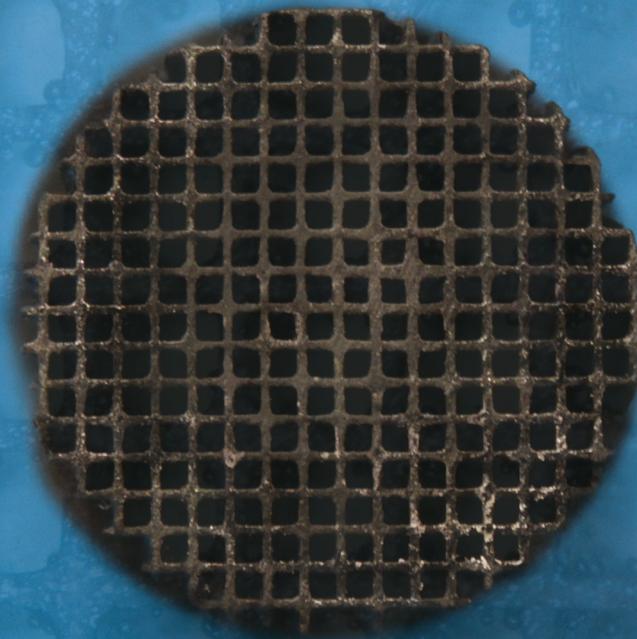


# Aktivitätsuntersuchungen und Methoden zur Regeneration von Katalysatoren für die autotherme Reformierung von Dieselkraftstoffen

Katrin Löhken



500 µm

Energie & Umwelt /  
Energy & Environment  
Band / Volume 288  
ISBN 978-3-95806-093-7

 **JÜLICH**  
FORSCHUNGSZENTRUM





Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energie- und Klimaforschung  
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

# **Aktivitätsuntersuchungen und Methoden zur Regeneration von Katalysatoren für die autotherme Reformierung von Dieselkraftstoffen**

Katrin Löhken

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 288

---

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-093-7

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber  
und Vertrieb:           Forschungszentrum Jülich GmbH  
                              Zentralbibliothek, Verlag  
                              52425 Jülich  
                              Tel.:   +49 2461 61-5368  
                              Fax:   +49 2461 61-6103  
                              E-Mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
                              [www.fz-juelich.de/zb](http://www.fz-juelich.de/zb)

Umschlaggestaltung:   Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck:                    Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright:              Forschungszentrum Jülich 2015

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 288

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2015)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-093-7

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)  
unter [www.fz-juelich.de/zb/openaccess](http://www.fz-juelich.de/zb/openaccess).

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder  
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder  
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

# ACTIVITY ANALYSES AND REGENERATION METHODS FOR CATALYSTS FOR THE ATR OF DIESEL FUELS

by Katrin Löhken

## ABSTRACT

The present study concerns the impacts that the molar ratios of reactants have on the catalytic activity of different catalyst systems while operating parameters are gradually altered.

The hydrogen synthesized on the surfaces of catalysts varies with catalyst activity. If the H<sub>2</sub> concentration drops, catalyst deactivation occurs, and the catalyst material is unsuitable for autothermal reforming (ATR).

The main deactivation mechanisms are poisoning, carbon deposition, thermal degradation, mechanical wear, corrosion, and leaching. These forms of deactivation can cause total inactivity of the relevant catalyst system. Deactivation is a process that can alter the structure and state of the catalyst. The aforementioned mechanisms reduce the number of catalytically active centres on the surfaces, which gives rise to a loss of activity.

An ideally designed catalyst system comprises a solid oxide substrate – the cordierite Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> – and an oxide washcoat upon which the catalyst is deposited. The washcoat enlarges the surface, ensuring better catalyst dispersion and thus activation. The catalyst is an agent that accelerates the chemical reaction but is not actually used up itself. Tried and tested catalysts are simply transition metals with a high conductivity, density, and melting point. As fuel, NExBTL and Ultimate Diesel, which have different chemical and physical properties, are used.

The test reactor used in the analysis – an autothermal reformer – is designed so that the different catalyst systems can be exchanged quickly via a flange.

Before and after their use in the test rig, the same procedure is used to analyse the samples and thus compare the fresh and aged catalysts. In the tests, the catalyst activity is determined on the basis of the H<sub>2</sub> concentration. In addition, the results of the analyses before and after the tests permit conclusions on catalyst activity. These analytical results can then be correlated with the test results.



# AKTIVITÄTSUNTERSUCHUNGEN UND METHODEN ZUR REGENERATION VON KATALYSATOREN FÜR DIE ATR VON DIESELKRAFTSTOFFEN

von Katrin Löhken

## KURZFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit den Auswirkungen, die die molaren Verhältnisse der Reaktanten auf die katalytische Aktivität des jeweiligen Katalysatorsystems haben, wenn die Betriebsparameter schrittweise verändert werden.

Die Menge des auf den Oberflächen der Katalysatoren synthetisierten Wasserstoffs variiert mit der Aktivität der Katalysatoren. Sinkt die  $H_2$ -Konzentration, wird von einer Deaktivierung der Katalysatoren gesprochen und das Katalysatormaterial ist für die autotherme Reformierung ungeeignet.

Die hauptsächlichen Deaktivierungsmechanismen sind die Vergiftung, die Ablagerung von Kohlenstoff, eine thermische Degradation, mechanischer Abrieb, Korrosion und Auslaugung. Diese Formen der Deaktivierung können zur gänzlichen Unwirksamkeit des jeweiligen Katalysatorsystems führen. Die Deaktivierung ist ein Ereignis, bei dem sich Struktur und Zustand des Katalysators ändern können. Die erwähnten Mechanismen verringern die auf den Oberflächen katalytisch aktiven Zentren, was zum Aktivitätsverlust führt.

Ein ideal aufgebautes Katalysatorsystem besteht aus einem festen oxidischen Trägermaterial – dem Cordierit  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  und einem Trägeroxid (washcoat) – auf das der Katalysator aufgebracht wird. Das Trägeroxid wird zur Vergrößerung der Oberfläche eingesetzt, so dass der Katalysator besser dispergieren und dadurch aktiviert werden kann. Der Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion erhöht, aber nicht selbst verbraucht wird. Bei den bewährten Katalysatoren handelt es sich nur um Übergangsmetalle mit einer guten Leitfähigkeit, einer hohen Dichte und einem hohen Schmelzpunkt. Als Kraftstoff werden die NExBTL- und Ultimate-Diesel, die unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften besitzen, eingesetzt.

Der zur Untersuchung eingesetzte Testreaktor, ein autothermer Reformer, ist so aufgebaut, dass die unterschiedlichen Katalysatorsysteme über einen Flansch schnell zu wechseln sind. Die Proben werden vor und nach dem Einsatz im Teststand analytisch auf die gleiche Weise untersucht, um die frischen und gealterten Katalysatoren zu vergleichen. An der  $H_2$ -Konzentration kann die Aktivität eines Katalysators im Versuch gezeigt werden. Mit den analytischen Ergebnissen der Vor- und Nachuntersuchungen kann ebenfalls eine Aussage zur Aktivität der Katalysatoren getroffen werden. Sie können mit den Versuchsergebnissen korreliert werden.



# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
1.1	Aufgabenstellung.....	4
1.2	Zielsetzung und Vorgehensweise .....	5
2	Grundlagen und Stand der Technik.....	9
2.1	Reformierung .....	9
2.1.1	Wasserdampfreformierung (HSR) .....	9
2.1.2	Partielle Oxidation (POX) .....	10
2.1.3	Autotherme Reformierung (ATR).....	11
2.2	Katalysatoraufbau .....	13
2.2.1	Trägermaterial –Cordierit- Keramik .....	14
2.2.2	Katalysator .....	14
2.2.2.1	Elemente .....	15
2.2.2.2	Legierungen.....	16
2.3	Katalysatorsystem.....	17
2.3.1	Literaturübersicht bekannter Katalysatorsysteme .....	17
2.3.2	Zusammenfassende Wertung der Katalysatorsysteme.....	47
3	Deaktivierung der Katalysatoren.....	49
3.1	Deaktivierungsmechanismen.....	52
3.1.1	Vergiftung.....	52
3.1.2	Gasbildung.....	54
3.1.3	Wechselwirkung Dampf-Feststoff- & Feststoff-Feststoff-Systemen .....	54
3.1.4	Korrosion.....	55
3.1.5	Thermische Degradation/Sintern.....	55
3.1.6	Ablagerung durch Verkokung .....	57
3.1.7	Abrieb.....	57
3.1.8	Stauchung.....	58
3.1.9	Auswaschen.....	58
3.2	Zusammenfassende Wertung.....	59
4	Experimentelle Durchführung der Arbeit.....	61
4.1	Aufbau und Funktion des Teststandes Modul_D2 .....	62
4.1.1	Thermoelemente des ATR des Modul_D2.....	64
4.2	Katalysatoren in Modul_D2 – Aufbau und Herstellung 1. Reihe und 2. Reihe.....	64
4.3	Eingesetzte Kraftstoffe .....	70
4.4	Analytik für die Experimente zur autothermen Reformierung.....	71
4.5	Temperaturprogrammierte Desorption/Reduktion/Oxidation.....	71

4.6	Thermogravimetrie .....	72
4.7	Optische Mikroskopie .....	72
4.8	Transmissionselektronenmikroskopie .....	73
5	Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung .....	75
5.1	Katalysatoren 1. Reihe .....	75
5.1.1	Temperaturverläufe .....	75
5.1.2	Konzentrationsverläufe .....	86
5.1.3	Flow-analytische Untersuchung .....	98
5.1.3.1	Katalysatoren vor und nach dem Einsatz im KTR .....	98
5.1.4	Thermogravimetrie .....	106
5.1.5	Hauptkenntnisse der 1. Versuchsreihe .....	109
5.2	Katalysatoren 2. Reihe .....	110
5.2.1	Konzentrationsverläufe .....	110
5.2.2	Flow-analytische Untersuchung .....	115
5.2.2.1	Katalysatoren vor und nach dem Einsatz im KTR .....	115
5.2.3	Thermogravimetrie .....	120
5.2.4	Hauptkenntnisse der 2. Versuchsreihe .....	122
6	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen .....	125
	Literaturverzeichnis .....	127
	Tabellenverzeichnis .....	137
	Nomenklatur .....	139
	Anhang zu Kapitel 2 .....	143
	Anhang zu Kapitel 4 .....	145

# 1 Einleitung

Seit dem Beginn des 20. Jahrhunderts ermöglicht die Verknüpfung verschiedener chemischer, physikalischer und technischer Bereiche die schnelle Entwicklung zahlreicher katalytischer Reaktionen. In der heutigen Zeit werden über 80% aller chemischen Erzeugnisse über heterogen katalysierte Prozesse in einem oder mehreren Produktionsschritten erzeugt.

Die Verbrennung von fossilen Brennstoffen ist die Grundlage des heutigen Wohlstandes, führt aber zu einem starken Ausstoß an schädlichen Abgasen, die zur Schädigung von Umwelt und Klima beitragen.

Der Ausstoß von Luftschadstoffen, global betrachtet, führt zu einer Veränderung der Zusammensetzung der Erdatmosphäre. Die folgenden drei Abbildungen zeigen die Konzentration von Ozon in der Stratosphäre über mehrere Jahre im Monat Oktober.

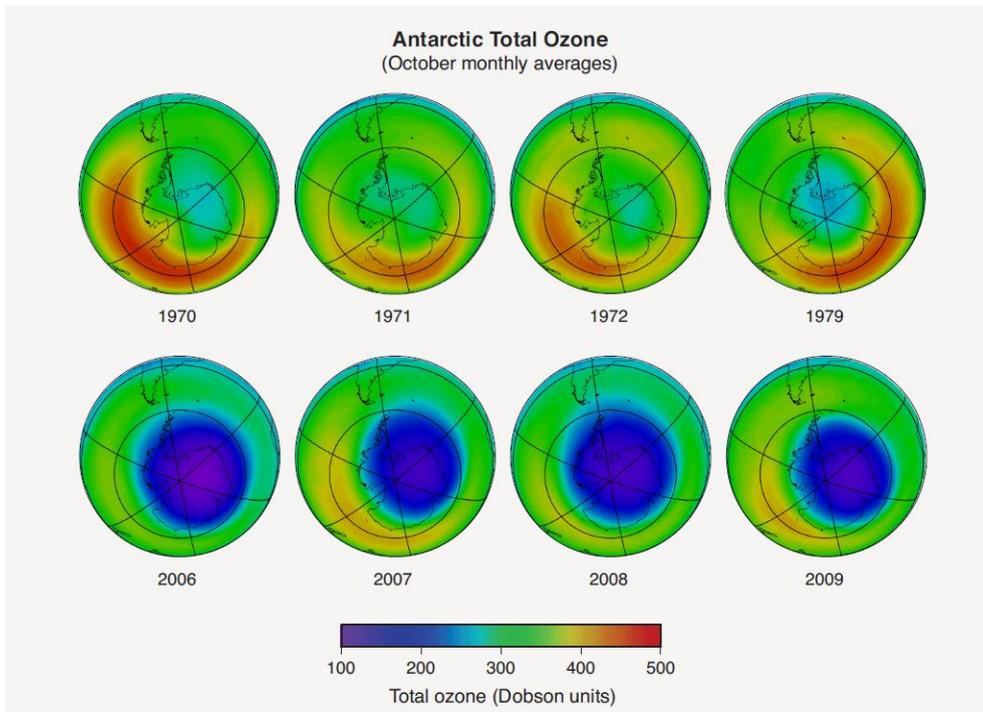


Abbildung 1: Gesamt Ozonkarte der Antarktis, zu unterschiedlichen Jahren im Monat Oktober [1]

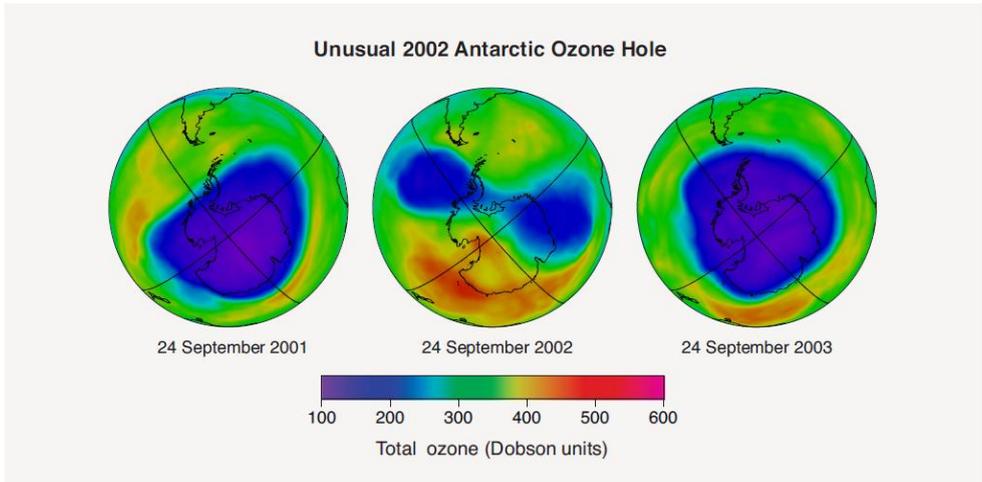


Abbildung 2: Ungewöhnliches Ozonloch im Jahre 2002 [1]

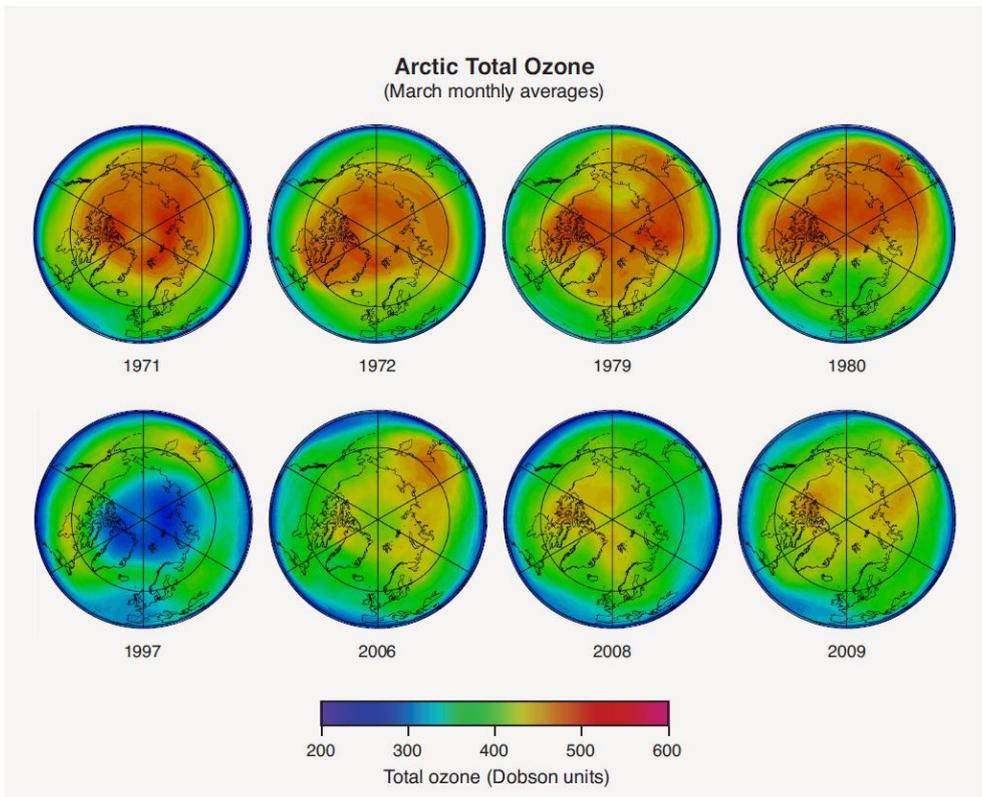


Abbildung 3: Gesamt Ozonkarte der Arktis, zu unterschiedlichen Jahren im Monat März [1]

Es wird klar, dass die Konzentration von Ozon in der Stratosphäre über die Jahre über dem Süd- und Nordpol gesunken ist. Der Ausstoß an Luftschadstoffen kann durch eine geringe Nutzung von fossilen Brennstoffen verringert werden. Der Einsatz von Brennstoffzellen kann einen Beitrag dazu leisten.

Das Ozonloch ist eine starke Ausdünnung der Ozonschicht in der Stratosphäre, die zirka 15 bis 50 Kilometer hoch liegt. Der Auslöser für den Abbau von Ozon sind hauptsächlich die Chloratome der Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW). Das Ozon wirkt in der Stratosphäre als Filter gegen die intensiven UV-B-Strahlen der Sonne. Die energiereicheren UV-C-Strahlen werden in der darüber liegenden Mesosphäre abgeschirmt.

Im Vergleich zur Ozonschicht der Stratosphäre wirkt Ozon in Bodennähe als ein starkes Atemgift und wurde daher im Jahr 1995 zu einer krebserregenden Substanz klassifiziert. Bodennahes Ozon wird durch intensives Sonnenlicht und Stickoxide gebildet. Die Stickoxide sind in großen Mengen in Autoabgasen zu finden, sowie in industriellen Schadstoffemissionen.

Die mittlerweile allgegenwärtige Diskussion über den Treibhauseffekt und die absehbare Knappheit der konventionellen fossilen Energieträger erfordern ein Umdenken in der Energiepolitik. Auf diesem Weg sollen Ressourcen eingespart, die Umweltbelastung verringert und alternative Energiequellen gefunden werden. Im Ganzen also wird ein effizienter Energiewandel angestrebt.

Der Bedarf an effizienten Energiewandlungsmethoden nimmt nicht zuletzt aufgrund steigender Rohstoffkosten stetig zu. Die Brennstoffzellentechnik und die häufig mit ihr verbundene Nutzung von Wasserstoff als Energieträger können hierzu einen Beitrag leisten.

Wasserstoff kommt auf dem Globus nicht in freien technisch relevanten Mengen vor, da er in der sauerstoffhaltigen Atmosphäre zu Wasser umgesetzt wird. Wasserstoff ist also meist chemisch gebunden, z.B. verhält es sich ähnlich in organischen Molekülen wie Alkanen von Erdgas, Benzin oder Diesel.

Um Wasserstoff aus einem fossilen primären Energieträger gewinnen zu können, wird auf die folgenden Prozesse zurückgegriffen: Reformierung von Erdgas oder flüssigen Kraftstoffen, Elektrolyse oder biochemisch durch Bakterien. Er kann durch eine chemische Reaktion aus kohlenstoffhaltigen Energieträgern erzeugt werden.

Die Energieumwandlung aus Wasserstoff durch die elektrochemische Reaktion in Brennstoffzellen gewinnt immer mehr an Bedeutung. Einerseits sinkt die Verfügbarkeit an fossilen Brennstoffen, andererseits sind es ökologische und ökonomische Gründe. Um Brennstoffzellen in Zukunft mit Wasserstoff zu betreiben, gibt es mehrere Wege Synthesegas ( $H_2 + CO$ ) zu erzeugen. Die Wasserdampfreformierung ist die älteste industriell

verwendete Methode. Bei einem zweiten Verfahren, der autothermen Reformierung läuft die endotherme Dampfreformierung parallel zur exothermen partiellen Oxidation ab.

Durch eine vermehrte Nutzung von Wasserstoff in Brennstoffzellen statt der Verbrennung fossiler Energieträger soll erreicht werden, dass die akut toxische Luftverschmutzung in Ballungszentren verringert wird, um Gesundheitsschäden zu vermeiden. Luft sollte schadstofffrei sein, um die Schädigung des Menschen auszuschließen.

Die folgenden Stoffe sind dabei von großer Bedeutung, da sie schädigend auf den menschlichen Organismus wirken:

- Stickstoffmonoxid (NO),
- Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>),
- Distickstoffmonoxid (Lachgas N<sub>2</sub>O),
- flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compounds: VOC),
- Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>),
- Ruß (C).

Steht kein reiner Wasserstoff als Brennstoff zur Verfügung, so kann dieser aus Kohlenwasserstoffen erzeugt werden. Bei der Umsetzung von wasserstoffhaltigen Verbindungen zeigen verschiedene Katalysatortypen bei der Anwendung in einem autothermen Reformer unterschiedliche Aktivitäten. Mit den Reaktionstypen Dampfreformierung, partielle Oxidation und Wassergas-Shift-Reaktion wird das Produkt Wasserstoff erzeugt. Damit die Herstellung konstant bei einem hohen Umsatz über längere Zeit abläuft, muss die Zugabe an Edukten bei geeigneten Reaktionsparametern erfolgen.

### 1.1 Aufgabenstellung

Die in verschiedenen Reaktionen eingesetzten Katalysatorsysteme bleiben nach der Bildung des Produkts idealerweise unverändert. Es handelt sich also um einen Katalysatorzyklus, der viele Male durchlaufen werden kann. Die aktiven Zentren sind trotz mehrfacher chemischer Reaktionen auf der Oberfläche des Katalysators unverbraucht. Dieser Zustand kann sich bei der autothermen Reformierung jedoch nach einer gewissen Zeit ändern, wenn z.B. die Vermischung der Reaktanten nicht ideal war oder Temperaturen im Katalysator überschritten werden. Die Aktivität des Katalysators nimmt mit der Zeit ab, es wird von Katalysatoralterung gesprochen.

Es ist die Aufgabe dieser Arbeit, für unterschiedliche Katalysatoren für die autotherme Reformierung von Dieselkraftstoffen Zusammenhänge zwischen ihren katalytischen Aktivitäten bzw. Stabilitäten und ihren physiko-chemischen Eigenschaften im frischen und gealterten Zustand zu finden. Aus den Ergebnissen soll abgeleitet werden, welche

Stoffeigenschaften die katalytische Aktivität maßgeblich beeinflussen, und welche Prozesse für eine möglicherweise auftretende Deaktivierung verantwortlich sind. Das eingesetzte Katalysatorsystem soll im autothermen Reformier über längere Zeit Wasserstoff bilden. Jeder eingesetzte Katalysator besteht aus einem monolithischen Cordierit-Substrat, einem oxidischen Träger (Washcoat, z.B.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder CeO<sub>2</sub>) und einer aktiven Phase (z.B. Rh oder Pt). Diese Kombination wird in den folgenden Abschnitten der Arbeit aus Gründen der Vereinfachung als „Katalysator“ oder als „Probe“ bezeichnet, obwohl die Bezeichnung „Katalysator“ aus Sicht der heterogenen Katalyse nur für die aktive Phase selbst gültig ist.

## 1.2 Zielsetzung und Vorgehensweise

Der experimentelle Verlauf dieser Arbeit gliedert sich in zwei Hauptbereiche: die Untersuchung der katalytischen Aktivität und Stabilität der unterschiedlichen Katalysatoren sowie die Charakterisierung bezüglich ihrer physiko-chemischen Eigenschaften im frischen und gealterten Zustand.

Der erste Bereich, die Untersuchung der katalytischen Aktivität und Stabilität, wird in zwei Versuchsreihen bearbeitet. In der ersten Versuchsreihe werden die Katalysatoren Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/CeO<sub>2</sub>, Rh/Gd-CeO<sub>2</sub>, Rh/ZrO<sub>2</sub> und Rh/Y-ZrO<sub>2</sub> untersucht. Dabei dient die Konzentration an Wasserstoff als Maß für die katalytische Aktivität und Stabilität. Jeder Aktivitätsunterschied zwischen den verschiedenen Katalysatoren und jeder Verlust an Stabilität – ob hervorgerufen durch Sinterprozesse, Ablagerungen oder andere Phänomene – beeinflusst direkt die Konzentration an Wasserstoff gemäß den weiter unten aufgeführten Reaktionsgleichungen. Zuerst wird für jeden Katalysator das molare H<sub>2</sub>O/C-Verhältnis zwischen 2,5 und 1,3 bei einer konstanten mittleren Raumgeschwindigkeit von 59.000 h<sup>-1</sup> variiert, wobei das molare O<sub>2</sub>/C-Verhältnis konstant bei 0,47 gehalten wird. Diese Sequenz wird bei niedrigeren mittleren Raumgeschwindigkeiten von 44.000 h<sup>-1</sup> und 29.000 h<sup>-1</sup> wiederholt. Der Katalysator wird zwischen diesen Sequenzen nicht ausgetauscht. Danach wird in sehr ähnlicher Weise und für jeden möglicherweise bereits vorgealterten Katalysator das molare O<sub>2</sub>/C-Verhältnis zwischen 0,49 und 0,31 bei einer konstanten mittleren Raumgeschwindigkeit von 54.000 h<sup>-1</sup> verändert, während das molare H<sub>2</sub>O/C-Verhältnis konstant 1,9 beträgt. Diese Sequenz wird erneut bei niedrigeren mittleren Raumgeschwindigkeiten von 41.000 h<sup>-1</sup> und 27.000 h<sup>-1</sup> ohne Katalysatorwechsel wiederholt. Diese sechs Sequenzen werden zuerst mit dem Kraftstoff NExBTL-Diesel und danach mit Ultimate-Diesel durchlaufen. Genaue Angaben zu diesen Kraftstoffen und ihren Unterschieden finden sich in Kapitel 4.3. Auch nach dem Kraftstoffwechsel wird der Katalysator nicht ausgetauscht. Diese insgesamt zwölf Versuchssequenzen stellen das Untersuchungsprogramm in der ersten Versuchsreihe dar. Dabei ist es zum einen das Ziel

herauszufinden, welcher der sechs Katalysatoren am aktivsten in der autothermen Reformierung ist. Der Washcoat dieser Probe wird dann der Träger für die Katalysatoren der zweiten Versuchsreihe mit Pt, Ni, Ru, RuPt und RhPt als aktive Phase sein. Zum anderen sollen durch die Wahl der genannten rauen Reaktionsbedingungen Deaktivierungsprozesse induziert werden. Im Anschluss an die experimentelle Erprobung in der autothermen Reformierung werden verschiedene Methoden zur Charakterisierung der frischen und gealterten Katalysatoren (Temperaturprogrammierte Desorption, Oxidation, Reduktion, Thermogravimetrie, Transmissionselektronenmikroskopie, Bestimmung der BET-Oberfläche der Washcoats) angewandt. Ziel wird es sein, Stoffeigenschaften (Reduzierbarkeit, Partikelgröße etc.) zu bestimmen, um mögliche Korrelationen mit der katalytischen Aktivität bzw. Stabilität zu identifizieren.

In der zweiten Versuchsreihe werden Pt, Ni, Ru, RuPt und RhPt als aktive Phasen auf dem noch zu bestimmenden Washcoat eingesetzt. Es soll das gleiche Untersuchungsprogramm wie in der ersten Versuchsreihe durchlaufen werden. In gleicher Weise wie bei den Katalysatoren der ersten Versuchsreihe sollen die erwähnten Methoden zur Katalysatorcharakterisierung angewandt werden.

Bei den experimentellen Arbeiten und Ansätzen im Rahmen dieser Arbeit werden die molaren Verhältnisse der Reaktanten in weiten Bereichen schrittweise verändert. Es soll gezeigt werden, welche Auswirkung dies auf die katalytische Aktivität der eingesetzten Katalysatoren hat. Die zu untersuchende Gasmischung besteht dabei aus:

- Stickstoff,
- Wasserstoff,
- Kohlenstoffmonoxid,
- Kohlenstoffdioxid,
- Methan,
- Sauerstoff,
- Kohlenwasserstoffe wie Ethan, Propan oder Benzol.

Die einzelnen Verfahren und unterschiedlichen Reaktionsgleichungen zeigen, dass bei der Reaktion von Kraftstoff mit Wasserdampf und Sauerstoff die Wasserstoffproduktion energetisch mit unterschiedlichen Ausbeuten ermöglicht wird. Die endotherme Dampfreformierung bildet, genauso wie die exotherme partielle Oxidation, Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid. Das Kohlenstoffmonoxid wird weiter in der Wassergas-Shift-Reaktion mit Wasserdampf zur weiteren Bildung von Wasserstoff und zusätzlich Kohlenstoffdioxid verwendet. Dadurch steigen bzw. sinken die Konzentrationen an  $H_2$  und  $CO$  parallel miteinander. Wasserstoff kann mit Kohlenstoffmonoxid bei der Methanisierung zu Methan

und Wasser reagieren. Dadurch steigen bzw. sinken die Konzentrationen an CO, CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> parallel miteinander.

Je länger H<sub>2</sub> mit hoher Konzentration gebildet wird, desto besser ist die Aktivität des Katalysators. Bei Absinken der H<sub>2</sub>-Konzentration im Laufe der Betriebszeit kann von einer Deaktivierung des Katalysators ausgegangen werden. Je schneller diese Deaktivierung einsetzt, desto schlechter ist das Katalysatorsystem für die autotherme Reformierung geeignet.

Bei den Alterungsprozessen handelt es sich um unterschiedliche Deaktivierungen, die bei den unterschiedlichen Katalysatorsystemen in die Kategorien:

chemisch:

- Vergiftung,
- Gasbildung,
- Flüssigkeit-Feststoff & Feststoff-Feststoff,
- Korrosion,

mechanisch:

- Ablagerung durch Verkokung,
- Abrieb,
- Stauchung,
- Auswaschen,

thermisch:

- Thermische Degradation/Sintern,

unterteilt werden können.

Zielgrößen sind dabei vor allem die Oberfläche der Katalysatoren, die Porenradialverteilung, die Dispersität der aktiven Edelmetallpartikel auf dem Washcoat und die Redoxfähigkeit des Katalysators.

Die Ergebnisse der Charakterisierung der frischen und gealterten Katalysatoren werden miteinander verglichen. Es soll versucht werden, einerseits diese Ergebnisse mit den katalytischen Aktivitäten zu korrelieren und andererseits Gegenmaßnahmen wie Regeneration zu entwickeln oder eine langsame Deaktivierung herbeizuführen.



## 2 Grundlagen und Stand der Technik

### 2.1 Reformierung

Es gibt zahlreiche Varianten für die Herstellung eines wasserstoffreichen Gasgemisches, des sogenannten Reformats. Drei Verfahren haben bis heute die größte technische Reife erlangt: Wasserdampfreformierung, partielle Oxidation und autotherme Reformierung.

- Wasserdampfreformierung (HSR),
- Partielle Oxidation (POX),
- Autotherme Reformierung (ATR).

Im Reformierwerk wird der verwendete Kraftstoff im ersten Schritt aufbereitet. Dabei wird der Kraftstoff verdampft und mit den anderen Reaktanten vermischt. Im zweiten Schritt, der Reformierung, werden die Kohlenwasserstoffketten in ein wasserstoffreiches Gasgemisch umgesetzt. Parallel läuft die Wassergas-Shift-Reaktion ab, die die CO-Konzentration im Produktgas senkt. So wird weniger Kohlenstoffmonoxid gebildet, das als Katalysatortgift bei der Anwendung in einer Brennstoffzelle auf die Anode wirkt.

Nachfolgend werden die drei Herstellungsverfahren für ein H<sub>2</sub>-reiches Gasgemisch vorgestellt.

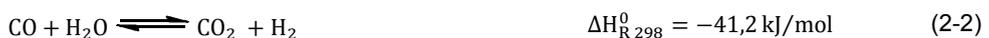
#### 2.1.1 Wasserdampfreformierung (HSR)

Die Wasserdampfreformierung (engl.: heated steam reforming) ist eine Methode zur Gewinnung von großen Mengen Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffketten (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>), die in Gleichung (2-1) dargestellt ist. Die maßgeblichen Reaktionen lassen sich durch die folgenden Reaktionsgleichungen beschreiben:

Gleichung 2-1: Wasserdampfreformierung



Gleichung 2-2: Wassergas-Shift-Reaktion



Gleichung 2-3: Methanisierung



Die Hauptreaktion nach Gleichung (2-1) verläuft endotherm. Der Kohlenwasserstoff wird zunächst verdampft und zusammen mit Wasserdampf an einem Katalysator (z.B. Nickel bei 900 °C) zur Reaktion gebracht und zu H<sub>2</sub> und CO umgesetzt. In der Folge entstehen auf dem gleichen Katalysator durch die ablaufende Wassergas-Shift-Reaktion (2-2) und die Methanisierung (2-3) CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>.

Bei der Wassergas-Shift-Reaktion sollte der Prozess so gesteuert werden, dass ein Optimum an H<sub>2</sub> entsteht. Die Wassergas-Shift-Reaktion wird durch die Zugabe an Wasserdampf thermodynamisch auf die Seite der Produkte verschoben.

Die Methanisierung ist eine unerwünschte Nebenreaktion da durch Methan der Wasserstoff gebunden wird. Sie lässt sich nach dem „Prinzip des kleinsten Zwanges“ von *Le Chatelier* durch hohe Temperaturen und niedrigen Druck unterdrücken. Das Gleichgewicht liegt dann nach Reaktionsgleichung (2-3) bei den Edukten. Das Ziel ist es, den gebildeten Wasserstoff nicht durch diese Reaktion zu binden.

### 2.1.2 Partielle Oxidation (POX)

Die partielle Oxidation (POX) von Kohlenwasserstoffen entsprechend der Reaktionsgleichung (2-4) stellt eine Alternative zur Wasserdampfreformierung dar.

Gleichung 2-4: partielle Oxidation



Bei diesem Verfahren wird der Kohlenwasserstoff zunächst verdampft und dann wird unterstöchiometrisch Sauerstoff zugegeben, um eine mögliche Totaloxidation zu vermeiden. In der exotherm verlaufenden Reaktion entsteht ein H<sub>2</sub>- und CO- haltiges Gasgemisch.

Es besteht die Möglichkeit, die Reaktion nicht katalytisch oder katalytisch (CPOX) durchzuführen. Im ersten Fall sind auf Grund der höheren Aktivierungsenergie deutlich höhere Temperaturen notwendig. Im zweiten Fall erhöht die Nutzung eines Katalysators die Selektivität für die Reaktion nach Gleichung (2-4) und unterdrückt unerwünschte Nebenreaktionen.

### 2.1.3 Autotherme Reformierung (ATR)

Die autotherme Reformierung (ATR) ist eine Kombination des HSR- und des katalytischen POX-Verfahrens (vgl. Abbildung 4).

Bei der ATR laufen zwei Hauptreaktionen parallel ab:

- die endotherme Reaktion des eingesetzten Kohlenwasserstoffs mit Wasserdampf (SR) gemäß Reaktionsgleichung (2-1)
- die exotherme Reaktion mit Sauerstoff (POX) gemäß Reaktionsgleichung (2-4).

Beide Reaktionen werden durch den Einsatz des Katalysators ermöglicht und laufen beim ATR-Verfahren auf demselben Katalysator ab, jedoch in unterschiedlichen Bereichen. Die partielle Oxidation findet vorwiegend im oberen Bereich des Katalysators statt, die Dampfreformierung im unteren Bereich. Samsun [2] hat dies eingehend untersucht und beschrieben. Die folgende Skizze zeigt den Aufbau der autothermen Reformierung bestehend aus der Wasserdampfreformierung und der partiellen Oxidation:

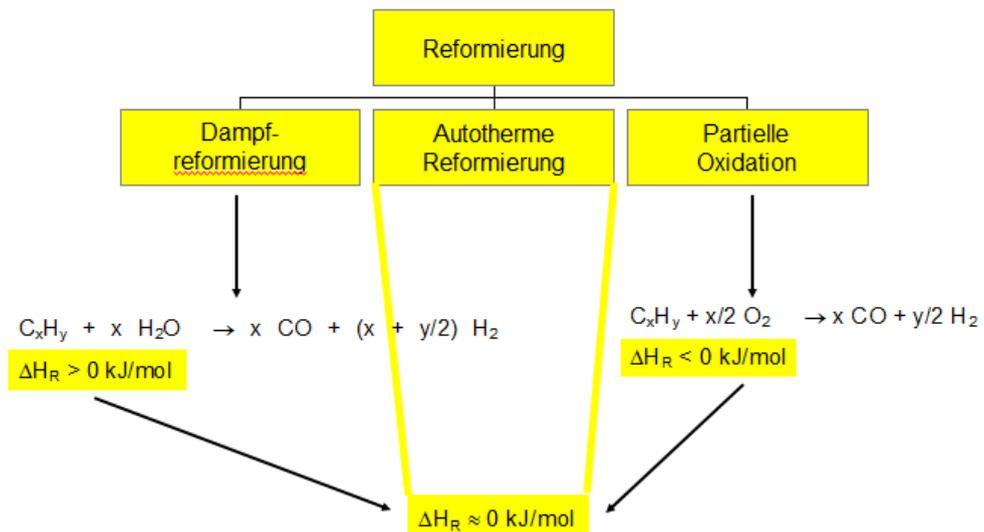


Abbildung 4: Autotherme Reformierung als Kombination aus HSR und POX [3]

Durch die stark exotherme partielle Oxidation ist keine weitere Wärmezufuhr bei diesem Verfahren von außen notwendig. Die benötigte Enthalpie (Wärme) für die räumlich nicht getrennt ablaufende Dampfreformierung wird durch eine geeignete Wahl der Betriebsparameter sichergestellt. Ziel ist es, eine autotherme Reaktion mit  $\Delta H_R^0 \approx 0 \text{ kJ/mol}$  zu erreichen.

Da sich das System während des Startvorgangs in einem kalten Zustand befindet, muss für den Start in jedem Fall noch Fremdenergie zugeführt werden. Dadurch wird das System aufgeheizt, Wasser verdampft und der Dampf überhitzt (allotherme Anfangsbedingung).

Die Abbildung 5 zeigt das Grundprinzip, nach dem fast alle Reformergenerationen des Forschungszentrums Jülich aufgebaut sind. In der Aufheizphase wird zuerst Luft durch den internen Rohrwendel-Wärmeaustauscher des Reaktors geleitet und danach mittels der elektrischen Heizpatrone aufgeheizt. Der erhitzte Luftstrom wird in die Verdampfungskammer des Reaktors und von dort in Richtung des Katalysators geleitet.

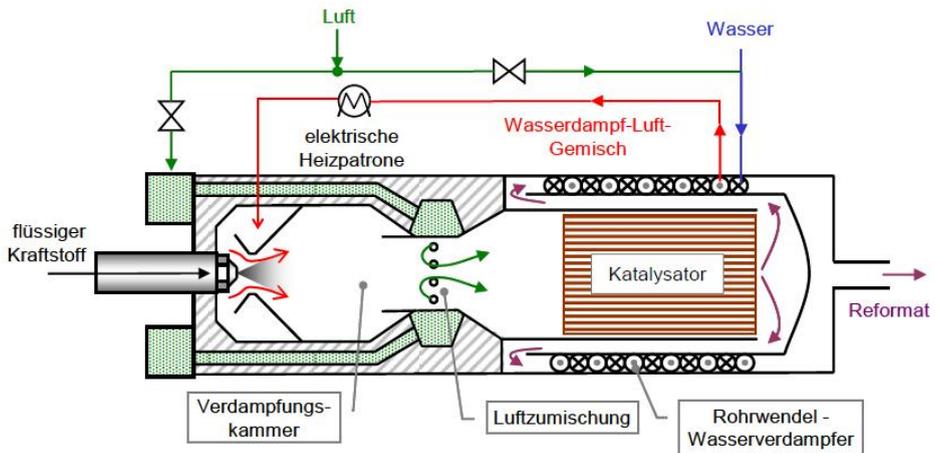


Abbildung 5: Aufbau des autothermen Reformers ATR-8 [4]

Wenn der Reaktor und vor allem der Katalysator durch das Durchströmen mit heißer Luft auf eine Temperatur von mehr als 120 °C aufgeheizt ist, wird dem Luftstrom Wasser zugemischt, das in der elektrischen Heizpatrone verdampft und überhitzt wird. Dadurch wird der Prozess des Aufheizens des ATR beschleunigt. Das Gemisch aus Luft und Wasserdampf erreicht dabei in der Verdampfungskammer des autothermen Reformers Temperaturen zwischen 400 °C und 500 °C.

Der Katalysator ist ab einer Temperatur von mindestens 330 °C funktionsfähig. Diese Temperatur ist ausreichend, um die Reaktion zwischen den Kohlenwasserstoffen im flüssigen Kraftstoff und dem Sauerstoff aus der Luft zu zünden. Dazu wird bei Erreichen dieser Temperatur der Kraftstoff über eine Einstoffdüse kalt in die Verdampfungskammer eingedüst, wo er zerstäubt wird und sich mit dem Gemisch aus Luft und Wasserdampf vermischt. Durch den Enthalpiestrom (Wärmestrom) des Gemisches aus Luft und Wasserdampf mit Temperaturen zwischen 400 °C und 500 °C wird der flüssige Kraftstoff

verdampft und strömt vermischt mit der Luft und Wasserdampf in Richtung des Katalysators, wo die erwähnte Zündung mit dem Sauerstoff der Luft stattfindet. Die Temperatur im Katalysator steigt im vorderen Bereich, also dort, wo die partielle Oxidation stattfindet, auf ca. 900-1000 °C. Im hinteren Bereich, wo die endotherme Dampfreformierung abläuft, sinkt die Temperatur dann in Abhängigkeit vom Verhältnis der Reaktionsparameter auf 700-750 °C. Im stationären Betriebszustand des autothermen Reformers wird die entstandene Reaktionswärme über den internen Rohrwendel-Wärmeaustauscher vom Reformat auf das Edukt-Gemisch aus Luft und Wasser übertragen. Die vom Wärmeaustauscher abgegebene Energie (Enthalpiestrom) ist ausreichend, um das Wasser zu verdampfen und das Gemisch auf eine Temperatur von ca. 180-200 °C zu erhitzen. Die elektrische Heizpatrone hat dann nur noch die Funktion, dieses Gemisch auf 440-480 °C zu überhitzen.

### 2.2 Katalysatoraufbau

Die Abbildung 6 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines ideal aufgebauten Katalysatorsystems, das auf einem monolithischen, keramischen Träger aufbaut.

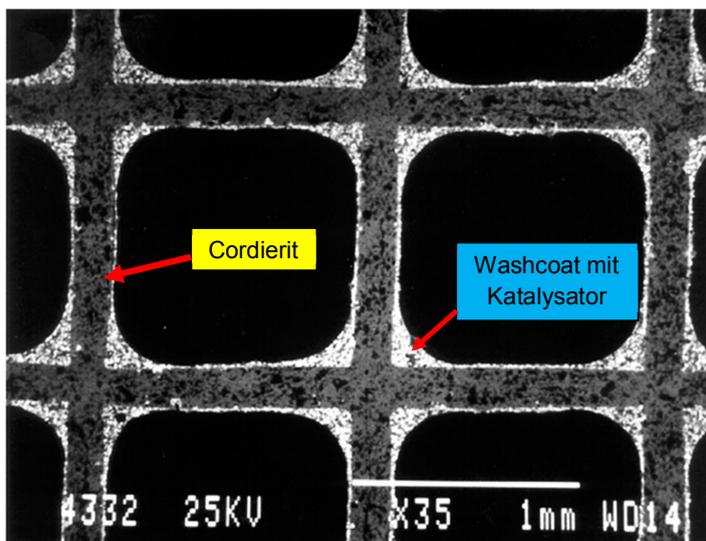


Abbildung 6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines mit Washcoat beschichteten Monolithen [5]

Katalysatorsysteme bestehen meist aus einem festen oxidischen Trägermaterial wie z.B. Cordierit und einem Trägeroxid wie z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{CeO}_2$ , auf das der eigentliche Katalysator

aufgebracht wird. Da Katalysatoren erst bei einer feinen Verteilung auf der Oberfläche des festen Trägeroxids aktiv sind, ist eine große Oberfläche notwendig. Zu einer Vergrößerung der Oberflächen werden die erwähnten Trägeroxide verwendet.

### 2.2.1 Trägermaterial –Cordierit- Keramik

Das Trägermaterial, das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurde, ist eine technische Keramik, die aus Oxiden aufgebaut ist und neben anderen Einsatzgebieten ebenfalls für den Aufbau von Katalysatorsystemen verwendet wird. Die keramische Verbindung Cordierit hat die chemische Summenformel  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Al}_2\text{Si}) [\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{18}]$ .

### 2.2.2 Katalysator

Der Begriff Katalyse wurde 1835 vom schwedischen Chemiker Jöns Jakob Berzelius eingeführt. Ende des 19. Jahrhunderts erklärte der deutsche Chemiker Wilhelm Ostwald das Phänomen der Katalyse. Er beschrieb den Katalysator als einen Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, dabei aber im Allgemeinen nicht selbst verbraucht wird. Gleichzeitig wird bei solch einer Reaktion der thermodynamische Zustand des Gleichgewichts nicht verändert [6, 7]. Der Katalysator nutzt sich jedoch im Laufe der Zeit ab und muss dann ausgewechselt werden.

In Abbildung 7 wird gezeigt, dass die exothermen Reaktionen über einen Übergangszustand ablaufen und von der Aktivierungsenergie  $E_A$  abhängig sind. Ist die benötigte Aktivierungsenergie zu hoch werden die Reaktionen kinetisch gehemmt. Es findet also keine Reaktion mit einer erkennbaren Geschwindigkeit statt. Der Katalysator setzt bei derartigen gehemmten Reaktionen die Aktivierungsenergie herab. Dazu bildet er eine Zwischenverbindung mit dem Edukt, die bei der Produktbildung wieder gelöst wird. Das Edukt kann dabei in den Übergangszustand gebracht werden, da die dafür benötigte Aktivierungsenergie mit dem Katalysator niedriger liegt [8].

In der Arrhenius-Gleichung (Gleichung 2-5) zeigt sich, dass eine Verringerung der Aktivierungsenergie ( $E_A$ ) und eine Erhöhung der Reaktionstemperatur eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten ( $k$ ) bewirken.

Gleichung 2-5: Arrhenius-Gleichung

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (2-5)$$

Der Einfluss des Katalysators auf die Aktivierungsenergie ist in einem Schema in der Abbildung 7 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass beim Vergleich die Reaktion mit

Katalysator einen flacheren Kurvenverlauf zeigt, als das nicht von einem Katalysator unterstützte System.

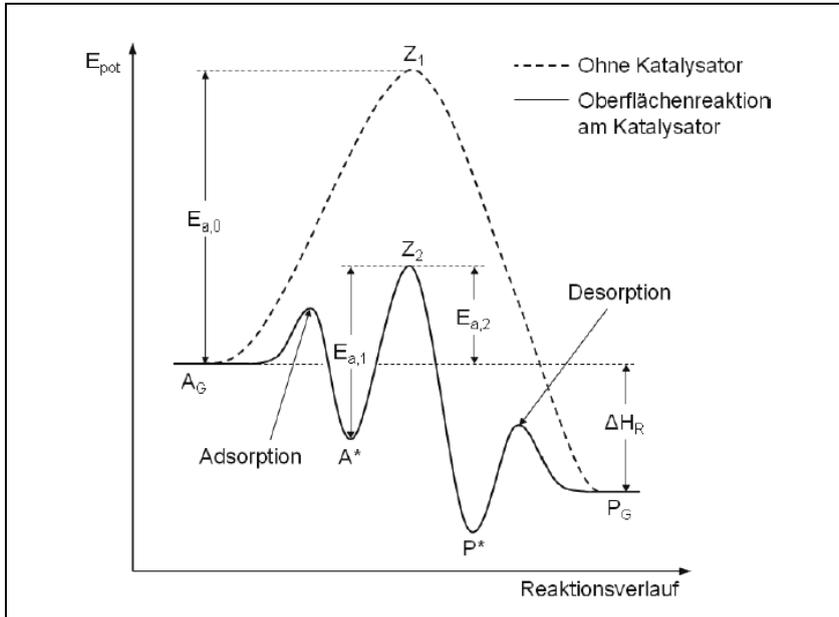


Abbildung 7: Darstellung der Aktivierungsenergie mit und ohne Anwendung eines Katalysators [8]

Der Katalysator kann aus reinen Elementen, sowie aus Legierungen bestehen.

### 2.2.2.1 Elemente

Bei den Elementen, die sich als Katalysatoren bewährt haben, handelt es sich vor allem um Übergangsmetalle, die eine d-Schale besitzen, die nur teilweise mit Elektronen besetzt ist oder Kationen mit unvollständig gefüllter d-Schale bilden. Die Eigenschaften der Übergangsmetalle sind eine gute Leitfähigkeit, sowie eine hohe Dichte und ein hoher Schmelzpunkt. Die Elektronenkonfiguration der äußeren s- und d-Schale kann durch die Abgabe und Aufnahme von Elektronen unterschiedliche Oxidationsstufen einnehmen.

Die Abbildung 8 zeigt den Ausschnitt der Übergangsmetalle aus dem Periodensystem für die als Katalysatoren angewendeten Elemente für die autotherme Reformierung. In Tabelle 1 sind als Beispiel die Elektronenkonfigurationen der Elemente Ruthenium bis Silber (Ordnungszahlen 44-47) gezeigt. Rhodium als in der Arbeit angewendeter Katalysator ist hervorgehoben.

21 Sc 44,956	22 Ti 47,867	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,938	26 Fe 55,845	27 Co 48,933	28 Ni 58,693	29 Cu 63,546	
				43 Tc 97,90	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91	46 Pd 106,42	47 Ag 107,87	48 Cd 112,41
					76 Os 190,23	77 Ir 192,22	78 Pt 195,08	79 Au 196,97	80 Hg 200,59

Abbildung 8: Ausschnitt der geeignetsten Katalysatoren für die autotherme Reformierung von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus dem Periodensystem (schwarz)

Tabelle 1: Beispiele der Elektronenkonfiguration

Ordnungszahl	Name	Elektronenkonfiguration
44	Ruthenium	[Kr] 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>
45	Rhodium	[Kr] 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>
46	Palladium	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>
47	Silber	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>

### 2.2.2.2 Legierungen

Legierungen stellen eine Mischung von Elementen aus zwei oder mehreren Metallen dar, die im Verhältnis bei hohen Temperaturen zusammengeschmolzen werden. Für Katalysatoren haben sich z.B. folgende Mischungen in den unterschiedlichsten Verhältnissen als gut herausgestellt:

Rhodium-Platin, Nickel-Platin, Nickel-Palladium, Cobalt-Platin und Eisen-Platin

Neben den reinen Legierungen gibt es Pseudolegierungen. Gesinterte Pseudolegierungen sind Mischungen, die aus zwei Metallpulvern bestehen, gepresst und bei hohen Temperaturen versintert wurden, da sie sich in der Schmelze nicht ineinander lösen.

## 2.3 Katalysatorsystem

In der Literaturübersicht werden die Grundlagen und der Stand der Technik zu den Katalysatorsystemen verdeutlicht, die für die autotherme Reformierung von Bedeutung sind. Die Herstellung und der Aufbau eines Katalysators werden gezeigt, wobei gleichzeitig die verwendeten Rohstoffmaterialien, die dafür benötigt werden, genannt werden.

Die Reaktionsmechanismen, die auf der Katalysatoroberfläche ablaufen, zeigen durch die entstehenden Abgase welche Reaktion durch die benötigten Edukte gefördert wird. Das hat zur Folge, dass ungewollte Produkte wie im Fall der autothermen Reformierung kohlenstoffhaltige Ablagerungen entstehen, die einem Katalysator Schaden zufügen. Verringert sich dadurch die Größe der Oberflächen oder die Dispersion der Katalysatorpartikel, sinkt auch die Aktivität.

Das hat in den meisten Fällen eine Deaktivierung des Katalysators zur Folge.

Die Literatur gibt an, welche Katalysatoren und Washcoats bevorzugt werden und mit welchen sie verglichen werden konnten. Es konnten Vergleiche zu den Versuchen dieser Arbeit angestellt werden, wobei der jeweilige Umsatz und die Gaskonzentrationen im Produktgas dafür herangezogen wurden.

Weitere Vergleiche konnten über unterschiedliche analytische Verfahren wie hauptsächlich die Temperaturprogrammierte Reduktion, Oxidation, Desorption und die Puls-Chemisorption oder das Brunauer-Emmett-Teller-Verfahren durchgeführt werden. Ein weiteres analytisches Verfahren das angewendet wurde, war die visuelle Transmissionselektronenmikroskopie.

Die Tabelle 18 im Anhang zeigt eine Übersicht, welche Materialien bei den Versuchen eingesetzt wurden.

### 2.3.1 Literaturübersicht bekannter Katalysatorsysteme

Ferrandon und Krause [9] untersuchten den Einfluss eines oxidischen Trägers (Washcoat) auf die katalytische Aktivität von Rhodium-Katalysatoren bei der autothermen Reformierung von Benzin und Benzinersatzstoffen. Der Rhodium-Anteil betrug dabei jeweils 2,0 Gew.-% und als Kraftstoff wurden Isobutan und schwefelfreies Benzin eingesetzt. Es wurde zum einen untersucht, ob sich durch die Änderung des Washcoats die Aktivität und/oder die Stabilität des Katalysators für die autotherme Reformierung beeinflussen ließen. Bei dem autothermen Reformer (ATR) handelte es sich um einen Mikroreaktor mit einem äußeren Durchmesser von 1,27 cm. Die Washcoats mit Rh wurden auf einen 400 cpsi Cordierit  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  aufgetragen. Außerdem wurde ermittelt, welchen Einfluss die Wahl des Washcoats auf Eigenschaften des Katalysators wie z.B. die Dispersion des Rhodiums auf

der Katalysatoroberfläche, die BET-Oberfläche des Katalysators und die Reduzierbarkeit des sich bei der Katalyse entstehenden  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  hatte.

Um dies zu klären wurden die folgenden Washcoats im Experiment verwendet: Gd-CeO<sub>2</sub>, Y-ZrO<sub>2</sub>, La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> und  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Monolith, Washcoat und Katalysator wurden im frischen und gealterten Zustand eingesetzt. Die Proben wurden mit einem Gemisch aus 33 Vol.-% H<sub>2</sub>, 17 Vol.-% Dampf und 50 Vol.-% He bei 900 °C gealtert.

Die Tabelle 2 stellt das Verhalten der fünf Rhodium-Katalysatoren mit ihren unterschiedlichen Washcoats im frischen (fresh) und im gealterten (aged) Zustand dar. Die Zahlen der beiden Zustände zeigen, welcher Aufbau die größte Oberfläche, die beste Feinverteilung an Rhodium hat und wie groß der Verbrauch an H<sub>2</sub> pro Rhodium-Zentrum war [10].

Tabelle 2: Oberfläche, Dispersion und Wasserstoffverbrauch auf dem Rhodium Katalysator, frisch (F) und gealtert (A) [9]

Catalyst	Surface area [m <sup>2</sup> /g]		Rhodium dispersion [%]		H <sub>2</sub> /Rh ratio	
	fresh	aged	fresh	aged	fresh	aged
Rh/Gd-CeO <sub>2</sub>	18	3	21	1	2,6	2,4
Rh/YSZ	78	21	44	29	1,8	1,6
Rh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	125	34	11	17	1,5	1,5
Rh/La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	130	98	55	31	1,5	1,5
Rh/CaAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	16	13	8	7	1,8	1,8

Bei der Chemisorption von Kohlenstoffmonoxid wird klar, wie viele der einzelnen Moleküle auf der jeweiligen Oberfläche der Rhodium-Katalysatoren adsorbiert werden können. Da unterschiedliche Ergebnisse im frischen und gealterten Zustand bei den fünf Proben gefunden wurden, ist deutlich, dass der Rhodium-Katalysator vom Washcoat beeinflusst wurde. Bei der Dispersion liegt folgende Rangfolge der Katalysatoren vor:

Rh/ La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Rh/ Y-ZrO<sub>2</sub> > Rh/ Gd-CeO<sub>2</sub> > Rh/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Rh/ CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.

Diese Rangfolge war identisch mit der für die katalytische Aktivität. Die Ergebnisse bezüglich der Charakterisierung der Katalysatoren und ihrer Aktivität korrelierten sehr gut.

Im nächsten Schritt wurden die fünf Proben mit der Temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) im frischen und gealterten Zustand untersucht. Abbildung 9 stellt die Spektren für die fünf Rhodium-Katalysatoren da.

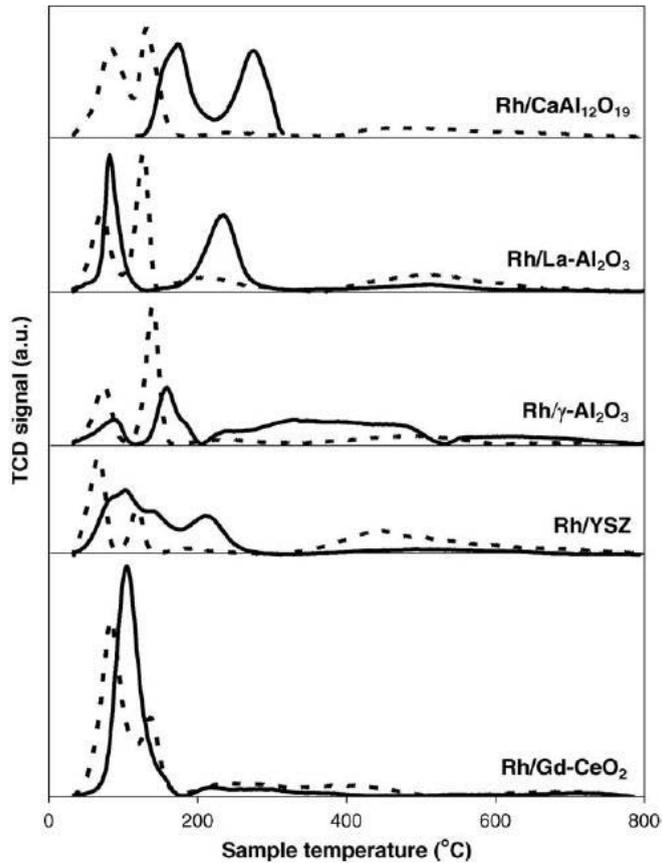


Abbildung 9: Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) im frischen (durchgezogene Linie) und gealterten (gestrichelte Linie) Zustand [9]

Die Flächen unter den jeweiligen Spektren des frischen Materials entsprechen der  $H_2$ -Menge, die zur Reduktion von  $Rh_2O_3$  in Rh ( $H_2/Rh = 1.5$ ) benötigt wird. Außerdem gilt, dass das  $Rh_2O_3$  umso besser reduziert werden kann, je niedriger die Temperatur des zugehörigen Peaks ist. Die Rangfolge der Reduzierbarkeit der Katalysatoren verlief in diesem Fall parallel zur Rangfolge der Dispersion. Weiterhin waren die Peaks bei den gealterten Proben zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Das ist ein Anzeichen für das Sintern des Rhodiums und eine Vergrößerung der Partikel.

Cai et al. [11] untersuchten die Wasserstoffproduktion und die Stabilität der Reaktion bei der autothermen Reformierung (ATR) von Ethanol. Diese besteht aus der endothermen Dampfreformierung (SR) und der exothermen partiellen Oxidation (POX). Beide Reformierungsverfahren gleichen sich bei der autothermen Reformierung thermisch aus. Die Dampfreformierung ist endotherm, erzielt aber eine höhere Wasserstoffausbeute. Im Gegensatz dazu ist die partielle Oxidation exotherm, dafür aber mit einer geringeren Wasserstoffausbeute. Als Katalysator wurde 1,0 Gew.-% Rhodium eingesetzt, da sich in vorherigen Experimenten gezeigt hatte, dass Rhodium eine höhere Aktivität und Selektivität als andere Edelmetalle und Übergangsmetalle besitzt [12]. Kugai et al. [13] fanden bei ihren Untersuchungen heraus, dass Nickel zur Verbesserung der Rhodium Dispersion führte, wodurch die Aktivität des Katalysators verstärkt wurde. Cai et al. [11] verwendeten als Washcoat Cerdioxid und als Kraftstoff Ethanol. Die Oberflächenmessungen ergaben für den Washcoat  $\text{CeO}_2$  und den  $\text{Rh/CeO}_2$  Katalysator die Werte  $158 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$  und  $146 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ .

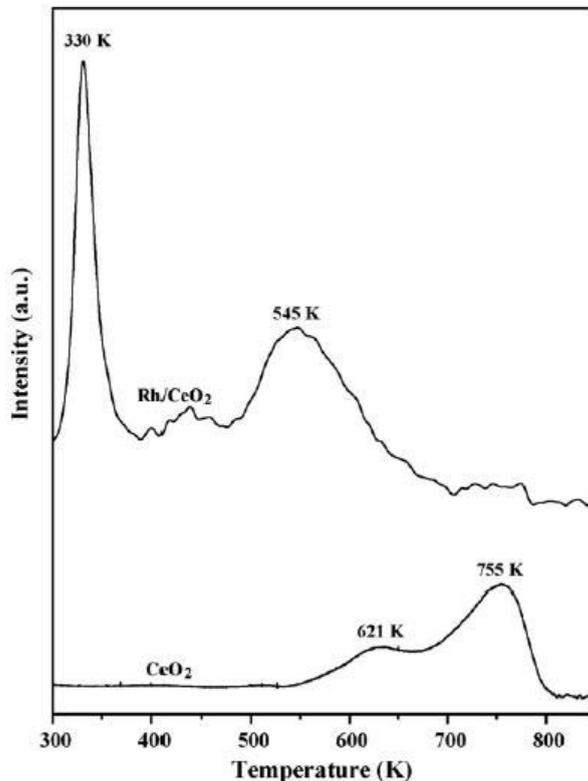


Abbildung 10: Temperaturprogrammierte Reduktion des  $\text{CeO}_2$  Washcoats und des Rhodium Katalysators auf  $\text{CeO}_2$  mit Wasserstoff [11]

Experimente zur Temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) von  $\text{CeO}_2$  und  $\text{Rh/CeO}_2$  ergaben folgende Ergebnisse. Die verbrauchte Menge an Wasserstoff unter dem ersten Peak bei 330 K für den Katalysator  $\text{Rh/CeO}_2$  betrug  $575 \mu\text{mol/g}$ . Dabei handelte es sich um eine viel größere Menge, als für die Reduktion von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  zum  $\text{Rh}$  benötigt wird. Der zweite Peak bei 545 K entspricht  $789 \mu\text{mol/g}$  Wasserstoff. Beide Peaks werden mit der Reduktion des Washcoats erklärt.

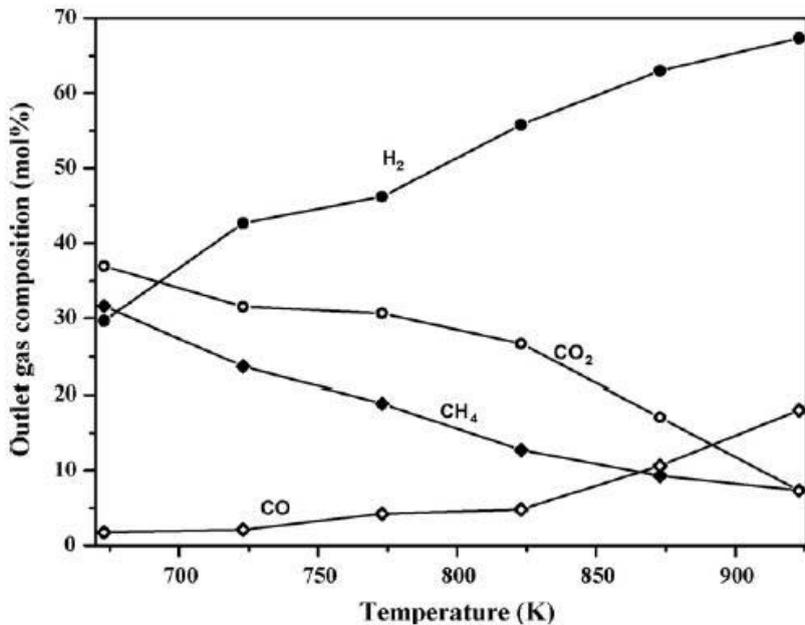


Abbildung 11: Temperaturabhängigkeit von verschiedenen Reaktionen bei der autothermen Reformierung (ATR) von Ethanol über einem  $\text{Rh/CeO}_2$  Katalysator [11]

Abbildung 11 zeigt die Temperaturabhängigkeit von verschiedenen Reaktionen bei der autothermen Reformierung (ATR) von Ethanol über einem  $\text{Rh/CeO}_2$  Katalysator. Die Wasserstoffkonzentration stieg kontinuierlich mit steigender Temperatur an. Dabei nahm die Konzentration an Kohlenstoffdioxid und Methan ab. Betrachtet man die Konzentration des Kohlenstoffmonoxids im Temperaturbereich von 673-823 K, erkennt man einen leichten Anstieg. Dies wird mit der Wassergas-Shift-Reaktion erklärt, in der das Kohlenstoffmonoxid in Kohlenstoffdioxid umgewandelt wird. Darauf folgt über der Temperatur von 823 K allerdings ein schneller Anstieg der Kohlenstoffmonoxid-Konzentration und ein Abfall der Methan-Konzentration, der sich so erklären lässt, dass die Dampfreformierung (SR) und die

reverse Wassergas-Shift-Reaktion entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht ableiten.

Weiterhin zeigte der Katalysator in dieser Untersuchung eine konstante Aktivität und Selektivität während der 70 h im Temperaturbereich von 823-923 K. In diesem Zustand fand keine Deaktivierung statt. Durch die Strukturanalyse des Katalysators ließ sich klären, dass eindeutig  $\text{CeO}_2$  ein Sintern der Rhodiumpartikel (1-3 nm) verhindert. Ein weiterer Grund, warum keine Deaktivierung stattfand, ist die Größe der vorhandenen Katalysatoroberfläche. Durch das homogen verteilte  $\text{CeO}_2$ , das am Verbrauch des Wasserstoffs beteiligt war, wurde der Abbrand der kohlenstoffhaltigen Ablagerung beschleunigt.

Liguras et al. [12] untersuchten die Wasserstoffproduktion für Brennstoffzellen mit der Dampfreformierung von Ethanol auf Edelmetallkatalysatoren. Die zur Dampfreformierung eingesetzten Katalysatoren waren Rhodium, Ruthenium, Platin und Palladium in einem Temperaturbereich von 600-850 °C. Als Washcoat wurde hauptsächlich Aluminiumoxid verwendet. Nur Ruthenium wurde mit den Washcoats Magnesiumoxid und Titandioxid untersucht. Aus der folgenden Tabelle 3 geht hervor, dass mit unterschiedlichen Edelmetallmengen von 0,5-5,0 Gew.-% gearbeitet wurde. Experimente zur Chemisorption von Wasserstoff auf den verschiedenen Katalysatoren (vergl. Tabelle 3) zeigen, dass vor allem mit Aluminiumdioxid als Träger hohe Dispersionen von bis zu 98% erreicht werden.

Tabelle 3: Messergebnisse für die Chemisorption von Wasserstoff [12]

Catalyst	Metal loading [wt. %]	Hydrogen uptake [cm <sup>3</sup> /g]	Dispersion [H/M ratio]	Mean crystallite size (nm)
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	0,562	0,98	1,1
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	0,418	0,39	2,5
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	0,337	0,62	1,8
	1,0	0,491	0,45	2,4
	2,0	1,087	0,50	2,2
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	0,158	0,14	6,8
	3,0	0,739	0,22	4,4
	5,0	1,190	0,21	4,7
Ru/TiO <sub>2</sub>	5,0	0,382	0,07	14,5
Ru/MgO	5,0	0,120	0,02	46,4

Die Oberflächen der Washcoats wurden nach der BET-Methode gemessen. Für  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgO ergaben sich  $83 \frac{m^2}{g}$  und  $21 \frac{m^2}{g}$ . Die Oberfläche des TiO<sub>2</sub> verkleinerte sich von  $50 \frac{m^2}{g}$  auf  $8 \frac{m^2}{g}$ , da es durch Kalzinieren an der Luft bei 700 °C in die Rutil Struktur überging.

Aus den Messergebnissen bezüglich der katalytischen Aktivität lässt sich ableiten, dass der Rhodium Katalysator bei 0,5 Gew.-% am aktivsten und selektivsten für Wasserstoff war. Durch die Steigerung des Massenanteils an Rhodium und Ruthenium auf 5,0 Gew.-% kam es beim Ruthenium zu einer starken und beim Rhodium zu einer leichten Verbesserung.

Gutierrez et al. [14] untersuchten die autotherme Reformierung von Ethanol auf Edelmetallkatalysatoren. Als Katalysatoren wurden dazu Rhodium und Platin mit 0,5 Gew.-% monometallisch und mit jeweils 0,25 Gew.-% eingesetzt. Deren Betriebseigenschaften sollten mit denen eines kommerziellen Nickelkatalysators verglichen werden. Als Washcoat wurde für die Edelmetalle weiterhin Zirkoniumdioxid und für das Übergangsmetall Aluminiumdioxid verwendet. In den Experimenten stellte sich heraus, dass der Rhodium-

Katalysator bei einer Temperatur über 700 °C die höchste Aktivität für die Wasserstoffproduktion hatte. Ebenfalls wurde durch die Wechselwirkung zwischen den beiden Edelmetallen im bimetallischen Katalysator die Stabilität verstärkt. Die Kohlenstoffablagerung auf den Edelmetallen war im Vergleich zum kommerziellen Nickelkatalysator niedriger, was zu einer längeren Aktivität der Katalysatoren führte.

Cai et al. [15] untersuchten die Erzeugung von Wasserstoff bei der autotherme Reformierung (ATR) von Ethanol an einem Iridium-Katalysator. Es wurden 2,0 Gew.-% Iridium als Katalysator und Cerdioxid als Washcoat verwendet. Mit der BET-Technik wurden für den Washcoat und den Iridium-Katalysator mit Washcoat die Oberflächen  $158 \frac{m^2}{g}$  und  $153 \frac{m^2}{g}$  gemessen. Im folgenden Diagramm wurden die Peaks bei der temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) des Washcoats  $CeO_2$  und des vollständigen Iridium Katalysators  $Ir/CeO_2$  aufgetragen.

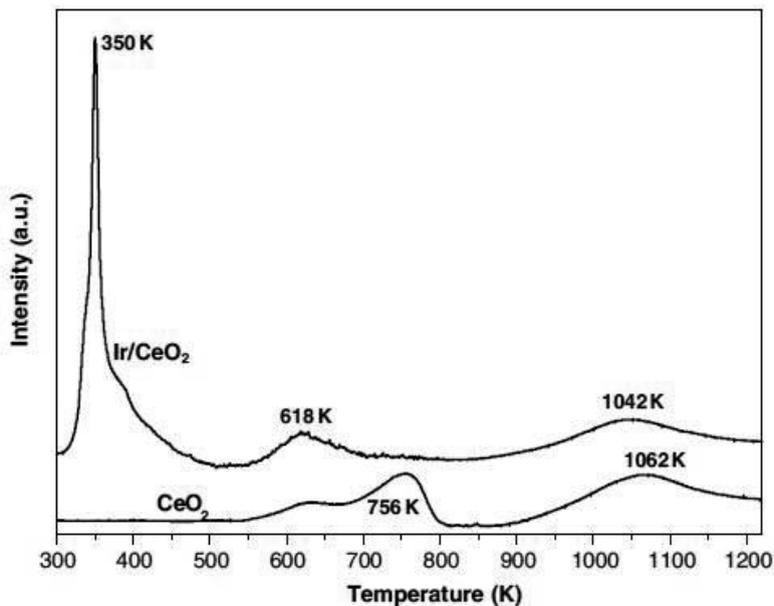


Abbildung 12: Temperaturprogrammierte Reduktion  $Ir/CeO_2$  und  $CeO_2$  [15]

Der Peak des Ir/CeO<sub>2</sub>-Katalysators bei 350 K deckt eine Wasserstoffmenge von 993 μmol/g ab. Es wurde damit eine viel größere Menge an Wasserstoff verbraucht, als für die Reduktion des IrO<sub>2</sub> zum Ir nötig ist (218 μmol/g). Der restliche Wasserstoff (775 μmol/g) wurde deshalb für die Reduktion der Oberfläche des Washcoates CeO<sub>2</sub> zu CeO<sub>1,87</sub> verwendet. In diesem Fall kann es möglich sein, dass der Wasserstoff vom Metall zum Washcoat überspringt und diesen bei einer niedrigeren Temperatur reduziert.

Die folgenden zwei Diagramme in Abbildung 13 aus Cai et al. [15] stellen das Reaktionsverhalten von Ethanol bei der autothermen Reformierung auf dem Ir/CeO<sub>2</sub>-Katalysator in einem Temperaturbereich zwischen 573-973 K dar.

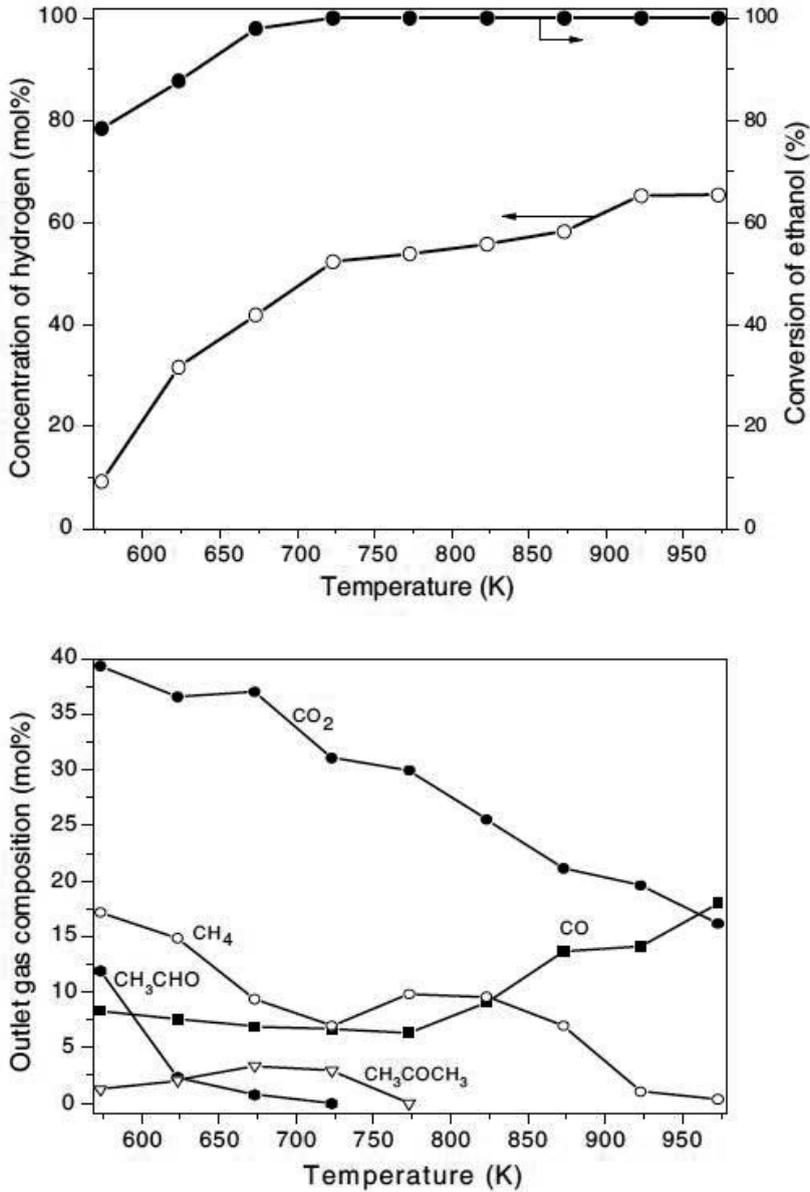


Abbildung 13: Temperaturabhängigkeit der autothermen Reformierung (ATR) von Ethanol über einem Ir/CeO<sub>2</sub> Katalysator [15]

Zu Beginn wurde durch die Dehydrierung von Ethanol Acetaldehyd gebildet. Die bei 573 K vorhandenen 12 Mol % Ethanol wurden bei einer Temperaturerhöhung bis zu 723 K aufgebraucht. Weiterhin bildete sich durch die Kondensation von Acetaldehyd bei 573 K

zirka 2 Mol % Aceton, die bei 673 K auf ein Maximum von 3 Mol % anstiegen, aber bei 773 K wieder abgebaut wurden. Beim Abbau von Ethanol konnte beobachtet werden, dass sich bei 573 K ca. 18 Mol % Methan bildeten. Bei einer Temperatur von 573 K bildeten sich 8 Mol % Kohlenstoffmonoxid mit ansteigender Temperatur bis auf 773 K sank der Anteil auf 7 Mol %. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 973 K stieg der Anteil an Kohlenstoffmonoxid auf 20 Mol %. Der Gasstrom bestand bei 773 K aus 10 Mol % Methan, 26 Mol % Kohlenstoffdioxid, 57 Mol % Wasserstoff und 7 Mol % Kohlenstoffmonoxid. Die bei 573 K vorhandenen 18 Mol % Methan sanken kontinuierlich auf 8 Mol % bei Erhöhung der Temperatur bis auf 723 K, stiegen bei weiterer Erhöhung auf 10 Mol % und wurden bei 973 K vollständig in Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid umgewandelt. Der Kohlenstoffdioxidanteil lag bei 573 K bei 39 Mol % und sank kontinuierlich mit steigender Temperatur. Bei der maximalen Temperatur von 973 K lag der Kohlenstoffdioxidanteil bei 15 Mol %.

In dieser Untersuchung wurde geklärt, dass eine hohe Dispersion von Iridium auf dem Washcoat Cerdioxid den Katalysator vor dem Sintern und Kohlenstoffablagerungen besser schützt. Der Grund ist die gute Aufnahme- und Abgabefähigkeit für Sauerstoff von Cerdioxid. Dadurch wird der Abbrand der kohlenstoffhaltigen Ablagerung beschleunigt.

Ayabe et al. [16] untersuchten die autotherme Reformierung (ATR) von Methan und Propan mit unterschiedlichen Metallkatalysatoren. Als Katalysator wurden 2 Gew.-% Rhodium, Palladium, Nickel, Platin und Kobalt, sowie 10 Gew.-% Nickel verwendet. Der Washcoat  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wurde für alle Metallkatalysatoren eingesetzt, für zwei weitere Nickelkatalysatoren mit 10 Gew.-% wurden  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  als Washcoat benutzt. Die Aktivität der Katalysatoren bei der autothermen Reformierung von Methan ließ sich wie folgt aufstellen:  $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Ni} > \text{Pt} > \text{Co}$ . Daraus wurde erkannt, dass Rhodium mit 2 Gew.-% die höchste Aktivität mit dem Washcoat  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  besitzt. Beim Vergleich des Rhodium-Katalysators zum Nickelkatalysator mit 10 Gew.-% auf dem gleichen Washcoat stellte sich heraus, dass die Aktivität des Nickelkatalysators höher war.

Die Aktivität des Rhodium-Katalysators mit 2 Gew.-% Rh war niedriger als die des Nickelkatalysators mit 10 % Ni bei Verwendung des gleichen Washcoats. Die Aktivität der Katalysatoren wird in der Abbildung 14 bei der autothermen Reformierung von Methan bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt.

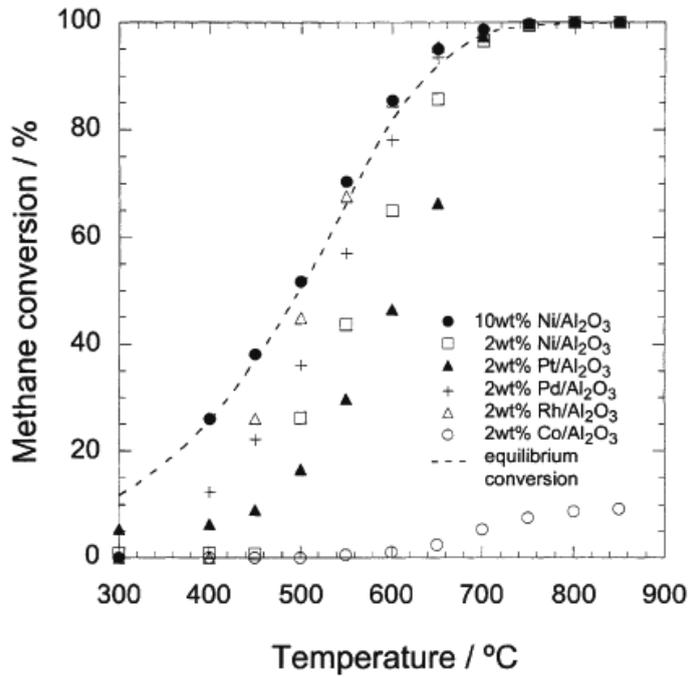


Abbildung 14: Aktivität der Katalysatoren bei der ATR von Methan [16]

Eine weitere Untersuchung wurde durchgeführt, um den Einfluss unterschiedlicher Washcoats bei Beladung mit 10 Gew.-% Nickel zu klären.

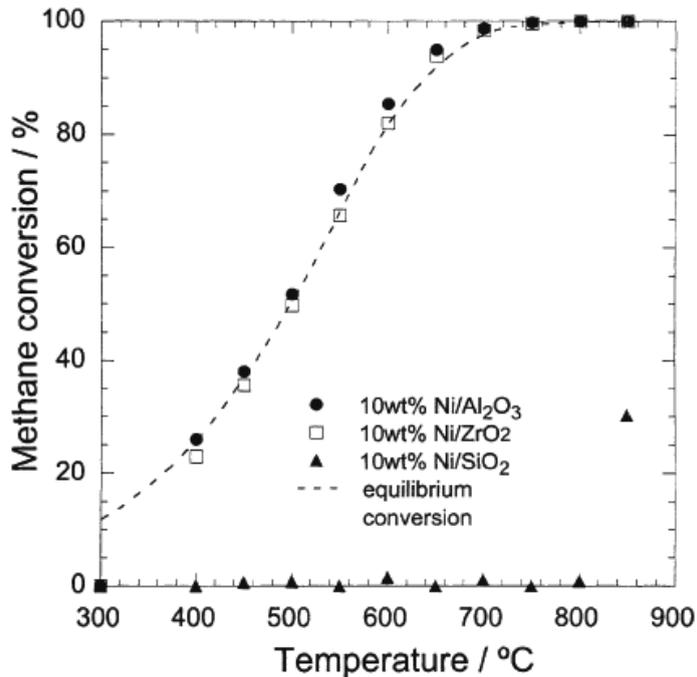


Abbildung 15: Aktivität des Nickelkatalysators auf verschiedenen Washcoats bei der ATR von Methan [16]

In der Abbildung 15 wurde der Methanumsatz des Nickelkatalysators mit 10 Gew.-% auf drei verschiedenen Washcoats als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Aktivität des Ni/ZrO<sub>2</sub> war annähernd gleich der des Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Im Gegensatz dazu war die Aktivität des Ni/SiO<sub>2</sub> bedeutend niedriger als die der zwei anderen Katalysatoren. Die niedrige Aktivität wurde der Nickeloxidablösung von der Siliziumoxidmatrix während der Präparation zugeschrieben.

Ebenfalls wurde die Kohlenstoffablagerung der beiden eingesetzten Kraftstoffvarianten (CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) miteinander verglichen. Bei der autothermen Reformierung von Methan lagerte sich nur eine geringe Menge Kohlenstoff ab. Bei Verwendung von Propan dagegen lagerte sich mehr Kohlenstoff ab. Die Zufuhr der Dampfphase unterdrückte die Menge des gebildeten Kohlenstoffes.

Shamsi et al. [17] untersuchten die Ablagerung von Kohlenstoff auf einem Platinkatalysator mit 0,61 Gew.-% mit einem Aluminiumoxid-Washcoat. Dazu wurden drei verschiedene flüssige Kraftstoffe in drei Reformierungsarten eingesetzt. Die folgenden Reformierungen wurden durchgeführt: die autotherme Reformierung (ATR), die Dampfreformierung (steam

reforming = SR) und die partielle Oxidation (POX). Als Kraftstoffe wurden Tetradekan, Decalin/Naphthalin, 1-Methylnaphthalin verwendet. Die temperaturprogrammierte Oxidation konnte klären, dass die größte Menge an Kohlenstoff bei der partiellen Oxidation und der Dampfreformierung entstand. Von der Seite der Kraftstoffe betrachtet, wurde aus 1-Methylnaphthalin die größte Menge an Kohlenstoff erzeugt. Der Kohlenstoff wurde auf dem Metall und dem Washcoat abgelagert. Dabei wurde der Kohlenstoff auf dem Metall einfacher mit der temperaturprogrammierten Oxidation oxidiert.

Harada et al. [18] untersuchten die Erzeugung von Wasserstoff bei der autothermen Reformierung (ATR) von Kerosin mit einem Rhodium-Katalysator, der durch einen komplexen Magnesiumaluminat Washcoat unterstützt wurde. Der Katalysator wurde, wie in der folgenden Abbildung modellmäßig dargestellt, aufgebaut. Es wurden 2,0 Gew.-% Rhodium mittels Imprägnierung selektiv auf die Oberfläche des kugelförmigen Trägers als katalytisch aktive Schicht aufgebracht. Dabei füllten sich die Poren des Trägers. Dies wurde durch Elektronenstrahlmikroanalyse nachgewiesen.

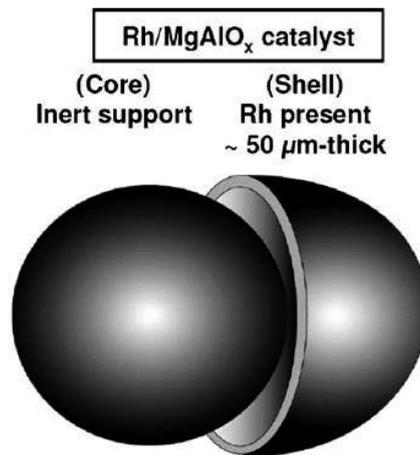


Abbildung 16: Aufbau des Rh/MgO<sub>x</sub>-Katalysators mit einem Kern aus Magnesiumaluminat (Washcoat) und einer Schale, die den Rhodium-Katalysator trägt [18]

Die Hohlkugeln wurden wie in [19] beschrieben mit einem Opfertemplat aus Polystyrol (PS)-Partikeln hergestellt. Die Partikel wurden im ersten Schritt mit einem Polyelektrolyten beschichtet, um im zweiten Schritt eine Schicht von Silika-Partikel mit gewünschter Schichtdicke aufzubringen (Layer-by-Layer deposition). Im dritten Schritt wurden die organischen Template durch Calcinieren zerstört, das Ergebnis war dann eine Hohlkugel.

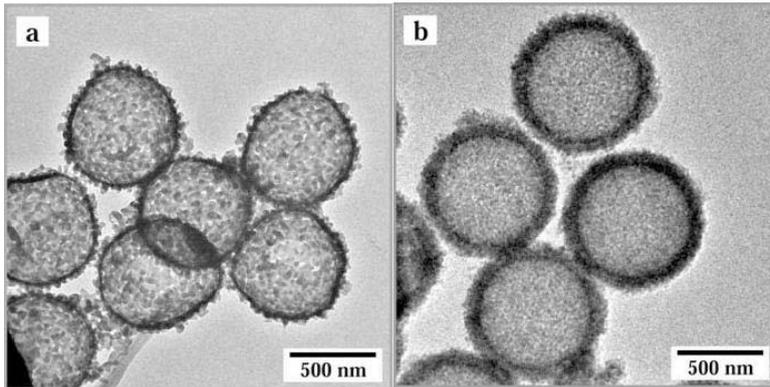


Abbildung 17: TEM-Aufnahme von Silica-Hohlkugeln mit einer (a) bzw. drei Silica (b)-Schichten [19]

Im folgenden Abschnitt wird ein weiteres Beispiel als Core-Shell-Nanopartikel mit mehreren Aufnahmen bei der Synthese gezeigt.

Die Abbildung 18 zeigt REM-Aufnahmen eines Magnetit-Partikels vor und nach der Beschichtung und zuletzt eine TEM-Aufnahme des Magnetit-Partikels mit Katalysator beschichtet.

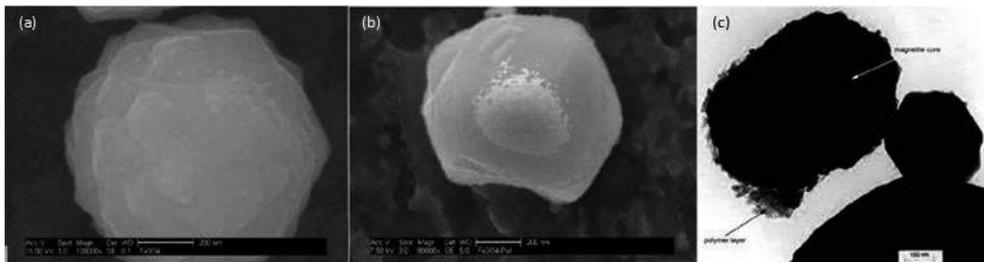


Abbildung 18: REM-Aufnahme eines synthetisierten (a), eines beschichteten (b) und TEM-Aufnahme eines beschichteten Magnetit-Partikels (c) [20]

Die erste REM-Aufnahme zeigt das Ergebnis des ersten Arbeitsschritts, einen synthetisierten Magnetit-Partikel, der einem sphärischen Partikel nahe kommt. Es ist gut zu erkennen, dass die Oberfläche eine hohe Rauigkeit besitzt. Mit der zweiten REM-Aufnahme wird das Ergebnis des zweiten Schritts gezeigt. Hier ist zu erkennen, dass der Magnetit-Partikel nur teilweise mit dem Polymer auf der Stirnseite beschichtet zu sein scheint. Die TEM-Aufnahme zeigt einen Partikel im oberen Bereich, der einen kontrastärmeren Schleier aufweist. Dieser liegt um den kontrastreicheren Magnetit-Partikel, was wiederum auf die vollständige Beschichtung deutet [20].

Es wurden Stabilitätstests mit den präparierten Katalysatoren durchgeführt, mit dem Fokus auf kleinen Anteilen an  $C_2$ - $C_3$  Kohlenwasserstoffen. Diese Konzentrationen spiegeln die katalytische Aktivität und Stabilität wieder, wobei eine kleine Menge an  $C_2$ - $C_3$  Olefinen einer hohen Aktivität des Katalysators entspricht. Der Reaktor wurde entwickelt um Temperatur- und Konzentrationsprofile innerhalb des Reaktors (Innendurchmesser 21,0 mm) und dem Katalysatorbett (Länge 100 mm) zu messen. Bei der autothermen Reformierung (ATR) läuft auf dem äußeren Teil des Katalysators die partielle Oxidation exotherm ab, während die endotherme Dampfreformierung im inneren Teil abläuft. Die maximale Temperatur erreichte  $\sim 1200$  K. Sie sank auf  $\sim 1020$  K am Ausgang des Katalysators. Unter den untersuchten Katalysatoren zeigte der in Luft bei 1223 K behandelte Katalysator die besten Betriebseigenschaften für die autotherme Reformierung von Kerosin. Die Wasserstoffkonzentration erreichte 60 % im Reformat. Die Konzentration an Ethen war in diesem Fall geringer als 0,03 Vol.-%.

Mayne et al. [21] erforschten, in welchem Umfang die Partikelgröße von Nickel die Schwefeltoleranz eines durch  $CeO_2$  und  $ZrO_2$  geträgerten Nickelkatalysators während der autothermen Reformierung von Isooktan beeinflusst. Es wurden verschiedene Nickelkatalysatoren mit 0,7, 3,0, 5,0 und 10,0 Gew.-% Ni eingesetzt. Dazu wurde der Washcoat  $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$  als Träger verwendet. Die verwendete Oberfläche der Nickelpartikel war bei allen Versuchen identisch. Bei großen Partikeln wurde also eine geringere Anzahl verwendet, während bei kleineren Partikeln eine höhere Anzahl an Partikeln eingesetzt wurde.

Tabelle 4: Messungsergebnisse der Partikelgrößen [21]

Ni loading [wt%]	Initial $S_A$ [ $m^2/g$ ]	Age	Age	Final $S_A$ [ $m^2/g$ ]	H <sub>2</sub>	XRD	XRD	STEM/EDS $d_p$ (nm)
		time (h)	temperature (°C)		chemisorption $d_p$ (nm)	Ni [111] $d_p$ (nm)	Ni (200) $d_p$ (nm)	
0,7	0,29	N/A	N/A	0,29	16,1	N/A	N/A	N/A
3	0,94	4	700	0,33	62,1	20,1	N/A	18,9
5	1,15	5	800	0,26	137,7	38,7	22,7	26,7
10	1,49	8	830	0,33	204,5	62,4	45,1	51,3

Damit sollte sichergestellt werden, dass nur die Partikelgröße und nicht die Gesamtmasse des Nickels Einfluss auf die Reaktion nehmen kann. So sollte die Größe der Partikel und nicht die Anzahl der Partikel untersucht werden. Es wurde gefunden, dass sich entgegen der Erwartung, dass kleinere Partikelgrößen aktiver sein würden, unter schwefelfreien Bedingungen der Umsatz an Iso-Oktan und die Produktion von Synthesegas bei steigender Nickelpartikelgröße erhöhte. Allerdings zeigten sich große Nickelpartikel anfälliger für eine Schwefelvergiftung. Die schlechte Aktivität kleiner Nickelpartikel bei der autothermen Reformierung wurde entweder auf das Fehlen einer ausreichend großen Ansammlung von Nickeloberflächen oder auf ihre stärkere Neigung Nickeloxid unter Reaktionsbedingungen zu bilden zurückgeführt. Die Studie legte nahe, dass unter typischen Bedingungen der autothermen Reformierung sehr feinverteilte Nickelkatalysatoren nicht zu einer erhöhten Schwefeltoleranz führen.

Miró et al. [22] untersuchten den Abbrand von Dieselruß auf Kobaltkatalysatoren mit 12 Gew.-% Co, die mit 4,5 Gew.-% Kalium auf dem Washcoat dotiert worden waren. Zwei vorherige Versuche von Querini et al. [23, 24] zeigten, dass Kobaltkatalysatoren mit 12 Gew.-% Co mit Kalium Dotierungen von 1,5, 4,5 und 7,5 Gew.-% bei 400 °C bei der Verbrennung von Dieselruß aktiv waren. Darunter war die Zusammensetzung mit 4,5 Gew.-% Kalium diejenige, die bei der niedrigsten Temperatur (378 °C) Dieselruß verbrannte. Miro et al. verwendeten daher die 4,5 Gew.-% Kalium als Dotierung des Washcoats. Das Ziel

dieser Arbeit war es, die Steigerung der Aktivität der mit Kalium unterstützten Kobaltkatalysatoren durch verschiedene Washcoats zu untersuchen. Dabei wurden Cerdioxid  $\text{CeO}_2$  und Magnesiumoxid  $\text{MgO}$  bei der Verbrennung von Dieselruß auf dem Kobaltkatalysator miteinander verglichen. Es wurde festgestellt, dass diese Reaktion auf beiden Washcoats in einer Redoxreaktion abläuft. Auf Magnesiumoxid unterstützten Katalysatoren war  $\text{CoO}_x$  verantwortlich für die Versorgung mit Sauerstoff in der Redoxreaktion. Kalium hat verschiedene Aufgaben im Katalysatorsystem:

1. Durch eine erhöhte Mobilität erhöht es die Kontaktfläche des Katalysatorrußes.
2. Es bewahrt die Reduzierbarkeit und die Dispersion von Kobalt durch die Verbesserung der Stabilität gegenüber Temperaturbehandlungen. Auf den  $\text{CeO}_2$  unterstützten Katalysatoren wurde die Aktivität des Kobaltkatalysators nicht maßgeblich durch das Kalium verbessert. Durch eine Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl.: x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) Analyse wurde festgestellt, dass die Verfügbarkeit von Sauerstoff auf der Oberfläche von  $\text{CeO}_2$  viel größer ist, als auf der von  $\text{MgO}$ .
3. Die Oxidation von Ruß wird durch die Bildung von Kaliumcarbonaten ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) als Zwischenstufe begünstigt. Miró et al. [22] weisen auf Analogien zu Barium ( $\text{BaCO}_3$ ) und Kalzium ( $\text{CaCO}_3$ ) bei der Kohlevergasung hin.

Die Anwesenheit von Stickstoffmonoxid  $\text{NO}$  in der Gasphase verbesserte durch die Eliminierung von Ruß die Aktivität eines Katalysators. Stickstoffmonoxid oxidierte zu Stickstoffdioxid  $\text{NO}_2$  auf einem Kobaltkatalysator, der durch Kalium dotiert war und Cerdioxid als Washcoat aufwies. Stickstoffdioxid ist ein stärker oxidierendes Molekül als Sauerstoff, hierdurch sinkt die Temperatur soweit, wie sie zur Rußverbrennung benötigt wird.

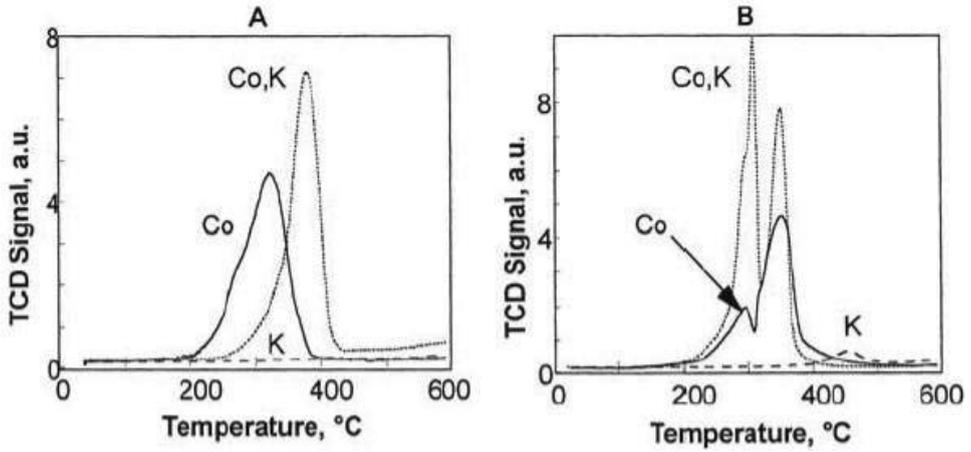


Abbildung 19: Temperaturprogrammierte Reduktion: (A) MgO unterstützte Katalysatoren; (B) CeO<sub>2</sub> unterstützte Katalysatoren

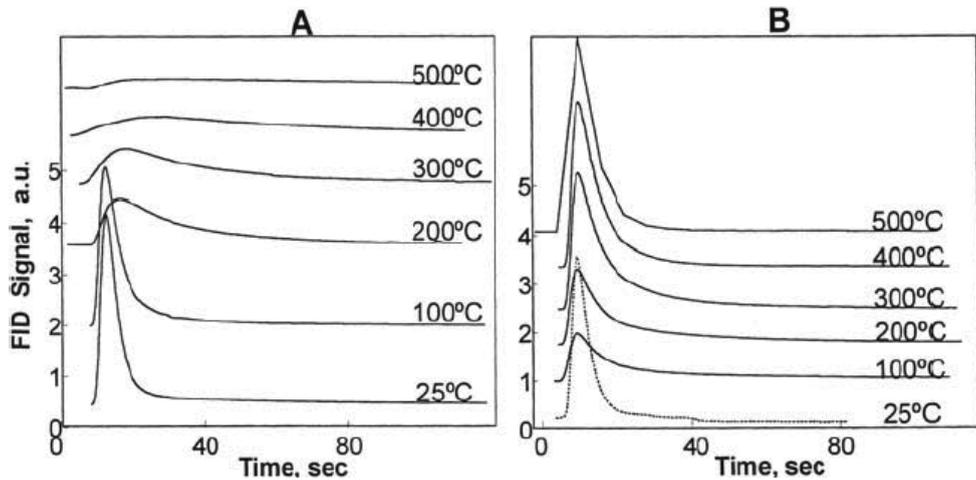


Abbildung 20: CO<sub>2</sub> Pulse bei unterschiedlichen Temperaturen auf den CeO<sub>2</sub> unterstützten Katalysatoren: (A) Kobalt mit Kalium; (B) Kobalt

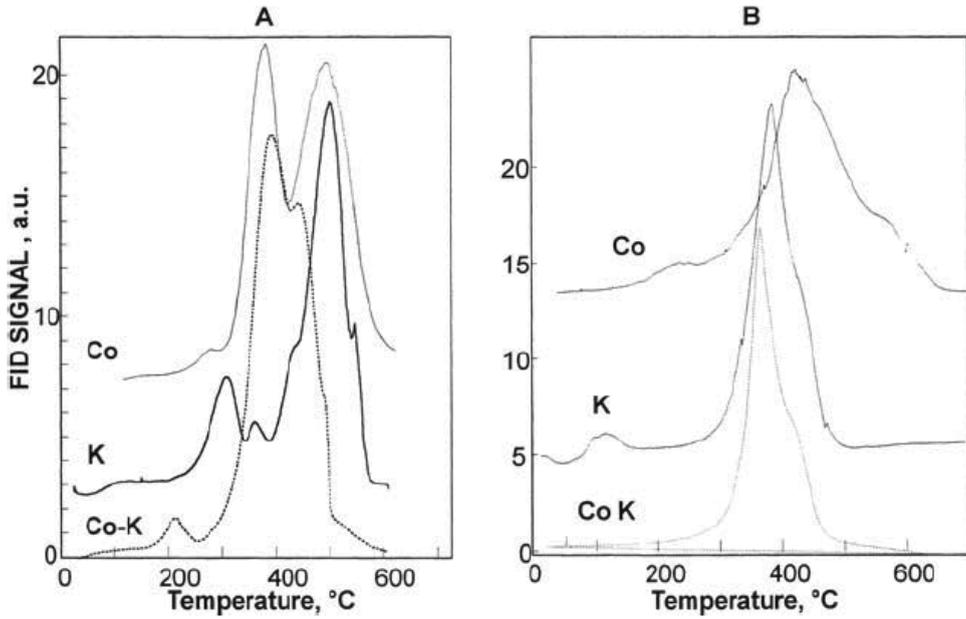
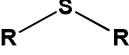
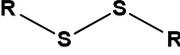
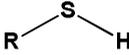
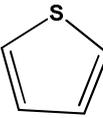
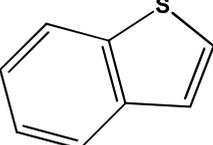
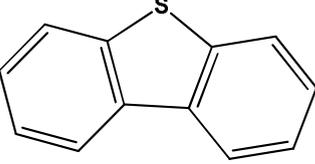


Abbildung 21: Temperaturprogrammierte Oxidierung (TPO): Profile für Katalysatoren mit Ruß: (A) MgO unterstützte Katalysatoren; (B) CeO<sub>2</sub> unterstützte Katalysatoren

Die Tabelle 5 soll in der weiteren Literaturübersicht verdeutlichen, welche Schwefelverbindungen zu einer Deaktivierung führen können.

Tabelle 5: Aliphatische und aromatische Schwefelverbindungen [25, 26]

Bezeichnung	Siede. (°C)	Strukturformel	Kraftstoffe
Sulfid	38		Benzin
Disulfid	110		Benzin
Thiol	84		Benzin, Kerosin
Thiophen	84		Benzin, Kerosin
Benzothiophen	220		Kerosin, Diesel
Dibenzothiophen	310		Diesel, Gasöl

Mayne et al. [27] untersuchten, wie stark Thiophen die Aktivität eines Nickelkatalysators beeinflussen kann. Die Reformierungsreaktion auf einem Katalysator kann durch Schwefelvergiftung deaktiviert werden, da der Schwefel Bindungen mit der aktiven Oberfläche des Katalysators eingeht. Als Katalysator wurden 10 Gew.-% Nickel auf dem Washcoat  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  verwendet, der durch seine höhere Aktivität empfindlicher als Edelmetalle reagiert. Um die Auswirkungen des Schwefels auf die Aktivität dieses Nickelkatalysators beobachten zu können, wurde dieser bei verschiedenen Reformierungsvarianten mit dem Kraftstoff Isooktan eingesetzt. Der Kraftstoff Isooktan wurde dabei einerseits schwefelfrei und andererseits mit niedriger Thiophen-Konzentration verwendet. Die Dampfreformierung (Steam Reformation = SR), die partielle Reformation (POX) und die autotherme Reformierung (ATR) wurden unter verschiedenen  $\text{O}_2/\text{C}$ - und

H<sub>2</sub>O/C-Verhältnissen durchgeführt. Aus einer Temperaturerhöhung des mit Schwefelatomen blockierten Nickelkatalysators ließ sich ableiten, dass verstärkt die endotherme Dampfreformierung gehemmt wurde. Schwefel hat also einen geringeren Einfluss auf die exotherme partielle Oxidation, es kam zu einer geringeren Deaktivierung. Für die Entschwefelung von Thiophen wurde Wasserstoff eingesetzt. Dadurch bildete sich gasförmiger Schwefelwasserstoff H<sub>2</sub>S, der als Abgas entfernt wurde. Die Entschwefelung konnte verbessert werden, indem die Wasserstoffkonzentration erhöht wurde.

Ferrandon et al. [28] untersuchten, in wie weit die Schwefeltoleranz des Katalysator Rh/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei der autothermen Reformierung (ATR) von Benzin durch die Temperatur, das Verhältnis aus Dampf zu Kohlenstoff und eine zusätzliche Dotierung mit Alkalimetallen beeinflusst wird. Als Kraftstoff wurde in allen Versuchen schwefelfreies Benzin mit einem Schwefelgehalt von (<1 ppm) und Benzin mit niedrigem Schwefelgehalt (34 ppm) eingesetzt. Es sollte mit den oben genannten drei Effekten getestet werden, wie viel Schwefel auf der aktiven Katalysatoroberfläche toleriert werden kann. Im ersten Versuch zeigte sich, dass die Schwefelvergiftung im autothermen Reformier (ATR) bei 700 °C deutlicher ausgeprägt war als bei 800 °C. In schwefelfreiem Zustand konnte die Aktivität bei 800 °C komplett und bei 700 °C auf zirka 50% wieder hergestellt werden. Durch einen Anstieg der Konzentration an Schwefel wurde das Sintern des Katalysators ausgelöst, wodurch dort die Temperatur stieg. Daraus lässt sich eine stärkere Hemmung bei der Dampfreformierung als bei der partiellen Oxidation (POX) ableiten. Die Schwefeltoleranz im Katalysator konnte einerseits durch den Anstieg des H<sub>2</sub>O:C Verhältnisses von 2,0 auf 3,0, und durch die Addition des Alkalimetalls Kalium zum Katalysator erhöht werden. In [29] wurde im Fall der Zugabe von Kalium die Verbrennung der Kohlenstoffablagerung auf dem Nickelkatalysator während der dampffreien Kohlenstoffdioxid-Reformierung verbessert. Die drei oben genannten Maßnahmen beschleunigten außerdem den Abbrand von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen und verhinderten damit die Deaktivierung des Katalysators [28]. Ob der Kaliumzusatz hier alterungsbeständig (ortsfest) war oder ausdampft wurde in der Literatur nicht erwähnt. Qi et al. [30] interpretierten, dass der Effekt starker Ätzungen und Korrosionen von K<sub>2</sub>O an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu Verlusten an Katalysator führt. In diesem Fall wurde Ruthenium eingesetzt.

Kaila et al. [31] untersuchten synthetisch hergestellten, kommerziellen Diesel mit einem niedrigen Schwefelanteil (S < 10 ppm) in der autothermen Reformierung (ATR). Dazu wurden 0,5 Gew.-% Rhodium und Platin und eine Legierung von Rhodium und Platin als Katalysatoren verwendet. Als Washcoat setzte man Zirkoniumdioxid ein. Die Ablagerung von Kohlenstoff erhöhte sich bei Einsatz des Platinkatalysators. Im Gegensatz dazu lagerte sich

weniger Kohlenstoff auf dem Rhodium-Katalysator ab und stattdessen wurde hier die stärkste Schwefelablagerung gefunden. Auf dem bimetallicen Rhodium-Platin Katalysator hingegen lagerte sich in Anwesenheit von Schwefelwasserstoff weniger Kohlenstoff ab. Der Schwefel blockierte die aktive Oberfläche des Katalysators. Durch eine Unterbrechung des Schwefelwasserstoffgasstroms konnte der Katalysator wieder reaktiviert werden.

Karatzas et al. [32] untersuchten einen monolithischen Cordierit-Träger mit 400 cpsi, dessen Oberfläche unterschiedlich mit einem Rhodium-Katalysator bedeckt wurde, für die autotherme Reformierung (ATR) von Diesel. Dabei bestand der Katalysator einerseits nur aus Rhodium mit 0,5, 1,0 und 3,0 Gew.-% und wurde durch Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder durch  $\text{Ce}_{10}\text{La}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$  geträgert. Nur in einem Fall einer Probe mit 3,0 Gew.-% Rhodium wurde als Träger auch  $\text{Ce}_{10}\text{La}_{5,0}/\text{Al}_2\text{O}_3$  eingesetzt. Andererseits wurden für die Trägermaterialien Aluminiumoxid und  $\text{Ce}_{10}\text{La}_{5,0}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Rhodium und Platin mit jeweils 1,0 Gew.-% als Katalysator verwendet. Der Einsatz der zwei unterschiedlichen Träger sollte bei den jeweiligen Katalysatoren klarstellen, ob die Aktivität beeinflusst wird. Durch die Dotierung mit Cer und Lanthan wurde der Katalysator aktiver. Im Labormaßstab wurden alle Katalysatoren mit einem Diesel getestet, der einen niedrigen Schwefelanteil besaß. Dabei stellte sich heraus, dass  $\text{Rh}_{1,0}\text{Pt}_{1,0}\text{-Ce}_{10}\text{La}_{5,0}/\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Rh}_{3,0}\text{-Ce}_{10}\text{La}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$  die aktivsten Katalysatoren mit der größten Wasserstoffproduktion waren. Beide Proben wurden nochmals auf einen Monolithen in getrennten eigenen Bereichen aufgetragen. Das Langzeitverhalten und die Stabilität der Katalysatoren wurden ebenfalls mit einem Reaktor größeren Maßstabs getestet. Als Kraftstoff wurden Diesel mit geringem Schwefelanteil und synthetischer Diesel eingesetzt. Die Messergebnisse der Chemisorption ergaben eine hohe Dispersion des Rhodiums, sie lag zwischen 38 % und 49 %. Es war also eine große Anzahl an Rhodium-Atomen auf dem Washcoat für die Reaktion zugänglich. Die temperaturprogrammierte Oxidation wurde im gealterten Zustand der Katalysatoren durchgeführt. Die Zugabe von Platin zum Rhodium-Katalysator erhöhte die Verkokung bzw. die Ablagerung von Kohlenstoff. Im Spektrum ist sehr gut zu sehen, dass die Intensität des Peaks gestiegen ist, nachdem das Platin dazu gegeben wurde. Die Dotierung mit Cer und Lanthan löste den entgegengesetzten Effekt aus.

Schwefel- und kohlenstoffhaltige Ablagerungen haben einen stärker negativen Einfluss auf Rhodium im Vergleich zu anderen Edelmetallen [31, 33, 34, S. 47]. Kaila et al. [31] stellten bei ihren Untersuchungen fest, dass sich zwischen den Edelmetallen Rhodium und Platin die Aktivität bei der autothermen Reformierung von Diesel steigerte. Platin allein kann bei dieser Reformierung schnell durch das Übersteigen der Temperatur von 450 °C zu sintern beginnen. Bei der Diesel-Reformierung liegt die benötigte Temperatur zwischen 700-900 °C [35]. Es werden also Metalle benötigt, die sich bei hohen Temperaturen stabil verhalten. Des

Weiteren müssen die Metalle dazu im Stande sein, Deaktivierungen wie z.B. die Vergiftung durch Schwefel oder die Ablagerung von Kohlenstoff, die beim Diesel typischerweise vorkommen, zu überstehen. Das Übergangsmetall Nickel ist im Vergleich zu den Edelmetallen auch sehr aktiv, wird aber z.B. durch die Ablagerung von Kohlenstoff schneller deaktiviert. Wirtschaftlich hat Nickel aber den Vorteil, dass es billiger ist [35].

Karatzas et al. [36] untersuchten die Verfahren Mikroemulsion und Trockenimprägnierung zur Fertigung von rhodiumbasierten Katalysatoren zur Dieselreformierung.

Bei der Mikroemulsion (ME) werden im ersten Schritt die Metallsalze gelöst und im zweiten Schritt zu Metallen reduziert. Durch die hohe Dispersion und die geringe Partikelgröße der Metalle wird in diesem Verfahren die Aktivität der Katalysatoren erhöht [37, S. 543].

Bei einer Trockenimprägnierung, auch Kapillarimprägnierung genannt (engl.: incipient wetness = IW), wird ein trockener Feststoff zur Imprägnierung eingesetzt. Die Kapillaraszension bewirkt ein schnelleres Füllen der Feststoffporen mit der Lösung der Aktivkomponenten. Bei einer senkrecht in Wasser getauchten Kapillare bildet sich eine konkave Oberfläche und das Wasser steigt in der Kapillare entgegen der Gravitationskraft an. Grund sind die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und die Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Feststoff. In diesem Vorgang verwendet man eine Flüssigkeitsmenge, die genau dem Porenvolumen entspricht. Das in den Poren vorhandene Gas wird nun durch die Flüssigkeit verdrängt. Falls die Pore nur einseitig offen ist kommt es zur Komprimierung, das Gas kann nur über die Flüssigkeit entweichen. Es handelt sich dabei um einen exothermen Vorgang [6, S. 18-19]. Der Vorgang zur Kapillarimprägnierung wird in Abbildung 22 gezeigt.

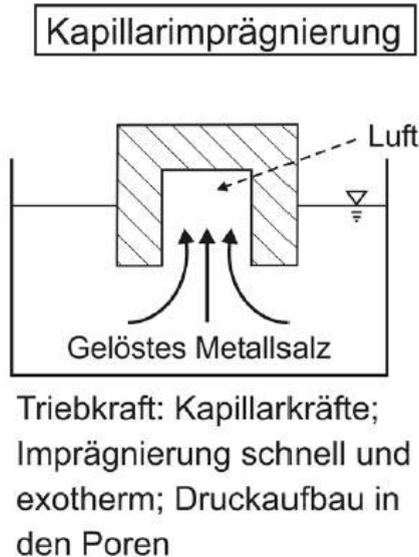


Abbildung 22: Kapillarimprägnierung eines porösen Feststoffes [6, S. 19]

Beide Verfahren wurden zur Herstellung der Rhodium-Katalysatoren eingesetzt, die von einem Monolithen aus 400 cpsi Cordierit getragen wurden. Die Katalysatoren wurden zur Wasserstoffherzeugung durch die autotherme Reformierung (ATR) von einem Diesel mit niedrigem Schwefelgehalt verwendet. Für die Versuche wurde zweimal die gleiche Charge an Katalysatorproben mit jeweils dem anderen Herstellungsverfahren produziert. Die Rhodium-Katalysatoren wurden mit 0,5 und 1,0 Gew.-% hergestellt und ein Rhodium-Platin-Gemisch mit jeweils 1,0/1,0 Gew.-%. Als Washcoat wurde für alle Katalysatoren Aluminiumoxid eingesetzt. Bei der Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) wurde erkannt, dass sich die Rh-Pt-Legierung homogen auf dem Washcoat verteilte. Weiterhin war zu erkennen, dass sich Platin auf der Oberfläche verteilen ließ. Die Rh-Pt-Katalysatoren erzeugten mehr Ethylen, was ein Anzeichen für eine höhere Menge an Kohlenstoffablagerungen auf der aktiven Oberfläche und dem Washcoat ist. Dieser Mechanismus zur Deaktivierung wurde mit der Temperaturprogrammierten Oxidation analysiert. Da diese Effekte bei der Charge, die mittels Mikroemulsion hergestellt wurde, geringer vorhanden waren, ließ sich ableiten, dass dort ein geringerer Anteil an Platin auf der Oberfläche vorhanden war. Kohlenstoff lagert sich auf Platin stärker ab als auf anderen Edelmetallen. Bei der Bestimmung der BET-Oberfläche wurde erkannt (Tabelle 6), dass die

aktive Oberfläche bei der Mikroemulsion (ME) mehr als doppelt so groß war wie bei der Trockenimprägnierung (IW).

Tabelle 6: Messungen der aktiven Oberflächen mit N<sub>2</sub>-Adsorption nach der BET-Methode [36]

Catayst[wt%]	Surface area[m <sup>2</sup> /g]
Rh <sub>0.5</sub> -IW	131
Rh <sub>1.0</sub> -IW	134
Rh <sub>1.0</sub> Pt <sub>1.0</sub> -IW	132
Rh <sub>0.5</sub> -ME	285
Rh <sub>1.0</sub> -ME	268
Rh <sub>1.0</sub> Pt <sub>1.0</sub> -ME	277

Der Größenunterschied kann mit dem vorgeformten Teilchen in der Mizelle (Grenzflächenaktive Substanzen Hydrophile Köpfe/hydrophobe Schwänze) beim Verfahren der Mikroemulsion begründet werden. Die Oberfläche des Teilchens verändert sich kaum im Gegensatz zur Trockenimprägnierung (IW). Im Wasserfilm, der sich auf der Oberfläche ablagert, wird das Teilchen erst während der Flüssigkeitsverdampfung geformt. Der Verfahrensweg der Trockenimprägnierung ist zwar einfacher, aber es bildet sich eine viel kleinere Oberfläche.

Karatzas et al. [38] untersuchten eine Rhodium-Platin-Legierung mit unterschiedlichen Washcoats bei der autothermen Reformierung (ATR) von Diesel mit niedrigem Schwefelgehalt. Für die zwei Edelmetalle der Legierung wurden jeweils 1,0 Gew.-% verwendet. Als Washcoat wurden Aluminiumoxid, Cerdioxid mit Zirconiumoxid, Siliciumoxid und Titanoxid eingesetzt. In weiteren Versuchen wurden bei Messungen Magnesiumoxid, Yttriumoxid, Lanthandioxid, Cerdioxid und Zirconiumoxid als Dotierung getestet. Der Monolith bestand aus 400 cpsi Cordierit.

Tabelle 7 zeigt, wie die Dotierungen eingesetzt wurden. Die Katalysatorsysteme werden einerseits unter Sample ID ohne und mit Dotierungen gezeigt und andererseits wird unter wt. % die genaue Zusammensetzung der Katalysatoren ohne und mit Dotierungen aufgelistet.

Tabelle 7: Zusammensetzung von Katalysator, Washcoat und Dotierung [38]

Sample ID	Catalyst composition <sup>3</sup> (wt%)
	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
RhPt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh(1.0)Pt(1.0)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
RhPt-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh(1.0)Pt(1.0)La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> <sup>b</sup>
RhPt/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Rh(1.0)Pt(1.0)/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>
RhPt-MgO-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Rh(1.0)Pt(1.0)MgO(4.0)Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5.0)/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>
	SiO <sub>2</sub>
RhPt/SiO <sub>2</sub>	Rh(1.0)Pt(1.0)/SiO <sub>2</sub>
RhPt-CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	Rh(1.0)Pt(1.0)CeO <sub>2</sub> (5.0)ZrO <sub>2</sub> (5.0)/SiO <sub>2</sub>
	TiO <sub>2</sub>
RhPt/TiO <sub>2</sub>	Rh(1.0)Pt(1.0)/TiO <sub>2</sub>
RhPt-MgO/TiO <sub>2</sub>	Rh(1.0)Pt(1.0)MgO(5.0)/TiO <sub>2</sub>

Bei den Katalysatoren ohne Dotierung ließ sich feststellen, dass der Katalysator RhPt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> der aktivste bei der autothermen Reformierung von Diesel mit niedrigem Schwefelgehalt war. Der Diesel wurde zu ~ 98 % umgesetzt, die höchste Wasserstoffkonzentration ergab sich mit ~ 40 Vol.-% und die niedrigste Ethylenkonzentration mit ~ 1000 ppm. Für die Katalysatoren ergab sich die folgende Aktivitätsrangfolge bei der autothermen Reformierung: RhPt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> > RhPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > RhPt/TiO<sub>2</sub> > RhPt/SiO<sub>2</sub>. Die Dotierungen wirkten sich nur geringfügig negativ auf die Katalysatoren aus, ausgenommen der mit Lanthanoxid unterstützte Washcoat Aluminiumoxid. In diesem Fall wurden die Umsätze an Diesel und die Wasserstoffproduktion erhöht. Gleichzeitig sank die Konzentration von Ethylen auf weniger als die Hälfte der ursprünglich vorhandenen 3700 ppm durch die Zugabe an Lanthanoxid. Der Grund für die höchste Aktivität lässt sich nicht durch die Oberflächengröße klären, da RhPt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> eine Fläche von nur ~ 64 m<sup>2</sup>/g aufweist im Vergleich zu RhPt/SiO<sub>2</sub> ~ 137-185 m<sup>2</sup>/g. Durch die Transmissions-Elektronen-Mikroskopie wurde erkannt, dass Rh<sub>n</sub>O<sub>x</sub>, Pt und Rh sehr gut auf dem Washcoat CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> dispergierten. Dabei verteilte sich Rhodium auf der gesamten Oberfläche, wobei Pt sich hauptsächlich auf dem Ceroxid in Form von Pt-O-Ce Bindungen verteilte. Die hohe Aktivität wurde der hohen Reduzierbarkeit des Rh<sub>n</sub>O<sub>x</sub> und der großen Dispersion von Rh und Pt auf der CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Oberfläche zugeschrieben.

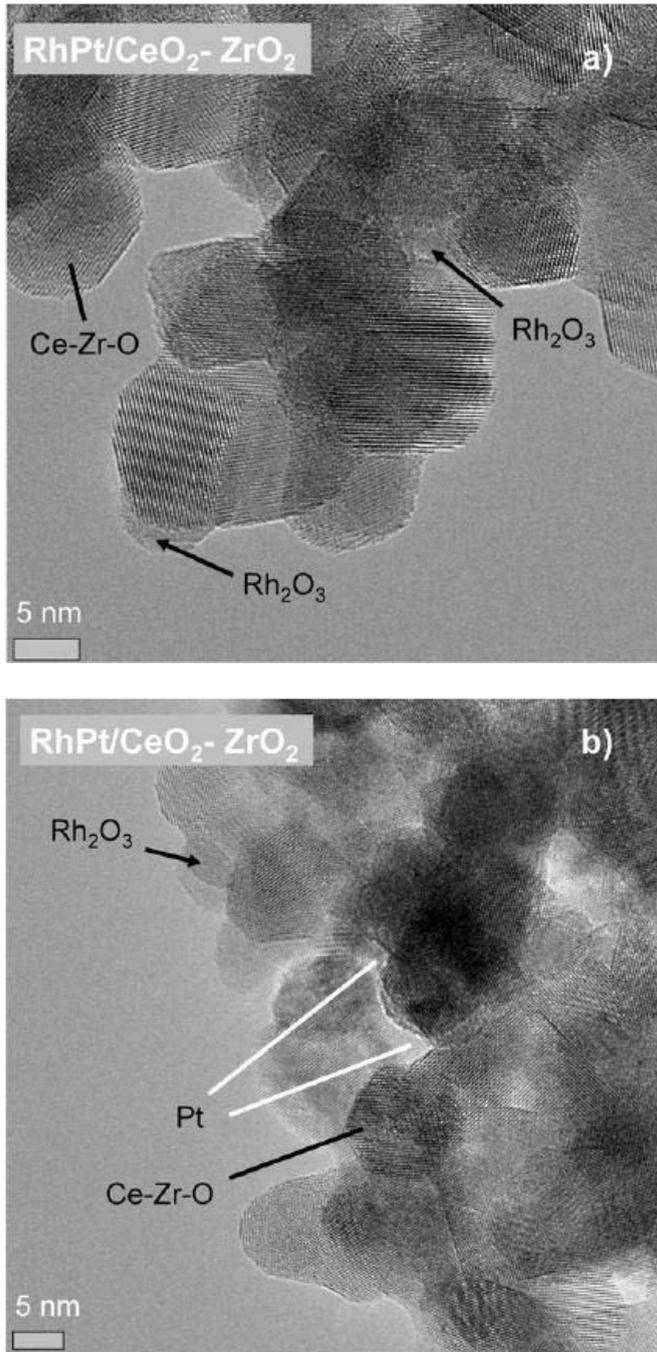


Abbildung 23: Transmissions Elektronen Mikroskopie (TEM) des dispergierten Rhodium und Platin [38]

Die Pt-Verbindung ist für katalytische Verfahren bei hohen Temperaturen einsetzbar. Das Platin wird durch die komplexe Pt-O-Ce-Bindung stabilisiert, so kommt es zur Verhinderung des Sinterns und die Redispersion der agglomerierten Platinteilchen in einer oxidativen Atmosphäre wird gefördert [39]. Es werden durch die niedrigen Gewichtsladungen von Platin die Bildung von Pt-O-Ce-Bindungen und damit die Pt-Dispersion begünstigt.

Karatzas et al. [40] untersuchten auf einem Rhodium- Katalysator, der auf einem Washcoat aus Aluminiumoxid dotiert mit Cer und Lanthan dispergiert wurde, zwei verschiedene Dieselmotoren. Es wurden n-Tetradekan und ein nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren synthetisierter Diesel mit niedrigem Schwefelanteil verwendet. Es wurden 3,0 Gew.-% Rhodium auf dem Aluminiumoxid als Washcoat eingesetzt. Der Washcoat wurde mit jeweils 10,0 Gew.-% Cer und Lanthan dotiert. Dies wurde auf einem Monolithen (400 cpsi Cordierit) aufgebracht. Die Katalysatoren wurden im Labormaßstab und im industriellen Maßstab getestet. Es war eine hohe Aktivität und Wasserstoffproduktion bei allen Kraftstoffen mit dem eingesetzten Rhodium- Katalysator zu erkennen. Die höchste Kohlenstoffmonoxid- und Ethan/Kohlenwasserstoffproduktion konnte im Reformat des Diesels mit niedrigem Schwefelgehalt nachgewiesen werden. Die partielle Oxidation (POX) und die Dampfreformierung (SR) konnten an der Konzentration der Produktgase und an Hand von Temperaturmessungen in unterschiedlichen Bereichen voneinander unterschieden werden. Die Ergebnisse aus der Charakterisierung zeigten die Anwesenheit von feinverteilten Rhodiumpartikeln auf dem Washcoat. Weiterhin wurden Volumen und Oberfläche der Rhodiumdioxide detektiert. Es handelt sich um eine der höchst aktiven Phasen in der autothermen Reformierung von Diesel. Ebenfalls wurde eine große Menge der Oberflächen von Cerdioxid und Lanthan in der dispergierten Phase des Katalysators gefunden. Cerdioxid und Lanthan verbesserten die Katalysatoraktivität und erhöhten die Lebensdauer der Katalysatoren.

Resini et al. [41] untersuchten die Synthese von Wasserstoff auf einem Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und einem Pt-Sn-Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator mittels Dehydrierung eines Brennstoffes wie Diesel oder Kerosin. Die ausführliche physiko-chemische Charakterisierung der beiden Katalysatorsysteme wird in [41] beschrieben. Der erste Katalysator besteht aus 5,0 Gew.-% Platin und 1,0 Gew.-% Zinn, der zweite Katalysator ist gleich aufgebaut, enthält allerdings zusätzlich 1,0 Gew.-% Natrium. Beide Katalysatoren wurden auf den Washcoat  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufgebracht.

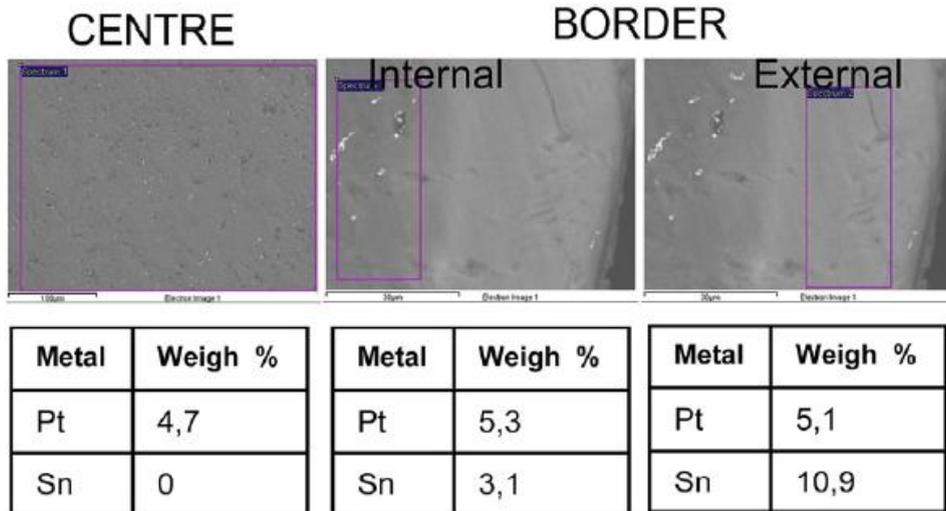


Abbildung 24: Platin und Zinn Verteilung im Katalysator [41]

In Abbildung 24 wird deutlich, dass im äußeren Bereich der Kugel eine höhere Platinkonzentration detektiert wurde als im inneren Bereich. Zinn hingegen wurde nur im äußeren Bereich der Kugel detektiert. Die untersuchten Materialien sind aktiv als Katalysatoren für eine teilweise Dehydrierung und eine Entschwefelung von Kerosin. Die Gegenwart von Schwefelverbindungen und Koksablagerungen beeinflussten die Wasserstoffproduktivität stark. Es kam zu einem rapiden Abfall im Verlauf der Versuchsdauer. Durch die Anwesenheit des Natriumkations ergab sich die höchste und stabilste Wasserstoffproduktion.

### 2.3.2 Zusammenfassende Wertung der Katalysatorsysteme

Anhand von experimentellen Untersuchungen verschiedener Forschergruppen für die autotherme Reformierung in unterschiedlichen Katalysatorsystem und der Analyse der verwendeten Materialien konnte gezeigt werden, welches der Katalysatorsysteme am längsten aktiv war. In der Tabelle 8 sind die Literaturstellen mit den entsprechenden eingesetzten Katalysatoren und Washcoats aufgeführt.

Tabelle 8: Experimentell verwendete Katalysatoren und Washcoat der Literaturstellen

Lit.	Kat.	Kat. Gew.-%	Washcoat	Komp. Gew.-%	Lit.	Kat.	Kat. Gew.-%	Washcoat	Komp. Gew.-%	Lit.	Kat.	Kat. Gew.-%	Washcoat	Komp. Gew.-%
[9]	Rh	2	Gd-CeO <sub>2</sub>	20 mol%	Ni	2		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Rh	3	Ce <sub>10</sub> La <sub>10</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Rh	2	Y-ZrO <sub>2</sub>	8	Pt	2		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Rh-Pt	1,0-1,0	Ce <sub>10</sub> La <sub>10</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Rh	2	La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1	Co	2		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Rh	3	Ce <sub>10</sub> La <sub>10</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Rh	2	CaAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>		Ni	10		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		[36]	Rh (IW)	0,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Rh	2	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Ni	10		ZrO <sub>2</sub>			Rh (IW)	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Co		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Ni	10		SiO <sub>2</sub>			Rh-Pt	1,0-1,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Ru		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		[17]	Pt	0,61	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Rh (ME)	0,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Rh		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		[18]	Rh	2	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			Rh (ME)	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Pd		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		[21]	Ni	0,7	Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>				1,0-1,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Ir		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Ni	3	Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>		[38]	Rh-Pt	1,0-1,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Pt		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Ni	5	Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>			Rh-Pt	1,0-1,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Ni		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Ni	10	Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>			Dotierung		La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10
	Rh		ZrO <sub>2</sub>		[22]	Co	12	K-CeO <sub>2</sub>			Rh-Pt	1,0-1,0	CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	
[11]	Rh	1	CeO <sub>2</sub>			Co	12	K-MgO			Dotierung		MgO-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0-5,0
[12]	Pt	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Co	12	CeO <sub>2</sub>			Rh-Pt	1,0-1,0	SiO <sub>2</sub>	
	Pd	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Co	12	MgO			Rh-Pt	1,0-1,0	SiO <sub>2</sub>	
	Rh	0,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					CeO <sub>2</sub>			Dotierung		CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	5,0-5,0
	Rh	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					K-MgO			Rh-Pt	1,0-1,0	TiO <sub>2</sub>	
	Rh	2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					MgO			Rh-Pt	1,0-1,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Ru	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			K	4,5	CeO <sub>2</sub>			Dotierung		La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10
	Ru	3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		[27]	Ni	10	Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>			Rh-Pt	1,0-1,0	CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	
	Ru	5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		[28]	Rh	2	La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1		Dotierung		MgO-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0-5,0
	Ru	5	TiO <sub>2</sub>			Rh-K	0,75	La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Rh-Pt	1,0-1,0	SiO <sub>2</sub>	
	Ru	5	MgO		[31]	Pt	0,5	ZrO <sub>2</sub>			Rh-Pt	1,0-1,0	SiO <sub>2</sub>	
[14]	Rh	0,5	ZrO <sub>2</sub>			Rh	0,5	ZrO <sub>2</sub>			Dotierung		CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	5,0-5,0
	Pt	0,5	ZrO <sub>2</sub>			Rh-Pt	0,25-0,25	ZrO <sub>2</sub>			Rh-Pt	1,0-1,0	TiO <sub>2</sub>	
	Rh-Pt	0,25-0,25	ZrO <sub>2</sub>		[32]	Rh	0,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Rh-Pt	1,0-1,0	TiO <sub>2</sub>	
	NiO		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Rh	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Dotierung		MgO	
[15]	Ir	2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Rh	3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		[40]	Rh	3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
[16]	Rh	2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Rh-Pt	1,0-1,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Dotierung		CeLa	10,0-10,0
	Pd	2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Rh	0,5	Ce <sub>10</sub> La <sub>10</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		[41]	Pt-Sn	5,0-1,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
						Rh	1	Ce <sub>10</sub> La <sub>10</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Pt-Sn- Na	5,0-1,0-1,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5

Die Literaturrecherche hat einen Überblick gegeben, welche Katalysatorproben bei den verschiedenen Experimenten zum Einsatz gekommen sind. Es werden Aussagen getroffen zu den Punkten:

- Aktivität und Reaktivität der Versuchsproben,
- Stabilität des Katalysator- und Washcoatsystems,
- Deaktivierung der Katalysatoren.

Der Einsatz von mehreren unterschiedlichen Washcoats im 1. Teil dieser Arbeit mit einem Katalysator aus Edelmetall wird zeigen, welcher der Träger den Katalysator am besten unterstützt. Das in der Tabelle 8 am häufigsten genannte Material ist  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Washcoat. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich um das geeignetste Material handelt.

Als Katalysatoren für die Reformierung werden verschiedene Edelmetalle, Übergangsmetalle und Legierungen eingesetzt. Die Tabelle 8 zeigt, dass das Edelmetall Rhodium am häufigsten genannt wird. Das Edelmetall Platin dagegen kann bei der autothermen Reformierung schnell durch das Übersteigen der Temperatur von 450 °C zu sintern beginnen und wird so deaktiviert. Es werden für die autotherme Reformierung Metalle benötigt, die sich in einem Temperaturbereich von 700–900 °C stabil verhalten. Das Übergangsmetall Nickel ist kostengünstiger, doch liegt seine Aktivität nicht annähernd bei der von Rhodium.

Es hat sich herauskristallisiert, dass hauptsächlich Rhodium als Katalysator und  $\gamma$ -Aluminiumoxid als Washcoat eingesetzt wurden. Der Grund scheint zu sein, dass der Katalysator eine längere Lebensdauer und damit auch eine geringere Deaktivierung zeigt. Die Katalysatorsysteme wurden in der autothermen Reformierung eingesetzt, damit konnte die Wasserstoffproduktion und die Aktivität der Systeme untersucht werden. Im Vergleich wurden im 1. Teil dieser Arbeit andere Washcoats wie  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Gd-CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Y-ZrO}_2$  getestet.

Die zum Einsatz kommenden Kraftstoffe bei der autothermen Reformierung haben ebenfalls einen Einfluss auf die Langlebigkeit der Katalysatoren. Bei Kraftstoffen wie Diesel oder Kerosin, bei denen es sich um lange Kohlenwasserstoffketten handelt, kommt es durch unvollständigen Umsatz zur Bildung von kurzen Fragmenten und Kohlenstoffablagerung im autothermen Reformier. Das häufig verwendete Methan zeigt nur geringe Kohlenstoffablagerungen, da es bei einem schlechteren Umsatz nicht zur Bildung von Fragmenten einer Kohlenwasserstoffkette kommen kann. Eine Deaktivierung durch die Ablagerung von Kohlenstoff ist also sehr gering.

Im folgenden Kapitel 3 wird auf unterschiedliche Deaktivierungspfade eingegangen.

### 3 Deaktivierung der Katalysatoren

Die Deaktivierung von Katalysatoren wird auch als Katalysatoralterung bezeichnet. Dabei findet eine zeitliche Abnahme der Katalysatoraktivität statt. Sie macht sich durch das Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar. Die Aktivität und Stabilität der Katalysatoren ist daher durch die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit pro Zeit zu verstehen [8, S. 194ff]. In der Abbildung 25 wird veranschaulicht, dass Katalysatoren in Abhängigkeit von ihrem Einsatzgebiet eine begrenzte Lebensdauer haben. Die jeweiligen Reaktionsmechanismen können schon nach einigen Sekunden zur Deaktivierung führen. Dem entgegengesetzt gibt es auch Katalysatoren, die über Jahre aktiv bleiben [7].

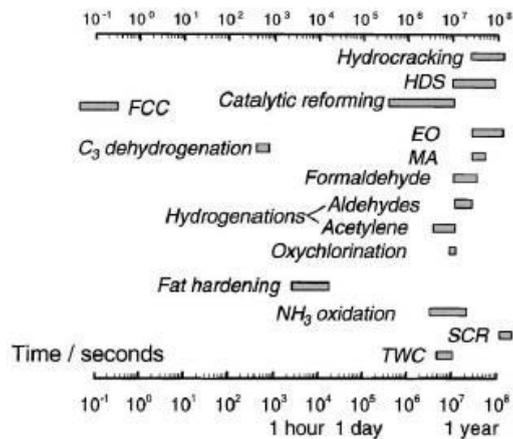


Abbildung 25: Zeitskala mit typischen Standzeiten heterogener Katalysator Prozesse [7]

Hydrocracken – katalytisches Spaltverfahren unter Sättigung mit Wasserstoff

HDS – (Hydrodesulfurisation) – chemischer Prozess zur Schwefelentfernung von Erdgas und raffinierten Kraftstoffen

FCC – (Fluid catalytic cracking) – Stoffumwandlungsprozess in der erdölverarbeitenden Industrie, katalytisch unterstütztes Spaltverfahren

Catalytic reforming – Raffinerieprozess zur Steigerung der Oktanzahl

C<sub>3</sub> dehydrogenation – Dehydrierung von Paraffinen zu Olefinen

### 3. Deaktivierung der Katalysatoren

---

EO – (Ethylenoxid) – Epoxid, das zur Produktion von Polymeren genutzt wird. Es reagieren Ethen und Sauerstoff über einem Silberkatalysator

MA – (Methanisierung) Prozess zur Umsetzung von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid mit Wasserstoff zu Methan und Wasser

Formaldehyd – Prozess zur Herstellung von Formaldehyd durch eine katalytische Oxidation von Methanol

Hydrierung – Prozess zur Addition von Wasserstoff an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- und Dreifachbindungen, sowie Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen (Sättigung)

Oxychlorination – Prozess zur elektrophilen Addition von Halogenen an Alkene

Fat hardening – (Fetthärtung) – Prozess zur Sättigung der Doppelbindungen in ungesättigte Fettsäureketten mit Wasserstoff

NH<sub>3</sub> oxidation – Oxidation von Ammoniak (NH<sub>3</sub>) zu Nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

SCR – (Selective catalytic reduction) – Reaktion von Stickstoffoxiden mit Ammoniak zu molekularem Stickstoff und H<sub>2</sub>O

TWC – (three-way-converter) – Abgasnachbehandlung zur Entsorgung der Schadstoffe Kohlenstoffmonoxid, unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Stickoxide (NO<sub>x</sub>). In drei Reaktionsschritten werden Kohlenstoffmonoxid und die Kohlenwasserstoffe oxidiert und Stickoxid wird reduziert zu Stickstoff.

Die Deaktivierung der Katalysatoren soll einerseits vermieden werden, damit ein Katalysator lange eine hohe Aktivität besitzt. Gerade in der Industrie werden eine hohe Produktionsleistung und ebenfalls eine gute Selektivität der Katalysatoren benötigt. Andererseits können deaktivierte Katalysatoren regeneriert werden. Ansonsten werden die Katalysatoren ausgetauscht.

Die neun hauptsächlichen Gründe zur Deaktivierung sind die Vergiftung, die Ablagerung und/oder Verkokung und die thermische Degradation (Sintern, Evaporation) ausgelöst durch die oft hohe Temperatur. Mechanische Defekte wie Abrieb und Stauchung, die Korrosions- oder die Auslaugungsmechanismen, sowie Gasbildung und Wechselwirkungen auf den Oberflächen. Diese Formen der Deaktivierung können zur gänzlichen Unwirksamkeit eines Katalysators führen. Dabei ist die Deaktivierung ein Ereignis, bei dem sich Struktur und Zustand des Katalysators ändern. Die zuvor erwähnten Mechanismen verringern die Anzahl der auf den Oberflächen katalytisch aktiven Zentren, was zum Aktivitätsverlust führt.

Die Deaktivierungsmechanismen werden allgemein in die drei Kategorien der chemischen, der thermischen und der mechanischen Alterung der Katalysatoren eingeteilt [42]. Eine chemische Vergiftung wird durch Katalysatorgifte verursacht, die z.B. aus dem verwendeten Kraftstoff stammen. Dagegen tritt eine thermische Deaktivierung bei hohen Temperaturen auf. Die mechanische Deaktivierung kann einerseits durch Kohlenstoffablagerungen auf der aktiven Oberfläche stattfinden und andererseits durch einen Katalysatorabrieb ausgelöst werden. Die Deaktivierung kann beispielsweise durch eine Reduzierung der Vergiftungselemente in Kraftstoffen auf ein akzeptables Niveau oder die Entwicklung katalytischer Proben, die eine höhere Resistenz gegen chemische und thermische Deaktivierungsmechanismen besitzen [43, 44], verringert werden.

### 3. Deaktivierung der Katalysatoren

---

Tabelle 9: Mechanismen zur Deaktivierung von Katalysatoren [42]

Mechanismus	Kategorien	Definition
Vergiftung	chemisch	Blockierung der reaktiven Fläche der Katalysatoren durch Chemisorption
Gasbildung	chemisch	Reaktion zur Bildung unbeständiger Gase
Wechselwirkung Dampf-Feststoff- & Feststoff-Feststoff-Systeme	chemisch	Reaktion zur Bildung inaktiver Katalysatoren
Korrosion (flüssige Ströme)	chemisch	Reaktion eines Werkstoffs mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung bewirkt
thermische Degradation/Sintern	thermisch	thermischer Abbau der reaktiven Fläche der Katalysatoren/ Verdichtung zweier Stoffe unterhalb des Schmelzpunktes
Ablagerung durch Verkokung	mechanisch	physikalische Bedeckung reaktiver Poren der Katalysatoren
Abrieb	mechanisch	Katalysatorverlust durch Abrieb oder mechanische Zerstörung
Stauchung	mechanisch	durch Druckkräfte in Länge oder Dicke veränderte Form eines Materials
Auswaschen/ Leaching	mechanisch	Trennung von Stoffen durch ein Lösungsmittel

## 3.1 Deaktivierungsmechanismen

### 3.1.1 Vergiftung

Die Vergiftung (engl.: poisoning) ist eine chemische Deaktivierung, bei der feste Katalysatoren geringe Mengen von Fremdstoffen adsorbieren. Durch die Chemisorption kommt es zur Bildung einer kovalenten Bindung mit der Katalysatoroberfläche. Die aktiven Zentren werden z.B. durch Schwefelverbindungen blockiert [45], da Schwefel instabil ist und

schnell mit metallischen Katalysatoren reagiert. Zur Adsorption werden die d-Orbitale der Metalle eingesetzt. Ein Katalysatorgift wie das Thiophen wirkt durch die vorhandenen freien Elektronenpaare deaktivierend. Wären die Valenzorbitale durch kovalente Bindungen mit weiteren Elementen besetzt, wirkte das Molekül nicht schädigend. Moleküle wie Ammoniak, Thiophen oder Phosphan und Elemente wie Schwefel, Phosphor, Zink, Kalzium und Magnesium können bei der Chemisorption über ihre freien Valenzelektronenpaare eine Donor-Akzeptor-Bindung mit Übergangsmetallen, also dem Katalysator bilden [46]. In diesem Fall hängt die Deaktivierung von der Anzahl der d-Elektronen ab. Dafür werden mehr als zwei d-Elektronen benötigt [8, S. 196ff]. Die im Abgas vorhandenen Reaktionskomponenten besitzen im Vergleich zu den prozessschädigenden Komponenten einen niedrigeren Adsorptionskoeffizienten, das führt zu einem eingeschränkten Zugang zu den aktiven Zentren. Kohlenstoffmonoxid oder Olefine wirken bei der Adsorption auf den aktiven Zentren von Metallen deaktivierend, da sie irreversibel gebunden werden [8, S. 196ff, 47].

Es wird zwischen temporärer und permanenter Vergiftung unterschieden. Mit temporär ist üblicherweise ein schwacher reversibler Inhibitor gemeint, der auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Die Vergiftung ist hier selektiv und wird durch die Chemisorption von Fremdstoffen auf den katalytisch aktiven Zentren oder durch die Synthese einer inaktiven Legierung ausgelöst. Das Katalysatorgift kann reversibel durch eine Desorption mittels Wärmezufuhr von den aktiven Zentren wieder entfernt werden. Permanent dagegen ist eine starke irreversible Adsorption, die zur vollständigen Inaktivität des Katalysators führt. Hier handelt es sich um eine nicht-selektive Vergiftung und wird durch eine Ablagerung, die nicht gezielt die aktiven Zentren beansprucht, ausgelöst. So wird der Zugang zu den aktiven Zentren in den Poren und damit die katalytische Aktivität verringert [48, 49].

Nach Galisteo et al. [50] tragen die Komponenten Schwefel und Phosphor zur Deaktivierung der mit Dieseldieselkraftstoff oxidierten Katalysatoren bei. Ist das Katalysatorgift Schwefel im Kraftstoff vorhanden kann sich bei der Reaktion freier Schwefel auf der Oberfläche des Katalysators ablagern und die aktiven Zentren blockieren. Dadurch wird die Aktivität des Katalysators gesenkt. Die Tabelle 5 zeigt die üblicherweise in Kraftstoffen eingesetzten organischen Verbindungen mit Schwefel als Strukturkomponente. Weitere Komponenten zur Vergiftung wären z.B. Blei oder Quecksilber [51].

Die Vergiftung ist aus zwei Blickwinkeln zu betrachten, die aktiven Zentren können unterschiedlich betroffen sein. Es kommt zu einer unselektiven Vergiftung, wenn alle aktiven Zentren in einem gleichen Umfang betroffen sind und führt zur Verringerung der Aktivität, was mit einer insgesamt verlangsamten Reaktionsgeschwindigkeit einhergeht. Eine selektive Vergiftung ist bei einem Katalysator zu sehen, wenn unterschiedlich beschaffene aktive

Zentren betroffen sind. Damit sind die Form und die Größe der aktiven Zentren gemeint, wodurch teilweise die Synthese von unerwünschten Nebenprodukten unterdrückt werden kann [6].

Katalysatorgifte wie Schwefel und Phosphor wirken bei höheren Konzentrationen verstärkt negativ auf den Katalysator ein. Diese Form der Deaktivierung unter reduzierender Atmosphäre ist reversibel. Im ersten Schritt, dem Verbrennungsprozess wird der im Kraftstoff vorhandene Schwefel in Schwefeldioxid  $\text{SO}_2$  umgesetzt [52]. Bei niedrigen Abgastemperaturen im Bereich von 300 °C findet der zweite Schritt statt. Das emittierte Schwefeldioxid reagiert mit dem jeweiligen Washcoat zu Sulfaten und führt somit zu einem Aktivitätsverlust der Oberflächen [53]. Im letzten Schritt bildet sich durch Reduktion mit Wasserstoff wiederum Schwefelwasserstoff  $\text{H}_2\text{S}$  [54].

#### 3.1.2 Gasbildung

Durch hohe Reaktionstemperaturen eines katalytischen Prozesses kommt es auf der aktiven Katalysatoroberfläche zur Gasbildung. Auf der Katalysatoroberfläche findet eine Wechselwirkung mit einer reagierenden Gasphase statt. Dabei kann das Metall zu einem flüchtigen Oxid, Chlorid oder Carbonyl umgesetzt werden [8, S. 204ff, 55, S. 1035].

#### 3.1.3 Wechselwirkung Dampf-Feststoff- & Feststoff-Feststoff-Systemen

Manche Reaktionen von Dampf-Feststoff- und Feststoff-Feststoff-Systemen führen zur Deaktivierung einer reaktiven Katalysatoroberfläche. Dabei kommt es zur Bildung einer inaktiven Phase aus Gas, Trägermaterial und Promotoren wodurch der Katalysator in seiner Aktivität gehemmt wird. In der Gas-/Dampfphase reagiert diese mit der Oberfläche des Katalysators und es kann zur Bildung einer inaktiven Oberflächenphase oder zur Bildung von flüchtigen Verbindungen kommen, die den Katalysator über die Kanäle verlassen. Reagieren hier die Feststoffe miteinander, wird von der Aktivkomponente mit dem Trägermaterial oder dem Promotor gesprochen. Der Aggregatzustand der Aktivkomponente kann sich während der Reaktion verändern [42, S. 22ff].

#### 3.1.4 Korrosion

Korrosion (lat.: *corrodere* = zersetzen) ist die Reaktion eines Werkstoffs mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung bewirkt. Durch den Einfluss von Säuren werden die Oberflächen von unedlen Metallen aber auch Steinen oder Beton zersetzt. Schwefeldioxid kann mit der Luftfeuchtigkeit zu schwefeliger Säure und infolge von Oxidation durch Luftsauerstoff zu Schwefelsäure reagieren. Ein Metall kann in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit durch Sauerstoff oxidiert werden.

Bei der Oxidation eines Metalls wie Eisen mit Sauerstoff in der Gegenwart von Wasser bildet sich eine poröse Schicht aus Rost – Eisenoxid.

Die unedlen Metalle können durch den Einsatz großer Energien aus den unterschiedlichen Erzen reduziert werden. Mit der Ionisation wird Energie eingesetzt und die Metalle wandeln sich dabei z.B. in ein Oxid um, dazu findet eine Oxidation statt, wobei gleichzeitig eine Reduktion an einem anderen Stoff stattfindet – Redoxreaktion. Dieser Vorgang bringt das ursprünglich energiereiche Metallatom auf den niedrigsten Stand an freier Energie, wobei die Atome der Metallgitter in gelöste Ionen übergehen und Energie abgeben. Die Metalle sind in der entsprechenden Umgebung immer dazu bestrebt sich unter Energieabgabe in den Ionenzustand umzuwandeln [56].

#### 3.1.5 Thermische Degradation/Sintern

Dem Sintern (engl.: *sintering*) wird eine Verringerung der aktiven Oberfläche eines Katalysators zugeschrieben. Dabei handelt es sich um den thermischen Abbau der reaktiven Fläche eines Katalysators. Beim Sintern werden zwei Stoffe unterhalb des Schmelzpunktes miteinander verdichtet [42]. Die Temperatur liegt um ein Drittel bis zur Hälfte unter dem des Schmelzpunktes. Bei den Katalysatorsystemen liegen die eingesetzten Verbindungen/Komponenten meist in sehr feinen Kristallgrößen vor, die Trägerwerkstoffe sind porös und die prozessbedingten Gase sind sehr reaktiv. Bei erhöhter Temperatur, sinkender Kristallitgröße und zunehmenden Kontaktreaktionen der Kristalliteilchen steigt die Sintergeschwindigkeit [8, S. 203]. Dabei wird die Katalysatoroberfläche irreversibel verringert. Die Redispersion der Katalysatorpartikel auf den jeweiligen Trägern ist kaum möglich. Nur in seltenen Fällen könnte eine Redispersion durchgeführt werden [55, S. 1035]. Der thermische Deaktivierungsmechanismus aus Tabelle 9 wird hier nochmal in unterschiedlichsten Prozessen zur Deaktivierung aufgeführt.

Aufführung der unterschiedlichen thermischen Prozesse zur Deaktivierung:

- Edelmetallsinterung
- Washcoatsinterung
- Wechselwirkung zwischen Edelmetall und Washcoat (Trägeroxid)
- Synthese von Metalllegierungen
- Metallverflüchtigung (Verdampfung)
- Veränderung der Edelmetalloberfläche (Kristallstruktur)
- Edelmetalloxidation

Die thermische Alterung eines Katalysators führt durch eine hohe Temperaturbelastung in oxidierender Atmosphäre zur Edelmetallsinterung. Dabei nimmt die katalytische Aktivität durch eine beschränkte Zugänglichkeit zu den aktiven Zentren und einen Rückgang der aktiven Oberfläche ab [57]. Die Oberflächen frischer Katalysatoren sind, bei hoher Washcoatoberfläche mit fein dispergiertem Edelmetall am energiereichsten. Eine Abnahme der Washcoatoberfläche und der Edelmetalldispersion führen zur Reduzierung der Oberflächenenergie und katalytischen Aktivität [58]. Mit dem Anstieg der Temperatur nimmt die Sinterungsgeschwindigkeit stark zu und wird bei Temperaturen über 600 °C technisch relevant. Die thermische Alterung eines Katalysators ist üblicherweise auf eine Betriebstemperatur von 850 °C ausgelegt. Darüber steigt die thermische Alterung sprunghaft an. Bei einer Temperatur von ca. 1460 °C zersetzt sich durch die thermische Beeinflussung das feste Trägermaterial, der Cordierit. Dies sollte sich dann durch einen hohen Leistungsverlust des Katalysators bemerkbar machen. Der Sinterungsprozess wird durch die Gasatmosphäre und den Edelmetallgehalt beeinflusst [59]. Parallel dazu wird der Sinterungseffekt durch Wasserdampf gefördert [42, 57].

Die Edelmetallsinterung zeigt zwei unterschiedliche Effekte durch die Reduktion der aktiven Zentren. Zum einen wird die Katalysatoraktivität verringert und zum anderen kann weniger Katalysatorgift auf der Oberfläche gespeichert werden.

Die Washcoatsinterung läuft über eine Phasenumwandlung des Trägeroxids ab. Hier wird die spezifische Oberfläche durch das Zusammenbrechen der Washcoatporenstruktur reduziert. Die aktiven Zentren werden eingeschlossen, so dass sie nur beschränkt zugänglich sind und die katalytische Aktivität abnimmt [60]. Das hauptsächlich verwendete

Trägeroxid für die Edelmetalle ist Aluminiumoxid. Die Temperatur für diese Sinterung ist von den folgenden Kriterien abhängig: Der Textur, der Größe der Washcoatpartikel und der Morphologie des Washcoats. Das stark poröse Trägeroxid  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist sehr instabil im Vergleich zum stabilen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [7]. Das poröse  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wird von  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  zur nicht porösen und stabilen  $\alpha$ -Phase über  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  transferiert.

#### 3.1.6 Ablagerung durch Verkokung

Die Ablagerung (engl.: fouling) wird durch Stoffe hervorgerufen, die aus Nebenreaktionen stammen können. Dadurch wird die aktive Oberfläche des Katalysators blockiert und inaktiv. Die Verkokung (engl.: coking) ist eine physikalische Ablagerung, die mechanisch verläuft. Dabei wird die aktive Oberfläche eines Katalysators durch die Beschichtung beispielsweise mit Kohlenstoff oder Koks verringert. Die Poren der Katalysatoren werden durch die mechanische Ablagerung von Kohlenstoff und Koks ebenfalls blockiert. Kohlenstoff ist üblicherweise ein Produkt, das durch die Disproportionierung von Kohlenstoffmonoxid entsteht, wobei Koks durch den Abbau oder die Kondensation aus polymerisierten Kohlenwasserstoffketten auf einem Katalysator gebildet wird [42]. Die Verkokung ist ein Prozess, bei dem polymere Kohlenwasserstoffstrukturen mit einer Temperatur von über 200 °C zu Kohlenstoff dehydriert werden. Das geschieht hauptsächlich auf Katalysatoroberflächen, die acide oder hydrierende/dehydrierende Eigenschaften haben. Dafür werden für die Industrierußherstellung hauptsächlich aromatische und olefinische Kohlenwasserstoffe eingesetzt [8, S. 200ff].

#### 3.1.7 Abrieb

Der Abrieb wird bezeichnet als mechanische Zerstörung der aktiven Katalysatoroberfläche durch die Anwendung des Katalysators. Gerade wenn dieser mechanische Prozess an der aktiven Oberfläche stattfindet, verliert der Katalysator seine Aktivität. Der Abrieb tritt beim Verlust von wertvollen Materialien durch Abnutzung, Abschleifen oder Abreiben auf. Die Partikel können sich gegenseitig oder an der Behälterwand abnutzen [61, 62].

#### 3.1.8 Stauchung

Der Schaden der Stauchung kann durch eine ungleichmäßige Aufheizung des Katalysators ausgelöst werden. Die dünnen Folien werden durch die Anströmung mit Abgas schneller aufgeheizt als ein Mantel. Ein Mantel kann durch eine größere Wanddicke thermisch träger sein und wird gleichzeitig über die äußere Luft gekühlt. Die Matrix dehnt sich thermisch in alle Richtungen aus. Da sich ein Mantel nicht gleichzeitig mit ausdehnt, kommt es zur Verformung in der Matrix. Das größte Schadensbild bei dieser Deformation ist der Bruch des Materials. Da die Temperatur am Gaseinlass am höchsten ist, ist dort die Stauchung am höchsten.

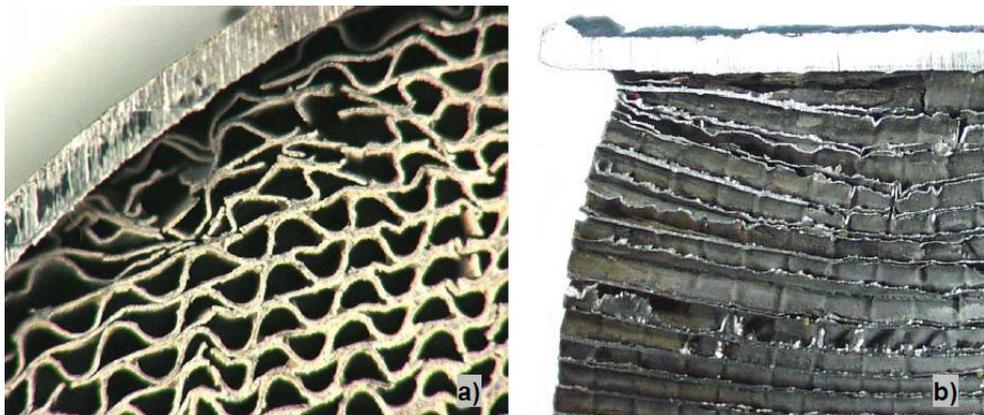


Abbildung 26: Stauchung im Bereich eines Katalysatorrandes. A. Frontaler Anblick zum Gaseinlass b. Axialer Schnitt der Kanäle zum Gaseinlass [63]

#### 3.1.9 Auswaschen

Aktive Katalysatoren, die in einer flüssigen Phase vorhanden sind, werden durch das Auswaschen (engl.: leaching) deaktiviert. Bei der Katalysatorreaktion wird das aktive Metall durch die umliegende flüssige Phase abgespalten. Grundsätzlich ist das Auswaschen das Ergebnis der Solvolyse einer kovalenten Bindung zwischen Metall und Oxid. Das Lösungsmittel reagiert bei der Solvolyse als nukleophiler Reaktionspartner [7, S. 11, 64, S. 1841] Edelmetalle, die als Katalysator eingesetzt werden, verlieren im Jahr beim Auswaschen 5-10% oder sogar mehr. Ein typisches Beispiel findet sich in der Literaturstelle [65].

### 3.2 Zusammenfassende Wertung

Im Fall der Wasserdampfreformierung, der partiellen Oxidation und der autothermen reformierung von Alkanen kann eine Vergiftung durch Sulfidbildung oder die Ablagerung von Kohlenstoff ausgelöst werden.

Da bei den Versuchen dieser Arbeit immer schwefelfreie Kraftstoffe eingesetzt werden, kann eine Sulfidbildung als Vergiftung ausgeschlossen werden. In diesem Fall handelt es sich um eine Fremdvergiftung, da das Adsorbat als Verunreinigung in den Reaktanten vorhanden ist. Bei der Bildung des Katalysatorgiftes in einer Nebenreaktion aus den Reaktanten, handelt es sich um eine Selbstvergiftung. Z. B. bei Nickelkatalysatoren kommt es durch Sauerstoff zur Selbstvergiftung. Rhodium-Katalysatoren hingegen sind als Metalloxid genauso aktiv wie als Metall [49, 54].

Kohlenstoffablagerungen (Verkokung) und Sinterprozesse sind demnach die wahrscheinlichsten Vorgänge, die eine Deaktivierung auslösen. Die Deaktivierung kann einerseits durch direkte Ablagerung auf den aktiven Zentren oder andererseits durch den Verschluss des Zugangs in die Poren ablaufen. Die Verkokung steigt mit sinkendem Wasserdampfgehalt [55]. Die Bildung von Ethen und Propen im Verlauf der autothermen Reformierung ist ein Anzeichen für die Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche, da diese eine Vorstufe zur Karbonabscheidung darstellen [66].



## 4 Experimentelle Durchführung der Arbeit

Die experimentelle Durchführung der Versuche zur autothermen Reformierung erfolgte in einem Teststand des Forschungszentrums Jülich, der seit seinem ersten Aufbau einige Male erweitert und umgebaut wurde.

Ausgehend vom Modul\_D, das zum Test von Katalytbrennern aufgebaut wurde und dessen R+I- Schema im Anhang als Abbildung A1 dargestellt ist, wurde durch Anflanschen eines Testreaktors für die autotherme Reformierung das Modul\_D2 entwickelt, um unterschiedliche Katalysatortypen untersuchen zu können. Die Gesamtanlage des Modul\_D2 ist im Anhang als R+I- Schema als Abbildung A2 dargestellt.

### 4.1 Aufbau und Funktion des Teststandes Modul\_D2

Die Abbildung 27 zeigt im oberen Bereich den Katalysator-Testreaktor. Der Ofen zur Beheizung ist aufgeklappt.

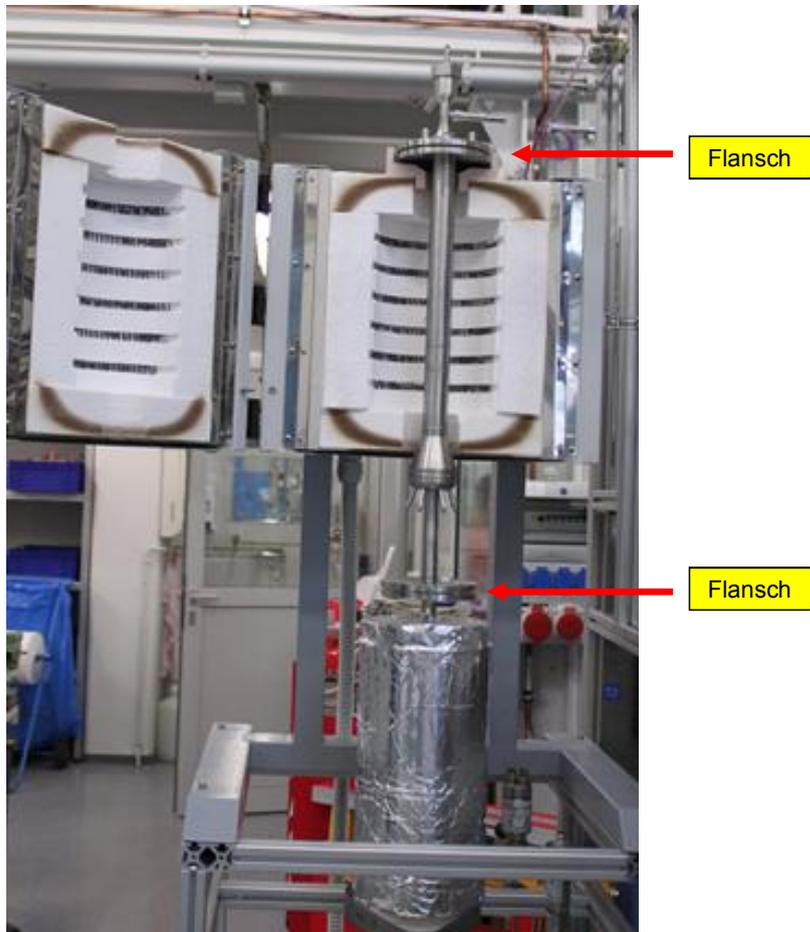


Abbildung 27: Katalysator-Testreaktor

Abbildung 28 zeigt den Aufbau des Testreaktors zur Untersuchung der katalytischen Aktivität der einzelnen Katalysatoren. Rechts oben am Kopf des Reaktors ist das Einlassrohr für das Gemisch aus Wasserdampf und Luft in die Vorkammer zu sehen. Wasserdampf wird in einem externen elektrischen Verdampfer erzeugt. Luft dient dabei als Trägergas. Direkt unter dem Reaktorkopf verjüngt sich der Reaktor auf einen inneren Durchmesser von nur noch 1,6 mm. An dieser Stelle wird durch ein auf der linken Seite angebrachtes Röhrchen der Kraftstoff in den Reaktor gedüst. Dadurch können in diesem Bereich in Abhängigkeit von den

eingebrachten Stoffmengen Strömungsgeschwindigkeiten von mehr als 400 m/s entstehen. Diese Konstruktion soll gewährleisten, dass der Kraftstoff pulsationsfrei in Form von kleinen Tröpfchen in den Reaktor gedüst wird und direkt durch den Enthalpiestrom, den der Wasserdampf einbringt, vollständig verdampft. Unterhalb dieses Bereiches ist ein Flansch angebracht, der es ermöglicht, den Katalysator schnell zu wechseln. Im mittleren Bereich des Reaktors ist der Katalysator zu sehen, der die Aktivierungsenergie der zu untersuchenden autothermen Reformierung absenkt und somit den Betrieb des Reaktors bei Temperaturen unterhalb von ca. 1000 °C ermöglicht. Über dem Katalysator ist eine Schaumkeramik angebracht worden, die zur weiteren Homogenisierung der Vermischung und Vergleichsmäßigung der Strömung dient.

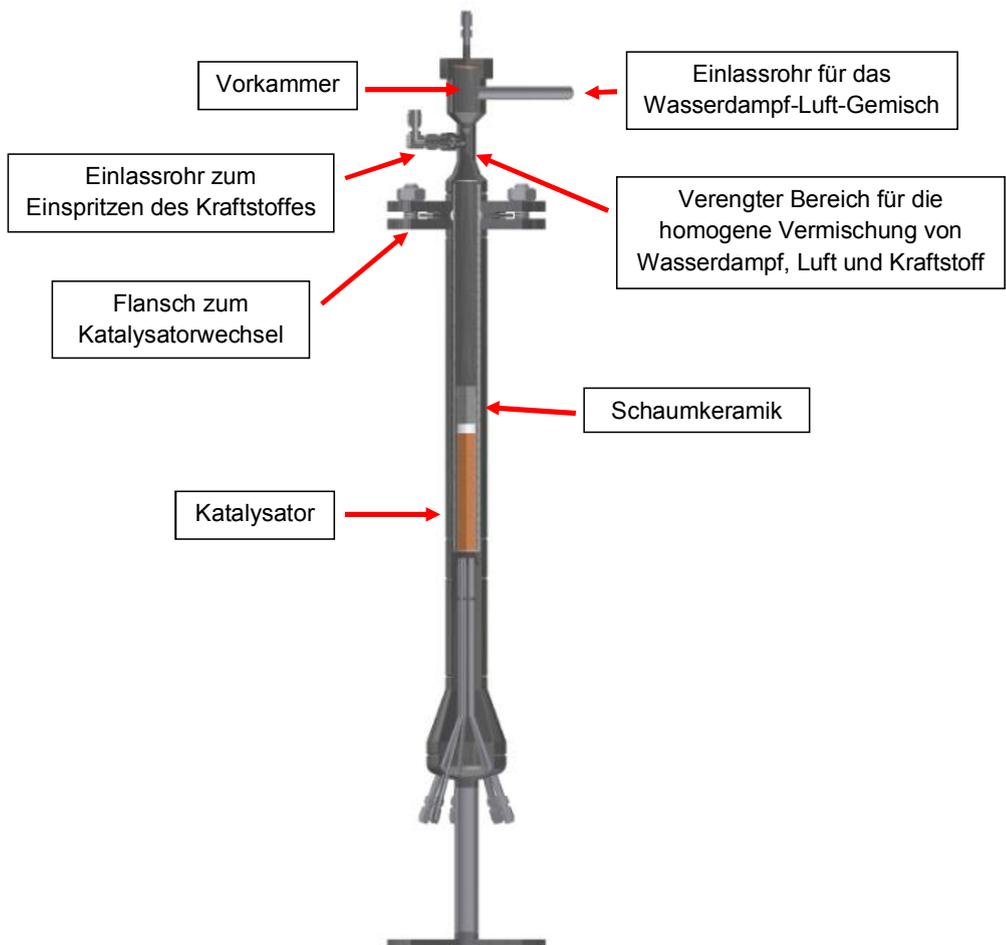


Abbildung 28: Testreaktor zur experimentellen Ermittlung der katalytischen Aktivität einzelner Katalysatoren

### 4.1.1 Thermoelemente des ATR des Modul\_D2

Der Katalysator-Testreaktor ist an unterschiedlichen Stellen mit Thermoelementen ausgestattet. In der Vorkammer wird die Temperatur des Gemisches aus Luft und Wasserdampf mit dem ersten Thermoelement im Katalysator-Testreaktor gemessen. Die Temperatur der eventuell zwischen Schaumkeramik und Katalysator auftretenden homogenen Vorreaktion wird über ein weiteres Thermoelement ermittelt. Auch im Katalysator befinden sich zwei Thermoelemente (im oberen und unteren Bereich), die die Reaktionstemperaturen messen.

### 4.2 Katalysatoren in Modul\_D2 – Aufbau und Herstellung 1. Reihe und 2. Reihe

Die Grundkörper der für diese Arbeit eingesetzten Katalysatorsysteme sind zylindrische, monolithische Blöcke aus Cordierit ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ) mit einem Volumen von 23 ml. Sie sind 90 mm lang und haben einen Durchmesser von 18 mm. Die einzelnen Kanäle des Katalysators sind quadratisch mit Kantenlängen von 0,9 mm entsprechend einer Fläche von  $0,93 \text{ mm}^2$ . Die Stege des Cordierit-Trägermaterials sind dabei 0,1 mm dick. Monolithische Grundkörper wie Cordierit haben gegenüber pulverförmigen Katalysatoren oder anderen Katalysatorträgern (Pellets, Kugeln etc.) folgende Vorteile:

- hohe geometrische Oberfläche,
- niedriger Druckverlust,
- keine internen Diffusionslimitierungen,
- gleichmäßige Verteilung der Gasströmung,
- einfache Hochskalierung,
- exzellente thermische Schockresistenz und mechanische Stärke.

Die Grundkörper wurden bei der Fa. Rauschert gekauft. Die Beschichtung der Cordierit-Monolithe mit einem so genannten Washcoat zur Vergrößerung der Oberfläche und anschließend mit katalytisch aktiven Spezies wurde am Leibniz-Institut für Katalyse (LIKAT) der Universität Rostock durchgeführt. Dazu wurden zunächst Dispersionen der jeweiligen Washcoats hergestellt. Es wurden Disperal P2 von der Fa. Sasol als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Quelle,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Gd-CeO}_2$ ,  $\text{Y-ZrO}_2$  von der Firma Aldrich und  $\text{La-Al}_2\text{O}_3$  (hergestellt vom LIKAT) in  $\text{H}_2\text{O}$  dispergiert und mit einer Bindelösung vermischt. Die ausgeglühten Cordierit-Träger wurden vollständig mit dieser Dispersion getränkt und bei  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet. Das Beschichten und die anschließende Trocknung wurden so oft wiederholt, bis die Träger mit 10 Gew.-% Washcoat beladen waren. Danach wurde der Cordierit-Träger bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  kalziniert.

Die unten stehende Tabelle fasst die BET-Oberflächen der eingesetzten Washcoats vor ihrer Aufbringung auf die Cordierit-Monolithe zusammen.

Tabelle 10: BET-Oberflächen der unterschiedlichen Washcoats

Washcoat	BET-Oberfläche [ $\frac{m^2}{g}$ ]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	304,40 $\pm$ 2,36
La- $\text{Al}_2\text{O}_3$	103,07 $\pm$ 0,25
CeO <sub>2</sub>	15,68 $\pm$ 0,02
Gd-CeO <sub>2</sub>	176,75 $\pm$ 1,05
ZrO <sub>2</sub>	12,39 $\pm$ 0,02
Y-ZrO <sub>2</sub>	131,30 $\pm$ 1,01

Im nächsten Schritt wurde eine Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung hergestellt. Dazu wurde RhCl<sub>3</sub>\*4,5H<sub>2</sub>O in H<sub>2</sub>O gelöst. Diese Lösung wurde erhitzt, danach wurde eine KOH-Lösung zu getropft. Der gefällte Niederschlag von Rh(OH)<sub>3</sub> wurde zentrifugiert und gewaschen. Anschließend wurde das Rh(OH)<sub>3</sub> in HNO<sub>3</sub> gelöst. Für die Imprägnierung der mit Washcoat beschichteten Cordierit-Träger mit einem Masseanteil von 1,0 % an Rhodium bezogen auf die Gesamtmasse wurde die benötigte Menge der erhaltenen Rhodiumnitratlösung auf 10 ml verdünnt, die Träger damit getränkt und bei 110 °C getrocknet. Der Vorgang wurde so oft wiederholt, bis die 10 ml der Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung verbraucht waren. Die anschließende Kalzinierung wurde bei 700 °C durchgeführt [67]. Abbildung 29 zeigt das mikroskopische Bild eines so aufgebauten Katalysators.

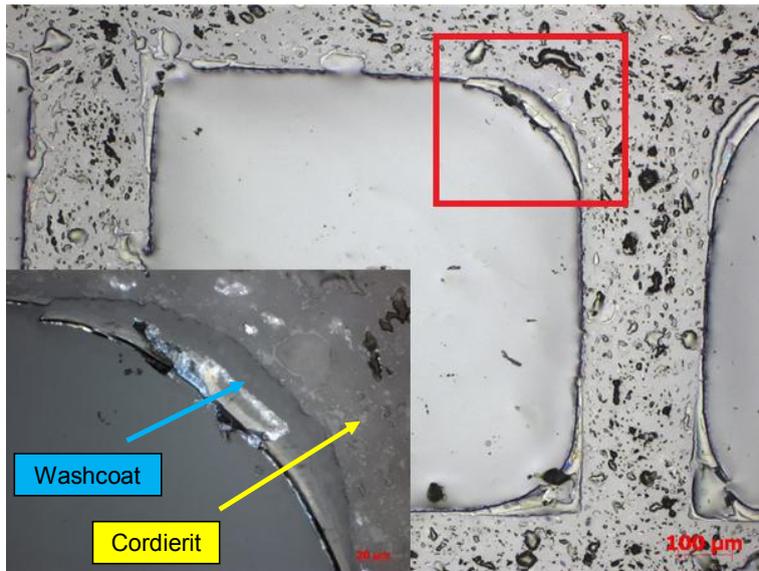


Abbildung 29: Mikroskopisches Bild mit Katalysatorsystem

In Abbildung 30 ist eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Probe  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu sehen. Eine ausreichend dünne Probe wird mit einem Elektronenstrahl bestrahlt. Der Strahlengang verläuft im Vakuum, somit werden die Elektronen nicht von Luftmolekülen abgelenkt.

Um die Katalysatorpartikel visualisieren zu können, ist es nötig, aus dem mikroskopischen (millionstel) Maßstab in den Nanometermaßstab (milliardstel) zu gehen. Die hellen Partikel in Abbildung 30 zeigen die aufgebracht Rhodiumpartikel auf dem Washcoat  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und dem Cordierit. Die Identifizierung der unterschiedlichen Materialien wird bei diesen Aufnahmen mittels des Kontrasts realisiert. Der Katalysator besteht aus dem schwersten Element, dass hell abgebildet wird.

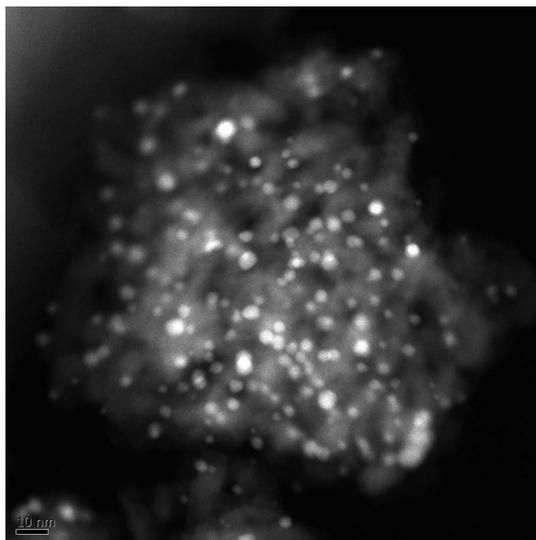


Abbildung 30: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Probe Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die Tabelle 11 fasst die untersuchten Katalysatorsysteme der 1. Reihe zusammen. Es sind die nach der Synthese am LIKAT in Rostock ermittelten Istwerte für die jeweiligen Massebeladungen in den Katalysatorsystemen aufgeführt.

Tabelle 11: Istwerte der Katalysatorsysteme aus der 1. Testreihe mit Rhodium-Katalysator auf Cordierit Trägermaterial

Zusammensetzung des Washcoat	Washcoat in [Gew.-%]	Katalysatormenge in [Gew.-%]
$\gamma$ -Aluminiumoxid ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	9,1	0,95
Lanthan-Aluminiumoxid (La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	9,2	0,98
Cerdioxid (CeO <sub>2</sub> )	8,9	0,96
Gadulinium-Cerdioxid (Gd-CeO <sub>2</sub> )	9,0	0,97
Zirkondioxid (ZrO <sub>2</sub> )	9,1	0,97
Yttrium-Zirkondioxid (Y-ZrO <sub>2</sub> )	9,4	0,97

Für die Katalysatoren der 2. Versuchsreihe wurde der Washcoat  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wie folgt hergestellt: Es wurde Disperal P2 von der Fa. Sasol als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Quelle in H<sub>2</sub>O dispergiert und mit einer Bindelösung vermischt. Die bei 800 °C ausgeglühten Cordierit-Träger wurden vollständig mit dieser 21,5 Gew.-%igen Dispersion in einem schmalen Zentrifugen-Gefäß getränkt. Danach wurde die überschüssige Dispersion aus den Kanälen des Cordierit-Trägers mit Druckluft entfernt und der Träger bei 80 °C und 2 h getrocknet. Dieser Schritt – die Trocknung bei 80 °C – wurde im Vergleich zur Synthese der Katalysatoren der 1. Versuchsreihe (dort bei 110 °C) modifiziert, um eine homogenere Beschichtung zu erreichen. Das Beschichten und die anschließende Trocknung wurden so oft wiederholt, bis die Träger mit 10 Gew.-% Washcoat beladen waren. Danach wurde der Cordierit-Träger bei 800 °C kalziniert.

Im nächsten Schritt wurde eine 1,08 molare Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung hergestellt. Dazu diente Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O von Fa. Merck als Precursor. Für die Imprägnierung der beschichteten Cordierit-Träger mit einem Masseanteil von 1,0 Gew.-% an Nickel bezogen auf die

Gesamtmasse wurde die benötigte Menge der erhaltenen Nickelnitratlösung auf 25 ml verdünnt, die Träger damit getränkt und bei 80 °C getrocknet. Der Vorgang wurde so oft wiederholt, bis die  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung verbraucht war. Die anschließende Kalzinierung wurde bei 700 °C durchgeführt.

Für die Beschichtung von 1,0 Gew.-% Platin wurden 25 ml einer 0,34 molaren  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ -Lösung hergestellt. Hier kam selbst synthetisiertes  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  als Precursor zum Einsatz. Die anschließende Kalzinierung wurde für 60 min bei 700 °C durchgeführt.

Für die Beschichtung mit 1,0 Gew. % Ruthenium wurden zunächst 25 ml einer 0,16 molaren  $\text{Ru}(\text{acac})_3$ -Lösung hergestellt. Als Precursor diente Rutheniumacetylacetonat (Chempur), das in THF gelöst wurde. Die anschließende Kalzinierung wurde für 60 min bei 700 °C durchgeführt.

Für die Beschichtung mit 0,5 Gew.-% Ruthenium und 0,5 Gew.-% Platin wurde der imprägnierte Cordierit-Träger mit 2,6 ml einer 0,15 molaren  $\text{Ru}(\text{acac})_3$ -Lösung, die in THF gelöst wurde, beschichtet, bei 60 °C für 2 h getrocknet und 60 min bei 700 °C kalziniert. Dieser Vorgang wurde insgesamt zweimal durchgeführt, um 0,5 Gew.-% Ruthenium auf den Träger aufzubringen. Eine homogene Beschichtung sollte durch den sich auf beiden Seiten abwechselnden Beschichtungsvorgang gewährleistet werden. Anschließend wurde der Cordierit-Träger mit 2,6 ml 0,17 molaren  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ -Lösung beschichtet, bei 80 °C für 2 h getrocknet und für 60 min bei 700 °C kalziniert.

Für die Beschichtung mit 0,5 Gew.-% Rhodium und 0,5 Gew.-% Platin wurde der imprägnierte Cordierit-Träger mit 2,6 ml einer 0,35 molaren  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  imprägniert, bei 80 °C für 2 h getrocknet und 60 min bei 700 °C kalziniert. Dieser Vorgang wurde insgesamt zweimal durchgeführt, um 0,5 Gew.-% Rhodium auf den Träger aufzubringen. Eine homogene Beschichtung sollte durch den sich auf beiden Seiten abwechselnden Beschichtungsvorgang gewährleistet werden. Anschließend wurde der Cordierit-Träger mit 2,6 ml einer 0,168 molaren  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ -Lösung beschichtet, bei 80 °C für 2 h getrocknet und für 60 min bei 700 °C kalziniert.

Die Tabelle 12 fasst die untersuchten Katalysatorsysteme der 2. Reihe zusammen.

Tabelle 12: Istwerte der Katalysatorsysteme aus der 2. Testreihe mit unterschiedlichen Katalysatoren auf Cordierit Trägermaterial und  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Washcoat

Washcoat in [Gew.-%]	Katalysator	Katalysatormenge in [Gew.-%]
8,5	Platin	0,75
8,5	Ruthenium	1,0
8,7	Nickel	0,97
8,3	Platin-Rhodium	1,1
8,3	Platin-Ruthenium	1,1

### 4.3 Eingesetzte Kraftstoffe

Die bei den Versuchen eingesetzten Dieselmotorkraftstoffe NExBTL- und Ultimate- Diesel gehören wie Kerosin und leichtes Heizöl zur Gruppe der Mitteldestillate. In der 1. Testreihe konnten beide Kraftstoffe für die Versuche eingesetzt werden, wobei in der 2. Testreihe lediglich NExBTL-Diesel verwendet wurde.

Tabelle 13 fasst die chemischen und physikalischen Eigenschaften beider Kraftstoffe zusammen.

Tabelle 13: Chemische und physikalische Eigenschaften der Kraftstoffe für die autotherme Reformierung mit dem Testreaktor

Kraftstoff	Anbieter	Ende Siedekurve (°C)	Aromaten [Gew.-%]/S [ppm]	molare Masse [g/mol]	Summenformel
NExBTL-Diesel (Heptadecan)	NESTE Oil Finland	321	< 0,1/< 1	240	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>
Ultimate-Diesel (Nonadecen)	ARAL Germany	360	~15/< 1	266	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub>

#### 4.4 Analytik für die Experimente zur autothermen Reformierung

In allen Experimenten zur autothermen Reformierung wurde das Produktgas mit Hilfe eines Massenspektrometers (Prima 600S der Firma Thermo Electron Corporation) analysiert. Die Konzentrationen der folgenden Gase wurden bestimmt: Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan, Sauerstoff, Stickstoff und Argon.

#### 4.5 Temperaturprogrammierte Desorption/Reduktion/Oxidation

Zur Reinigung der Katalysatorproben von restlichen Kohlenwasserstoffen nach den Versuchen zur autothermen Reformierung wurden die Katalysatoren der 1. Versuchsreihe wie folgt behandelt: Sie wurden in einer Mischung aus 90 Vol.-% Wasserdampf und 10 Vol.-% Stickstoff für 8 Stunden einer Temperatur von 800 °C ausgesetzt. Für die Reinigung der gealterten Proben der 2. Reihe wurden sie in einem Vakuumofen ( $10^{-5}$  mbar) für 8 Stunden bei 700 °C behandelt.

Abbildung 31 verdeutlicht, welche Untersuchungsschritte im Einzelnen durchgeführt wurden, um die Reduzierbarkeit der  $\text{Rh}_x\text{O}_y$ -Spezies auf den unterschiedlichen Washcoats zu bestimmen. Zunächst wurden die Proben als erstes von 30 °C auf 500 °C in Argon aufgeheizt und dann bei 500 °C für 60 min ausgeheizt, um Feuchtigkeit und andere adsorbierte Gase von der Probenoberfläche zu entfernen. Im zweiten Schritt wurden die Proben zunächst vollständig reduziert, indem sie in einer Mischung aus Wasserstoff in Argon von 30 °C auf 950 °C aufgeheizt wurden. Im dritten Schritt wurde der Katalysator in einem Argonstrom von 30 °C auf 950 °C aufgeheizt, um die Oberfläche zu reinigen. Im nächsten Schritt wurde die Probe in einem Gemisch aus Sauerstoff und Helium einer Temperaturerhöhung von 30 °C auf 700 °C ausgesetzt und dann bei der jeweiligen Temperatur für zwei Stunden belassen, um den Katalysator und seinen Washcoat vollständig zu oxidieren. Anschließend wurde die temperaturprogrammierte Reduktion der zuvor oxidierten Spezies durchgeführt, indem die Proben in einer Gasmischung aus Wasserstoff und Argon von 30 °C auf 950 °C aufgeheizt wurden. Der von den Katalysatoren durch ihre Reduktion verbrauchte Molenstrom an Wasserstoff wurde quantitativ mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors bestimmt.

Die Experimente wurden mit dem Gerät TPDR0 100 Series der Firma Thermo Electron Corporation durchgeführt.

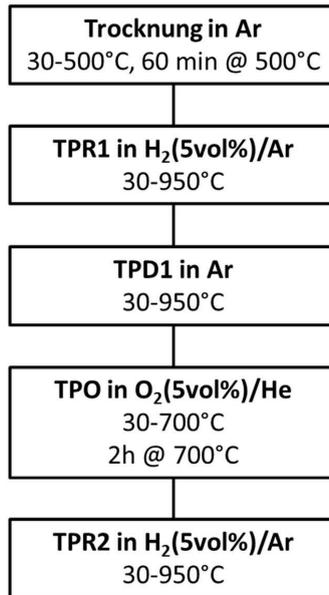


Abbildung 31: Untersuchungsschema zur Ermittlung der Reduzierbarkeit der aktiven Komponenten aller synthetisierten Katalysatorsysteme

## 4.6 Thermogravimetrie

Für die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden die einzelnen Katalysatorproben in einem Luftstrom (20 ml/min) von Raumtemperatur auf 950 °C aufgeheizt. Parallel wurde mittels einer Waage die Masseänderung bestimmt. Die Experimente wurden mit dem Gerät STA 6000 der Firma Perkin Elmer durchgeführt.

## 4.7 Optische Mikroskopie

Die Querschnitte der Proben wurden für die mikroskopische Untersuchung zuvor eingebettet und auf Hochglanz poliert. So konnte es zu keiner Veränderung, sowie Verformung des Materials kommen. Die Untersuchung wurden mit dem Gerät Axio Imager M1m der Firma Zeiss durchgeführt werden. Aufnahmen bei 100 µm wurden mit einer 10 fachen und bei 200 µm mit einer 2,5 fachen Vergrößerung belichtet mit einer Kamera aufgenommen.

## 4.8 Transmissionselektronenmikroskopie

Die transelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden bei 200 kV auf einem JEM-ARM200F Instrument der Firma JEOL, Japan durchgeführt. Dazu wurden die Proben zuvor durch Abkratzen von der Oberfläche auf ein Kupfernetz (grid) aufgetragen. Die Messung fand unter Vakuum statt, um so eine Ablenkung des Elektronenstrahls durch Luft zu vermeiden. Die Elektronen durchstrahlten die dünne Katalysatorschicht und konnten diese bei einer sehr hohen Auflösung von 1:1.200.000 in Nanometern wiedergeben.



## 5 Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

### 5.1 Katalysatoren 1. Reihe

#### 5.1.1 Temperaturverläufe

##### **Temperaturverläufe im Versuchsreaktor bei Variation der Eduktzusammensetzung, der Raumgeschwindigkeit und des eingesetzten Kraftstoffes bei Einsatz der Katalysatoren Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/CeO<sub>2</sub>, Rh/Gd-CeO<sub>2</sub>, Rh/ZrO<sub>2</sub> und Rh/Y-ZrO<sub>2</sub>**

In diesem Kapitel wird an Hand der folgenden Abbildungen beschrieben und diskutiert, welchen Einfluss die Variation der molaren H<sub>2</sub>O/C- und O<sub>2</sub>/C-Verhältnisse bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten im Versuchsreaktor auf die sich einstellenden Temperaturen an verschiedenen Stellen im Versuchsreaktor hatte. Es wurden die Kraftstoffe Ultimate-Diesel und NExBTL-Diesel und alle sechs synthetisierten Katalysatorsysteme eingesetzt. Dabei kam vor allem der Bestimmung der Temperaturen im monolithischen Katalysator Bedeutung zu, da sie Aufschluss darüber geben, auf welchem Temperaturniveau und mit welchen axialen Temperaturgradienten die autotherme Reformierung unter den gewählten Reaktionsbedingungen ablief. Von großem Interesse war jedoch auch die Ermittlung der Temperatur der Mischung aus Wasserdampf, Luft und verdampftem Kraftstoff unmittelbar vor ihrem Eintritt in den Katalysator. Die gemessenen Werte können zeigen, ob der Kraftstoff vollständig verdampft war, bevor er in den Monolithen strömte.

In Abbildung 32 sind für alle sechs Katalysatorsysteme die Temperaturen aufgetragen, die nach 18 mm in axialer Strömungsrichtung im oberen Bereich des Monolithen bei einer mittleren Raumgeschwindigkeit von 30.000 h<sup>-1</sup> bei Einsatz von Ultimate-Diesel gemessen wurden, während das molare H<sub>2</sub>O/C-Verhältnis zwischen 2,5 und 1,3 variiert wurde. Es wird deutlich in dieser Abbildung, dass der Partialdruck an Wasserdampf bei allen sechs Katalysatoren nur einen sehr geringen Einfluss auf die Reaktionstemperatur an dieser Stelle des Versuchsreaktors hatte. Es kam nur zu geringen Veränderungen der Temperatur von maximal 40 K. Werden die Temperaturverläufe für die sechs Katalysatoren untereinander verglichen, sind deutlich größere Temperaturunterschiede bis zu 120 K festzustellen. Die Temperatur mit dem Katalysator Rh/Y-ZrO<sub>2</sub> zum Beispiel zeigte bei jedem Partialdruck an Wasserdampf Werte von etwas mehr als 900 °C, während die Temperaturen bei Einsatz von Rh/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> immer etwas unterhalb von 800 °C lagen.

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

Dieser Unterschied lässt sich dadurch erklären, dass es sehr schwierig ist, das Thermoelement zur Bestimmung dieser Temperaturen immer exakt an der gleichen Stelle im Monolithen zu positionieren, nachdem ein neuer Katalysator eingebaut worden ist. Geringfügige Abweichungen bei der Positionierung führten auch bei früheren Messungen zu Temperaturschwankungen in der beschriebenen Größenordnung. Die in diesem Teil des Monolithen ablaufende partielle Oxidation der Kohlenwasserstoffe ist stark exotherm und läuft mit sehr schneller Kinetik ab. Es kommt somit innerhalb eines kleinen Volumenelementes des Monolithen zu einem großen Eintrag an Enthalpiestrom. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden daher im Folgenden exemplarisch nur die Ergebnisse der Experimente auf dem Katalysator  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dargestellt. Die dabei beschriebenen Ergebnisse konnten in sehr ähnlicher Form mit den gleichen Abhängigkeiten und Trends auch auf den anderen fünf Katalysatorsystemen beobachtet werden.

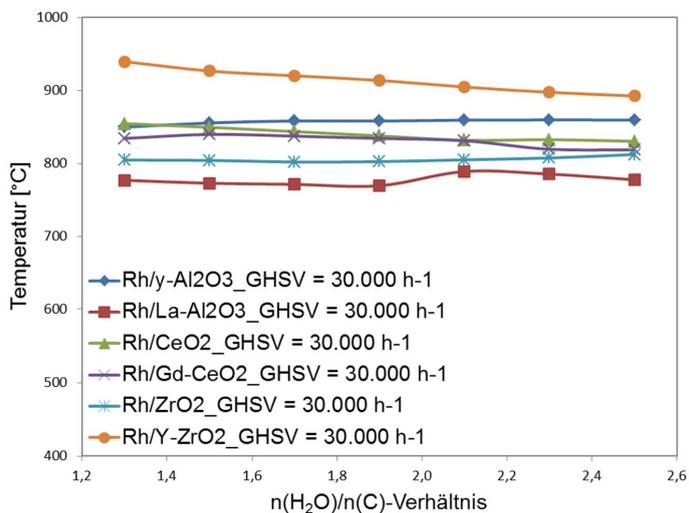


Abbildung 32: Temperaturen im oberen Bereich des Monolithen als Funktion des molaren  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnisses bei einer mittleren Raumgeschwindigkeit von  $30.000 \text{ h}^{-1}$ , Kraftstoff: Ultimate-Diesel,  $n(\text{O}_2)/n(\text{C}) = 0,47$ , alle Katalysatoren aus Tabelle 11

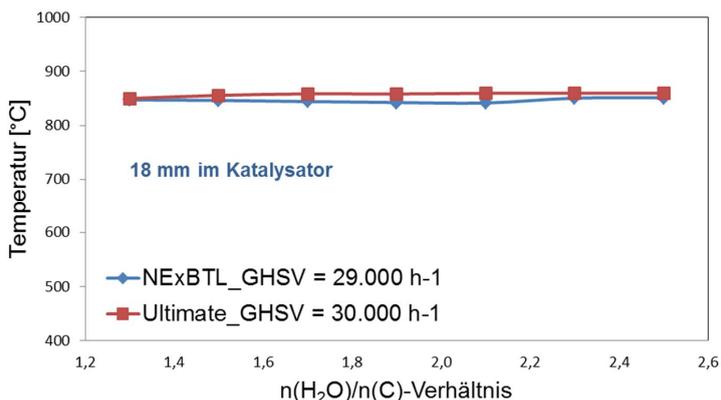


Abbildung 33: Temperaturen im oberen Bereich des Monolithen als Funktion des molaren H<sub>2</sub>O/C-Verhältnisses bei einer mittleren Raumgeschwindigkeit von 30.000 h<sup>-1</sup>, Kraftstoff: NExBTL- und Ultimate-Diesel, n(O<sub>2</sub>)/n(C) = 0,47, Katalysator: Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Abbildung 33 zeigt für den Katalysator Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die Temperaturen, im oberen Bereich des Monolithen bei einer mittleren Raumgeschwindigkeit von ca. 29.000 h<sup>-1</sup> beim Einsatz von NExBTL- und Ultimate-Diesel, während das molare H<sub>2</sub>O/C-Verhältnis zwischen 2,5 und 1,3 variiert wurde. Die Abbildung verdeutlicht, dass die Wahl des Kraftstoffes nur einen sehr geringen Einfluss auf die sich einstellenden Temperaturen an dieser Position im Reaktor hatte. Bei beiden Experimenten, zwischen denen die Positionierung des Thermoelementes nicht verändert werden musste, wies die Temperatur konstante Werte zwischen 840 °C und 860 °C auf. Die partielle Oxidation der aromatischen Komponenten im Ultimate-Diesel setzt mehr chemisch gebundene Energie frei als die Oxidation von aliphatischen Kohlenwasserstoffen, aus denen NExBTL-Diesel vollständig besteht. Aus diesem Grund wäre zu erwarten gewesen, dass der Temperaturverlauf an dieser Position im Testreaktor bei Einsatz von Ultimate-Diesel messbar höher liegt. Als Erklärung dafür, dass in Abbildung 33 kein signifikanter Temperaturunterschied gemessen wurde, kann die externe Beheizung des Testreaktors herangezogen werden. Die von außen eingetragene Wärme war groß im Vergleich zur Exothermie der partiellen Oxidation, wodurch der Einfluss der aromatischen Komponenten auf die Temperaturerhöhung stark gedämpft wurde.

In diesem Kapitel werden im Folgenden die Temperaturverläufe gezeigt, die mit dem Kraftstoff Ultimate-Diesel erzielt wurden. Die Wahl des Kraftstoffes hatte keinen Einfluss auf die gefundenen und beschriebenen Abhängigkeiten und Trends.

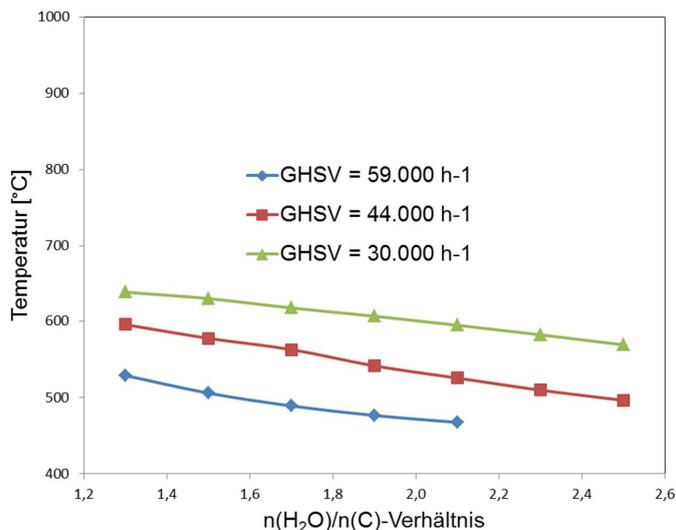


Abbildung 34: Temperaturen oberhalb des Katalysators als Funktion des molaren H<sub>2</sub>O/C-Verhältnisses bei drei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: Ultimate-Diesel, n(O<sub>2</sub>)/n(C) = 0,47, Katalysator: Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Abbildung 34 zeigt die im Abstand von 5 mm oberhalb des Katalysators und unmittelbar unterhalb der Schaumkeramik gemessenen Temperaturen als Funktion des molaren H<sub>2</sub>O/C-Verhältnisses bei Werten zwischen 2,5 und 1,3. Dabei wurde das molare O<sub>2</sub>/C-Verhältnis konstant auf 0,47 eingestellt. Zusätzlich wurde bei diesem Experiment die mittlere Raumgeschwindigkeit im Versuchsreaktor zwischen 30.000 h<sup>-1</sup> und 59.000 h<sup>-1</sup> variiert.

Die Temperaturverläufe in Abbildung 34 zeigen für diesen Bereich des Versuchsreaktors eine deutliche Abhängigkeit vom molaren H<sub>2</sub>O/C-Verhältnis und von der im Versuchsreaktor eingestellten Raumgeschwindigkeit. Mit zunehmendem Wert des molaren H<sub>2</sub>O/C-Verhältnisses sank die Temperatur bei allen drei Raumgeschwindigkeiten kontinuierlich. Bei einer mittleren Raumgeschwindigkeit von 30.000 h<sup>-1</sup> sank die Temperatur oberhalb des Monolithen von ca. 640 °C auf ca. 570 °C. Im Fall der mittleren Raumgeschwindigkeit von 44.000 h<sup>-1</sup> variierte der Temperaturbereich zwischen ca. 600 °C und 500 °C. Bei 59.000 h<sup>-1</sup> erstreckte sich das Temperaturintervall zwischen 520 °C und 470 °C.

Verglichen mit den Temperaturen der Mischung aus Wasserdampf und Luft bei Eintritt in den Reaktorkopf, die bei den Versuchen in Abbildung 34 nur bei ca. 330 °C lagen, sind diese Temperaturen des Gemisches aus verdampftem Kraftstoff, Luft und Wasserdampf unmittelbar vor dem Katalysator sehr hoch. Erklären lassen sie sich mit einem zusätzlichen Enthalpiestrom, der mittels einer exothermen, homogenen Vorreaktion zwischen dem verdampftem Kraftstoff und dem Sauerstoff, der in der Luft enthalten ist, erzeugt und in den

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

---

Versuchsreaktor eingetragen wurde. In Abbildung 34 ist zu erkennen, dass dieser zusätzliche Enthalpiestrom mit steigendem Partialdruck an Wasserdampf in stärkerem Maße von den Wassermolekülen absorbiert wurde, wodurch die Temperatur oberhalb des Monolithen bei höheren molaren  $H_2O/C$ -Verhältnissen sank. Bildet sich vor der eigentlichen katalytischen Reaktionszone wie oben beschrieben eine homogene Vorreaktion aus, ist dies aus zwei Blickwinkeln zu betrachten, was den Betrieb eines Reaktors für die autotherme Reformierung betrifft. Die exotherme Vorreaktion kann sich als nachteilig erweisen, wenn sie instationär mit hohen Temperaturspitzen abläuft, die die Auslegungstemperaturen der Werkstoffe in diesem Teil des Versuchsreaktors übersteigen. Sehr vorteilhaft ist sie jedoch dann, wenn sie wie im Fall der hier beschriebenen Experimente auf einem stabilen Temperaturniveau im Bereich zwischen ca. 500 °C und 600 °C stattfindet. Dadurch wird sichergestellt, dass der Kraftstoff vor Eintritt in den Katalysator vollständig verdampft ist. Je höher das Siedende des Kraftstoffes liegt, desto wichtiger wird es, dass sich in der Mischkammer des autothermen Reformers diese exotherme Vorreaktion einstellt. Immer dann, wenn die vollständige Verdampfung nicht gewährleistet ist, ist zu befürchten, dass Kraftstofftröpfchen auf dem Katalysator pyrolysieren und dort kohlenstoffhaltige Ablagerungen bilden. Ablagerungen dieser Art erschweren den Reaktanten der autothermen Reformierung den Zugang zu den katalytisch aktiven Zentren. Der Katalysator wird deaktiviert. In der Literatur [68, 69] werden verfahrenstechnische Maßnahmen für den Betrieb eines Brennstoffzellensystems mit autothermem Reformier beschrieben, die darauf abzielen, das Zünden einer homogenen exothermen Vorreaktion zu begünstigen.

Des Weiteren zeigt Abbildung 34, dass die Temperaturen vor dem Monolithen umso höher waren, je niedriger die Raumgeschwindigkeiten und damit je höher die hydrodynamischen Verweilzeiten waren. Längere Verweilzeiten der Reaktanten begünstigten einen höheren Umsatz der homogenen, exothermen Vorreaktion zwischen dem verdampften Kraftstoff und dem Sauerstoff, wodurch die Temperaturen des Produktgases anstiegen.

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

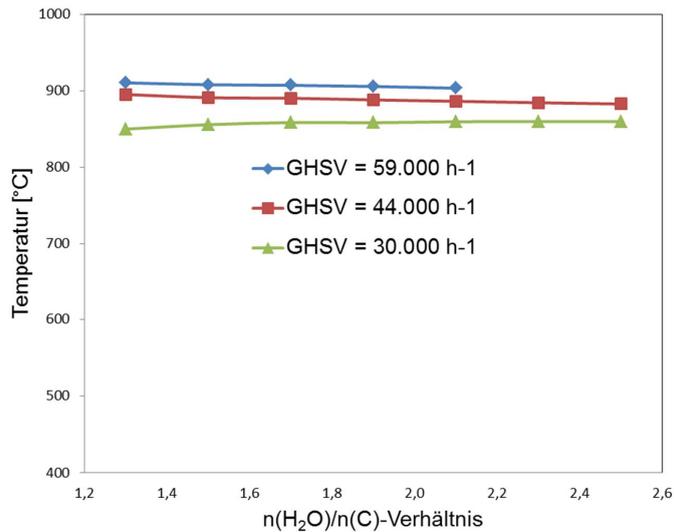


Abbildung 35: Temperaturen im oberen Bereich des Monolithen als Funktion des molaren H<sub>2</sub>O/C-Verhältnisses bei drei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: Ultimate-Diesel, n(O<sub>2</sub>)/n(C) = 0,47, Katalysator: Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Abbildung 35 zeigt die im oberen Bereich des Monolithen gemessenen Temperaturen als Funktion des molaren H<sub>2</sub>O/C-Verhältnisses. Das H<sub>2</sub>O/C-Verhältnis wurde zwischen 2,5 und 1,3 variiert. Das molare O<sub>2</sub>/C-Verhältnis wurde konstant auf 0,47 eingestellt. Auch in diesem Fall wurde die mittlere Raumgeschwindigkeit im Versuchsreaktor zwischen 30.000 h<sup>-1</sup> und 59.000 h<sup>-1</sup> variiert. Es wird deutlich in Abbildung 35, dass sich im oberen Bereich des Monolithen deutlich höhere Temperaturen einstellen als im Bereich zwischen der Schaumkeramik und dem Monolithen. Je nach Raumgeschwindigkeit betragen die Temperaturen zwischen 850 °C und 910 °C. Die Erklärung für diese Temperaturerhöhung liegt darin, dass im oberen Bereich des Monolithen die katalytische gestützte partielle Oxidation der Kohlenwasserstoffmoleküle aus dem Ultimate-Diesel abläuft. Wie in den vorigen Kapiteln beschrieben handelt es sich dabei um eine stark exotherme Reaktion mit schneller Kinetik.

Ebenso wie im Bereich vor dem Monolithen wurden auch im oberen Bereich des Katalysators deutliche Temperaturunterschiede gemessen, wenn die Verweilzeit variiert wurde. Abbildung 35 lässt dies erkennen. In diesem Fall ergab sich jedoch eine andere Reihenfolge. Die Temperaturen im oberen Bereich des Monolithen waren umso höher, je höher die mittlere Raumgeschwindigkeit war. Bei einer mittleren Raumgeschwindigkeit von 59.000 h<sup>-1</sup> lagen die Temperaturen geringfügig über 900 °C, während sie sich bei einer mittleren Raumgeschwindigkeit von 30.000 h<sup>-1</sup> im Bereich zwischen 850 °C und 860 °C

bewegten. Frühere Untersuchungen von Pasel et al. [70, 71] haben experimentell gezeigt, dass die Wärmeverluste eines Reaktors für die autotherme Reformierung umso größer ausfielen, je höher die Raumgeschwindigkeit war. Die Raumgeschwindigkeit lag hier bei Teillast bei  $15.000 \text{ h}^{-1}$  und bei Vollast bei  $30.000 \text{ h}^{-1}$ . Dies hätte niedrigere Temperaturen im Monolithen bei höheren Raumgeschwindigkeiten zur Folge gehabt und steht im Widerspruch zu den Ergebnissen dieser Arbeit. Gleichzeitig ist die absolute Bildungswärme einer Reaktion bei Teillast, also bei niedrigeren Raumgeschwindigkeiten, niedriger. Ein quantitativer Vergleich der Bildungswärmen mit den entsprechenden Wärmeverlusten bei niedrigen und hohen Raumgeschwindigkeiten zeigt, dass die „relativen Wärmeverluste“ bei niedrigen Raumgeschwindigkeiten deutlich höher waren. Für den Begriff „relative Wärmeverluste“ wurden die absoluten Wärmeverluste in das Verhältnis zur Bildungswärme der Reaktion gesetzt. Als Konsequenz führten die höheren relativen Wärmeverluste bei niedrigerer Raumgeschwindigkeit bei den hier gezeigten Experimenten zu niedrigeren Temperaturen im Monolithen.

Abbildung 35 zeigt außerdem, dass sich die Temperaturen im oberen Bereich des Monolithen nicht signifikant änderten, wenn der Partialdruck an Wasserdampf variiert wurde. Dies war bei allen drei Raumgeschwindigkeiten zu beobachten. Bei einem molaren  $\text{O}_2/\text{C}$ -Verhältnis von 0,47 – wie in diesem Experiment eingestellt – werden aus stöchiometrischen Gründen ca. 94 % der Kohlenwasserstoffmoleküle aus dem Ultimate-Diesel bereits in der partiellen Oxidation umgesetzt, die wegen ihrer schnellen Kinetik vor allem im oberen Bereich des Monolithen abläuft. Damit ist dieser Bereich des Katalysators vollständig ausgelastet. Die endotherme Dampfreformierung der Kohlenwasserstoffe kann erst im unteren Bereich des Monolithen stattfinden. Deswegen ergab sich bei dem Experiment in Abbildung 35 kein messbarer Effekt des Wasserdampfpartialdrucks auf die Temperaturen im oberen Bereich des Monolithen.

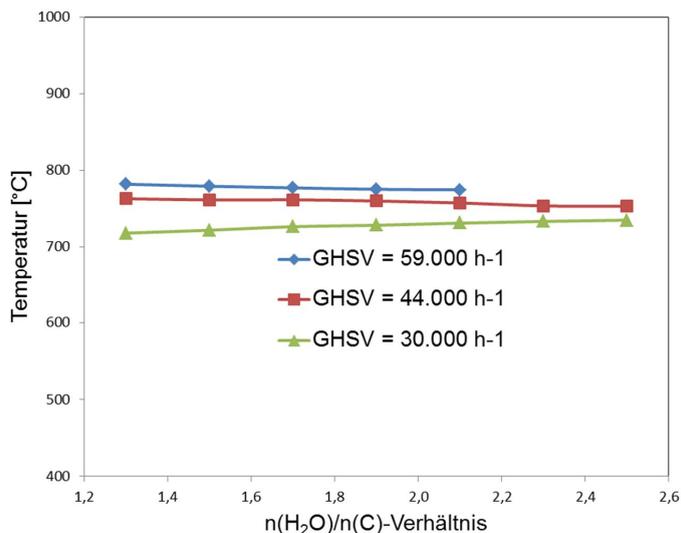


Abbildung 36: Temperaturen im unteren Bereich des Monolithen als Funktion des molaren H<sub>2</sub>O/C-Verhältnisses bei drei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: Ultimate-Diesel, n(O<sub>2</sub>)/n(C) = 0,47, Katalysator: Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Abbildung 36 zeigt die im unteren Bereich des Monolithen gemessenen Temperaturen in Abhängigkeit vom molaren H<sub>2</sub>O/C-Verhältnis. Das H<sub>2</sub>O/C-Verhältnis wurde erneut zwischen 2,5 und 1,3 variiert. Das molare O<sub>2</sub>/C-Verhältnis betrug bei jedem Versuchspunkt 0,47. Auch in diesem Fall wurde die mittlere Raumgeschwindigkeit im Versuchsreaktor zwischen 30.000 h<sup>-1</sup> und 59.000 h<sup>-1</sup> variiert. Im unteren Bereich des Monolithen stellten sich je nach mittlerer Raumgeschwindigkeit Temperaturen zwischen 710 °C und 790 °C ein. Damit waren die Temperaturen in diesem Bereich des Monolithen deutlich niedriger als im oberen Segment. Erklären lässt sich dieser Temperaturunterschied damit, dass in diesem Bereich des Monolithen die endotherme Dampfreformierung der Kohlenwasserstoffe stattfand. Der Molenstrom an Sauerstoff wurde bereits im oberen Segment des Monolithen vollständig verbraucht (vgl. Abbildung 35).

Ähnlich wie im oberen Bereich des Katalysators waren die Temperaturen umso höher, je höher die Raumgeschwindigkeit war. Außerdem ergaben sich auch in diesem Fall keine messbaren Abhängigkeiten zwischen den Temperaturen in diesem Teil des Monolithen und dem Wasserdampfpartialdruck. Zur Erklärung dieser Beobachtungen lassen sich wie schon im Fall der Temperaturen im oberen Bereich des Monolithen die höheren relativen Wärmeverluste in Teillast des Reaktors sowie die vergleichsweise geringe Anzahl an Kohlenwasserstoffmolekülen heranziehen, die der Dampfreformierung noch zur Verfügung standen. Es spielte für die Kinetik der Dampfreformierung keine Rolle, ob das H<sub>2</sub>O/C-

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

Verhältnis 2,5 oder 1,3 betrug. In beiden Fällen lag der Reaktionspartner Wasserdampf in sehr großem Überschuss vor und sein Partialdruck hatte nur einen geringen Einfluss auf die Enthalpieströme im Versuchsreaktor.

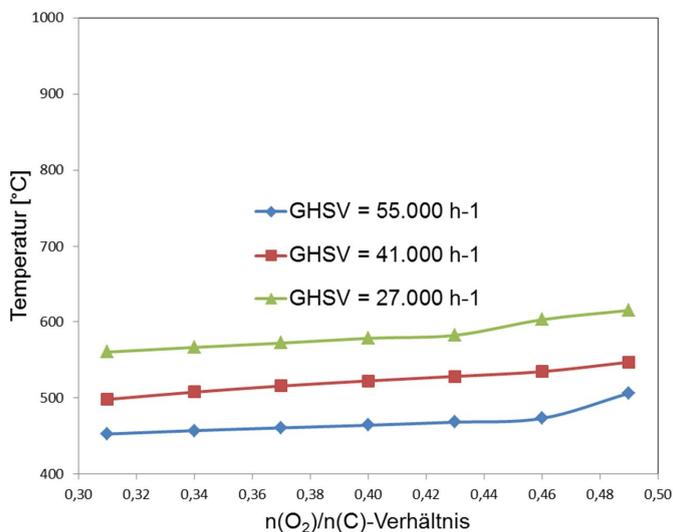


Abbildung 37: Temperaturen oberhalb des Katalysators als Funktion des molaren  $\text{O}_2/\text{C}$ -Verhältnisses bei drei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: Ultimate-Diesel,  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C}) = 1,9$ , Katalysator:  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

In Abbildung 37 sind ähnlich wie in Abbildung 34 die oberhalb des Katalysators und unterhalb der Schaumkeramik gemessenen Temperaturen aufgetragen, in diesem Fall jedoch als Funktion des molaren  $\text{O}_2/\text{C}$ -Verhältnisses bei jeweils konstantem molarem  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis von 1,9. Bei diesem Experiment wurde die mittlere Raumgeschwindigkeit im Versuchsreaktor zwischen  $27.000 \text{ h}^{-1}$  und  $55.000 \text{ h}^{-1}$  variiert.

Die oberhalb des Katalysators gemessenen Temperaturen zeigen in Abbildung 37 eine deutliche Abhängigkeit vom molaren  $\text{O}_2/\text{C}$ -Verhältnis. Mit zunehmendem Wert für das molare  $\text{O}_2/\text{C}$ -Verhältnis stieg die Temperatur bei allen drei mittleren Raumgeschwindigkeiten kontinuierlich an. Bei der Raumgeschwindigkeit von  $55.000 \text{ h}^{-1}$  stieg sie von ca.  $450 \text{ °C}$  auf über  $500 \text{ °C}$ , bei  $41.000 \text{ h}^{-1}$  von ca.  $500 \text{ °C}$  auf ca.  $550 \text{ °C}$  und bei  $27.000 \text{ h}^{-1}$  von ca.  $570 \text{ °C}$  auf über  $600 \text{ °C}$ .

Diese Temperaturwerte lassen erneut darauf schließen, dass sich auch bei diesem Experiment wie schon bei der Variation des Wasserdampfpartialdrucks oberhalb des Monolithen eine exotherme, homogene Vorreaktion zwischen dem verdampften Kraftstoff und dem Sauerstoff, der in der Luft enthalten ist, einstellte. Höhere Partialdrücke an Sauerstoff im Eduktgas begünstigten dabei die Kinetik der homogenen Vorreaktion, wodurch

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

die Temperaturen oberhalb des Katalysators bei allen drei Raumgeschwindigkeiten anstiegen, wenn das  $O_2/C$ -Verhältnis erhöht wurde. Ähnlich wie in Abbildung 34 ergaben sich auch bei der Variation des Partialdrucks an Sauerstoff signifikante Unterschiede im Temperaturniveau bei den drei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten. Je niedriger die mittlere Raumgeschwindigkeit war, desto höher lag erneut das Temperaturniveau. Diese Tendenz lässt sich wieder mit den längeren Verweilzeiten bei niedrigeren Raumgeschwindigkeiten erklären, die die Kinetik der homogenen Vorreaktion begünstigen.

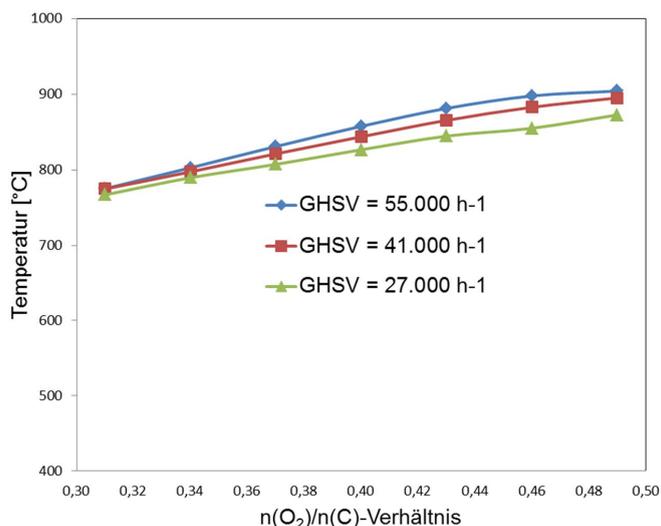


Abbildung 38: Temperaturen im oberen Bereich des Monolithen als Funktion des molaren  $O_2/C$ -Verhältnisses bei drei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: Ultimate-Diesel,  $n(H_2O)/n(C) = 1,9$ , Katalysator: Rh/ $\gamma$ - $Al_2O_3$

In Abbildung 38 sind die Temperaturen im oberen Bereich des Monolithen in Abhängigkeit vom Partialdruck an Sauerstoff aufgetragen. Das  $O_2/C$ -Verhältnis wurde dabei zwischen 0,49 und 0,31 variiert. Die Reaktion wurde erneut bei drei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten durchgeführt. Die im oberen Bereich des Katalysators gemessenen Temperaturen stiegen ähnlich wie die Temperaturen oberhalb des Monolithen mit steigendem Partialdruck an Sauerstoff kontinuierlich an. Bei mittleren Raumgeschwindigkeiten von 55.000 h<sup>-1</sup> bzw. 41.000 h<sup>-1</sup> erhöhten sie sich von ca. 780 °C auf ca. 900 °C, bei 27.000 h<sup>-1</sup> von ca. 775 °C auf ca. 870 °C. Die beschriebenen Tendenzen lassen sich dadurch erklären, dass die exotherme partielle Oxidation der Kohlenwasserstoffe im Ultimate-Diesel mit steigendem Partialdruck an Sauerstoff in größerem Umfang ablaufen konnte. Aus stöchiometrischer Sicht betrachtet konnten bei einem  $O_2/C$ -Verhältnis von 0,31 maximal 62 % der Kohlenwasserstoffe in der partiellen Oxidation mit dem Sauerstoff

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

reagieren, während dieser Wert auf 98 % stieg, nachdem das  $O_2/C$ -Verhältnis auf 0,49 erhöht worden war. Dadurch erhöhte sich in gleichem Maße der Enthalpiestrom in dem Versuchsreaktor, was sich in den beobachteten Temperaturerhöhungen niederschlug. Abbildung 38 zeigt außerdem ähnlich wie bei der Variation des Partialdrucks an Wasserdampf in Abbildung 35, dass die Temperaturen vor allem bei höheren Partialdrücken an Sauerstoff umso stärker anstiegen je höher die Raumgeschwindigkeit war. Dieser Trend lässt sich auch in diesem Fall durch die höheren „relativen Wärmeverluste“ bei niedrigerer Raumgeschwindigkeit erklären.

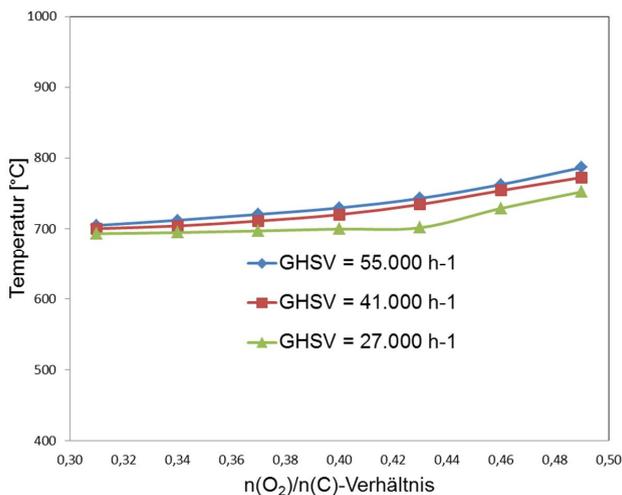


Abbildung 39: Temperaturen im unteren Bereich des Monolithen als Funktion des molaren  $O_2/C$ -Verhältnisses bei drei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: Ultimate-Diesel,  $n(H_2O)/n(C) = 1,9$ , Katalysator: Rh/ $\gamma$ - $Al_2O_3$

Abbildung 39 zeigt die Temperaturen im unteren Bereich des Monolithen als Funktion des molaren  $O_2/C$ -Verhältnisses bei konstantem Partialdruck an Wasserdampf. Das  $O_2/C$ -Verhältnis wurde dabei erneut zwischen 0,49 und 0,31 variiert. Die Reaktion wurde wie schon bei Abbildung 38 bei drei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten durchgeführt.

Ähnlich wie bei der Variation des Partialdrucks an Wasserdampf lag auch bei diesen Experimenten das Temperaturniveau im unteren Bereich des Monolithen um etwa 100 K unter dem Niveau im oberen Bereich des Katalysators. Je nach Raumgeschwindigkeit wurden Temperaturen zwischen 700 °C und 790 °C beobachtet, wobei in jedem Fall wie schon im oberen Katalysatorsegment die höchsten Temperaturen bei einem  $O_2/C$ -Verhältnis von 0,49 beobachtet wurden. Die vergleichsweise hohen Enthalpieströme aus der partiellen Oxidation bei hohen Partialdrücken an Sauerstoff beeinflussten konvektiv auch den Trend

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

der Temperatur im unteren Katalysatorsegment und wurden nicht vollständig als Wärmeverlust an die Umgebung abgegeben. Der Temperaturunterschied von 100 K zwischen den beiden Katalysatorbereichen lässt sich wieder damit erklären, dass im unteren Bereich des Monolithen die endotherme Dampfreformierung ablief. Die Sauerstoffmoleküle waren bereits im oberen Teil des Katalysators umgesetzt worden. Die niedrigeren „relativen Wärmeverluste“ des Reaktors in Teillast führten auch in diesem Fall zu höheren Temperaturen bei höheren Raumgeschwindigkeiten.

### 5.1.2 Konzentrationsverläufe

**Konzentrationsverläufe im Versuchsreaktor bei Variation der Eduktzusammensetzung, der Raumgeschwindigkeit und des eingesetzten Kraftstoffes bei Einsatz der Katalysatoren Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/CeO<sub>2</sub>, Rh/Gd-CeO<sub>2</sub>, Rh/ZrO<sub>2</sub> und Rh/Y-ZrO<sub>2</sub>**

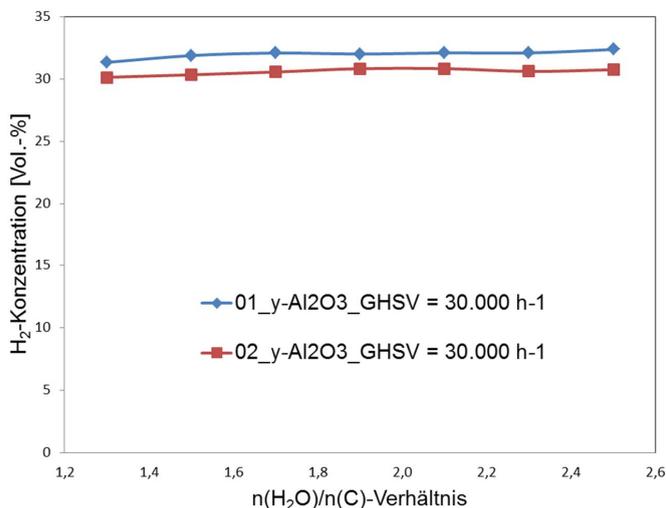


Abbildung 40: Reproduktionsmessung der H<sub>2</sub>-Konzentrationen als Funktion des molaren H<sub>2</sub>O/C-Verhältnisses bei einer mittleren Raumgeschwindigkeit von 30.000 h<sup>-1</sup> auf zwei Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren aus der gleichen Synthesecharge mit Ultimate-Diesel, n(O<sub>2</sub>)/n(C) = 0,47

In diesem Kapitel werden die Verläufe der Konzentrationen der Hauptprodukte der autothermen Reformierung von Dieselmotorkraftstoff H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> während der 1. experimentellen Versuchsphase dieser Arbeit dargestellt, beschrieben und unter Berücksichtigung der thermodynamischen und kinetischen Gesetzmäßigkeiten sowie der Stöchiometrien der autothermen Reformierung, der Wassergas-Shift-Reaktion und der

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

---

Methanisierung erklärt. Dazu wurden - wie schon im vorigen Kapitel erwähnt - die molaren  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ - und  $\text{O}_2/\text{C}$ -Verhältnisse bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten bei Einsatz von NExBTL- und Ultimate-Diesel variiert. Es wurden alle sechs für die 1. Versuchsphase synthetisierten Katalysatorsysteme  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rh}/\text{La-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rh}/\text{CeO}_2$ ,  $\text{Rh}/\text{Gd-CeO}_2$ ,  $\text{Rh}/\text{ZrO}_2$  und  $\text{Rh}/\text{Y-ZrO}_2$  eingesetzt. Für die sich anschließende vergleichende Bewertung ihrer katalytischen Aktivität wird im Rahmen dieser Arbeit in erster Linie die Konzentration an Wasserstoff im Produktgas herangezogen. Wasserstoff ist das Zielprodukt der autothermen Reformierung.

Ziel dieser Versuchsreihen war es zum einen, experimentell herauszufinden, welche der sechs Proben unter den gewählten Reaktionsbedingungen am aktivsten war. Der Washcoat dieses Katalysators soll die Basis für die Katalysatoren für die 2. Versuchsphase sein, in der die aktive Komponente (Pt, Ru, Ni, Rh und Legierungen daraus) variiert werden wird. Zum anderen sollte eine Deaktivierung der Katalysatoren durch die Wahl von zum Teil rauen Reaktionsbedingungen mit niedrigen Werten für die  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ - und  $\text{O}_2/\text{C}$ -Verhältnisse ausgelöst werden. Mit Hilfe der in dieser Arbeit eingesetzten Methoden zur Oberflächenanalyse (vor allem Thermogravimetrie und temperaturprogrammierte Reduktion) wird dann in einem der folgenden Kapitel dieser Arbeit diskutiert und geklärt, welche Mechanismen der Grund für die induzierten Alterungserscheinungen der Katalysatoren waren, und wodurch sich unterschiedliche anfängliche katalytische Aktivitäten erklären lassen.

Einleitend dazu zeigt Abbildung 40 die  $\text{H}_2$ -Konzentrationen in Abhängigkeit vom Partialdruck an Wasserdampf, die mit zwei  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren aus der gleichen Synthesecharge erzielt wurden. Als Kraftstoff kam NExBTL-Diesel zum Einsatz, die mittlere Raumgeschwindigkeit betrug  $30.000 \text{ h}^{-1}$ . Die Werte, die mit der 1. Probe erzielt wurden, lagen zwischen 31,3 Vol.-% und 32,4 Vol.-%, die Werte für die 2. Probe variierten zwischen 30,1 Vol.-% und 30,7 Vol.-%. Es ergaben sich somit Unterschiede in den Werten für die  $\text{H}_2$ -Konzentrationen von 1,2 Prozentpunkten bis zu 1,5 Prozentpunkten. Damit ist eine gute Reproduzierbarkeit der katalytischen Experimente für diese Arbeit gegeben. Die im Folgenden beschriebenen und erläuterten Verläufe der Produktgaskonzentrationen und ihre Abhängigkeiten von den Reaktionsbedingungen sind somit nicht zufällig.

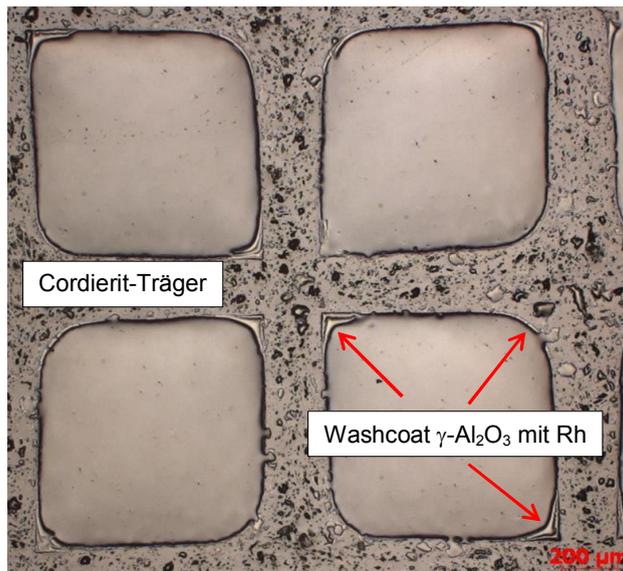


Abbildung 41: Mikroskopische Aufnahme der mit  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  beschichteten Kanäle des Cordierit-Trägers

Die erwähnten Unterschiede in den Werten für die  $\text{H}_2$ -Konzentration in Abbildung 40 lassen sich zum einen durch Fehler und Ungenauigkeiten der eingesetzten Laborausüstung und zum anderen mit einer uneinheitlichen Beschichtung des Washcoats  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in den Kanälen des Cordierit-Trägers erklären. Abbildung 41, die eine mittels optischer Mikroskopie stark vergrößerte Aufnahme von vier Kanälen des Cordierit-Trägers zeigt, verdeutlicht, dass die Beschichtung des Washcoats hauptsächlich in den Ecken der Kanäle und nicht über seinen ganzen Umfang erfolgte. Es ist außerdem zu erkennen, dass die Dicke der Beschichtung zum Teil sehr unterschiedlich war. Der Hersteller der Katalysatorproben, das Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock, hat für die Katalysatoren der 2. Versuchsphase ein optimiertes Syntheseverfahren eingesetzt, um zu einer einheitlicheren Beschichtung der Kanäle des Trägers zu kommen.

Bevor die katalytischen Aktivitäten der sechs untersuchten Katalysatorsysteme aus der 1. Reihe an Hand einiger Abbildungen diskutiert werden, sollen zunächst die für alle Katalysatoren typischen Verläufe der Konzentrationen von  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  bei Variation der molaren  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ - und  $\text{O}_2/\text{C}$ -Verhältnisse beschrieben und erläutert werden. Dies erfolgt jeweils beispielhaft mit dem Katalysator  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

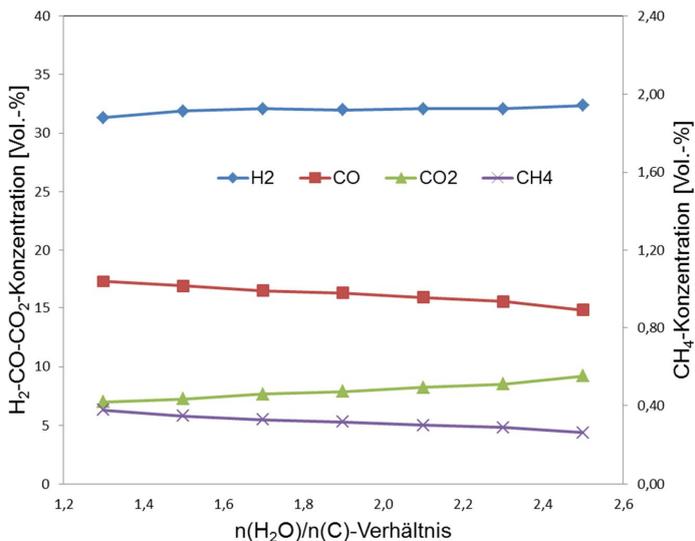


Abbildung 42:  $\text{H}_2$ -, CO-,  $\text{CO}_2$ - und  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen als Funktion des molaren  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnisses bei einer mittleren Raumgeschwindigkeit von  $30.000 \text{ h}^{-1}$ , Kraftstoff: Ultimate-Diesel,  $n(\text{O}_2)/n(\text{C}) = 0,47$ , Katalysator:  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Der Verlauf der Konzentrationen der einzelnen Produktgase der autothermen Reformierung bei einer mittleren Raumgeschwindigkeit von  $30.000 \text{ h}^{-1}$  zeigt in Abbildung 42 unterschiedliche Abhängigkeiten vom molaren  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis. Mit abnehmendem Wert für das molare  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis stieg die Konzentration von CO von zirka 14,8 Vol.-% auf zirka 17,3 Vol.-% an, während die Konzentration an  $\text{CO}_2$  von 9,2 Vol.-% auf 7,0 Vol.-% sank. Diese Tendenzen lassen sich dadurch erklären, dass das thermodynamische Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion auf die Seite der Produkte verschoben wird, wenn das molare  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis steigt. Dieser Erklärung folgend ist auch die  $\text{H}_2$ -Konzentration mit steigendem Partialdruck an Wasser von 31,3 Vol.-% auf 32,4 Vol.-% leicht angestiegen. Die  $\text{CH}_4$ -Konzentration stieg mit sinkendem molarem  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis. Dies lässt sich mit dem Gleichgewicht der Methanisierung erklären. Höhere Partialdrücke an Wasser haben thermodynamisch bedingt geringere  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen zur Folge.

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

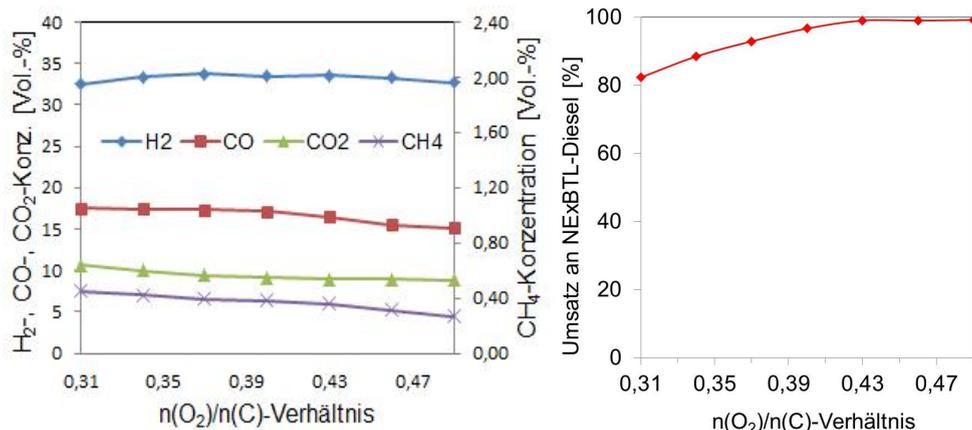


Abbildung 43: links: H<sub>2</sub>-, CO-, CO<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Konzentrationen, rechts: Umsatz an NEXBTL-Diesel als Funktion des molaren O<sub>2</sub>/C-Verhältnisses bei einer mittleren Raumgeschwindigkeit von 27.000 h<sup>-1</sup>, Kraftstoff: NEXBTL-Diesel, n(H<sub>2</sub>O)/n(C) = 1,9, Katalysator: Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

In Abbildung 43 sind im linken Diagramm die Verläufe der Konzentrationen der einzelnen Produktgase der autothermen Reformierung von Ultimate-Diesel als Funktion des O<sub>2</sub>/C-Verhältnisses bei einer mittleren Raumgeschwindigkeit von 27.000 h<sup>-1</sup> aufgetragen. Es wurden experimentell Werte zwischen 0,49 und 0,31 für das O<sub>2</sub>/C-Verhältnis eingestellt. Mit abnehmendem Wert für das molare O<sub>2</sub>/C-Verhältnis stieg die Konzentration von CO von zirka 15,1 Vol.-% auf zirka 17,5 Vol.-% an, während die Konzentration an CO<sub>2</sub> von 8,9 Vol.-% auf 10,6 Vol.-% stieg. Die Konzentration an Wasserstoff stieg zuerst mit sinkendem Partialdruck an Sauerstoff von ca. 32,7 Vol.-% auf 33,5 Vol.-% an und sank dann wieder bei weiter fallendem O<sub>2</sub>/C-Verhältnis auf einen Wert von 32,5 Vol.-% ab. Die CH<sub>4</sub>-Konzentration stieg mit sinkendem molarem O<sub>2</sub>/C-Verhältnis von ca. 0,25 Vol.-% auf ca. 0,45 Vol.-%. Die in Abbildung 43 beschriebenen Konzentrationsverläufe wurden hauptsächlich bestimmt durch drei gleichzeitig ablaufende Prozesse, die sich zum Teil gegenläufig auswirkten und eine Erklärung schwierig gestalten. Mit sinkendem O<sub>2</sub>/C-Verhältnis wurde das Produktgas der Reformierung zunehmend weniger mit Stickstoff verdünnt, was für alle anderen Komponenten bedeutet, dass ihre Anteile im Verhältnis steigen können. Dies ist in dieser Abbildung so auch zu beobachten. Gleichzeitig sanken die Temperaturen im Monolithen mit sinkendem Partialdruck an Sauerstoff signifikant wie in Abbildung 38 ausführlich beschrieben. Dies bedeutet, dass die thermodynamischen Gleichgewichte der Wassergas-Shift-Reaktion und der Methanisierung mit sinkendem O<sub>2</sub>/C-Verhältnis jeweils auf die Seite der Produkte verschoben wurden. D.h. weiter, die Konzentrationen an CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> – beides Produkte der Methanisierung bzw. der Shift-Reaktion – konnten ansteigen und den Trend

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

durch die Verdünnung verstärken. Die Gehalte an CO und H<sub>2</sub> hätten dieser Erklärung folgend in Richtung niedriger O<sub>2</sub>/C-Verhältnisse fallen (CO) bzw. weiter steigen müssen (H<sub>2</sub>). Dies wurde in Abbildung 43 jedoch nicht beobachtet. Im rechten Diagramm in Abbildung 43 ist ergänzend gezeigt, dass der Umsatz der autothermen Reformierung mit sinkendem Partialdruck an Sauerstoff stark von ca. 100 % auf ca. 82 % abfiel. Die Kohlenwasserstoffe wurden nicht mehr vollständig umgesetzt, was zur Deaktivierung seiner aktiven Zentren für die autotherme Reformierung und die Wassergas-Shift-Reaktion führte.

Die WGS-Reaktion konnte dadurch aus kinetischen Gründen das thermodynamische Gleichgewicht nicht mehr erreichen. Als Folge daraus konnten die Konzentrationen an CO und H<sub>2</sub> nicht fallen bzw. weiter ansteigen. Im Fall von H<sub>2</sub> wurde auf diese Weise der oben beschriebene Effekt der abnehmenden Verdünnung durch N<sub>2</sub> sogar überkompensiert.

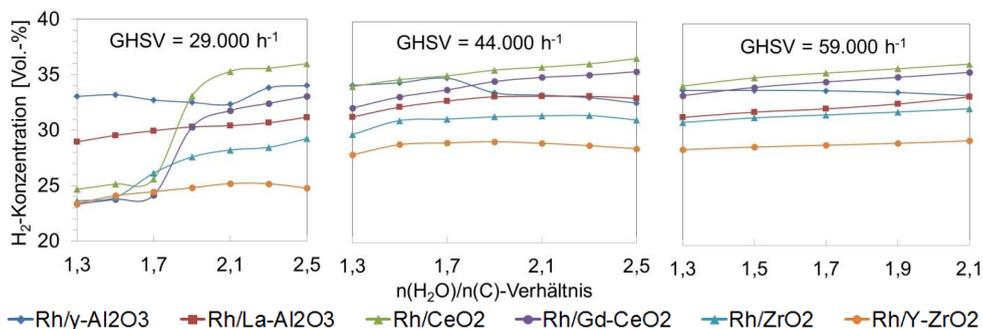


Abbildung 44: H<sub>2</sub>-Konzentrationen mit allen sechs Katalysatoren als Funktion des molaren H<sub>2</sub>O/C-Verhältnisses bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: NExBTL-Diesel, n(O<sub>2</sub>)/n(C) = 0,47

Die folgenden Abbildungen beschäftigen sich mit den Auswirkungen der rauen Reaktionsbedingungen und einem Vergleich der katalytischen Aktivitäten der einzelnen Katalysatoren untereinander. Abbildung 44 zeigt in diesem Zusammenhang die H<sub>2</sub>-Konzentrationen als Funktion des H<sub>2</sub>O/C-Verhältnisses bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten unter Einsatz von NExBTL-Diesel, die mit den sechs untersuchten Katalysatoren Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/CeO<sub>2</sub>, Rh/Gd-CeO<sub>2</sub>, Rh/ZrO<sub>2</sub> und Rh/Y-ZrO<sub>2</sub> erzielt wurden. Das H<sub>2</sub>O/C-Verhältnis wurde bei den niedrigeren Raumgeschwindigkeiten zwischen 2,5 und 1,3 und bei der mittleren Raumgeschwindigkeit von 59.000 h<sup>-1</sup> aus experimentellen Gründen nur zwischen 2,1 und 1,3 variiert. Es wurden demnach mit jedem Katalysator 19 Versuchspunkte angefahren. Der Katalysator wurde beim Übergang zwischen den einzelnen Raumgeschwindigkeiten nicht ausgetauscht, so dass jede einzelne Versuchsreihe mit dem jeweiligen Katalysatorsystem ein Alterungsexperiment darstellt. Jede

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

---

Versuchsreihe wurde begonnen bei einer mittleren Raumgeschwindigkeit von  $59.000 \text{ h}^{-1}$  und einem  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis von 2,1. Abbildung 44 ist also von rechts nach links zu interpretieren. Es wird deutlich im rechten Diagramm in Abbildung 44, dass die beiden Katalysatoren  $\text{Rh}/\text{CeO}_2$  und  $\text{Rh}/\text{Gd}-\text{CeO}_2$  zu Beginn ihrer Versuchsreihe die höchsten  $\text{H}_2$ -Konzentrationen mit 36,4 Vol.-% bzw. 35,7 Vol.-% aufwiesen. Die Konzentrationen verringerten sich vor dem Übergang zur mittleren Raumgeschwindigkeit von  $44.000 \text{ h}^{-1}$  auf Werte von 34,4 Vol.-% bzw. 33,6 Vol.-%. Der Katalysator  $\text{Rh}/\text{Y}-\text{ZrO}_2$  zeigte die mit Abstand geringsten  $\text{H}_2$ -Konzentrationen mit Werten zwischen 29,5 Vol.-% und 28,7 Vol.-%. Der Katalysator  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wies ein abweichendes Verhalten mit ansteigenden Werten für die  $\text{H}_2$ -Konzentration bei sinkendem  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis von 33,4 Vol.-% auf 34,0 Vol.-% auf.

Im mittleren Diagramm in Abbildung 44 sind sehr ähnliche Verläufe detektiert worden. Erneut wiesen die Katalysatoren  $\text{Rh}/\text{CeO}_2$  und  $\text{Rh}/\text{Gd}-\text{CeO}_2$  die höchsten  $\text{H}_2$ -Konzentrationen unter den sechs untersuchten Proben auf.  $\text{Rh}/\text{Y}-\text{ZrO}_2$  zeigte auch in diesem Fall die geringsten Werte für die  $\text{H}_2$ -Konzentration. Erneut war im Fall des Katalysators  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ein abweichendes Verhalten mit steigenden Werten für die  $\text{H}_2$ -Konzentrationen bei sinkendem  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis zu beobachten. Ein Vergleich zwischen dem rechten und dem mittleren Diagramm in dieser Abbildung lässt keine Anzeichen für eine Alterung der sechs Katalysatoren erkennen. Nach dem Übergang zu einer mittleren Raumgeschwindigkeit von  $29.000 \text{ h}^{-1}$  wurden jedoch deutliche Veränderungen in den Verläufen der  $\text{H}_2$ -Konzentrationen vor allem bei den Katalysatoren  $\text{Rh}/\text{CeO}_2$ ,  $\text{Rh}/\text{Gd}-\text{CeO}_2$ ,  $\text{Rh}/\text{ZrO}_2$  und  $\text{Rh}/\text{Y}-\text{ZrO}_2$  detektiert, die auf eine Alterung dieser Proben schließen lassen. Im Fall von  $\text{Rh}/\text{CeO}_2$  zum Beispiel zeigten die  $\text{H}_2$ -Konzentrationen zu Beginn bei  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnissen zwischen 2,5 und 2,1 noch Werte im Bereich zwischen 35 Vol.-% und 36 Vol.-% und waren damit in etwa genauso hoch wie zu Beginn der Versuchsreihe. Im weiteren Verlauf des Experimentes bei  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnissen zwischen 2,1 und 1,7 verringerte sich die  $\text{H}_2$ -Konzentrationen jedoch stark auf Werte von ungefähr 25 Vol.-%. Auf diesem Niveau verblieben die  $\text{H}_2$ -Konzentrationen bis zum Ende der Versuchsreihe. Ähnliche, nicht ganz so ausgeprägte Verläufe wurden mit den Katalysatoren  $\text{Rh}/\text{Gd}-\text{CeO}_2$  und  $\text{Rh}/\text{ZrO}_2$  gefunden. Im Fall von  $\text{Rh}/\text{Y}-\text{ZrO}_2$  verschob sich das niedrigere Niveau für die  $\text{H}_2$ -Konzentrationen weiter zu Werten unterhalb von 25 Vol.-%. Lediglich die Katalysatoren  $\text{Rh}/\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3$  und vor allem  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zeigten Verläufe der  $\text{H}_2$ -Konzentrationen, die nicht auf eine starke Deaktivierung der aktiven Katalysatorzentren schließen lassen. Im Fall des  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bewegten sich die Werte für die  $\text{H}_2$ -Konzentrationen zwischen 34 Vol.-% und 33 Vol.-% und waren damit genauso hoch wie zu Beginn der Versuchsreihe.

In Abbildung 45 sind die parallel zu den  $\text{H}_2$ -Konzentrationen detektierten Konzentrationen an CO als Funktion des  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnisses aufgetragen. Es wurden demnach die gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Ermittlung der  $\text{H}_2$ -Konzentrationen eingestellt. Die

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

Verläufe der CO-Konzentrationen in den drei Diagrammen dieser Abbildung untermauern die Erläuterungen, die zur Erklärung der Verläufe der H<sub>2</sub>-Konzentrationen in Abbildung 44 gegeben wurden. Bei allen Katalysatoren und bei jeder Raumgeschwindigkeit stiegen die CO-Konzentrationen mit sinkendem Wert für das H<sub>2</sub>O/C-Verhältnis. Die Katalysatoren Rh/CeO<sub>2</sub> und Rh/Gd-CeO<sub>2</sub>, die die höchsten H<sub>2</sub>-Konzentrationen aufwiesen, zeigten dabei die geringsten Konzentrationen an CO.

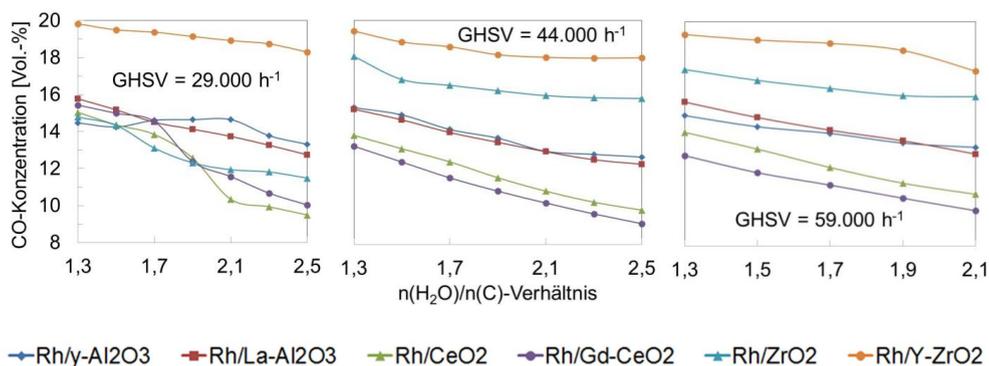


Abbildung 45: CO-Konzentrationen mit allen sechs Katalysatoren als Funktion des molaren H<sub>2</sub>O/C-Verhältnisses bei drei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: NExBTL-Diesel, n(O<sub>2</sub>)/n(C) = 0,47

Bei genauerer Analyse des linken Diagramms in Abbildung 45 fällt auf, dass im Fall der Katalysatoren Rh/CeO<sub>2</sub>, Rh/Gd-CeO<sub>2</sub>, Rh/ZrO<sub>2</sub> und Rh/Y-ZrO<sub>2</sub> kein starker oder gar sprunghafter Anstieg der CO-Konzentration zu verzeichnen war, der den oben beschriebenen Verläufen der H<sub>2</sub>-Konzentrationen in Abbildung 44 entsprechen könnte. Daraus lässt sich schließen, dass die beobachteten starken Abfälle der H<sub>2</sub>-Konzentrationen in Abbildung 44 nicht nur auf eine Deaktivierung der Katalysatoren bezüglich der Wassergas-Shift-Reaktion zurückzuführen sind. Auch die Aktivität der Katalysatoren Rh/CeO<sub>2</sub>, Rh/Gd-CeO<sub>2</sub>, Rh/ZrO<sub>2</sub> und Rh/Y-ZrO<sub>2</sub> für die autotherme Reformierung wurde durch die rauen Reaktionsbedingungen mit zum Teil sehr niedrigen H<sub>2</sub>O/C-Verhältnissen verringert.

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

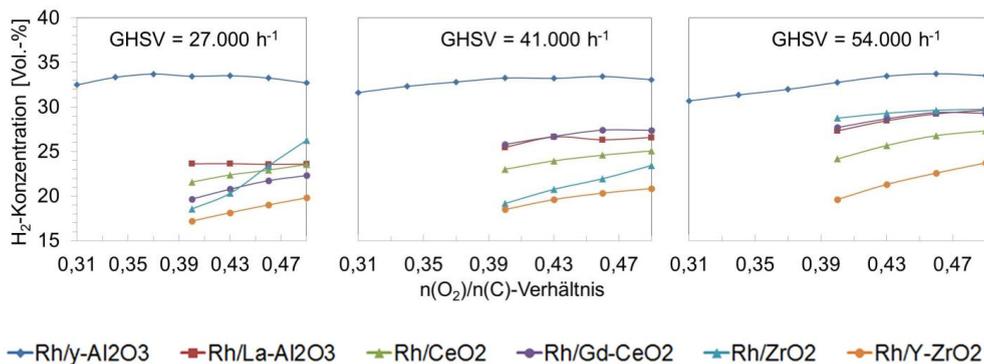


Abbildung 46:  $H_2$ -Konzentrationen mit allen sechs Katalysatoren als Funktion des molaren  $O_2/C$ -Verhältnisses bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: NExBTL-Diesel,  $n(H_2O)/n(C) = 1,90$

In Abbildung 46 sind die  $H_2$ -Konzentrationen in Abhängigkeit vom molaren  $O_2/C$ -Verhältnis aufgetragen, die mit allen sechs Katalysatoren bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten erzielt wurden. Dabei wurde NExBTL-Diesel als Kraftstoff eingesetzt. Jede Versuchsreihe wurde begonnen bei einer mittleren Raumgeschwindigkeit von  $54.000\text{ h}^{-1}$  und einem  $O_2/C$ -Verhältnis von 0,49. Auch Abbildung 46 ist somit von rechts nach links zu lesen. Es wurden dieselben Katalysatoren wie bei dem Experiment zur Variation des  $H_2O/C$ -Verhältnisses eingesetzt. D.h., dass einige der Proben wie oben beschrieben schon vorgealtert waren, bevor die Versuchsreihe begann. Analog zu der Untersuchung mit unterschiedlichem Partialdruck an Wasser wurde auch in diesem Fall der Katalysator nicht getauscht, bevor eine neue mittlere Raumgeschwindigkeit eingestellt wurde. Das Alterungsexperiment wurde somit fortgesetzt. Nur im Fall des Katalysators  $Rh/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  konnte das  $O_2/C$ -Verhältnis zwischen 0,49 und 0,31 variiert werden. Im Verlauf dieser Versuchsreihe aus 21 einzelnen Versuchspunkten zeigte sich leider, dass bei niedrigen  $O_2/C$ -Verhältnissen (0,37 – 0,31) der Umsatz an Kohlenwasserstoffen signifikant verringert war. Dies ließ daran erkennen, dass sich eine große Menge an öligen Rückständen auf dem Kondensat der autothermen Reformierung sammelte, die zum Teil so groß war, dass die verfahrenstechnische Komponente im Versuchsmodul zur Trennung von Kondensat und Gasphase wiederholt verstopft wurde und dann nicht mehr funktionsfähig war und gereinigt werden musste. Aus diesem Grund konnten die Versuchsreihen mit den Katalysatoren  $Rh/La\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $Rh/CeO_2$ ,  $Rh/Gd\text{-CeO}_2$ ,  $Rh/ZrO_2$  und  $Rh/Y\text{-ZrO}_2$  nur bei  $O_2/C$ -Verhältnissen zwischen 0,49 und 0,40 durchgeführt werden.

Die drei Diagramme in Abbildung 46 ähneln sich untereinander sehr. In jedem Fall zeigt der Katalysator  $Rh/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , der während des Experimentes zur Variation des  $H_2O/C$ -Verhältnisses die geringsten Zeichen einer Deaktivierung gezeigt hatte, die mit Abstand

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

---

höchsten Werte für die  $H_2$ -Konzentrationen. Sie bewegten sich bei allen drei mittleren Raumgeschwindigkeiten im Bereich zwischen ca. 31,0 Vol.-% und 33,5 Vol.-%. Wird der Wert von 33,5 Vol.-% zu Beginn dieser Versuchsreihe (mittlere Raumgeschwindigkeit von  $54.000\text{ h}^{-1}$ ,  $O_2/C$ -Verhältnis von 0,49) verglichen mit dem entsprechenden Wert am Ende der Versuchsreihe (mittlere Raumgeschwindigkeit von  $27.000\text{ h}^{-1}$ ,  $O_2/C$ -Verhältnis von 0,31), der 32,5 Vol.-% betrug, kann keine signifikante Deaktivierung des Katalysators  $Rh/\gamma-Al_2O_3$  durch die herausfordernden Reaktionsbedingungen dieser Versuchsreihe erkannt werden. Die Konzentrationsverläufe der anderen fünf Katalysatoren liegen in allen drei Diagrammen deutlich unter dem für das  $Rh/\gamma-Al_2O_3$ .  $Rh/La-Al_2O_3$ ,  $Rh/ZrO_2$ ,  $Rh/Gd-CeO_2$  wiesen im rechten Diagramm bei einer mittleren Raumgeschwindigkeit von  $54.000\text{ h}^{-1}$   $H_2$ -Konzentrationen zwischen 28 Vol.-% und 30 Vol.-% auf. Im Fall von  $Rh/ZrO_2$  und  $Rh/Gd-CeO_2$  sind diese Werte deutlich höher als zum Ende der Versuchsreihe zur Variation des  $H_2O/C$ -Verhältnisses, beim  $Rh/La-Al_2O_3$  sind die entsprechenden Werte vergleichbar. Die Probe  $Rh/CeO_2$  weist im rechten Diagramm niedrigere  $H_2$ -Konzentrationen zwischen 24 Vol.-% und 27 Vol.-% auf. Auch diese Werte sind etwas höher als die entsprechenden Konzentrationen am Ende der Versuchsreihe zum Einfluss des Partialdrucks an Wasserdampf. Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass die Variation des  $O_2/C$ -Verhältnisses zwischen 0,49 und 0,40 bei einem  $H_2O/C$ -Verhältnis von 1,9 auf die Katalysatoren  $Rh/La-Al_2O_3$ ,  $Rh/CeO_2$ ,  $Rh/Gd-CeO_2$  und  $Rh/ZrO_2$  einen aktivierenden Einfluss hatte. Es ist möglich, dass unter diesen Reaktionsbedingungen kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf den Katalysatoren, die sich bei der Untersuchung zum Einfluss des  $H_2O/C$ -Verhältnisses gebildet hatten, zunächst wieder abgebrannt wurden. Dadurch wurden aktive Rh-Zentren auf den jeweiligen Washcoats vorübergehend wieder für die Reaktanten zugänglich. Lediglich der Katalysator  $Rh/Y-ZrO_2$ , der im rechten Diagramm sehr niedrige Werte für die  $H_2$ -Konzentrationen zwischen 20 Vol.-% und 24 Vol.-% aufweist, zeigte keine Anzeichen für eine Reaktivierung. Im weiteren Verlauf der Versuchsreihe zur Variation des  $O_2/C$ -Verhältnisses bei mittleren Raumgeschwindigkeiten von  $41.000\text{ h}^{-1}$  bzw.  $27.000\text{ h}^{-1}$  kann beobachtet werden, dass sich die katalytischen Aktivitäten der Proben  $Rh/La-Al_2O_3$ ,  $Rh/CeO_2$ ,  $Rh/Gd-CeO_2$ ,  $Rh/ZrO_2$  und  $Rh/Y-ZrO_2$  verringerten. Besonders stark verschlechterte sich der Katalysator  $Rh/ZrO_2$  bei der mittleren Raumgeschwindigkeit von  $27.000\text{ h}^{-1}$ . Denkbar ist hier erneut die Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen unter sauerstoffarmen Reaktionsbedingungen als Grund für die Deaktivierung.

Die folgenden Abbildungen beschäftigen sich mit sehr ähnlichen Versuchsreihen zur Untersuchung des Einflusses des  $H_2O/C$ - und des  $O_2/C$ -Verhältnisses bei unterschiedlichen mittleren Raumgeschwindigkeiten auf den Ablauf des Reaktionsschemas der autothermen Reformierung. In diesen Fällen wurde jedoch der aromatenhaltige Kraftstoff Ultimate-Diesel eingesetzt. Die in diesem Kraftstoff enthaltenen aromatischen Substanzen wie Benzol, Toluol

oder Naphthalin können mesomere Grenzstrukturen ausbilden und sind dadurch chemisch wesentlich stabiler als ähnliche aliphatische Komponenten im Kraftstoff. Es ist schwieriger und erfordert höhere Temperaturen bzw. einen aktiveren Katalysator, diese Substanzen in der autothermen Reformierung umzusetzen. Für jeden Versuchspunkt innerhalb dieser Versuchsreihen wurden dieselben bereits vorgealterten Katalysatoren eingesetzt, die schon bei den Experimenten mit dem NExBTL-Diesel (Abbildung 44 - Abbildung 46) eingesetzt worden waren. Bei den beiden folgenden Abbildungen (Abbildung 47 und Abbildung 48) wurden die Experimente wie schon zuvor bei hohen mittleren Raumgeschwindigkeiten und hohen Werten für die jeweiligen Verhältnisse begonnen, so dass die Abbildungen wieder von rechts nach links zu interpretieren sind. Die induzierte Alterung der Katalysatoren wurde fortgeführt.

Es wird deutlich in Abbildung 47 und Abbildung 48, dass der Katalysator  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wie schon bei Einsatz von NExBTL-Diesel auch bei Verwendung von Ultimate-Diesel die höchsten  $\text{H}_2$ -Konzentrationen zeigte. Sie lagen in beiden Versuchsreihen mit Ultimate-Diesel fast durchgängig im Bereich zwischen 31 Vol.-% und 33 Vol.-%. Die  $\text{H}_2$ -Konzentrationen der Probe  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  waren damit nur geringfügig niedriger als die Werte, die im Verlauf der 1. Versuchsreihe mit NExBTL-Diesel (Abbildung 44) erzielt wurden und zwischen 33 Vol.-% und 34 Vol.-% lagen. Es konnte in den dargestellten Experimenten somit nur eine leichte Deaktivierung des Katalysators festgestellt werden. Ein ganz anderes Bild bietet der Katalysator  $\text{Rh}/\text{La-Al}_2\text{O}_3$ , bei dem im Vergleich zum  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  lediglich La zur Stabilisierung hinzugefügt worden ist. Die beiden Abbildungen belegen, dass sich die  $\text{H}_2$ -Konzentrationen im Verlauf der beiden Versuchsreihen von Werten im Bereich von 24 Vol.-% auf zum Schluss nur noch etwas mehr als 8 Vol.-% verringerten. Durch die beiden Versuchsreihen mit Ultimate-Diesel als Kraftstoff wurde dieser Katalysator stark deaktiviert. Unter den vier verbliebenen Katalysatoren waren die auf  $\text{CeO}_2$  basierenden Proben  $\text{Rh}/\text{CeO}_2$  und  $\text{Rh}/\text{Gd-CeO}_2$  die aktivsten. Beim  $\text{Rh}/\text{CeO}_2$  war in beiden Versuchsreihen keine zusätzliche Deaktivierung zu erkennen. Die  $\text{H}_2$ -Konzentrationen lagen zum Schluss der Reihe zur Variation des  $\text{O}_2/\text{C}$ -Verhältnisses bei ca. 28 Vol.-%. Dieser Wert ist allerdings deutlich niedriger als der zu Beginn der Versuchsreihen zur Alterung der Katalysatoren, bei denen über 36 Vol.-% gemessen werden konnten. Ähnlich verhält es sich im Fall des  $\text{Rh}/\text{Gd-CeO}_2$ . Von anfänglich mehr als 35 Vol.-% zu Beginn der Versuchsreihen in Abbildung 44 verringerten sich die  $\text{H}_2$ -Konzentrationen auf Werte von ca. 25 Vol.-% zum Schluss der Alterungsexperimente. Überraschend hoch waren die  $\text{H}_2$ -Konzentrationen der auf  $\text{ZrO}_2$  basierenden Katalysatoren  $\text{Rh}/\text{ZrO}_2$  und  $\text{Rh}/\text{Y-ZrO}_2$  bei Einsatz von Ultimate-Diesel vor allem in Abbildung 48. Es wurden mit diesen Proben bei Variation des  $\text{O}_2/\text{C}$ -Verhältnisses  $\text{H}_2$ -Konzentrationen zwischen 22 Vol.-% und 26 Vol.-% mit steigender Tendenz im Verlauf der Versuchsreihe gemessen. Am Ende des gesamten Alterungsexperiments lag die  $\text{H}_2$ -

5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

Konzentration im Fall von Rh/ZrO<sub>2</sub> bei 26,4 Vol.-%, die von Rh/Y-ZrO<sub>2</sub> bei 24,3 Vol.-%. Diese Werte sind deutlich höher als zum Ende der entsprechenden Versuchsreihe mit NExBTL-Diesel, als sie weit unter 20 Vol.-% lagen. Offensichtlich kam es mit diesen beiden Katalysatoren zu einer Reaktivierung zahlreicher katalytisch aktiver Zentren.

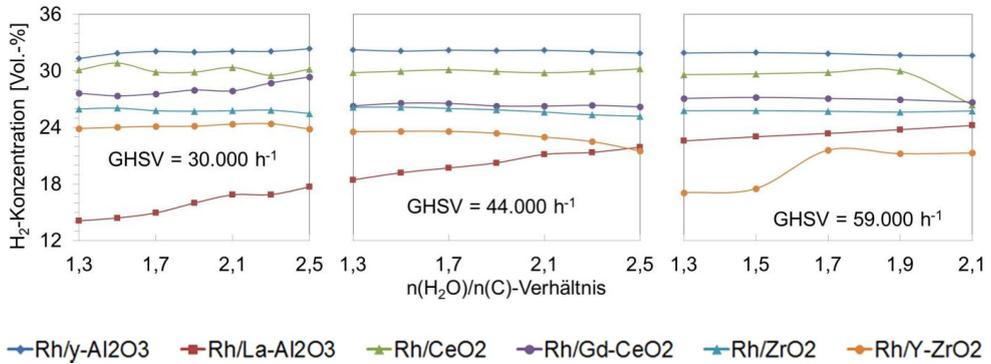


Abbildung 47: H<sub>2</sub>-Konzentrationen mit allen sechs Katalysatoren als Funktion des molaren H<sub>2</sub>O/C-Verhältnisses bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: Ultimate-Diesel, n(O<sub>2</sub>)/n(C) = 0,47

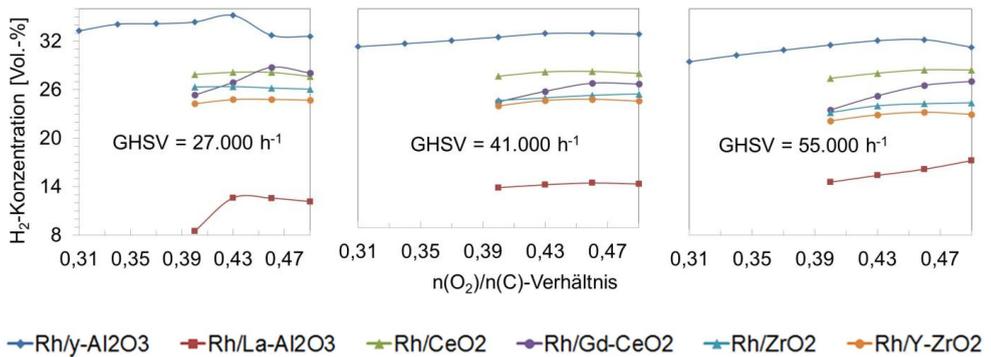


Abbildung 48: H<sub>2</sub>-Konzentrationen mit allen sechs Katalysatoren als Funktion des molaren O<sub>2</sub>/C-Verhältnisses bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: Ultimate-Diesel, n(H<sub>2</sub>O)/n(C) = 1,90

### 5.1.3 Flow-analytische Untersuchung

#### 5.1.3.1 Katalysatoren vor und nach dem Einsatz im KTR

##### **Oberflächenanalytische Untersuchung der Katalysatoren Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/CeO<sub>2</sub>, Rh/Gd-CeO<sub>2</sub>, Rh/ZrO<sub>2</sub> und Rh/Y-ZrO<sub>2</sub> mittels temperaturprogrammierter Reduktion und Thermogravimetrie**

Karatzas et al. [38] beschreiben und diskutieren in ihrer Veröffentlichung die Verwendung von bimetallic RhPt-Katalysatoren für die autotherme Reformierung von schwefelarmem Dieselkraftstoff auf verschiedenen Trägern. Sie fanden heraus, dass der aktivste Katalysator in ihrer Untersuchung, die Probe RhPt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, die höchste Reduzierbarkeit der Rh<sub>i</sub>O<sub>x</sub>-Spezies aufwies. Im Folgenden soll mit Hilfe von Messergebnissen aus der temperaturprogrammierten Reduktion beschrieben werden, ob dieser Faktor auch bei den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Katalysatoren zum Tragen kam und die beschriebenen Aktivitätsunterschiede bzw. die beobachteten Aktivitätsverluste erklären kann. Allen in dieser Arbeit folgenden vergleichenden Diskussionen von summarischen Intensitäten der Signale für den Wasserstoffverbrauch bei der temperaturprogrammierten Reduktion muss vorausgeschickt werden, dass sie nur unter der Voraussetzung gelten, dass die Massen der katalytisch aktiven Komponenten der jeweiligen Katalysatoren bei der temperaturprogrammierten Reduktion annähernd gleich waren. In den dazu gehörigen Abbildungen und Tabellen sind die Gesamtmassen der Katalysatoren bestehend aus dem Träger Cordierit, dem Washcoat und dem katalytisch aktiven Material (Rh, Pt, Ru, Ni etc.) zur Orientierung angegeben.

Abbildung 49 zeigt in diesem Zusammenhang den Verbrauch an Wasserstoff als Funktion der Temperatur für die beiden frischen und die beiden gealterten Katalysatoren Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Rh/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> während ihrer temperaturprogrammierten Reduktion. Die Reduktion der Proben wurde bis zu einer Temperatur von 950 °C durchgeführt, da dies in etwa der höchsten Temperatur entspricht, die sich im Verlauf der katalytischen Experimente in dieser Arbeit einstellte. Aus der Literatur [72] ist bekannt, dass bei einer Temperatur von ca. 850 °C eine Umwandlung der kristallografischen Struktur vom  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zum  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stattfindet. Möglicherweise bestanden die Washcoats der Katalysatoren Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Rh/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Reaktionstemperaturen oberhalb von 850 °C aus einer Mischung aus  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Shutilov et al. [73] und Karatzas et al. [32] haben sehr ähnliche spezifische Oberflächen für  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ermittelt.

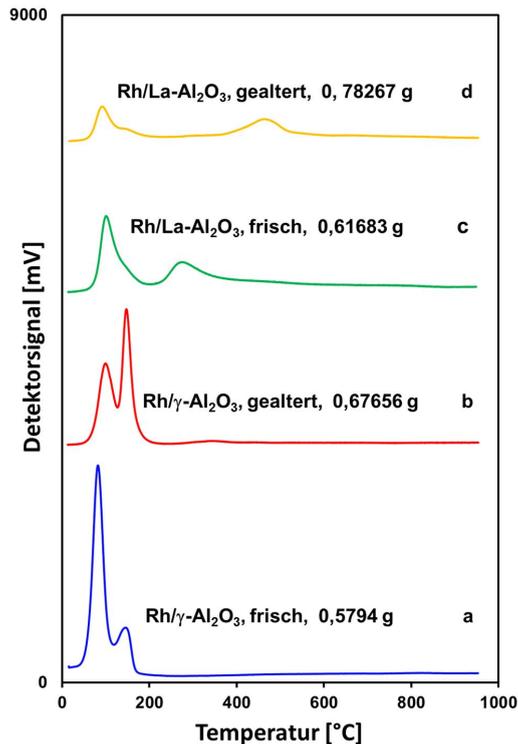


Abbildung 49: Spektren aus der temperaturprogrammierten Reduktion der frischen und der gealterten Katalysatoren  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Rh}/\text{La-Al}_2\text{O}_3$

Abbildung 49 verdeutlicht in Spektrum a, dass das frische, bei 700 °C voroxidierte  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Signale bei 80 °C und 141 °C zeigt, wobei der Peak bei 80 °C besonders ausgeprägt ist. Gemäß der Literatur [10] können diese Peaks der Reduktion einer dreidimensionalen  $\text{Rh}_i\text{O}_x$ -Phase bzw. einer dispergierten zweidimensionalen  $\text{Rh}_i\text{O}_x$ -Phase auf das  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zugeschrieben werden. In der erwähnten Literatur wurden diese Zuordnungen für ein Katalysatorsystem mit höheren Rh-Gehalten von 5,5 Gew.-% erarbeitet. Die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Rh}/\text{La-Al}_2\text{O}_3$  wurden mit einem deutlich geringeren Gehalt an Rhodium von ca. 1,0 Gew.-% synthetisiert. Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass die getroffene Zuordnung zu den Signalen richtig ist.

Das Spektrum b in Abbildung 49 zeigt den Wasserstoffverbrauch während der temperaturprogrammierten Reduktion der gealterten Probe  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nach den Versuchsreihen zur autothermen Reformierung. Es sind wie schon bei dem frischen Katalysator  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zwei Signale bei jeweils etwas höheren Temperaturen von 99 °C und 147 °C zu sehen, deren summarische Intensitäten jedoch deutlich geringer ausfallen als bei

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

---

der frischen Probe  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Das bedeutet, dass sich die Reduzierbarkeit der  $\text{Rh}_x\text{O}_y$ -Spezies im Verlauf der beschriebenen Experimente zur autothermen Reformierung signifikant verringerte. Auch die zu höheren Temperaturen verschobenen Signale im Fall des gealterten  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  legen eine verschlechterte Reduzierbarkeit der  $\text{Rh}_x\text{O}_y$ -Phase nahe.

Die Zugabe von La zum Katalysatorsystem  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  resultierte in einer Veränderung der Positionen der Peaks und ihrer Intensitäten wie das Spektrum c in Abbildung 49 zeigt. Im Fall des bei 700 °C oxidierten, frischen Katalysators  $\text{Rh}/\text{La-Al}_2\text{O}_3$  liegen die Signale für den Wasserstoffverbrauch bei höheren Temperaturen von 99 °C und 270 °C und haben im Vergleich zum  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  deutlich geringere Intensitäten. Das beim  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  gefundene Signal zwischen 140 °C und 150 °C kann nur noch als sehr schwache Schulter identifiziert werden. Diese beiden Effekte werden in der Literatur [74] mit der Bildung von Verbindungen zwischen La und Rh im Verlauf der Synthese der Katalysatoren erklärt. Es wird berichtet, dass sich Lanthanoxid  $\text{La}_2\text{O}_3$  und Lanthan-Aluminat  $\text{LaAlO}_3$  auf der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche bilden können. Diese Verbindungen interagieren dann mit dem Rh und bilden Lanthanrhodat  $\text{LaRhO}_3$ , das gemäß Gysling et al. [75] stabiler ist als  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  und deswegen höhere Reduktionstemperaturen erfordert.

Das Spektrum d des gealterten Katalysators  $\text{Rh}/\text{La-Al}_2\text{O}_3$  in Abbildung 49 weist drei Peaks bei 92 °C, 144 °C (in diesem Fall eine etwas deutlichere Schulter) und 464 °C auf. Ihre summarischen Intensitäten sind deutlich niedriger als die des frischen Katalysators  $\text{Rh}/\text{La-Al}_2\text{O}_3$ . Die beiden ersten Peaks können wie schon bei den Spektren a – c der Reduktion einer dreidimensionalen  $\text{Rh}_x\text{O}_y$ -Phase bzw. einer dispergierten zweidimensionalen  $\text{Rh}_x\text{O}_y$ -Phase auf dem Washcoat zugeschrieben werden. Das Signal bei 464 °C kann auf die verstärkte Bildung von Rhodaten bei den Reaktionstemperaturen der autothermen Reformierung von bis zu 900 °C zurückgeführt werden. Es entspricht somit dem Signal bei 270 °C im Spektrum c. Der Vergleich der Spektren c und d legt auch im Fall der Probe  $\text{Rh}/\text{La-Al}_2\text{O}_3$  den Schluss nahe, dass die Reduzierbarkeit der  $\text{Rh}_x\text{O}_y$ -Phase durch die Reaktionsbedingungen der autothermen Reformierung deutlich verringert wurde.

Aus dem Spektrum a in Abbildung 49 kann abgeleitet werden, dass die Rhodium-Komponente des frischen Katalysators  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  über ein hohes Maß an Reduzierbarkeit bereits bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 200 °C verfügt und vor diesem Hintergrund eine hohe anfängliche katalytische Aktivität haben kann. Das Spektrum c in Abbildung 49 legt dagegen nahe, dass die oxidischen Komponenten ( $\text{Rh}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{LaRhO}_3$ ) des Katalysators  $\text{Rh}/\text{La-Al}_2\text{O}_3$  über eine deutlich geringere Reduzierbarkeit als die des Katalysatorsystems  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  verfügen, da die Flächen unter den Kurven deutlich niedriger ausfallen. Sie sind dadurch deutlich schlechter dazu in der Lage, eine chemische Reaktion wie die autotherme Reformierung zu katalysieren, indem sie schnell und in ausreichender Zahl Elektronen aufnehmen und wieder abgeben können. Somit weisen die Experimente zur

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

---

temperaturprogrammierten Reduktion auf eine signifikant niedrigere katalytische Aktivität der Probe Rh/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Vergleich zum Katalysator Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hin. Die Ergebnisse der katalytischen Experimente mit den beiden Katalysatoren Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Rh/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lassen zu Beginn der Versuchsreihen in Abbildung 44 bereits erkennen, dass die Probe Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> über eine höhere anfängliche katalytische Aktivität verfügte. Bei Variation des H<sub>2</sub>O/C-Verhältnisses und einer mittleren Raumgeschwindigkeit von 59.000 h<sup>-1</sup> wurden mit dem Katalysator Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> H<sub>2</sub>-Konzentrationen zwischen 33 Vol.-% und 34 Vol.-% gefunden, während sich die H<sub>2</sub>-Konzentrationen für die Probe Rh/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Bereich zwischen 31 Vol.-% und 33 Vol.-% bewegten. Diese Unterschiede in der anfänglichen katalytischen Aktivität lassen sich somit gut korrelieren mit den gemessenen Reduzierbarkeiten der oxidischen Spezies der beiden Katalysatoren im frischen Zustand. Im weiteren Verlauf der Versuchsreihen verstärkte sich dieser Unterschied weiter. Am Ende der Versuchsreihen war im Fall des Katalysators Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nur eine recht geringe Verschlechterung der katalytischen Aktivität zu beobachten, während die H<sub>2</sub>-Konzentrationen bei der Probe Rh/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Werte unter 10 Vol.-% fielen. Die Probe Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erwies sich somit als sehr robust unter den angewandten Reaktionsbedingungen der autothermen Reformierung. Die starke Verringerung der H<sub>2</sub>-Konzentrationen des Katalysators Rh/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Verlauf der Experimente zur autothermen Reformierung lässt sich ebenfalls sehr gut korrelieren mit der verschlechterten Reduzierbarkeit der Rh<sub>x</sub>O<sub>x</sub>-Spezies dieses Katalysators, die in den Spektren c und d zu erkennen ist. Der im Fall der Probe Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beobachtete summarische Abfall der Reduzierbarkeit durch die Reaktionsbedingungen lässt sich nicht – wie oben beschrieben - direkt mit einer entsprechenden Verringerung der katalytischen Aktivität in Zusammenhang bringen. Es ist denkbar, dass die sehr ausgeprägte, dispergierte zweidimensionale Rh<sub>x</sub>O<sub>x</sub>-Phase der gealterten Probe Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, deren Reduktion durch den zweiten Peak im Spektrum b bei 147 °C erfasst wird, den summarischen Abfall der Reduzierbarkeit kompensiert.

Abbildung 50 zeigt den Wasserstoffverbrauch als Funktion der Temperatur während der temperaturprogrammierten Reduktion der frischen und gealterten Katalysatoren Rh/CeO<sub>2</sub> und Rh/Gd-CeO<sub>2</sub>. Auch in diesem Fall wurde die Reduktion bis zu einer Temperatur von 950 °C durchgeführt.

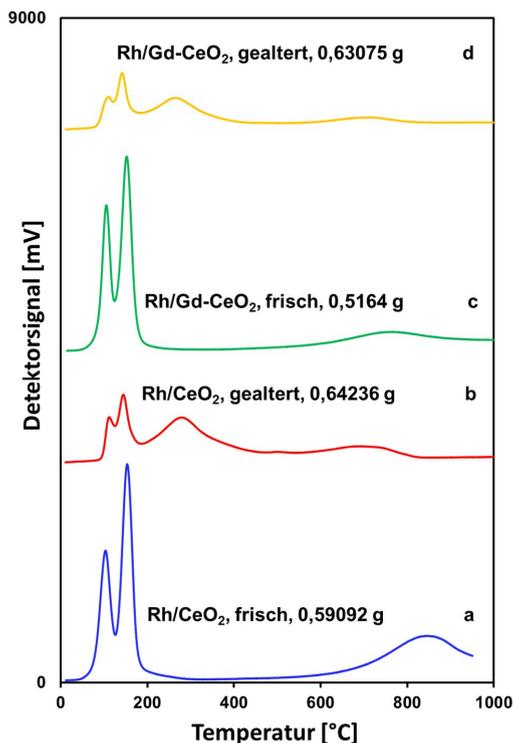


Abbildung 50: Spektren aus der temperaturprogrammierten Reduktion der frischen und der gealterten Katalysatoren Rh/CeO<sub>2</sub> und Rh/Gd-CeO<sub>2</sub>

Die Spektren a und c der frischen Katalysatoren Rh/CeO<sub>2</sub> und Rh/Gd-CeO<sub>2</sub> weisen sehr ausgeprägte Signale für den Wasserstoffverbrauch bei Temperaturen von jeweils ca. 100 °C und 150 °C auf. Ihre Intensitäten sind vergleichbar mit der des frischen Katalysators Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wobei die summarische Intensität des Spektrums für Rh/CeO<sub>2</sub> höher ist als die des Spektrums des Katalysators Rh/Gd-CeO<sub>2</sub>. Auch in diesen Fällen können diese Peaks mit der Reduktion einer dreidimensionalen Rh<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Phase bzw. einer dispergierten zweidimensionalen Rh<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Phase auf den Washcoats erklärt werden. Zusätzlich enthalten beide Spektren noch einen Peak bei höheren Temperaturen, der in der Literatur [76] der Reduktion von Ce<sup>4+</sup> zu Ce<sup>3+</sup> zugeordnet wird. Dieser Peak liegt im Fall von Rh/CeO<sub>2</sub> bei 840 °C und im Fall von Rh/Gd-CeO<sub>2</sub> bei 750 °C. Die Dotierung von CeO<sub>2</sub> mit Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ermöglicht diesen für die Katalyse positiven Elektronenübergang somit bereits bei niedrigeren Temperaturen. Anders als bei den Spektren für Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Rh/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abbildung 49 zeigen die Experimente zur temperaturprogrammierten Reduktion mit den Washcoats CeO<sub>2</sub> und Gd-CeO<sub>2</sub> somit eine zusätzliche Reduzierbarkeit. Beide Washcoats sind damit in der Lage, ebenfalls als Katalysator für die autotherme Reformierung zu fungieren und verleihen den

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

---

Katalysatorsystemen damit zusätzliche Aktivität.  $\text{CeO}_2$  ist ein in der Literatur häufig beschriebener Washcoat in Katalysatoren für die Wassergas-Shift-Reaktion [77]. Auch in diesen Artikeln wird dem Washcoat  $\text{CeO}_2$  über seine Redox-Eigenschaften ein zusätzlicher Beitrag zur katalytischen Aktivität zugeschrieben.

Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse aus der temperaturprogrammierten Reduktion ist es interessant zu sehen, dass die beiden Katalysatoren  $\text{Rh/CeO}_2$  und  $\text{Rh/Gd-CeO}_2$  in Abbildung 44 zu Beginn ihrer Versuchsreihe zur Variation des  $\text{H}_2\text{O/C}$ -Verhältnisses bei einer Raumgeschwindigkeit von  $59.000 \text{ h}^{-1}$  die höchsten  $\text{H}_2$ -Konzentrationen von allen Proben der 1. Versuchsreihe zwischen 36,4 Vol.-% und 34,4 Vol.-% bzw. 35,7 Vol.-% und 33,6 Vol.-% aufwiesen. Damit ist auch in diesen Fällen eine gute Korrelation zwischen hoher anfänglicher katalytischer Aktivität der Katalysatoren und ihrer guten Reduzierbarkeit im frischen Zustand gegeben. In Abbildung 44 sind im weiteren Verlauf der Untersuchung der Katalysatoren  $\text{Rh/CeO}_2$  und  $\text{Rh/Gd-CeO}_2$  deutliche Abfälle der  $\text{H}_2$ -Konzentrationen bei beiden Proben detektiert worden, die auf eine Alterung dieser Proben schließen lassen. Im Fall von  $\text{Rh/CeO}_2$  zum Beispiel lagen die  $\text{H}_2$ -Konzentrationen bei einer Raumgeschwindigkeit von  $29.000 \text{ h}^{-1}$  bei  $\text{H}_2\text{O/C}$ -Verhältnissen zwischen 2,5 und 2,1 noch im Bereich zwischen 35 Vol.-% und 36 Vol.-% und waren damit in etwa genauso hoch wie zu Beginn der Versuchsreihe. Im weiteren Verlauf des Experimentes bei  $\text{H}_2\text{O/C}$ -Verhältnissen zwischen 2,1 und 1,7 verringerten sich die  $\text{H}_2$ -Konzentrationen jedoch stark auf Werte von ungefähr 25 Vol.-%. Auf diesem Niveau verblieben die  $\text{H}_2$ -Konzentrationen bis zum Ende der Versuchsreihe (vgl. Abbildung 44 - Abbildung 48). Ein ähnlicher, nicht ganz so ausgeprägter Verlauf wurde mit dem Katalysator  $\text{Rh/Gd-CeO}_2$  gefunden. Diese sehr deutlichen Abnahmen der katalytischen Aktivität der Proben  $\text{Rh/CeO}_2$  und  $\text{Rh/Gd-CeO}_2$  lassen sich erneut gut mit den Spektren der gealterten Proben aus der temperaturprogrammierten Reduktion erklären (vgl. Spektren b und d in Abbildung 50). Beide Spektren ähneln sich und zeigen Maxima bei ca.  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $265 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Diese Maxima sind jedoch bei weitem nicht so ausgeprägt wie die in den Spektren der frischen Proben. Ihre summarischen Intensitäten sind deutlich geringer als bei den frischen Katalysatoren in den Spektren a und c. Die Reaktionsbedingungen der autothermen Reformierung haben somit zu einer deutlichen Verringerung der Reduzierbarkeit dieser beiden Katalysatoren geführt. Die Signale bei ca.  $265 \text{ }^\circ\text{C}$  in den Spektren b und d der gealterten Proben  $\text{Rh/CeO}_2$  und  $\text{Rh/Gd-CeO}_2$  sind in den Spektren der frischen Proben nicht zu finden. Erklären lassen sie sich durch die Bildung von schwer reduzierbaren Rh-Verbindungen, die bisher in der Literatur nicht beschrieben worden sind. Die Bildung von Rh-Carbiden konnte im Rahmen dieser Arbeit durch XPS-Messungen ausgeschlossen werden.

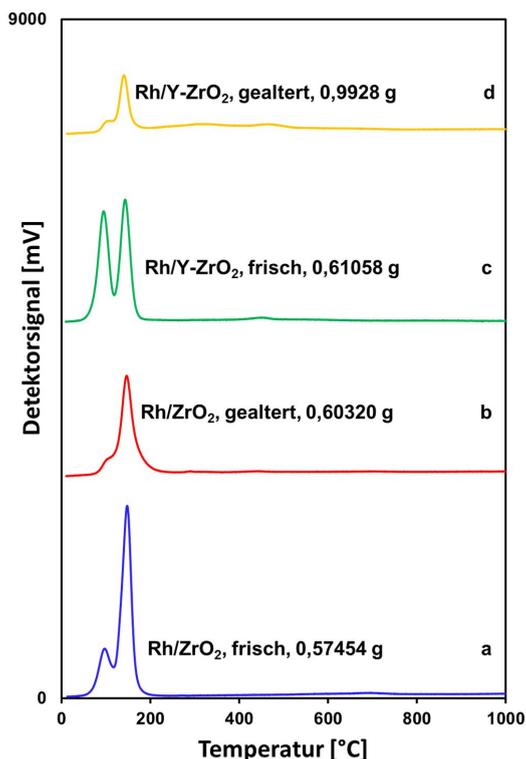


Abbildung 51: Spektren aus der temperaturprogrammierten Reduktion der frischen und der gealterten Katalysatoren  $\text{Rh/ZrO}_2$  und  $\text{Rh/Y-ZrO}_2$

Abbildung 51 zeigt den Wasserstoffverbrauch als Funktion der Temperatur während der temperaturprogrammierten Reduktion der frischen und gealterten Katalysatoren  $\text{Rh/ZrO}_2$  und  $\text{Rh/Y-ZrO}_2$ . Auch in diesem Fall wurde die Reduktion bis zu einer Temperatur von  $950\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Das Spektrum c in dieser Abbildung für den frischen Katalysator  $\text{Rh/Y-ZrO}_2$  zeigt erneut die beiden typischen Signale bei Temperaturen von  $93\text{ }^\circ\text{C}$  und  $141\text{ }^\circ\text{C}$  für die Reduktion einer dreidimensionalen  $\text{Rh}_3\text{O}_x$ -Phase bzw. einer dispergierten zweidimensionalen  $\text{Rh}_1\text{O}_x$ -Phase, die auch schon auf vielen anderen frischen Proben aus der 1. Versuchsreihe gefunden werden konnten. Die summarische Intensität dieser beiden Peaks ist vergleichbar mit der, die im Fall des frischen Katalysators  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  für diese beiden Signale gefunden werden konnte. Daraus ließe sich schließen, dass der Katalysator  $\text{Rh/Y-ZrO}_2$  eine ähnlich hohe anfängliche katalytische Aktivität in der autothermen Reformierung wie die Proben  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rh/CeO}_2$  oder  $\text{Rh/Gd-CeO}_2$  hat. Dies war jedoch nicht der Fall. Der Katalysator  $\text{Rh/Y-ZrO}_2$  zeigte zu Beginn der Versuchsreihe die mit Abstand geringsten  $\text{H}_2$ -Konzentrationen unter allen Proben aus der 1. Versuchsreihe mit Werten zwischen  $29,5\text{ Vol.-%}$  und

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

---

28,7 Vol.-%. In diesem Fall korreliert die vergleichsweise hohe und vielversprechende Reduzierbarkeit des frischen Katalysators Rh/Y-ZrO<sub>2</sub> nicht mit seiner relativ geringen anfänglichen katalytischen Aktivität. Das Spektrum d in Abbildung 51 für den gealterten Katalysator Rh/Y-ZrO<sub>2</sub> zeigt nur eine schwache Schulter bei 102 °C und einen Peak mit vergleichsweise geringer Höhe bei 139 °C. Die summarische Intensität dieser beiden Peaks ist sehr gering und deutlich niedriger als die der beiden Signale in Spektrum c für die frische Probe Rh/Y-ZrO<sub>2</sub>. Dieser Unterschied korreliert recht gut mit der beobachteten Verringerung der katalytischen Aktivität des Katalysators Rh/Y-ZrO<sub>2</sub> im Verlauf der Experimente zur autothermen Reformierung. Am Ende des gesamten Alterungsexperiments lag die H<sub>2</sub>-Konzentration im Fall von Rh/Y-ZrO<sub>2</sub> bei 24,3 Vol.-%, wobei sie zwischenzeitlich am Ende der Versuchsreihe mit dem Kraftstoff NExBTL-Diesel sogar deutlich unter 20 Vol.-% gefallen war. Die hier diskutierten Ergebnisse zur temperaturprogrammierten Reduktion lassen jedoch keine Rückschlüsse auf die Reduzierbarkeit dieser Probe zu diesem mittleren Zeitpunkt zu.

Der frische Katalysator Rh/ZrO<sub>2</sub> zeigt im Spektrum a in Abbildung 51 ein vergleichsweise kleines Signal für den Wasserstoffverbrauch bei 93 °C und einen sehr ausgeprägten Peak bei einer Temperatur von 146 °C. Die summarische Intensität dieser beiden Peaks ist deutlich niedriger als die der beiden Signale im Spektrum c für den frischen Katalysator Rh/Y-ZrO<sub>2</sub>. In diesem Fall hat demnach die Dotierung mit Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – anders als bei der Dotierung von CeO<sub>2</sub> mit Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder bei der Dotierung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – eine Verbesserung der Reduzierbarkeit bewirkt. Außerdem ist die in Spektrum a gefundene Reduzierbarkeit für die Probe Rh/ZrO<sub>2</sub> signifikant niedriger als die der Katalysatoren Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/CeO<sub>2</sub> und Rh/Gd-CeO<sub>2</sub> aus den vorigen Abbildungen. Der Vergleich der anfänglichen katalytischen Aktivität der Probe Rh/ZrO<sub>2</sub> mit denen der Proben Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/CeO<sub>2</sub> und Rh/Gd-CeO<sub>2</sub> zeigt geringere H<sub>2</sub>-Konzentrationen von ca. 31 Vol.-% - 32 Vol.-%. Für diese Fälle ist somit eine gute Korrelation zwischen anfänglicher katalytischer Aktivität und Reduzierbarkeit im frischen Zustand gegeben. Keine Korrelation ergibt sich mit dem dotierten Katalysator Rh/Y-ZrO<sub>2</sub>, der trotz besserer Reduzierbarkeit geringere H<sub>2</sub>-Konzentrationen zwischen 28 Vol.-% und 29 Vol.-% aufwies.

Am Ende des gesamten Alterungsexperiments lag die H<sub>2</sub>-Konzentration im Fall von Rh/ZrO<sub>2</sub> bei 26,4 Vol.-%. Dies zeigt eine signifikante Deaktivierung dieses Katalysators, die sich gut mit der verringerten Reduzierbarkeit im gealterten Zustand erklären lässt. Im entsprechenden Spektrum b in Abbildung 51 sind eine schwach ausgeprägte Schulter bei 103 °C sowie ein deutlicher Peak bei 143 °C zu sehen, deren summarische Intensität deutlich niedriger ist als die für die beiden Signale im Spektrum des frischen Rh/ZrO<sub>2</sub> in Spektrum a.

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

Tabelle 14: Zusammenfassung der Ergebnisse der temperaturprogrammierten Reduktion der 1. Versuchsreihe im frischen und gealterten Zustand

	Oxidations- temperatur [°C]	fresh		aged	
		Masse [g]	Integral [ $\frac{mV}{s}$ ]	Masse [g]	Integral [ $\frac{mV}{s}$ ]
Rh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	0,5794	768.610	0,67656	306.511
Rh/La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	0,61683	493.996	0,782667	292.761
Rh/CeO <sub>2</sub>	700	0,59092	1.591.019	0,64236	852.304
Rh/Gd-CeO <sub>2</sub>	700	0,5164	1.049.233	0,63075	540.697
Rh/ZrO <sub>2</sub>	700	0,57454	585.312	0,60320	343.717
Rh/Y-ZrO <sub>2</sub>	700	0,61058	819.452	0,59928	142.931

### 5.1.4 Thermogravimetrie

Es gibt in der Literatur eine große Anzahl von Veröffentlichungen, die beschreiben, dass während der autothermen Reformierung von flüssigen Kraftstoffen wie Diesel oder Kerosin kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche entstehen können. Yoon et al. [66] diskutieren in ihrer Veröffentlichung, dass ein Teil der aktiven Katalysatorzentren durch aromatische Komponenten aus dem Dieselmotorkraftstoff belegt wird, wodurch die Gesamtaktivität des Katalysators verringert wird. Deswegen kommt es in der Folge dazu, dass in der Gasphase ein Teil der aliphatischen Kohlenwasserstoffe auf nicht katalytischem Weg zersetzt wird und sich unter anderem größere Mengen an Ethen oder Propen bilden. Beide Moleküle gelten als Vorläufer der Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche. Um quantitativ zu untersuchen, ob sich auch während der Versuche zur autothermen Reformierung in dieser Arbeit kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf der Oberfläche der sechs synthetisierten Katalysatoren gebildet hatten, wurde die Methode der Thermogravimetrie eingesetzt, bei der die Proben im Luftstrom auf Temperaturen von annähernd 950 °C aufgeheizt wurden, während gleichzeitig die Masseänderung bestimmt wurde.

Die folgenden drei Abbildungen zeigen die Thermogravimetrie-Diagramme der Katalysatorpaare Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Rh/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Abbildung 52), Rh/CeO<sub>2</sub> / Rh/Gd-CeO<sub>2</sub> (Abbildung 53) und Rh/ZrO<sub>2</sub> / Rh/Y-ZrO<sub>2</sub> (Abbildung 54) nach ihrem jeweiligen Einsatz in der

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

autothermen Reformierung. Die Tabelle fasst die dabei ermittelten Masseänderungen zusammen.

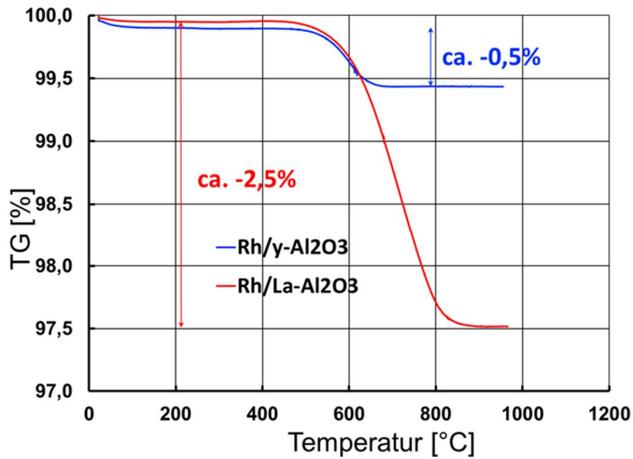


Abbildung 52: Thermogravimetrie-Diagramm für die Katalysatoren Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Rh/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach ihrem Einsatz in der autothermen Reformierung

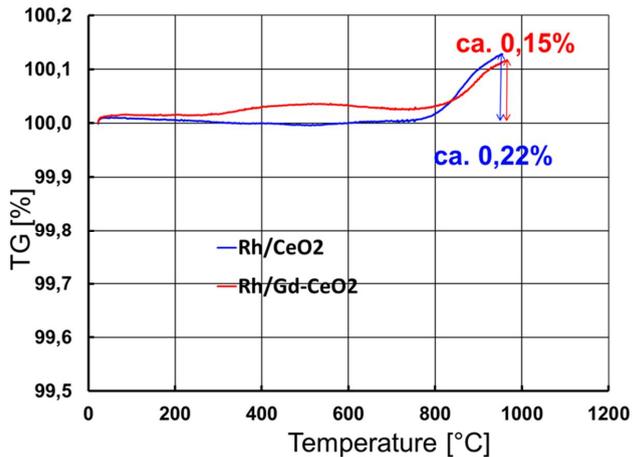


Abbildung 53: Thermogravimetrie-Diagramm für die Katalysatoren Rh/CeO<sub>2</sub> und Rh/Gd-CeO<sub>2</sub> nach ihrem Einsatz in der autothermen Reformierung

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

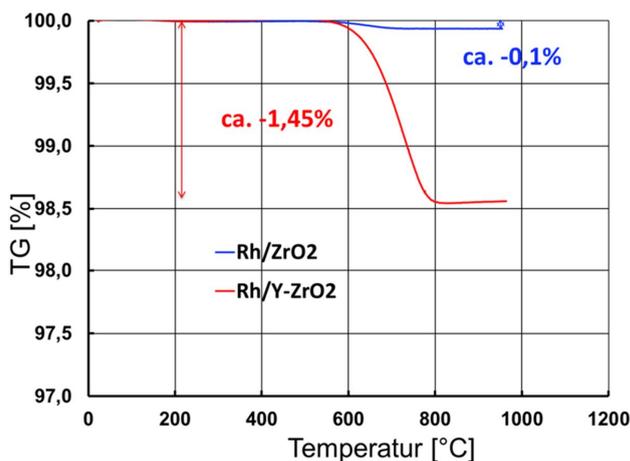


Abbildung 54: Thermogravimetrie-Diagramm für die Katalysatoren Rh/ZrO<sub>2</sub> und Rh/Y-ZrO<sub>2</sub> nach ihrem Einsatz in der autothermen Reformierung

Tabelle 15: Mittels Thermogravimetrie ermittelte Masseänderungen der sechs Katalysatoren aus der 1. Versuchsreihe nach ihrem Einsatz in der autothermen Reformierung

Katalysatoren	Masseänderung [%]
Rh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,5
Rh/La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-2,5
Rh/CeO <sub>2</sub>	0,22
Rh/Gd-CeO <sub>2</sub>	0,15
Rh/ZrO <sub>2</sub>	-0,1
Rh/Y-ZrO <sub>2</sub>	-1,45

Die Abbildungen und die Tabelle 15 verdeutlichen, dass die Katalysatoren Rh/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Rh/Y-ZrO<sub>2</sub> während der thermogravimetrischen Messungen signifikante Verringerungen ihrer Massen im Temperaturbereich zwischen ca. 500 °C und 800 °C zeigten. Sie betragen 2,50 Gew.-% bzw. 1,45 Gew.-%. Die Analyse der Abgase der thermogravimetrischen Messungen mittels Massenspektrometrie hat einen starken Anstieg der Konzentrationen an Kohlendioxid im Temperaturbereich zwischen 500 °C und 800 °C ergeben. Somit lassen sich

die Masseverluste durch den Abbrand von kohlenstoffhaltigen Komponenten von den Oberflächen der Katalysatoren erklären, die sich während der Versuche zur autothermen Reformierung gebildet hatten. In der Literatur [47] ist beschrieben, dass kohlenstoffhaltige Ablagerungen die katalytische Aktivität zum Teil stark verschlechtern, da sie sich auf den aktiven Katalysatorzentren ablagern und diese dadurch nicht mehr zugänglich für die Reaktanten der autothermen Reformierung sind. Auch im Fall der in dieser Arbeit eingesetzten Proben Rh/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Rh/Y-ZrO<sub>2</sub> können die detektierten Ablagerungen einen Teil der experimentell gefundenen Aktivitätsverluste erklären. Der Katalysator Rh/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigte eine sehr starke Deaktivierung mit einer Verschlechterung der H<sub>2</sub>-Konzentrationen von anfänglich über 30 Vol.-% auf nur noch 8 Vol.-% am Ende der Versuchsreihen. Beim Rh/Y-ZrO<sub>2</sub> war die Deaktivierung nicht so ausgeprägt, konnte jedoch als signifikant nachgewiesen werden.

Bei den Katalysatoren Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Rh/ZrO<sub>2</sub> kam es nur zu sehr geringfügigen Masseverlusten im Verlauf der thermogravimetrischen Messungen, die nur auf sehr geringe kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf den Oberflächen zurückschließen lassen. Korrelationen zu den katalytischen Aktivitäten dieser Proben am Ende der Versuchsreihe können somit nicht hergestellt werden.

Im Fall der Katalysatoren Rh/CeO<sub>2</sub> und Rh/Gd-CeO<sub>2</sub> konnte sogar eine Massezunahme im Temperaturbereich zwischen 800 °C und 900 °C festgestellt werden. Diese kann nach Angaben aus der Literatur mit der Aufnahme von Sauerstoff erklärt werden [78-81]. Interessanterweise stimmt dieses Temperaturfenster der Massezunahme durch die Aufnahme von Sauerstoff annähernd mit dem Temperaturbereich überein, in dem bei der temperaturprogrammierten Reduktion der frischen Proben Rh/CeO<sub>2</sub> und Rh/Gd-CeO<sub>2</sub> ein zusätzlicher Peak für den Übergang von Ce<sup>4+</sup> zu Ce<sup>3+</sup> gefunden wurde. Die gealterten Proben hingegen zeigen durch die Sauerstoffaufnahme bei 800 °C kein Peak mehr. Die Fähigkeit von CeO<sub>2</sub>-basierten Katalysatoren, zusätzliche Redox-Eigenschaften in das Katalysatorsystem einzubringen, konnte somit durch die Thermogravimetrie bestätigt werden.

### 5.1.5 Haupterkenntnisse der 1. Versuchsreihe

- Alle Katalysatoren zeigten zu Beginn der Versuchsreihe hohe katalytische Aktivitäten mit H<sub>2</sub>-Konzentrationen um 30 % und sogar deutlich darüber.
- Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> war am Ende der Versuchsreihe am aktivsten mit H<sub>2</sub>-Konzentrationen immer noch deutlich über 30 %. Diese Probe erwies sich als sehr robust unter den zum Teil sehr ungünstigen Reaktionsbedingungen.
- Rh/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hatte am Ende der Versuchsreihe die schlechteste Aktivität und zeigte die stärkste Deaktivierung.

- Bei allen Katalysatoren verschlechterte sich die Reduzierbarkeit in Folge der Versuche zur autothermen Reformierung deutlich.
- Die Dotierungen mit  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  führten zu einer Abnahme der Reduzierbarkeit, während die Dotierung mit  $\text{Y}_2\text{O}_3$  eine Erhöhung bewirkte.
- Die Katalysatoren  $\text{Rh/La-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Rh/Y-ZrO}_2$  wiesen signifikante kohlenstoffhaltige Ablagerungen nach der autothermen Reformierung auf. Beim  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und beim  $\text{Rh/ZrO}_2$  waren diese Ablagerungen minimal.  $\text{CeO}_2$  haltige Katalysatoren zeigten eine Massezunahme.
- Katalysatoren mit hoher Reduzierbarkeit im frischen Zustand zeigten in den meisten Fällen die höchste anfängliche katalytische Aktivität und umgekehrt.
- Die Reaktionsbedingungen der autothermen Reformierung führten bei allen sechs Katalysatoren zu einer deutlichen Verringerung ihrer Reduzierbarkeit, was in vielen Fällen einen Teil ihrer Deaktivierung erklärt.
- Kohlenstoffhaltige Ablagerungen konnten als Grund für verschlechterte katalytische Aktivitäten identifiziert werden.
- Für den Abbrand dieser Ablagerungen werden Temperaturen zwischen  $500\text{ °C}$  und  $800\text{ °C}$  benötigt.

## 5.2 Katalysatoren 2. Reihe

### 5.2.1 Konzentrationsverläufe

#### **Konzentrationsverläufe im Versuchsreaktor bei Variation der Eduktzusammensetzung, der Raumgeschwindigkeit und des eingesetzten Kraftstoffes**

Bei den Experimenten mit den sechs Katalysatoren der 1. Versuchsreihe hat sich gezeigt, dass die Probe  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  eine vergleichsweise hohe Anfangsaktivität und im Verlauf der Versuchsreihe die geringste Deaktivierung aufwies. Aus diesem Grund wurde entschieden,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Washcoat für die 2. Versuchsreihe auszuwählen. Wie im Kapitel zur Herstellung der Katalysatoren beschrieben wurden die Proben  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt-Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Pt-Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  synthetisiert, wobei anders als bei der Synthese der Katalysatoren der 1. Versuchsreihe die Trocknung des aufgebrachtten Washcoats  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nur bei  $80\text{ °C}$  und nicht bei  $110\text{ °C}$  vorgenommen wurde. Diese Änderung sollte eine bessere Beschichtung der Kanäle des monolithischen Substrates mit dem Washcoat bewirken. Abbildung 41 hat exemplarisch gezeigt, dass die Beschichtungen mit den Washcoats bei den Katalysatoren der 1. Versuchsreihe nicht optimal und hauptsächlich in den Ecken der Kanäle erfolgt war. Abbildung 55 gibt Aufschluss darüber, ob dies bei den Katalysatoren der 2. Versuchsreihe besser gelungen ist und zeigt exemplarisch eine mikroskopische Aufnahme der mit  $\text{Ni}/\gamma\text{-}$

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

$\text{Al}_2\text{O}_3$  beschichteten Kanäle des Cordierit-Trägers aus der 2. Versuchsreihe. Es ist deutlich eine bessere Verteilung über den Umfang der Kanäle des Trägers als in Abbildung 41 zu erkennen, auch wenn diese immer noch nicht optimal und vollkommen gleichmäßig ist. Dennoch kann festgehalten werden, dass sich die Modifikation der Synthese der Katalysatoren positiv auf ihre Beschichtung in den monolithischen Kanälen ausgewirkt hat.

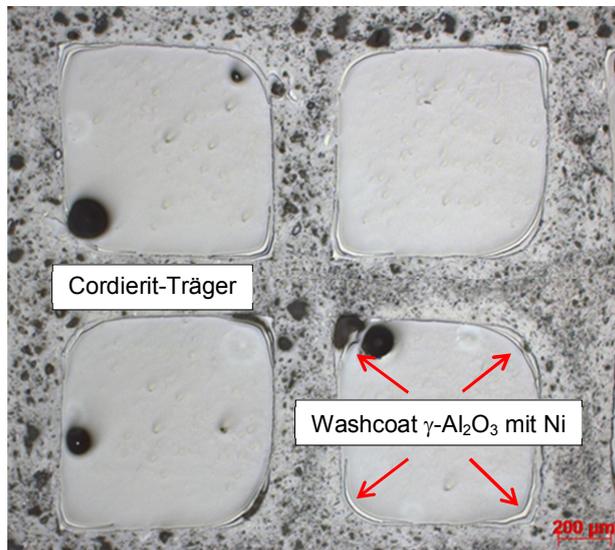


Abbildung 55: Mikroskopische Aufnahme der mit  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei  $80^\circ\text{C}$  beschichteten Kanäle des Cordierit-Trägers. Die schwarzen Punkte in den Kanälen entstanden durch die Präparationsmethode.

Die folgenden beiden Abbildungen beschäftigen sich mit Vergleichen der katalytischen Aktivitäten sowie eventuell auftretenden Deaktivierungen der einzelnen Katalysatoren der 2. Versuchsreihe während verschiedener Versuche zur autothermen Reformierung. Als Maß für die katalytische Aktivität wurden wie schon bei den Proben der 1. Versuchsreihe die  $\text{H}_2$ -Konzentrationen herangezogen. Die Versuche mit den Katalysatoren der 2. Versuchsreihe wurden nur mit dem aromatenfreien Kraftstoff NExBTL-Diesel durchgeführt, da sich herausgestellt hatte, dass das Massenspektrometer zur Analyse der Zusammensetzung des Reformats stark verschmutzt war, nachdem die Versuchsreihen unter Verwendung von Ultimate-Diesel durchgeführt worden waren. Die ölhaltigen Verschmutzungen mussten aufwändig und unter hohen Kosten wieder entfernt werden. Es lag der Schluss nahe, dass sie vor allem während der Versuche mit dem aromatenhaltigen Ultimate-Diesel entstanden waren, weswegen auf Versuche mit diesem Kraftstoff in der 2. Versuchsreihe verzichtet werden musste. Ein positiver Nebeneffekt dieser Änderung des Versuchsplans ist, dass so der Zustand der Katalysatoren nach Einsatz von NExBTL-Diesel untersucht werden konnte,

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

---

und so Vergleiche zwischen sehr rauen (1. Reihe, NExBTL- und Ultimate-Diesel) und etwas milderen Reaktionsbedingungen (2. Reihe, nur NExBTL-Diesel) gezogen werden können.

Abbildung 56 zeigt in diesem Zusammenhang die  $H_2$ -Konzentrationen als Funktion des  $H_2O/C$ -Verhältnisses bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten unter Einsatz von NExBTL-Diesel, die mit den fünf untersuchten Katalysatoren der 2. Versuchsreihe  $Ni/\gamma-Al_2O_3$ ,  $Pt/\gamma-Al_2O_3$ ,  $Ru/\gamma-Al_2O_3$ ,  $Pt-Rh/\gamma-Al_2O_3$  und  $Pt-Ru/\gamma-Al_2O_3$  erzielt wurden. Zum Vergleich sind die  $H_2$ -Konzentrationen von  $Rh/\gamma-Al_2O_3$  aus der 1. Versuchsreihe mit aufgeführt. Das  $H_2O/C$ -Verhältnis wurde bei den niedrigeren Raumgeschwindigkeiten zwischen 2,5 und 1,3 und bei der Raumgeschwindigkeit von  $59.000\ h^{-1}$  aus experimentellen Gründen nur zwischen 2,1 und 1,3 variiert. Es wurden demnach mit jedem Katalysator 19 Versuchspunkte angefahren. Der Katalysator wurde beim Übergang zwischen den einzelnen Raumgeschwindigkeiten nicht ausgetauscht, so dass jede einzelne Versuchsreihe mit dem jeweiligen Katalysatorsystem ein Alterungsexperiment darstellt. Jede Versuchsreihe wurde begonnen bei einer mittleren Raumgeschwindigkeit von  $59.000\ h^{-1}$  und einem  $H_2O/C$ -Verhältnis von 2,1. Abbildung 56 ist also von rechts nach links zu interpretieren.

Mit dem Katalysator  $Ni/\gamma-Al_2O_3$  konnte aus experimentellen Gründen nur ein einziger Versuchspunkt bei einer Raumgeschwindigkeit von  $59.000\ h^{-1}$  und einem  $H_2O/C$ -Verhältnis von 2,1 angefahren werden. Es zeigte sich schnell, dass die  $H_2$ -Konzentrationen und auch die Umsätze an Kohlenwasserstoffen bereits unter diesen sehr milden Reaktionsbedingungen äußerst niedrig waren. Die gemessene  $H_2$ -Konzentration lag bei nur 3 Vol.-%. Der Versuch musste abgebrochen werden, um die verfahrenstechnischen Komponenten des Teststandes ähnlich wie bei einigen Experimenten zur Variation des  $O_2/C$ -Verhältnisses während der 1. Versuchsreihe nicht mit großen Mengen an nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffen zu verschmutzen. Der Katalysator  $Ni/\gamma-Al_2O_3$  erwies sich als völlig ungeeignet für die autotherme Reformierung.

Abbildung 56 zeigt außerdem, dass auch die  $H_2$ -Konzentrationen des Katalysators  $Pt/\gamma-Al_2O_3$  im Vergleich zur 1. Versuchsreihe sehr gering waren. Bei einer Raumgeschwindigkeit von  $59.000\ h^{-1}$  variierten die  $H_2$ -Konzentrationen zwischen 16,2 Vol.-% und 11,2 Vol.-%. Diese Werte verringerten sich bei der nächsten Versuchsreihe in Abbildung 56 auf 7,1 Vol.-% - 5,0 Vol.-% und betragen nur noch 2,8 Vol.-% bis 5,5 Vol.-%, nachdem die Raumgeschwindigkeit weiter auf  $29.000\ h^{-1}$  reduziert worden war. Der Katalysator  $Pt/\gamma-Al_2O_3$  zeigte somit ebenfalls eine sehr geringe anfängliche katalytische Aktivität bei der Variation des  $H_2O/C$ -Verhältnisses mit dem Kraftstoff NExBTL-Diesel und eine starke Deaktivierung. Er ist ebenso wie die Probe  $Ni/\gamma-Al_2O_3$  nicht geeignet für die autotherme Reformierung.

Mit den Katalysatoren  $Ru/\gamma-Al_2O_3$  und  $Pt-Ru/\gamma-Al_2O_3$  wurden bei allen drei Raumgeschwindigkeiten in Abbildung 56 ähnliche  $H_2$ -Konzentrationen gemessen. Die Probe  $Ru/\gamma-Al_2O_3$  zeigte zu Beginn bei  $H_2O/C$ -Verhältnissen von 2,1 und 1,9  $H_2$ -Konzentrationen

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

von über 30 Vol.-%, die sich danach jedoch während der drei in Abbildung 56 gezeigten Experimente nur noch bei Werten zwischen 25 Vol.-% und 21 Vol.-% bewegten. Sie blieben nach diesem anfänglichen Deaktivierungssprung annähernd konstant und zeigten keine ausgeprägte durchgängige Abhängigkeit vom  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis. Der Katalysator  $\text{Pt-Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wies bei allen drei Experimenten ebenfalls keine erkennbare Abhängigkeit seiner  $\text{H}_2$ -Konzentrationen vom  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis auf. Die Werte für die  $\text{H}_2$ -Konzentrationen variierten zwischen 27 Vol.-% und 25 Vol.-% und waren damit etwas höher als bei der Probe  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , die kein Pt enthält. Die Zugabe von Pt während der Synthese hat somit zu einer geringen Verbesserung der katalytischen Aktivität geführt. Dies steht in gewissem Widerspruch zu der sehr schlechten katalytischen Aktivität der monometallischen Probe  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Beide Katalysatoren  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Pt-Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sind nicht gut geeignet für die autotherme Reformierung, da die detektierten  $\text{H}_2$ -Konzentrationen zu niedrig sind.

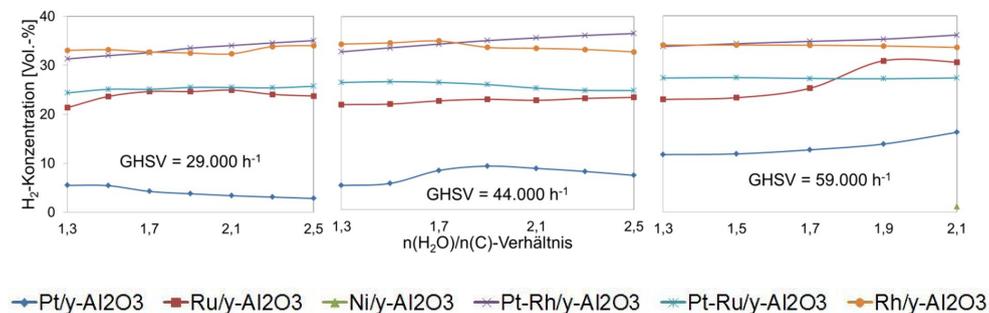


Abbildung 56:  $\text{H}_2$ -Konzentration mit allen sechs Katalysatoren als Funktion des molaren  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnisses bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: NEXBTL-Diesel,  $n(\text{O}_2)/n(\text{C}) = 0,47$

Die Probe  $\text{Pt-Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zeigte dagegen bei allen drei Raumgeschwindigkeiten in Abbildung 56 vor allem bei hohen  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnissen vielversprechende  $\text{H}_2$ -Konzentrationen zwischen 36 Vol.-% und 34 Vol.-%. Dies sind Werte, die auch mit dem Katalysator  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  aus der 1. Versuchsreihe gefunden wurden und vergleichbar mit  $\text{H}_2$ -Konzentrationen sind, die mit kommerziellen Katalysatoren für die autotherme Reformierung erreicht werden können [82]. Bei der Probe  $\text{Pt-Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zeigte sich zudem eine klare Abhängigkeit der  $\text{H}_2$ -Konzentrationen vom  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis. Sie waren umso höher, je höher der Partialdruck an Dampf im Eduktgasstrom war. Auch beim Katalysator  $\text{Pt-Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  konnte keine Verschlechterung seiner katalytischen Aktivität durch die Zugabe von Pt detektiert werden. Die sehr geringe Aktivität der monometallischen Probe  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  hätte dies vermuten lassen. Auf Basis der Ergebnisse in Abbildung 56 lässt sich schlussfolgern, dass die beiden Substanzen  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Pt-Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  gut geeignet sind, die autotherme Reformierung von Dieselkraftstoff zu katalysieren.

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

Die Ergebnisse der Experimente zur Variation des  $O_2/C$ -Verhältnisses, die in Abbildung 57 aufgetragen sind, bestätigen diese Schlussfolgerung. Die  $H_2$ -Konzentrationen der beiden Katalysatoren  $Rh/\gamma-Al_2O_3$  und  $Pt-Rh/\gamma-Al_2O_3$  lagen bei allen drei untersuchten Raumgeschwindigkeiten trotz der angewandten rauen Reaktionsbedingungen mit  $O_2/C$ -Verhältnissen von minimal 0,40 ( $Pt-Rh/\gamma-Al_2O_3$ ) oder sogar weit darunter (bis 0,31 bei  $Rh/\gamma-Al_2O_3$ ) im Bereich zwischen 31 Vol.-% und 33 Vol.-%. Beide Proben unterlagen somit einer leichten Deaktivierung in Folge der ungünstigen Reaktionsbedingungen, zeigten sich aber dennoch als ziemlich robust.

Die  $H_2$ -Konzentrationen des bimetallicen Katalysators  $Pt-Ru/\gamma-Al_2O_3$  und der Probe  $Ru/\gamma-Al_2O_3$  betrugen bei der Variation des  $O_2/C$ -Verhältnisses zwischen 20 Vol.-% und 12 Vol.-%. Sie fielen fast durchgängig ab mit sinkendem  $O_2/C$ -Verhältnis, obwohl die geringer werdende Verdünnung mit Stickstoff steigende  $H_2$ -Konzentrationen ermöglichen würde. Erklären lässt sich dieser Trend mit sinkenden Umsätzen an Kohlenwasserstoffen bei ungünstigeren Reaktionsbedingungen, i.e. sinkenden  $O_2/C$ -Verhältnissen. Verglichen mit den  $H_2$ -Konzentrationen aus Abbildung 56 bei der Variation des  $H_2O/C$ -Verhältnisses sind diese Werte zwischen 20 Vol.-% und 12 Vol.-% für die Katalysatoren  $Pt-Ru/\gamma-Al_2O_3$  und  $Ru/\gamma-Al_2O_3$  wesentlich geringer. Es kam demnach zu einer signifikanten Deaktivierung in Folge der angewandten Reaktionsbedingungen.

Bei der Untersuchung des Katalysator  $Pt/\gamma-Al_2O_3$  mit variierendem  $O_2/C$ -Verhältnis konnten nur sehr geringe  $H_2$ -Konzentrationen gemessen werden. Sie lagen zwischen 3 Vol.-% und 2 Vol.-%. und waren damit noch niedriger als bei der Variation des  $H_2O/C$ -Verhältnisses in Abbildung 57. Der Katalysator  $Ni/\gamma-Al_2O_3$  wurde bei der Variation des  $O_2/C$ -Verhältnisses gar nicht eingesetzt, weil er sich bereits bei den Experimenten zur Änderung des  $H_2O/C$ -Verhältnis als fast völlig inaktiv erwiesen hatte. Die Verschmutzung des Teststandes mit nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffen sollte vermieden werden.

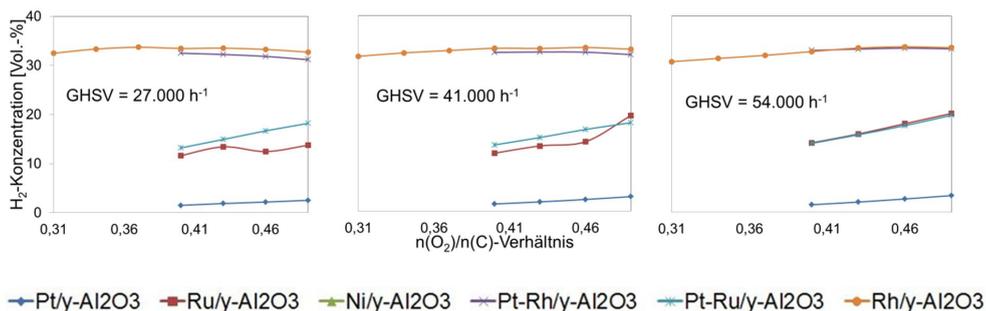


Abbildung 57:  $H_2$ -Konzentration mit allen sechs Katalysatoren als Funktion des molaren  $O_2/C$ -verhältnisses bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: NExBTL-Diesel,  $n(H_2O)/n(C) = 1,9$

## 5.2.2 Flow-analytische Untersuchung

### 5.2.2.1 Katalysatoren vor und nach dem Einsatz im KTR

#### **Oberflächenanalytische Untersuchung der Katalysatoren Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Pt-Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels temperaturprogrammierter Reduktion und Thermogravimetrie**

Auch bei den Katalysatoren der 2. Versuchsreihe stellt sich ausgehend von den beschriebenen Aktivitätsunterschieden und den unterschiedlichen Deaktivierungen die Frage nach den Gründen dafür. Abbildung 58 zeigt in diesem Zusammenhang die Spektren aus der temperaturprogrammierten Reduktion der frischen Katalysatoren der 2. Versuchsreihe Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Pt-Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Das Spektrum a für Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigt ein breites Signal bei Temperaturen zwischen 300 °C und 900 °C, das gemäß der Literatur [83] auf die Bildung von Nickelaluminiumoxid-Festkörperlösungen zurückgeführt werden kann. Es hat verglichen mit den Signalen, die bei der temperaturprogrammierten Reduktion mit den Katalysatoren der 1. Reihe gefunden wurden, eine sehr hohe Intensität, was auf eine hohe Reduzierbarkeit der frischen Probe Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> schließen lässt. Dieses Ergebnis steht im starken Widerspruch zu der sehr geringen katalytischen Aktivität dieses Katalysators für die autotherme Reformierung von Dieselkraftstoff.

Das Spektrum b für den frischen Katalysator Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigt überhaupt keine Signale. Dies bedeutet, dass diese Probe keine mit der temperaturprogrammierten Reduktion messbare Reduzierbarkeit aufweist und somit kaum über die Fähigkeit verfügt, über die Aufnahme und Abgabe von Elektronen die autotherme Reformierung zu katalysieren. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit der sehr geringen anfänglichen katalytischen Aktivität von Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die in Abbildung 56 zu sehen ist. In der Literatur [84] wird die Reduktion von Platinoxid bei einer Temperatur von ca. 250 °C beschrieben.

Im Fall des Katalysators Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind in seinem Spektrum c eine schwache Schulter bei 105 °C und ein etwas deutlicherer Peak bei 145 °C zu sehen. In der Literatur [85] wird die Schulter dem Übergang von RuO<sub>3</sub> zu RuO<sub>2</sub> zugeschrieben. Der Hauptpeak wird mit der Reduktion von RuO<sub>2</sub> zu elementarem Ru erklärt. Die summarische Intensität dieser beiden Signale für den Wasserstoffverbrauch ist vergleichbar mit der von Rh/ZrO<sub>2</sub> aus der 1. Reihe, höher als die von Rh/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus der 1. Reihe, aber deutlich niedriger als die von Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/CeO<sub>2</sub>, Rh/Gd-CeO<sub>2</sub> und Rh/Y-ZrO<sub>2</sub> aus der 1. Reihe. Es ergeben sich hier erneut einige gute Korrelationen zwischen den Intensitäten bei der temperaturprogrammierten Reduktion und den anfänglichen H<sub>2</sub>-Konzentrationen dieser Katalysatoren. Sie lagen für die Proben mit hoher Reduzierbarkeit in frischem Zustand (Rh/CeO<sub>2</sub>, Rh/Gd-CeO<sub>2</sub> und Rh/ $\gamma$ -

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

---

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bei 34 Vol.-% bis 36 Vol.-% und für die Katalysatoren mit mittlerer ( $\text{Rh}/\text{ZrO}_2$  und  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) und niedriger Reduzierbarkeit ( $\text{Rh}/\text{La-Al}_2\text{O}_3$ ) bei 31 Vol.-% bis 33 Vol.-%. Nur die Probe  $\text{Rh}/\text{Y-ZrO}_2$  mit ihrer vergleichsweise hohen Reduzierbarkeit und ihrer recht niedrigen anfänglichen Aktivität lässt sich erneut nicht einordnen.

Im Spektrum e des frischen Katalysators  $\text{Pt-Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sind sehr ähnliche Signale für den Wasserstoffverbrauch bei Temperaturen von 103 °C und 139 °C wie im Spektrum c zu sehen. Sie können erneut mit dem Übergang von  $\text{RuO}_3$  zu  $\text{RuO}_2$  und der Reduktion von  $\text{RuO}_2$  zu elementarem Ru erklärt werden [86]. Eine Wechselwirkung zwischen der Ru- und der Pt-Komponente, die mit der Reduktion einer neuen gemeinsamen Phase einherginge, ist im Spektrum e nicht zu erkennen. Dies wird in der Literatur in ähnlicher Weise gefunden [87]. Die summarische Intensität der beiden Peaks ist etwas niedriger als bei der monometallischen Probe  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Die Zugabe von Pt hat sich somit negativ auf die Reduzierbarkeit im frischen Zustand ausgewirkt. Auch die anfängliche katalytische Aktivität des bimetallicen  $\text{Pt-Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ca. 27 Vol.-%  $\text{H}_2$ -Konzentration) ist signifikant niedriger als die von  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ca. 30,5 Vol.-%  $\text{H}_2$ -Konzentration).

Der größte Wasserstoffverbrauch bei der temperaturprogrammierten Reduktion (mit Ausnahme von  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ist in der 2. Reihe mit dem Katalysator  $\text{Pt-Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  gemessen worden. Es konnten im Spektrum d zwei sehr ausgeprägte Signale bei Temperaturen von 83 °C und 150 °C identifiziert werden, die wie schon in den Spektren der 1. Reihe (Abbildung 49 - Abbildung 51) der Reduktion einer dreidimensionalen  $\text{Rh}_x\text{O}_y$ -Phase bzw. einer dispergierten zweidimensionalen  $\text{Rh}_x\text{O}_y$ -Phase auf dem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zugeschrieben werden können. Auch in diesem Fall konnte keine Wechselwirkung zwischen den beiden Metallen unter Bildung einer gemeinsamen Phase gefunden werden. Die summarische Intensität der beiden Signale für das bimetalliche  $\text{Pt-Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist sogar um einiges höher als die des Katalysators  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Diese hohe Reduzierbarkeit im frischen Zustand steht im Einklang mit der hohen anfänglichen katalytischen Aktivität dieser Probe, deren  $\text{H}_2$ -Konzentrationen in Abbildung 56 zu Beginn bei 36 Vol.-% - 35 Vol.-% lagen.

In Abbildung 59 sind die Spektren aus der temperaturprogrammierten Reduktion der gealterten Katalysatoren der 2. Versuchsreihe  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt-Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Pt-Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nach der Versuchsreihe zur autothermen Reformierung von NExBTL-Diesel zu sehen. Ein Vergleich zwischen Abbildung 58 und Abbildung 59 verdeutlicht, dass sich in allen fünf Fällen die Spektren der frischen und der gealterten Katalysatoren bezüglich der Signallage recht gut ähneln. Spektrum a für das gealterte  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  weist erneut den breiten Peak zwischen 300 °C und 900 °C auf. Spektrum b für den gealterten Katalysator  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zeigt wieder keine Signale für den Wasserstoffverbrauch.

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

---

Die Spektren c und e für  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Pt-Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  weisen auch in diesen Fällen jeweils eine schwache Schulter bei ca. 130 °C und deutlichere Peaks bei 160 °C bzw. 145 °C auf. Erneut ist die summarische Intensität des Spektrums d für den gealterten Katalysator  $\text{Pt-Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  am größten unter den Proben der 2. Reihe mit zwei Peaks bei 98 °C und 144 °C, wobei in diesem Fall das erste Signal weniger ausgeprägt ist als beim frischen Katalysator.

Ein Vergleich zwischen den summarischen Intensitäten der frischen und der gealterten Proben der 2. Versuchsreihe zeigt mit Ausnahme des Katalysators  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  keine signifikanten Unterschiede und erklärt nicht die zum Teil deutlichen Deaktivierungen der Katalysatoren im Verlauf der Versuchsreihe mit dem Kraftstoff NEXBTL-Diesel. Im Fall der Probe  $\text{Pt-Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  lagen die  $\text{H}_2$ -Konzentrationen am Ende der Versuchsreihe zur Variation des  $\text{O}_2/\text{C}$ -Verhältnisses nur noch bei ca. 12 Vol.-% von anfänglich 27 Vol.-%. Beim Katalysator  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  verringerten sich die  $\text{H}_2$ -Konzentrationen zum Ende des Experimentes auf 3 Vol.-% bis 2 Vol.-% von anfänglich ca. 16 Vol.-%. Auch die leichte Deaktivierung der Probe  $\text{Pt-Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  lässt sich nicht mit den Daten aus der temperaturprogrammierten Reduktion erklären. Hier muss es noch andere Gründe geben wie zum Beispiel die Gegenwart von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen. Diesen Fragen wird im nächsten Kapitel bei der Diskussion der Ergebnisse der thermogravimetrischen Experimente mit diesen Katalysatoren nachgegangen. Im Fall des Katalysators  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ergibt ein Vergleich der summarischen Intensitäten im frischen und gealterten Zustand einen signifikanten Abfall der Intensitäten nach Einsatz des Katalysators in der autothermen Reformierung, der eine deutlich verschlechterte Reduzierbarkeit anzeigt. Dieses Ergebnis erklärt zumindest teilweise die starke Deaktivierung des Katalysators  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im Verlauf der beschriebenen Experimente. Die  $\text{H}_2$ -Konzentrationen fielen von anfänglich mehr als 30 Vol.-% zu Beginn des Versuchs zur Variation des  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnisses in den Bereich von 14 Vol.-% bis 12 Vol.-% (vgl. Abbildung 57) zum Ende der Experimente zur Änderung des  $\text{O}_2/\text{C}$ -Verhältnisses.

Die hier beschriebene Ähnlichkeit der Spektren der frischen und der gealterten Katalysatoren der 2. Versuchsreihe bezüglich der Signallage und ihrer summarischen Intensitäten (mit Ausnahme von  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) steht im Gegensatz zu der Beobachtung, dass die Reaktionsbedingungen der autothermen Reformierung bei allen Katalysatoren der 1. Versuchsreihe zu einer signifikanten Verringerung der summarischen Intensitäten der Signale in der temperaturprogrammierten Reduktion und somit zu einer Verschlechterung der Reduzierbarkeit geführt haben. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Versuchsreihen liegt darin, dass im Verlauf der 1. Versuchsreihe zusätzlich der aromatenhaltige Kraftstoff Ultimate-Diesel zum Einsatz kam. Dadurch waren diese Katalysatoren zum einen deutlich länger den zum Teil ungünstigen, Alterungsphänomene

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

induzierenden Reaktionsbedingungen ausgesetzt und zum anderen waren sie an der Reaktion mit vergleichsweise chemisch stabilen, aromatischen Molekülen beteiligt. Welcher dieser beiden Faktoren – Reaktionszeit oder Kontakt mit Aromaten – die starke Verringerung der Reduzierbarkeit der Katalysatoren der 1. Versuchsreihe ausgelöst hat, lässt sich auf Basis der vorliegenden Ergebnisse nicht beurteilen. Dazu bedürfte es weitergehender Untersuchungen zum Beispiel zur Identifizierung möglicherweise neu entstandener kristallographischer Phasen mittels Röntgendiffraktometrie.

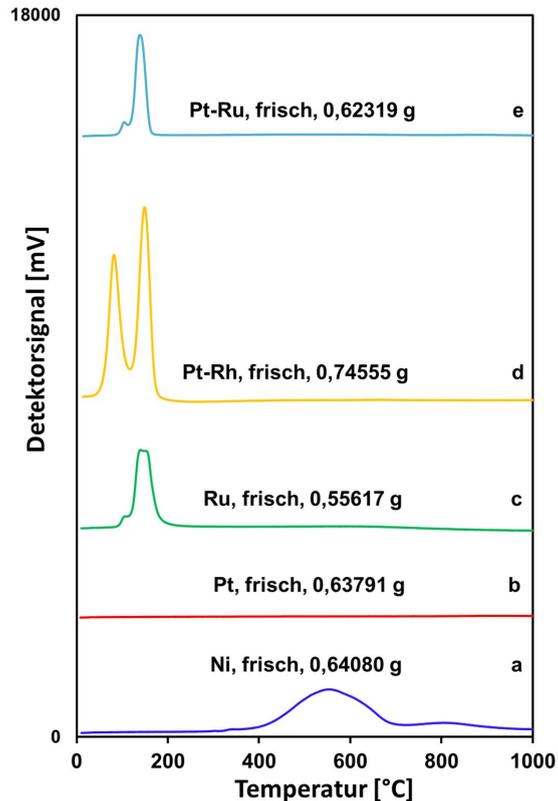


Abbildung 58: Spektren aus der temperaturprogrammierten Reduktion der frischen Katalysatoren Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Pt-Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Oxidation bei 700 °C

5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

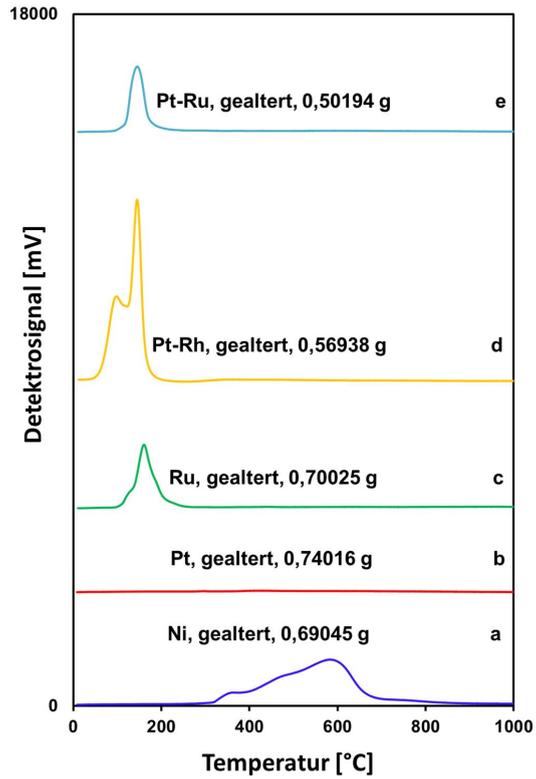


Abbildung 59: Spektren aus der temperaturprogrammierten Reduktion der gealterten Katalysatoren Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Pt-Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Oxidation bei 700 °C

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

Tabelle 16: Zusammenfassung der Ergebnisse der temperaturprogrammierten Reduktion der 2. Versuchsreihe im frischen und gealterten Zustand

	Oxidations- temperatur [°C]	fresh		aged	
		Masse [g]	Integral [ $\frac{mV}{s}$ ]	Masse [g]	Integral [ $\frac{mV}{s}$ ]
Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	0,63791	0	0,74016	0
Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	0,64080	1.442.399	0,69045	1.616.212
Ru/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	0,55677	578.061	0,70025	518.246
Pt-Rh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	0,74555	1.694.935	0,56938	1.476.080
Pt-Ru/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	0,62319	448.509	0,50194	437.829

### 5.2.3 Thermogravimetrie

Die fünf Proben Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Pt-Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden nach den Versuchen im Teststand thermogravimetrisch vermessen. Damit wurde bei allen Proben eine Masseänderung in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die differenzierte thermogravimetrische Kurve (TG-Kurve) zeigt die Geschwindigkeit der Masseänderung bezogen auf die Temperatur in Prozent. So konnte hier festgestellt werden, wie viel Kohlenstoff sich während den Versuchen im Teststand auf dem jeweiligen Katalysator angesammelt hatte.

5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

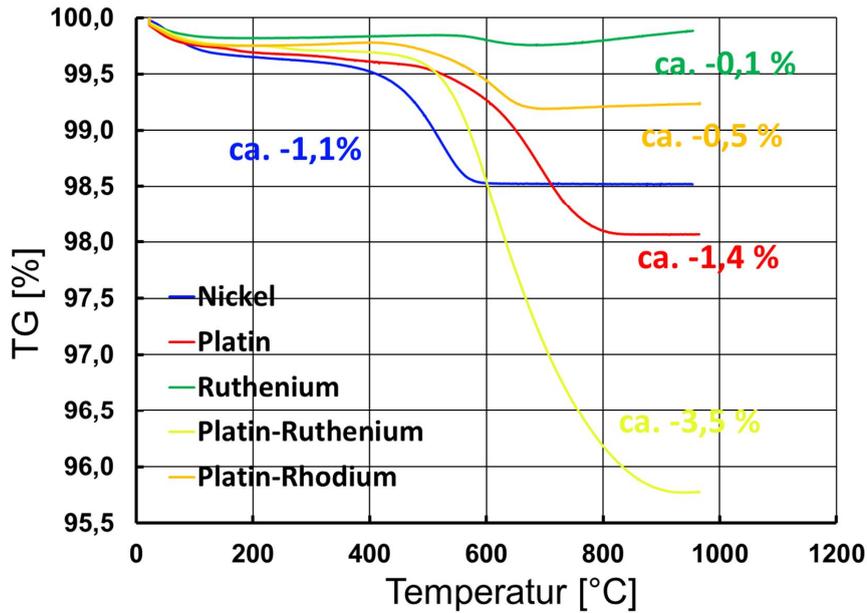


Abbildung 60: Thermogravimetrische Messung der gealterten Probe Nickel/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Platin/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ruthenium/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Platin-Ruthenium/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Platin-Rhodium/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Angaben in [%]

Tabelle 17: Zusammenfassung der Masseänderung aller gealterten Katalysatoren der 2.Reihe

Katalysatoren	Masseänderung [%]
Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	-1,4
Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	-1,1
Ru/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	-0,1
Pt-Rh/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	-0,5
Pt-Ru/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	-3,5

Abbildung 60 zeigt die Thermogravimetrie-Diagramme der Katalysatoren Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Pt-Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach ihrem jeweiligen Einsatz in der autothermen Reformierung von NExBTL-Diesel. Die Tabelle 17 fasst die dabei ermittelten Masseänderungen zusammen.

Die Abbildung und die Tabelle verdeutlichen, dass die Katalysatoren Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Pt-Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> während der thermogravimetrischen Messungen signifikante Verringerungen ihrer Massen im Temperaturbereich zwischen ca. 500 °C und 800 °C zeigten. Sie betragen 1,40 Gew.-% beim Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,13 Gew.-% beim Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und sogar 3,50 Gew.-% beim Pt-Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Erklären lassen sich diese Verluste durch den Abbrand von kohlenstoffhaltigen Komponenten von den Oberflächen der Katalysatoren, die sich während der Versuche zur autothermen Reformierung gebildet hatten. In der Literatur ist beschrieben, dass kohlenstoffhaltige Ablagerungen die katalytische Aktivität zum Teil stark verschlechtern, da sie sich auf den aktiven Katalysatorzentren ablagern und diese dadurch nicht mehr zugänglich für die Reaktanten der autothermen Reformierung sind.

Auch in den Fällen der in dieser Arbeit eingesetzten Proben Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und vor allem Pt-Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> können die detektierten Ablagerungen einen Teil der experimentell gefundenen Aktivitätsverluste erklären. Der Katalysator Pt-Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigte eine sehr starke Deaktivierung mit einer Verschlechterung der H<sub>2</sub>-Konzentrationen von anfänglich ca. 27 Vol.-% auf nur noch 13 Vol.-% bis 15 Vol.-% am Ende der Versuchsreihen. Beim Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verschlechterten sich die H<sub>2</sub>-Konzentrationen von anfänglich 16 Vol.-% auf Werte zwischen 2 Vol.-% und 3 Vol.-%.

Bei den Katalysatoren Pt-Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kam es nur zu sehr geringfügigen Masseverlusten im Verlauf der thermogravimetrischen Messungen, die nur auf sehr geringe kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf den Oberflächen zurückschließen lassen. Korrelationen zu den katalytischen Aktivitäten dieser Proben am Ende der Versuchsreihe können somit nicht hergestellt werden.

### 5.2.4 Hauptkenntnisse der 2. Versuchsreihe

- Der Katalysator Pt-Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigte die höchste katalytische Aktivität für die autotherme Reformierung. Sie war vergleichbar mit der von Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus der 1. Versuchsreihe und denen von kommerziellen Katalysatoren.
- Die Probe Pt-Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erwies sich als sehr robust unter zum Teil sehr ungünstigen Reaktionsbedingungen.
- Der Katalysator Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigte keine katalytische Aktivität. Auch die der Probe Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> war während der beiden Versuchsreihen sehr gering.

## 5. Experimentelle Untersuchungen der Alterungsmechanismen in Katalysatoren für die autotherme Reformierung

---

- Die Katalysatoren Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Pt-Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigten deutliche Deaktivierungen in Folge der zum Teil rauen Reaktionsbedingungen.
- Für die Katalysatoren der 2. Versuchsreihe ergab sich folgende Abstufung bezüglich ihrer Reduzierbarkeit im frischen Zustand: Pt-Rh > Ni > Ru > Pt-Ru > Pt
- Nur im Fall des Katalysators Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verschlechterte sich die Reduzierbarkeit in Folge der angewandten Reaktionsbedingungen der autothermen Reformierung signifikant. Bei allen anderen Proben blieb sie annähernd gleich. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen aus der 1. Versuchsreihe.
- Der Katalysator Pt-Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wies bei der Thermogravimetrie die größte Masseabnahme auf. Die Ablagerung von kohlenstoffhaltigen Substanzen war in diesem Fall am größten.
- Die Abstufung der Reduzierbarkeit der Katalysatoren im frischen Zustand korreliert gut mit ihren anfänglichen katalytischen Aktivitäten mit Ausnahme des Katalysators Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Die verringerte Reduzierbarkeit der Probe Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach den Experimenten zur Reformierung erklärt ihren starken Abfall der katalytischen Aktivität.
- Die starke Deaktivierung des Katalysators Pt-Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> während der autothermen Reformierung kann mit großen Mengen an kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf seiner Oberfläche erklärt werden.



## 6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Es ist die Aufgabe dieser Arbeit, für unterschiedliche Katalysatoren für die autotherme Reformierung von Dieseldieselkraftstoffen Zusammenhänge zwischen ihren katalytischen Aktivitäten bzw. Stabilitäten und ihren physiko-chemischen Eigenschaften im frischen und gealterten Zustand zu finden. Der experimentelle Teil dieser Arbeit gliederte sich in zwei Hauptbereiche.

Zum einen sollten verschiedene Katalysatoren für die autotherme Reformierung von Dieseldieselkraftstoff bezüglich ihrer Aktivität und Stabilität für diese Reaktion untersucht und miteinander verglichen werden. Dies erfolgte in zwei Versuchsreihen. Für die erste Phase wurden die Katalysatoren Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/CeO<sub>2</sub>, Rh/Gd-CeO<sub>2</sub>, Rh/ZrO<sub>2</sub> und Rh/Y-ZrO<sub>2</sub> vom Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock synthetisiert. Sie wurden auf den keramischen Träger Cordierit beschichtet. Im Verlauf der Versuchsreihen wurden die molaren H<sub>2</sub>O/C- und O<sub>2</sub>/C-Verhältnisse bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten bei Einsatz von NExBTL-Diesel und Ultimate-Diesel in weiten Bereichen auch bis zu für den Reaktionsverlauf sehr ungünstigen, niedrigen Werten variiert. Die Wahl dieser zum Teil rauen Reaktionsbedingungen sollte einen Vergleich der Katalysatoren untereinander ermöglichen und darüber hinaus eine Deaktivierung der Katalysatoren auslösen. Für die vergleichende Bewertung der katalytischen Aktivität und Stabilität dieser Katalysatoren wurde die Konzentration an Wasserstoff im Produktgas herangezogen. Wasserstoff ist das Zielprodukt der autothermen Reformierung. Dabei stellte sich heraus, dass der Katalysator Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die höchste anfängliche katalytische Aktivität und die robusteste Stabilität aufwies. Die meisten anderen Proben der 1. Versuchsreihe – vor allem der Katalysator Rh/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – zeigten zum Teil starke Deaktivierungen. Aus diesem Grund wurde  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Washcoat für die zweite Versuchsreihe ausgewählt. Für die zweite Phase wurden wieder vom Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock die Katalysatoren Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Pt-Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthetisiert. Dabei wurde der Syntheseweg leicht modifiziert, um eine bessere Beschichtung in den Kanälen des Cordierit zu erreichen. Es wurden erneut die molaren H<sub>2</sub>O/C- und O<sub>2</sub>/C-Verhältnisse bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten in weiten Bereichen variiert. In diesem Fall kam jedoch aus experimentellen Gründen nur der Kraftstoff NExBTL-Diesel zum Einsatz. Bei der 2. Versuchsreihe zeigte sich die Probe Pt-Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als am aktivsten und stabilsten. Die Katalysatoren Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigten keine oder nur eine sehr geringe anfängliche katalytische Aktivität.

Zum anderen bestand der zweite Hauptbereich dieser Arbeit darin, die synthetisierten Katalysatoren bezüglich ihrer physiko-chemischen Eigenschaften zu charakterisieren und Korrelationen zwischen diesen Eigenschaften und den katalytischen Aktivitäten und Stabilitäten zu finden. Zur Charakterisierung wurden vor allem die Methoden der temperaturprogrammierten Reduktion und der Thermogravimetrie eingesetzt. Dabei konnten zwei unterschiedliche Mechanismen für die Deaktivierung der Katalysatoren in Folge der Reaktionsbedingungen der autothermen Reformierung identifiziert werden:

- Kohlenstoffhaltige Ablagerungen, Blockierung der aktiven Katalysatorzentren
  - In diesem Fall ist eine Regenerierung zumindest teilweise durch milde oxidative Reaktionsbedingungen möglich. Die Thermogravimetrie hat gezeigt, dass dazu Temperaturen zwischen 500 °C und 800 °C angewandt werden müssen.
- Verringerung der Reduzierbarkeit der aktiven Komponenten. Hohe Temperaturen (> 600 °C) führen zu starken Wechselwirkungen mit der oxidischen Oberfläche [10]. Es bilden sich neue Verbindungen mit dem Oxid, es kommt zu einer Diffusion in die Volumenphase [10].
  - Es ist fraglich, ob dieser Mechanismus der Deaktivierung reversibel ist.

Die Erkenntnisse bezüglich der Mechanismen, nach denen die Deaktivierung dieser Katalysatoren abgelaufen ist, sind bereits in die Strategie für den Betrieb der Reaktoren für die autotherme Reformierung eingeflossen. In dem mit Hilfe der Arbeit vertieften Wissen, die Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche vermeiden zu müssen, wurden die Anfahr- und Abfahrstrategien für die Reaktoren des Forschungszentrums Jülich ATR AH2 und ATR 13 so modifiziert, dass währenddessen nur noch sehr geringe Mengen an Ethen und Propen entstehen. Ethen und Propen sind erwiesenermaßen Vorläufer für die Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen.

Die in dieser Arbeit entwickelte Methodik zur vergleichenden Evaluierung der Katalysatoren mit ihren rauen Reaktionsbedingungen wird in naher Zukunft für den Vergleich von kommerziellen Katalysatorproben für die autotherme Reformierung eingesetzt. Kommerzielle Proben dürfen in Jülich wegen vorhandener Schutzrechte der Hersteller jedoch nicht charakterisiert werden. Die Methodik wird dabei helfen, den geeignetsten kommerziellen Katalysator für zukünftige Prototypen für die autotherme Reformierung zu identifizieren. Die erzielten Ergebnisse werden in wissenschaftlichen Journalen wie „Catalysis Today“ oder „Applied Catalysis“ veröffentlicht. Außerdem sind Präsentationen auf Tagungen und Konferenzen (Deutsches Katalytikertreffen in Weimar, Annual Meeting American Institute of Chemical Engineers) geplant.

## Literaturverzeichnis

- [1] David W. Fahey und M.I. Hegglin: Twenty Questions and Answers About the Ozone Layer: 2010 Update, Global Ozone Research and Monitoring Project—Report No. 52, (2010) s. 33-38.
- [2] R.C. Samsun: Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen, Dissertation RWTH Aachen, (2008).
- [3] D. Stolten: PEFC - Systeme, 300. WE-Heraeus Seminar, Energie-Forschung - Optionen in Entwicklung Aufwand an Forschung, Kosten, Zeit Potentiale im Verbund, (2003) s. 4.
- [4] F. Scharf: Strömungsmechanische Modellierung eines Brenngaserzeugungssystems, Dissertation RWTH Aachen, (2012).
- [5] D. Schmitt: Präparation, funktionelle und strukturelle Charakterisierung von Oxidationkatalysatoren zur Nachbehandlung von Abgasen dieselmotorbetriebener Fahrzeuge, Dissertation Technischen Universität Darmstadt, (1999).
- [6] Jens Weitkamp und R. Gläser: Chemische Technik: Prozesse und Produkte, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, (2004).
- [7] J.A. Moulijn, D.A.E. van und F. Kapteijn: Catalyst deactivation: is it predictable? What to do?, Appl. Catal., A, 212, (Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), (2001) s. 3-16.
- [8] J. Hagen: Technische Katalyse – Eine Einführung (1996) s. 90-93, 99, 102, 198, 200-205.
- [9] M. Ferrandon und T. Krause: Role of the oxide support on the performance of Rh catalysts for the autothermal reforming of gasoline and gasoline surrogates to hydrogen, Applied Catalysis A: General, 311, (2006) s. 135-145.
- [10] H. Yao: Surface interactions in the system Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Journal of Catalysis, 50, (3), (1977) s. 407-418.
- [11] W. Cai, F. Wang, A.C. Van Veen, H. Provendier, C. Mirodatos und W. Shen: Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over an Rh/CeO<sub>2</sub> catalyst, Catalysis Today, 138, (3-4), (2008) s. 152-156.
- [12] D.K. Liguras, D.I. Kondarides und X.E. Verykios: Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 43, (2003) s. 345-354.
- [13] J. Kugai, V. Subramani, C.S. Song, M.H. Engelhard und Y.H. Chin: Effects of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> supports on the properties and performance of Ni-Rh bimetallic catalyst for oxidative steam reforming of ethanol, Journal of Catalysis, 238, (2), (2006) s. 430-440.
- [14] A. Gutierrez, R. Karinen, S. Airaksinen, R. Kaila und A.O.I. Krause: Autothermal reforming of ethanol on noble metal catalysts, Int. J. Hydrogen Energy, 36, (Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), (2011) s. 8967-8977.
- [15] W. Cai, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu und W. Shen: Hydrogen production by oxidative steam reforming of ethanol over an Ir/CeO<sub>2</sub> catalyst, Catalysis Communications, 8, (2007) s. 1588-1594.

- [16] S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka und K. Eguchi: Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts, *Appl. Catal., A*, 241, (Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), (2003) s. 261-269.
- [17] A. Shamsi, J.P. Baltrus und J.J. Spivey: Characterization of coke deposited on Pt/alumina catalyst during reforming of liquid hydrocarbons, *Applied Catalysis A: General*, 293, (2005) s. 145-152.
- [18] M. Harada, K. Takanahe, J. Kubota, K. Domen, T. Goto, K. Akiyama und Y. Inoue: Hydrogen production by autothermal reforming of kerosene over MgAlO<sub>x</sub>-supported Rh catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 371, (1-2), (2009) s. 173-178.
- [19] F. Caruso: Hollow inorganic capsules via colloid-templated layer-by-layer electrostatic assembly, *Colloid Chemistry II*, 227, (2003) s. 145-168.
- [20] P. Wilhelm: Synthese und Charakterisierung photokatalytisch aktiver, anorganischer Core-Shell-Nanopartikel, Dissertation Technische Universität München, (2007).
- [21] J.M. Mayne, K.A. Dahlberg, T.A. Westrich, A.R. Tadd und J.W. Schwank: Effect of metal particle size on sulfur tolerance of Ni catalysts during autothermal reforming of isooctane, *Appl. Catal., A*, 400, (Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), (2011) s. 203-214.
- [22] E.E. Miró, F. Ravelli, M.A. Ulla, L.M. Cornaglia und C.A. Querini: Catalytic combustion of diesel soot on Co, K supported catalysts, *Catalysis Today* 53, (1999) s. 631–638.
- [23] C.A. Querini, M.A. Ulla, F. Requejo, J. Soria, U.A. Sedran und E.E. Miro: Catalytic combustion of diesel soot particles. Activity and characterization of Co/MgO and Co, K/MgO catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 15, (1998) s. 5-19.
- [24] C.A. Querini, L.M. Cornaglia, M.A. Ulla und E.E. Miro: Catalytic combustion of diesel soot on Co,K/MgO catalysts. Effect of the potassium loading on activity and stability, *Applied Catalysis B: Environmental* 20, (1999) s. 165-177.
- [25] H.J. Coleman, R.L. Hopkins und C.J. Thompson: Highlights of Some 50 Man-Years of Petroleum Sulfur Studies by Bureau of Mines., *International Journal of Sulfur Chemistry, B*, (1971) s. 41-61.
- [26] C. Song: An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel, *Catalysis Today*, 86, (1-4), (2003) s. 211-263.
- [27] J.M. Mayne, A.R. Tadd, K.A. Dahlberg und J.W. Schwank: Influence of thiophene on the isooctane reforming activity of Ni-based catalysts, *Journal of Catalysis*, 271, (1), (2010) s. 140-152.
- [28] M. Ferrandon, J. Mawdsley und T. Krause: Effect of temperature, steam-to-carbon ratio, and alkali metal additives on improving the sulfur tolerance of a Rh/La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst reforming gasoline for fuel cell applications, *Applied Catalysis A: General*, 342, (1-2), (2008) s. 69-77.
- [29] J. Juan-Juan, M.C. Román-Martínez und M.J. Illán-Gómez: Effect of potassium content in the activity of K-promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the dry reforming of methane, *Applied Catalysis A: General*, 301, (1), (2006) s. 9-15.
- [30] A. Qi, S. Wang, G. Fu und D. Wu: Autothermal reforming of n-octane on Ru-based catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 293, (2005) s. 71-82.

- [31] R.K. Kaila, A. Gutiérrez und A.O.I. Krause: Autothermal reforming of simulated and commercial diesel: The performance of zirconia-supported RhPt catalyst in the presence of sulfur, *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, (1-2), (2008) s. 324-331.
- [32] X. Karatzas, J. Dawody, A. Grant, E.E. Svensson und L.J. Pettersson: Zone-coated Rh-based monolithic catalyst for autothermal reforming of diesel, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101, (3-4), (2011) s. 226-238.
- [33] M.J.D. Amanda C. McCoy, † Abdul-Majeed Azad, † Sudipta Chattopadhyay, ‡ and Martin A. Abraham\*, †: Performance of Sulfur Tolerant Reforming Catalysts for Production, *Energy & Fuels* 21, (2007) s. 3513–3519.
- [34] G. Kolb: *Fuel Processing for Fuel Cells*, WILEY-VCH, Weinheim, (2008).
- [35] M. Nilsson: *Hydrogen Generation for Fuel Cells in Auxiliary Power Systems*, Department of Chemical Engineering and Technology School of Chemical Science and Engineering KTH-Royal Institute of Technology, (2009) s. 1-88.
- [36] X. Karatzas, K. Jansson, J. Dawody, R. Lanza und L.J. Pettersson: Microemulsion and incipient wetness prepared Rh-based catalyst for diesel reforming, *Catalysis Today*, 175, (1), (2011) s. 515-523.
- [37] H.-D. Dörfler: *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer, Berlin, (2002).
- [38] X. Karatzas, K. Jansson, A. González, J. Dawody und L.J. Pettersson: Autothermal reforming of low-sulfur diesel over bimetallic RhPt supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental*, 106, (3-4), (2011) s. 476-487.
- [39] S. Alayoglu, A.U. Nilekar, M. Mavrikakis und B. Eichhorn: Ru-Pt core-shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen, *Nature materials*, 7, (4), (2008) s. 333-338.
- [40] X. Karatzas, D. Creaser, A. Grant, J. Dawody und L.J. Pettersson: Hydrogen generation from n-tetradecane, low-sulfur and Fischer-Tropsch diesel over Rh supported on alumina doped with ceria/lanthana, *Catal. Today*, 164, (Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), (2011) s. 190-197.
- [41] C. Resini, C. Lucarelli, M. Taillades-Jacquín, K.-E. Liew, I. Gabellini, S. Albonetti, D. Wails, J. Rozière, A. Vaccari und D. Jones: Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Sn-Na/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrogen production by dehydrogenation of Jet A-1 fuel: Characterisation and preliminary activity tests, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, (10), (2011) s. 5972-5982.
- [42] C.H. Bartholomew: Mechanisms of catalyst deactivation, *Appl. Catal.*, A, 212, (Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), (2001) s. 17-60.
- [43] C.H. Bartholomew: Sintering Kinetics of Supported Metals: Perspectives from a Generalized Power Law Approach, 88, (1994) s. 1-18.
- [44] V. Kröger: *Poisoning of Automotive Exhaust Gas Catalyst Components*, Dissertation Universitatis Ouluensis, (2007).
- [45] Y. Cheng, L. Xu, J. Hangan, M. Jagner und C. Lambert: Laboratory Postmortem Analysis of 120k mi Engine Aged Urea SCR Catalyst, SAE International, Ford Research and Innovation Center, Ford Motor Company, (2007) s. 499-506.
- [46] J.A.Z. Pieterse, G.D. Pirngruber, J.A. van Bokhoven und S. Booneveld: Hydrothermal stability of Fe-ZSM-5 and Fe-BEA prepared by wet ion-exchange for N<sub>2</sub>O decomposition, *Applied Catalysis B: Environmental*, 71, (1-2), (2007) s. 16-22.

- [47] P. Forzatti und L. Lietti: Catalyst deactivation, *Catal. Today*, 52, (Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), (1999) s. 165-181.
- [48] A. Hertzberg, W. Moehrmann, S. Mueller-Lunz, N. Pelz, G. Wenninger, W.H. Buck, W.A. Givens, A. Jackson und A. Kaldor: Evaluation of Lubricant Compatibility with Diesel After-Treatment Devices, s. 1283-1297.
- [49] H.N. Rabinowitz, S.J. Tauster und R.M. Heck: The effects of sulfur & ceria on the activity of automotive PdRh catalysts, *Applied Catalysis A: General* 212, (2001) s. 215–222.
- [50] F.C. Galisteo, R.M. C. Laresea, M.L.p. Granados, J.L.G. Fierro, R. Fernandez-Ruiz und M. Furio: Deactivation on vehicle-aged diesel oxidation catalysts, *Topics in Catalysis*, 30/31, (2004) s. 451-456.
- [51] G. Emig: Wirkungsweise und Einsatz von Katalysatoren, *WILEY-VCH*, 4, (1987) s. 128-137.
- [52] G. Qi, Y. Wang und R.T. Yang: Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia over ZSM-5 Based Catalysts for Diesel Engine Applications, *Catalysis Letters*, 121, (1-2), (2007) s. 111-117.
- [53] M. Koebel, M. Eisener und G. Maida: NO<sub>x</sub> Verminderung in Dieselaabgasen mit Harstoff-SCR bei tiefen Temperaturen, *MTZ Motorenzeitschrift*, (2001) s. 166-175.
- [54] D.D. Beck: Impact of Sulfur on Three-Way Automotive Catalyst Performance and Catalyst Diagnostics, Elsevier Science, (1997) s. 21-37.
- [55] C. Kern und A. Jess: Verkokung und Koksabbrand in heterogenen Katalysatoren, *Chemie Ingenieur Technik*, 78, (8), (2006) s. 1033-1048.
- [56] Catherine Stampfl, M. Veronica Ganduglia-Pirovano, Karsten Reuter und M. Scheffler: Catalysis and corrosion the theoretical surface-science context, *Surface Science*, (2002) s. 368–394.
- [57] W.-I.P. GmbH: Katalytische Oxidation in der Gasphase, Landesanstalt für Umweltschutz, Karlsruhe, (1996).
- [58] E. Ruckenstein und H.Y. Wang: Partial oxidation of methane to synthesis gas over MgO-supported Rh catalysts the effect of precursor of MgO, *Applied Catalysis A*, 198, (2000) s. 33–41.
- [59] H. Bode: Three-Way Catalyst Deactivation Associated With Oil-Derived Poisons, *Wiley-VCH Verlag GmbH &Co.*, (2002) s. 1-7
- [60] M.V. Twigg: Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 70, (1-4), (2007) s. 2-15.
- [61] F. Dornhaus, M. Pfeifer, M. Schiffer, P. Spurk und G. Jeske: New PlatinumPalladium based catalyzed filter technologies for future passenger car applications, *Unicor AG & Co KG, Ludwigsburg*, (2008).
- [62] J. Haber: Manual on Catalyst Characterization, *Pure &App/. Chem.*, 63, (1991) s. 1227-1246.
- [63] R. Niederlein: Beschleunigung der Festigkeitsberechnungen von Metallträger-Katalysatoren, *Dissertation Universität Karlsruhe (TH)*, (2007).
- [64] J.A. Moulijn, A.E.v. Diepen und F. Kapteijn: Handbook of heterogeneous catalysis Kapitel 7, *WILEY-VCH, Weinheim*, (2008).

- [65] B. Zhou und M. Rueter: Supported Noble Metal Nanometer Catalyst Particles Containing Controlled (111) Crystal Face Exposure, US Patent 6746597 B2, USA, (2004).
- [66] S. Yoon, I. Kang und J. Bae: Effects of ethylene on carbon formation in diesel autothermal reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, (18), (2008) s. 4780-4788.
- [67] S. Wohlrab: Imprägnierung von Cordieritträgern mit Rhodium und Rhodiumaktivkomponenten, (2012) s. 1.
- [68] X. Karatzas, M. Nilsson, J. Dawody, B. Lindstroem und L.J. Pettersson: Characterization and optimization of an autothermal diesel and jet fuel reformer for 5 kWe mobile fuel cell applications, *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)*, 156, (Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), (2010) s. 366-379.
- [69] Joachim Pasel, Remzi Can Samsun, Ralf Peters und D. Stolten: *Renewable Energy*, (Submitted) s.
- [70] J. Pasel, R.C. Samsun, D. Schmitt, R. Peters und D. Stolten: Test of a water-gas-shift reactor on a 3kWe-scale—design points for high- and low-temperature shift reaction, *Journal of Power Sources*, 152, (2005) s. 189-195.
- [71] J. Pasel, J. Meisner, Z. Pors, R. Samsun, A. Tschauder und R. Peters: Autothermal reforming of commercial Jet A-1 on a 5kWe scale, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, (18), (2007) s. 4847-4858.
- [72] A.B. Stiles: *Catalyst Supports and Supported Catalysts*, Butterworths Verlag, University of Delaware, (1987).
- [73] A.A. Shutilov, G.A. Zenkovets, S.V. Tsybulya und V.Y. Gavrilov: Effect of silica on the stability of the nanostructure and texture of fine-particle alumina, *Kinetics and Catalysis*, 53, (1), (2012) s. 125-136.
- [74] R. K. Usmen, R. W. McCabe, L. P. Haack, G. W. Graham, J. Hepburn und W.L.H. Watkins: Incorporation of  $\text{La}^{3+}$  into a Rh  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Catalyst, *Journal of Catalysis*, 134, (1992) s. 702-712.
- [75] H. J. GYSLING, J. R. MONNIER und G. APAI: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of  $\text{LaRhO}_3$ , *JOURNAL OF CATALYSIS* 103, (1987) s. 407-418.
- [76] Yanyong Liu, Kazuhisa Murata, Megumu Inaba, Isao Takahara und K. Okabe: Synthesis of ethanol from syngas over  $\text{Rh/Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  catalysts, *Catalysis Today*, 164, (2011) s. 308-314.
- [77] Y. Sato, K. Terada, S. Hasegawa, T. Miyao und S. Naito: Mechanistic study of water-gas-shift reaction over  $\text{TiO}_2$  supported Pt-Re and Pd-Re catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 296, (1), (2005) s. 80-89.
- [78] P. Desclaux: Untersuchung des katalytischen Einflusses von Ceroxid auf die Direktverstromung von Kohlenstoff in einem SOFC-System, Dissertation Universität des Saarlandes, (2012).
- [79] Masato Machida, Yuichiro Murata, Kouji Kishikawa, Dongjie Zhang und K. Ikeue: On the Reasons for High Activity of  $\text{CeO}_2$  Catalyst for Soot Oxidation, *Chem. Mater.*, 20, (2008) s. 4489-4494.
- [80] Martín S. Gross, María A. Ulla und C.A. Querini: Diesel particulate matter combustion with  $\text{CeO}_2$  as catalyst. Part I: System characterization and reaction mechanism, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 352, (2012) s. 86-94.

- [81] A. Trovarelli: Catalytic Properties of Ceria and CeO<sub>2</sub>-Containing Materials, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 38, (1996) s. 439-520.
- [82] D.M. Fernandes, A. Alcover Neto, M.J.B. Cardoso und F.M.Z. Zotin: Commercial automotive catalysts: Chemical, structural and catalytic evaluation, before and after aging, *Catalysis Today*, 133-135, (2008) s. 574-581.
- [83] Chiuping Li und Y.-W. Chen: Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method, *Thermochimica Acta*, 256, (1995) s. 457-465.
- [84] Kohki Ebitani und H. Hattori: Combined Temperature-Programmed Reduction (TPR)-Temperature-Programmed Desorption (TPD) Study of Supported Platinum Catalysts, *The Chemical Society of Japan*, 64, (1991) s. 2422-2427.
- [85] C.L. Bianchi: TPR and XPS investigations of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts promoted with Ru, Ir and Pt, *Catalysis Letters* 76, (2001) s. 3-4.
- [86] M. Nurunnabi, K. Murata, K. Okabe, M. Inaba und I. Takahara: Performance and characterization of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru/SiO<sub>2</sub> catalysts modified with Mn for Fischer–Tropsch synthesis, *Applied Catalysis A: General*, 340, (2), (2008) s. 203-211.
- [87] J. Bi, Y. Hong, C. Lee, C. Yeh und C. Wang: Novel zirconia-supported catalysts for low-temperature oxidative steam reforming of ethanol, *Catalysis Today*, 129, (3-4), (2007) s. 322-329.
- [88] T. Nakane, M. Ikeda und M. Horl: Investigation of the Aging Behaviour of Oxidation Catalysts Developed for Active DPF Regeneration Systems, *SAE International*, (2005) s. 337-343.

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Gesamt Ozonkarte der Antarktis, zu unterschiedlichen Jahren im Monat Oktober [1] .....	1
Abbildung 2: Ungewöhnliches Ozonloch im Jahre 2002 [1] .....	2
Abbildung 3: Gesamt Ozonkarte der Arktis, zu unterschiedlichen Jahren im Monat März [1]..	2
Abbildung 4: Autotherme Reformierung als Kombination aus SR und POX [3].....	11
Abbildung 5: Aufbau des autothermen Reformers ATR-8 [4] .....	12
Abbildung 6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines mit Washcoat beschichteten Monolithen [5].....	13
Abbildung 7: Darstellung der Aktivierungsenergie mit und ohne Anwendung eines Katalysators [9] .....	15
Abbildung 8: Ausschnitt der geeignetsten Katalysatoren für die autotherme Reformierung von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus dem Periodensystem (schwarz) .....	16
Abbildung 9: Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) im frischen (durchgezogene Linie) und gealterten (gestrichelte Linie) Zustand [10].....	19
Abbildung 10: Temperaturprogrammierte Reduktion des CeO <sub>2</sub> Washcoats und des Rhodium Katalysators auf CeO <sub>2</sub> mit Wasserstoff [12].....	20
Abbildung 11: Temperaturabhängigkeit von verschiedenen Reaktionen bei der autothermen Reformierung (ATR) von Ethanol über einem Rh/CeO <sub>2</sub> Katalysator [12] .....	21
Abbildung 12: Temperaturprogrammierte Reduktion Ir/CeO <sub>2</sub> und CeO <sub>2</sub> [16].....	24
Abbildung 13: Temperaturabhängigkeit der autothermen Reformierung (ATR) von Ethanol über einem Ir/CeO <sub>2</sub> Katalysator [16].....	26
Abbildung 14: Aktivität der Katalysatoren bei der ATR von Methan [17] .....	28
Abbildung 15: Aktivität des Nickelkatalysators auf verschiedenen Washcoats bei der ATR von Methan [17] .....	29
Abbildung 16: Aufbau des Rh/MgO <sub>x</sub> -Katalysators mit einem Kern aus Magnesiumaluminat (Washcoat) und einer Schale, die den Rhodium-Katalysator trägt [19] .....	30
Abbildung 17: TEM-Aufnahme von Silica-Hohlkugeln mit einer (a) bzw. drei Silica (b)-Schichten	31

Abbildung 18: REM-Aufnahme eines synthetisierten (a), eines beschichteten (b) und TEM-Aufnahme eines beschichteten Magnetit-Partikels (c) [21] .....	31
Abbildung 19: Temperaturprogrammierte Reduktion: (A) MgO unterstützte Katalysatoren; (B) CeO <sub>2</sub> unterstützte Katalysatoren .....	35
Abbildung 20: CO <sub>2</sub> Pulse bei unterschiedlichen Temperaturen auf den CeO <sub>2</sub> unterstützten Katalysatoren: (A) Kobalt mit Kalium; (B) Kobalt.....	35
Abbildung 21: Temperaturprogrammierte Oxidierung (TPO): Profile für Katalysatoren mit Ruß: (A) MgO unterstützte Katalysatoren; (B) CeO <sub>2</sub> unterstützte Katalysatoren.....	36
Abbildung 22: Kapillarimprägnierung eines porösen Feststoffes [6, S. 19].....	41
Abbildung 23: Transmissions Elektronen Mikroskopie (TEM) des dispergierten Rhodium und Platin [39].....	44
Abbildung 24: Platin und Zinn Verteilung im Katalysator [42].....	46
Abbildung 25: Zeitskala mit typischen Verweilzeiten heterogener Katalysator Prozesse [7]..	49
Abbildung 26: Stauchung im Bereich eines Katalysatorrandes. A. Frontaler Anblick zum Gaseinlass b. Axialer Schnitt der Kanäle zum Gaseinlass [64].....	58
Abbildung 27: Katalysator-Testreaktor.....	62
Abbildung 28: Testreaktor zur experimentellen Ermittlung der katalytischen Aktivität einzelner Katalysatoren .....	63
Abbildung 29: Mikroskopisches Bild mit Katalysatorsystem.....	66
Abbildung 30: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Probe Rh/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ....	67
Abbildung 31: Untersuchungsschema zur Ermittlung der Reduzierbarkeit der aktiven Komponenten aller synthetisierten Katalysatorsysteme.....	72
Abbildung 32: Temperaturen im oberen Bereich des Monolithen als Funktion des molaren H <sub>2</sub> O/C-Verhältnisses bei einer mittleren Raumgeschwindigkeit von 30.000 h <sup>-1</sup> , Kraftstoff: Ultimate-Diesel, n(O <sub>2</sub> )/n(C) = 0,47, alle Katalysatoren aus Tabelle 12.....	76
Abbildung 33: Temperaturen im oberen Bereich des Monolithen als Funktion des molaren H <sub>2</sub> O/C-Verhältnisses bei einer mittleren Raumgeschwindigkeit von 30.000 h <sup>-1</sup> , Kraftstoff: NExBTL- und Ultimate-Diesel, n(O <sub>2</sub> )/n(C) = 0,47, Katalysator: Rh/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	77
Abbildung 34: Temperaturen oberhalb des Katalysators als Funktion des molaren H <sub>2</sub> O/C-Verhältnisses bei drei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: Ultimate-Diesel, n(O <sub>2</sub> )/n(C) = 0,47, Katalysator: Rh/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	78
Abbildung 35: Temperaturen im oberen Bereich des Monolithen als Funktion des molaren H <sub>2</sub> O/C-Verhältnisses bei drei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: Ultimate-Diesel, n(O <sub>2</sub> )/n(C) = 0,47, Katalysator: Rh/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	80

Abbildung 36: Temperaturen im unteren Bereich des Monolithen als Funktion des molaren $H_2O/C$ -Verhältnisses bei drei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: Ultimate-Diesel, $n(O_2)/n(C) = 0,47$ , Katalysator: $Rh/\gamma-Al_2O_3$ .....	82
Abbildung 37: Temperaturen oberhalb des Katalysators als Funktion des molaren $O_2/C$ -Verhältnisses bei drei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: Ultimate-Diesel, $n(H_2O)/n(C) = 1,9$ , Katalysator: $Rh/\gamma-Al_2O_3$ .....	83
Abbildung 38: Temperaturen im oberen Bereich des Monolithen als Funktion des molaren $O_2/C$ -Verhältnisses bei drei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: Ultimate-Diesel, $n(H_2O)/n(C) = 1,9$ , Katalysator: $Rh/\gamma-Al_2O_3$ .....	84
Abbildung 39: Temperaturen im unteren Bereich des Monolithen als Funktion des molaren $O_2/C$ -Verhältnisses bei drei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: Ultimate-Diesel, $n(H_2O)/n(C) = 1,9$ , Katalysator: $Rh/\gamma-Al_2O_3$ .....	85
Abbildung 40: Reproduktionsmessung der $H_2$ -Konzentrationen als Funktion des molaren $H_2O/C$ -Verhältnisses bei einer mittleren Raumgeschwindigkeit von $30.000 h^{-1}$ auf zwei $Rh/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysatoren aus der gleichen Synthesecharge mit Ultimate-Diesel, $n(O_2)/n(C) = 0,47$ .....	86
Abbildung 41: Mikroskopische Aufnahme der mit $Rh/\gamma-Al_2O_3$ beschichteten Kanäle des Cordierit-Trägers .....	88
Abbildung 42: $H_2$ -, $CO$ -, $CO_2$ - und $CH_4$ -Konzentrationen als Funktion des molaren $H_2O/C$ -Verhältnisses bei einer mittleren Raumgeschwindigkeit von $30.000 h^{-1}$ , Kraftstoff: Ultimate-Diesel, $n(O_2)/n(C) = 0,47$ , Katalysator: $Rh/\gamma-Al_2O_3$ .....	89
Abbildung 43: links: $H_2$ -, $CO$ -, $CO_2$ - und $CH_4$ -Konzentrationen, rechts: Umsatz an NExBTL-Diesel als Funktion des molaren $O_2/C$ -Verhältnisses bei einer mittleren Raumgeschwindigkeit von $27.000 h^{-1}$ , Kraftstoff: NExBTL-Diesel, $n(H_2O)/n(C) = 1,9$ , Katalysator: $Rh/\gamma-Al_2O_3$ .....	90
Abbildung 44: $H_2$ -Konzentrationen mit allen sechs Katalysatoren als Funktion des molaren $H_2O/C$ -Verhältnisses bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: NExBTL-Diesel, $n(O_2)/n(C) = 0,47$ .....	91
Abbildung 45: $CO$ -Konzentrationen mit allen sechs Katalysatoren als Funktion des molaren $H_2O/C$ -Verhältnisses bei drei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: NExBTL-Diesel, $n(O_2)/n(C) = 0,47$ .....	93
Abbildung 46: $H_2$ -Konzentrationen mit allen sechs Katalysatoren als Funktion des molaren $O_2/C$ -Verhältnisses bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: NExBTL-Diesel, $n(H_2O)/n(C) = 1,90$ .....	94
Abbildung 47: $H_2$ -Konzentrationen mit allen sechs Katalysatoren als Funktion des molaren $H_2O/C$ -Verhältnisses bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: Ultimate-Diesel, $n(O_2)/n(C) = 0,47$ .....	97

Abbildung 48: H <sub>2</sub> -Konzentrationen mit allen sechs Katalysatoren als Funktion des molaren O <sub>2</sub> /C-Verhältnisses bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: Ultimate-Diesel, n(H <sub>2</sub> O)/n(C) = 1,90 .....	97
Abbildung 49: Spektren aus der temperaturprogrammierten Reduktion der frischen und der gealterten Katalysatoren Rh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und Rh/La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	99
Abbildung 50: Spektren aus der temperaturprogrammierten Reduktion der frischen und der gealterten Katalysatoren Rh/CeO <sub>2</sub> und Rh/Gd-CeO <sub>2</sub> .....	102
Abbildung 51: Spektren aus der temperaturprogrammierten Reduktion der frischen und der gealterten Katalysatoren Rh/ZrO <sub>2</sub> und Rh/Y-ZrO <sub>2</sub> .....	104
Abbildung 52: Thermogravimetrie-Diagramm für die Katalysatoren Rh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und Rh/La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nach ihrem Einsatz in der autothermen Reformierung .....	107
Abbildung 53: Thermogravimetrie-Diagramm für die Katalysatoren Rh/CeO <sub>2</sub> und Rh/Gd-CeO <sub>2</sub> nach ihrem Einsatz in der autothermen Reformierung .....	107
Abbildung 54: Thermogravimetrie-Diagramm für die Katalysatoren Rh/ZrO <sub>2</sub> und Rh/Y-ZrO <sub>2</sub> nach ihrem Einsatz in der autothermen Reformierung .....	108
Abbildung 55: Mikroskopische Aufnahme der mit Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bei 80 °C beschichteten Kanäle des Cordierit-Trägers .....	111
Abbildung 56: H <sub>2</sub> -Konzentration mit allen sechs Katalysatoren als Funktion des molaren H <sub>2</sub> O/C-Verhältnisses bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: NExBTL-Diesel, n(O <sub>2</sub> )/n(C) = 0,47 .....	113
Abbildung 57: H <sub>2</sub> -Konzentration mit allen sechs Katalysatoren als Funktion des molaren O <sub>2</sub> /C-Verhältnisses bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: NExBTL-Diesel, n(H <sub>2</sub> O)/n(C) = 1,9 .....	114
Abbildung 58: Spektren aus der temperaturprogrammierten Reduktion der frischen Katalysatoren Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ru/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und Pt-Ru/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Oxidation bei 700 °C .....	118
Abbildung 59: Spektren aus der temperaturprogrammierten Reduktion der gealterten Katalysatoren Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ru/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und Pt-Ru/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Oxidation bei 700 °C .....	119
Abbildung 60: Thermogravimetrische Messung der gealterten Probe Nickel/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Platin/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ruthenium/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Platin-Ruthenium/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und Platin-Rhodium/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Angaben in [%] .....	121
Abbildung 61: R+I- Schema des Modul_D .....	145
Abbildung 62: R+I-Schema des Modul_D2 .....	146

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Beispiele der Elektronenkonfiguration .....	16
Tabelle 2: Oberfläche, Dispersion und Wasserstoffverbrauch auf dem Rhodium Katalysator, frisch (F) und gealtert (A) [9].....	18
Tabelle 3: Messergebnisse für die Chemisorption von Wasserstoff [12] .....	23
Tabelle 4: Messungsergebnisse der Partikelgrößen [21] .....	33
Tabelle 5: Aliphatische und aromatische Schwefelverbindungen [25, 26].....	37
Tabelle 6: Messungen der aktiven Oberflächen mit N <sub>2</sub> -Adsorption nach der BET-Methode [36].....	42
Tabelle 7: Zusammensetzung von Katalysator, Washcoat und Dotierung [38].....	43
Tabelle 8: Experimentell verwendete Katalysatoren und Washcoat der Literaturstellen.....	47
Tabelle 9: Mechanismen zur Deaktivierung von Katalysatoren [42] .....	52
Tabelle 10: BET-Oberflächen der unterschiedlichen Washcoats .....	65
Tabelle 11: Istwerte der Katalysatorsysteme aus der 1. Testreihe mit Rhodium-Katalysator auf Cordierit Trägermaterial.....	68
Tabelle 12: Istwerte der Katalysatorsysteme aus der 2. Testreihe mit unterschiedlichen Katalysatoren auf Cordierit Trägermaterial und □-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Washcoat .....	70
Tabelle 13: Chemische und physikalische Eigenschaften der Kraftstoffe für die autotherme Reformierung mit dem Testreaktor .....	70
Tabelle 14: Zusammenfassung der Ergebnisse der temperaturprogrammierten Reduktion der 1. Versuchsreihe im frischen und gealterten Zustand .....	106
Tabelle 15: Mittels Thermogravimetrie ermittelte Masseänderungen der sechs Katalysatoren aus der 1. Versuchsreihe nach ihrem Einsatz in der autothermen Reformierung.....	108
Tabelle 16: Zusammenfassung der Ergebnisse der temperaturprogrammierten Reduktion der 2. Versuchsreihe im frischen und gealterten Zustand .....	120
Tabelle 17: Zusammenfassung der Masseänderung aller gealterten Katalysatoren der 2.Reihe.....	121
Tabelle 18: Experimentell verwendete Katalysatoren und Washcoat der Literaturstellen....	143



# Nomenklatur

## Akronyme

A	empirische Konstante
ATR	Autothermer Reformier
E <sub>A</sub>	Aktivierungsenergie
BET	Brunauer-Emmett-Teller
psi	Cells Per Square inch
DTG	Differenzierte Thermogravimetrie
EO	Ethylenoxid
FCC	Fluid catalytic cracking
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
Gew.-%	Gewichtsprozent
HDS	Hydrodesulfurisation
HT-PEMFC	High Temperature-Polymer Electrolyte Fuel Cell or –Proton Exchange Membrane Fuel Cell, Hochtemperatur-Polymerelektrolytbrennstoffzelle/Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle
IC	inorganic carbon
ICP-OES	Atomemissionsspektralanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma
IW	incipient wetness
k	Geschwindigkeitskonstante
KTR	Katalysatorrestreaktor
m	Masse [g]
M	Molare Masse [g/mol]
MA	Methanisierung
ME	microemulsion
n	Stoffmenge [88]

Ni	Nickel
$P_p$	Permeatdruck
$P_i^0(T_F)$	Sattdampfdruck der permeierenden Komponenten $i$ bei Temperatur $T_F$
PCS	Puls Chemisorption
PEFC	Polymer Elektrolyte Fuel Cell, Polymer-Membran-Brennstoffzelle
POX	partielle Oxidation
Pt	Platin
Pt-Rh	Platin-Rhodium
Pt-Ru	Platin-Ruthenium
REM	Rasterelektronenmikroskopie
Rh	Rhodium
Ru	Ruthenium
SCR	Selective catalytic reduction
SEM	scanning electron microscopy
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell, Keramische Hochtemperaturbrennstoffzelle
STR	steam reforming, Dampfreformierung
$T_F$	Feedtemperatur
TC	total carbon
TEM	Transmission electron microscopy
TGA	thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TOC	total organic carbon
TPO	Temperature-programmed oxidation
TPR	Temperature-programmed reduction
TWC	three-way-converter
VOC	Volatile organic compounds (flüchtige organische Verbindungen)
WGS	water-gas-shift, Wassergas-Shift
XRF	x-ray fluorescence
XPS	x-ray photoelectron spectroscopy

XRD	x-ray diffraction
$x_i, y_i$	Stoffmengenanteil

### Griechische Formelzeichen

$\alpha$	Alpha
$\Delta$	Delta
$\gamma_i$	Aktivitätskoeffizient

### Lateinische Formelzeichen

$\Delta^\circ$	Enthalpie
----------------	-----------

### Indizes

$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	Kalium-Aluminiumoxid
$\text{CeO}_2$	Cerdioxid
$\text{CO}$	Kohlenstoffmonoxid
$\text{CO}_2$	Kohlenstoffdioxid
$\text{Gd-CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	Gadolinium-Cerdioxid/ Gadoliniumoxid-Cerdioxid
$\text{La-Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	Lanthan-Aluminiumoxid/ Lanthanoxid-Aluminiumoxid
$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	Cordierit
$\text{Ni}$	Nickel
$\text{Pt}$	Platin
$\text{Pt-Rh}$	Platin-Rhodium

Pt-Ru	Platin-Ruthenium
Rh	Rhodium
Rh/La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rhodium/Lanthan-Aluminiumoxid
Rh-Pt	Rhodium-Platin
Ru	Ruthenium
Y-ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Yttrium-Zirkoniumdioxid/ Yttriumoxid-Zirkoniumdioxid
ZrO <sub>2</sub>	Zirkoniumdioxid
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gamma-Aluminiumoxid

## Anhang zu Kapitel 2

Tabelle 18: Experimentell verwendete Katalysatoren und Washcoat der Literaturstellen

Lit.	Kat.	Kat. Gew.-%	Washcoat	Komp. Gew.-%	Lit.	Kat.	Kat. Gew.-%	Washcoat	Komp. Gew.-%	Lit.	Kat.	Kat. Gew.-%	Washcoat	Komp. Gew.-%	
[9]	Rh	2	Gd-CeO <sub>2</sub>	20 mol%	Ni	2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				Rh	3	Ce <sub>10</sub> La <sub>10</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	Rh	2	Y-ZrO <sub>2</sub>	8	Pt	2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				Rh-Pt	1,0-1,0	Ce <sub>10</sub> La <sub>10</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	Rh	2	La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1	Co	2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				Rh	3	Ce <sub>10</sub> La <sub>10</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	Rh	2	CaAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>		Ni	10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			[36]	Rh (IW)	0,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	Rh	2	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Ni	10	ZrO <sub>2</sub>				Rh (IW)	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	Co		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Ni	10	SiO <sub>2</sub>				Rh-Pt	1,0-1,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	Ru		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		[17]	Pt	0,61	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Rh (ME)	0,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	Rh		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		[18]	Rh	2	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			Rh (ME)	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	Pd		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		[21]	Ni	0,7	Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>					1,0-1,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Ir		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Ni	3	Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>			[38]	Rh-Pt	1,0-1,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Pt		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Ni	5	Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>				Rh-Pt	1,0-1,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Ni		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Ni	10	Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>					Dotierung	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10
	Rh		ZrO <sub>2</sub>		[22]	Co	12	K-CeO <sub>2</sub>			Rh-Pt	1,0-1,0	CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>		
[11]	Rh	1	CeO <sub>2</sub>			Co	12	K-MgO					Dotierung	MgO-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0-5,0
[12]	Pt	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Co	12	CeO <sub>2</sub>			Rh-Pt	1,0-1,0	SiO <sub>2</sub>		
	Pd	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Co	12	MgO			Rh-Pt	1,0-1,0	SiO <sub>2</sub>		
	Rh	0,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					CeO <sub>2</sub>					Dotierung	CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	5,0-5,0
	Rh	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					K-MgO			Rh-Pt	1,0-1,0	TiO <sub>2</sub>		
	Rh	2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					MgO			Rh-Pt	1,0-1,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	Ru	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			K	4,5	CeO <sub>2</sub>					Dotierung	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10
	Ru	3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		[27]	Ni	10	Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>			Rh-Pt	1,0-1,0	CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>		
	Ru	5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		[28]	Rh	2	La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1				Dotierung	MgO-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0-5,0
	Ru	5	TiO <sub>2</sub>			Rh-K	0,75	La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Rh-Pt	1,0-1,0	SiO <sub>2</sub>		
	Ru	5	MgO		[31]	Pt	0,5	ZrO <sub>2</sub>			Rh-Pt	1,0-1,0	SiO <sub>2</sub>		
[14]	Rh	0,5	ZrO <sub>2</sub>			Rh	0,5	ZrO <sub>2</sub>					Dotierung	CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	5,0-5,0
	Pt	0,5	ZrO <sub>2</sub>			Rh-Pt	0,25-0,25	ZrO <sub>2</sub>			Rh-Pt	1,0-1,0	TiO <sub>2</sub>		
	Rh-Pt	0,25-0,25	ZrO <sub>2</sub>		[32]	Rh	0,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Rh-Pt	1,0-1,0	TiO <sub>2</sub>		
	NiO		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Rh	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					Dotierung	MgO	
[15]	Ir	2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Rh	3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			[40]	Rh	3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
[16]	Rh	2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Rh-Pt	1,0-1,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					Dotierung	CeLa	10,0-10,0
	Pd	2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Rh	0,5	Ce <sub>10</sub> La <sub>10</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			[41]	Pt-Sn	5,0-1,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
						Rh	1	Ce <sub>10</sub> La <sub>10</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				Pt-Sn- Na	5,0-1,0-1,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5



# Anhang zu Kapitel 4

## A1 Aufbau des Teststands Modul\_D

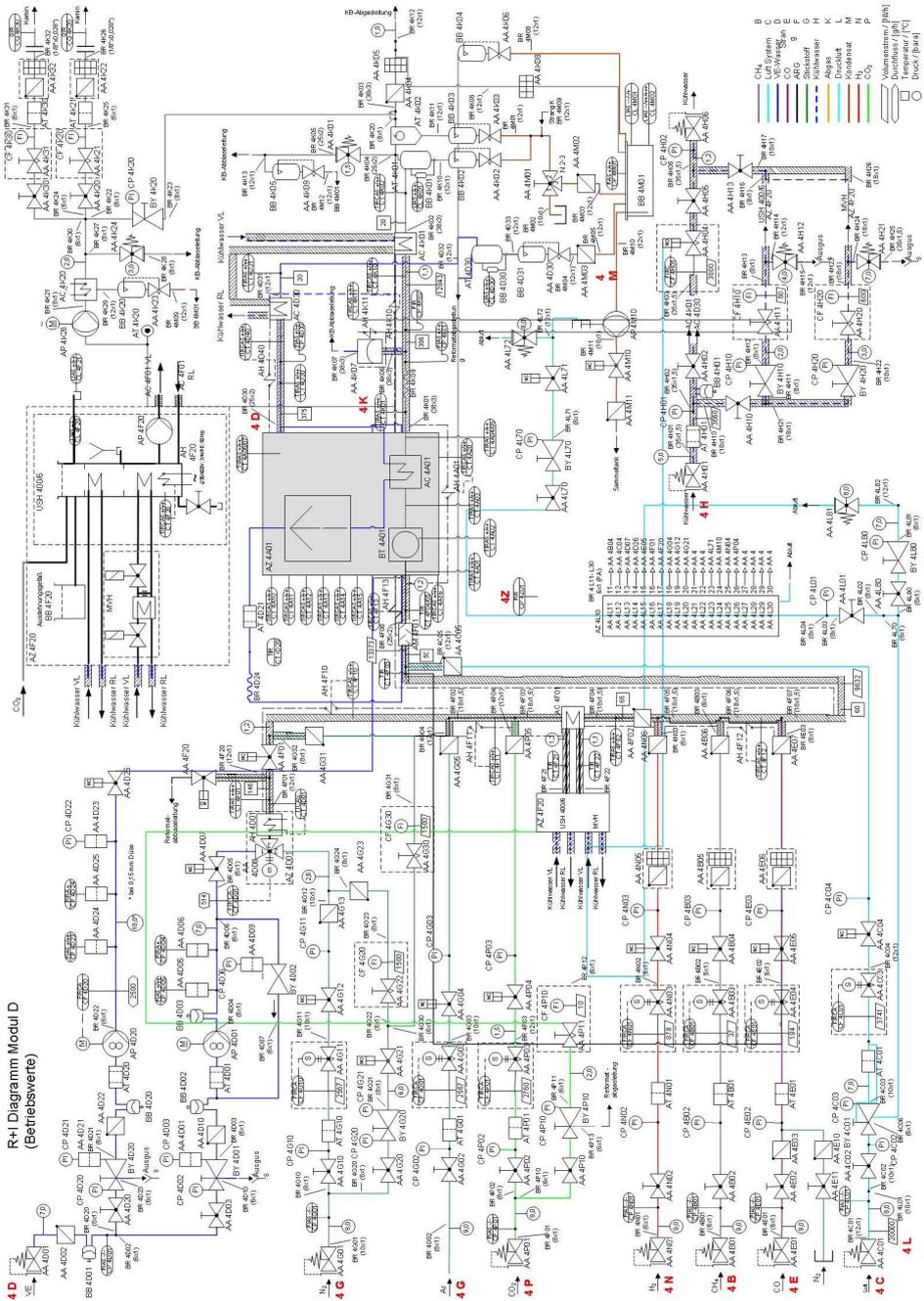


Abbildung 61: R+I- Schema des Modul\_D

# A2 Aufbau des Teststands Modul\_D2

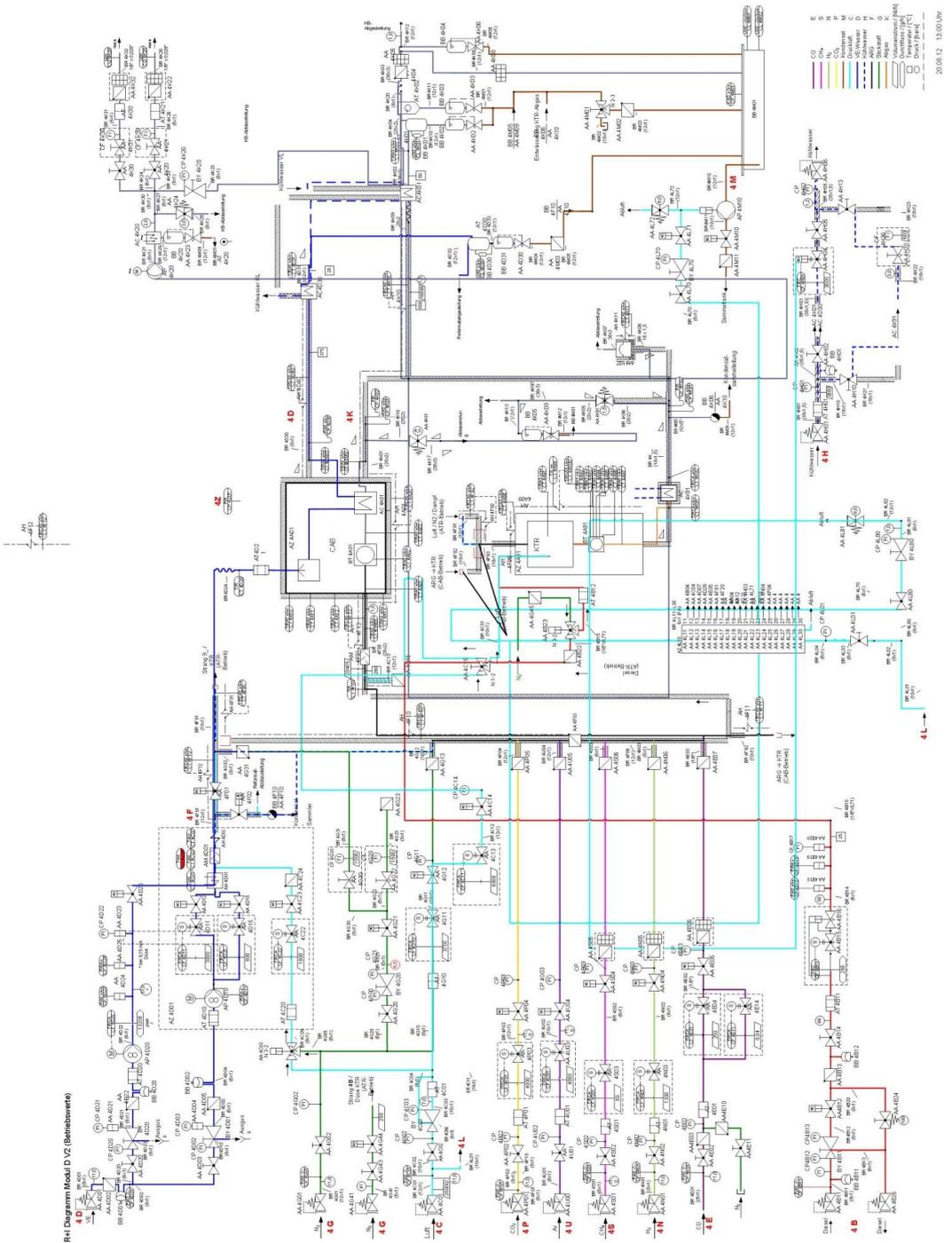


Abbildung 62: R+I-Schema des Modul\_D2

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeiten am Institut für Energie und Klimaforschung – Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3) der Forschungszentrum Jülich GmbH.

Bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten, Institutsleiter des IEK-3, bedanke ich mich für die Ermöglichung und die Förderung meiner Arbeit. Herrn Prof. Dr.- Leitner und Herrn Prof. Dr.- Schuh von der RWTH Aachen danke ich für die Übernahme des Korreferats beziehungsweise des Prüfungsvorsitzes.

Großer Dank gebührt meinem Abteilungsleiter Prof. Dr.-Ing. Ralf Peters und meinem Gruppenleiter Dr. rer. nat. Joachim Pasel. Sie standen bei fachlichen Fragen und mit sorgfältiger Korrektur zur Seite. Ihre Unterstützung hat wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Herrn Dirk Schmitt, Bert Sobotta, Matthias Prawitz und Frau Lydia Lang danke ich sehr für die Unterstützung bei der experimentellen Arbeit. Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr.-Ing. Remzi Can Samsun und Herr Carsten Krupp für die vielen Diskussionen über Grundlagen und Technik. Meinem Bürokollegen Dr. rer. nat. Mikhail Rotov danke ich für die Diskussionen und die Unterstützung im Brennstoffzellenlabor. Ich bedanke mich ebenfalls bei Herrn Andres Tschauer, Uwe Klüttgen, Jan Meißner, Daniel Krekel und Karim Gahib.

Weiterhin danke ich allen beteiligten Mitarbeitern der Abteilung Brennstoffzellenlabor für ihre Beiträge zu dieser Arbeit. Ebenso den Mitarbeitern unseres Kooperationspartners, für die Herstellstellung der zu untersuchenden Proben.

Von meiner Familie und meinem Freund habe ich stets große Unterstützung bekommen, sie waren zu jeder Zeit da und haben mir viel Kraft gegeben.



Band / Volume 275

**Lithiumbatterien für stationäre und mobile Anwendungen:  
Benchmarking und experimentelle Umsetzung**

T. Bergholz (2015), vi, 387 pp

ISBN: 978-3-95806-071-5

Band / Volume 276

**Pyrochlore as nuclear waste form: actinide uptake and chemical stability**

S. C. Finkeldei (2015), IX, 155 pp

ISBN: 978-3-95806-072-2

Band / Volume 277

**Herstellung von Elektrodenstrukturen für Lithium-Ionen-  
Dünnschichtbatterien**

A. Bünting (2015), v, 151 pp

ISBN: 978-3-95806-073-9

Band / Volume 278

**Keramiken des Monazit-Typs zur Immobilisierung  
von minoren Actinoiden und Plutonium**

J. M. Heuser (2015), viii, 212 pp

ISBN: 978-3-95806-076-0

Band / Volume 279

**IEK-3 Report 2015**

**Systems Research and Engineering for a Sustainable Energy Supply  
(2015)**

ISBN: 978-3-95806-077-7

Band / Volume 280

**IEK-3 Report 2015**

**Systemforschung und –technik für eine nachhaltige Energieversorgung  
(2015)**

ISBN: 978-3-95806-078-4

Band / Volume 281

**Integration of the German energy transition in the EU-context**

A. Ernst (2015), 76 pp

ISBN: 978-3-95806-079-1

Band / Volume 282

**Modelling and Experimental Validation of the Viscosity of  
Liquid Phases in Oxide Systems Relevant to Fuel Slags**

G. Wu (2015), XVI, 170 pp

ISBN: 978-3-95806-081-4

Band / Volume 283

**Entwicklung von geträgerten protonenleitenden  
Dünnschichtmembranen für die Wasserstoffabtrennung**

W. Deibert (2015), XI, 117 pp

ISBN: 978-3-95806-082-1

Band / Volume 284

**Thermochemische Beständigkeit von keramischen Membranen  
und Katalysatoren für die H<sub>2</sub>-Abtrennung in CO-Shift-Reaktoren**

E. M. H. Forster (2015), X, 137 pp

ISBN: 978-3-95806-084-5

Band / Volume 285

**Spektrale aktinische Flussdichten und Photolysefrequenzen -  
Untersuchungen in der atmosphärischen Grenzschicht und der freien  
Troposphäre**

I. M. Lohse (2015), VI, 111, VII-XXIII pp

ISBN: 978-3-95806-086-9

Band / Volume 286

**Neue Charakterisierungsmethoden für die Gasdiffusionslage in PEM-  
Brennstoffzellen vor dem Hintergrund produktionsprozessbedingter  
Materialschwankungen**

S. M. Bach (2015), VIII, 149 pp

ISBN: 978-3-95806-088-3

Band / Volume 287

**Using the anisotropy of electrical properties for the characterization  
of sedimentological structures and preferential flow processes**

S. Al-Hazaimay (2015), xxii, 94 pp

ISBN: 978-3-95806-090-6

Band / Volume 288

**Aktivitätsuntersuchungen und Methoden zur Regeneration von  
Katalysatoren für die autotherme Reformierung von Dieselkraftstoffen**

K. Löhken (2015), II, 147 pp

ISBN: 978-3-95806-093-7

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter  
<http://www.zwb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>



**Energie & Umwelt /  
Energy & Environment  
Band / Volume 288  
ISBN 978-3-95806-093-7**

