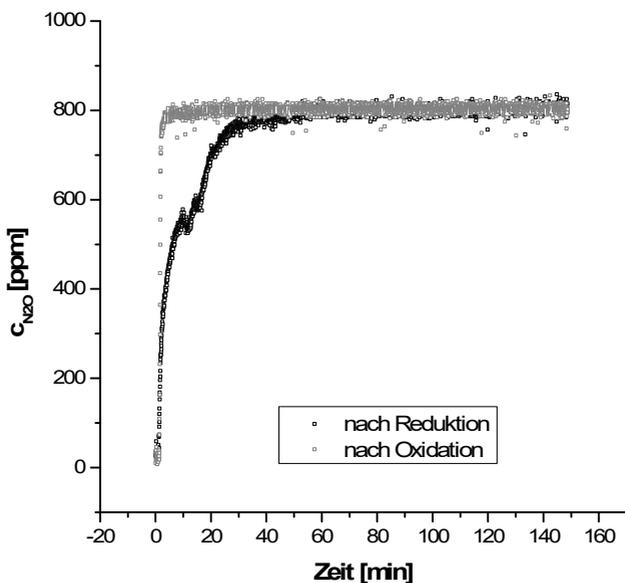


Abbildung 4-9 Verlauf der N₂O-Konzentrationen im Effluentstrom über reduziertem bzw. oxidiertem Katalysator *CeCu45Pt002-IIa*

Das Versagen dieser Methode beim Cu/CeO₂-System ist nach Tschöpe et al. [107] eine Folge der Teilnahme von CeO₂ am Reduktions-/Oxidationszyklus. Eine Reduktion des N₂O erfolgt womöglich sogar selektiv an reduzierten Kupferzentren. Der abgegebene Sauerstoff wird aber umgehend an die ebenfalls reduzierte CeO₂-Phase abgegeben und das Kupferzentrum kann weiterhin N₂O reduzieren. Somit kommt es zu einer Überschätzung des vorhandenen Kupfers. Eine weitere störende Rolle kann zudem das Platin spielen, indem es eine Reduktion der CeO₂-Bulkphase katalysiert.

4.5. Ergebnisse der Analyse mit REM und EDX

Die Washcoat aus Ceria bildet sowohl auf den Schwämmen als auch auf den Plättchen eine schollenartige Struktur aus, die vermutlich während des Kalzinierens auftretenden Trocknungsrisse geschuldet ist (siehe Abbildung 4-10 oben und Abbildung 4-13 oben). Die Cerioxidschollen selbst zeigen keine glatte Oberfläche, sondern weisen bereits vor der SFRD-Behandlung eine gekörnte Struktur auf. Im Falle des Schwammes *CeCu42Pt065-II a* zeigt sich eine Bedeckung mit Partikeln auf der gesamten Oberfläche. Eine Größenverteilung dieser Partikel ist in Abbildung 4-11 gegeben und zeigt einen mittleren Partikeldurchmesser von 19 nm. Es kann aufgrund der EDX-Analyse davon ausgegangen werden, dass es sich bei diesen Partikeln zumindest teilweise um CuO handelt.

Das EDX-Spektrum auf der Schwammprobe zeigt bei kleiner Auflösung deutlich die Anwesenheit von Platin und Kupfer in der Probe (Abbildung 4-12 links).

Auf der plättchenförmigen Probe *CeCu14Pt011-P* zeigen sich als Besonderheit vereinzelte Agglomerate aus Partikeln (Abbildung 4-13 unten). Der Platinanteil in der Probe ist als EDX-Signal noch darstellbar, jedoch aufgrund einer geringeren Pt-Vorlagemasse in der Präparation erwartungsgemäß kleiner als auf der Schwammprobe (s. Abbildung 4-14 (links)). Die Partikel lassen sich anhand eines Vergleichs der EDX-Spektren von regulärer Oberfläche und Partikelhaufen als stark kupferhaltig identifizieren. Zudem ist der Platinanteil dort vergleichsweise erhöht, was darauf hindeutet, dass Platin, obwohl in Probe *CeCu14Pt011-P* nur schwach vorhanden, gehäuft innerhalb eines Kupferoxid-Agglomerats auftritt (Abbildung 4-14). Dies deutet auf Platin als Keimzelle der Kupferablagerung hin.

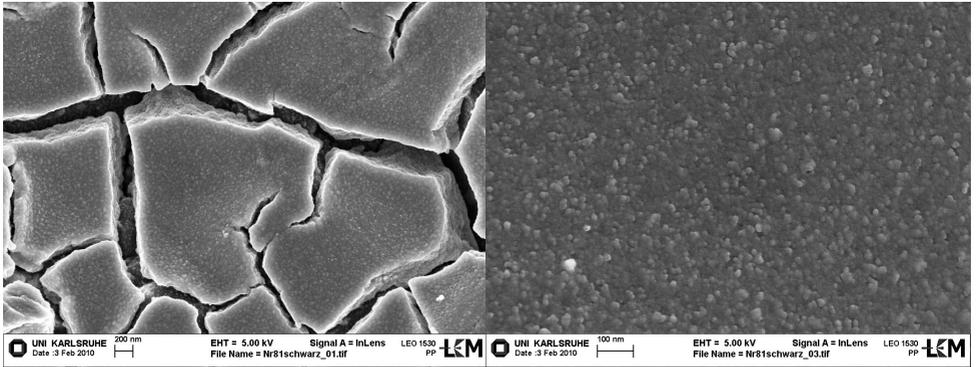


Abbildung 4-10 REM-Aufnahmen von Probe *CeCu₄₂Pt₀₆₅-IIa* im Maßstab 16500:1 (links) und 66000:1 (rechts)

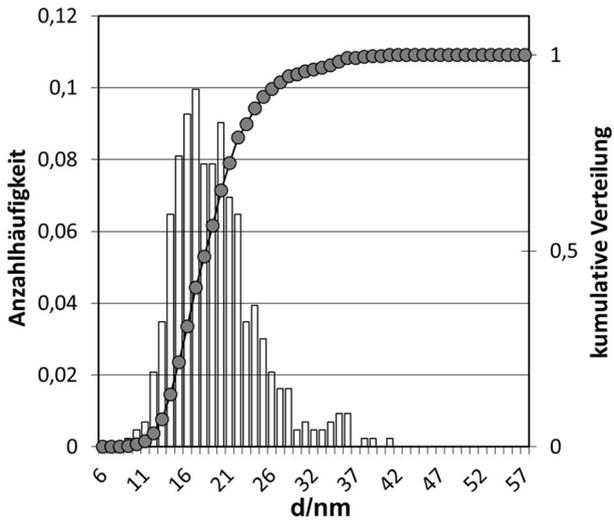


Abbildung 4-11 Größenverteilung der Partikel in Abbildung 4-10

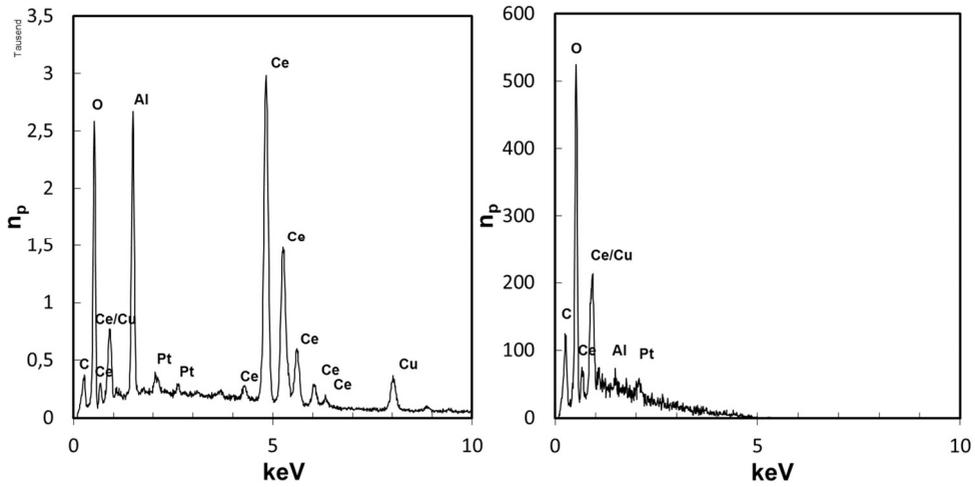


Abbildung 4-12 EDX-Spektren der Totalen der Oberfläche eines Bildausschnitts (links) und eines einzelnen Partikels (rechts) auf Probe *CeCu42Pt065-IIa* gemäß Abbildung 4-10

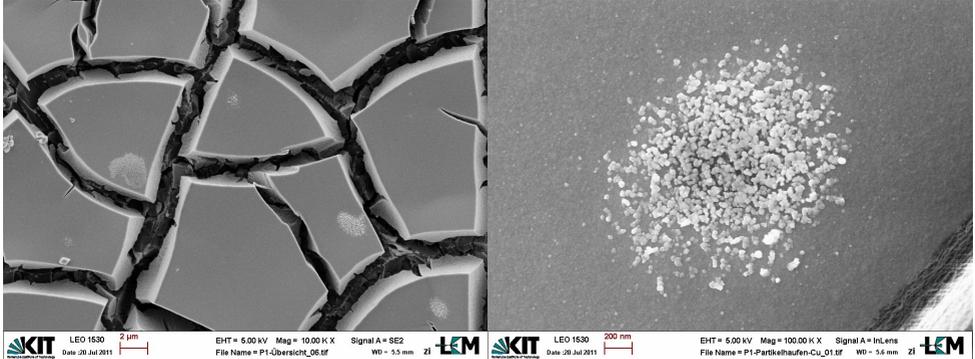


Abbildung 4-13 REM-Aufnahme von Probe *CeCu14Pt011-P* bei zehntausendfacher Vergrößerung (links) und hunderttausendfacher Vergrößerung (rechts)

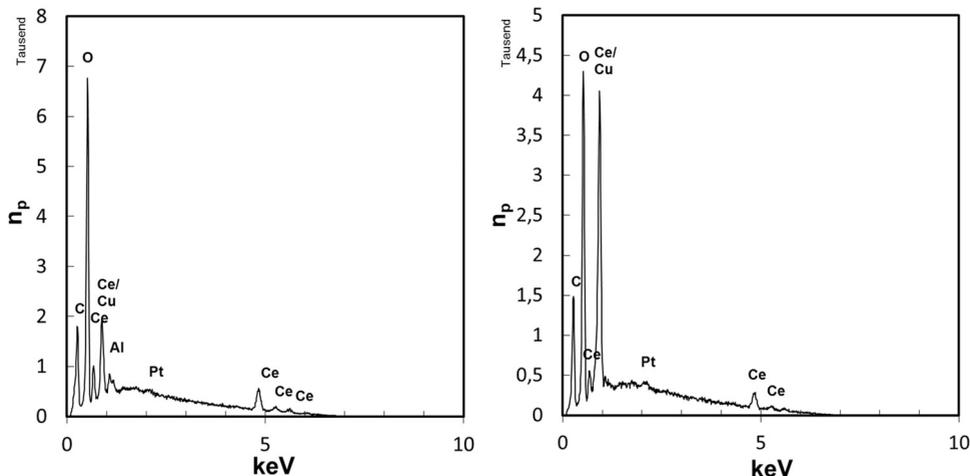


Abbildung 4-14 EDX-Spektren der „freien“ Oberfläche (links) und eines Partikelhaufens (rechts) auf Probe *CeCu14Pt011-P* gemäß Abbildung 4-13

Die beiden gezeigten Proben unterscheiden sich äußerlich in ihrer Farbe. Während der Schwamm matt schwarz erscheint, hat die Plättchenproben einen hellbraunen Farbton. Obwohl zur Präparation der Plättchenprobe das annähernd gleiche Verhältnis von Kupfermasse zu Ceroxidmasse eingesetzt wurde, wie zur Präparation der Schwammprobe (s. Tabelle 3-7), erscheint die Plättchenprobe heller. So besteht die Möglichkeit, dass die Menge des Platinkomplexes während der Präparation einen Einfluss auf die Verteilung des Kupfers auf der Außenoberfläche hat. Zudem sorgt womöglich eine unzureichende Vermischung im SFRD-Reaktor dafür, dass am Boden des Substratgefäßes eine geringere Precursorkonzentration herrscht und dadurch weniger auf der Plättchenprobe adsorbiert.

Der Vergleich der beiden Proben, Plättchen und Schwamm, legt den Schluss nahe, dass eine flächige Bedeckung des Substrates mit Kupfer in starker Abhängigkeit zur Platinabscheidung steht. Einer Präparation, der zu wenig Platinkomplex beigegeben ist, bzw. deren Bedeckung mit Pt-Komplex ungleichförmig verläuft, zeigt ebenfalls eine inhomogene Kupferabscheidung.

4.6. Ergebnisse der Analyse mit TEM und EDX

Abbildung 4-15 zeigt eine Anhäufung mehrerer Kristallite. Bei dieser Auflösung sind zwar die Gitterebenen einzelner Kristallite erkennbar, der Versuch einer Unterscheidung der

Spezies anhand der Gitterebenenabstände scheiterte jedoch daran, dass die Unterschiede bisweilen nur hundertstel Angström betragen (vgl. Tabelle 4-4).

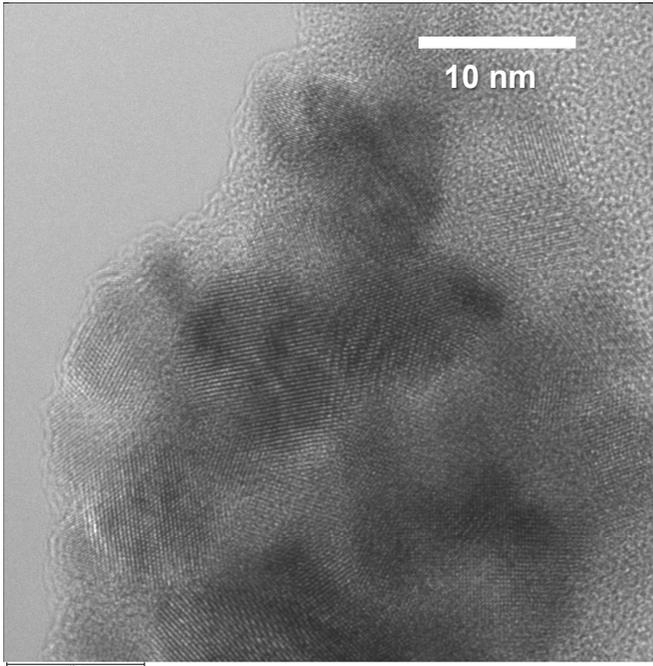


Abbildung 4-15 TEM-Aufnahme von CuO/CeO₂-Kolloiden mit erkennbaren Gitterebenen

Tabelle 4-4 Abstände der Kristallgitterebenen

Gitterabstände CuO	Gitterabstände CeO ₂
d(220) = 1,913 Å	d(210) = 1,914 Å
d(111) = 3,124 Å	d(101) = 3,160 Å
d(200) = 2,706 Å	d(110) = 2,750 Å

Die Analyse der Elementarzusammensetzung einzelner Kristallite mittels EDX war nicht möglich, da die Auflösung der Methode hierfür nicht ausreichend war. Jedoch konnte die Anwesenheit von Kupfer mehrfach nachgewiesen werden, ohne dass eine korrespondierende Struktur im TEM-Bild erkennbar gewesen wäre (s. Abbildung 4-16).

Dies zeigt die Einlagerung kleinster Kupferentitäten von einer Größe weniger Nanometer im CeO_2 -Gitter.

Neben nanoskaligen Kristalliten wurden jedoch auch größere CuO -Partikel im Bereich von 200 nm entdeckt (vgl. Abbildung 4-17). Eine ähnliche bimodale Größenverteilung wurde in der Literatur bei der TEM-Analyse von CuO/CeO_2 (ME-Methode) festgestellt [51].

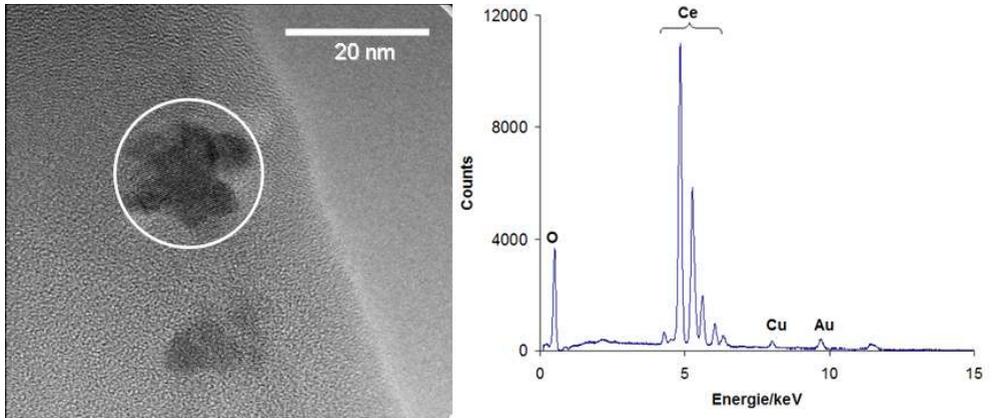


Abbildung 4-16 Einzelnes CeO_2 -Agglomerat auf dem Kohlenstofffilm des Trägermaterials mit Darstellung des von der EDX-Sonde abgebildeten Areals (weißer Kreis) (links) und das zugehörige EDX-Spektrum (rechts)

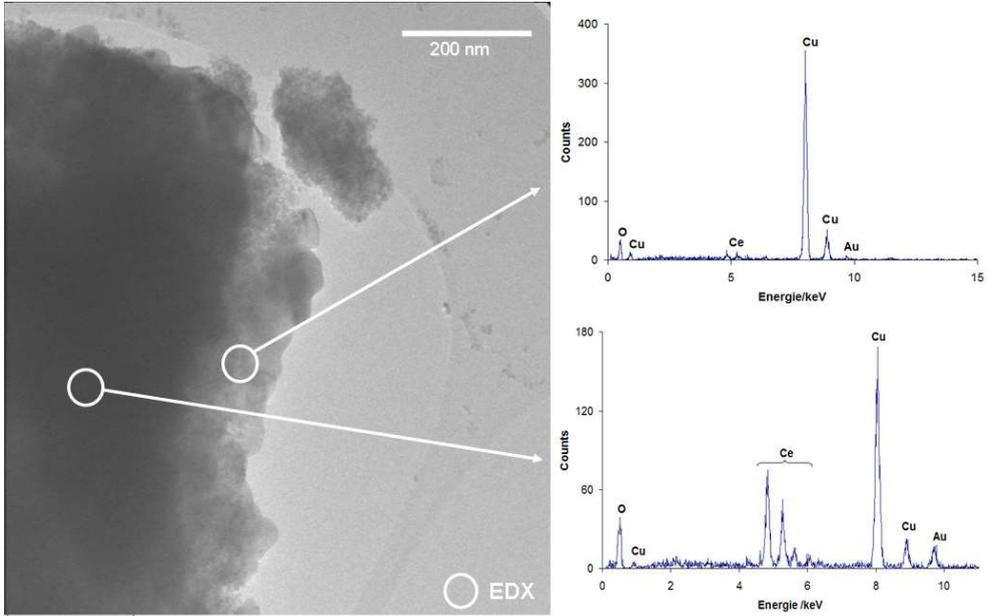


Abbildung 4-17 TEM-Aufnahme einer geballten Kupferabscheidung auf CeO_2 -Pulver

4.7. Ergebnisse der Analyse mit STEM-HAADF

Wie in Abbildung 3-11 zu erkennen ist, wurde der ausgeschnittene Bereich so gewählt, dass zwei im REM erkennbare Partikel auf der Oberfläche der „Scholle“ mit eingeschlossen wurden. Der Bereich des größeren Partikels ist in Abbildung 4-18 dargestellt. Im rechten Teil der Abbildung ist ein zweidimensionales Elementmapping gezeigt. Darin ist deutlich zu erkennen, dass der verbliebene Rest des Partikels in der linken oberen Ecke des Ausschnittes sowohl Cer (grün) und Sauerstoff (orange) als auch Kupfer (gelb) aufweist. Zwischen Partikel und Washcoat befindet sich ein Teil der Wolframschicht, die vermutlich während FIB-Präparation an diese Stelle geriet. Dass sich vermeintlich Kupfer und Platin auch dort befindet wo Wolfram ist, ist der ungenauen Entfaltung der EDX-Banden zuzuschreiben. Jedoch wird Kupfer auch dort sichtbar, wo kein Wolfram vorliegt, nämlich in der Washcoat.

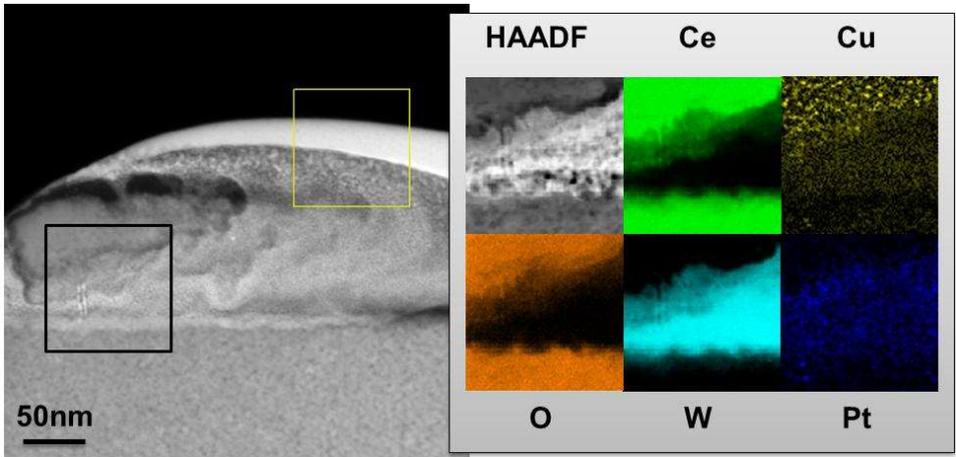


Abbildung 4-18 STEM-HAADF im Bereich des Partikeleinschlusses und 2D-Element-Mapping des schwarz umrandeten Bereiches

Deutlicher wird die Zusammensetzung der Washcoat bei einer tiefer gehenden eindimensionalen Analyse.

Abbildung 4-19 zeigt die Dunkel- und Hellfeldaufnahmen an einer Stelle der katalytisch aktiven Schicht des Katalysators P1. Die oberste Schicht besteht aus Wolfram und darunter folgt eine Schicht aus Kohlenstoff. Beide waren ein Erfordernis der FIB-Präparation. Bei der nächsten, als deutlich schwarz bzw. hell weiß erkennbaren Struktur handelt es sich um einen Spalt, der vermutlich durch Delaminierung während der FIB-Präparation zustande kam. Nach dem Spalt beginnt die Ceriaschicht, wie in Abbildung 4-20 dargestellt ist. In dieser Grafik sind auch die relativen Elementarzusammensetzungen jedes einzelnen Punktes entlang des Weges des EDX-Detektors dargestellt. Die Weglänge beträgt 250 nm und das EDX-Spektrum wurde nach jedem Nanometer erfasst. Dabei wurden die Spektren von Cer, Sauerstoff, Kupfer, Platin, Kohlenstoff und Wolfram ausgewertet. In Abbildung 4-20 sind die Massenanteile der jeweiligen Elemente als Funktion der Tiefe in der Probenschicht gegeben. Während Wolfram und Kohlenstoff lediglich der FIB-Probenpräparation entstammen und deshalb nicht aufgeführt sind, fehlt Platin, da zwar Platinlinien im EDX-Spektrum vorhanden waren, diese jedoch nicht signifikant über das Grundrauschen hinausragten, um Platin nachzuweisen.

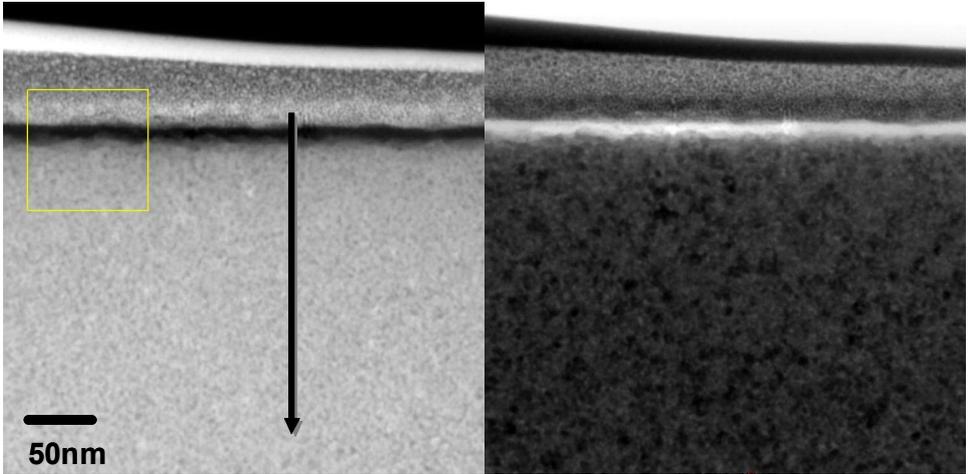


Abbildung 4-19 STEM Dunkelfeld- (links) und Hellfeldaufnahmen (rechts) der FIB-präparierten Querschnittsfläche. Der schwarze Pfeil markiert den Weg des EDX-Detektors.

Die Intensität des HAADF-ist in der ersten Zeile der Abbildung 4-20 dargestellt. Die Position des Spaltes der Probe ist nach wenigen Nanometern als scharfer Abfall des Signals erkennbar. Weiterhin dient dieses Signal als Indikator für die Dicke der Probe an der jeweiligen Position. Der Sauerstoffmassenanteil der Probe nimmt entlang der ersten dreißig Nanometer des Pfades der Sonde leicht zu. Der Ceranteil bleibt konstant. Kupfer wird bis zu einer Tiefe von 70 nm in Form scharfer Peaks erkennbar, die auf Kupferspezies von wenigen Nanometern Größe hinweisen. Dies zeigt, dass der Cu-Komplex in die Ceriaporen einzudringen vermag und dort kleinste Kupferspezies schafft. Mit zunehmender Tiefe in der Ceriaschicht wird ein Kupfervorkommen unwahrscheinlicher.

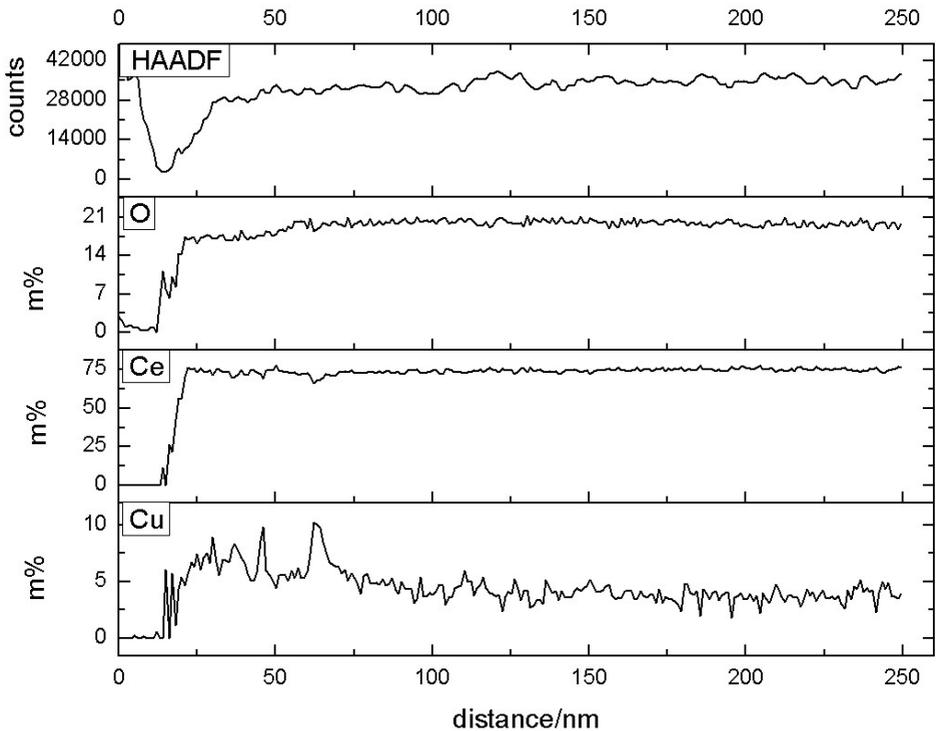


Abbildung 4-20 HAADF-Signalstärke Verteilung der Elemente entlang des Sondenweges aus Abbildung 4-19

4.8. Diskussion Elektronenmikroskopie

Es muss berücksichtigt werden, dass die Elektronenmikroskopie jeweils nur einen Ausschnitt der Wirklichkeit abbilden kann. Bei jeder Interpretation einer elektronenmikroskopischen Aufnahme liegt die Annahme zugrunde, dass der betrachtete Ausschnitt repräsentativ für die gesamte Probe ist. Es ist Teil des Erfahrungsschatzes des Bedienpersonals elektronenmikroskopischer Labore, unterscheiden zu können zwischen charakteristischen Orten auf der Probenoberfläche und Ausreißern bzw. Artefakten. Es sollte auch bedacht werden, dass die untersuchten Proben als technische Katalysatoren zu betrachten sind und somit als Objekte materialwissenschaftlicher Untersuchungen atypisch sind. Bei den gezeigten Ergebnissen konnte die sogenannte „Material Gap“ ein Stück weit geschlossen werden. Der Begriff „Material Gap“ bezeichnet dabei die Diskrepanz zwischen realem, technischen Katalysator und der für die Elektronenmikroskopie aufbereiteten Probe bzw. Modellsystems (vgl. Abbildung 4-21).

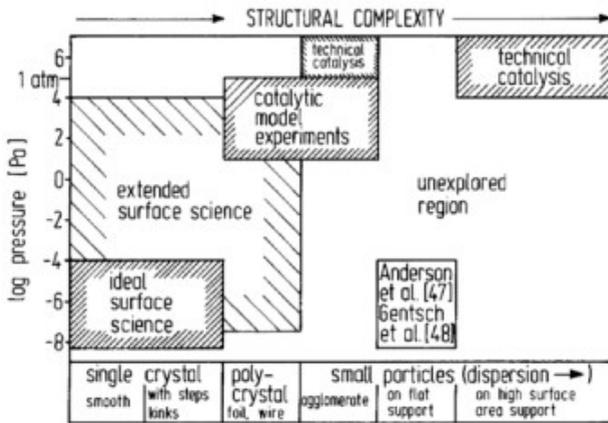


Abbildung 4-21 Anschauliche Darstellung des Pressure Gaps und des Material Gaps nach Christmann [108]. Die Komplexität des Materials ist auf der Abszisse dargestellt, der Druckbereich der Methode auf der Ordinate.

Es muss unterschieden werden zwischen der Außenoberfläche, die vornehmlich in der REM-Darstellung betrachtet wird und der Innenoberfläche des porösen Materials, welche erst durch die FIB-Schnittpräparation abbildbar wurde. Kupfer scheidet sich sowohl auf der Außenoberfläche der Probe ab, als auch im Innern der porösen Ceroxidschicht. Die gezeigten REM-Aufnahmen lassen den Schluss zu, dass sich durch SFRD-Präparation auf der Außenoberfläche zu relativ großen Agglomeraten von etwa 20 nm Durchmesser führt. Gleichzeitig findet sich aber auch im Innern der Ceriaschicht Kupfer in der Größe von wenigen Nanometern. Diese bimodale Größenverteilung zeigte sich in allen drei elektronenmikroskopischen Untersuchungen (REM, TEM, STEM-HAADF).

4.9. Ergebnisse der TPR-Analyse

In Abbildung 4-22 sind die qualitativen Ergebnisse der H₂-TPR dargestellt. Die reine Ceriaprobe (I) zeigt zwei Reduktionspeaks bei 495°C und 779°C. Der Erste wird Oberflächensauerstoffspezies zugeschrieben und der Zweite der Reduktion der Bulk-Phase [53, 109]. Der Peak der Bulkoxidation tritt bei etwa 120°C niedrigerer Temperatur auf als bei Djinovic et al. [53] berichtet wird. Dies ist auf vergleichsweise kleinere Primärpartikel der Ceria-Bulkphase zurückzuführen, was sich ebenfalls in einer größeren BET-Oberfläche niederschlägt.

Reines Kupfer(II)oxid bildet einen Peak bei 263°C aus (II), was zwischen den in der Literatur berichteten Werten von 242°C [109] und 315°C [42] liegt.

Im Falle eines nasschemisch präparierten CuO/CeO₂-Katalysators mit einem Gewichtsanteil von 16,5% CuO bietet sich ein anderes Bild (III). Hier werden vier verschiedene Peaks erkennbar. Der erste Peak bei 132°C wird auf leicht reduzierbare, amorphe CuO-Cluster, die sich in engem Kontakt mit CeO₂ befinden, zurückgeführt. Der zweite Peak bei 191°C wird als Überlagerung der Reduktion von bulk-artigem CuO und Oberflächen-Ceria beschrieben. Der dritte Peak bei 236°C, schließlich, wird einer kristallinen CuO-Phase zugeschrieben [42, 110]. Der vierte Peak bei 471°C stellt in dieser Einteilung CeO₂ dar, welches sich nicht in Kontakt mit Kupfer befindet.

Die durch SFRD präparierte Probe (Bild IV in Abbildung 4-22) weist keinen Peak für kristallines Bulk-CuO auf. Dies ist angesichts der Präparationsmethode und des geringeren Kupferanteils zu erwarten gewesen. Zudem sind die Peaks zu geringeren Temperaturen verschoben. Die in der SFRD-Probe enthaltenen Kupferspezies sind also deutlich leichter reduzierbar als bei nasschemisch präparierten Proben. Das bedeutet, dass auch die Kupferspezies feiner verteilt sind. Die gleiche Schlussfolgerung lässt auch ein Vergleich mit den TPR-Ergebnissen der von DjinoVIC et al. [53] nach einer Co-Fällungsmethode (CP) präparierten Proben ziehen.

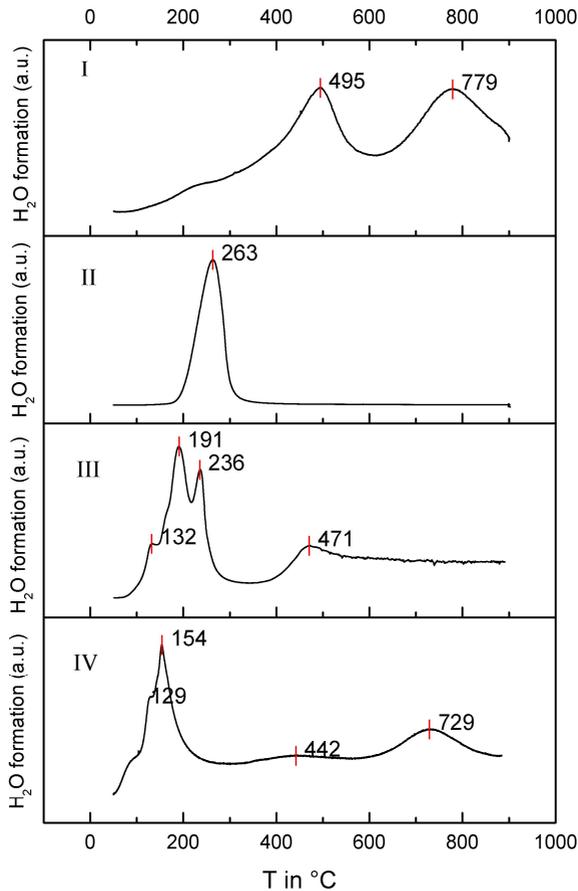


Abbildung 4-22 Wasserbildung während H₂-TPR auf CeO₂ (I), CuO (II), CuO/CeO₂ (III) und Pt-CuO/CeO₂ (IV). Alle Proben sind auf α -Al₂O₃-Schwämmen aufgebracht.

In Abbildung 4-23 ist der spezifische Wasserstoffverbrauch pro Masse Kupferoxid im Temperaturbereich zwischen 50°C und 360°C dargestellt. Die Integrationsgrenzen wurden auf diesen Temperaturbereich beschränkt, um die Bereiche der Reduktion reinen Cerdioxids nicht mit einzubeziehen. Der relative Wasserstoffverbrauch im Falle des reinen CuO (II) liegt mit 74 % etwas unter dem bei vollständiger Reduktion zu erwartenden Wert, denn eine unvollständige Reduktion des CuO ist gemäß Abbildung 4-22 bei Temperaturen bis 900°C

ausgeschlossen. Dies kann auf eine ungenaue Bestimmung des CuO-Gehaltes in der Probe zurückzuführen sein, denn der Gehalt wird durch Wiegen des intakten Schwammes bestimmt und auf die kleinere Einwaage des zerbrochenen Schwammes angewendet.

Die Probe des durch Imprägnierung hergestellten Katalysators (III) zeigt einen relativen Wasserstoffverbrauch der bei 94 % des Erwartungswertes nahezu der stöchiometrisch vollständigen Reduktion des CuO entspricht. Im dritten Fall des mittels SFRD-Verfahren hergestellten Katalysators (IV) liegt der relative Wasserstoffverbrauch bei 178 % des stöchiometrisch zu erwartenden Wertes. Während im Falle der Proben II und III der zur Wasserbildung benötigte Sauerstoff sowohl aus CuO als auch aus CeO₂ stammen kann, so muss im Falle der Probe IV ein großer Teil des Sauerstoffs dem Ceria der Probe entstammen.

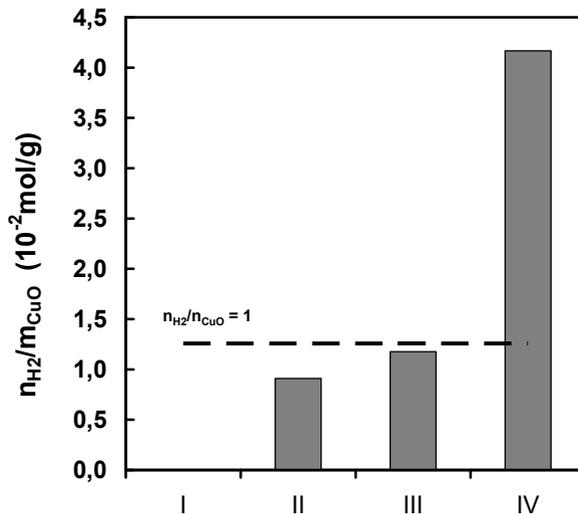


Abbildung 4-23 H₂-Verbrauch im Bereich von 50°C bis 360°C bezogen auf die in der Probe vorhandene Masse an CuO. Die gemäß Stöchiometrie vollständige Reduktion des vorhandenen Kupferoxids wird durch die gestrichelte Linie angezeigt. CeO₂ (I), CuO (II), CuO/CeO₂ (III) und Pt-CuO/CeO₂ (IV).

Insgesamt zeigen die Ergebnisse der H₂-TPR, dass die SFRD-Proben deutlich leichter reduzierbar sind, als die Vergleichsproben. Gleichzeitig steigt durch die SFRD-Präparation auch die Verfügbarkeit des Sauerstoffs aus dem Ceria.

Die Verschiebung der Reduktionstemperatur zu niedrigeren Temperaturen, die Abwesenheit des Peaks der Reduktion von Bulk-CuO und der deutlich höhere relative Wasserstoffverbrauch zeigen den intimen Kontakt der per SFRD aufgebracht Kupferspezies zur Ceria-Washcoat. Die dadurch resultierende leichtere Reduktion des

Kupferoxids in SFRD-Katalysatoren ist ausschlaggebend für eine hohe Aktivität dieser Art von Katalysatoren.

5. Ergebnisse II: Reaktionstechnische Untersuchungen

Zu den reaktionstechnischen Untersuchungen zählen die Messung von Umsatz und Selektivität unter Einfluss von Temperatur und Verweilzeit. Zudem wurden das Standzeitverhalten und der Einfluss unterschiedlicher Eduktzusammensetzungen untersucht. Es wurden zunächst drei Katalysatorzusammensetzungen (Au/CeO₂, Pt/CeO₂ und Pt-CuO/CeO₂) reaktionstechnisch untersucht. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde der Schwerpunkt auf Pt-CuO/CeO₂ gelegt, da nur an diesem Katalysatortyp die Oxidation von CO bevorzugt ablief bzw. da reine Au/CeO₂ und Pt/CeO₂-Katalysatoren eine unzureichende Sauerstoffselektivität aufwiesen.

5.1. Pt/CeO₂

Der Umsatz von CO steigt mit zunehmender Verweilzeit an (vgl. Abbildung 5-1). Ab einer Temperatur größer als 120°C flacht die Umsatzkurve deutlich ab. Dies ist darin begründet, dass bei dieser Temperatur Wasserbildungsreaktion schneller abläuft als die Oxidation von CO. Hierdurch wird der im Eduktgemisch befindliche Sauerstoff fast vollständig verbraucht und so die Reaktionsgeschwindigkeit der CO₂-Bildung gesenkt. Daraus wird erkenntlich, dass das Zeitgesetz für die Bildung von CO₂ auf Pt/CeO₂ eine Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration beinhalten muss. Andernfalls wäre es nicht möglich bei gleicher Verweilzeit und höherer Temperatur einen kleineren Umsatz zu erzielen. In Tab. 5-1 zeigt sich so auch die Ungeeignetheit der Modellannahme einer Reaktion erster Ordnung. So entsteht der Eindruck, dass ab 150°C die Aktivität des Katalysators sinken würde, obwohl in Wirklichkeit die sich verknappende Sauerstoffkonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit sinken lässt.

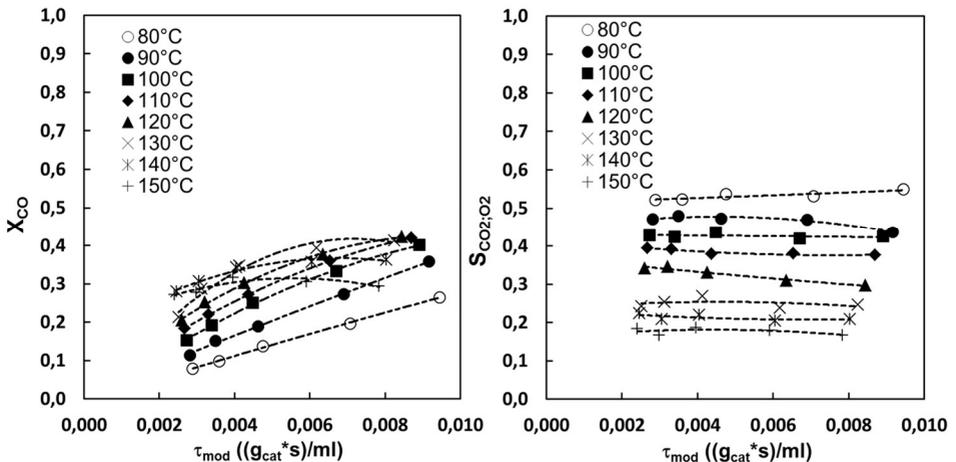


Abbildung 5-1 Umsatz über Verweilzeit (links) und Selektivität über Verweilzeit (rechts) an Katalysator CePt72 bei verschiedenen Temperaturen und einer Feedzusammensetzung von 0,5 % CO, 0,5 % O₂, 43 % H₂ und 56 % N₂

Tab. 5-1 Aktivität des Katalysators CePt72 unter Annahme einer Reaktion erster Ordnung

Temperatur /°C	Aktivität k_1 /ml/(g _{cat} *s)
80	25,78
90	47
100	61,7
110	73,8
120	86,7
130	103
140	125,05
150	106,65

Betrachtet man also lediglich den Temperaturbereich, in dem die Aktivität mit steigender Temperatur noch zunimmt, ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_A = 23,5$ kJ/mol. Obwohl die gebildete Menge Wasser analytisch nicht zugänglich war, kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion der Wasserbildung auf diesem Katalysator eine weitaus stärkere Abhängigkeit von der Temperatur und somit auch eine höhere Aktivierungsenergie besitzt. Dies schlägt sich in der starken Temperaturabhängigkeit der Selektivität nieder (s. Abbildung 5-1). Die Selektivität fällt von $S_{CO_2,O_2} = 50\%$ bei $T_R = 80^\circ\text{C}$ mit steigender Temperatur und beträgt schließlich nur noch 20% bei 150°C .

Dieser Umstand ist der Konkurrenz der CO-Oxidation mit der Reaktion der Wasserbildung um dieselben aktiven Zentren geschuldet (s. Kapitel 2.5.3). Gleichzeitig ist auch deutlich, dass eine womöglich trotz des hohen Wasserstoffüberschusses gleichzeitig ablaufende WGSR bei diesen Temperaturen es noch nicht vermag die Verlangsamung der CO-Oxidation zu kompensieren.

5.2. Au/CeO₂

In Abbildung 5-2 ist der Verlauf des Umsatzes und der Selektivität über die modifizierte Verweilzeit τ_{mod} aufgetragen. Der Umsatz steigt mit dem Anstieg von Verweilzeit und Temperatur. Ab einer Temperatur von 130 °C jedoch, wird die weitere Abreaktion von CO gehemmt durch einen Mangel an O₂. Die konkurrierende H₂-Oxidation läuft in diesem Temperaturbereich deutlich schneller ab, was sich in einer Selektivität von $S_{\text{CO}_2, \text{O}_2} < 40\%$ äußert. Auffällig ist die im Vergleich zum zuvor gezeigten Katalysator Pt/CeO₂ geringe Varianz der Selektivität mit der Temperatur.

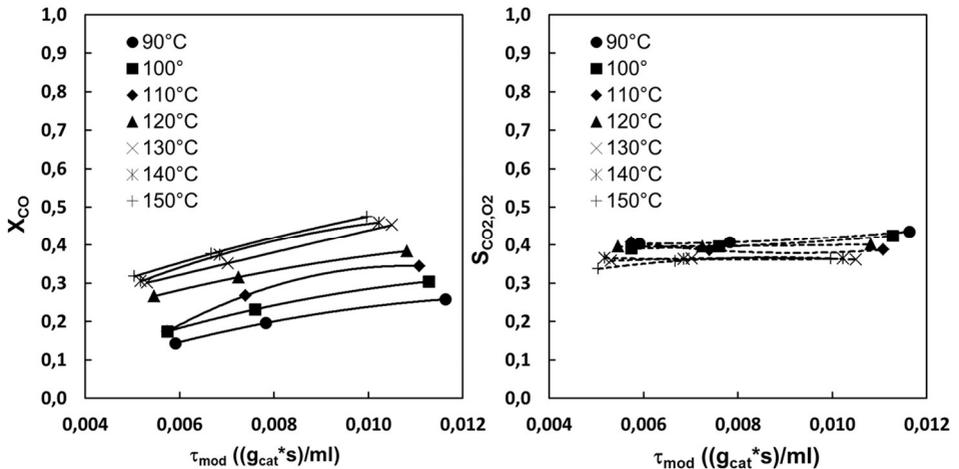


Abbildung 5-2 Umsatz über Verweilzeit (links) und Selektivität über Verweilzeit (rechts) an Katalysator Au/CeO₂ *Au51*. Die gestrichelten bzw. durchgezogenen Linien dienen der klareren Darstellung.

Ein interessantes Phänomen das bei Au/CeO₂-Katalysatoren auftritt, ist die Beschleunigung der CO-Oxidation durch Anwesenheit von Wasserstoff (Abbildung 5-3). Der zugrundeliegende Mechanismus wird in Kapitel 2.5.4 erläutert.

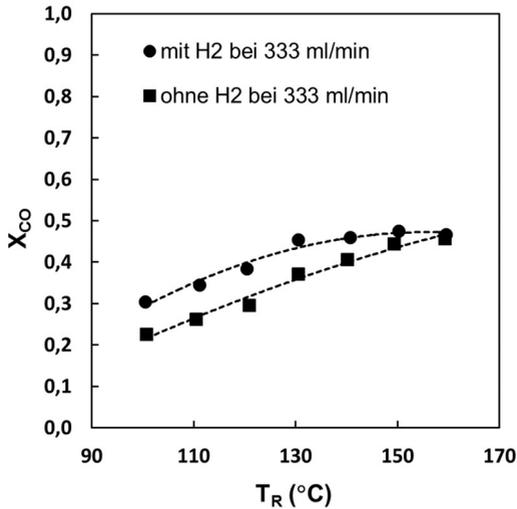


Abbildung 5-3 Einfluss der Anwesenheit von Wasserstoff im Eduktgemisch bei verschiedenen Temperaturen und gleicher Verweilzeit τ_{mod} auf Katalysator *Au51*.

5.3. Pt-CuO/CeO₂

Dieser Katalysatortyp bildet den Hauptteil der reaktionstechnischen Untersuchungen. Der Grund hierfür bestand darin, dass die zuvor untersuchten Platin- und Goldkatalysatoren eine unzureichende Sauerstoffselektivität aufweisen.

Die theoretisch mögliche Bildung von Methan gemäß den Gleichungen (1.6) und (1.7) wurde im Folgenden ausgeschlossen, da der betrachtete Temperaturbereich hierfür zu niedrig liegt. Zudem kann nach Marino et al. [111] eine Methanisierung von CO als auch von CO₂ auf CuO/CeO₂-Katalysatoren in einem Temperaturbereich bis über 250°C ausgeschlossen werden.

Gleichmaßen ist davon auszugehen, dass WGS und rWGS erst ab einer Temperatur von 180 °C auftreten [55].

In Abbildung 5-4 ist beispielhaft der Umsatz- und Selektivitätsverlauf eines Pt-CuO/CeO₂-Katalysators dargestellt.

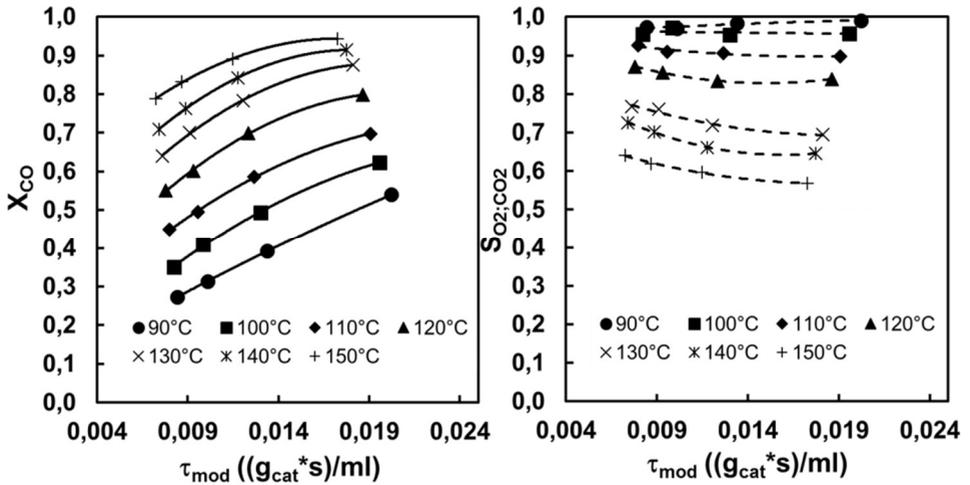


Abbildung 5-4 Umsatz über Verweilzeit (links) und Selektivität über Verweilzeit (rechts) an Katalysator *CeCu45Pt002-II* Feedzusammensetzung: 0,5 % CO, 0,5 % O₂, 41 % H₂, 58 % N₂

5.3.1. Einfluss des Platinanteils

Wie in Kapitel 5.1 gezeigt, wirkt sich Platin als Bestandteil des Katalysators negativ auf die Selektivität aus. Mit zunehmendem Platinanteil an der Aktivmasse steigt die Aktivität des Pt-CuO/CeO₂-Katalysators. Gleichzeitig jedoch nimmt die Selektivität $S_{\text{CO}_2:\text{O}_2}$ ab (s. Abbildung 5-5).

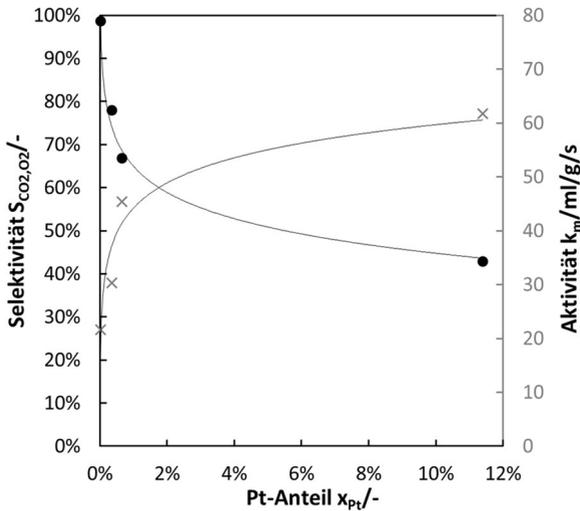


Abbildung 5-5 Auswirkung des Platinmassenanteils auf die Selektivität S_{CO_2,O_2} (Punkte) und den Aktivitätskoeffizienten k_m (1. Ordnung in CO) (Kreuze) bei $T_R = 100^\circ C$ anhand der Proben *CeCu40Pt002-II*, *CeCu35Pt002-II*, *CeCu42Pt065-II* und *Pt72* (in der Reihenfolge steigenden Pt-Anteils)

5.3.2. Einfluss des Kupferanteils

Der Einfluss des Kupferanteils lässt sich am besten anhand dreier Katalysatorproben darstellen. Dabei zeigt sich, dass die Aktivität nicht linear mit dem Kupferanteil in der Probe ansteigt. Vielmehr existiert ein Maximum, bei dessen Überschreitung die Aktivität sogar abnimmt.

Der Umsatzverlauf der in Tabelle 5-1 aufgeführten Katalysatoren ist in Abbildung 5-6 bis Abbildung 5-8 als Funktion der modifizierten Verweilzeit τ_{mod} aufgetragen. Als zusätzlicher Parameter ist die Reaktortemperatur dargestellt. Erwartungsgemäß nimmt der Umsatz X_{CO} mit zunehmender Verweilzeit und zunehmender Temperatur zu. Auf Katalysator *CeCu20Pt001-IV* (s. Abbildung 5-6) wird dabei der höchste Umsatz erzielt. Der Gehalt an CO im Produktstrom beträgt bei $140^\circ C$ nur noch 12 ppm. Trotz geringerer Umsätze, jedoch kürzerer Verweilzeit, stellt Katalysator *CeCu45Pt002-II* die aktivste Probe dar (s. Abbildung 5-7 bzw. Tabelle 5-1). Dies lässt sich anhand des höheren Kupferanteils erklären. Jedoch zeigt sich auch, dass ein zu hoher Kupferanteil nachteilig für die Aktivität sein kann. Dies wird in Abbildung 5-8 deutlich. Dort ist Katalysator *CeCu58Pt002-II* dargestellt, der einen noch höheren Kupferanteil beinhaltet. Dieser Katalysator zeigt bei ähnlicher Verweilzeit τ_{mod} einen viel geringeren Umsatz, obwohl er den höchsten Kupferanteil enthält. Diese Beobachtung ist durch eine Abnahme der Dispersion bei zu

hoher Kupferbeladung zu erklären. Diese Begründung wird gestützt durch eine Beobachtung von Dong et al. [52], wonach die maximale Kupferkapazität einer CeO₂-Oberfläche bei 0,012 mmol/m₂ liegt, bevor die Dispersion abnimmt. Mit 0,015 mmol/m₂ liegt Katalysator *CeCu58Pt002-II* deutlich darüber, während Katalysator *CeCu45Pt002-II* sehr nahe kommt mit 0,0115 mmol/m².

Tabelle 5-1 Vergleich der Aktivitätskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen und für Proben mit unterschiedlichen Kupfergehalten und unter Annahme einer Reaktion erster Ordnung

	CeCu20Pt001-IV	CeCu45Pt002-II	CeCu58Pt002-II
T_R (°C)	$k_{m,eff}$ (1/s)	$k_{m,eff}$ (1/s)	$k_{m,eff}$ (1/s)
90	15.9	37.9	5.4
100	23.7	51.2	7.9
110	29.4	71.2	-
120	38.0	98.9	-
130	54.9 ^{a)}	130.1	-
140	83.3 ^{a)}	164.1	-
150	116.5 ^{a)}	209.3	44.0

a) Werte erhalten bei $X_{CO} > 70\%$

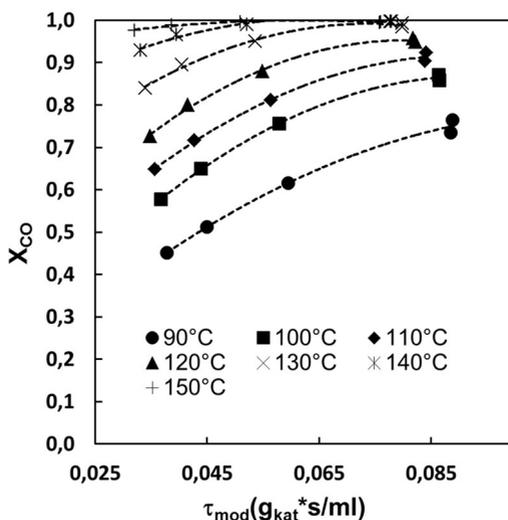


Abbildung 5-6 Umsatz über Verweilzeit auf Katalysator *CeCu20Pt001-IV* Feedzusammensetzung: 0.5 % CO, 0.5 % O₂, 41 % H₂, 58 % N₂

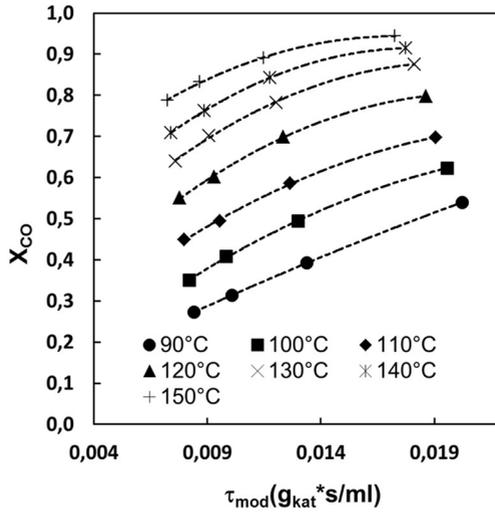


Abbildung 5-7 Umsatzverlauf auf Katalysator *CeCu45Pt002-II* Feedzusammensetzung: 0.5 % CO, 0.5 % O₂, 41 % H₂, 58 % N₂

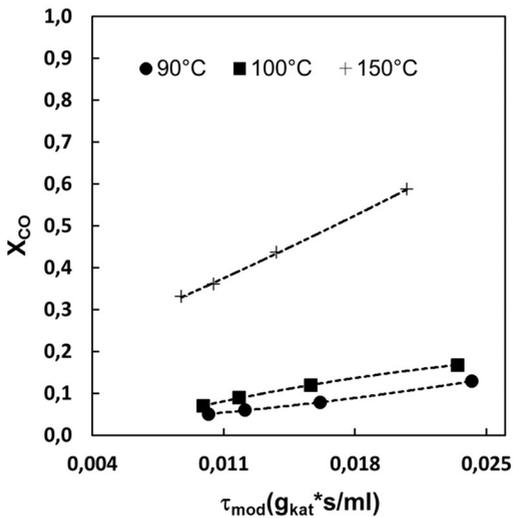


Abbildung 5-8 Umsatzverlauf auf Katalysator *CeCu58Pt002-II* Feedzusammensetzung: 0.5 % CO, 0.5 % O₂, 41 % H₂, 58 % N₂

5.3.3. Variation der Eingangskonzentrationen

Die Eingangskonzentration von CO wurde bei gleichbleibender Luftzahl $\lambda = 2$ in den Stufen von 0,25 %, 0,5 %, 1,0 % und 1,5 % variiert. Die Luftzahl wurde bei konstantem CO-Anteil von 0,5 % am Eduktgas in den Stufen $\lambda = 1; 1,5; 2; 4$ variiert. Diese Variationen wurden jeweils bei einer Reaktortemperatur von 100 °C und bei 150 °C durchgeführt.

Abbildung 5-9 zeigt ein lineares Abfallen des Umsatzes mit zunehmender Eingangskonzentration an CO bei 100°C auf allen drei Katalysatoren. Der sinkende Umsatz deutet auf eine effektive Reaktionsordnung kleiner eins bezüglich der CO-Oxidation hin. Dieser Effekt kommt durch die Hemmung durch gebildetes CO₂ zustande, welches bei 100 °C nicht ausreichend schnell desorbiert und so aktive Zentren blockiert. Bei 150 °C ist die Desorptionskinetik des CO₂ wesentlich schneller, wodurch die Hemmung durch CO₂ entfällt. Dieser Zusammenhang wurde zuvor bereits von Caputo et al. [112] berichtet und deckt sich mit den Erkenntnissen aus Kapitel 5.3.4 sowie Kapitel 3.5, wonach der größere Teil des adsorbierten CO₂ erst bei Temperaturen größer als 100°C desorbiert.

Des Weiteren ist ein Maximumsverlauf der Selektivität bei 100°C zu erkennen, wobei jeweils der höchste Wert bei 0,5% (5000 ppmv) erreicht wird. Bei 150°C zeigt sich kaum ein Einfluss der CO-Variation auf den Umsatz X_{CO} mit Ausnahme von Katalysator *CeCu40Pt002-II* auf dem der Umsatz von CO sogar leicht sinkt.

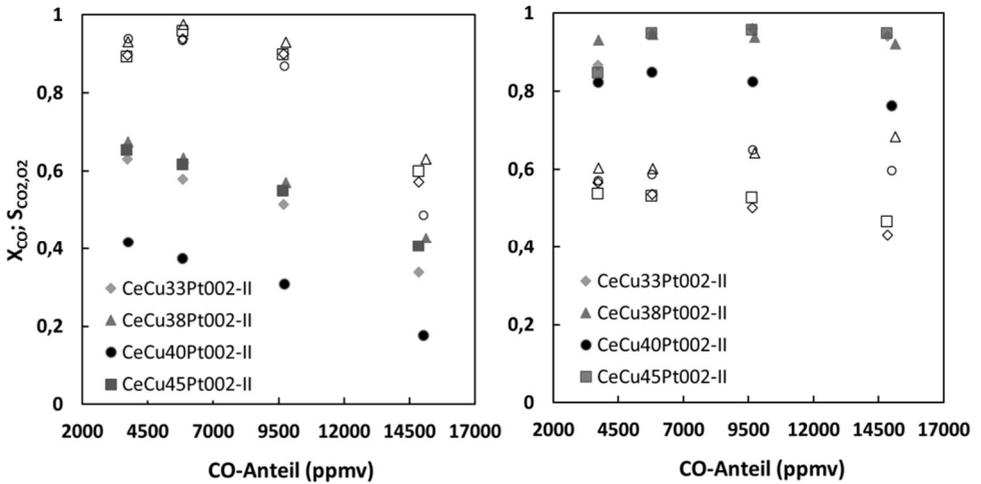


Abbildung 5-9 Umsatz X_{CO} (gefüllte Symbole) Selektivität S_{CO_2,O_2} (leere Symbole) bei Variation des Anteils von CO im Eduktvolumenstrom bei $T_R = 100^\circ C$ (links) und bei $T_R = 150^\circ C$ (rechts) an drei verschiedenen PtCuO/CeO₂-Katalysatoren und konstanter Luftzahl $\lambda = 2$ bei $V_0 = 330$ ml/min.

In Abbildung 5-10 ist der Einfluss einer sich verändernden Luftzahl λ dargestellt. Es zeigt sich, dass bei 100°C ein Einfluss der Luftzahl weder auf Umsatz noch auf Selektivität besteht. Bei 150°C jedoch, zeigt sich, dass eine höhere Luftzahl zu höheren Umsätzen an CO führt. Gleichzeitig sinkt aber auch die Selektivität. Dies bedeutet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der konkurrierenden H₂-Oxidation in stärkerem Maße durch Erhöhung der O₂-Konzentration beschleunigt wird, als die CO-Oxidation.

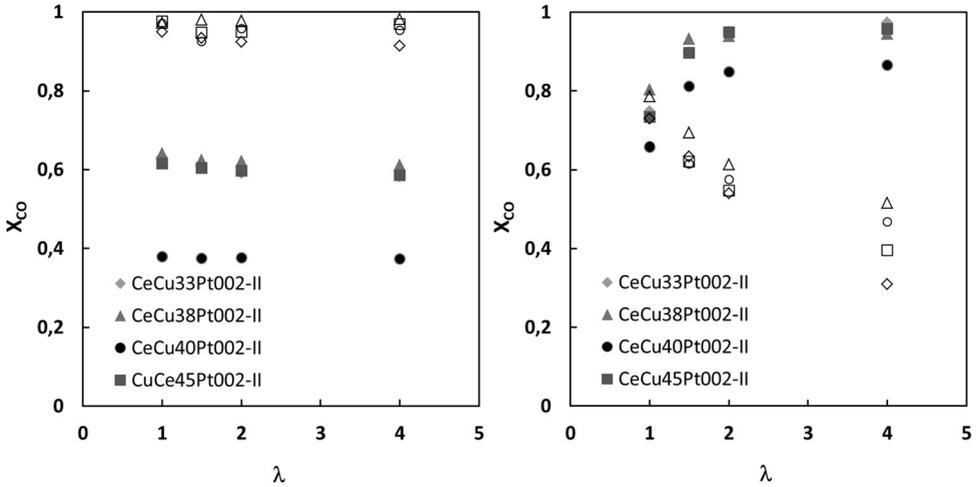


Abbildung 5-10 Umsatz X_{CO} (gefüllte Symbole) und Selektivität S_{CO_2,O_2} (leere Symbole) an drei verschiedenen PtCuO/CeO₂-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Luftzahl λ bei $T_R = 100^\circ C$ (links) und bei $T_R = 150^\circ C$ (rechts) bei $V_0 = 330$ ml/min.

5.3.4. Zusatz von CO₂ und H₂O

Aus Abbildung 5-11 wird ersichtlich, dass mit steigendem CO₂-Anteil im Feed der Umsatz an CO sinkt. Mit zunehmender Reaktortemperatur T_R fällt der hemmende Einfluss des CO₂ geringer aus. Dies ist dadurch zu erklären, dass höhere Temperaturen die Desorption des CO₂ begünstigen. Der relativ größte Teil des Umsatzrückgangs wird bereits bei kleinen CO₂-Konzentrationen bis 5% erreicht, wohingegen eine größere Zugabe an CO₂ kaum einen weiteren Umsatzrückgang bewirkt.

Die Selektivität bleibt durch die Zugabe von CO₂ unbeeinflusst. Die gezeigten Schwankungen der Messungen bei 100°C und 130°C sind der Ungenauigkeit der bei Berechnung der Selektivität bei kleinen Umsätzen zuzuschreiben, da in diesem Fall kleine Schwankungen im Messwert des Nenners große Werteabweichungen des Selektivitätsquotienten verursachen können (vgl. Gl.(3.3)).

In Abbildung 5-12 ist zusätzlich der Einfluss der Verweilzeit auf die Hemmung durch CO₂ dargestellt. Es zeigt sich, dass je niedriger die Temperatur ist, desto geringer ist der positive Effekt einer Verweilzeiterhöhung auf den Umsatz. Dies ist plausibel, da eine Umsatzsteigerung nur auf von CO₂ unbedeckten aktiven Zentren stattfinden kann.

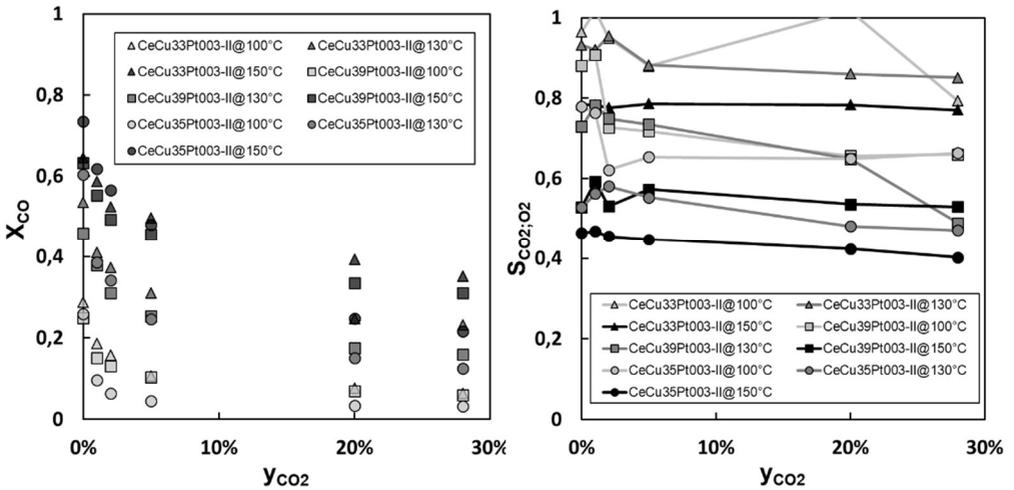


Abbildung 5-11 Einfluss des CO₂-Anteils am Eduktgemisch auf den Umsatz X_{CO} (links) und die Selektivität S_{CO_2,O_2} (rechts) an drei unterschiedlichen Katalysatoren bei verschiedenen Reaktortemperaturen T_R und Gesamtvolumenstrom $V_0 = 800\text{ml/min}$

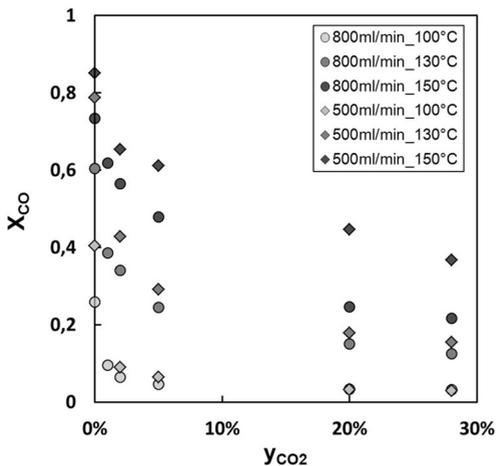


Abbildung 5-12 CO₂-Einfluss auf den CO-Umsatz X_{CO} auf Katalysator *CeCu35Pt002-II* bei zwei verschiedenen Verweilzeiten und drei unterschiedlichen Temperaturen

In Abbildung 5-13 ist der Einfluss des Wasseranteils im Feed auf den Umsatz X_{CO} und die Selektivität S_{CO_2,O_2} dargestellt. Ein Rückgang des Umsatzes ist auch hier ersichtlich. Der Umsatz fällt relativ zum Umsatz bei 0% Wasseranteil am stärksten bei 100°C ab und weniger stark mit steigenden Temperaturen. Der Grund hierfür ist physisorbiertes, teils flüssiges Wasser, welches die aktiven Zentren blockiert [113, 114]. Über Wasser ist bekannt, dass es auf CeO_2 Hydroxylgruppen bildet, wodurch die Adsorption von CO behindert wird [115].

Hinsichtlich der Selektivität ergibt sich ein weniger klares Bild. Dies ist zum einen deshalb der Fall, da bei $T_R = 100\text{ °C}$ und Hemmung durch Wasser die Umsätze zu gering ausfallen um die Selektivität zuverlässig berechnen zu können. Zum anderen aber zeigt sich auch ein unterschiedliches Verhalten der Katalysatoren. Dies ist ein Hinweis auf die unterschiedliche Beschaffenheit der aktiven Zentren auf den verschiedenen Katalysatoren. So ist beispielsweise bekannt, dass bei 100 °C auf Pt/CeO₂ ein Wasseranteil von 5% sogar eine leichte Zunahme des Umsatzes und der Selektivität gegenüber dem wasserfreien Fall eintreten kann [83]. Wasser beeinflusst also zumindest die Wasserbildungsreaktion auf dem Platinanteil.

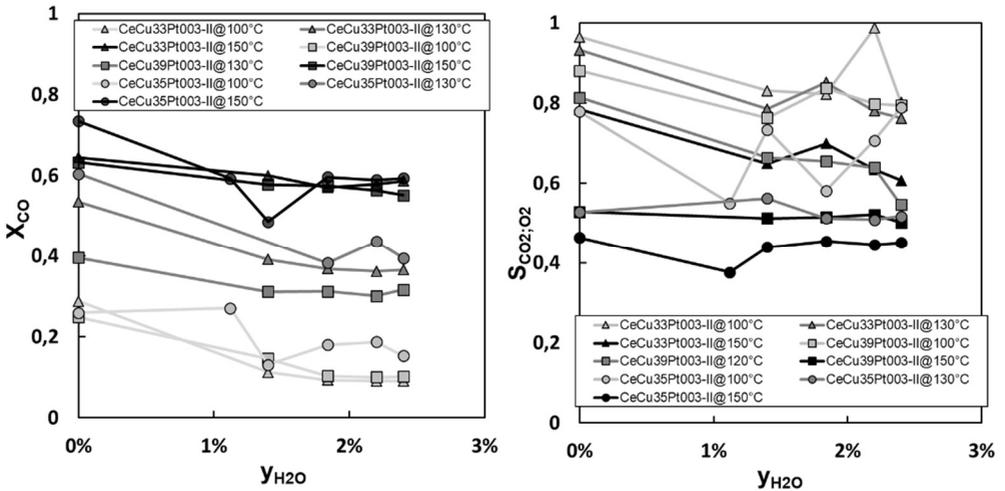


Abbildung 5-13 Einfluss des H_2O -Anteils am Eduktgemisch auf Umsatz X_{CO} (links) und Selektivität S_{CO_2,O_2} (rechts) an unterschiedlichen Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen und Gesamtvolumenstrom $V_0 = 800\text{ ml/min}$

5.3.5. Standzeitverhalten

Neben Aktivität und Selektivität stellt die Lebensdauer oder Stabilität eines Katalysators die wichtigste Größe dar. Die Stabilität der PtCuO/CeO₂-Katalysatoren wurde stellvertretend an Katalysator *CeCu45Pt001-I* getestet. Zu diesem Zweck wurde ein einzelnes Schwammstück im Reaktor eingesetzt. Abbildung 5-14 stellt den Verlauf des CO-Anteils am Produktgemisch im Verlauf einer Woche kontinuierlichen Betriebes bei einem Eingangsvolumenstrom von $V_0 = 333 \text{ ml}_{\text{NTP}}/\text{min}$ und einer Reaktortemperatur $T_R = 100 \text{ °C}$ dar. Es wird deutlich, dass der Katalysator im Laufe dieser Zeitspanne nicht deaktiviert. Zwar zeigen sich in den gemessenen Konzentrationen Schwankungen, diese liegen jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit des eingesetzten Infrarotspektrometers Uras14.

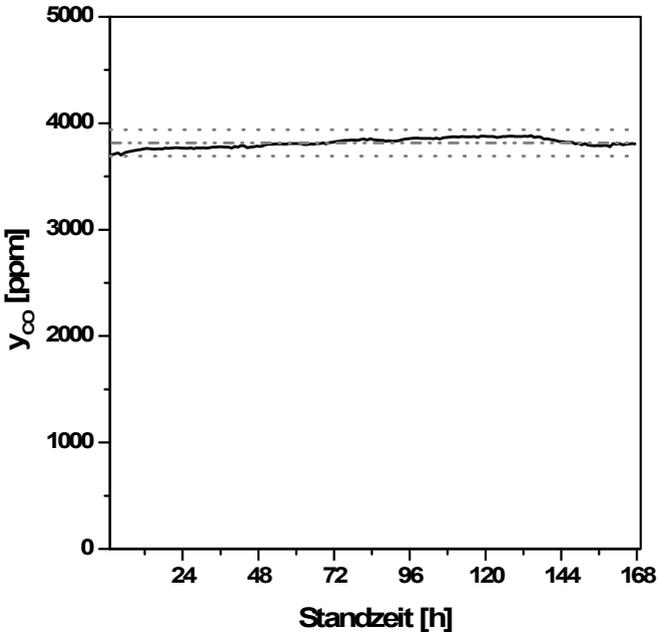


Abbildung 5-14 Anteil CO am Produktgemisch (Eduktzusammensetzung: 0,5 % CO, 0,5 % O₂, 41 % H₂, 58 % N₂) im Laufe der Standzeit. Die Strichpunktlinie gibt den Mittelwert der Anteile über den beobachteten Zeitraum wieder. Die gepunkteten Linien markieren den Vertrauensbereich des Uras14.

5.3.6. Vergleich mit nasschemischer Präparation

Wie eingangs beschrieben wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Vergleichsprobe nach der Imprägnierungsmethode (IMP) hergestellt. Bei Vergleich mit einer SFRD-Probe von annähernd gleicher Zusammensetzung (vgl. Tabelle 5-2) zeigt sich eine deutlich höhere Aktivität der SFRD-Probe. Somit zeigt sich also ein direkter Einfluss der Präparationsmethode auf die Aktivität des Katalysators.

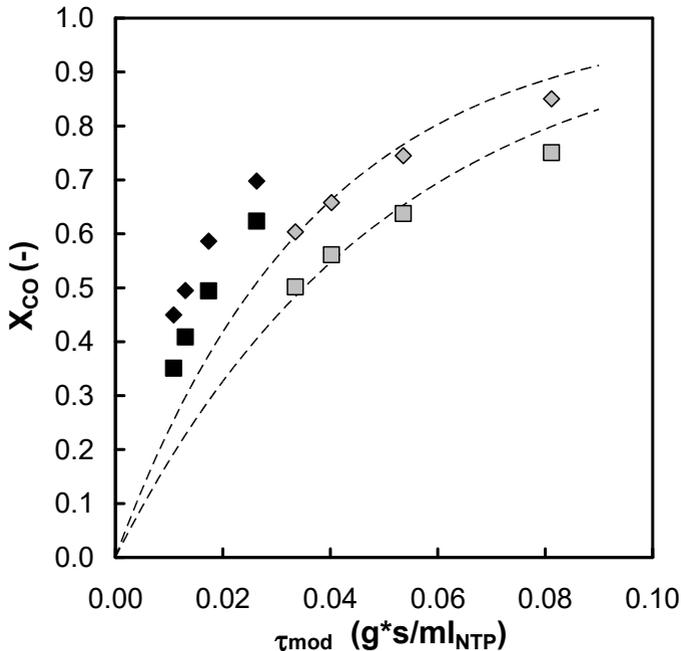


Abbildung 5-15 Vergleich des CO-Umsatzes auf den Katalysatoren *CeCu45Pt002-II* (schwarze Symbole) und Katalysator *CeCu45NC-II* (graue Symbole) bei jeweils 100 °C (Quadrate) und 110 °C (Rauten). Die gestrichelte Linie zeigt die Anpassung eines simplen kinetischen Modells erster Ordnung (vgl. Gl.(3.11)) an Katalysator *CeCu45NC-II*

Tabelle 5-2 Vergleich der Zusammensetzung der Vergleichsproben aus Abbildung 5-15

Probe	Zusammensetzung Pt-CuO/CeO ₂ (% m/m)	Präparations- methode
CeCu45NC-II	0/4.47/95.53	IMP
CeCu45Pt002-II	0.02/4.49/95.49	SFRD

5.3.7.Literaturvergleich

Die Aktivität des aktivsten Katalysators *CeCu45Pt002-II* wurde mit den Aktivitäten von PROX-Katalysatoren aus der Literatur verglichen. Die modifizierte Verweilzeit τ_{mod} wurde in den meisten Fällen aus den Angaben in der jeweiligen Veröffentlichung berechnet. In Abbildung 5-16 wird deutlich, dass Katalysator *CeCu45Pt002-II* die meisten der in der Literatur gezeigten Katalysatoren in seiner Aktivität übertrifft. Die einzige Ausnahme stellt der Katalysator von Gurbani et al. dar, welcher bei 100°C einen größeren Umsatz erzielt als für Katalysator *CeCu45Pt002-II* für diese Verweilzeit zu erwarten wäre.

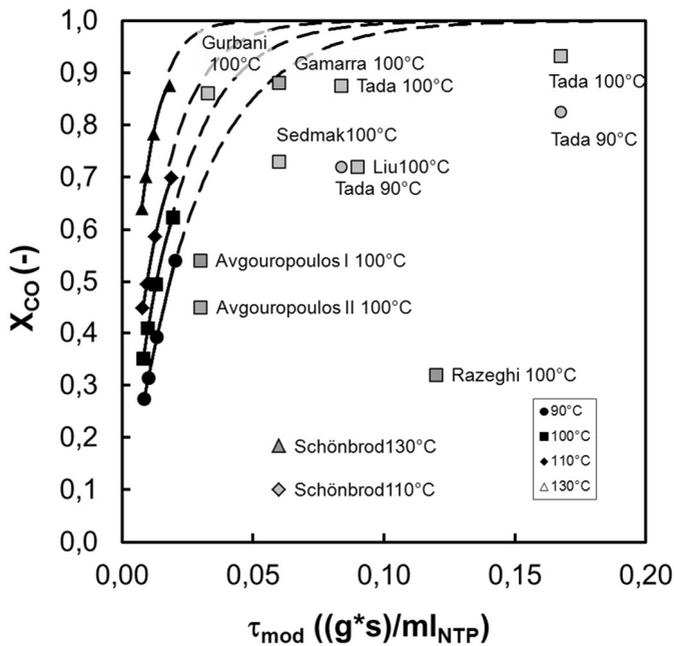


Abbildung 5-16 Vergleich der gemessenen Umsätze für Katalysator *CeCu45Pt002-II* (schwarze Symbole) mit Literaturdaten (graue Symbole) bei verschiedenen Temperaturen. Die gestrichelten Linien zeigen die Extrapolation der Umsätze für größere Verweilzeiten.

Tabelle 5-3 Quellenverweise, Zusammensetzung und Präparationsmethoden der in Abbildung 5-16 zum Vergleich herangezogenen Katalysatoren.

Author	Zusammensetzung $m_{CuO}/(m_{CuO}+m_{CeO_2})^a)$	Präparationsmethode
<i>Avgouropoulos I [38]</i>	6.44 %	COMB
<i>Avgouropoulos II [39]</i>	11,49 %	CHM
<i>Gurbani [41]</i>	8.61 %	DP
<i>Gamarra [51]^{b)}</i>	8,87 %	ME
<i>Liu [29]</i>	12.75 %	CP (UGC)
<i>Razeghi [59]</i>	5,0 %	CP
<i>Schönbrod [116]</i>	10.36 %	CP (UGC-Variante)
<i>Sedmak [31]</i>	4.89 %	SGP
<i>Tada [34]</i>	7.34 %	SGC
<i>Zhang [43]^{c)}</i>	6,28 %	SMAI

^{a)}umgerechnet aus Literaturangaben unter der Annahme von vollständig oxidiertem Kupfer und Cer

^{b)}Luftzahl $\lambda = 2,5$

^{c)} $X_{CO} = 100\%$; $\tau = 0,1791\text{gs/ml}_{NTP}$; $T = 100^\circ\text{C}$; kein H_2 im Feed

Anzumerken ist, dass sich viele Veröffentlichungen zu PROX-Katalysatoren nicht direkt vergleichen lassen, da entweder eine Angabe zur Verweilzeitberechnung fehlt, oder eine andere Eduktzusammensetzung gewählt wurde. Zudem ist die häufig angewandte Methode einer Temperaturrampe problematisch, da frisch reduzierte CuO/CeO₂-Katalysatoren ein instationäres Anfangsverhalten zeigen währenddessen ein deutlich größerer Umsatz gemessen werden kann, als im stationären Betrieb [59]. Darüber hinaus ist in der Literatur die Unsitte verbreitet, Verweilzeit oder Katalysatormasse derart groß zu dimensionieren, dass schon bei möglichst geringen Temperaturen Vollumsatz erreicht wird. Ein Vergleich der Aktivitäten bei diesen Temperaturen wird somit unmöglich.

6. Ergebnisse III: Modellierung der Reaktionskinetik

Der Konzentrationsverlauf der an einer chemischen Reaktion beteiligten Stoffe lässt sich mittels eines Zeitgesetzes beschreiben. Die Kenntnis über ein Zeitgesetz versetzt den Anwender in die Lage Vorhersagen zu treffen und anhand derer Reaktor und Reaktionsparameter auszulegen. Das Finden eines mathematischen Ausdrucks der das integrale Konzentrations-Zeit-Verhalten wiederzugeben vermag, erlaubt jedoch in der Regel keinen Rückschluss auf den tatsächlichen Mechanismus, nach dem insbesondere eine heterogen katalysierte Reaktion abläuft.

Das Reaktionsnetz der PROX-Reaktion ist sehr einfach und wurde bereits in Kapitel 1.1 vorgestellt (s. auch Gl. 1.6).

Es konkurrieren dabei die Oxidationsreaktion von CO und die Wasserbildungsreaktion um den vorhandenen Sauerstoff O₂. Für die Reaktionsgeschwindigkeiten gelten folgende Beziehungen:

$$r_{\text{CO}} = -r_{\text{CO}_2} \quad (6.1)$$

$$r_{\text{H}_2\text{O}} = -1/2 r_{\text{O}_2} \quad (6.2)$$

6.1. Stand des Wissens

Sedmak et. al [31] untersuchten die Beschreibung von experimentellen Daten anhand eines Mars-van Krevelen Mechanismus sowie eines modifizierten Langmuir-Hinshelwood Modells, das auf einer Veröffentlichung von Liu und Flyzani- Stephanopoulos basiert [72]. Jedoch wurde dabei nur ein Temperaturbereich zwischen 48°C und 90°C untersucht, der somit außerhalb des Anwendungsbereiches eines PROX-Reaktors liegt. Caputo et. al. bilden die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion mit einem Potenzansatz ab [112]. In einer jüngeren Veröffentlichung zur Kinetik der PROX-Reaktion stellen Ayastuy et al. [117] fest, dass ein Potenzansatz die gleiche Anpassungsgüte erreicht wie der Liu-Flyzani-Stephanopoulos-Ansatz (LFS) oder der Mars van Krevelen Ansatz (MVK). Die Datenbasis hierfür stammt jedoch aus von einer reinen CO-Oxidation ohne Teilnahme von Wasserstoff. Es ist also fraglich, ob die so aufgestellte Kinetik auf PROX-Bedingungen anwendbar ist. Gleichungen (6.3) bis (6.5) stellen den LFS-Ansatz dar. Tabelle 6-1 stellt die Werte der Parameter in den jeweiligen Veröffentlichungen dar.

$$r_{CO} = \frac{k_L K_L p_{CO} p_{O_2}^m}{(1 + K_L p_{CO})} \quad (6.3)$$

$$k_L = A_L \cdot \exp(E_{a,L} \cdot 10^3 / RT) \quad (6.4)$$

$$K_L = B_L \cdot \exp(Q / RT) \quad (6.5)$$

In den genannten Veröffentlichungen verzichtete man darauf die konkurrierende H₂-Oxidation abzubilden, da entweder kein H₂ im Experiment vorhanden war, oder aber da der Temperaturbereich so niedrig gewählt wurde um so aufgrund einer hohen Selektivität die H₂-Oxidation ignorieren zu können.

Tabelle 6-1 Parameter der LFS-Gleichung

	Liu et. al. [72] ^a	Sedmak et. al. [31]	Ayastuy et al. [117] ^a
<i>Temperaturbereich [°C]</i>	40-200	48-90	27-80
<i>A_L[mol/g_{kat}*s*bar^m]</i>	5,91*10 ⁶	2,64*10 ³	89,3*10 ³
<i>E_{a,L}[kJ/mol]</i>	78	59	53
<i>B_L [l/bar]</i>	6,47*10 ⁻³	7,53	40,85
<i>Q [J/mol]</i>	27,9*10 ³	8,7*10 ³	6,3*10 ³
<i>m</i>	0,08	0,15	0,08

^aMessung bei Abwesenheit von H₂

Im Folgenden sollte nun ein Ansatz zur Beschreibung der Reaktionskinetik unter PROX-Bedingungen gefunden werden, der in der Lage sein sollte die Anwesenheit von Wasserstoff, als auch den Temperaturbereich der Anwendung zu berücksichtigen.

6.2. Anpassung unter PROX-Bedingungen

Beim Modellieren von Reaktionskinetiken gilt die Maxime: So einfach wie möglich, so kompliziert wie nötig. Daher wurde zunächst die Anwendbarkeit eines einfachen

Potenzansatzes geprüft (Modell I) (Gl.6.5 bis 6.8). Desweiteren sollte so die Erkenntnis von Ayastuy et al. [117] überprüft werden, dass sich die Anpassungsgüte des Potenzansatzes nicht wesentlich von derer komplexerer Ausdrücke unterscheidet.

Da Wasserstoff im Überschuss vorliegt wurde eine Teilordnung des Wasserstoffpartialdruckes von null angenommen.

$$r_{CO} = -k_{CO} p_{CO}^{\alpha} p_{O_2}^{\beta} \quad (6.6)$$

$$r_{O_2} = -k_{O_2} p_{O_2}^{\gamma} \quad (6.7)$$

$$k_{CO} = A_{CO} \cdot \exp\left(\frac{-B_{CO} \cdot 10^3}{RT_R}\right) \quad (6.8)$$

$$k_{O_2} = A_{O_2} \cdot \exp\left(\frac{-B_{O_2} \cdot 10^3}{RT_R}\right) \quad (6.9)$$

Wie in Kapitel 5.3.4 gezeigt, hat CO₂ schon in sehr geringen Konzentrationen einen starken, hemmenden Einfluss auf die CO-Oxidation. Zudem ist diese Hemmung eine Funktion der Temperatur. Daher wurde als verbesserter formalkinetischer Ansatz ein Ausdruck gewählt, welcher in der Lage ist, eine Hemmung durch CO₂ als Funktion der Temperatur zu berücksichtigen. Abweichend von den obengenannten Literaturstellen wurden hierbei Daten verwendet, die unter PROX-Bedingungen also unter Anwesenheit von Wasserstoff, gemessen wurden. Die Ordnung des Sauerstoffpartialdruckes der CO₂-Bildungsreaktion wurde nach Sedmak et al. [31] auf 0,15 gesetzt. Die Reaktionsordnung von CO wurde auf 1 festgesetzt. Die Wasserbildungsreaktion wird mit einem Ansatz erster Ordnung in O₂ dargestellt. Der formalkinetische Ansatz (Modell II) lautet:

$$r_{CO} = -\frac{k_{CO} p_{CO} p_{O_2}^{0,15}}{(1 + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{CO} p_{CO})} \quad (6.10)$$

$$r_{O_2} = -k_{O_2} p_{O_2} \quad (6.11)$$

$$k_{CO} = A_{CO} \cdot \exp\left(\frac{-B_{CO} \cdot 10^3}{RT_R}\right) \quad (6.12)$$

$$k_{O_2} = A_{O_2} \cdot \exp\left(\frac{-B_{O_2} \cdot 10^3}{RT_R}\right) \quad (6.13)$$

$$K_i = C_i \cdot \exp\left(\frac{-D_i \cdot 10^3}{RT_R}\right) \quad (6.14)$$

mit $i \in [CO, CO_2]$

Gleichungen (6.10) und (6.11) stellen die Geschwindigkeitsansätze für die Abreaktion von jeweils CO und O₂ dar. Die Faktoren K_i ähneln Sorptionsgleichgewichtskoeffizienten im Sinne einer Langmuir-Hinshelwood-Kinetik. Sie sind jedoch nicht gleichbedeutend. Es handelt sich vielmehr um Modellparameter, die eine temperaturvariable Hemmung abbilden sollen. Die Gleichungen (6.12) bis (6.14) beschreiben die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten und der Faktoren K_i.

Der dritte untersuchte Ansatz stellt eine konsequente Vereinfachung von Modell II dar, bei dem auf die Beschreibung einer Edukthemmung durch CO verzichtet wurde (Modell IIa):

$$r_{CO} = -\frac{k_{CO} p_{CO} p_{O_2}^{0,15}}{(1 + K_{CO_2} p_{CO_2})} \quad (6.15)$$

$$r_{O_2} = -k_{O_2} p_{O_2} \quad (6.16)$$

$$k_{CO} = A_{CO} \cdot \exp\left(\frac{-B_{CO} \cdot 10^3}{RT_R}\right) \quad (6.17)$$

$$k_{O_2} = A_{O_2} \cdot \exp\left(\frac{-B_{O_2} \cdot 10^3}{RT_R}\right) \quad (6.18)$$

$$K_{CO_2} = C_{CO_2} \cdot \exp\left(\frac{-D_{CO_2} \cdot 10^3}{RT_R}\right) \quad (6.19)$$

6.2.1.Reaktormodell

Der eingesetzte Versuchsreaktor kann als isothermer Pfropfstromreaktor beschrieben werden.

Die Stoffmengenbilanz einer Komponente i um ein differentielles Volumenelement lautet im allgemeinen Fall:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div}(c_i \cdot \bar{u}_0) + \text{div}(D_{i,\text{eff}} \cdot \nabla c_i) + \sum_j v_{i,j} r_j \quad (6.20)$$

Unter der Annahme eines isothermen Pfropfstromreaktors und bei stationärem Betrieb vereinfacht sich die Bilanz zu:

$$\frac{dc_i}{d\tau_{\text{mod}}} = \frac{dp_i}{d\tau_{\text{mod}}} \cdot \frac{1}{RT} = \sum_j v_{i,j} r_j \quad (6.21)$$

Dabei wird die Verweilzeit und damit auch die eingesetzte Reaktionsgeschwindigkeit auf die Katalysatormasse bezogen, so dass gilt:

$$r_j = \frac{1}{m_{\text{kat}} \cdot v_{i,j}} \frac{dn_i}{dt} \quad (6.22)$$

6.2.2.Parameteranpassung

Zur Anpassung der Parameter mit MATLAB wurde ein eigener Programmcode geschrieben (siehe Anhang G). Der Ablaufplan des Codes findet sich in Abbildung 6-1.

Die Modelle wurden für alle gemessenen Temperaturen ($T_R = 90 \dots 150^\circ\text{C}$) und alle Eingangspartialdruckvariationen von CO und O₂ gemeinsam angepasst. Je Katalysatorprobe wurden so 88 Wertepaare aus Partialdruck $p_i(0)$ im Bypassbetrieb und Partialdruck im Reaktorbetrieb $p_i(\tau_{\text{mod}})$ angenähert.

Die Anpassung verlief nach einem Trust-Region-Reflective-Algorithmus, der in der MATLAB-Funktion `lsqnonlin` hinterlegt ist. Dabei wurden die Modellparameter in geeigneter Weise variiert, um die Zielfunktion Z (Gl.(6.23)) zu minimieren.

$$Z = \sum_{i=CO,O_2}^S \sum_{j=1}^E e_{i,j}^2 \quad (6.23)$$

Mit: S: Zahl der gemessenen Substanzen

E: Zahl der Experimente

In dieser Funktion werden die Quadrate sämtlicher relativer Fehler $e_{i,j}$ bezüglich der beiden Messsubstanzen CO und O₂ aufsummiert. Der relative Fehler errechnet sich gemäß Gl.(6.24) aus den errechneten und gemessenen Partialdrücken beider Substanzen.

$$e_{i,j} = \left(\frac{P_{i,calc} - P_{i,exp}}{P_{i,exp}} \right)_j \quad (6.24)$$

Zur Lösung des Differentialgleichungssystems kam ein Runge-Kutta-Verfahren zum Einsatz welcher in der Funktion `ode45` implementiert ist.

Die Güte der Anpassung wird durch den mittleren relativen Fehler \bar{f} (Gl.(6.25)) beschrieben.

$$\bar{f} = \frac{\sum_{j=1}^E (|e_{CO,j}| + |e_{O_2,j}|)}{2 \cdot E} \quad (6.25)$$

Zusätzlich wurde der Vertrauensbereich der Modellparameter für ein Konfidenzniveau von 95% mithilfe der MATLAB-Funktion `nlparci` berechnet, um so die Präzision der Anpassung beurteilen zu können.

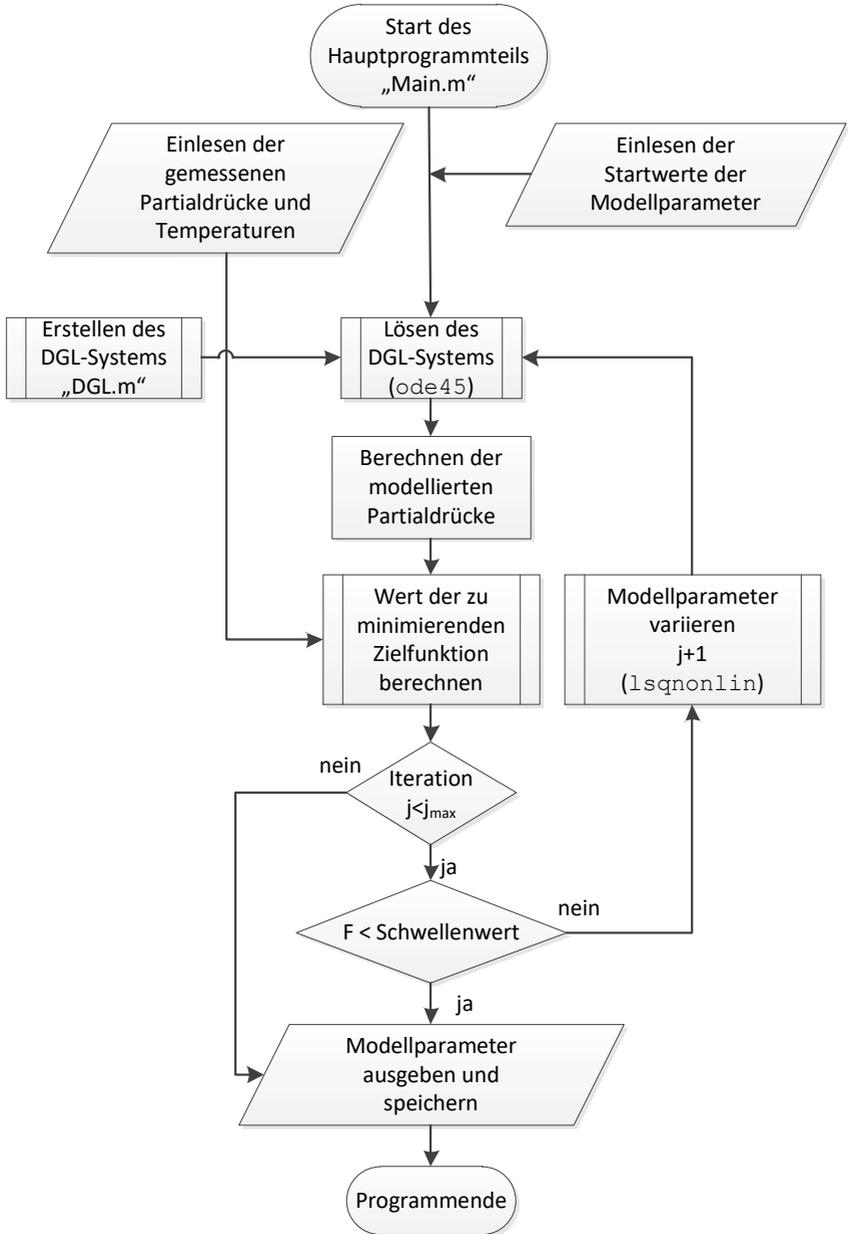


Abbildung 6-1 Programmfließbild der Anpassungsroutine

6.2.3. Evolution der Modelle

Tabelle 6-2 stellt die Parameter der Anpassung des Potenzansatzes (Gleichungen (6.6) bis (6.9)) an die drei untersuchten Katalysatoren dar. Auffällig ist, dass die Aktivierungsenergie B_{O_2} , der Vorfaktor A_{O_2} und γ im Falle des Katalysators *CeCu45Pt002-II* ein sehr enges Konfidenzintervall aufweist. Die Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von H_2O lässt auf diesem Katalysator also sehr gut mit einer Arrheniusabhängigkeit beschreiben. Dies ist vermutlich damit zu erklären, dass auf diesem Katalysator aufgrund seiner höheren Aktivität ein größerer O_2 -Partialdruckbereich von den Messdaten abgebildet wird.

Bei Caputo et al. [112] wird jedoch ersichtlich, dass zur Modellierung des Temperaturbereichs von $90^\circ C$ bis $150^\circ C$ der Temperatureinfluss alleine in der Arrheniusabhängigkeit des verwendeten Potenzansatzes nicht hinreichend abgebildet ist. Der Grund hierfür ist die bei niedrigen Temperaturen starke Adsorption von gebildetem CO_2 , was in Kapitel 3.5 anhand der CO_2 -TPD im Experiment nachvollzogen wird. Daher wurde in dieser Arbeit in Ergänzung zu den Ansätzen in der Literatur ein Term im Nenner eingeführt, der die temperaturabhängige Hemmung durch CO_2 berücksichtigt. Auch H_2O hemmt die CO -Oxidation bei niedrigen Temperaturen, wird aber erst bei höheren Temperaturen gebildet.

Tabelle 6-2 Parameter des Potenzansatzes (Modell I) an drei verschiedenen PtCuO/CeO₂-Katalysatoren im Temperaturbereich zwischen 90°C und 150°C. Zusätzlich sind die relativen Konfidenzintervalle für ein Konfidenzniveau von 95% gegeben.

Parameter	CeCu40Pt002-II		CeCu38Pt002-II		CeCu45Pt002-II	
	Wert	+/-/%	Wert	+/-/%	Wert	+/-/%
A _{CO} [(bar ^(α+β) g s) ⁻¹]	42,59	25	67,11	34	662,88	44
B _{CO} [J/mol]	34,61	8	31,76	11	34,79	18
A _{O₂} [(bar ^γ g s) ⁻¹]	2,89x10 ¹²	66	9,81x10 ⁵	97	17,75x10 ⁶	3
B _{O₂} [J/mol]	128,55	51	74,39	61	80,09	0,1
α	0,75	11	1,11	10	1,14	16
β	0,22	28	0,00	∞	0,18	81
γ	0,76	22	0,90	46	0,98	9
mittl. rel. Fehler f	4,99 %		8,05 %		12,43 %	

In Tabelle 6-3 sind die Parameter der Anpassung nach Modell II gezeigt. Hier werden wie im Falle des Potenzansatzes ebenfalls sieben Parameter angepasst. Der mittlere relative Fehler \bar{f} kann durch dieses Modell im Vergleich zum Potenzansatz etwas verringert werden. Die Anpassungsgüte steigt. Außerdem wird deutlich, dass die Parameter C_{CO} und D_{CO} , welche die Temperaturabhängigkeit des Koeffizienten K_{CO} darstellen, beliebig sind, da der Vertrauensbereich mindestens eine Breite des 10^5 -fachen des Wertes des Parameters besitzt.

Tabelle 6-3 Parameter der Anpassung von Modell II an die Reaktionskinetik dreier verschiedener PtCuO/CeO₂-Katalysatoren im Temperaturbereich zwischen 90°C und 150°C. Zusätzlich sind die relativen Konfidenzintervalle für ein Konfidenzniveau von 95% gegeben.

Parameter	CeCu40Pt002-II		CeCu38Pt002-II		CeCu45Pt002-II	
	Wert	+/- %	Wert	+/- %	Wert	+/- %
A _{CO} [(bar ^{1,15} g mol) ⁻¹]	759,07	33	82,00	37	209,62	8
B _{CO} [J/mol]	40,45	19	31,52	18	33,76	5
A _{O₂} [(bar ^{1,15} g mol) ⁻¹]	5,88x10 ¹⁵	62	6,40x10 ⁶	79	11,16x10 ⁶	6
B _{O₂} [J/mol]	150,39	53	78,98	55	78,23	5
C _{CO} [J/bar]	1	∞	1	∞	1	∞
D _{CO} [J/mol]	0,00	∞	0,00	∞	0,01	∞
C _{CO₂} [J/bar]	4,60	70	3,73	55	6,33	42
D _{CO₂} [J/mol] ^a	8,044	-	8,044	-	8,044	-
mittl. rel. Fehler \bar{f}	4,95%		7,82%		11,31%	

^a Parameter wurde festgesetzt nach den Ergebnissen der CO₂-TPD

In Tabelle 6-4 sind die Parameter der Anpassung an Modell IIa (Gleichungen (6.15) bis (6.19)) dargestellt. Trotz Reduzierung der Parameterzahl auf 5 Parameter steigt lediglich der mittlere relative Fehler im Falle des Katalysators *CeCu45Pt002-II* leicht an.

Tabelle 6-4 Parameter der Anpassung an Modell IIa mit lediglich fünf freien Parametern. Sonstige Bedingungen wie in

Parameter	CeCu40Pt002-II		CeCu38Pt002-II		CeCu45Pt002-II	
	Wert	+/- /%	Wert	+/- /%	Wert	+/- /%
Aco [(bar ^{0,15} mol) ⁻¹]	780,32	14	83,37	15	155,93	19
Bco [J/mol]	40,55	8	31,58	7	32,82	10
Ao2 [(bar ^{0,15} g mol) ⁻¹]	6,11x10 ¹⁵	61	6,45x10 ⁶	77	37,46x10 ⁶	10
Bo2 [J/mol]	150,52	52	79,01	54	82,45	7
Cco2 [1/bar]	4,68	36	3,78	31	5,71	1
Dco2 [J/mol] ^a	8,044	-	8,044	-	8,044	-
mittl. rel. Fehler f	4,95%		7,81%		11,40%	

^a Parameter wurde festgesetzt nach den Ergebnissen der CO₂-TPD

Abbildung 6-2 bis Abbildung 6-4 stellen noch einmal grafisch dar, dass das gefundene Modell IIa auf allen drei untersuchten Katalysatorsystemen eine präzisere Darstellung der Messergebnisse ermöglicht, als mit einem Potenzansatz.

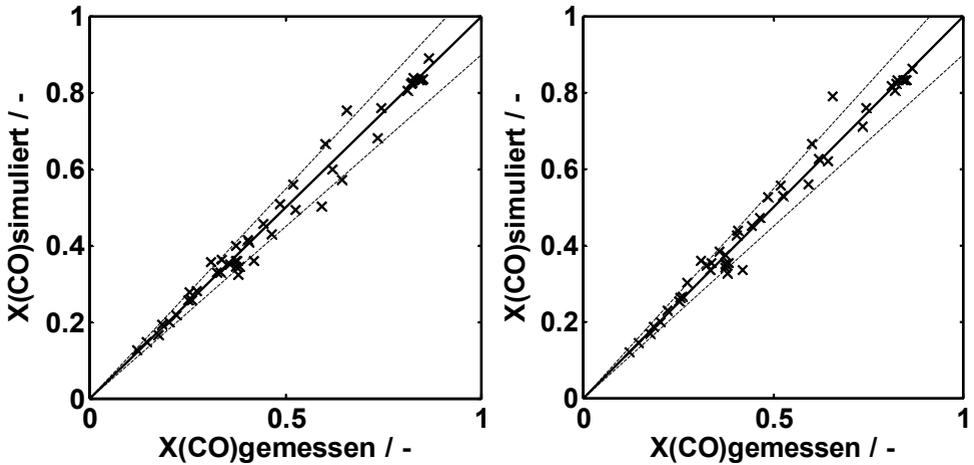


Abbildung 6-2 Paritätsdiagramme der simulierten und gemessenen Umsätze an Katalysator CeCu40Pt002-II. Anpassung nach Modell I (links) und Modell IIa (rechts) Die gestrichelte Linie markiert den Bereich von +/-10% Abweichung.

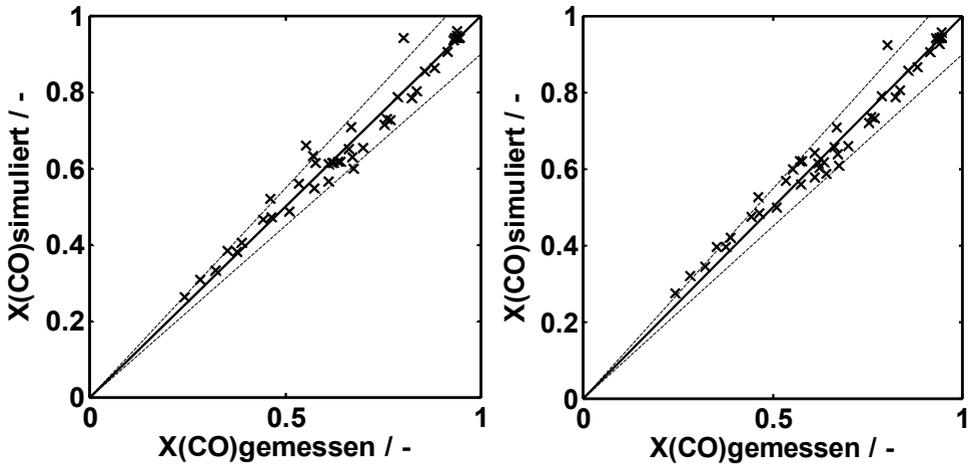


Abbildung 6-3 Paritätsdiagramme der simulierten und gemessenen Umsätze an Katalysator *CeCu38Pt002-II*. Anpassung nach Modell I (links) und nach Modell IIa (rechts) Die gestrichelte Linie markiert den Bereich von +/-10% Abweichung.

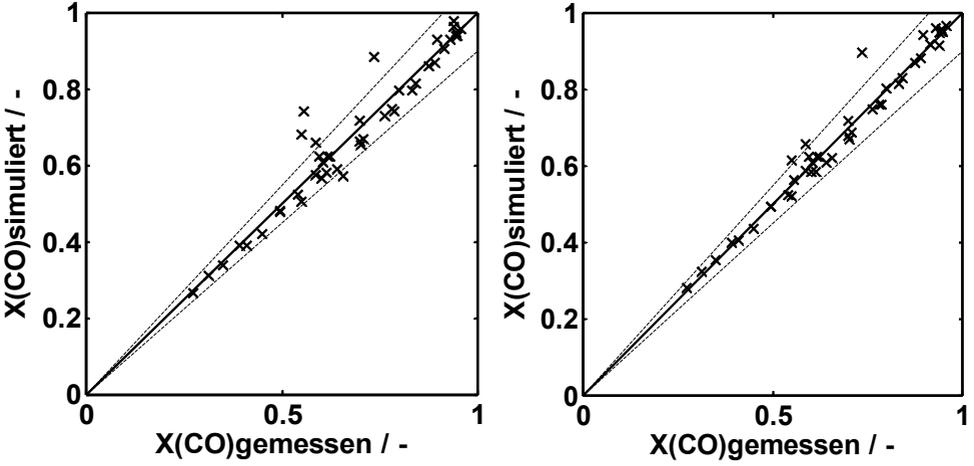


Abbildung 6-4 Paritätsdiagramme der simulierten und gemessenen Umsätze an Katalysator *CeCu45Pt002-II*. Anpassung nach Potenzansatz (links) und nach eigenem Ansatz (rechts) Die gestrichelte Linie markiert den Bereich von +/-10% Abweichung.

Weitere Ergebnisse der Simulation sind in Anhang E zu finden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Projektidee und Hintergrund

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Kenntnisse über das Verfahren der überkritischen Reaktivabscheidungen (SFRD) auf die Herstellung von Katalysatoren anzuwenden und zu vertiefen. Das SFRD-Verfahren ermöglicht die Abscheidung von organischen Metallkomplexen aus überkritischem CO_2 auf einem Substrat. Die anschließende Reduktion der Komplexe mit Wasserstoff führt unter den richtigen Prozessbedingungen zu einer hochdispersen Verteilung des jeweiligen Metalls.

Insbesondere wurde beabsichtigt Katalysatoren für die Anwendung des PROX-Verfahrens herzustellen und hinsichtlich der Eigenschaften Aktivität, Selektivität und Vergiftungsresistenz zu bewerten.

Das PROX-Verfahren umfasst die selektive Oxidation geringer Menge CO unter Anwesenheit eines Wasserstoffüberschusses. Es handelt sich um ein Verfahren zur Aufreinigung von Wasserstoff zum Einsatz in Brennstoffzellen.

Es wurde erwartet, dass die mittels SFRD präparierten Katalysatoren klare Leistungsvorteile gegenüber anderen geläufigen PROX-Katalysatoren haben würden. Ein weiterer Vorteil, der SFRD-Methode besteht darin, dass auch komplexe geometrische Strukturen mit katalytisch aktiven Beschichtungen versehen werden können. Um diesen Vorteil zu nutzen, wurden in der Mehrzahl keramische Schwämme als Trägermaterial zur Katalysatorpräparation eingesetzt.

Zur Aufklärung der Zusammenhänge zwischen der Präparationsmethode und den Katalysatoreigenschaften sollte eine Kombination von makro- und mikrokinetischen Untersuchungen mit oberflächenanalytischen Methoden zum Einsatz kommen.

Katalysatorsysteme

Zu Beginn dieser Arbeit konnte auf Erfahrung aus Vorarbeiten zurückgegriffen werden, bei denen eine Präparation von hochaktiven Platinkatalysatoren mittels SFRD gelang. Jedoch zeigte sich anhand eigener Experimente und auch in Berichten in der Literatur, dass Platinkatalysatoren (auf SnO_2 - und CeO_2 -Washcoats) nicht ausreichend selektiv ($S_{\text{CO}_2, \text{O}_2} < 50\%$ bei 90°C) für die Anwendung im PROX-Verfahren sind und darüber hinaus entgegen der eigentlichen Intention des PROX-Verfahrens die Wasserstoffoxidation bevorzugen. Auch die Präparation von Au/ CeO_2 -Katalysatoren konnte im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich mittels SFRD durchgeführt werden. Doch auch hier zeigte sich eine Unzureichende Selektivität in Bezug auf die Oxidation von CO ($S_{\text{CO}_2, \text{O}_2} < 50\%$ bei 90°C).

Als Konsequenz aus dieser Erkenntnis wurde die Auswahl der Katalysatorsysteme für weitergehende Untersuchungen auf CuO/CeO_2 und Pt-CuO/CeO_2 beschränkt, da aus der Literatur eine hohe Selektivität von CuO/CeO_2 -Katalysatoren bekannt war.

Der Metallkomplex $\text{Cu}(\text{tmhd})_2$ wurde als Prekursormaterial für die Abscheidung von Kupfer mittels SFRD ausgewählt. Zu Beginn der Experimente wurde jedoch eine unzureichende Abscheidung beobachtet, die eine niedrige Aktivität der erhaltenen Katalysatoren zur Folge hatte. Dies wurde auf die schlechte Hydrierbarkeit des Komplexes zurückgeführt. So war bekannt, dass eine Hydrierung erst oberhalb der Schmelztemperatur des Komplexes einsetzen würde. Ein überschreiten der Schmelztemperatur jedoch wird im SFRD-Prozess mit dem Verlust von Dispersion des abgeschiedenen Cu-Komplexes assoziiert.

Im Laufe der Experimente mit unterschiedlichen Zugaben von Platin- und Kupferkomplex zur SFRD-Präparation, stellte sich heraus, dass eine Beschichtung und damit eine Reduktion des Kupferkomplexes bei Zugabe einer geringen Menge Platinkomplex zur Kupferkomplexvorlage möglich war, ohne dabei die Schmelztemperatur des Kupferkomplexes überschreiten zu müssen. Als Resultat wurde ein neuartiger Pt-CuO/CeO₂-Katalystor erhalten.

Reaktionstechnische Messungen

Zum Zwecke der Qualifizierung der Katalysatoren wurden diese in einem kontinuierlich durchströmten Propfstromreaktor unter PROX-Bedingungen getestet. Dazu wurde ein Teststand eingerichtet, der es ermöglichte Volumenstrom, Temperaturen und Gaszusammensetzungen am Eintritt des Reaktors zu variieren und am Austritt des Reaktors zu messen und zu erfassen. Das Eintrittsgasgemisch bestand in der Regel aus 0,5% CO, 0,5% O₂, 42% H₂ 0% H₂O und einem Rest Stickstoff. Weiterhin wurde die Eduktzusammensetzung in CO und O₂ variiert und außerdem durch entsprechende Zudosierung der Einfluss von jeweils H₂O, CO und CO₂ im Eingangsgemisch auf die Katalysatorleistung untersucht.

Pt/CeO₂ und Au/CeO₂ aus SFRD-Präparation zeigten einerseits hohe Aktivitäten allerdings jedoch auch Selektivitäten kleiner 50% und damit eine Neigung zur Wasserbildung.

Pt-CuO/CeO₂-Katalysatoren zeigten eine sehr hohe Aktivität bei sehr guter Selektivität für die CO-Oxidation.

Es konnte weiterhin in einem Dauerversuch über eine Woche hinweg demonstriert werden, dass Pt-CuO/CeO₂-Katalysatoren nicht deaktivieren.

Die Zugabe von CO₂ zum Eduktgemisch hatte einen nachteiligen Effekt auf den Umsatz der CO-Oxidation. Mit steigender Temperatur ging dieser Einfluss zurück, da die Desorption des CO₂ bei höheren Temperaturen begünstigt wird.

Auch die Zugabe von Wasser zum Eduktgemisch hatte einen Rückgang des Umsatzes von CO zur Folge.

Die besten reaktionstechnischen Ergebnisse wurden mit Pt-CuO/CeO₂-Katalysatoren erhalten. Dieser neuartige Katalysatortyp weist eine außergewöhnlich hohe Aktivität bei gleichzeitig sehr hoher Selektivität unter PROX-Bedingungen auf.

Erkenntnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchungen

Durch Untersuchungen mittels REM/EDX konnte die Oberflächenstruktur der Pt-CuO/CeO₂-Katalysatoren aufgeklärt werden. So besteht die Oberfläche aus Partikeln mit einem Durchmesser von im Mittel 19nm. Es ist davon auszugehen, dass diese Agglomerate wenig zur Aktivität des Katalysators beitragen, da den darin enthaltenen CuO-Partikeln der notwendige intime Kontakt zur CeO₂-Phase fehlt. Die Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie ergeben angesichts der Größe der beobachteten Partikel also keine Erklärung für die hohe Aktivität der Katalysatoren.

Eine nähere Betrachtung der Materialstruktur war mittels TEM möglich. Dabei konnten neben den bereits aus den REM-Untersuchungen bekannten größeren Agglomeraten auch Kupferoxidspezies im Bereich weniger Nanometer erkannt werden.

Durch die elektronenmikroskopische Analyse eines Dünnschnittes der aktiven Schicht in vertikaler Richtung mittels STEM-HAADF, konnte eine wichtige Erkenntnis erlangt werden. So wurden kleinste, feinverteilte Kupferpartikel in der Tiefe der Ceria-Matrix detektiert. Diese im engen Kontakt mit der CeO₂-Matrix befindlichen Spezies sind als Grund für die außergewöhnlich hohe Aktivität der per SFRD präparierten Pt-CuO/CeO₂-Katalysatoren zu sehen.

Auf Grundlage der Erkenntnisse aus den elektronenmikroskopischen Untersuchungen ergibt sich auch ein Erklärungsansatz für die beobachtete Aktivitätsabnahme bei zu hoher Kupferbeladung. So kommt es durch übermäßige Abscheidung auf der Außenoberfläche zu einer Art Versiegelung der Porenstruktur der CeO₂-Matrix. In der Folge sind die hochdispersen Kupferspezies nicht mehr zugänglich und die Aktivität bleibt gering.

Die Rolle des Platins in Pt-CuO/CeO₂-Katalysatoren

Ein Platinanteil in der Größenordnung des CuO-Anteils bringt eine Erhöhung der Aktivität sowie eine Verschlechterung der Selektivität mit sich, so dass sich der Pt-CuO/CeO₂-Katalysator in diesen Eigenschaften mit zunehmendem Platinanteil einem Pt/CeO₂-Katalysator angleicht. Am anderen Ende der Skala, bei minimal kleinen Platinanteilen, lässt sich ein negativer Einfluss auf die Selektivität nicht mehr beobachten. Jedoch ist ein minimaler Platinanteil notwendig, um ein homogenes Abscheiden des Kupferkomplexes während der SFRD-Präparation zu gewährleisten.

Es kann allerdings nicht unterschieden werden, ob eine Katalyse der Reduktion der Kupferkomplexe während der SFRD-Präparation der einzige positive Effekt dieser minimalen Platinzugabe darstellt, oder ob darüber hinaus das Platin eine Rolle als Promotor im Gefüge des Pt-CuO/CeO₂-Katalysators einnimmt, indem es etwa die Reduktion des CeO₂ katalysiert. Letzteres erscheint aufgrund der in der Literatur berichteten Wechselwirkungen von Platin und Rhodium mit CeO₂ wahrscheinlich (s. Kapitel 2.5.1). Des Weiteren konnte durch Versuche mit H₂-TPR eine deutlich stärkere Reduktionsneigung von Pt-CuO/CeO₂ gegenüber CuO/CeO₂ nachgewiesen werden.

Aus REM/EDX-Analysen wird jedoch auch deutlich, dass Platin als Teil der oberflächlichen Kupferagglomerate auftritt. Es existiert also eine Neigung zur Kolo-kalisation von Pt mit CuO was wiederum für eine Beeinflussung des Abscheidenvorgangs durch Pt spricht.

Beide betrachteten Effekte des Platins, sowohl die Katalyse des Abscheidungsprozesses, als auch die Rolle als Promotor für PROX setzen eine feine Verteilung des Platins voraus. Die hochauflösende Elektronenmikroskopiemethode STEM-HAADF konnte Platin in der verwendeten geringen Konzentration ebenfalls nicht lokalisieren. Jedoch wird hier analog zur REM-Untersuchung Platin im Summensignal des EDX nachgewiesen. Dieser Umstand weist auf eine sehr feine Verteilung des Platins in der Tiefe der CeO₂-Phase hin.

Simulation der Reaktionskinetik

Es gelang weiterhin im Rahmen dieser Arbeit einen formalkinetischen Ausdruck zu finden, der die PROX-Reaktion auf dem Katalysator über einen Temperaturbereich von 90°C bis 150°C beschreibt. Dabei findet sowohl die konkurrierende Wasserbildungsreaktion, als auch die beobachtete Hemmung durch CO₂ Eingang in die Modellierung. Schließlich konnte ein Modell aufgestellt werden, das es ermöglichte mit nur fünf Parametern eine bessere Anpassung an die Messpunkte dreier Pt-CuO/CeO₃-Katalysatorproben zu erreichen, als es mit einem Potenzansatz mit sieben freien Parametern möglich war.

Ergebnis und Ausblick

Die zahlreichen Herstellungswege für Katalysatoren für die Anwendung in einer präferentiellen Oxidation von CO in Anwesenheit von Wasserstoff konnten mit dieser Arbeit um eine neue, ergebnisstarke Route ergänzt werden. Das Verfahren der Beschichtung aus überkritischem CO₂ ermöglicht es organische Kupfer- und Platinkomplexe in Lösung zu bringen und hochdispers auf einer CeO₂-Oberfläche abzuscheiden. Es existiert somit ein komfortabler Weg, auch komplexe Strukturen, wie keramische Schwammkörper zu beschichten.

Es konnte gezeigt werden, dass die Herstellungsrouten von Pt-CuO/CeO₂ mittels Reaktivabscheidung (SFRD) sehr aktive Katalysatoren hervorbringt. Im direkten Vergleich mit Literaturdaten übertrifft die Aktivität dieser neuen Katalysatoren die meisten bisher veröffentlichten um mindestens das Zweifache bei 100°C. Darüber hinaus zeigte sich im direkten Vergleich mit nasschemisch präparierten CuO/CeO₂-Katalysatoren eine deutlich höhere Aktivität. Dabei ist außerdem zu beachten, dass die Aktivität auf Grundlage der Aktivmasse des Katalysators bestimmt wurde. Zur Aktivmasse des Katalysators zählt im vorliegenden Fall auch der Anteil CeO₂ des Katalysators. Die Aktivität korreliert mit der Zahl der aktiven Zentren, die sich im Falle der CO-Oxidation an der Dreiphasengrenze zwischen CeO₂, Kupfer und Gasphase befinden (s. Kapitel 2.5.2). Aus den Ergebnissen der STEM-HAADF wird jedoch deutlich, dass das Vorkommen von Kupfer mit zunehmender Eindringtiefe in die CeO₂-Schicht unwahrscheinlicher wird. So konnte Kupfer nur bis zu

einer Eindringtiefe von 70 nm sicher nachgewiesen werden (s. Abbildung 4-20). Die mittlere Schichtdicke einer Ceria-Washcoat auf dem keramischen Träger liegt jedoch bei etwa 3 μm und macht ca. 95% der Aktivmasse aus. Wenn nun die Durchdringung der Washcoat mit Kupfer nicht vollständig ist, ergibt sich bezüglich der Aktivität des Katalysators ein Optimierungspotential dadurch, die Schicht dünner zu machen und die Zahl der aktiven Zentren nur unterproportional (oder garnicht) zu verringern.

8. Summary and Outlook

Project idea and background

The goal of this work has been to apply the knowledge about the process of supercritical fluid reactive deposition (SFRD) to the manufacture of catalysts. The SFRD process allows the deposition of organic metal complexes from supercritical CO_2 on a substrate. Under the right process conditions the subsequent reduction of the complexes with hydrogen leads to a highly dispers distribution of the respective metal on the catalyst surface.

During this work in particular the objective was to yield highly active, highly selective and highly durable catalysts for the PROX-process.

The PROX process comprises the selective Oxidation of small amounts of CO in the presence of hydrogen. It is a process employed to purify hydrogen prior to submitting it to a fuel cell.

It was expected that catalysts prepared via SFRD would show a distinctly better performance over most other PROX-catalysts. A further advantage of the SFRD-Method is that even complex geometric structures can be deposited with a catalytically active layer. To illustrate that fact ceramic foams have been used as the carrier for catalyst preparation.

In order to clarify the dependencies between the method of preparation and the catalytic properties a combination of macro and microkinetic studies combined with surface analytical methods were to be applied.

catalytic systems

During the initial phase of this study it was possible to build on the experiences of a preceding study during which platinum deposited via SFRD yielded highly active catalysts. However, it was quickly apparent from experiments and indications in literature that platinum as the active component (on SnO_2 - and CeO_2 -Washcoats) is not sufficiently selective ($S_{\text{CO}_2, \text{O}_2} < 50\%$ at 90°C) for an application in the PROX process since it preferentially catalyses the conversion of H_2 .

Additionally, the preparation of Au/ CeO_2 -catalysts has successfully been carried out during this work by means of SFRD. Still also this type of catalyst did show an insufficient selectivity towards CO-Oxidation ($S_{\text{CO}_2, \text{O}_2} \ll 50\%$ at 90°C).

Following these lessons, the slate of catalytic systems for further and closer examination was narrowed down to CuO/CeO₂ and Pt-CuO/CeO₂. From literature a high selectivity was known for CuO/CeO₂-catalysts.

The metal complex Cu(tmhd)₂ was selected as the precursor for the deposition of copper via SFRD. At the beginning of the experiments, however, an inhomogeneous deposition accompanied by low activity of the resulting catalyst could be observed. This was ultimately attributed to a high hydrocracking stability of the complex under the required SFRD conditions. Thus, it was known that a hydrocracking of the complex would start only at a temperature above its melting point. A melting of the deposited complex prior to its reduction is associated with a loss of dispersion.

Over the course of the experiments with varying additions of platinum complex and copper complex to the SFRD preparation have been tried. It was found that a deposition of copper could be successfully carried out in the presence of miniscule amounts of platinum complex without having to exceed the melting point of the copper complex.

catalyst performance testing

In order to test and qualify the catalysts they have been tested in a custom-built plug flow reactor under PROX conditions. For this purpose, a test rig has been set up that allowed for the variation of volumetric flow, temperature and gas composition at the reactor inlet and measure and record the same parameters at the reactor outlet. The inlet composition was normally 0,5% CO, 0,5% O₂, 42% H₂, 0% H₂O and nitrogen as balance. Furthermore, campaigns were carried out during which the content of respectively H₂O, CO and CO₂ in the inlet was varied and its influence on the performance evaluated.

Pt/CeO₂ and Au/CeO₂ exhibited high activities on the one hand but selectivities <50% and thus a high tendency to form water.

Pt-CuO/CeO₂-catalysts showed a very high activity while being highly selective towards the CO-oxidation.

During a stability experiment under constant flow over the course of one week no deactivation of Pt-CuO/CeO₂-catalysts was found.

The addition of CO₂ to the inlet mixture had a detrimental effect on the conversion of CO. With an increase of reactor temperature this effect could be shown to decrease because the desorption of CO₂ is favoured at higher temperatures.

A similar yet stronger effect was caused by the addition of water to the inlet mixture of the reactor.

The best results regarding catalyst performance could be achieved with Pt-CuO/CeO₂-catalysts. This novel type of catalyst shows a very high activity and selectivity under PROX conditions.

Results from electron microscopy methods

Through REM/EDX analysis the surface structure of Pt-CuO/CeO₂-catalysts could be observed. The surface consists of particles with an average diameter of 19nm. It can be assumed that these particles contribute only little to the overall activity of the catalyst because the enclosed CuO-particles lack the intimate contact with the CeO₂-phase. Thus the results of REM do not offer an explanation for the observed high activity of the catalyst.

A closer examination of the catalyst's material structure was possible by means of transmission electron microscopy (TEM). Apart from larger agglomerates as identified during REM smaller CuO-species in the range of several nanometers could be identified.

The role of platinum in Pt-Cu/CeO₂-catalysts

An increase of the platinum content of a Pt-CuO/CeO₂-catalyst leads to increase of activity and a deterioration of selectivity once the same order of magnitude in metal content is reached between Cu and Pt content and the catalyst will behave similar to a Pt/CeO₂-catalyst. At the other end of the scale at a miniscule platinum content, the negative impact of platinum on the selectivity is no longer detectable. At the same time a minimal platinum content was found necessary in order to allow for an effective deposition of the copper from its metal complex precursor during SFRD-preparation.

However, it can not be established that a facilitation of the deposition/reduction of the copper complex by presumed catalysis of the hydrogenation reaction is the sole positive effect caused by the presence of platinum. Furthermore, platinum is likely to act as promotor during PROX-reactions in that it will also catalyse and facilitate the reduction of CeO₂. This is supported by literature reports on the effects of Pt and Rh on CeO₂ (see chapter 2.5.1). This is strongly supported by the results of H₂-TPR experiments which showed a much higher tendency for reduction of Pt-CuO/CeO₂-catalysts over CuO/CeO₂-catalysts.

REM/EDX-analysis revealed that platinum also forms as part of superficial copper agglomerates. Thus, it can be assumed that platinum has a tendency to co-locate with CuO.

Both examined effects of platinum catalysis during SFRD as well as its role as a promotor during PROX require a fine distribution of the platinum. Through the means of high-resolution STEM-HAADF platinum could not be localised in a discrete form. However, in concurrence with the REM-results platinum was detected in the summary signal of EDX. This supports the fine distribution of platinum in the depth of the CeO₂ phase.

Simulation of the reaction kinetics

Furthermore, a kinetic model could be established during this work. This model is able to describe the PROX-reaction on the catalyst in temperature range of 90°C to 150°C. The proposed model is able to describe the competing formation of water as well as the

detrimental effect of CO₂. Ultimately, a Langmuir-Hinshelwood type model was found that could provide a better fit to experimental values with five parameters than a power law model with seven parameters.

Results and Outlook

During this work a novel method for the production of PROX-catalysts was established. The process of depositing from supercritical CO₂ allows for organic copper and platinum complexes to be dissolved and subsequently to be adsorbed in a highly disperse pattern on a CeO₂-surface. This presents a comfortable route in order to coat even complex geometric structures such as ceramic foams.

It could be demonstrated that the preparation of Pt-CuO/CeO₂ via reactive deposition (SFRD) yields highly active catalysts. When compared to literature data the activity of this new kind of catalyst exceeds most published data by at least a factor of 2 at 100°C. Furthermore, in direct comparison with a CuO/CeO₂-catalyst prepared via the impregnation method the higher activity of Pt-CuO/CeO₂-catalysts could be confirmed. It has to be taken into account that the activity is determined based on the active mass of the catalyst. In the presented case the active mass also comprises the mass of CeO₂. The activity correlates with the number of active sites which in the case of the CO-Oxidation are located at the trilateral interface between CeO₂, copper and the gasphase (see Kapitel 2.5.2). However, from the results of STEM-HAADF it becomes clear that the occurrence of copper will become less likely in the lower layers of the CeO₂ washcoat. In fact, copper could only be detected up to a layer depth of 70 nm (see Abbildung 4-20). The average layer thickness of a Ceria-washcoat on the catalyst is 3 µm and thus comprises 95% of the active mass of the catalyst. If now active sites are only located in the upper layer the Ceria-washcoat could be made much thinner and the same conversions could be achieved with much less active mass in turn increasing the activity further.

9. Literaturverzeichnis

- [1] C. Hofmann: *Untersuchungen zur Elektrokatalyse von Hochtemperatur-Polymermembran-Brennstoffzellen (HT-PEMFCs)*, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultäten der Georg-August-Universität zu Göttingen, Diss., 2009
- [2] Fuel Cell Today: *The Fuel Cell Today Industry Review*. 2011
- [3] F. Raschenbacher G. Brauner, G. Poppel. *Dezentrale Energieversorgung mit Brennstoffzellen und Mikrogasturbinen*. e & i Elektrotechnik und Informationstechnik, 4 (2003), 111–116

- [4] M. C. Williams, *Fuel Cells*, in: *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing* (D.Shekhawat, J.J.Spivey, D.A.Berry, Hrsg.), Elsevier, (2011), 22–23
- [5] V. S. Bagotsky. *Fuel Cells - Problem and Solutions*. John Wiley & Sons, 2nd edition (2012), 332–335
- [6] P. Ferreira-Aparicio, M. Benito, J. Sanz *New trends in reforming technologies: from hydrogen industrial plants to multifuel microreformers*. *Catal. Rev.*, 47(4) (2005), 491–588, .
- [7] W. Ruettinger, O. Ilinich, L. Shore, T. Giroux, R. J. Farrauto, Y. Liu. *Precious metal catalysts supported on ceramic and metal monolithic structures for the hydrogen economy*. *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, 49 (2007), 141–196, .
- [8] S. J. McPhail, V. Cigolotti, A. Moreno, *Fuel Cells in the Waste-to-Energy Chain*, in: *Green Energy and Technology*, Springer, (2012), 137
- [9] L. D. Schmidt, X. E. Verykios, G. A. Deluga, J. R. Salge *Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming*. *Science*, 303 (2004), 993.
- [10] H. C. Lee, E. D. Park, D. Lee. *Recent progress in selective CO removal in a H₂-rich stream*. *Catal. Today*, 139 (2009), 280–290.
- [11] R. M. Oh, S. H. Sinkevitch *Carbon monoxide removal from hydrogen-rich fuel cell feedstreams by selective catalytic oxidation* *J. Catal.*, 142 (1993), 254–262.
- [12] G. Cohn, H. Andersen, M. Brown, A. Green. *Purifying hydrogen by selective oxidation of carbon monoxide*. *Ind. Eng. Chem.* 52(10) (1960), 841–844, .
- [13] D. L. Trimm. *Minimisation of carbon monoxide in a hydrogen stream for fuel cell application*. *Appl. Catal.*, A, 296 (2005), 1–11.
- [14] G. Upper, M. Türk, S. Yilmaz, B. Kraushaar-Czarnetzki, G. Incera Garrido, F. C. Patcas. *Supercritical deposition of Pt on SnO₂-coated Al₂O₃ foams: Phase behaviour and catalytic performance*. *Appl. Catal.*, A, 338 (2008), 58 – 65.
- [15] K. Schwartzwalder, A.V. Somers, *Method of making porous ceramic articles*, US Patent 3090094 (1963)
- [16] C. Conti, M. Jacob-Duliere, L. J. Gauckler, M. M. Waeber. *Ceramic foam for molten metal filtration*. *J. Met.*, 37 (1985), 47 – 50.
- [17] D. Llaguno, M. McGinnis. *Low mass kiln furniture*. *Ceramic Industry*, 152 (2002), 41–45.
- [18] D. Fino, N. Russo, G. Sarraco, V. Specchia. *Multifunctional filter for treatment of the flue gases from municipal waste incinerators*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005), 9542–9548.

- [19] G. Incera Garrido, F.C. Patcas, S. Lang, B. Kraushaar-Czarnetzki. *Mass transfer and pressure drop in ceramic foams: A description for different poresizes and porosities*. Chem. Eng. Sci., 63 (2008), 5202–5217
- [20] M. A. Centeno, M. Montes, J. A. Odriozola, M. I. Dominguez, M. Sanchez. *CO oxidation over gold-supported catalysts-coated ceramic foams prepared from stainless steel wastes*. Appl. Catal., A, 302 (2006), 96–103.
- [21] G. Incera Garrido. *Mass and momentum transfer upon flow through solid sponges*. PhD thesis, Universität Karlsruhe (TH), 2009.
- [22] G. Marbán, I. López, T. Valdés-Solís. *An attempt to rank copper-based catalysts used in the CO-prox reaction*, Int. J. Hydrogen Energy, 33 (2008), 197–205.
- [23] M. Moreno, F. Marino, D. Duprez, N. Bion, F. Epron. *Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over noble metals and transition metal oxides: Advantages and drawbacks*, Top. Catal., 51 (2008), 76–88.
- [24] X.-X. Yuan, M.-F. Luo, Y.-J. Zhong, *TPR and TPD studies of CuO/CeO₂ catalysts for low temperature co oxidation*, Appl. Catal., A, 162 (1997), 121–131, 1997.
- [25] S. Hocevar, U. O. Krasovec, B. Orel, A. S. Aricó, H. Kim. *CWO of phenol on two differently prepared CuO/CeO₂ catalysts*. Appl. Catal., B, 28 (2000), 113-125.
- [26] X. Zheng Z. Liu, R. Zhou. *Preferential oxidation of CO in excess hydrogen over CuO-CeO₂ catalyst prepared by chelating method*. J. Nat. Gas Chem., 16 (2007), 167–172.
- [27] R. Birringer, P. Zimmer, A. Tschöpe. *Temperature-programmed reaction spectroscopy of ceria- and Cu/ceria-supported oxide catalyst*. J. Catal., 205 (2002), 339–345.
- [28] T. Valdes-Solis, G. Marban, I. Lopez, *Preferential oxidation of CO by CuO_x/CeO₂ nanocatalysts prepared by SACOP: Mechanisms of deactivation under the reactant stream*. Appl. Catal., A, 361 (2009), 160-169.
- [29] M. F. Stephanopoulos, Y. Liu, Q. Fub, *Preferential oxidation of CO in H₂ over CuO-CeO₂ catalysts*. Catal. Today, 93-95 (2004), 241–246.
- [30] B. Schönbrod, G. Baronetti, M. Jobbagy, F. Marino, M. Laborde. *Synthesis of copper-promoted CeO₂ catalysts*. Chem. Mater., 18 (2006), 1945–1950.
- [31] S. Hocevar G. Sedmak, J. Levec. *Kinetics of selective co oxidation in excess of H₂ over the nanostructured Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y} catalyst*. J. Catal., 213 (2003), 135–150.

- [32] S. Hocevar, G. Sedmak, J. Levec. *CO oxidation kinetics over a nanostructured $Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y}$ catalyst: A CO/O₂ concentration cycling study*. Top. Catal., 30/31 (2004), 445–449.
- [33] S. Hocevar, G. Sedmak, J. Levec. *Transient kinetic model of co oxidation over a nanostructured $Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y}$ catalyst*. J. Catal., 222 (2004), 87–99.
- [34] X. Mu, R. Coquet, S. Namba, Y. Iwasawa, M. Tada, R. Bal. *Low-temperature PROX (preferential oxidation) on novel CeO₂- supported Cu-cluster catalysts under fuel-cell operating conditions*. Chem. Commun., 44 (2007) 4689–4691.
- [35] G. Munuera, D. Gamarra, A. Martínez-Arias, A. B. Hungria. *Preferential oxidation of CO in rich H₂ over CuO/CeO₂: Details of selectivity and deactivation under the reactant stream*. Appl. Catal., B, 65 (2006), 207–216.
- [36] J. C. Hanson, D. Gamarra, A. Martinez-Arias, X. Wang, J. A. Rodriguez, M. Fernandez-Garcia. *Unusual physical and chemical properties of Cu in Ce_{1-x}Cu_xO₂ oxides*. J. Phys. Chem. B, 109 (2005), 19595–19603.
- [37] T. Ioannides, G. Avgouropoulos. *Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method*. Appl. Catal., A., 244 (2003), 155–167.
- [38] G. Avgouropoulos, T. Ioannides. *Adsorption and reaction of CO on CuO/CeO₂ catalysts prepared by the combustion method*. Catal. Lett., 116 (2007), 1–2.
- [39] H. Matralis G. Avgouropoulos, T. Ioannides. *Influence of the preparation method on the performance of CuO/CeO₂ catalysts for the selective oxidation of CO*. Appl. Catal., B., 56, Issues 1-2 (2005), 87–93.
- [40] A. B. Fuertes, G. Marbán. *Highly active and selective CuO_x/CeO₂ catalyst prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide*. Appl. Catal., B.57 (2005), 43–53.
- [41] M. P. Gonzalez-Marcosa, J. E. Herrero, J. M. Guil, M. A. Gutierrez-Ortiz, A. Gurbani, J. L. Ayastuy. *Comparative study of CuO-CeO₂ catalysts prepared by wet impregnation and deposition-precipitation*. Int. J. Hydrogen Energy, 34 (2009) 547–553.
- [42] Y. Li, Y. Xu, Q. Xin, W. Shen, X. Tang, B. Zhang. *CuO/CeO₂ catalysts: Redox features and catalytic behaviors*. Appl. Catal., A, 288 (2005), 116–125.
- [43] X.-H. Qiu, B.-Q. Li, X.-Ch. Zheng, S.-H. Wu, S.-M. Zhang, W.-P. Huang. *Comparative study on catalytic properties for low-temperature co oxidation of Cu/CeO₂ and CuO/CeO₂ prepared via solvated metal atom impregnation and conventional impregnation*. Catal. Lett., 80 (2002), 41–46.

- [44] C. Erkey, Y. Zhang. *Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids: A review*. J. Supercrit. Fluids, 38 (2006) 252–267.
- [45] M. Petracco, R. Viani, *Coffee*, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
- [46] L. Narziß, H.-M. Eßlinger, *Beer*, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.
- [47] J. Fang, J. Solis, E. Lan, B. Dunn, *Carbon Aerogels for Wastewater treatment*, in: *Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy* (M. Aparicio, A. Jitianu, L. C. Klein, Hrsg.), Springer, 2012, 201–216
- [48] M. Türk. *Erzeugung von organischen Nanopartikeln mit überkritischen Fluiden, Habilitationsschrift*. PhD thesis, Universität Karlsruhe (TH), 2001.
- [49] T. Caputo, L. Lisi, R. Pirone, G. Russo. *On the role of redox properties of CuO/CeO₂ catalysts in the preferential oxidation of CO in H₂-rich gases*. Appl. Catal., A, 348 (2008) 42–53.
- [50] L. Storaro, A. Talon, R. Frattini, S. Polizzi, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, E. Moretti, M. Lenarda. *Catalytic purification of hydrogen streams by PROX on Cu supported on an organized mesoporous ceria-modified alumina*. Appl. Catal., B, 72 (2007), 149–156
- [51] A. B. Hungria, M. Fernandez-Garcia, J. C. Conesa, P. A. Midgley, X. Q. Wang, J. C. Hanson, J. A. Rodriguez, D. Gamarra, G. Munuera, A. Martinez-Arias. *Structure-activity relationship in nanostructured copper-ceria-based preferential CO oxidation catalysts*. J. Phys. Chem. C, 111 (2007), 11026–11038.
- [52] M. Shen, T. Jin, J. Wang, W. Ding, Y. Chen, L. Dong, Y. Hu. *Dispersion behaviors of copper oxide on the mixed CeO₂ + γ -Al₂O₃ support*. Chem. Mater., 13 (2001), 4227–4232
- [53] A. Pintar, P. Djinić, J. Batista. *Calcination temperature and CuO loading dependence on CuO-CeO₂ catalyst activity for water-gas shift reaction*. Appl. Catal., A, 347 (2008), 23–33
- [54] S. Kjergaard, A. Jain, X. Zhao, S. M. Stagg-Williams. *Effect of aging time and calcination on the preferential oxidation of CO over Au supported on doped ceria*. Catal. Lett., 104 (2005), 3–4.
- [55] M. Fernandez-Garcia, A. Hornes, P. Bera, Zs. Koppány, Z. Schay, A. Martinez-Arias, D. Gamarra. *Redox-catalytic correlations in oxidised copper-ceria CO-Prox catalysts*. Catal. Today, 143 (2009), 211–217.

- [56] S. W. Nam, H.-I. Lee, C. R. Jung, A. Kundu. *Doping effect of precious metal on the activity of CuO-CeO₂ catalyst for selective oxidation of CO*. Appl. Catal., A, 331 (2007), 112–120.
- [57] E.-Y. Ko, E. D. Park, K. W. Seo, H. C. Lee, D. Lee, S. Kim. *A comparative study of catalysts for the preferential CO-oxidation in excess hydrogen*. Catal. Today, 116 (2006), 377–383
- [58] Y.-Z. Chen, B.-J. Liaw, J.-M. Wang, C.-T. Huang. *Selective removal of CO from hydrogen-rich stream over CuO/Ce_xSn_{1-x}O₂-Al₂O₃ catalysts*. Int. J. Hydrogen Energy, 33 (2008), 2389–2399.
- [59] H. Ziaei-Azad, Y. Mortazavi A. Razeghi, A. Khodadadi. *Activity enhancement of Cu-doped ceria by reductive regeneration of CuO/CeO₂ catalyst for preferential oxidation of CO in H₂-rich streams*. Chem. Eng. J., 164 (2010), 214–220.
- [60] K. Wetzel. *Scandium, Yttrium, Seltene Erden* in: Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie Band II, (G. Brauer, Hrsg.), Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1978, 1061
- [61] G. V. Samsonov. *The Oxide Handbook*. Plenum Press, London, 1973.
- [62] E. Rocchini, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, M. Boaro. *Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts*. J. Alloys Compd., 323-324 (2001), 584–591.
- [63] S. Bernal, G. Blanco, J.M. Gatica, J.A. Pérez-Omil, J.M. Pintado, H. Vidal, *Chemical reactivity of binary rare earth oxides* in: Binary Rare Earth Oxides (Z. C. Kang, G. Adachi, N. Imanaka, Hrsg.). Kluwer Academic Publishers, 2004, 30–31
- [64] R. J. Gorte, E. S. Putna, J. M. Vohs. *Evidence for weakly bound oxygen on ceria films*. J. Phys. Chem., 100 (1996), 17862–17865.
- [65] G. Flamant, S. Abanades. *Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides*. Solar Energy, 80 (2006), 1611–1623.
- [66] A. Holmgren, B. Andersson. *Oxygen storage dynamics in Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts*. J. Catal., 178 (1998), 14–25.
- [67] J.-C. Lavalley, C. Binet, M. Daturi. *IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states*. Catal. Today, 50 (1999), 207–225.
- [68] J. A. Farmer, C. T. Campbell. *Ceria maintains smaller metal catalyst particles by strong metal-support bonding*. Science, 329 (2010), 933.

- [69] C. T. Campbell, C. H. F. Peden. *Oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces*. Science, 309 (2005), 713.
- [70] J. E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R. D. Robinson, I. P. Herman, F. Zhang, S.-W. Chan. *Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis*. Appl. Phys. Lett., 80 (2002), 127.
- [71] K. C. Patil, P. Bera, S. T. Aruna, M. S. Hegde. *Studies on Cu/CeO₂: A new NO reduction catalyst*. J. Catal., 186 (1999), 36–44.
- [72] W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Total oxidation of carbon monoxide and methane over transition metal-fluorite oxide composite catalysts I. catalyst composition and activity*. J. Catal., 153 (1995), 304–316.
- [73] J. C. Hanson, D. Gamarra, A. Martinez-Arias, X. Wang, J. A. Rodriguez, M. Fernandez-Garcia. *In situ studies of the active sites for the water gas shift reaction over Cu-CeO₂ catalysts: Complex interaction between metallic copper and oxygen vacancies of ceria*. J. Phys. Chem. B, 110 (2006), 428–434.
- [74] A. Pintar, P. Djinojic, J. Batista. *WGS reaction over nanostructured CuO-CeO₂ catalysts prepared by hard template method: Characterization, activity and deactivation*. Catal. Today, 147S (2009), 191–197.
- [75] M. Flytzani-Stephanopoulos, W. Liu, C. Wadia. *Transition metal/fluorite-type oxides as active catalysts for reduction of sulfur dioxide to elemental sulfur by carbon monoxide*. Catal. Today, 28 (1996), 391–403.
- [76] Y. Matsumura, W.-J. Shen, Y. Ichihashi. *Methanol synthesis from carbon monoxide and hydrogen over ceria-supported copper catalyst prepared by a coprecipitation method*. Catal. Lett., 83 (2002), 33–35.
- [77] J. Levec, S. Hocevar, J. Batista. *Wet oxidation of phenol on Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} catalyst*. J. Catal., 184 (1999), 39–48.
- [78] J. Arenas-Alatorre, G. Díaz, A. Gomez-Cortes, Y. Marquez. *Selective CO oxidation in excess of H₂ over high-surface area CuO/CeO₂ catalysts*. Catal. Today, 133-135 (2008), 743–749.
- [79] M. P. González-Marcos, M. A. Gutiérrez-Ortiz, J. L. Ayastuy, N. K. Gamboa. *CuO/CeO₂ washcoated ceramic monoliths for CO-PROX reaction*. Chem. Eng. J., 171 (2011), 224–231.
- [80] D. Gamarra, C. Belver, M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias. *Selective CO oxidation in excess H₂ over copper-ceria catalysts: Identification of active entities/species*. J. Am. Chem. Soc., 129 (2007), 12064–12065.

- [81] S. W. Nam, T.-H. Lim, S.-A. Hong, H.-I. Lee, C. R. Jung, J. Han. *Selective oxidation of CO over CuO-CeO₂ catalyst: Effect of calcination temperature*. Catal. Today, 93-94 (2004), 183–190.
- [82] M. Fernandez-Garcia, A. Hornes, C. Belver, A. Martinez-Arias, D. Gamarra. *Spectroscopic study on the nature of active entities in copper/ceria co-prox catalysts*. Top. Catal., 52 (2009), 1425–1432.
- [83] M. P. González-Marcos, M. A. Gutiérrez-Ortiz, J. L. Ayastuy, A. Gil-Rodríguez. *Effect of process variables on Pt/CeO₂ catalyst behaviour for the PROX-reaction*. Int. J. Hydrogen Energy, 31 (2006), 2231–2242.
- [84] L. C. Grabow, J. A. Dumesic, S. Kandoi, A. A. Gokhale, M. Mavrikakis. *Why Au and Cu are more selective than Pt for preferential oxidation of CO at low temperature*. Catal. Lett., 93 (2004), Nos. 1-2.
- [85] O. Pozdnyakova-Tellingner, J. Kröhnert, E. M. Vass, M. Hävecker, S. Zafeirotas, P. Schnörch, P. C. Jentoft, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Teschner, A. Woosch. *Partial pressure dependent in situ spectroscopic study on the preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) over Pt/Ceria catalysts*. J. Catal., 249 (2007), 318–327.
- [86] H. Daly, F. C. Meunier, F. Morfin, A. Valcarcel, F. Diehl, P. Avenier, V. Caps, J.-L. Rousset, E. Quinet, L. Piccolo. *H₂-induced promotion of CO oxidation over unsupported gold*. Catal. Today, 138 (2008), 43–49.
- [87] F. Diehl, P. Avenier, V. Caps, J.-L. Rousset, E. Quinet, F. Morfin. *Hydrogen effect on the preferential oxidation of carbon monoxide over alumina-supported gold nanoparticles*. Appl. Catal. B, 80 (2008), 195–201.
- [88] D. G. Barton, S. G. Podkolzin. *Kinetic study of a direct water synthesis over silica-supported gold nanoparticles*. J. Phys. Chem. B, 109 (2005), 2262–2274
- [89] A. Cabanas, J. J. Watkins, J. M. Blackburn, D. P. Long. *Deposition of conformal copper and nickel films from supercritical carbon dioxide*. Science, 294 (2001), 141–145.
- [90] *Endbericht zum wissenschaftlichen Verbundprojekt "Reaktivabscheidung von Metallen aus überkritischen Fluiden zur Herstellung von funktionsoptimierten Katalysatoren"*, 2002-2005.
- [91] G. Upper, M. Crone, M. Türk. *Effect of gas pressure on the phase behaviour of organometallic compounds*. J. Supercrit. Fluids, 58 (2011), 1–6.

- [92] V. Tshedanoff. *Untersuchungen zur Reaktivabscheidung von unterschiedlichen Metallen aus überkritischem CO₂*. Master's thesis, Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, 2010.
- [93] G. Upper. *Reaktivabscheidung von Metallen aus überkritischen Fluiden zur Herstellung von funktionsoptimierten Katalysatoren*. PhD thesis, Universität Karlsruhe, 2009.
- [94] P. H. Emmet, S. Brunauer, E. Teller. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. J. Am. Chem. Soc., 60 (1938), 309–319.
- [95] L. G. Joyner, E. P. Barrett, P. P. Halenda. *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms*. J. Am. Chem. Soc., 73(1) (1951), 373–380.
- [96] K. S. W. Sing, A. V. Neimark, M. Thommes. *Surface Area and Porosity*, in: Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2nd edition, 2008.
- [97] J. L. Falconer, J. A. Schwarz. *Temperature-programmed desorption and reaction: Applications to supported catalysts*. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 25(2) (1983), 141–227.
- [98] N. Cardona Martinez, J. A. Dumesic. *Thermochemical Characterization*, in: Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2nd edition, 2008.
- [99] J. J. F. Scholten; D. J. A. Konvalinka. *Reaction of nitrous oxide with copper surfaces application to the determination of free-copper surface areas*. Trans. Faraday Soc., 65 (1969), 2465–2473.
- [100] G. C. Chinchin, C. M. Hay, H. D. Vandervell, K. C. Waugh. *The measurement of copper surface areas by reactive frontal chromatography*. J. Catal., 103 (1987), 79–86.
- [101] T. Sodesawa, K.-I. Yuma, S. Sato, R. Takahashi, Y. Obata. *Distinction between surface and bulk oxidation of Cu through N₂O decomposition*. J. Catal., 196 (2000), 195–199.
- [102] H. Livbjerg, J. R. Jensen, T. Johannessen. *An improved N₂O-method for measuring Cu-dispersion*. Appl. Catal. A, 266 (2004), 117–122.
- [103] C. Ohlinger. *Untersuchung der einstufigen Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat zur Herstellung von γ -Butyrolacton, 1-4-Butandiol und Tetrahydrofuran* PhD thesis, Universität Karlsruhe, 2005.

- [104] S. Helveg, A. K. Datye, P. L. Hansen. *Electron Microscopy Techniques in: Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2nd edition, 2008.
- [105] X. Zheng, Z. Liu, R. Zhou. *Influence of residual K^+ on the catalytic performance of CuO/CeO₂ catalysts in preferential oxidation of CO in excess hydrogen*. Int. J. Hydrogen Energy, 33 (2008), 791 – 796.
- [106] M. Makkee A. Bueno-Lopez, K. Krishna. *Oxygen exchange mechanism between isotopic CO₂ and Pt/CeO₂*. Appl. Catal. A, 342 (2008), 144–149.
- [107] P. Zimmer, A. Tschöpe, J. Markmann, R. Birringer. *N₂O temperature-programmed oxidation and EXAFS studies on the dispersion of copper in ceria-supported nanocatalysts*. Chem. Mater. 17 (2005), 3935–3943.
- [108] K. Christmann. *Introduction to Surface Physical Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [109] F. Marino, G. Baronetti, M. Laborde, N. Bion, A. Le Valant, F. Epron, D. Duprez, . *Optimized CuO-CeO₂ catalysts for COPROX reaction*. Int. J. Hydrogen Energy, 33 (2008), 1345–1353.
- [110] S.-P. Wang, T.-Y. Zhang, Y. Su, S.-R. Wang, S.-M. Zhang, B.-L. Zhu, S.-H. Wu, *An investigation of catalytic activity for co oxidation of CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts*. Catal. Lett., 121 (2008), 70–76.
- [111] D. Duprez F. Marino, C. Descorme, *Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX)*. Appl. Catal. B, 58 (2005), 175–183.
- [112] T. Caputo, L. Lisi, R. Pirone, G. Russo, *Kinetics of the preferential oxidation of CO over CuO/CeO₂ catalysts in H₂-rich gases*. Ind. Eng. Chem. Res., 46 (2007), 6793–6800.
- [113] J. W. Park, J. H. Jeong, W. L. Yoon, Y. W. Rhee, *Selective oxidation of carbon monoxide in hydrogen-rich stream over Cu-Ce/ γ -Al₂O₃ catalysts promoted with cobalt in a fuel processor for proton exchange membrane fuel cells*. J. Power Sources, 132 (2004), 18–28.
- [114] A. Martínez-Arias, D. Gamarra, *Preferential oxidation of CO in rich H₂ over CuO/CeO₂: Operando-drifts analysis of deactivating effect of CO₂ and H₂O*. J. Catal., 263 (2009), 189–195.
- [115] A. Trovarelli, *Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials*. Catal. Rev., 38:4 (1996), 439 – 520.

- [116] G. Baronetti, M. Laborde, B. Schonbrod, F. Marino, *Catalytic performance of a copper-promoted CeO₂ catalyst in the CO oxidation: Influence of the operating variables and kinetic study*. Int. J. Hydrogen Energy, 34 (2009), 4021–4028
- [117] M. P. Gonzalez-Marcos, J. L. Ayastuy, A. Gurbani, M. A. Gutierrez-Ortiz, *Kinetics of carbon monoxide oxidation over CuO supported on nanosized CeO₂*. Ind. Eng. Chem. Res, 48 (2009), 5633-5641.
- [118] M. Kleiber, R. Joh. *VDI Wärmeatlas*, Abschnitt D. Springer Verlag, 10 edition, 2006.
- [119] nyacol. Malvern size distribution report. Manufacturer technical data.

10. Abkürzungsverzeichnis

Im Folgenden sind sämtliche verwendeten Abkürzungen erklärt, mit Ausnahme von chemischen Symbolen und Einheitensymbolen.

Abkürzung	Bedeutung
AFC	Alkalische Brennstoffzelle
APU	Auxiliary Power Unit
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CVD	chemical vapour deposition
CWO	catalytic wet oxidation
DME	Dimethylether
EDX	Energiedisperse Röntgenspektroskopie
HAADF	high angle annular dark field
HT	high temperature/Hochtemperatur...
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
LCEP	lower critical end point
LT	low temperature/Niedertemperatur...
MCFC	Schmelzkarbonatbrennstoffzelle
MeOH	Methanol
PAFC	Phosphorsaure Brennstoffzelle
PEMFC	Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle
PROX	Preferential Oxidation (of CO)
PSA	pressure swing absorption/ Druckwechselabsorption
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SMAI	solvated metal atom impregnation
SOFC	Oxidkeramische Brennstoffzelle
STEM	scanning transmission electron microscopy
TPD	temperaturprogrammierte Desorption
TPR	temperaturprogrammierte Reduktion
TPX	Temperaturprogrammierte Methode X
UCEP	upper critical end point

WGS(R)	Wassergas-Shift(-Reaktion)
--------	----------------------------

11.Symbolverzeichnis

Ausgenommen sind Formelzeichen der kinetischen Modelle die in der Erstellung der Matlab-Korrelationen Verwendung fanden. Diese sind an entsprechender Stelle in Kapitel 6 aufgeführt.

Symbol	Einheit	Name
ΔH_R^0	J/mol	Standardreaktionsenthalpie
\bar{f}	bar	Mittlerer relativer Fehler
\dot{N}	mol/s	Stoffmengenstrom
\dot{V}_0	m ³ /s	Volumenstrom am Eintritt des Reaktors
$C_{i,0}$	mol/m ³	Konzentration des Stoffes i am Eintritt des Reaktors
a	nm	Gitterkonstante
a _{BET}	nm ²	absolute BET-Oberfläche
A _{BET}	m ² /g	massenspezifische BET-Oberfläche
A _{Cu}	m ²	Kupferoberfläche
E _d	J/mol	Aktivierungsenergie der Desorption
E _A	J/mol	Aktivierungsenergie einer Reaktion
k _m	s ⁻¹	intrinsischer Geschwindigkeitskoeffizient
k _{m,∞}	s ⁻¹	Frequenzfaktor
k _{m,eff}	s ⁻¹	effektiver Geschwindigkeitskoeffizient
m _{aktiv}	g	Aktivmasse des Katalysators
m _{Cu,max}	mg	Maximale potentiell aufgebrauchte Kupfermasse
N _A	mol ⁻¹	Avogadrozahl
n _{des}	mol	desorbierte Stoffmenge
n _m	mol	Menge der Moleküle in Monolage
n _{N₂O,sorp}	mol	Chemisorbierte Stoffmenge N ₂ O
n _p	-	Anzahl detektierter Phontonen
p _R	bar	Druck im Reaktor
p _C	MPa	kritischer Druck
p _i	bar	Partialdruck des Stoffes i
PPI	Pores per inch	Lineare Porendichte
R	J* ⁻¹ *K* ⁻¹	ideale Gaskonstante
r _i	mol/(m ³ *s)	Reaktionsgeschwindigkeit des Stoffes i
r _p	µm	Porenradius
γ	mN/m	Oberflächenspannung

θ	$^{\circ}$	Benetzungswinkel
S	m^2	Querschnittsfläche des Reaktionsrohres
$S_{i,j}$	-	Selektivität der Bildung von i bei Abreaktion von j
T	K	Temperatur
T_C	K	kritische Temperatur
T_P	K	Peaktemperatur
T_R	$^{\circ}C$	Temperatur im Reaktor
$T_{TP,2}$	K	Temperatur des zweiten Tripelpunktes eines asymmetrischen Gemisches
$w_{3/4}$	K	Peakbreite bei dreiviertel der maximalen Höhe
X_i	-	Umsatz des Stoffes i
x_{Pt}	-	Massenanteil Platin
x_P	K	x-Koordinate des Peaks in der Auftragung Desorptionsrate vs. Temperatur
y_i	-	Stoffmengenanteil in der Gasphase
z	m	axiale Längenkoordinate des Reaktionsrohres
σ	nm^2	Querschnittsfläche eines Moleküls
τ	s	Verweilzeit
λ	-	Luftzahl
τ_{mod}	g^*s/m^3	modifizierte Verweilzeit (Bezug auf Katalysatormasse)

Anhang

A. Abschätzungen zu Stoff- und Wärmetransport

A 1 Berechnung der Bodensteinzahl

Um den in dieser Arbeit eingesetzten Rohrreaktor als idealen Pfropfstromreaktor beschreiben zu können, muss gewährleistet sein, dass Betriebsbedingungen vorherrschen, bei denen der konvektive Stoffstrom ausreicht, die axiale Diffusion zu unterbinden. Die hierbei eingesetzte Kennzahl ist die Bodensteinzahl:

$$Bo = \frac{u_{leer} \cdot L}{D_{ax}} \quad (0.1)$$

Mit: L: Bettlänge
u_{leer}: Leerrohrgeschwindigkeit
D_{ax}: axialer Dispersionskoeffizient

Der axiale Dispersionskoeffizient berechnet sich nach Incera [21] für Schwämme zu:

$$D_{ax} = 0,3 \cdot D_{12} + \frac{6,853 \cdot 10^{-5} \cdot Re_s}{1 + 1,5 \cdot 10^5 \cdot \frac{D_{12}}{Re_s}} \quad (0.2)$$

Mit: Re_s: Reynoldszahl basierend auf charakteristischer Länge D_p des Schwammes
D₁₂: binärer Diffusionskoeffizient

Der binäre Diffusionskoeffizient D₁₂ lässt sich für kleine Drücke nach Fuller [118] bestimmen zu:

$$D_{12} = \frac{0,00143 \cdot T^{1,75} \cdot \left[(\tilde{M}_1)^{-1} + (\tilde{M}_2)^{-1} \right]^{1/2}}{p_R \cdot \sqrt{2} \cdot \left[\left(\sum \Delta_{v1} \right)^{1/3} + \left(\sum \Delta_{v2} \right)^{1/3} \right]^2} \quad (0.3)$$

Da es sich beim Reaktionsgemisch in Wahrheit um ein Gemisch von vier Gasen handelt, wurde näherungsweise im Folgenden der Mittelwert der Diffusionskoeffizienten der beiden binären Gemische CO/N₂ und CO/H₂.

Die Reynoldszahl Re berechnet sich folgendermaßen:

$$\text{Re}_S = \frac{u_{\text{leer}} \cdot D_P}{\nu} \quad (0.4)$$

Die kinematische Viskosität ist der Quotient aus dynamischer Viskosität und Dichte:

$$\nu(p, T) = \frac{\eta(p, T)}{\rho(p, T)} \quad (0.5)$$

Die kinematische Viskosität des Gasgemischs wurde als gewichteter Mittelwert aus den Komponenten H₂ und N₂ angenommen.

Die dynamische Viskosität $\eta(T)$ wurde mit Hilfe eines Polynoms [118] berechnet.

In Tabelle 0-1 sind die Werte zur Abschätzung der Bodensteinzahl aufgeführt. Es sind die Werte bei für die Bodensteinzahl ungünstigsten Prozessbedingungen aufgeführt.

Tabelle 0-1 Größen und Werte zur Bestimmung der Bodensteinzahl

Größe	Bezeichnung	Parametersatz I	II	Einheit
$\dot{V}_{\text{Ges}} (NTP)$	Volumenstrom bei Normbedingungen	333	800	ml/min
T _R	Reaktortemperatur	150	100	°C

p_R	Reaktordruck		1,02	1,02	bar
D_P	Charakteristischer Porendurchmesser des 20PPI- Schwammes		0,00161	0,00161	m
L	Bettlänge		0,03	0,03	m
Re_S	Reynoldszahl im Schwamm		0,78	2,04	-
Δ_{vN_2}	Diffusionsvolumen		18,5	18,5	cm ³ /mol
Δ_{vH_2}	Diffusionsvolumen		6,12	6,12	cm ³ /mol
Δ_{vCO}	Diffusionsvolumen		18	18	cm ³ /mol
η_{H_2}	Dynamische Viskosität H ₂		1,13E-05	1,04E-05	Pa*s
η_{N_2}	Dynamische Viskosität N ₂		2,32E-05	2,11E-05	Pa*s
ρ_{H_2}	Dichte H ₂		5,80E+01	6,58E+01	g/m ³
ρ_{N_2}	Dichte N ₂		8,12E+02	9,21E+02	g/m ³
\bar{v}	Gemittelte kinematische Viskosität		1,00E-04	0,81E-04	m ² /s
\bar{D}_{12}	Gemittelter binärer Diffusionskoeffizient		1,233E-04	1,233E-04	m ² /s
$Bo_{Schwamm}$	Bodensteinzahl für Schwämme		37,05	65,97	-

Die Bodensteinzahl übersteigt selbst bei günstigen Reaktionsbedingungen nicht den Richtwert von 100. Somit ist eine axiale Rückvermischung in erster Linie nicht vernachlässigbar.

Die analytische Lösung für die differentielle Bilanz um das Volumenelement eines Rohreaktors lautet:

$$\frac{C_{i,aus}}{C_{i,0}} = \frac{4 \cdot a \cdot \exp(Bo/2)}{(1+a)^2 \cdot \exp\left(\frac{a \cdot Bo}{2}\right) - (1-a)^2 \cdot \exp\left(-\frac{a \cdot Bo}{2}\right)} \quad (0.7)$$

Dabei gilt:

$$a = \sqrt{1 + \frac{4 \cdot k_V \cdot \tau}{Bo}} \quad (0.8)$$

Die analytische Lösung für Gleichung (3.12), also die Bilanz eines idealen Pfropfstromreaktors lautet:

$$\frac{C_{i,out}}{C_{i,0}} = (1 - X_A) = \exp(-k_{V,id} \tau) \quad (0.9)$$

Gleichungen (0.7) und (0.9) ergeben bei gleichem Umsatz unterschiedliche

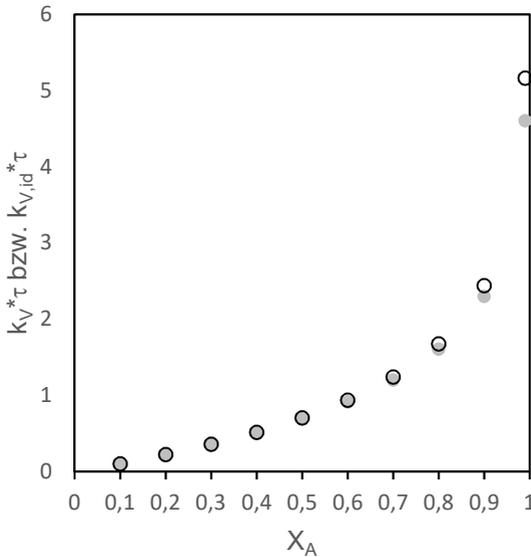


Abbildung 0-1 Einfluss der axialen Dispersion auf die Auswertung der Aktivität (Implizit dargestellt als $k_V \cdot \tau$) in Abhängigkeit des beobachteten Umsatzes X_A . Leere Kreise: unter Berücksichtigung axialer Dispersion bei $Bo = 37,05$. Graue Punkte: unter Annahme eines idealen Pfropfstroms

A 2 Abschätzung zum äußeren Stofftransport

Um im Experiment die intrinsische Aktivität eines Katalysators im heterogenen System messen zu können, muss unter Anderem gewährleistet sein, dass die Abreaktionsgeschwindigkeit des Edukts auf der Katalysatoroberfläche nicht durch den vorgelagerten Transport des Edukts gebremst wird. Um hierüber Klarheit zu erhalten, eignet sich das Filmmodell, das den realen Konzentrationsgradienten über der Oberfläche durch einen linearen Gradienten annähert. Unter dieser Modellbetrachtung sollte der im Film auftretende Gradient ausreichend klein sein ($<0,05$) um eine Hemmung durch äußeren Stofftransport ausschließen zu können.

Aus der Stoffbilanz um den Film ergibt sich:

$$\beta \cdot A_{geo} \cdot (c_{CO, Gas} - c_{CO, Kat}) = r_{CO} \cdot m_{aktiv} \quad (0.6)$$

Unter Annahme einer Reaktion erster Ordnung kann die Gleichung (0.6) umgestellt werden zu:

$$\frac{(c_{CO, Gas} - c_{CO, Kat})}{c_{CO, Gas}} = \frac{k_m \cdot m_{aktiv}}{\beta \cdot A_{geo}} \quad (0.7)$$

Der Stoffübergangskoeffizient lässt sich aus der Sherwoodzahl berechnen:

$$\beta = \frac{Sh \cdot D_{12}}{D_p} \quad (0.8)$$

Die Sherwoodzahl Sh für keramische Schwämme ist nach folgender Beziehung [19] mit Reynoldszahl, Schmidtzahl und der Geometrie des Schwammes verknüpft:

$$Sh = Re_s^{0,47} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{D_p}{0,001m} \right)^{0,58} \cdot \varepsilon_h^{0,44} \quad (0.9)$$

Für die Reynoldszahl des Schwammes gilt hierbei:

$$Re = \frac{u_{leer} \cdot D_p}{\bar{v}} \quad (0.10)$$

Die Schmidtzahl ist der Quotient aus der für das Eduktgemisch gemittelten kinematischen Viskosität dem ebenfalls binären Diffusionskoeffizienten.

$$Sc = \frac{\bar{v}}{D_{12}} \quad (0.11)$$

In sind die Werte der Abschätzung für den ungünstigsten Fall gegeben.

Tabelle 0-2 Größen und Werte zur Abschätzung des Einflusses des äußeren Stofftransportes

Größe	Bezeichnung	Wert	Einheit
$\dot{V}_{Ges} (NTP)$	Volumenstrom Normbedingungen	bei 333	ml/min
T_R	Reaktortemperatur	150	°C
p_R	Reaktordruck	1,02	bar
d_R	Reaktordurchmesser	0,015	m
D_p	Porenfensterdurchmesser des 20PPI- Schwammes	0,00161	m
A_{geo}	Hydraulische Oberfläche des Katalysators	7,69E-03	m ²
m_{aktiv}	Aktivmasse des Katalysators	0,1446	g
$k_m(T_R)$	Massebezogener Geschwindigkeitskoeffizient	155,29	ml/(g*s)
$\bar{v} (T_R, p_R)$	Gemittelte kinematische Viskosität	1,00E-04	m ² /s

$\bar{D}_{12}(T_{R,PR})$	Gemittelter Diffusionskoeffizient	binärer	1,233E-04	m ² /s
Sc	Schmidtzahl		0,963	-
Re _s	Reynoldszahl Schwammes	des	0,777	-
Sh	Sherwoodzahl		0,9630	-
$\frac{(c_{CO,Gas} - c_{CO,Kat})}{c_{CO,Gas}}$	Konzentrationsgradient		0,0396 < 0,05	-

Aus Tabelle 0-2 geht hervor, dass nicht mit einer Hemmung der CO-Oxidationsreaktion durch äußeren Stofftransport zu rechnen ist.

A 3 Abschätzung zum inneren Stofftransport

Bei Verwendung eines porösen Katalysators muss gewährleistet sein, dass innerhalb der Poren kein Konzentrationsgradient auftritt und so die Beobachtung der Reaktionsgeschwindigkeit verfälscht. Als Kriterium hierfür kann das Thiele-Modul berechnet werden.

$$\phi = \delta' \sqrt{\frac{k_V}{D_{eff}}} \quad (0.12)$$

Um eine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Porendiffusion auszuschließen, muss gelten: $\phi < 0,3$.

Der effektive Diffusionskoeffizient berechnet sich folgendermaßen:

$$D_{eff} = D_{p,i} \cdot \varepsilon_K \cdot \frac{1}{\tau} \quad (0.13)$$

Für die Tortuosität τ wird angenommen:

$$\tau = \varepsilon_K^{-0,5} \quad (0.14)$$

Der Porendiffusionskoeffizient $D_{p,i}$ berechnet sich nach der Bosanquet-Gleichung:

$$\frac{1}{D_{p,i}} = \frac{1}{D_{12}} + \frac{1}{D_{Kn,i}} \quad (0.15)$$

Der binäre Diffusionskoeffizient D_{12} berechnet sich nach Gl. (0.3). Es wurde der Mittelwert der binären Diffusionskoeffizienten von CO in N_2 und CO in H_2 verwendet. Der Knudsen-Diffusionskoeffizient, der die Diffusion in Geometrien mit Abmaßen im Bereich der mittleren freien Weglänge der Gase beschreibt, wird für lange gerade Poren berechnet durch:

$$D_{Kn,i} = 9700 \cdot r_p \cdot \sqrt{\frac{T_R}{M_i}} \quad (0.16)$$

In Tabelle 0-3 sind die Werte für den Fall der größten vertretenen Schichtdicke und der höchsten Aktivität gegeben. Im Falle der angenommenen Porenradien überwiegt die Knudsendiffusion. Der zweite reagierende Stoff, H_2 , diffundiert leichter in die Pore, so dass gilt: $D_{eff, H_2} \approx 5 \cdot D_{eff, CO}$. Die Abschätzung befindet sich somit für CO auf der sicheren Seite.

Tabelle 0-3 Größen und Werte zur Abschätzung des Einflusses des inneren Stofftransportes

Größe	Bezeichnung	Wert	Einheit
ε_K	Kornporosität der Katalysatorschicht	17,11 ^a	%
τ	Tortuosität der Katalysatorschicht	2,41754739	-
T_R	Reaktortemperatur	150	°C
p_R	Reaktordruck	1,02	bar
r_p	Porenradius der CeO ₂ -Washcoat	1,15 ^b	nm
δ'	Schichtdicke	10,37490324	μm
$k_m(T_R)$	Massebezogener Geschwindigkeitskoeffizient	155,29	ml/(g*s)
$k_V(T_R)$	Volumenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient	3,436152869	s ⁻¹
$\overline{D}_{12}(T_R, p_R)$	Gemittelter binärer Diffusionskoeffizient	1,233	cm ² /s
$D_{Kn,CO}$	Knudsendiffusionskoeffizient von CO	0,0043365	cm ² /s
$D_{P,CO}$	Porendiffusionskoeffizient von CO	0,00432128	cm ² /s

D_{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient	$3,05835 \cdot 10^{-4}$	cm^2/s
ϕ	Thiele-Modulus	0,11 < 0,3	-

^aaus Messung Hg-Porosimetrie

^baus BJH-Methode

B. Einfluss der In-Situ-Reduktion

In Abbildung 0-2 wird deutlich, dass eine anfängliche In-situ-Reduktion des Katalysators mit H₂ im stationären Betrieb keinen messbaren Einfluss auf Umsatz und Selektivität hat. Das Phänomen einer kurzzeitigen Aktivitätssteigerung durch Wasserstoff konnte auf CuO/CeO₂-Katalysatoren beobachtet werden. Jedoch fiel die Aktivität nach wenigen Sekunden auf den dann stationären Wert ab.

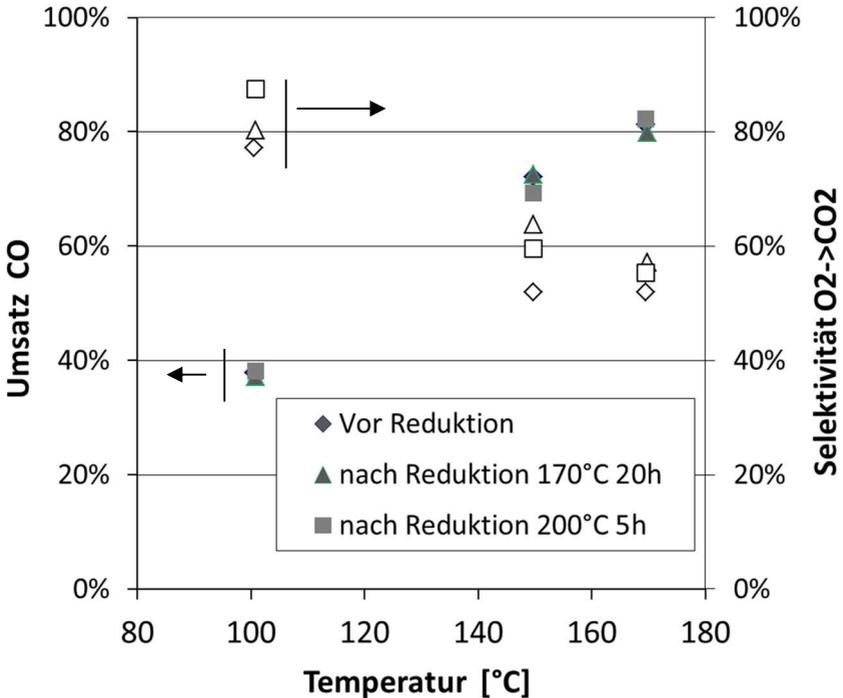


Abbildung 0-2 Einfluss einer vorangegangenen In-Situ-Reduktion mit Wasserstoff auf Umsatz und Selektivität bei 333ml/min. Selektivität: leere Symbole; Umsatz: gefüllte Symbole, Katalysator: *CeCu20-II*

C. Katalysatordaten

Nachfolgend sind diejenigen Katalysatorproben aufgelistet, welche im Text Erwähnung finden. Darüber hinaus wurden im Rahmen dieser Arbeit noch zahlreiche weitere Proben präpariert. Die angegebenen Massen entstammen der Einwaage vor der SFRD-Präparation.

Der tatsächliche Abscheidegrad wurde nach ICP-Messung der Probe *CeCu45Pt002-II* mit 64,3% bezogen auf den Kupfergehalt bzw. 58,3% bezogen auf den Platininghalt der vorgelegten Komplexe bestimmt. Die Anteile von Kupferoxid und Platin auf den übrigen Proben errechneten sich unter der Annahme dieses gleichen Abscheidegrades aus der Masse des Metallkomplexes in der Vorlage.

Bezeichnung	Me	Masse CeO ₂ in g	Masse Metall- komplex in Vorlage in mg	Kennung	$m_{Me/MeOx}^b/m_a$ ktiv in %
set 0#5+#6	Pt	0,0401	0,0031	CePt72	7,2
P1	Cu+Pt	0,0409	0,00059	CeCu14Pt011-P	1,4
P2	Cu+Pt	0,0443	NA	CeCuXPtY-P	NA
#4	NA	0,106	NA	Ce01-Ia	NA
#5	Cu	NA	22 ^a	Cu1000	NA
#10	Cu	0,106	21 ^a	CeCu165NC	16,5
#34	Cu	0,0342	45,01	CeCu41	4,11
#43+#44	Cu+Pt	0,07005	55	CeCu27Pt514-II	7,80
#49+#50	Au	0,07511	49,7	CeAu51	5,1
#63+#64	Cu	0,23439	45,08	CeCu22-II	2,24
#65+#66	Cu	0,31021	46,29	CeCu17-II	1,74
#67+#68	Cu	0,25663	44,6	CeCu20-II	2,02
#69+#70	Cu	0,25015	44,8	CeCu21-II	2,09
#73+#74	Cu	0,16810	50,7	CeCu60-II	6,03
#75+#76	Cu	0,20924	58,4	CeCu32-II	3,21
#77+#78	Cu	0,15290	102,27	CeCu74-II	7,37
#81+#82	Cu+Pt	0,14329	57,44	CeCu42Pt065-II	4,16
#83+#84	Cu+Pt	0,14236	49,77	CeCu40Pt002-II	4,0
#85+#86	Cu+Pt	0,16483	53,31	CeCu35Pt002-II	3,5
#89+#90	Cu+Pt	0,16071	53,69	CeCu38Pt002-II	3,83
#91+#92	Cu+Pt	0,14055	55,33	CeCu45Pt002-II	4,49
#95+#97	Cu+Pt	0,22868	66,2	CeCu33Pt002-II	3,34
#96+#99	Cu+Pt	0,16095	46,28	CeCu33Pt002b-II	3,30
#100+#101	Cu+Pt	0,19409	77,34	CeCu45Pt002b-II	4,54
#102+#103	Cu+Pt	0,16513	85,68	CeCu58Pt002-II	5,83
#105+#107	Cu+Pt	0,19229	122,85	CeCu71Pt002-II	7,06
#150+#155	Cu+Pt	0,23362	67,3	CeCu33Pt003-II	3,32
#149+#156	Cu+Pt	0,17105	58,38	CeCu39Pt003-II	3,90
#152+#158	Cu+Pt	0,19700	62,12	CeCu36Pt002-II	3,61

#161+#166	Cu+Pt	0,34130	55,01	CeCu19Pt002-II	1,88
#161+#165+	Cu+Pt	0,63544	110,33	CeCu20Pt001-IV	2,03
#166+#170	Cu+Pt	0,42979	55,15	CeCu15Pt001-II	1,51
#167+#168	Cu+Pt	0,114	NA	Ce01-Ib	NA
#187	-	0,114	NA	Ce01-Ib	NA
#201	Cu+Pt	0,11061	43,74	CeCu45Pt001-I	4,50
#219+#220	Cu	0,4274	19,11 ^a	CeCu45NC-II	4,28

^aMasse CuO aus nasschemischer Präparation

^bDer Index Me/MeOx steht entweder für das Metall (Pt,Au) oder das Metalloxid (CuO) abhängig davon welcher Zustand nach dem Kalzinieren erwartet wird.

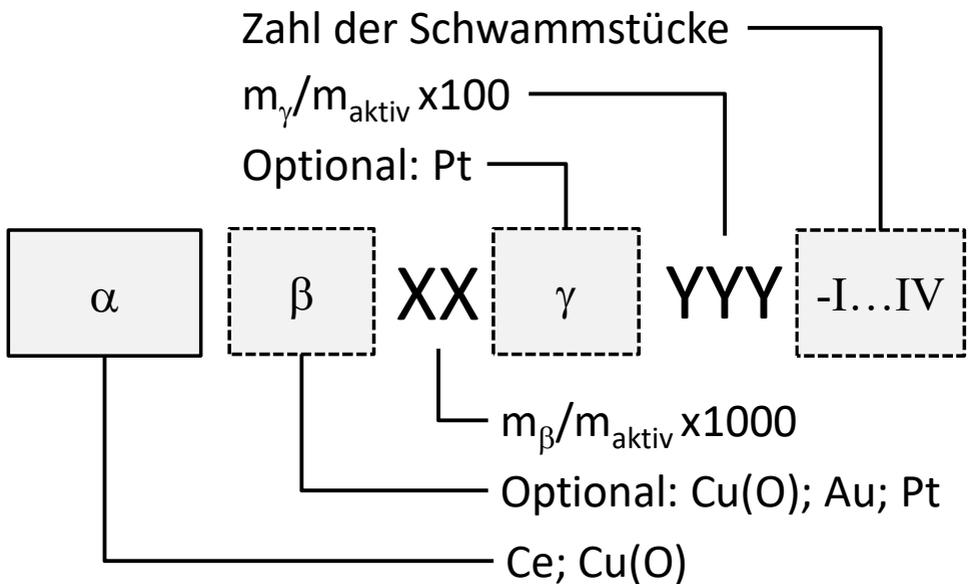


Abbildung 0-3 Nomenklatureschema der Katalysatorproben

D. Einfluss von Pt auf SFRD-Präparation

Anhand der Beispiele in Tabelle 0-4 wird ersichtlich, dass eine geringe Platinzugabe eine konsistentere Abscheidung zur Folge hat, die sich auch in Farbe und Homogenität der abgeschiedenen Schicht äußert. Die Proben mit den fortlaufenden Nummern #73 bis #78 (*CeCu60-II*, *CeCu32-II*, *CeCu74-II*) wurden ohne Platinanteil in der Vorlage der SFRD-Präparation hergestellt.

Tabelle 0-4 Unterschiede der Präparation mit und ohne Platin in der Vorlage

Katalysator	Ausbeute Komplexvo rlage	Platinvorlage in mg	Zusammensetz ung
CeCu60-II ^a	21%	0	CuO/CeO ₂
CeCu32-II	13%	0	CuO/CeO ₂
CeCu74-II	9%	0	CuO/CeO ₂
CeCu40Pt002-II	22%	0,12	Pt-CuO/CeO ₂
CeCu38Pt002-II	24%	0,12	Pt-CuO/CeO ₂
CeCu45Pt002-II	25%	0,12	Pt-CuO/CeO ₂

^aEs kann nicht ausgeschlossen werden, dass zumindest bei Präparation von *CeCu60-II* noch Platin in der SFRD-Anlage vorhanden war.

E. Ergebnisse der Modellierung

Im Nachfolgenden sind Details der Modellierung dargestellt.

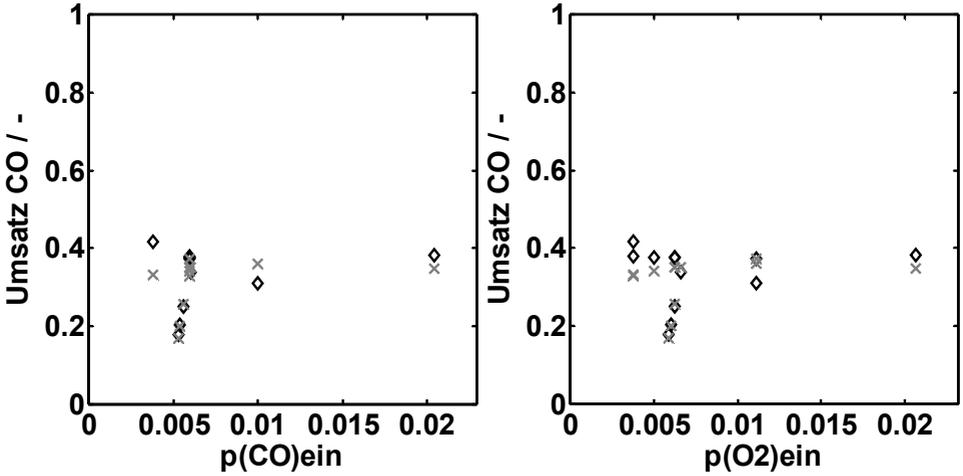


Abbildung 0-4 Modellierung der Variation der Eingangspartialdrücke von CO (links) und O₂ (rechts) auf Katalysator *CeCu40Pt002-II* bei 100°C. Rauten stellen Messwerte dar; Kreuze modellierte Werte.

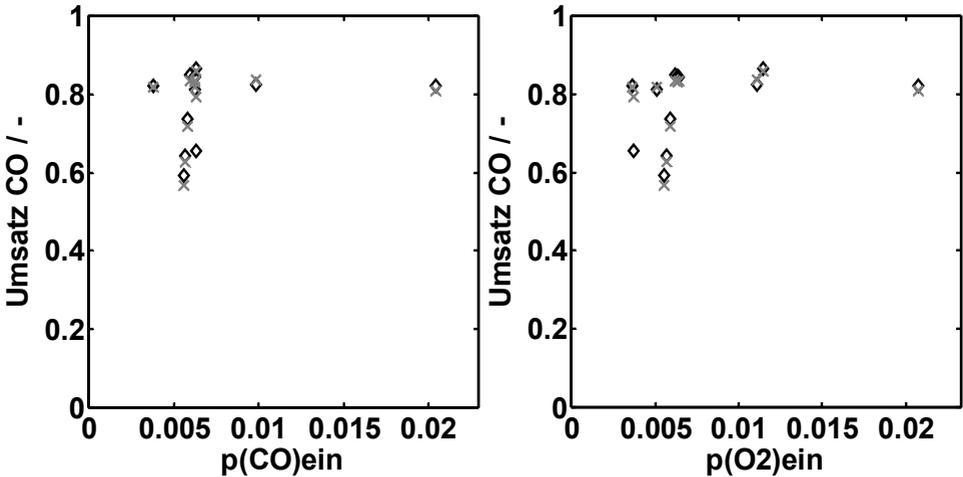


Abbildung 0-5 Modellierung der Variation der Eingangspartialdrücke von CO (links) und O₂ (rechts) auf Katalysator *CeCu40Pt002-II* bei 150°C. Rauten stellen Messwerte dar; Kreuze modellierte Werte.

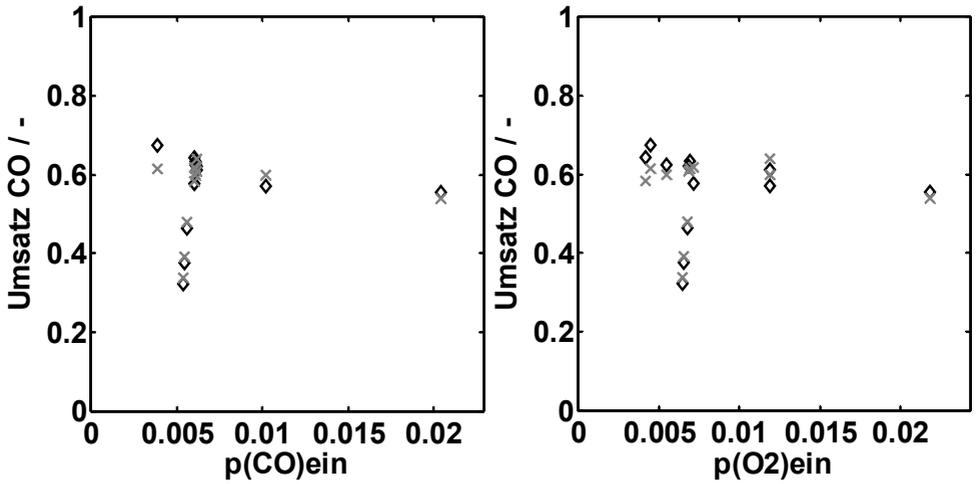


Abbildung 0-6 Modellierung der Variation der Eingangspartialdrücke von CO (links) und O₂ (rechts) auf Katalysator *CeCu38Pt002-II* bei 100°C. Rauten stellen Messwerte dar; Kreuze modellierte Werte.

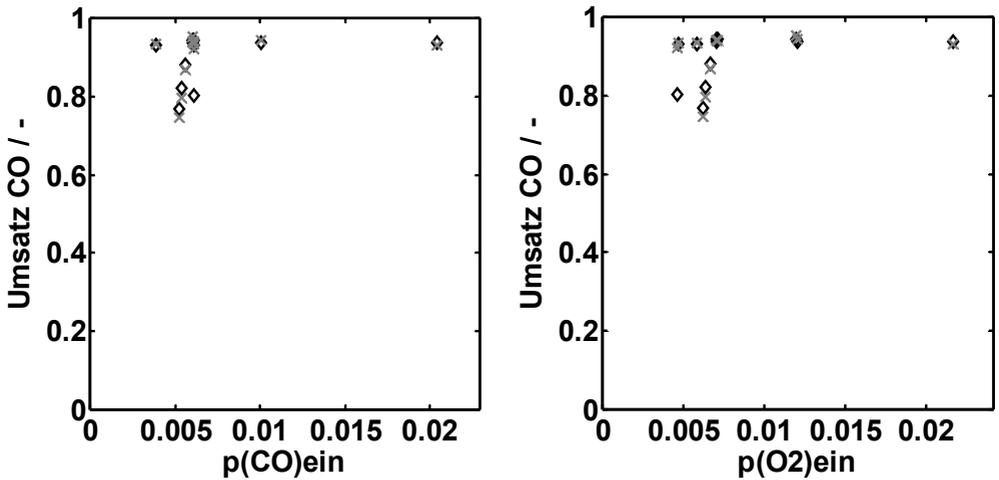


Abbildung 0-7 Modellierung der Variation der Eingangspartialdrücke von CO (links) und O₂ (rechts) auf Katalysator *CeCu38Pt002-II* bei 150°C. Rauten stellen Messwerte dar; Kreuze modellierte Werte.

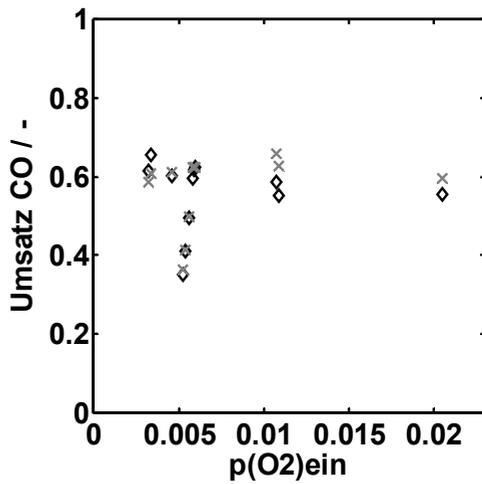
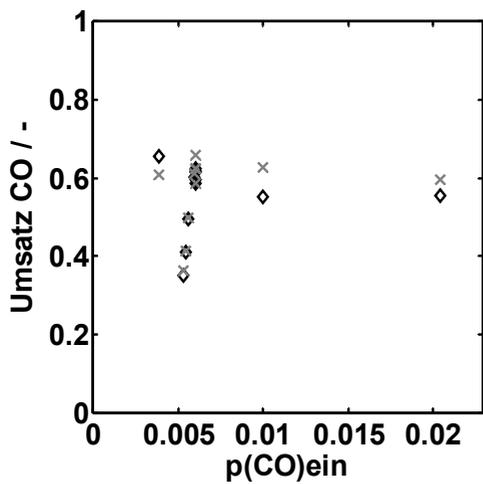


Abbildung 0-8 Modellierung der Variation der Eingangspartialdrücke von CO (links) und O₂ (rechts) auf Katalysator *CeCu45Pt002-II* bei 100°C. Rauten stellen Messwerte dar; Kreuze modellierte Werte.

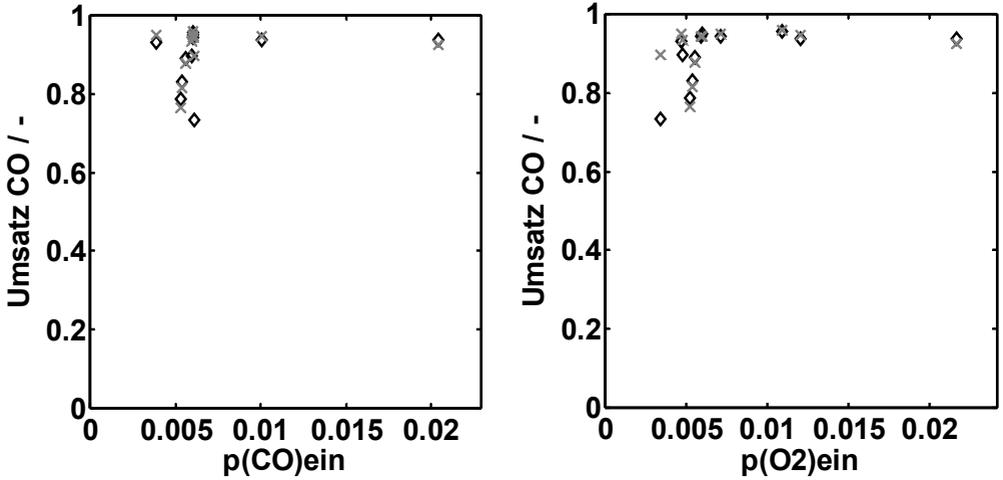


Abbildung 0-9 Modellierung der Variation der Eingangspartialdrücke von CO (links) und O₂ (rechts) auf Katalysator *CeCu45Pt002-II* bei 150°C. Rauten stellen Messwerte dar; Kreuze modellierte Werte.

F. Stoffeigenschaften Ceria-Sol

Tabelle 0-5 Zusammensetzung und CeO₂-Sols der Firma *Nyacol*

Bestandteil (Ion/Atom)	Gehalt im Sol
NO ₃ ⁻	1,4 %
Ac ⁻	1,6 %
Na	50 ppm
Ca	<10 ppm
Mg	<10 ppm
Fe	<10 ppm
Si	<10 ppm
Cl	10ppm

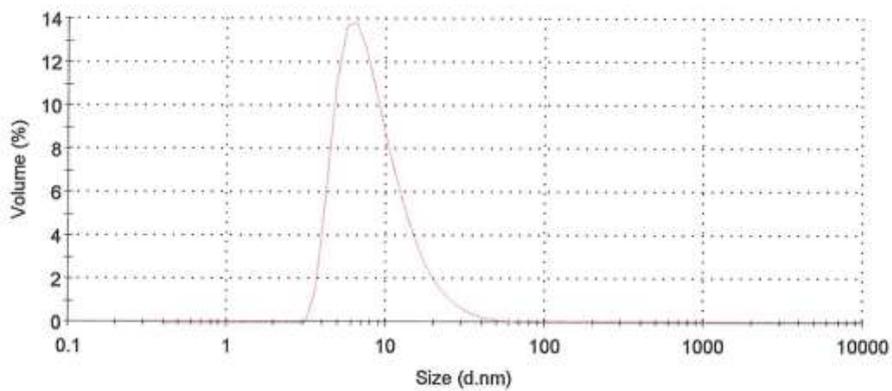


Abbildung 0-10 Größenverteilung der CeO₂-Partikel im Sol [119]

G. Matlab-Code

Hauptprogrammteil "Mainz.m"

```
clearvars;
close all
format short e;

%% Angaben duch Benutzer

TR = [90 100 110 120 130 140 150];

TRK = TR + 273.15;

%Startwerte für Iteration:
%           k1      k2      k3  k4      k5      k6      k7      k8      k9
kStart = [ 5.7517 33.171 24.66 106.43 7.53 2.65 9  ]; %

AnzahlParameter = size(kStart,2);

%% Optionen für Least-Square-Schätzer
Iterationen = 1;
%Untergrenzen der Parameter
UG=[0 0 0 0 0 0 0 0 0  ];
%Obergrenzen der Parameter
OG=[ 100 1000 100 1000  ];
%% Daten einlesen

Daten; %Unterprogramm zur Aufbereitung der Messdaten
Data = [ %hier kann durch auskommentieren
        Data_Santiago8384;
        %Data_Santiago8990;
        %Data_Santiago9192;
        ];
AnzPunkte = size (Data, 1);
AnzTemp = size (TR, 2);
TRK_neu=Data(:,1)+273.15;
%% Variablen erstellen (Geschwindigkeitssteigerung?)

t = cell(1, AnzTemp);
c = cell(1, AnzTemp);

Anfangswerte_gem = cell(1, AnzTemp);
Anfangswerte=cell(1,AnzTemp);
C=cell(1,AnzTemp);
% TR_gem = zeros(1, AnzReihen);
kopt = cell(1, AnzTemp);
resnorm = cell(1, AnzTemp);
residual = cell(1, AnzTemp);
exitflag = cell(1, AnzTemp);
output = cell(1, AnzTemp);
lambda = cell(1, AnzTemp);
```

```

JacobiMatrix = cell(1, AnzTemp);
analyse_ausgabe = cell(1, AnzTemp);
parameter_ausgabe = cell(1, AnzTemp);

%% Daten vorbereiten
for i=1:1:AnzPunkte
Anfangswerte_gem{i}=[Data(i,4) Data(i,8) Data(i,6)]; %Umsortiert in die
Reihenfolge [CO O2 CO2]
C{i}=[Data(i,5) Data(i,9) Data(i,7)]; %Umsortiert in die
Reihenfolge [CO O2 CO2]

end;

%TRK=Data(:,1);
%t=Data(:,2);

% for i = 1:1:AnzReihen;
%     TR_gem(i) = Data{i}(1,1);
%     t_gem{i} = Data{i}(:, 2);
%     c_gem{i} = Data{i}(:, 3:end) ;
%     Anfangswerte_gem{i} = c_gem{i}(1, :) ;
% end;
%
% Substanzen = size(Anfangswerte_gem{1},2);
%
% %Nach Reaktortemperaturen sortieren
a = [0 0 0 0 0 0 0];
for i = 1:1:AnzPunkte;
    switch Data(i,1) %Spalte mit Temperaturen
        case 90
            a(1) = a(1) + 1;
            t{1}(a(1),1) = Data(i,2);
            c{1}(a(1),:)=C{i};
            Anfangswerte{1}(a(1),:)=Anfangswerte_gem{i};
        case 100
            a(2) = a(2) + 1;
            t{2}(a(2),1) = Data(i,2);
            c{2}(a(2),:)=C{i};
            Anfangswerte{2}(a(2),:)=Anfangswerte_gem{i};

        case 110
            a(3) = a(3) + 1;
            t{3}(a(3),1) = Data(i,2);
            c{3}(a(3),:)=C{i};
            Anfangswerte{3}(a(3),:)=Anfangswerte_gem{i};

        case 120
            a(4) = a(4) + 1;
            t{4}(a(4),1) = Data(i,2);
            c{4}(a(4),:)=C{i};
            Anfangswerte{4}(a(4),:)=Anfangswerte_gem{i};
    end
end

```

```

case 130
    a(5) = a(5) + 1;
    t{5}(a(5),1) = Data(i,2);
    c{5}(a(5),:)=C{i};
    Anfangswerte{5}(a(5),:)=Anfangswerte_gem{i};

case 140
    a(6) = a(6) + 1;
    t{6}(a(6),1) = Data(i,2);
    c{6}(a(6),:)=C{i};
    Anfangswerte{6}(a(6),:)=Anfangswerte_gem{i};

case 150
    a(7) = a(7) + 1;
    t{7}(a(7),1) = Data(i,2);
    c{7}(a(7),:)=C{i};
    Anfangswerte{7}(a(7),:)=Anfangswerte_gem{i};

end;
end;

% for i = 1:1:AnzTemp
%     for k = 1:1:a(i);
%         Konz{i}(k) = Anfangswerte{i}{k}(1,1);
%     end;
% end;
%
%% Definition der Optionen nach Vorlage Thomas T.

options = optimset( 'Diagnostics','on',...      %% Display diagnostic
information about the function to be minimized
                    'Display','iter',...      %% bei jeder Iteration den
aktuellen Stand anzeigen
                    'MaxIter',Iterationen,... %% Maximum number of
iterations
                    'MaxFunEvals',30000,...
                    'TolFun',1e-42,...        %% Termination tolerance on the
function value (relativ)
                    'TolX',1e-42,...          %% Termination tolerance on x
1e-28
                    'DiffMaxChange',100,...   %% Maximum change in variables
for finite differencing.
                    'DiffMinChange',1e-36... %% Minimum change in variables
for finite differencing.
                    );
odeoptions=odeset('stats', 'off', 'refine',4,'RelTol',1e-2,'AbsTol',[1e-3
1e-3 1e-3 ]);

%% Schätzen

```

```

Anfangswerte_neu=[Anfangswerte{1};
Anfangswerte{2};Anfangswerte{3};Anfangswerte{4};Anfangswerte{5};Anfangswert
e{6};Anfangswerte{7}];
t_neu=[t{1}; t{2};t{3};t{4};t{5};t{6};t{7}];
c_neu=[c{1}; c{2};c{3};c{4};c{5};c{6};c{7}];

[kopt, resnorm, residual, exitflag, output, lambda, JacobiMatrix] =
lsqnonlin ('LSQ', kStart, UG, OG, options, t_neu, Anfangswerte_neu , c_neu,
AnzPunkte, TRK_neu, odeoptions);

%% Ergebnisse vorbereiten und ausgeben

% Güte der Anpassung bestimmen
AnzahlMesspunkte = numel(residual);
MittlRelFehler = sum(sum(residual))/AnzahlMesspunkte;
Freiheitsgrade = AnzahlMesspunkte-AnzahlParameter;
goodness = resnorm/(Freiheitsgrade);
analyse_ausgabe = [resnorm MittlRelFehler Freiheitsgrade goodness];

% Berechnung des Konfidenzintervalles
Konfidenzintervall = nlparci(kopt, residual,'jacobian', JacobiMatrix,
'alpha', 0.05);
parameter = [kopt' Konfidenzintervall];
IntervallRelativ = (parameter(:,1)-parameter(:,2))./parameter(:,1);
nummerierung = 1:AnzahlParameter;
%
% Parameter +/- Intervall absolut
% +/- Intervall relativ
parameter_ausgabe = [nummerierung' parameter(:,1) parameter(:,1)-
parameter(:,2) IntervallRelativ];

% Ausgabe der Parameter mit Information zur Güte der Berechnung

disp(' ')
disp(' Nummer | Parameter | Konfidenzintervall (Wahrscheinlichkeit 95
%)')
disp(' | +/- absolut | +/- relativ')
disp(parameter_ausgabe)
disp(' ')
disp(' mittl. rel. Freiheits- Goodness')
disp(' Resnorm Fehler grade of Fit')
disp(analyse_ausgabe)

disp('Save')
ParSave1 = TR;
ParSave2 = [nummerierung' parameter(:,1)];

format short g
datum=datevec(now);

```

```

save my_data.txt datum -append -ASCII

save my_data.txt ParSavel ParSave2 -append -ASCII

%% Arrhenius-Auswertung
% [k0, EA] = Arrhenius(TRK, kopt, AnzahlParameter,Auswahl);
% k0EA = [nummerierung' k0 EA];
% format short g
% datum=datevec(now);
% save Arrhenius.txt datum -append -ASCII
% save Arrhenius.txt k0EA -append -ASCII

%% Diagramme anzeigen
Farben = ['r' 'g' 'b' 'k' 'm' 'c' 'y'];
Marker = ['o', 's', 'd', 'h', 'x', '+', 'o'];

%tSim = (0: 1: 40); % Grafik ausgeben mit gefitteten Linien bis tmax =
40
cSim=cell(AnzTemp,1);
tSim=cell(AnzTemp,1);
X_sim=cell(AnzTemp,1);
X_gem=cell(AnzTemp,1);
S_sim=cell(AnzTemp,1);
S_gem=cell(AnzTemp,1);
hold off
for i = 1:AnzTemp
if a(i) ~= 0
    for k = 1:1:a(i)

        tend = max(t{i})+10; %+ 7; %Grafik ausgeben bis tmax
+x jeder einzelnen Kurve
        tSim{i} = (0:1:tend); %Grafik ausgeben bis tmax
+x jeder einzelnen Kurve

[tSim{i} , cSim{i} ] = ode45('DGL', [ 0 t{i}(k,1)], Anfangswerte{i}(k,1:3),
odeoptions, kopt, TRK(i));
%save konz.txt cSim -append -ASCII
% Gesamtplot
% hold off
% figure(i+9);
% hold on
Ges_konz = c{i}(:, 1);
X_gem{i}(k,:)=(Anfangswerte{i}(k,1:2)-c{i}(k,1:2))./Anfangswerte{i}(k,1:2);
S_gem{i}(k,:)=(Anfangswerte{i}(k,1)-c{i}(k,1))./(2.*(Anfangswerte{i}(k,2)-
c{i}(k,2)));
Ges_konz_sim = cSim{i}(:, 1);
X_sim{i}(k,:)=(Anfangswerte{i}(k,1:2)-
cSim{i}(end,1:2))./Anfangswerte{i}(k,1:2);
S_sim{i}(k,:)=(Anfangswerte{i}(k,1)-
cSim{i}(end,1))./(2.*(Anfangswerte{i}(k,2)-cSim{i}(end,2)));

```

```

cSim_alle{i}(k,:)=cSim{i}(end,:);

end;

hold off
figure(i)
axes('Parent',figure(i),'FontWeight','bold');
hold on
for b=1:1:4
    subplot(2,2,b);

    box ('on')

hold on

switch b
    case 1

        plot(t{i},                                X_gem{i}(:,b),
'LineWidth',2,'LineStyle','none','Marker','diamond','Color',[0 0 0]); % CO-
Umsatz
        plot(t{i},                                X_sim{i}(:,b),
'LineWidth',2,'LineStyle','none','MarkerSize',10,'Marker','x','Color',[0.50
2 0.502 0.502]); % CO-Umsatz
        title(['CO Umsatz T=', num2str(TR(i)),'°C'])
        axis([0 tend 0 1]);
        axis square;
        xlabel('mod. Verweilzeit / g*s/mol','FontWeight','bold');
        ylabel('Umsatz / -','FontWeight','bold');
    case 2
        plot(t{i},                                X_gem{i}(:,b),
'LineWidth',2,'LineStyle','none','Marker','diamond','Color',[0 0 0] ); % O2-
Umsatz
        plot(t{i},                                X_sim{i}(:,b),
'LineWidth',2,'LineStyle','none','MarkerSize',10,'Marker','x','Color',[0.50
2 0.502 0.502]); % O2-Umsatz
        title(['O2 Umsatz T=', num2str(TR(i)),'°C'])
        axis([0 tend 0 1])
        axis square;
        xlabel('mod. Verweilzeit / g*s/mol','FontWeight','bold')
        ylabel('Umsatz / -','FontWeight','bold')
    case 3
        plot(                                       X_gem{i}(:,1),S_gem{i},
'LineWidth',2,'LineStyle','none','Marker','diamond','Color',[0 0 0] ); % O2-
Selektivität
        plot(                                       X_sim{i}(:,1),S_sim{i},
'LineWidth',2,'LineStyle','none','MarkerSize',10,'Marker','x','Color',[0.50
2 0.502 0.502]); % O2-Selektivität
        title(['O2 Umsatz T=', num2str(TR(i)),'°C'])
        axis([0 1 0 1.1])

```

```

axis square;
xlabel('Umsatz / -','FontWeight','bold')
ylabel('Selektivität / -','FontWeight','bold')
case 4

axis square;

end
end
if i==2
figure (8)
axes('Parent',figure(8),'FontWeight','bold');

hold on

plot(Anfangswerte{i}(:,1),X_gem{i}(:,1),
'LineWidth',2,'LineStyle','none','Marker','diamond','Color',[0 0 0]);
plot(Anfangswerte{i}(:,1),X_sim{i}(:,1),
'LineWidth',2,'LineStyle','none','MarkerSize',10,'Marker','x','Color',[0.50
2 0.502 0.502])
title(['CO Umsatz bei T=', num2str(TR(i)),'°C varFeedKonz CO'])
axis([0 max(Anfangswerte{i}(:,1))+0.0025 0 1])
axis square;
xlabel('p(CO)ein')
ylabel('Umsatz CO / -')
box('on');
figure(9)
axes('Parent',figure(9),'FontWeight','bold');
hold on

plot(Anfangswerte{i}(:,2),X_gem{i}(:,1),
'LineWidth',2,'LineStyle','none','Marker','diamond','Color',[0 0 0]);
plot(Anfangswerte{i}(:,2),X_sim{i}(:,1),
'LineWidth',2,'LineStyle','none','MarkerSize',10,'Marker','x','Color',[0.50
2 0.502 0.502])
title(['CO Umsatz bei T=', num2str(TR(i)),'°C varFeedKonz O2'])
axis([0 max(Anfangswerte{i}(:,2))+0.0025 0 1])
axis square;
xlabel('p(O2)ein')
ylabel('Umsatz CO / -')

box('on');

end
if i==7
figure (10)
axes('Parent',figure(10),'FontWeight','bold');
hold on

box('on');

```

```

plot(Anfangswerte{i}(:,1),X_gem{i}(:,1),
'LineWidth',2,'LineStyle','none','Marker','diamond','Color',[0 0 0]);
plot(Anfangswerte{i}(:,1),X_sim{i}(:,1),
'LineWidth',2,'LineStyle','none','MarkerSize',10,'Marker','x','Color',[0.50
2 0.502 0.502])
title(['CO Umsatz bei T=', num2str(TR(i)),'°C varFeedKonz CO'])
axis([0 max(Anfangswerte{i}(:,1))+0.0025 0 1])
axis square;
xlabel('p(CO)ein')
ylabel('Umsatz CO / -')
box('on');
figure (11)
axes('Parent',figure(11),'FontWeight','bold');
hold on

plot(Anfangswerte{i}(:,2),X_gem{i}(:,1),
'LineWidth',2,'LineStyle','none','Marker','diamond','Color',[0 0 0]);
plot(Anfangswerte{i}(:,2),X_sim{i}(:,1),
'LineWidth',2,'LineStyle','none','MarkerSize',10,'Marker','x','Color',[0.50
2 0.502 0.502])
title(['CO Umsatz bei T=', num2str(TR(i)),'°C varFeedKonz O2'])
axis([0 max(Anfangswerte{i}(:,2))+0.0025 0 1])
axis square;
xlabel('p(O2)ein')
ylabel('Umsatz CO / -')
box('on');
end
end
end
figure (12) %Paritätsdiagramm der CO-Umsätze
axes('Parent',figure(12),'FontWeight','bold');
box('on');
hold on
axis([0 1 0 1]);
for i=1:1:AnzTemp

plot(X_gem{i}(:,1),X_sim{i}(:,1),
'LineWidth',2,'LineStyle','none','Marker','x','Color',[0 0 0]);
end
line([0 1],[0 1],'LineStyle','-','LineWidth',2,'Color','k');
line([0 1],[0 0.9],'LineStyle','-','LineWidth',1,'Color','k');
line([0 1],[0 1.1],'LineStyle','-','LineWidth',1,'Color','k');
axis square;

xlabel('X(CO)gemessen / -')
ylabel('X(CO)simuliert / -')

print -dbitmap Parity_Umsatz_83_84;

figure(13) %Paritätsdiagramm der CO-Konzentrationen
axes('Parent',figure(13),'FontSize',18,'FontWeight','bold');

```

```

box('on');
hold on
axis([0 0.015 0 0.015]);
for i=1:1:AnzTemp

plot(c{i}(:,1),cSim_alle{i}(:,1),
'LineWidth',2,'LineStyle','none','Marker','x','Color',[0 0 0]);
end
line([0 0.015],[0 0.015],'LineStyle','-','LineWidth',2,'Color','k');
line([0 0.015],[0 0.0135],'LineStyle','-','LineWidth',1,'Color','k');
line([0 0.015],[0 0.0165],'LineStyle','-','LineWidth',1,'Color','k');

axis square;
xlabel('p(CO)gemessen / bar')
ylabel('p(CO)simuliert / bar')
set(gcf, 'PaperUnits', 'centimeters');
set(gcf, 'PaperPosition', [2 1 12 12]);
print -dbitmap Parity_Konz_83_84;
figure (14)
axis([80 160 0 1])
xlabel('T in °C')
ylabel('Umsatz CO / -')
for i= 1:1:AnzTemp
    hold on
    plot(TR(i), X_gem{i}(:,1),'dk');
    plot(TR(i), X_sim{i}(:,1),'+r');

end

```